

LÉGKÖRKÉMIAI FONTOSSÁGÚ KISEBB GYÖKÖK ÉS MOLEKULÁK *AB INITIO* TERMOKÉMIÁJA

Doktori (Ph.D.) értekezés

NAGY BALÁZS
okleveles vegyész

Témavezető:
DR. TASI GYULA
egyetemi docens

Kémia Doktori Iskola



Alkalmazott és Környezeti Kémiai Tanszék
Természettudományi és Informatikai Kar
Szegedi Tudományegyetem

Szeged, 2013

Tartalomjegyzék

1. Bevezetés	1
2. Irodalmi áttekintés	3
2.1. Termokémiai adatbázisok	3
2.2. Az <i>ab initio</i> termokémiai modellek	4
2.2.1. Korai modellek	6
2.2.2. A <i>focal-point</i> analízis	7
2.2.3. A Weizmann- <i>n</i> és a HEAT modellek	7
2.2.4. Egyéb nagyobb pontosságú modellek	11
2.3. A dolgozatban vizsgált gyökök és molekulák	13
2.3.1. Légekörkémiai fontosság	14
3. Célkitűzés	18
4. Elméleti összefoglaló	19
4.1. Modellek	19
4.1.1. A <i>focal-point</i> modell	19
4.1.2. A HEAT-345(Q) modell	22
4.1.3. A HEAT-345+ <i>d</i> (Q) modell	25
4.2. A termokémiai adatok számítása <i>ab initio</i> eredményekből	29
4.2.1. A gázfázisú kénatom mint referenciaállapot képződéshője	32
4.2.2. Az RRHO közelítés korrekciója	33
4.3. Az entalpia- és entrópiaértékek hibahatárai	33
4.4. A számításokhoz használt programok, programcsomagok	34
4.4.1. Az FPA modell	34
4.4.2. A HEAT modellek	35
5. Eredmények és értékelésük	36
5.1. Egyensúlyi geometria	36
5.1.1. Konformációs analízis	40
5.2. Rezgési frekvenciák és a zéruspont rezgési energia	43

5.2.1.	FPA modell	43
5.2.2.	HEAT modellek	43
5.3.	Nemrelativisztikus energia a CCSD(T) elméleti szintig	44
5.3.1.	FPA modell	45
5.3.2.	HEAT modellek	46
5.4.	Magasabb rendű korrelációs korrekciók	51
5.4.1.	FPA modell	51
5.4.2.	HEAT modellek	53
5.5.	További korrekciók	55
5.5.1.	Skaláris relativisztikus hatások	55
5.5.1.1.	FPA modell	55
5.5.1.2.	HEAT modellek	55
5.5.2.	Diagonális Born–Oppenheimer korrekció	56
5.5.2.1.	FPA modell	56
5.5.2.2.	HEAT modellek	57
5.6.	Végeredmények 0 és 298.15 K-en	58
5.6.1.	FPA modell	58
5.6.2.	HEAT modellek	58
5.6.3.	A kéntartalmú vegyületek tesztmodelljei	59
5.7.	Termodinamikai függvények	63
5.7.1.	Formaldehid	63
5.7.2.	A formaldehid származékai	65
5.7.3.	Kéntartalmú származékok	78
5.7.4.	Referenciaként történő felhasználásra javasolt adatok	91
6.	Összefoglalás	92
7.	Summary	96
	Köszönetnyilvánítás	100
	Irodalomjegyzék	101
	Függelék	118

A dolgozatban alkalmazott gyakoribb rövidítések

$\Delta_f H_0^\circ$	képződési entalpia 0 K-en
$\Delta_f H_{298}^\circ$	képződési entalpia 298 K-en
S_{298}°	standard moláris entrópia
HF-SCF	Hartree-Fock módszer (<i>Hartree-Fock self-consistent field theory</i>)
CC	csatolt-klaszter (<i>coupled-cluster</i>) módszer
CCSD	CC módszer egyszeres és gerjesztési szintek alkalmazásával
CCSD(T)	CCSD módszer perturbatív háromszoros gerjesztési korrekcióval
FCI	teljes konfigurációs kölcsönhatás (<i>full configurational interaction</i>)
MRCI	multireferenciás CI
DBOC	diagonális Born-Oppenheimer korrekció
ZPE	zéruspont rezgési energia
DFT	sűrűségfukcionál elmélet (<i>density functional theory</i>)
FPA	<i>focal-point</i> analízis
PES	potenciális energiafelület (<i>potential energy surface</i>)
AE-	az összes elektron (törzs és vegyérték) korrelációját figyelembe vevő korrelációs módszer <i>all-electron</i>
FC-	a „befagyasztott mag” közelítést alkalmazó korrelációs módszer <i>frozen-core</i>
E_h	hartree, az energia atomi egysége. $1 E_h \approx 2625.5 \text{ kJ mol}^{-1}$
MVD1 és	rendre az egy- és kételektronos Darwin-tagból, valamint a tömeg-sebesség korrekcióból álló
MVD2	skaláris relativisztikus hatások
DKH	a Douglas–Kroll–Hess Hamilton-operátor szerinti skaláris relativisztikus korrekció.
IP	Ionizációs potenciál
AP	küszöbpotenciál
EI	ionizációs energia
PIMS	fotoionizációs tömegspektrometria

1. Bevezetés

Az elmúlt néhány évtizedben kiéleződött a versengés az elméleti és kísérleti termokémia között az egyre pontosabb, egyre kisebb bizonytalansággal rendelkező referenciaadatok közléséért. Az egyik ilyen kulcsfontosságú adat a kémiai szpécieszek (atomok, molekulák, szabadgyökök és ionok) standard képződési entalpiája. Emellett természetesen más paraméterek, mint az entrópia, a szabadentalpia vagy a kémiai reakciók különböző termodinamikai függvényei is fontos szerepet játszanak pl. légköri folyamatok modellezésében, technológiai folyamatok tervezésében, illetve általánosan az anyagok kémiai viselkedésének megértésében.

A kísérleti módszerek közül a legpontosabb adatokat a különféle spektroszkópai módszerek szolgáltatják.^{1,2} Gyakran azonban még a legkiválóbb technikákkal meghatározott entalpiaértékek pontossága is megkérdőjelezhető. Jó példa ilyen kivételre az OH gyök experimentális képződéshője³; vagy a pentán molekula konformációs tulajdonságainak Raman-spektroszkópiás vizsgálata,⁴ ahol az *xg* jelölésű ekvivalenciaosztályba⁵⁻⁷ tartozó konformerek a kísérletek során gyakorlatilag nem bizonyultak mérhetőnek annak ellenére, hogy létezésük elméleti módszerekkel egyértelműen bizonyított.^{5,8,9} További problémát jelent a nagy reaktivitással és/vagy rövid élettartammal bíró nyílt vagy zárt héjú gyökök és molekulák kísérleti kezelése. A pontosság növelésével a mérések egyre bonyolultabbá, esetenként kivitelezhetetlenné válhatnak, és világszerte mindössze néhány laboratóriumnak van lehetősége referenciaként használható termokémiai adatok előállítására.

A rendelkezésünkre álló megfelelő technikai háttér maximális kihasználásával a hullámfüggvényalapú kvantumkémiai módszerek olyan (relatív) energiaértékeket szolgáltatnak, melyek pontossága sok esetben vetekszik a spektroszkópai adatokéval.^{10,11} Azonban a többatomos rendszerek spektroszkópai mérésének pontossága elméletileg 1 cm^{-1} alatt van, ami a legszofisztikáltabb *ab initio* módszerekkel is csak komoly erőfeszítések árán érhető el. Mindazonáltal a kísérletek során is ritka az ilyen nagy pontosság elérése, általában ennél egy nagyságrenddel nagyobb bizonytalanság jelentkezik a méréseknél. Számítási szempontból szintén problémát jelent a sokatomos rendszerek pontos kezelése. Látni fogjuk, hogy a gyököt vagy molekulát felépítő atomok, illetve végső soron az elektronok számának növekedésével, az alkalmazható elméleti szintek kiválasztásában kompromisszumos megoldásokra kényszerülünk: a rendszer méretének növekedésével ugyanis csökkenünk kell a számítások elméleti szintjét, esetleg újabb közelítéseket kell beépítenünk a leíráshoz használt modellünkbe. Természetesen az elméleti szint csökkentése az eredmények bizonytalanságának növekedésével jár együtt, azaz a számított eredményeink becsült hibája nőni fog. Mindezek

ellenére – az alkalmazott módszer megfelelő kiválasztása mellett – a magasabb szintű elméleti kémiai modellek megbízható, referenciaként használható termokémiai paramétereket szolgáltatnak.

Termokémiai vonatkozásban mindenképpen említésre méltóak a hálózatemléket és az aktív adatbázisok koncepcióját együttesen alkalmazó módszerek, mint a Ruscic-féle ATcT¹² vagy a Császár-féle NEAT¹³ termokémiai táblázatok. Talán ezek az aktív adatbázisok szolgáltatják a legpontosabb és legkonzisztensebb adatokat.¹⁴ Szem előtt kell tartanunk azonban, hogy pontosságuk éppen annyira jó, amennyire azoké az adatoké, amelyekből felépülnek. Éppen ezért mindenképpen szükség van a képződési entalpiák és más termodinamikai, valamint reakciókinetikai paraméterek pontos kísérletekből és/vagy magas szintű elméleti számításokból származó értékeire.

A kvantumkémiai módszerek nagyléptékű fejlődése, kiegészülve a számítástechnikában végbe ment óriási forradalommal, megdönteni látszik azt a feltevést, miszerint az elméleti kémiához szükséges referenciaadatok kísérleti eredményekből származnak. A későbbiekben bemutatjuk, hogy egyes esetekben a helyzet éppen fordított: az elméleti úton számított termokémiai és spektroszkópiai adatok pontossága sokszor felülmúlja a kísérletiekét, és így az előbbiek ismeretében az utóbbiak szorulnak revideálásra.

A komplex fejlődésnek köszönhetően nemcsak a számítások pontosságának javítása, hanem az elméleti úton kezelhető kémiai rendszerek méretének növelése is lehetővé vált. A magas elméleti szintű elektronkorrelációs módszerek effektív használatán alapuló, ésszerűen felépített *ab initio* modellekkel rendkívül pontos, referenciaként használható termokémiai adatok számíthatók olyan nagyobb rendszerekre, amelyekre korábban nem volt lehetőség. Ilyen a benzol képződéshője,¹⁵ de példaként említhetjük a bután,^{16,17} valamint a pentán¹⁸ rotációs izomerjei közötti entalpiakülönbségek elméleti úton számított nagy pontosságú eredményeit is.

2. Irodalmi áttekintés

2.1. Termokémiai adatbázisok

A termokémiai adatbázisokat – a különböző termokémiai mennyiségek elsődleges forrásait – felépítésüket tekintve alapvetően két fő csoportra oszthatjuk: szekvenciális és hálózatos adatbázisok. A szekvenciális adatbázisok általában olyan részletgazdag táblázatok, melyekben az elsődleges adat a kérdéses szpeciesz képződési entalpiája, de gyakran tartalmaznak más termokémiai, illetve reakciókinetikai paramétereket is. A leggyakrabban előforduló néhány ilyen kiegészítő mennyiség a hőmérsékleti korrekció, a képződési szabadentalpia, az integrált hőkapacitás vagy a standard képződési entrópia, valamint a reakciókinetikai adatok közül a molekula vagy gyök fontosabb reakcióira vonatkozó sebességi állandók és Arrhenius-paraméterek. A referenciahőmérséklet leggyakrabban a standard 298.15 K és/vagy 0 K, az ezektől különböző hőmérsékletre érvényes adatok az esetenként rendelkezésre álló hőkapacitásokból és a hőmérsékleti korrekciókból számíthatók. A leggyakrabban használt szekvenciális táblázatok az NIST-JANAF¹⁹ táblázatok, a JPL adatbázis,²⁰ a CODATA,²¹ a Burcat-féle gyűjtemény²² vagy az interneten ingyenesen hozzáférhető NIST Chemistry Webbook.²³

A szekvenciális táblázatokban listázott elsődleges mennyiségek kétféleképpen csoportosíthatók aszerint, hogy értékük függ-e vagy független más anyagok adataitól.¹² Amennyiben függő mennyiségről van szó, akkor „anyag-függő”, ellenkező esetben „anyag-specifikus” információról beszélünk. A szekvenciális felépítés az utóbbi, egymástól független mennyiségek áttekinthető kezelését preferálja, az „anyag-függő” információk estenként igen bonyolult rendszerét nehezen vagy egyáltalán nem kezeli. A szekvenciális tulajdonság tulajdonképpen azt jelenti, hogy a táblázatokba lépésről-lépésre építünk be egy-egy újabb adatot, majd az „anyag-függő” információk közötti frissítést az egész táblázat naprakészre hozatalával végezzük. Az újabb adatok beépítése ilyen módon lassú és nehézkes, sőt, egyes esetekben megoldhatatlan problémát jelenthet.

A legelterjedtebben használt szekvenciális adatbázisok elsődlegesen kísérleti adatokra épülnek, melyek sokszor jelentős hibával terheltek, illetve régi, megbízhatatlan mérési módszerek sok esetben helytelenül kiértékelt eredményeiből származnak. Az újabb táblázatok, mint a JPL vagy a Burcat-adatbázis azonban már gyakran táplálkoznak elméleti úton számított mennyiségekből, hangsúlyozva az ilyen módon meghatározott értékek jelentőségét és megbízható felhasználhatóságát. Az elméleti kémiai számításokból származtatott eredmények rendkívül részletes adatbázisa, az

NIST Computational Chemistry Comparison and Benchmark Database (CCCBDB) gyűjteménye²⁴ szintén ingyenesen hozzáférhető, jól szerkesztett tudástár.

A termokémiai adatbázisok hálózatos képviselői közül mindenképpen említésre méltóak a Ruscic által fejlesztett ATcT,¹² valamint a Császár és munkatársai által kidolgozott NEAT¹³ aktív hálózatos táblázatok. A legalapvetőbb különbség a két gyűjtemény között az, hogy míg az ATcT kísérleti, addig a NEAT számított termokémiai adatokból, elsősorban atomizációs energiákból, képződési entalpiákból, illetve reakcióhőkből építkezik. A hálózatos kezelés alapja, hogy az „anyag-függő” információk hálózatot alkotnak, amit termokémiai hálózatnak (TN, *thermochemical network*) nevezünk. Egy-egy TN különböző, kémiai reakciókon keresztül összefüggésbe hozható anyagok ismert vagy ismeretlen képződési entalpiáit, valamint a kémiai folyamatokra vonatkozó termokémiai paramétereket tartalmazza. Fontos, hogy a TN-ben definiált reakciók adatai kísérletből (ATcT) vagy *ab initio* számításokból (NEAT) ismertek. A hálózatból egy-egy vektor szerint felírhatjuk az ismert és az ismeretlen termokémiai paramétereket, valamint elkészítünk egy általában ritka mátrixot, ami tulajdonképpen a TN reakcióinak megfeleltethető sztöchiometriai mátrixszal ekvivalens. Ezzel egy túlhatározott lineáris egyenletrendszerhez jutunk, melyet a súlyozott lineáris legkisebb négyzetek módszere szerint megoldva jutunk az ismeretlen termokémiai adatokhoz. Az eljárás során a számított képződési entalpiákhoz vagy éppen atomizációs energiákhoz jól definiált hibahatár is megadható. A hálózatos adatbázisok vitathatatlan előnye, hogy amennyiben a betáplált ismert termokémiai paraméterek megfelelően pontosak, akkor az adott hálózaton belül nagy pontosságú, konzisztens adatok nyerhetők. Érdeemes megjegyezni, hogy az egyébként szekvenciális felépítésű táblázatok is tartalmazhatnak kisebb TN-eket.

2.2. Az *ab initio* termokémiai modellek

A számításhoz elméleti kémia az elmúlt néhány évtizedben nélkülözhetetlen eszközzé vált kisebb rendszerek – mind nyílt héjú szabadgyökök, mind zárt héjú molekulák – termokémiai függvényeinek tanulmányozásában. Az ún. kompozit *ab initio* termokémiai modellek fejlesztésében Petersson és csoportja a CBS-*n* (*complete basis set*),^{25–29} míg Pople és munkatársai a Gaussian-*n*^{30–33} módszerekkel vitathatatlanul úttörő munkát végeztek.

A kompozit modellek tulajdonképpen azon a koncepción alapulnak, hogy a számított teljes energia különböző hozzájárulásai más-más elméleti szinten érnek el konvergenciát és additíven kezelhetők. A pontosság növelésének érdekében néhány modell, főleg a koraiak, empirikus korrekciós tagokat is alkalmaznak, melyek leggyakrabban pontos kísérleti eredményekhez történő illesztésekből származnak. A legpontosabb és legmodernebb módszerek azonban már nem tartalmaznak ilyen paramétereket: a teljes energia minden hozzájárulását kizárólag elméleti számításokkal határozzák meg. Érdeemes megjegyezni, hogy amennyiben a termokémiai adatot egy adott molekula különböző konformerei közötti különbségként állítjuk elő, azaz a konformerek közötti entalpia-különbséget számítjuk, akkor – egy közelmúltban megjelent állítással szemben³⁴ – az empirikus

korrekciókat tartalmazó módszerek is *ab initio*-nak tekinthetők. Az illesztett paraméterek értéke ugyanis csupán a vegyértékelektronok számától függ, a molekulageometriától azonban független, így az energiakülönbségek számításakor ezek kiejtik egymást.

Az újabb *ab initio* termokémiai modellek az iteratív egyszeres, kétszeres és perturbatív háromszoros gerjesztési szintű csatolt-klaszter [*coupled-cluster*, CCSD(T)] módszeren alapulnak, melyet a kvantumkémiai irodalom „aranystandard”-ként („*golden standard*” of quantum chemistry) jegyezik. Az egyes esetekben a kísérleti adatokét is felülmúló pontosságot extrapolációs formulákkal illetve további korrekciók figyelembevételével érhetjük el. Ilyen korrekciók lehetnek a skaláris és egyéb, többkomponensű relativisztikus effektusok, a diagonális Born-Oppenheimer korrekció, a harmonikus zéruspont rezgési energia anharmonikus korrekciója, a *coupled-cluster* (CC) kezelés magasabb rendű gerjesztési szintjeinek hozzájárulása vagy a törzselektronok korrelációs tulajdonságainak explicit figyelembevétele a számításokban.

Nyilvánvaló, hogy az *ab initio* termokémiai modellek többsége, főleg az általános alkalmazhatóságra fejlesztett „fekete dobozként” működőek, ritkán használhatók teljesen tetszőlegesen, bármilyen gyök- vagy molekulacsalád esetén. Az elektronszerkezet komplexitása, ezáltal az elméleti leírhatóság bonyolultsága rendkívül változatos tulajdonság, melynek különféle hatásai már atomi szinten is érzékelhetőek. Azaz a periódusos rendszerben más és más módszerek szükségesek a különböző sorokban szereplő elemek pontos elektronszerkezeti leírásához, más és más effektusok dominálnak, valamint más és más elhanyagolások alkalmazhatóak. Hasonló megfontolások érvényesek a molekulaméret növekedését illetően. A fentiek tekintetében egyértelmű, hogy a modelltervezés legtöbbször csak egy korlátozott számú, kémiai tulajdonságaiban hasonló szpécieszt tartalmazó csoportra végezhető, amelyen belül a modellünkben szereplő közelítések és elhanyagolások helyessége, valamint a számítások kivitelezhetősége együttesen teljesül. Többek között ennek köszönhető a legkülönbözőbb megfontolásokon alapuló elméleti termokémiai modellek viszonylag nagy száma.

Érdekes és intenzíven vizsgált probléma a képződési entalpiák számításának bázisa. A legtöbb elméleti kémiai modell atomizációs energiákat számol, ami tulajdonképpen annak a reakciónak az entalpiáját jelenti, melyben a molekula összes kötése felszakad. Az atomizációs energiákból a kérdéses képződési entalpia az atomi képződéshők ismeretében a Hess-tételből egyszerűen számítható. Az atomokra vonatkozó adatok általában nagyon pontos kísérleti eredmények, az ezekből származó hiba legtöbbször elhanyagolható. Pontosabb eredményeket szolgáltatnak az olyan, akár hipotetikus reakciók entalpiájából számított képződéshők, melyek során a reaktánsokban és a termékekben a kémiai kötések száma és kvalitatív típusa (egyszeres, kétszeres, stb.) megegyezik. Ezeket izodezmikus reakcióknak nevezzük. Ezekon kívül számos más, hasonló szabályszerűségeen alapuló reakciósémát is kidolgoztak³⁵ pontos termokémiai alkalmazásokhoz.

A jelen munkában is alkalmazott módszer, mellyel az atomi képződési entalpiák használata – néhány kivételtől eltekintve – mellőzhető, az elemekből történő képződési reakciókon alapuló számítás. Ekkor a reaktánsoldalon a molekulát alkotó elemeket, míg a termékoldalon a vizsgált

szpécieszt szerepeltetjük. A kérdéses entalpiaérték közvetlenül adódik az alapállapotú termékoldal és az alapállapotú reaktánsoldal közötti energiakülönbségből. Az eljárás első közelítésben nyilvánvalóan nem igényel kísérletből származó paramétert, azonban az alapállapotú elemekre történő számítás nem minden esetben egyértelmű, s ilyenkor az atomi képződéshők használatára kényszerülünk. Ilyen eset a dolgozatban is szereplő szén és kén elemi alapállapota, hiszen az első esetben a grafitra, míg utóbbiban az S_8 molekulára, mint elemi állapotra kellene *ab initio* számításokat végezni, ami azokon a magas elméleti szinteken, amelyeken a legtöbb modern termokémiai modell dolgozik, lehetetlen. A probléma megoldása, hogy minden olyan esetben, ahol az elemi állapot számítása egyértelmű, ott ezt az állapotot fogadjuk el referenciának, ahol pedig nem, ott az atomi képződési entalpiák kerülnek felhasználásra. További bonyodalmat okozhat, pontosan a szén-atom^{36,37} és a kénatom esetén is, hogy a rendelkezésre álló kísérleti adatok hibásak és értékük revideálásra szorul.

Az atomizációs és az elemi képződési reakciók bázisán történő entalpiaszámítás további részleteit példákon keresztül a 4.2 fejezetben tárgyalom.

A következő néhány pontban röviden összefoglalva bemutatom a legelterjedtebben használt modelleket, nagyobb hangsúlyt fektetve a CC módszeren alapuló, pontosabb adatokat szolgáltató protokollokra.

2.2.1. Korai modellek

A CBS-*n* és a Gaussian-*n* elméleti kémiai modellek talán a legismertebb és legszélesebb körben alkalmazott módszerek közé tartoznak. Az első modellek, a CBS-I²⁵ és a Gaussian-1 (G1),³⁰ 1989-es születésük óta jelentős fejlesztéseken, módosításokon mentek keresztül. A modellek célja kezdetben disszociációs energiák, ionizációs potenciálok, reakcióhők, képződési entalpiák és más termokémiai mennyiségek kb. 10 kJ mol^{-1} -es pontosságú számítása volt. A *Gn* modellek széleskörű elterjedését elősegítette azok „fekete dobozként” történő implementálása a kereskedelmi forgalomban hozzáférhető Gaussian programcsomagba. A legújabb G09³⁸ verzióban elérhető G4 modell³³ a G03/05 tesztkészlet³⁹ kísérleti adatait 3.47 kJ mol^{-1} -es átlagos abszolút devianciával adja vissza.

A fejlesztések során nagy számú, rendkívül változatos módosított verzió látott napvilágot mind a CBS, mind a *Gn* modellekhez. Ezek a protokollokban figyelembe vett különböző elektronkorrekciós hozzájárulások, a számítások bázisául szolgáló molekulageometria, valamint ezen keresztül a harmonikus rezgési frekvenciák, azaz tulajdonképpen a zéruspont rezgési korrekció meghatározásához használt elméleti szintekben különböznek. Utóbbiakat az újabb modellekben általában valamilyen sűrűségfüggvény módszerrel számítják, melyek nem minden esetben szolgáltatnak megbízható eredményt.^{40,41} Mindezek ellenére a *Gn* modellek a mai napig népszerűek és elterjedten használtak. Nagy előnyük, hogy a rendelkezésre álló sokféle módosított változataik miatt szinte az összes molekulacsáladra alkalmazhatóak, akár nagyobb, több tíz, esetleg száz atomot tartalmazó rendszerek esetén is. Sőt, létezik olyan modell is, melyet reakciókinetikai paraméterek elméleti

számítására dolgoztak ki.⁴²

2.2.2. A *focal-point* analízis

A *focal-point*^{43,44} analízis (FPA) egy általános, a felhasználó által átgondolt és ésszerűen felépített sémán alapuló modell, melyet eredetileg nagyfelbontású molekulaszpektroszkópiai számításokhoz dolgoztak ki a 90-es évek elején. Mivel a módszer kiválóan alkalmas nagy pontosságú relatív energiakülönbségek számítására, így használata a termokémiában gyorsan elterjedt és kidolgozása óta számos kisebb molekuláris rendszer esetén alkalmazták referenciaadatok előállítására.^{14,45,46} A számítási módszer alapvetően egy kompozit modell, mely több hozzájárulás összege szerint közelíti a teljes nemrelativisztikus elektronenergiát, melyet egyéb korrekciókkal kiegészítve juthatunk a végső eredményünkhöz. Ehhez egy kétdimenziós extrapolációs rácsot definiálunk, ami tulajdonképpen különválasztja az egyes hozzájárulások számítása során alkalmazott egy- és többelektronos elméleti kémiai módszereket. Az egy- és többrészeske problémák pontos kezeléséhez extrapolációs formulákat alkalmaz és fontos tulajdonsága, hogy a korrelációs kezelés során nem fagyasztja be a törzselektronokat, azaz a korrelációs kezelésben explicite figyelembe veszi azok vegyértékelektronokkal történő kölcsönhatásait is.

Az FPA legnagyobb előnye a rugalmassága. Filozófiájának megfelelően a módszer kerüli a szigorúan felépített lépéssorozatból álló séma definiálását, egyszerűen az elméleti és a gyakorlati lehetőségek határáig bővíti a benne szereplő hozzájárulások elméleti kezelését, hogy biztosítsa azok megfelelő konvergenciáját. Ez nyilvánvalóan a rendelkezésre álló hardveres és szoftveres erőforrások maximális kihasználását jelenti.

Az előbbiekből kézenfekvően következik, hogy az FPA kezelés során kapott eredményeink kiértékelésekor nagy hangsúlyt fektetünk külön-külön minden egyes hozzájárulás konvergencia-tulajdonságának vizsgálatára. Azon túlmenően, hogy ilyen módon a végeredményeinkhez többé-kevésbé jól definiált és pontos hibát becsülhetünk, információval is szolgálhatunk annak legvalószínűbb forrásairól.⁴⁷

A formaldehid képződéshőjének *focal-point* analízisével, illetve annak részletes elméleti hátterével a 4.1.1 fejezet foglalkozik.

2.2.3. A Weizmann-*n* és a HEAT modellek

Hasonló filozófiájuk, felépítésük, valamint pontosságban kitűzött céljuk miatt a Weizmann-*n* (W_n)^{48–50} és a HEAT^{51–53} (*high-accuracy extrapolated ab initio thermochemistry*) protokollokat érdemes együtt tárgyalni. Mindkét termokémiai modellcsalád képviselői többé-kevésbé a „fekete doboz” módszerek közé sorolhatók, viszont a G_n és CBS-*n* módszereket jellemző szigorú protokolláris tulajdonság mégsem teljes mértékben igaz rájuk. Flexibilitásuk azonban jóval alulmarad az FPA módszerhez képest. A kérdéses modellek kompozit módszerek, azaz a vizsgált rendszer teljes energiáját ezek is különböző, additíven kezelhető hozzájárulásokra bontják. Az összegben

figyelembe vett tagok számításához használt elméleti szintek, az ezekhez alkalmazott bázisok és más tulajdonságok csekély vagy jelentős mértékű perturbációjával a modellek számos verziója látott napvilágot, melyek egy része a nagyobb pontosságra, más része a kisebb számítási igényre törekedett. A W_n családnak összesen több mint 10 képviselője ismert.

A W_n modellek fejlesztése a $W1$ és $W2$ módszerekkel indult, és az első olyan termokémiai protokolloknak tekinthetők, melyek a G_n és CBS- n modellekkel ellentétben, tisztán elméleti úton, empirikus korrekciók használata nélkül dolgoznak. A fejlesztők kezdeti célja egy olyan („fekete doboz”) módszer kidolgozása volt, mellyel legalább hat nehézatomot tartalmazó rendszerek atomizációs energiáját lehet becsülni legfeljebb 1 kJ mol^{-1} hibahatáron belül, de a bizonytalanság bonyolultabb rendszerek esetén sem haladhatja meg a kémiai pontosság körülbelül 4 kJ mol^{-1} -es értékét.^{*54} Kísérleti, vagy azzal bármilyen módon összefüggésbe hozható adat kizárólag a modell ellenőrzési szakaszában jelenhet meg, de a termokémiai paraméterek számítása során nem. Fontos kérdés volt a kidolgozott módszer protokolláris volta, tulajdonképpen az, hogy szükséges esetekben a kompozit modell egyes hozzájárulásainak számítási módja változtatható-e vagy sem.⁵⁴ A kérdés ugyan a hivatkozott 54 referenciában nyitott maradt, azonban a későbbiekben a módosított modellek pontosan ilyen változtatások eredményeként jöttek létre.

A család későbbi képviselői, különösen a legújabb $W4$ modell⁵⁰ és ennek különböző módosított verziói, már a sokkal nehezebben megvalósítható szub-kJ mol⁻¹-es pontosságot tűzték ki célul. A módosítások nélküli, eredeti $W4$ modell átlagosan akár 0.5 kJ mol^{-1} -es hibával képes atomizációs energiák számítására, míg az ennél is pontosabb $W4.4$ számítások⁵⁵ átlagos négyzetes közepes eltérése az ATcT adatoktól mindössze 0.2 kJ mol^{-1} . Természetesen az ilyen pontossággal dolgozó modellek komoly számítógépes háttérrel igényelnek, és csak kisebb, legfeljebb 4-5 nehézatomot tartalmazó molekulák esetén alkalmazhatók.

Ugyan a HEAT és a W_n módszerek felépítése hasonló, mégis egy hozzájárulás számításában jelentősen eltérnek: míg a W_n a korrelációs kezelés során a befagyasztott mag közelítést (FC, *frozen-core*) alkalmazza, addig a HEAT az összes törzs- és vegyértékelektront együttesen figyelembe veszi a számításokban. Az elektronok ilyen módon történő szeparációja az atomizációs energiák esetén legfeljebb 0.5 kJ mol^{-1} -es hibát eredményezhet, ami elemi képződési vagy izodezmikus reakciókból számított képződési entalpiák esetén várhatóan még kisebb.⁵³ Látható, hogy a bizonytalanság gyakorlatilag elhanyagolhatóan kicsi, főleg ha figyelembe vesszük a számítási igény jelentős csökkenését is, mégis, a szub-kJ mol⁻¹-es pontosságot célzó számításokban érdemes kerülni az elektronok régiók szerinti különválasztását.

Egy másik fontos probléma és jelentős hibaforrás, az egyes járulékok megfelelő mértékű konvergenciájának biztosítása. Több elméleti tanulmány^{47,53,56} is bizonyítja, hogy főleg a HF-SCF energia, de az MP2 (másodrendű Møller-Plesset perturbációs módszer), a CCSD, és CCSD(T) korrelációs hozzájárulások háromszoros- ζ (TZ) minőségű bázisokkal kapott eredményei olyan tá-

*A kémiai pontosság definíció szerinti értéke $1 \text{ kcal mol}^{-1} = 4.184 \text{ kJ mol}^{-1}$.

vol vannak a konvergenciától, hogy az extrapolációs formulákban történő alkalmazásuk komoly hibát okozhat. Olyannyira, hogy sok esetben célszerűbb inkább a legmagasabb bázissal számított adatot felhasználni a TZ bázison alapuló extrapolált eredmény helyett.⁵³ A HEATIII, illetve az 52 referenciában bevezetett és jelen munkában is átvett rövidítés szerint a HEAT-456n módszerek éppen ezt a hibát igyekeznek csökkenteni, oly módon, hogy a módszer elnevezésében is szereplő 4-, 5- és 6-szoros- ζ bázissal kapott HF-SCF, illetve az 5- és 6-szoros- ζ CCSD(T) járulékok extrapolációjával dolgozik. Természetesen egyes esetekben még az ezekkel a nagy bázisokkal kapott eredmények sem feltétlenül érik el a kívánt konvergenciát.^{47,56} Az ilyen problémák megoldása egyrészt a bázistervezés és -optimalizálás problémáját veti fel, másrészt olyan elektronkorrelációs módszerek alkalmazását követeli meg, melyek a tradicionális megfelelőikhez képest gyorsabb és jobb konvergenciát mutatnak a növekvő számú bázisfüggvényekkel. Az utóbbi módszerek az R12 vagy F12 rövidítésekkel jelölt explicit módon korrelált (*explicitly correlated*) módszerek,^{57,58} melyek a dinamikus elektronkorreláció kezelése során a hullámfüggvényben explicite figyelembe veszik az elektron-elektron távolságot. A hagyományos korrelációs módszerekben ugyanis egyrészeske függvények antiszimmetrizált szorzatát (Slater-determinánsok) használjuk, amivel kisebb elektron-elektron távolságoknál rossz közelítést kapjuk az egzakt hullámfüggvénynek. Az így számított energia hibája a bázisfüggvénnyel $(\ell + 1)^{-3}$ szerint csökken, ahol ℓ a bázisban szereplő legnagyobb függvényhez tartozó impulzusmomentum-kvantumszám. Az elektron-elektron távolság hullámfüggvénybe történő explicit bevezetésével ez a függés $(\ell + 1)^{-7}$ -re változik.⁵⁸

A dinamikus korrelációs hatások kezelése a modern elméleti modellekben, ahogyan azt már említettük, a CCSD(T) módszeren alapul, ahol a (T) korrekció egy perturbációs számításból származó tag. Az esetek többségében, noha ez függ a referencia hullámfüggvénytől is, az ezen a szinten számított járulékok igen nagy pontosságúak, amennyiben megfelelően nagy bázisfüggvényeket és az ezekre épülő extrapolációs formulákat együttesen használjuk. Azonban a CC sorfejtés viszonylag gyors levágása az egyszeres és kétszeres gerjesztési szinteknél jelentős hibát okozhat olyan esetekben, ahol fontos szerepet játszanak a korrelációs hatások. A pontosság és a kompozit modellben a korrelációs járulék megfelelő konvergenciájának biztosítása érdekében a kevésbé bonyolult esetekben is érdemes foglalkozni az ún. magasabb rendű korrelációs hozzájárulásokkal. Ezek a CC módszerben a háromszoros, négyszeres, ötszörös, stb. gerjesztési szintek figyelembevételét, valamint ezek mellett vagy ezeket kiegészítve a megfelelő szintű perturbatív (Q), (P), stb. korrekciókkal történő számítást jelentik. A Kállay Mihály által fejlesztett MRCC kód⁵⁹ éppen az ilyen tetszőleges gerjesztési szintű CC korrekciók számítását teszi lehetővé.^{60–62}

Számos elméleti munka foglalkozott a CCSD(T)-nél magasabb korrelációs tagok hozzájárulásával, annak mértékével és főleg az egyrészeske bázissal való konvergenciájával.^{49,55,63–66} Nyilvánvaló, hogy egy adott rendszer esetén minél magasabb a gerjesztési szint, annál kisebb az alkalmazható bázisfüggvények száma. Szerencsére – a problémás esetektől eltekintve – általában igaz, hogy a magasabb rendű CC számítások gyors konvergenciát mutatnak a bázissal, és az FC közelítés sem okoz olyan mértékű hibát, mint a CCSD vagy CCSD(T) kezelések során, noha ez nem

minden esetben teljesül. A Cl_2 molekula disszociációs energiájához⁴⁷ a törzselektronok bevonása a CCSDT(Q) számításokba 0.15 kJ mol^{-1} -es járulékot ad, ami a vegyérték régió 2.35 kJ mol^{-1} -es hozzájárulásához képest jelentősnek tekinthető.

A CCSDT szintnél magasabb rendű korrelációs tagok bázisfüggvénnyel való konvergenciájának vizsgálata során Ruden és csoportja,⁶⁶ valamint Boese⁴⁹ és munkatársai a teljes négyszeres gerjesztési szintű CCSDTQ hozzájárulásokat vizsgálták kis molekulák atomizációs energiájához. A kérdéses tag gyors konvergenciát mutatott, gyakorlatilag már a cc-pVDZ készlettel konvergált, az ennél nagyobb bázissal tapasztalható energiaváltozás gyakorlatilag elhanyagolható volt. Ezt néhány évvel később Martin és csoportja is alátámasztotta,⁵⁵ továbbá a Cl_2 ⁴⁷ és F_2 ⁵⁶ molekulák disszociációs energiájának számításánál is hasonló konklúziót vonhatunk le.

A perturbatív négyszeres gerjesztési szint, a CCSDT(Q) módszer használata az iteratív megfelelője helyett, a számítási idő jelentős csökkenését eredményezi, hasonlóan a CCSDT és (T) módszerek közötti különbséghez. A perturbatív tag bevezetése a HEAT protokollba a HEAT-XYZ(Q) modellt eredményezi,⁵² ahol XYZ jelöli a HF-SCF és CC energiák extrapolációjához használt bázisok kardinális számát. A (Q) modell sokkal lassabb konvergenciát mutat a bázissal,⁵⁵ ebben az esetben a cc-pVDZ szinten számított eredmények egyáltalán nem megbízhatóak és legalább TZ minőségű bázis szükséges a megfelelő pontosság eléréséhez. Amennyiben a molekula mérete lehetővé teszi, akkor érdemes a három- és négyszeres- ζ minőségű eredményekből extrapolációval közelíteni a végtelen bázishoz tartozó határenergiát.⁵⁶

A fentiekben vázolt nemrelativisztikus tagokon felül a HEAT és a W_n modellek figyelembe vesznek további, általában kisebb hozzájárulást szolgáltató egyéb korrekciókat is. A dolgozatomban tárgyalt modellek ezen járulékaival az Elméleti összefoglaló megfelelő fejezeteiben részletesen fogok foglalkozni, de itt mégis érdemes egy átfogó, összegző képet adni a protokollok felépítéséről. Tehát a HEAT és a W_n modellek az alábbi pontok szerint állítják elő a vizsgált rendszer teljes energiáját, illetve ennek ismeretében a termokémiai paramétereket:

- Az egyensúlyi geometria, valamint a harmonikus rezgési frekvenciák meghatározása *ab initio* számításokkal vagy kísérleti eredmények felhasználásával.
- A rendszer teljes nemrelativisztikus energiájának számítása a modellben szereplő elméleti szinteknek megfelelően.
- További nemrelativisztikus korrekciók számítása, melyek a W_n és a HEAT modellek szerint az alábbiakat jelentik:
 - Magasabb rendű korrelációs tagok a CC módszerben. (HEAT és W_n)
 - A befagyasztott mag közelítésből származó hiba korrekciója. (W_n)
- A zéruspont rezgési energia számítása a rendelkezésre álló harmonikus frekvenciákból, valamint az ehhez tartozó anharmonikus korrekció közelítése.

- A Born–Oppenheimer közelítés diagonális korrekciója.
- A skaláris relativisztikus hatások és a spin-pálya csatolás korrekciójának számítása.
- Az fenti eredményekből a 0 K-en érvényes termokémiai adat meghatározása.
- Statisztikus termodinamikai alapokon a véges hőmérsékletekre vonatkozó adatok meghatározása.

Az egyes pontok részletes leírását a dolgozatban használt két módosított HEAT protokoll példáján keresztül a 4.1.2 és a 4.1.3 fejezetekben mutatom be.

2.2.4. Egyéb nagyobb pontosságú modellek

A fentiekén kívül igen nagy számú termokémiai modell található az irodalomban, melyek közül a teljesség igénye nélkül érdemes a fontosabbakat röviden áttekinteni. Jellemzően ezek is kompozit módszerek, melyek a nemrelativisztikus Born–Oppenheimer közelítésen túlmenő egyéb korrekciókat is figyelembe vesznek. A pontosság növelése érdekében a számítási igényt is szem előtt tartva egyes modellek, mint a Bakowies-féle ATOMIC^{41,67} vagy a Kondo és munkatársai által fejlesztett atom-,⁶⁸ valamint Melius és Binkley kötésadditivitási módszerei⁶⁹ (AAC és BAC), más megfontolásokat is figyelembe vesznek az elméleti szintek szisztematikus növelésén kívül. Sok esetben a protokolláris jelleg sokkal kevésbé hangsúlyozott, néhány modellt inkább egy-egy specifikus problémára, esetleg egyetlen bonyolultabb kémiai rendszerre dolgoztak ki.

Feller és munkatársai számos kompozit protokollt közöltek^{70–75} különböző molekulák pontos termokémiai számítására. Továbbá modelljeiken keresztül több tanulmányban^{76–79} is vizsgálták a nagy pontosságú kvantumkémiai módszerek lehetséges hibaforrásait kisebb molekulák abszolút és atomizációs energiáinak meghatározása esetén. Modelljeik az FC-CCSD(T) módszeren alapulnak, melyet a HEAT-hez és W_n -hez hasonlóan több más korrekcióval is kiegészítenek. A számításaihoz a Dunning-féle korreláció-konzisztens báziskészleteket használják, melyek szisztematikus növelésével és extrapolációs formulák segítségével közelítik a végső energiát. A képződési entalpiákat általában atomizációs energiák bázisán adják meg, de létezik izodezmikus reakción alapuló eredményük is.⁷⁰ Modelljeik nagy előnye, hogy többé-kevésbé jól definiált – bár sok esetben inkább optimisztikusnak mondható – bizonytalanságot is megadnak a számított adatokhoz.

Említésre méltó a Bakowies által fejlesztett ATOMIC protokoll (*ab initio thermochemistry using optimal-balance models with isodesmic corrections*).^{41,67} A modell egy kompozit sémán alapul, melyben a törzs- és vegyértékelektronokat szeparálva kezeljük, és a korrelációs járulékot MP2, CCSD és CCSD(T) részekre bontjuk, majd ezeket külön-külön extrapolálva vesszük figyelembe. A modell ugyan nem tartalmaz empirikus paramétereket, de a pontosság növelésének érdekében az atomizációs energiáit előre számított izodezmikus korrekciókkal egészíti ki. Az ATOMIC modell alkalmas akár 10-20 első periódusbeli atomot tartalmazó molekulák atomizációs energiájának a Gaussian-3 módszernél valamivel pontosabb becslésére.

Az ATOMIC-kal ellentétben az AAC⁶⁸ és a BAC⁶⁹ módszerek kísérleti adatokhoz történő illesztéssel kapott additív empirikus korrekciókat használnak az egyébként alacsonyabb, MP2, MP4, G2, G2(MP2), stb. szinten számított termokémiai mennyiségekhez. Az alacsony elméleti szintű kezeléssel elérhető szerényebb pontosság mellett hátrányuk, hogy a különféle atomokat tartalmazó molekulákra eltérő paraméterkészleteket kell alkalmazni, ami nehezíti általános felhasználhatóságukat.

Sokkal pontosabb eredményeket szolgáltatnak az Angela Wilson és csoportja által fejlesztett korreláció-konzisztens kompozit módszerek, a ccCA protokollok (*correlation consistent composite approach*).^{80,81} Az első verziója a G2 és G3 módszerek alternatívájaként született, megőrizve azok „fekete doboz” jellegét, valamint alapvető felépítését is. Az eredeti modell MP2, MP4 és QCISD(T) korrelációs módszerekkel dolgozott, de a Pople-féle hasított vegyérték (*split-valence*) bázis helyett a korreláció-konzisztens függvényeket használta, melyre a módszer elnevezése is utal. Az egyes hozzájárulásokat az FC közelítés keretén belül extrapolálja a végtelen bázishoz tartozó eredményhez, de a módszer tartalmaz a törzselektronok korrelációs hatásaira vonatkozó korrekciós tagot is. Fontos, hogy a *Gn* protokollokkal szemben a ccCA nem tartalmaz kísérleti adatokhoz történő illesztésből származó empirikus korrekciót. A későbbiekben rendkívül változatos problémákra dolgoztak ki különféle módon módosított ccCA modelleket, némileg eltávolodva a „fekete doboz” filozófiától. Létezik a ccCA-nak alkáli- és alkáliföldfémekre,⁸² átmeneti állapotokra,⁸³ kéntartalmú vegyületekre,⁸⁴ harmadik periódusbeli atomokat tartalmazó rendszerekre,⁸⁵ 4d átmeneti fémekre,⁸⁶ sőt, nagy energiatartalmú, több nitrogénatomot tartalmazó instabil szerves robbanóanyagokra, tetrazinokra kidolgozott változata is.⁸⁷ A ccCA és Morokuma ONIOM^{88,89} modelljének ötvöztetésével született a ccCA-ONIOM⁹⁰ protokoll, ami több tíz vagy akár száz atomot is tartalmazó rendszerek – kisebb pontosságú – elméleti kezelését teszi lehetővé. A modell multi-referenciás módszerekkel bővített változata, az MR-ccCA⁹¹ alkalmas gerjesztett állapotok, illetve egyéb egydetermináns hullámfüggvénnyel nem leírható rendszerek, pl. Si-tartalmú vegyületek termokémiai vizsgálatára.⁹²

Ugyan alacsonyabb szinteket használ, és ezáltal pontosságban sem éri el az *ab initio* modelleket, mégis érdemes megemlíteni a Truhlar és csoportja által kidolgozott multikoefficiens (MC, *multi-coefficient*) korrelációs módszert.⁹³ Az MC módszerek azon a technikán alapulnak, hogy a korrelációs kezelés során a sorfejtés kétszeres gerjesztéseknél történő levágásából (CISD), valamint a bázis nem teljességéből eredő hibát egy skálázófaktorral igyekszik javítani.^{94,95} Fontos, hogy a skálázás csak a teljes vagy csak a dinamikus korrelációs járulékra érvényes, a HF-SCF energia az eljárásban nem szerepel. Termokémiai számításokban, a korrelációs tag skálázásához hasonlóan, a teljes elektronenergia egyes hozzájárulásait külön-külön skálafaktorokkal látja el.^{93,96,97} A skálázófaktorok összes száma függ a kompozit modellt definiáló összegben szereplő tagoktól, azaz alacsonyabb szintek és kisebb bázisok alkalmazásával 2-4, míg magasabb szintek és nagyobb bázisok esetén akár 10 faktor is szerepelhet a modellben. A módszer módosításon is keresztülment, melyek közül legfontosabb talán a sűrűségfunkcionál módszerek skálázott bevezetése a protokol-

lokba.^{98,99}

Végül említésre méltóak a Klopper-csoport kompozit módszerei is.^{100–102} A modellek atomizációs energiákat, valamint képződési entalpiákat számítanak úgy, hogy az extrapolált CCSD, CCSD(T) és CCSD[T] járulékokat az explicite korrelált CCSD-R12, CCSD(T)-R12 és CCSD[T]-R12 megfelelőikre cserélik.

2.3. A dolgozatban vizsgált gyökök és molekulák

Doktori dolgozatomban tanulmányozott gyököket és molekulákat a 2.1. táblázatban listáztam. Kiválasztásuk többféle szempont figyelembevételével történt, de általánosan jellemző, hogy a korábban kísérletileg és/vagy elméleti úton meghatározott termokémiai paramétereik bizonytalanok, nagy hibával terheltek. A szpécieszek mindegyike fontos szerepet tölt be légkörkémiai folyamatokban, ezek közül a legfontosabbakat a 2.3.1 alfejezetben röviden összefoglalva részletezem.

2.1. táblázat
A különböző elméleti kémiai modellekkel vizsgált gyökök és molekulák

<i>Modell</i>	FPA	HEAT-345(Q)	HEAT-345+d(Q)
	H ₂ CO	F ₂ CO	HSO
		FCO	SOH
		HFCO	HOSO ₂
		HCICO	<i>cisz/transz</i> -HSNO
		FCICO	SH
		<i>cisz/transz</i> -HOCO	CH ₂ SO
		NH ₂ CO	CH ₂ SH
			S ₂ COH
			SCSOH

Az eredményeim összehasonlításához használt referenciaadatok elsődleges forrása a *NASA Jet Propulsion Laboratory (JPL)*²⁰ gyűjteménye volt, melyben az összes itt tanulmányozott gyök és molekula képződési entalpiája, valamint entrópiája megtalálható. Az összehasonlításhoz természetesen más adatbázisokat és a szakirodalomban fellelhető egyéb gyűjteményeket, összefoglaló munkákat és egy-egy szpécieszre vonatkozó specifikus közleményeket is felhasználtam. Ezek részletes bemutatásával és összehasonlításával az 5 fejezet foglalkozik.

2.3.1. Légkörkémi fontosság

Értekezésemnek nem célja a benne szereplő gyökök és molekulák légköri reakcióinak részletes kinetikai tárgyalása. A teljesség kedvéért mégis érdemes röviden áttekinteni azokat a legfontosabb légköri kémiai folyamatokat, melyekben a szpécieszek keletkeznek, bomlanak, illetve közvetetten vagy közvetlenül felelősek a légköri ózonmennyiség csökkenéséért.

A formaldehid gyakori légköri szennyező, maximális koncentrációja ipari vagy nagyvárosi területeken meghaladhatja a 150 ppb-t.^{103, 104} A gépkocsik kipufogógázával, ipari folyamatok melléktermékeként, illetve illékony szerves szennyezők oxidációjával kerül a troposzférába és az alsó sztratoszférába. Lévén az oxidatív HO és HO₂ gyökök prekursora, a formaldehid komoly hatással van a troposféra oxidációs kapacitására.¹⁰⁵ A hidroperoxil gyök a fotolízissel képződő formil-gyök, HCO, oxigénnel történő reakciójának egyik terméke.¹⁰³



Természetesen a (2.1a) reakcióban keletkező atomos hidrogén O₂ molekulákkal ütközve szintén HO₂ gyököt képezhet. A (2.1b) folyamatban keletkező hidroperoxil gyök az esetlegesen jelenlévő NO-dal hidroxil gyököt és NO₂-ot termelhet.¹⁰³

A formaldehid két legfontosabb légköri reakciója éppen a hidroxil- és hidroperoxil-gyökökkel történő átalakulások. Ezek közül az első egy direkt hidrogénabsztrakció, melynek során vízkilépés mellett HCO gyök keletkezik, míg a második egy addíciós folyamat, melyben peroxi-gyök képződése feltételezhető:¹⁰⁴



Magasabb hőmérsékleteken, különösen égési folyamatokban, a fenti addíciós mechanizmus mellett a hidrogénabsztrakciós csatorna ebben a reakcióban is számottevővé válhat.

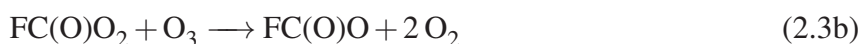
A formaldehid a Föld légkörén kívül, a világűrben is nagyobb mennyiségben előfordul. Jelenlétét elsősorban protoncsillagok közelében, csillagközi jégben, valamint az üstökösök körüli kozmikus porban mutatták ki.¹⁰⁶

A freonokat, azaz a fluorozott és klórozott szénhidrogéneket (CFC, *chlorofluorocarbon*) széleskörűen alkalmazták légkondicionáló és hűtőberendezésekben. Közismert tény, hogy a légkörbe kerülve ezek a vegyületek komoly ózonréteg csökkentő hatást váltanak ki. Ezért az elmúlt néhány évtizedben fokozatosan alternatív megoldásokkal próbálták kiváltani az ipari és mindennapi alkalmazásukat. Egy lehetséges alternatíva a klóratomot nem tartalmazó, fluorozott szénhidrogének (HFC, *hydrofluorocarbon*) használata. A HFC vegyületek közvetlenül nem felelősek az ózonréteg csökkenéséért, noha közvetetten, az oxidációs folyamataikban képződő gyökökön keresztül fogyaszthatnak légköri ózont.¹⁰⁷ A HFC-k atmoszférikus élettartama jóval rövidebb, mint a CFC

típusú molekuláké, mivel a légkörben viszonylag nagy mennyiségben előforduló OH gyökökkel történő reakciójuk során gyorsan lebomlanak. Az egy szénatomot tartalmazó, metánból levezethető HFC vegyületek ilyen oxidációs folyamataiban keletkeznek a különböző halogénezett formil-származékok.¹⁰⁷

A formaldehid halogénatomokkal szubsztituált származékai közül a légkörben az egyik legnagyobb mennyiségben előforduló vegyület a karbonil-difluorid, F_2CO . A troposzférában a molekula elsődleges forrása a fluorral szubsztituált szénhidrogének hidroxil-gyökökkel történő reakciójakor képződő CF_3 gyök, ami a légköri oxigénnel reakcióba lépve HF-ot és F_2CO -t képez.¹⁰⁸ Ez a két termék a két legfontosabb hosszú élettartamú légköri fluorraktárként funkcionáló vegyület, melyek közül a karbonil-difluorid a középső és felső sztratoszférában dúsul, elsősorban a trópusi és a közepes hosszúsági fokú területek mentén.¹⁰⁹ A sztratoszférába főként a CF_2Cl_2 fotolízise során keletkező CF_2Cl gyök oxidációjával kerül,¹⁰⁸ és további fotolízissel hidrogén-fluoriddá alakul.¹⁰⁹ A molekula köztiterméként előfordul a CF_3 gyök és annak különböző származékainak bonyolult légköri degradációs reakcióciklusaiban is.^{110,111}

A karbonil-difluorid $\lambda = 200 - 240$ nm hullámhosszúságú UV-sugárzás hatására fotolízissel fluoroformil-gyökké, FCO, alakul.¹¹² Az ilyen hullámhossz tartományba eső sugárzás kizárólag a sztratoszféra felsőbb rétegeiben fordul elő, ezért a gyök a légkör alsóbb rétegeiben ritkán fordul elő.¹¹² A HFC vegyületekből szintén fotolízissel felszabaduló atomos fluorral F_2CO -vá alakul. Legfontosabb reakciója az O_2 -nel történő oxidáció, mely közvetlenül hatással van a légköri ózonszámra az alábbi konszekutív séma szerint:¹⁰⁷



A formil-fluorid, HFCO, a CF_3CH_2F légköri bomlási folyamatának egyik végterméke. A kérdéses fluorozott szénhidrogént széles körben használták ipari alkalmazásokban, illetve légkondicionáló berendezésekben klórozott szénhidrogének helyettesítőjeként.¹¹³ Mivel a CF_3CH_2F elsősorban a légkör alsóbb rétegeiben dúsul, így nyilvánvalóan a formil-fluorid mennyisége is itt számottevő. A HFCO közvetlenül a CF_3CHFO -gyök fotooxidációjával képződik.¹¹³ Fotolízise FCO gyök képződéséhez vezet.

A termikusan instabil formil-klorid, HClCO, a klórozott és klórozott-fluorozott szénhidrogének ózonos vagy OH-gyökös oxidációjában megjelenő átmeneti termék, melynek jelenléte a légkör felsőbb rétegeiben a legvalószínűbb.¹¹⁴ Szintén jelentős mennyiségben keletkezik klórozott metánok – elsősorban a monoklór- és diklór-metán – klóratom által inicializált gyökös mechanizmusú oxidációs folyamata során.¹¹⁵ Közvetlenül a $CH_2ClO + O_2 \longrightarrow HClCO + HO_2$ reakcióban képződik. Légköri reakciói közül a legfontosabbak az OH-gyökkel, a Cl-atommal és a vízgőzzel végbemenő

folyamatok:¹¹⁴



A sztratoszférába kerülő különböző CFC típusú vegyületek fotooxidációja során oxi-gyökök képződnek, melyek unimolekulás bomlással halogéntartalmú karbonil vegyületekké alakulnak. A CF_3Cl karbonil-difluoriddá, míg a CFCl_3 , CFCl_2O_2 és CFCl_2O gyökökön keresztül FClCO -vá alakul.^{116, 117} A karbonil-klorid-fluorid fotolízissel, illetve singlet D oxigén atomokkal [$\text{O}(^1\text{D})$] és más reaktív szpécieszekkel reagálva Cl-atomot szabadít fel, ami hozzájárul az ózonneménység csökkenéséhez.¹¹⁸

A hidrokáboxil-gyök, HOCO , a légköri szén-monoxid szén-dioxiddá alakulásának köztiterméke:¹¹⁹



Az OH gyök CO-val történő ütközésekor a többletenergiával rendelkező, aktivált $[\text{HOCO}]^\ddagger$ gyök képződik, mely háromféleképpen stabilizálódhat: *i*) visszaalakul reaktánsokká; *ii*) termékekké bomlik; vagy *iii*) a környezetében egy másik molekulával ütközve elveszíti többletenergiáját és HOCO gyökké alakul. A HOCO gyök a troposzférában viszonylag nagyobb mennyiségben előforduló karbonsavak közül az ecetsav légköri oxidációs folyamataiban is megjelenik mint köztitermék.¹²⁰

Az NH_2CO gyök kevésbé tanulmányozott rendszer, szerepe és jelentősége a légkörben nem ismert.

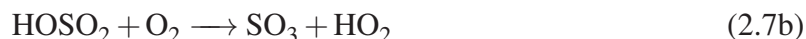
A HS és HSO gyököknek jelentős szerepük van az ózonréteg csökkenésében. A HS gyök a következő reakcióciklus szerint katalizálja az O_3 bomlását:



A (2.6b) reakció végterméke HSO_2 és O_2 is lehet, ami terminálja a katalitikus ciklust.¹²¹ Ezen kívül a HSO több más reakcióban is előfordul, melyek közül a két legfontosabb a $\text{HS} + \text{NO}_2 \longrightarrow \text{HSO} + \text{NO}$ ¹²¹ és a $\text{O}(^3\text{P}) + \text{H}_2\text{S} \longrightarrow \text{HSO} + \text{H}$,^{122, 123} ahol az utóbbi folyamat HOS vagy SO képződéséhez is vezethet. Az SO SO_3 -dá történő oxidációja, majd annak kénsavvá alakulása savas esőt okoz.¹²³

A HOSO_2 gyök fontos köztiterméke a kén-dioxid katalitikus oxidációs folyamatának, melynek

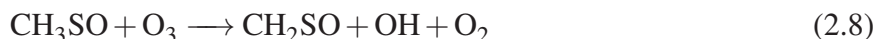
mechanizmusa:^{124, 125}



A (2.7a) és a (2.7c) reakciókban M jelöli az ún. „harmadik- vagy ütközési-testet”, ami egy kinetika-ilag harmadrendű asszociációs reakcióban felszabaduló energiatöbbletet elnyeli.¹²⁶ Az OH gyök a HO₂-ből a másodrendű HO₂ + NO → OH + NO₂ folyamat szerint újratermelődik. A H₂SO₄ képződése miatt a fenti reakció szintén fontos szerepet játszik a savas eső kialakulásában. Érdeemes megjegyezni, hogy légköri körülmények között a (2.7a) reakció lassú, míg a (2.7b) és a (2.7c) reakciók ehhez képest sokkal gyorsabbak, így a SO₂ hosszú, míg a HOSO₂ gyök és a SO₃ molekula rövid élettartammal rendelkezik.

A metil-merkaptánból származtatható CH₂SH gyök legfontosabb légköri folyamatai a gyök O₂-nel, NO_x gázokkal és ózonnal történő reakciói. A CH₂SH + O₂ → CH₂S + HO₂ reakcióban HO₂ gyök képződik,¹²⁷ mely az ózonkémia egyik legfontosabb és leggyakrabban előforduló közti-terméke. A CH₂SH gyök reakciói NO_x gázokkal szintén fontos folyamatok olyan területeken, ahol NO_x koncentráció számottevő. A kérdéses reakciók közül a leginkább kedvezményezett a szén-atomra történő addíció, valamint az absztrakciós csatorna, melyek során rendre HNO és HONO gyökök keletkeznek.¹²⁷

A szulfinok legegyszerűbb képviselője, a CH₂SO, a metil-merkaptán légköri oxidációs folyamatának egyik fontos köztiterméke.¹²⁸ Szintén előfordul a CH₃SO ózonnal történő reakciójában:¹²⁹



A CS₂OH összegképletű gyök a szén-diszulfid légköri oxidációjának köztiterméke. A kérdéses oxidációs folyamat a következő mechanizmussal írható le:



ahol M az „ütközési testet” jelöli. A (2.9b) reakció legvalószínűbb termékei az OCS és SH gyökök, valamint a SO₂ és CO molekulák. Érdeemes megjegyezni, hogy a reakció rendkívül összetett, több mint 25 exoterm reakciócsatorna létezik.^{130, 131} A (2.9a) folyamatban az OH gyök mind a szén-, mind a kénatomhoz kapcsolódhat, így nyilvánvalóan a CS₂OH kétféle szerkezeti izomerrel rendelkezik: a C-izomer S₂COH és az S-izomer SCSOH képződése is lehetséges. Az 5.7.3 fejezetben a kérdéses reakciót részletesen is tárgyalni fogom.

3. Célkitűzés

Doktori munkám elsődleges célja a 2.1. táblázatban szereplő gyökök és molekulák pontos standard képződési entalpiáinak és entrópiáinak, valamint hőmérsékleti korrekcióinak elméleti úton történő meghatározása, melyekhez jól definiált hibahatár is tartozik. Ez több lépcsőben, két új, többé-kevésbé rendszerspecifikus *ab initio* termokémiai modell kidolgozásával lehetséges.

A kiindulási alap a formaldehid molekula eredeti, módosítások nélküli HEAT protokollal számított képződési entalpiája volt. A modellben figyelembe vett hozzájárulások magasabb elméleti szintekre emelésével, valamint újabb korrekciók bevonásával egy olyan FPA alapú modellt szeretnénk kidolgozni, ami minden eddiginél pontosabb – beleértve az ellentmondásos kísérleti adatokat is – és a későbbi termokémiai alkalmazásokban teljes biztonsággal felhasználható képződési entalpia adatot szolgáltat a molekulára.

Második lépcsőben a formaldehid hidrogénjeinek eliminációjával és/vagy szubsztitúciójával előállítható gyökök és molekulák termokémiai paramétereit szeretnénk számítani költséghatékony módon. Ehhez kézenfekvő választás egy csekély mértékben módosított HEATII modell, amivel belátható futási időn belül pontos eredmények várhatók. A cél, hogy a számított adatok alapján a rendelkezésre álló irodalmi referenciaadatok közötti diszkrepanciát feloldjuk, valamint a pontatlan mérésekből és számításokból származó értékek helyett kisebb bizonytalansággal rendelkező pontosabb paramétereket közöljünk.

Harmadik lépcsőben a kísérletileg és elméletileg is nehezen kezelhető, kénatomot tartalmazó légkörkémiail fontoságú kisebb vegyületek kezelését tűztük ki célul, melyek termodinamikai referenciaadatai szintén megkérdőjelezhető pontosságúak. A kénatom jelenléte miatt ehhez egy új termokémiai modell kidolgozása, annak tesztszámításokkal történő ellenőrzése, és ez utóbbiból az adatokhoz tartozó bizonytalanságok becslése szükséges. A kidolgozásnál figyelembe kell venni, hogy teljesüljön a protokoll „fekete doboz” jellege, azaz általánosan felhasználható legyen hasonló kémiai rendszerek esetén.

4. Elméleti összefoglaló

4.1. Modellek

4.1.1. A *focal-point* modell

A *focal-point* filozófia alapvetően különbözik a többi elméleti kémiai modelltől. Utóbbiak, ahogyan a 4.1.2. és a 4.1.3. fejezetekben látni fogjuk, egy jól definiált, ésszerűen kidolgozott lépéssorozat (algoritmus) szerint állítják elő a vizsgált rendszer teljes energiáját. További lényeges különbség, hogy az FPA modell szigorú értelemben véve nem egy protokolláris módon felírt összegzésen alapul, de az egyes hozzájárulásokat itt is additívnek tekintjük. A különböző elméleti szinteken, szisztematikusan növekedő bázisokkal végzett számítási eredményekből táblázatot készítünk. A tulajdonképpeni protokoll a táblázat kiértékelésekor áll össze. A doktori dolgozatomban alkalmazott FPA modell esetén az analízis tulajdonképpen a nemrelativisztikus hozzájárulásokra vonatkozik, az egyéb korrekciókat jól definiált, rögzített elméleti szinten közelíti. Azaz a szisztematikusan növekedő bázisokkal számított HF-SCF, CCSD, CCSD(T), CCSDT, CCSDT(Q), CCSDTQ, valamint CCSDTQ(P) tagokból összeállított táblázatot készítjük el, és minden esetben a legmagasabb szintű eredményt fogadjuk el a kérdéses hozzájárulás végső értékének.

A formaldehid, H_2CO , kicsiny mérete – két nehéz (nemhidrogén) és két könnyű (hidrogén) atomból álló rendszer –, zárt elektronszerkezete és viszonylag magas szimmetriája (C_{2v}) komoly számítási szintek alkalmazását teszi lehetővé. Éppen ezért termokémiai paramétereinek elméleti meghatározásához a *focal-point* módszer a legmegfelelőbb választás, mivel a „fekete doboz” módszerek többnyire kötött, receptszerű módszere helyett egy olyan önkényesen tervezett lépéssorozatból álló protokollt építhetünk fel, amelyben a figyelembe veendő hozzájárulásokat a kitűzött pontosság eléréséhez szükséges mértékben konvergáltathatjuk.

A formaldehid FPA modelljében a számítások alapjául a CCSD(T)/aug-cc-pCVQZ szinten meghatározott egyensúlyi geometria szolgált, ahol a törzs- és vegyértékelektronok korrelációs hatásait az FC közelítéssel ellentétben együttesen kezeltük (AE-CCSD(T), *all-electron*).

Az elektronszerkezeti számításokban a Dunning-féle korreláció-konzisztens aug-cc-pVXZ és aug-cc-pCVXZ ($X = \text{D}(2), \text{T}(3), \text{Q}(4), 5, 6$) báziskészleteket^{132–135} használtuk, melyek szisztematikusan közelítik a végtelen, csonkítás nélküli bázist, lehetővé téve ezáltal extrapolációs összefüggések használatát a határenergiák becsléséhez.

A referencia-hullámfüggvény zárt héjú esetben RHF (megszorításos Hartree-Fock), nyílt héjú esetben (atomok) pedig UHF (megszorítás nélküli HF) pályákból állt elő. Az ROHF (megszorításos nyílt héjú HF) referencia használata kizárólag a HF hozzájárulás értékét befolyásolja, korrelációs szinten azonban az UHF-en alapuló számításokéval közel azonos eredményt szolgáltat.

Az elektronkorrelációs hozzájárulások számítása a tradicionális CC módszerekkel¹³⁶ történt, ahol iteratív egy- és kétszeres (CCSD),¹³⁷ háromszoros, CCSDT^{138,139} és négyszeres, CCSDTQ, valamint perturbatív háromszoros, CCSD(T),¹⁴⁰ négyszeres, CCSDT(Q)¹⁴¹ és ötszörös, CCSDTQ(P)¹⁴² gerjesztési szinteket vettem figyelembe. A legnagyobb számítási igényű CCSDTQ(P) energiatagot az FC közelítésen belül, az aug-cc-pVDZ bázissal határoztam meg, feltételezve egyrészt azt, hogy ezen a magas elméleti szinten számított járulékok már ezzel a kis bázissal is eléri a kívánt konvergenciát, másrészt azt, hogy a négyszeres gerjesztések feletti korrelációs hozzájárulások jó közelítéssel csak a vegyértékelektronok kölcsönhatásaiból származnak.

Az aug-cc-pCVXZ bázisokkal számított elektronenergiákból extrapolációs formulák alkalmazásával közelítettük a végtelen bázishoz tartozó határértékeket. A HF energiákat a következő két-paraméteres formula^{143–145} szerint állítottuk elő:

$$E_{\text{HF}}^X = E_{\text{HF}}^{\infty} + a(X+1)e^{-9\sqrt{X}}, \quad (4.1)$$

ahol X a kérdéses báziskészlet kardinális száma, E_{HF}^X az ezzel a bázissal számított HF energia és E_{HF}^{∞} a HF végső energia. A korrelációs hozzájárulásokat a Helgaker és csoportja által javasolt¹⁴⁶ kétpontos köbös formula szerint extrapoláltuk:

$$\Delta E_{\text{CC}}^X = \Delta E_{\text{CC}}^{\infty} + b \cdot X^{-3}, \quad (4.2)$$

ahol ΔE_{CC}^X az X kardinális számú bázisfüggvénnyel számított CC szintű elektronikus energiát, $\Delta E_{\text{CC}}^{\infty}$ a CC határenergiát és b az extrapolációs paramétert jelöli.

A CCSD(T) korrelációs hozzájárulások konvergenciavizsgálata érdekében F12 explicite korrelált számításokat végeztünk, ahol az alkalmazott korrelációs faktor $\exp(-\gamma \cdot r_{12})$ volt,¹⁴⁷ ahol r_{12} jelöli az elektronok távolságát, a γ konstans értékét pedig pontosan 1.0-nak választottuk, ami a másodrendű F12 elméletből következik. A számításokhoz az aug-cc-pCV(5 és 6)Z bázisokat használtuk, melyek alkalmazhatóságát olyan teszt számításokkal igazoltuk, melyeket az explicite korrelált módszerekhez kidolgozott, kontrakció nélküli R12-bázisokkal végeztünk. Hidrogénatomok R12-készlete a $(9s6p4d3f)$ ¹⁴⁸ séma szerint jelölhető, míg nemhidrogén atomokra a $(19s14p8d6f4g3h)$ ¹⁴⁹ érvényes.

A relativisztikus hatások hozzájárulását kétféle közelítés szerint számítottuk. Az elsőrendű perturbációs elméletből adódó skaláris relativisztikus korrekciókat (tömeg-sebesség és egyelektron Darwin-tag, MVD1) átlagoltuk a Douglas-Kroll-Hess^{150,151} (DKH) elmélettel kapott eredményekkel. A relativisztikus számításokat AE-CCSD(T)/aug-cc-pCVTZ szinten végeztük.

A hagyományos elektronszerkezeti számítások eredményeként kapott energia nem ekvivalens

annak a Hamilton-operátornak a várható értékével, melyet – a Born-Oppenheimer (BO) közelítés szerint – rögzített magkoordináták mellett a molekula elektronjainak hullámfüggvényeiből állítunk elő. Pontos képet akkor kapunk, ha figyelembe vesszük a magmozgás kinetikus energia operátorának hozzájárulását a teljes elektronikus energiához. Ez a DBOC, melyet a magok kinetikus energia operátorának (\hat{T}_n) elektronhullámfüggvény $[\Psi_e(\mathbf{r}; \mathbf{R})]$ szerinti várható értékéből számítunk:^{152–156}

$$\Delta E_{\text{DBOC}} = \langle \Psi_e(\mathbf{r}; \mathbf{R}) | \hat{T}_n | \Psi_e(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \rangle \quad (4.3)$$

A hozzájárulás számítása az FPA modellben HF-SCF/aug-cc-pVTZ szinten történt, melyet FC-CISD/ aug-cc-pVTZ korrelációs járulékkal egészítettünk ki.

A zéruspont rezgési energiát (ZPE) harmonikus és anharmonikus rezgési számítások összegéből állítottuk elő. A harmonikus rezgési frekvenciákat (ω_i , ahol i jelöli a rezgési normálmódusokat) az ACESII-MAB programban¹⁵⁷ rendelkezésre álló analitikus második deriváltakkal^{158,159} számítottuk CCSD(T)/aug-cc-pCVTZ szinten. Ezekből a harmonikus ZPE hozzájárulása a teljes energiához a következő összefüggés szerint adható meg:

$$\Delta E_{\text{ZPE}} = \sum_i \frac{\omega_i}{2} \quad (4.4)$$

A ZPE anharmonikus korrekcióit variációs magmozgás számítások eredményeiből kaptuk, melyeket a molekula globális potenciális energiafelületének (PES) felhasználásával állítottunk elő. A ZPE anharmonikus korrekcióját a variációsan számított anharmonikus és harmonikus ZPE-k különbsége szerint definiáljuk, melyeket ugyanazon a PES-en számítunk. Az így kapott anharmonikus korrekció bizonytalansága feltehetően jelentősen kisebb, mint a külön-külön számított individuális anharmonikus és harmonikus zérusponti energiáké. A globális PES FC-CCSD(T)/aug-cc-pVTZ szinten számított *ab initio* adatokhoz történő illesztésből származik. A jelen munka tárgya elsősorban a molekula egyensúlyi geometriájára, illetve annak közvetlen környezetére korlátozódik, de az illesztés során ettől eltávolodva több fragmentációs csatornára számított *ab initio* eredményt is figyelembe vettünk az illesztésnél. Az eljárás a súlyozott legkisebb négyzetek módszere szerint történt, ahol a súlyfaktor

$$w = \frac{E_0}{E + E_0} \quad (4.5)$$

volt, ahol E a globális minimumhoz képest számított relatív energia. Az E_0 paraméter értékének a relatíve kicsi $0.02 E_h$ -t választottuk, ami megfelelő az egyensúlyi geometria környezetében végzett számítások esetén. Az illesztéshez használt célfüggvény egy hatodfokú polinom volt, mely Morse-típusú változóként az atomi távolságokat tartalmazta és a hidrogének permutációjára invariáns volt. Az szabad illesztési paraméterek összes száma 1601 volt.

A képződési entalpia számításához szükséges H_2 és CO molekulák ZPE értékei irodalomból

származó nagy pontosságú variációs számítások eredményei voltak. A H_2 molekula ZPE-je $26.07 \text{ kJ mol}^{-1}$,¹⁶⁰ míg a CO-é $12.94 \text{ kJ mol}^{-1}$.¹⁶¹

Amennyiben a képződési entalpia számításához a $\text{H}_2\text{O} + \text{C} = \text{H}_2\text{CO}$ reakciót választjuk alapul, szükségünk van a H_2O ZPE-jére is. Ez szintén egy irodalomból származó, extrém nagy pontosságú variációs módszerrel számított érték, $55.49 \pm 0.02 \text{ kJ mol}^{-1}$.^{162,163}

A formaldehid képződési entalpiája mellett a molekula protonaffinitását (PA) is meghatároztuk a fentiekben definiált FPA modell szerint a H_2COH^+ ionra végzett számításokon keresztül. Doktori munkám során csak a képződési entalpia számításával foglalkoztam, így a PA-ra vonatkozó eredmények itt nem kerülnek felhasználásra és bemutatásra.

Az explicite korrelált F12-CCSD(T) számításokat Ján Šimuněk és Jozef Noga végezte (Comenius University, Slovakia). A variációs magmózgásszámításokból származó anharmonikus korrekciókat Czakó Gábor és Császár Attila (ELTE, Molekulaspektroszkópia csoport) határozta meg, együttműködve Bastiaan J. Braams-szal és Joel M. Bowman-nel (Emory University, Atlanta, USA). A fenti eredményeket felhasználom és bemutatom, de nem tekintem őket sajátjaimnak.

4.1.2. A HEAT-345(Q) modell

A formaldehid származékok képződési entalpiáját ($\Delta_f H_0^\circ$ és $\Delta_f H_{298}^\circ$), hőmérsékleti korrekcióját ($H_{298}^\circ - H_0^\circ$) és standard moláris entrópiáját (S_{298}°) egy csekély mértékben módosított HEAT-345(Q)⁵² termokémiai modellel számítottam. A modell lényegében a csatolt-klaszter¹³⁶ elméleten alapul és a Dunning-féle korreláció-konzisztens bázisfüggvényeket használja, melyek lehetővé teszik az egyes bázisokkal számított eredményekből történő extrapolációt. A termokémiai paraméterek előállításához szükséges megfelelő pontosságot további korrekciók figyelembevételével érhetjük el. A számítások referencia-hullámfüggvényei zárt héjú molekuláknál RHF, nyílt héjú gyököknél és a szénatomnál pedig UHF pályák voltak. A CCSDT és CCSDT(Q) számítások kivételével mindenütt explicite figyelembe vettük a törzs- és vegyértékelektronok korrelációját, míg az előbbi két módszernél az FC közelítést alkalmaztuk.

Az összes számításban CCSD(T)/cc-pVQZ szinten meghatározott egyensúlyi geometriákat használtunk fel. Több tanulmány, köztük a HEAT projektek is alátámasztják,^{51–53,164} hogy az ezen az elméleti szinten számított struktúrák pontossága elegendő a termokémiai adatok pontos becsléséhez, melyet a jelen munka is megerősít.

Kompozit modellünkben a teljes energiát, E_{TOT} , az alábbi hozzájárulásokat tartalmazó összeg szerint definiáltuk:

$$E_{\text{TOT}} = E_{\text{HF}}^\infty + \Delta E_{\text{CCSD(T)}}^\infty + \Delta E_{\text{CCSDT}}^\infty + \Delta E_{\text{CCSDT(Q)}} + \Delta E_{\text{ZPE}} + \Delta E_{\text{DBOC}} + \Delta E_{\text{REL}} \quad (4.6)$$

Az egyenletben E_{HF}^∞ a HF-SCF energiát jelenti végtelen bázisra extrapolálva, melyet az aug-cc-pCV(T,Q,5)Z számításokból a 4.7 egyenlet szerinti Feller-féle hárompontos extrapolációs formu-

Ia^{165} alapján határoztunk meg:

$$E_{\text{HF}}^X = E_{\text{HF}}^\infty + b \cdot e^{-cX}, \quad (4.7)$$

ahol E_{HF}^X a 3(T), 4(Q), 5 kardinális számú bázisokkal számított HF-SCF energia, E_{HF}^∞ a HF-SCF végső energia, b és c pedig extrapolációs paraméterek. * A hozzájárulás konvergenciájának vizsgálata céljából a HF-SCF energiát az aug-cc-pCV6Z bázissal is kiszámítottam, és a 4.7, valamint a 4.1 összefüggések szerint elvégeztem a (Q,5,6) és (5,6) alapú extrapolációt is. Az így kapott E_{HF}^∞ tagokat E_{TOT} kifejezésébe helyettesítve szintén meghatároztam a $\Delta_f H_0^\circ$ eredményeket. Ugyan az eredeti protokoll a 4.7 összefüggés szerint, az aug-cc-pCV(T,Q,5)Z eredményekből extrapolált HF-SCF járulékok használatát írja elő, a végeredmények számításához – az értékek nyilvánvalóan jobb konvergenciája miatt – mégis a 4.1 egyenlet szerint számított (5,6) extrapolációval előállított E_{HF}^∞ energiákat fogadtam el.

A 4.6 összeg második tagja, $\Delta E_{\text{CCSD(T)}}^\infty$, a korrelációs energia a perturbatív háromszoros gerjesztési szintű csatolt-klaszter módszerrel számítva. A hozzájárulás extrapolációja az aug-cc-pCV(Q és 5)Z bázisok eredményeiből a Helgaker-féle kétpontos formula (4.2 egyenlet) szerint történt.

A 4.6 egyenlet harmadik és negyedik tagja – $\Delta E_{\text{CCSDT}}^\infty$ és $\Delta E_{\text{CCSDT(Q)}}^\infty$ – a magasabb rendű korrelációs hatások hozzájárulását szolgáltatja a teljes energiához. Ezek közül az elsőt az $E_{\text{CCSDT}} - E_{\text{CCSD(T)}}$ energiakülönbség szerint definiáltuk, melyet a 4.2 formulával extrapolálunk a cc-pVTZ és a cc-pVQZ bázisokkal kapott értékekből. A másodikat, a $E_{\text{CCSDT(Q)}} - E_{\text{CCSDT}}$ különbség szerint számítjuk a cc-pVDZ bázissal. Mindkét esetben alkalmazuk az FC-közelítést. Az Irodalmi áttekintésben említést tettünk a kis bázisokkal számított CCSDT(Q) hozzájárulás nem megfelelő konvergenciájáról. Martin és csoportja szerint⁵⁵ ez főleg a fluort és második periódusbeli atomokat tartalmazó rendszerek termokémiai számításaiban játszik fontos szerepet. Az ilyen molekulák esetén a kérdéses (Q) tagok meghatározásához legalább háromszoros- ζ minőségű bázisokat javasolnak. Ezért az összes itt tárgyalt formaldehid származékra elvégeztük a kérdéses CCSDT(Q)/cc-pVTZ számításokat. A legnagyobb eltérések a cc-pVDZ és cc-pVTZ bázisokkal számított eredmények között valóban a F- és Cl-atomokat tartalmazó rendszereknél tapasztalhatók, összhangban Martin és munkatársai által közöltekkel. A végeredmények számításához a cc-pVDZ-vel kapott eredményeket használtam fel, a cc-pVTZ adatok összehasonlítási célt szolgálnak.

Érdemes itt megjegyezni, hogy az eredeti, teljes HEAT protokollban a legmagasabb szintű korrelációs hozzájárulás iteratív négyszeres gerjesztési szintű FC-CCSDTQ/cc-pVDZ számításból származik, amiből a modell szisztematikus elnevezése HEAT-345Q. A HEAT-345(Q) modell viszont a perturbatív négyszeres gerjesztési szintű CCSDT(Q) módszert¹⁴¹ alkalmazza. Kidolgozása

*A továbbiakban $a(z)$ (aug-)cc-p(C)V(I, J, K)Z kardinális számú bázisokon alapuló extrapolációt (I, J, K) szerint jelölöm.

és tesztelése során észrevették,⁵² hogy a HEAT-345(Q)-val kapott eredmények, az eredeti modellhez képest, jobban egyeznek az iteratív ötszörös gerjesztési szintű, CCSDTQP tagot is tartalmazó HEAT-345QP-vel számítottakkal. Ennek legvalószínűbb oka, hogy hasonlóan a CCSD(T) és CCSDT kezeléshez, a CCSDT(Q) módszer is túlbecsüli a korrelációs energiát az iteratív CCSDTQ megfelelőhöz képest. Mindazonáltal a HEAT-345(Q) tesztelésében nem volt olyan molekula, melynek számított képződési entalpiája 0.75 kJ mol^{-1} -nél többel tért volna el a kísérleti adattól. Mindezek tekintetében, figyelembe véve a számítási kapacitást és gépidőt is, a magasabb rendű korrelációs hatásokat a CCSDT(Q) modell szerint határoztam meg, az ennél magasabb gerjesztési szintekkel nem foglalkoztam.

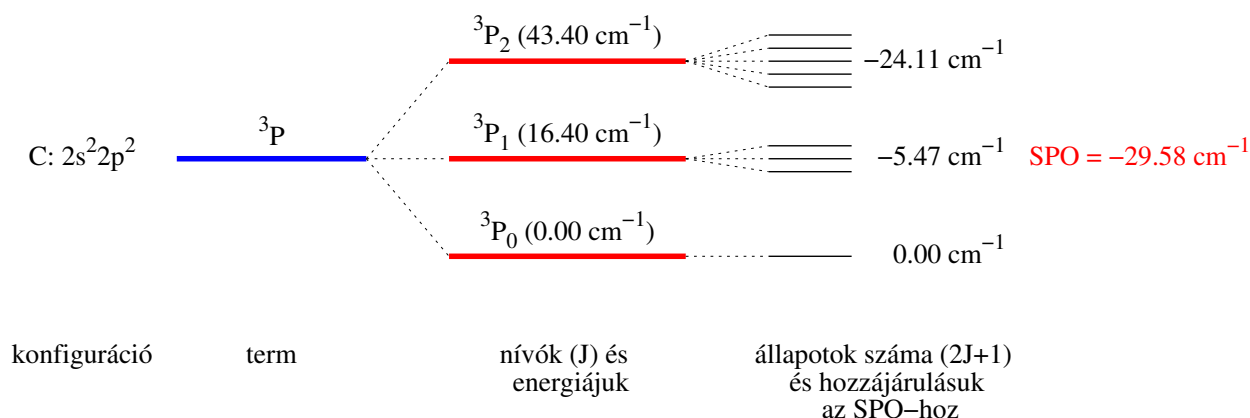
A zéruspont-rezgési energia, ΔE_{ZPE} a 4.6 egyenletben, a HF-SCF és CCSD(T) tagok után a teljes energia legnagyobb hozzájárulását szolgáltatja. Értékét a 4.8 egyenlet szerint számítjuk a VPT2 (*second-order vibrational perturbation theory*) elmélet szerint:¹⁶⁶

$$\Delta E_{\text{ZPE}} = G_0 + \sum_i \frac{\omega_i}{2} + \sum_{i \geq j} \frac{x_{ij}}{4}, \quad (4.8)$$

ahol a második tag a jól ismert harmonikus közelítés, és az egyes ω_i -k az i -edik rezgési normálmódushoz tartozó harmonikus frekvenciák. A 4.8 egyenlet első és harmadik tagja a zéruspont-rezgési energia anharmonikus hozzájárulását adja, ahol az x_{ij} -k az anharmonicitási konstansok. Az első tag, G_0 , a rezgési állapottól független konstans, melynek hozzájárulása a zérusponti energiához általában kisebb, mint 10 cm^{-1} (0.12 kJ mol^{-1}).⁵¹ Mind a harmonikus, mind az anharmonikus számítások CCSD(T)/cc-pVQZ elméleti szinten történtek. A harmonikus frekvenciák számításához az analitikus második deriváltakat^{158, 159} használtuk, míg az anharmonicitási konstansok az analitikus második deriváltak numerikus differenciálásából előálló köbös erőterekből származnak.^{52, 167} A későbbiekben látni fogjuk, hogy az anharmonikus hozzájárulások figyelembevétele csak az extrém nagy pontosságú számításokban szükséges, ellenkező esetben legtöbbször elhanyagolhatók.

A teljes energiát definiáló 4.6 egyenlet következő tagja, ΔE_{DBOC} , a diagonális Born-Oppenheimer korrekció. Modellünkben a hozzájárulást a Gauss-féle formalizmus¹⁵⁶ szerint CCSD/aug-cc-pCVTZ elméleti szinten számítjuk. Érdeemes megjegyezni, hogy a HEAT protokollok mindegyike, valamint első közelítésben az FPA is, HF-SCF szintet használ a DBOC meghatározására. Ez a hozzájárulás az összes közül a legkisebb mértékű és sok esetben elhanyagolható, amennyiben a kívánt pontosság $\pm 1 \text{ kJ mol}^{-1}$ -nél nagyobb. Az ennél nagyobb pontosságot célzó elméleti modellekből azonban semmiképpen sem hiányozhat.

A 4.6 egyenlet utolsó tagja, ΔE_{REL} , a skaláris relativisztikus hatások járuléka a teljes energiához. Ezt a tömeg-sebesség, valamint az egy- és kételektronos Darwin-operátor (MVD2) várható értékéből számítjuk a CCSD(T)/aug-cc-pCVTZ szinten. Atomok esetén a hozzájárulás tartalmazza a spin-pálya csatolás (SPO) mértékét is. Ennek számítását a szénatom példáján a 4.1 ábra mutatja be. A korrekció számítása a többi atom esetén hasonlóan történt. Az atomi nívók energiáinak kísérleti értékei az NIST Atomic Spectra Database¹⁶⁸-ból származnak.



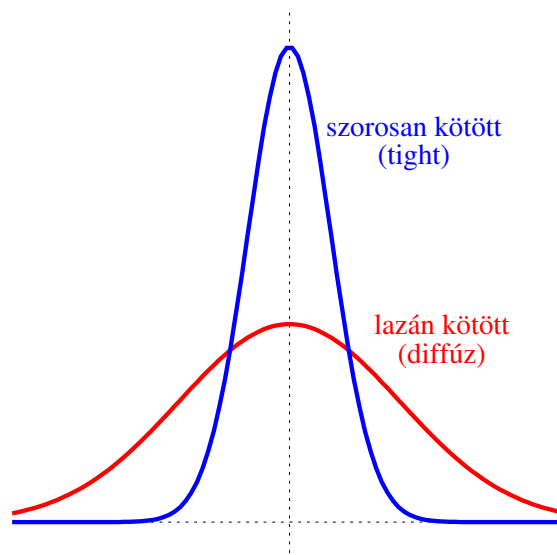
4.1. ábra
A szénatom spin-pálya csatolásának számítási sémája

A 4.6 teljes energiából, a CCSD(T)/cc-pVQZ harmonikus frekvenciákból, valamint a forgási állandókból a statisztikus termodinamika összefüggései szerint,¹⁶⁹ $T = 0$ és 298.15 K hőmérsékleten valamint $p = 1.0$ bar (100 kPa) nyomáson számítottam a standard képződési entalpiákat és entrópiákat a merev rotátor–harmonikus oszcillátor (RRHO, *rigid rotor–harmonic oscillator*) közelítésen belül. A számítások további részleteivel a 4.2. fejezet foglalkozik.

4.1.3. A HEAT-345+ $d(Q)$ modell

További bonyodalmat okoz a kénatom megjelenése a kémiai rendszerekben. A szakirodalom régóta foglalkozik a második periódusbeli atomokra, illetve az ezeket tartalmazó molekulákra és gyökökre végzett számítások konvergencia-problémáival. 1995-ben Bauschlicher és Partridge az SO_2 molekula atomizációs energiájának elméleti meghatározásakor szokatlanul nagy eltérést tapasztalt a számított és az irodalmi kísérleti adatok között¹⁷⁰; az eltérés $\sim 25 \text{ kJ mol}^{-1}$ volt. Eredményeik szerint az aug-cc-pVTZ bázis jelentősen gyengébben teljesített, mint a Pople-féle 6-311+G(3df,2p) bázis. Ezt a nagy exponensű, azaz az atommaghoz szorosan kötött d -típusú függvények, az ún. szoros- d függvények (*tight-d functions*, 4.2 ábra) hiányával magyarázták a Dunning-féle báziskészletekben, és elsőként tettek javaslatot ilyen kiegészítésre kéntartalmú molekulák atomizációs és disszociációs energiáinak számítása esetén. A későbbiekben több más csoport^{171–175} is javasolta a *tight-d* függvényekkel kiegészített (aug-)cc-pVXZ bázisok használatát kén- és más, második periódusbeli atomokat tartalmazó szpecicszek esetén. Az új készletekre $a(z)$ (aug-)cc-pV($X + d$)Z¹⁷⁶ jelölést vezették be. Az itt kidolgozott HEAT-345+ $d(Q)$ modellben [†], ahol az szükséges volt, a szoros- d függvényekkel kiegészített báziskészleteket alkalmaztuk. Érdemes itt megjegyezni, hogy

[†]A modell elnevezése önkényes, de követi az 52 referenciában bevezetett egységes formát. A "345,, utal a HF-SCF és CCSD(T) extrapolált járulékok számításához használt bázisokra, a "+d,, jelöli a szoros-*d* függvényekkel történő kiegészítést, míg a "(Q),, a magasabb rendű CC számítások esetén a CCSDT(Q) módszer használatát jelenti.



4.2. ábra

A nagy exponensű szorosan (*tight*) és a kis exponensű lazán kötött (*diffúz*) Gauss-típusú bázisfüggvények alakja

a törzselektronok korrelációs tulajdonságait explicite kezelő (aug-)cc-pCVXZ készletek nem szorúlnak a fentiek szerinti kiegészítésre. Ennek egyszerű oka az, hogy a kérdéses bázisok *a priori* több *d*-típusú függvényt tartalmaznak, mint a vegyérték-korrelációs megfelelőik, így önmagukban is biztosítják a megfelelő konvergenciát.

A HEAT-345+*d*(*Q*) modell kidolgozása, valamint pontosságának ellenőrzése során, összesen négy protokoll teljesítőképességét vizsgáltuk néhány olyan kisebb molekulára, melyek irodalmi képződési entalpiái és entrópiái nagy pontossággal rendelkezésünkre álltak. Ezek a molekulák az S₂, H₂S, SO és SO₂ voltak, míg a modellek pontosság szerinti növekvő sorrendben az alábbiak szerint definiálhatók:

1. modell: Az első tesztmodell a Csontos és munkatársai által fluorozott és klórozott szénhidrogénekre alkalmazott,¹⁷⁷ a HEAT-345(*Q*)-ból egyszerűsítésekkel levezetett protokoll volt. A dolgozatomban bemutatott HEAT-345+*d*(*Q*)-tól lényegében annyiban tér el, hogy nem használ szoros-*d* függvénnyel kiegészített báziskészleteket.
2. modell: A második tesztmodell a végső, a dolgozatomban vizsgált kéntartalmú származékok vizsgálatához kidolgozott protokoll volt, melyet az alábbiakban részletesen bemutatok.
3. modell: A harmadik modell a másodikkal ekvivalens, de figyelembe veszi a szoros-*d* függvények hatását a geometriai optimalizálásra és ebből következően a harmonikus és anharmonikus frekvenciaanalízis eredményére. Azaz a kérdéses számítások rendre AE-CCSD(T)/cc-pV(*Q*+*d*)Z, AE-CCSD(T)/cc-pV(*Q*+*d*)Z és AE-CCSD(T)/cc-pV(*T*+*d*)Z szinten történtek.

4. modell: A negyedik modell teljes egészében a formaldehid származékaira alkalmazott HEAT-345(Q) protokoll volt, mindenféle módosítás nélkül.

Az alábbiakban a 2. modell részletes bemutatása következik, melyből az 1. és 3. modellek nyilvánvalóan következnek. A 4. modell részletes bemutatásával az előző fejezet foglalkozik.

A számításokat a molekulák és gyökök konformációs analíziseivel kezdtük. A konformerek és a rotációs gátak meghatározása megszorításos optimalizálással történt CCSD(T)/cc-pVTZ szinten. A konformációs teret szisztematikus módon vettük fel: a tanulmányozott szpéciesz torziós szögét 15 fokként növeltük, majd ezt fixen tartva az összes többi geometriai paramétert optimalizáltuk. A konformációs analízissel előálló lokális minimumokhoz tartozó egyensúlyi szerkezeteket CCSD(T)/cc-pVQZ szinten mindenféle megszorítás nélkül újraoptimalizáltuk. A konformációs analízisek eredményeiből az RRHO közelítés hibáját javítottuk azon molekulákra, melyek gátolt rotációkat tartalmaztak. A 4.2. fejezetben bemutatott modell szerint korrigáltuk a zérusponthi energiákat, standard moláris entrópiákat és termikus korrekciókat.

A rendszer teljes energiáját a következő összeg szerint definiáltuk:

$$E_{\text{TOT}} = E_{\text{HF}}^{\infty} + \Delta E_{\text{CCSD(T)}}^{\infty} + \Delta E_{\text{CCSDT(Q)}} + \Delta E_{\text{törzs}}^{\infty} + \Delta E_{\text{ZPE}} + \Delta E_{\text{DBOC}} + \Delta E_{\text{REL}}. \quad (4.9)$$

E_{TOT} jelen definíciója alapvetően két pontban tér el a HEAT-345(Q) modellétől. A legfontosabb különbség, hogy a korrelációs hozzájárulás számításánál különválasztottuk a törzs- és vegyértékelektronok kezelését, azaz a $\Delta E_{\text{CCSD(T)}}^{\infty}$ tag számítása az FC közelítésen belül történt. A törzselektronok teljes korrelációs energiához történő hozzájárulását a kisebb bázissal számított $\Delta E_{\text{törzs}}^{\infty}$ tagban vettük figyelembe. A második alapvető különbség, hogy a HEAT-345(Q)-ban alkalmazott (aug-)cc-pVXZ bázisokat a megfelelő szoros d -függvénnyel kiegészített (aug-)cc-pV($X + d$)Z készletekre cseréltük a kénatom esetén.

A végtelen bázisra extrapolált HF végső energiát a Feller-féle 4.7 formulával közelítettük aug-cc-pV($X + d$)Z ($X = \text{T, Q, 5}$) bázisokkal végzett számítások eredményeiből.

A vegyértékelektronok korrelációs járulékát, $\Delta E_{\text{CCSD(T)}}^{\infty}$, FC-CCSD(T) energiák extrapolációjából kaptuk, melyek a HF-SCF energiát nem tartalmazták. A Helgaker-féle 4.2 összefüggéssel és az aug-cc-pV($X + d$)Z ($X = \text{Q, 5}$) bázisokkal számított eredményekből közelítettük a korrelációs végső energiát.

A CCSDT(Q) magasabb rendű korrelációs hozzájárulást a következő különbséggel definiáltuk:

$$\Delta E_{\text{CCSDT(Q)}} = E_{\text{CCSDT(Q)}}^{\text{FC}} - E_{\text{CCSD(T)}}^{\text{FC}}, \quad (4.10)$$

ahol E_X^{FC} jelöli az X módszerrel számított FC-CC energiát. Az alkalmazott bázis a cc-pV($T + d$)Z készlet volt, a HEAT-345(Q) modellnél leírtaknak megfelelően. Vegyük észre, hogy a hozzájárulás magában foglalja az ezzel a bázissal számított ΔE_{CCSDT} tagot is. A CCSDT(Q) módszer számítási igénye az alkalmazott bázis virtuális pályáinak számával meredeken növekszik. A skálázódás miatt

az itt vizsgált legtöbb elektront tartalmazó S_2COH , $SCSOH$ és $HOSO_2$ gyökökre ezeket a számításokat nem tudtuk kivitelezni, a hozzájárulás becsléséhez közelítő módszert kellett alkalmaznunk. A közelítés alapja, hogy a kanonikus molekulapályák (MO) helyett MP2 szinten számított természetes pályákat (NO) használunk, melyek közül a kis betöltöttségűeket eldobjuk. A természetes pályákat az elsőrendű MP hullámfüggvényből származtatjuk, magát a módszert pedig MP2 FNO közelítésnek nevezzük (*frozen natural orbitals*).^{178–180} Landau és munkatársai,¹⁷⁹ valamint Rolik és Kállay¹⁸⁰ közelmúltban megjelent tanulmányai szerint, praktikus egy ε küszöbérték definiálása, mely a virtuális NO-k MP2 szinten számított betöltési száma alapján állítható elő az alábbi módon. A virtuális NO-kat az MP2 betöltési számuk szerinti növekvő vagy csökkenő sorrendbe állítjuk. Minden egyes NO-hoz vesszük annak betöltési számát és elosztjuk az összes többi virtuális NO betöltési számainak összegével, azaz az adott NO betöltési számát a virtuális elektronok összes száma szerint normáljuk. Az így kapott eredményeket a nagyobb betöltésű NO-któl a kisebbek felé haladva összegezzük és mindaddig elhagyjuk a legkisebb betöltésű pályát, amíg ε értéke el nem ér egy előre meghatározott küszöbértéket. Ha a küszöbértéket elértük, akkor az összes további kis betöltésű NO-t eldobjuk. Például, az $n_a > n_b > \dots > n_y > n_z$ betöltési számú a, b, \dots, y, z virtuális pályák esetén az alábbi módon járunk el:

$$\begin{aligned}\varepsilon_1 &= \frac{n_a}{\sum_{\text{virt}} n} + \frac{n_b}{\sum_{\text{virt}} n} + \dots + \frac{n_y}{\sum_{\text{virt}} n} + \frac{n_z}{\sum_{\text{virt}} n} \\ \varepsilon_2 &= \frac{n_a}{\sum_{\text{virt}} n} + \frac{n_b}{\sum_{\text{virt}} n} + \dots + \frac{n_y}{\sum_{\text{virt}} n} \\ &\vdots\end{aligned}\tag{4.11}$$

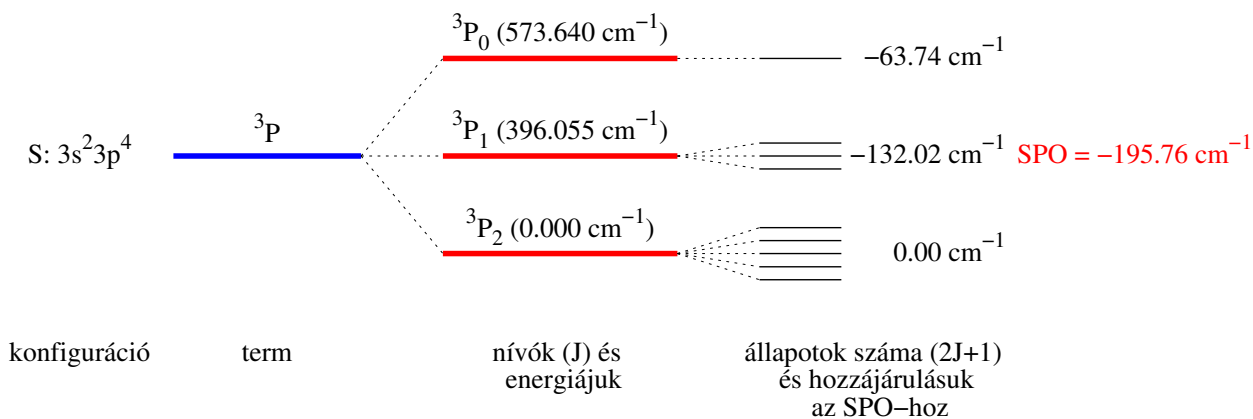
Nyilvánvalóan $\varepsilon_1 > \varepsilon_2 > \dots$ és $\varepsilon_1 = 1$ esetben minden pályát figyelembe veszünk. Az S_2COH , $SCSOH$ és $HOSO_2$ gyökök CCSD(T), CCSDT és CCSDT(Q) energiáit, valamint ezekből a $\Delta E_{\text{CCSDT(Q)}}$ hozzájárulást különböző ε értékek mellett számítottuk, melyek közül a legnagyobb ε -hoz tartozó eredményt fogadtuk el. A közelítés minőségének jellemzéséhez a $\Delta E_{\text{CCSDT(Q)}}$ járulékot $\varepsilon = 1$ esetre extrapoláltuk, melynek az elfogadott értéktől való eltéréséből becsültük a hozzá tartozó hibát, melynek értékét hozzáadtuk a protokoll 4.3. fejezet szerint definiált bizonytalansághoz.

A törzselektronok korrelációs járulékát, $\Delta E_{\text{törzs}}^\infty$, az AE- és FC-CCSD(T) energiák különbségével közelítettük. A határenergiát cc-pCVTZ és cc-pCVQZ bázisokkal számított eredményekből extrapoláltuk a Helgaker-féle formulával.

A zéruspont rezgési energiát a 4.8 összefüggés szerint állítottuk elő. Az ω_i harmonikus frekvenciákat CCSD(T)/cc-pVQZ, míg az x_{ij} anharmonicitási konstansokat és a G_0 tagot CCSD(T)/cc-pVTZ szinten számítottam.

A DBOC és a skaláris relativisztikus hatások számítása hasonlóan történt, mint a HEAT-345(Q) modell esetén, annyi különbséggel, hogy a jelen modellben alkalmazott bázisok *nem* tartalmaztak

kiegészítő diffúz függvényeket. Azaz mindkét korrekciót a cc-pCVTZ készlettel, rendre CCSD és CCSD(T) szinteken határoztam meg. A relativisztikus hatások az egy- és kételektronos Darwin-tagon, valamint a tömeg-sebesség korrekción kívül a kénatom spin-pálya csatolásának hozzájárulását is tartalmazta, melyet a szénatomhoz hasonlóan a 4.3 ábrán látható séma szerint számítottunk.



4.3. ábra

A kénatom spin-pálya csatolásának számítási sémája

4.2. A termokémiai adatok számítása *ab initio* eredményekből

Egy adott T véges hőmérsékletre vonatkozó képződési entalpia, $\Delta_f H_T^\circ$, többféle bázison is felírható az *ab initio* modell szerint számított eredményekből. A formaldehid esetén ez a bázis az atomizációs reakció, valamint a $\text{H}_2 + \text{CO} = \text{H}_2\text{CO}$ és a $\text{H}_2\text{O} + \text{C} = \text{H}_2\text{CO}$ folyamatok voltak. A három közül a kizárólag zárt héjú molekulákat tartalmazó második reakció szolgáltatja a legpontosabb eredményeket, a másik kettő a C atom képződéshőjének használata miatt várhatóan bizonytalanabb eredményeket ad. Az atomizációs reakció bázisán $\Delta_f H_T^\circ$ az alábbiak szerint írható fel:



amiből az atomizációs energia, D_T° , és a képződési entalpia, $\Delta_f H_T^\circ$, T hőmérsékleten:

$$D_T^\circ(\text{H}_2\text{CO}) = 2H_T^\circ(\text{H}) + H_T^\circ(\text{C}) + H_T^\circ(\text{O}) \quad (4.12)$$

$$\Delta_f H_T^\circ(\text{H}_2\text{CO}) = 2\Delta_f H_T^\circ(\text{H}) + \Delta_f H_T^\circ(\text{C}_{\text{gáz}}) + \Delta_f H_T^\circ(\text{O}) - D_T^\circ(\text{H}_2\text{CO}) \quad (4.13)$$

ahol az atomi képződési entalpiák általában adatbázisokból származó nagy pontosságú kísérleti értékek. A $\text{H}_2 + \text{CO} = \text{H}_2\text{CO}$ reakciót alapul véve az alábbi módon járunk el:

$$\Delta_r H_T^\circ = H_T^\circ(\text{H}_2\text{CO}) - H_T^\circ(\text{H}_2) - H_T^\circ(\text{CO}) \quad (4.14)$$

$$\Delta_f H_T^\circ(\text{H}_2\text{CO}) = \Delta_r H_T^\circ + \Delta_f H_T^\circ(\text{CO}) \quad (4.15)$$

ahol $\Delta_r H_T^\circ$ a reakciót kísérő entalpiaváltozás. Ezzel analóg módon a $\text{H}_2\text{O} + \text{C} = \text{H}_2\text{CO}$ reakció esetén:

$$\Delta_r H_T^\circ = H_T^\circ(\text{H}_2\text{CO}) - H_T^\circ(\text{H}_2\text{O}) - H_T^\circ(\text{C}_{\text{gáz}}) \quad (4.16)$$

$$\Delta_f H_T^\circ(\text{H}_2\text{CO}) = \Delta_r H_T^\circ + \Delta_f H_T^\circ(\text{H}_2\text{O}) + \Delta_f H_T^\circ(\text{C}_{\text{gáz}}) \quad (4.17)$$

A fenti összefüggésekben $\text{C}_{\text{gáz}}$ a gázfázisú szénatomot, mint referenciát jelöli, melynek használatát a 2.2. fejezetben már említettem. A $\text{C}_{\text{gáz}}$ 0 K-en érvényes képződési entalpiája, $\Delta_f H_0^\circ(\text{C}_{\text{gáz}})$, a nagy pontosságú $711.64 \pm 0.32 \text{ kJ mol}^{-1}$ -es *ab initio* érték volt.³⁶ A 298.15 K-re vonatkozó adatot, $\Delta_f H_{298}^\circ(\text{C}_{\text{gáz}}) = 717.13 \pm 0.32 \text{ kJ mol}^{-1}$, az NIST-JANAF¹⁹ adatbázisból származó $\Delta_f H_{298}^\circ - \Delta_f H_0^\circ = 5.48 \text{ kJ mol}^{-1}$ hőmérsékleti korrekció felhasználásával számítottam.

A formaldehid származékok és a kéntartalmú szpécieszek képződési entalpiáit az elemekből történő képződési reakciókból határoztam meg, ami a CH_2SO gyök példáján keresztül az alábbiak szerint következik, amennyiben a reakcióhőt az összefüggésben implicite szerepeltetjük:

$$\begin{aligned} \text{C} + \text{S} + \text{H}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2 &= \text{CH}_2\text{SO} \\ \Delta_f H_T^\circ(\text{CH}_2\text{SO}) &= H_T^\circ(\text{CH}_2\text{SO}) - H_T^\circ(\text{C}_{\text{gáz}}) - H_T^\circ(\text{S}_{\text{gáz}}) - H_T^\circ(\text{H}_2) - \\ &\quad - \frac{1}{2} H_T^\circ(\text{O}_2) + \Delta_f H_T^\circ(\text{C}_{\text{gáz}}) + \Delta_f H_T^\circ(\text{S}_{\text{gáz}}) \end{aligned} \quad (4.18)$$

ahol a fentiekhez hasonlóan $\text{S}_{\text{gáz}}$ jelöli a gázfázisú kénatomot, ami a kén valódi referenciaállapotát (S_8) helyettesíti. Képződéshőjének értéke 0 K-en $277.25 \pm 0.3 \text{ kJ mol}^{-1}$, 298.15 K-en pedig $279.50 \pm 0.3 \text{ kJ mol}^{-1}$, mely utóbbi az NIST-JANAF-ból származó hőmérsékleti korrekció szerint adódik. A 0 K-en érvényes adat forrásáról az alábbi 4.2.1. fejezetben foglalkozok.

A fenti összefüggésekben szereplő H_T° mennyiségek $T = 0 \text{ K}$ -en az *ab initio* eredményekből közvetlenül következnek, mivel

$$H_{(T=0\text{K})}^\circ = E_{\text{TOT}}, \quad (4.19)$$

ahol E_{TOT} a protokoll szerint előállított teljes energia atomi egységben (E_h). A T véges hőmérsék-

letre, általában 298.15 K-re vonatkozó adat a rendszer U_T belső energiájával írható fel,

$$H_T^\circ = U_T^\circ + RT \quad (4.20)$$

$$U_T^\circ = E_{\text{TOT}} + \Delta E_T^{\text{kor}} \quad (4.21)$$

ahol R az egyetemes gázállandó atomi egységben ($E_h \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) és T a hőmérséklet K-ben. ΔE_T^{kor} az atomi egységben vett adott T -re vonatkozó hőmérsékleti korrekció, mely translációs, rotációs, vibrációs és elektronikus hozzájárulások összegéből származik. Ezeket a statisztikus termodinamika standard összefüggései szerint, az RRHO közelítés alkalmazásával számítjuk ideális gáz állapotot feltételezve.^{169, 181} ΔE_T^{kor} különböző hozzájárulásainak meghatározásához a számított harmonikus frekvenciákat és rotációs konstansokat használtuk, valamint minden esetben feltételeztük azt, hogy a molekula első gerjesztett állapota energetikailag jóval magasabban helyezkedik el az alapállapotnál. Ezzel az elektronikus hozzájárulás az állapotösszeghez zérus, kivéve azokban az esetekben, ahol figyelembe kell vennünk a gátolt rotációt, illetve egyes atomok és lineáris molekulák esetén a spin-pálya felhasadást.

ΔE_T^{kor} értékeiből a kJ mol^{-1} -ben érvényes hőmérsékleti korrekciókat ($H_T^\circ - H_0^\circ \equiv H_T^{\text{kor}}$) a

$$H_T^{\text{kor}} = \Delta E_T^{\text{kor}} + RT \quad (4.22)$$

összefüggés szerint számítjuk, ahol ΔE_T^{kor} -t, valamint az RT szorzatot kJ mol^{-1} egységben szerepeltetjük. Egy tetszőleges M molekulára, melynek $\Delta_f H_0^\circ(M)$ és H_T^{kor} értékei, továbbá M REF_i atomjainak, mint referenciáknak ugyanezen mennyiségei ismertek, akkor egy tetszőleges T hőmérsékletre:

$$\begin{aligned} \Delta_f H_T^\circ(M) = \Delta_f H_0^\circ(M) + H_T^{\text{kor}}(M) - \sum_i v_i H_T^{\text{kor}}(\text{REF}_i) + \\ + \sum_i v_i [\Delta_f H_T^\circ(\text{REF}_i) - \Delta_f H_0^\circ(\text{REF}_i)] \end{aligned} \quad (4.23)$$

összefüggés szerint adhatjuk meg a képződési entalpiát, ahol v_i az i -edik atom darabszáma a kérdéses molekulában.

A standard moláris entrópia, S_T° , az atomi egységben számított ΔS_T adat $\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ egységre konvertálásával adható meg, ahol utóbbi mennyiség a ΔE_T^{kor} -hoz hasonlóan a statisztikus termodinamika összefüggései^{169, 181} szerint adható meg. Ennek ismeretében a molekulák szabadenergiája (A_T°), és szabadentalpiája (G_T°) atomi egységekben a termodinamika egyszerű összefüggései alapján számíthatók:

$$A_T^\circ = U_T^\circ - T \Delta S_T \quad (4.24)$$

$$G_T^\circ = A_T^\circ + H_T^\circ - U_T^\circ \quad (4.25)$$

Az 5.7.3. fejezetben részletesen foglalkozok a $\text{CS}_2 + \text{OH} \rightleftharpoons \text{S}_2\text{COH}$ reakcióval, ahol a termék szerkezetére vonatkozó korábbi elméleti és kísérleti adatok ellentmondásosak. Az egyik feltetelezés szerint a reakcióban S_2COH , míg a másik szerint a szerkezeti izomer SCSOH képződik. Az ellentmondások feloldása érdekében kiszámítottam a kérdéses folyamatra vonatkozó standard reakcióhőt, -entrópiát, -szabadentalpiát, valamint az egyensúlyi állandót. A reakcióra vonatkozó ezen mennyiségek 298.15 K-en a termodinamika alapvető összefüggései szerint adhatók meg:

$$\Delta_r H_{298}^\circ = \Delta_f H_{298}^\circ(\text{M}) - \Delta_f H_{298}^\circ(\text{CS}_2) - \Delta_f H_{298}^\circ(\text{OH}) \quad (4.26)$$

$$\Delta_r S_{298}^\circ = S_{298}^\circ(\text{M}) - S_{298}^\circ(\text{CS}_2) - S_{298}^\circ(\text{OH}) \quad (4.27)$$

$$\Delta_r G_{298}^\circ = \Delta_r H_{298}^\circ - T \Delta_r S_{298}^\circ \quad (4.28)$$

$$\ln K = \frac{-\Delta_r G_{298}^\circ}{RT} \quad (4.29)$$

ahol M jelöli az S_2COH -t vagy az SCSOH -t, és $\Delta_f H_{298}^\circ(\text{M})$, $S_{298}^\circ(\text{M})$, valamint ezekből a $\Delta_r G_{298}^\circ(\text{M})$ mennyiségek a jelen munka eredményei. A CS_2 és az OH gyök kísérleti képződési entalpiája és entrópiája a JPL adatbázisból²⁰ származik.

4.2.1. A gázfázisú kénatom mint referenciaállapot képződéshője

A HEAT-345+d(Q) tesztmodellekkel számított eredmények kiértékelésekor jelentős eltéréseket tapasztaltam a tesztkészlet $\Delta_f H_{298}^\circ$ és $\Delta_f H_0^\circ$ adatainak kísérleti, valamint a jelen munka során meghatározott elméleti értékei között, ami a gázfázisú kénatom NIST-JANAF képződési entalpiájából származott. A kérdéses adat Ricks és Barrow¹⁸² 1969-es munkáján alapul, melyben a szerzők az S_2 molekula disszociációs energiájára a $D_0^\circ(\text{S}_2) = 35216.4 \pm 2.5 \text{ cm}^{-1}$ -es értéket közölték. 2009-ben Frederix és munkatársai¹⁸³ egy újabb kísérleti adatot, $35636.9 \pm 2.5 \text{ cm}^{-1}$, publikáltak a molekula disszociációs energiájára, melyet kombinálva a korábbi eredménnyel, egy új $\Delta_f H_0^\circ(\text{S}_{\text{gáz}})$ értéket vezettünk be és javasoltunk későbbi felhasználásra. Az újabb, 2009-es eredmény helyességét támasztja alá egyrészt a saját számított adatunk, $35602.5 \pm 250.8 \text{ cm}^{-1}$, valamint a szintén elméleti úton meghatározott, Feller és csoportja⁷⁷ által közölt $35585.7 \pm 104.9 \text{ cm}^{-1}$ -es érték is.

Jelen munkában referenciaként használt és a későbbi számításokhoz is javasolt $\Delta_f H_0^\circ(\text{S}_{\text{gáz}})$ adatot a 4.30 összefüggés szerint származtattuk:

$$\begin{aligned} \Delta_f H_0^\circ(\text{S}_{\text{gáz}}) &= \Delta_f H_0^\circ(\text{S}_{\text{gáz}}, \text{NIST}) - 0.5 \cdot \Delta D_0^\circ \\ \Delta D_0^\circ &= D_0^\circ(\text{S}_2, \text{Ricks}) - D_0^\circ(\text{S}_2, \text{Frederix}) = -420.5 \text{ cm}^{-1} \end{aligned} \quad (4.30)$$

ahol $\Delta_f H_0^\circ(\text{S}_{\text{gáz}}, \text{NIST}) = 274.73 \pm 0.25$ a jelenleg elfogadott NIST-JANAF képződéshő. A 4.30 szerint előálló új $\Delta_f H_0^\circ(\text{S}_{\text{gáz}}) = 277.25 \pm 0.3 \text{ kJ mol}^{-1}$ -es adattal, illetve ennek 298.15 K-en vett megfelelőjével, $279.50 \pm 0.3 \text{ kJ mol}^{-1}$, a kísérletekkel kiválóan egyező eredményeket értem el a tesztmodellek alkalmazásával.

A fenti módon bevezetett atomi képződéshőt több tanulmány^{184–186} is felhasználta referencia minőségű adatok számításához.

4.2.2. Az RRHO közelítés korrekciója

A gátolt rotációval jellemezhető molekulák és gyökök esetén az RRHO modellel kapott eredményeink, nevezetesen a hőmérsékleti korrekciók és entrópiaadatok, valamint a zéruspont rezgési energiák korrekcióra szorulnak. Ezek számításához egy egydimenziós gátolt rotátor modellt használtunk.^{187–192} Az ehhez tartozó egydimenziós Schrödinger-egyenlet:

$$-\frac{\hbar^2}{2I_r} \frac{d^2}{d\theta^2} \Psi + V(\theta) \Psi = E \Psi \quad (4.31)$$

ahol I_r a redukált tehetetlenségi nyomaték, $V(\theta)$ pedig a potenciális energia, ami a konformációs analízisek eredményeiből származik. 4.31 megoldása Marston és Bálint-Kürti módszerén^{193,194} alapul. A potenciál analitikus formában történő felírásához $V(\theta)$ -t Fourier-sorba fejtjük:

$$V(\theta) = c + \sum_{i=1}^6 \{a_i \cos(i\theta) + b_i \sin(i\theta)\} \quad (4.32)$$

I_r -t a 195 és 196 referenciákban leírt frekvenciaséma szerint számítjuk és θ -tól való függését elhanyagoljuk. Végül a gátolt rotátor állapotösszegét direkt sajátértékösszegzéssel kapjuk, és ezzel korrigáljuk az RRHO szerint számított adatainkat.

4.3. Az entalpia- és entrópiaértékek hibahatárai

Az elméleti úton származtatott mennyiségekhez tartozó bizonytalanságok becslése nem minden esetben nyilvánvaló feladat. A legkonzisztensebb és elméletileg a legmegalapozottabb hibák nagy számú adatot használó statisztikai analízissel nyerhetők, azonban a komoly számítási igény miatt erre sokszor nincs lehetőség. Amennyiben a kompozit módszerünkben minden hozzájáruláshoz pontos hibát is ismerünk, akkor megbízható bizonytalanságok adhatók meg a végeredményekhez, sőt, a hibák előjeles összegzése során kompenzációk figyelembevételére is lehetőségünk van.

A dolgozatban szereplő termokémiai adatok bizonytalanságát az FPA és a HEAT modellek esetén eltérően kezeltük. Az FPA-nál a teljes energia minden egyes hozzájárulásához külön-külön becsüljük azok bizonytalanságát, majd kompenzációkat is figyelembe véve adjuk meg a modell eredményeihez tartozó konzervatív hibát. A formaldehid képződéshőjéhez tartozó hibáról az egyes hozzájárulások részletes tárgyalásánál lesz szó az Eredmények és értékelésük fejezet megfelelő pontjaiban.

Az FPA hozzájárulásonkénti hibabecsléséhez képest a HEAT modellek statisztikai alapon meghatározott bizonytalanságokat használnak. Ezek meghatározásánál a teljes modellel meghatározott

adatokat használjuk, azaz a hibát a modell egészére vonatkoztatjuk és nem annak hozzájárulásai szerint tekintjük.

A dolgozatban használt HEAT modellek hibáit egy korábbi, klórozott és fluorozott szénhidrogénekkal foglalkozó tanulmány¹⁷⁷ definiálja. A kérdéses cikkben egy 26 molekulából álló referenciakészletre végeztek számításokat az itteni modellekkel, pontosabban a HEAT-345(Q)-val és a fentebb definiált 1. modellel. A 26 molekula közül 17 olyan első periódusbeli elemekből felépülő szpéciesz volt, mely része a HEAT tesztkészletnek.⁵¹ A további 9 klórtartalmú vegyület kísérleti adatbázisokból származik. Mindegyikük experimentális képződési entalpiája nagy pontossággal elérhető.

A HEAT-345(Q) modell négyzetes közepes eltérése az első periódusbeli 17 szpécieszre 0.39 kJ mol^{-1} -nek adódott 0.72 kJ mol^{-1} maximális eltéréssel, míg a 9 klórtartalmú vegyület esetén a statisztikai jellemzők rendre 0.41 és 0.58 kJ mol^{-1} voltak. A molekula méretétől független hiba megadható, ha az eltéréseket egyetlen atomra vonatkoztatjuk. A per-atom bázison számított bizonytalanságok a HEAT-345(Q) modell esetén rendre 0.16 , valamint 0.41 kJ mol^{-1} -nek adódtak az első periódusbeli, valamint a klóratomokra vonatkoztatva. A 95%-os konfidencia intervallum közelítése és a képződéshőkhöz tartozó hiba konzervatív becslése érdekében az atomonkénti négyzetes közepes eltérések kétszeresét vettem. Így minden egyes első periódusbeli elemhez a 0.3 , míg minden klóratomhoz a 0.8 kJ mol^{-1} -es hiba tartozik, melyek egy adott molekulára felösszegzünk. Azaz például a HCICO esetén a hiba $0.3 + 0.8 + 0.3 + 0.3 = 1.7 \text{ kJ mol}^{-1}$. Az S_{298}° adatokhoz tartozó hiba szintén egy statisztikai analízis eredménye, ahol a HEAT-345(Q) protokoll $0.6 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ -es négyzetes közepes eltéréssel teljesített. Ebből a konzervatív $1.5 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ -es bizonytalanság származtatható.

Az 1. modell, azaz a szoros- d függvények nélküli HEAT-345+ d (Q) protokoll képződési entalpiái esetén az atomonkénti hiba a 95%-os konfidencia intervallumnak megfelelően 0.4 és 1.5 kJ mol^{-1} -nek adódott az első periódusbeli elemek atomjait, valamint a klóratomokat tartalmazó molekulák esetén. Az így definiált 1.5 kJ mol^{-1} -es hibát kiterjesztettük a kénatomra a HEAT-345+ d (Q) modell esetén, és ennek helyességét a tesztkészlet molekuláin keresztül ellenőriztem. Az entrópiaadatokhoz tartozó hibahatár a HEAT-345(Q) modellnél bevezetett $1.5 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ -es érték volt.

4.4. A számításokhoz használt programok, programcsomagok

4.4.1. Az FPA modell

Az FPA modellben szereplő explicite korrelált számítások a DIRCCR12-OS¹⁹⁷ programmal készültek. A magasabb rendű korrelációs hozzájárulásokat az MRCC,⁵⁹ míg a relativisztikus DKH komponenseket a MOLPRO¹⁹⁸ programokkal számítottuk. A globális PES illesztéséhez használt *ab initio* energiák szintén a MOLPRO csomag eredményei. A variációs magmozgás számítások a

Multimode (MM)¹⁹⁹ programmal készültek. Az összes többi számítás az ACESII-MAB¹⁵⁷ programmal készült.[‡]

Az elektronszerkezeti számítások legnagyobb része a Szegedi Tudományegyetemen, Tasi Gyula számítógépein futottak.

4.4.2. A HEAT modellek

A formaldehid származékainak HF-SCF/aug-cc-pCV6Z számításai a MOLPRO¹⁹⁸ kvantumkémiai programcsomag direkt integrálszámító rutinjának használatával futottak az NIIF Infrastruktúra debreceni szuperszámítógépén. Mindkét HEAT-típusú modell esetén a CCSDT(Q) futásokat az MRCC⁵⁹ programmal végeztem, míg az összes többi elektronszerkezeti számítás a CFOUR²⁰⁰ programcsomaggal készült. A statisztikus termodinamikai számítások a Csontos József által Python nyelven írt szkripttel²⁰¹ történtek, mely a CFOUR harmonikus vagy harmonikus és anharmonikus futásának eredményfájlját használja. A szkript a 181 referenciában szereplő összefüggések szerint számítja a kérdéses mennyiségeket. Az RRHO közelítés korrekcióinak számításához Csontos József programját használtam. A számítások bemeneti fájljainak előállításához, valamint a nyers számítási adatok kinyeréséhez, helyességük ellenőrzéséhez, feldolgozásához és kiértékeléséhez számos saját szkriptet és egyszerűbb rutint használtam.

A számítások döntő része a BME Fizikai Kémiai és Anyagtudományi Tanszékén, a Spektroszkópia Csoport Linux klaszterén futottak.

[‡]Az ACESII-MAB kód fejlesztése leállt, a projekt CFOUR²⁰⁰ néven fut tovább.

5. Eredmények és értékelésük

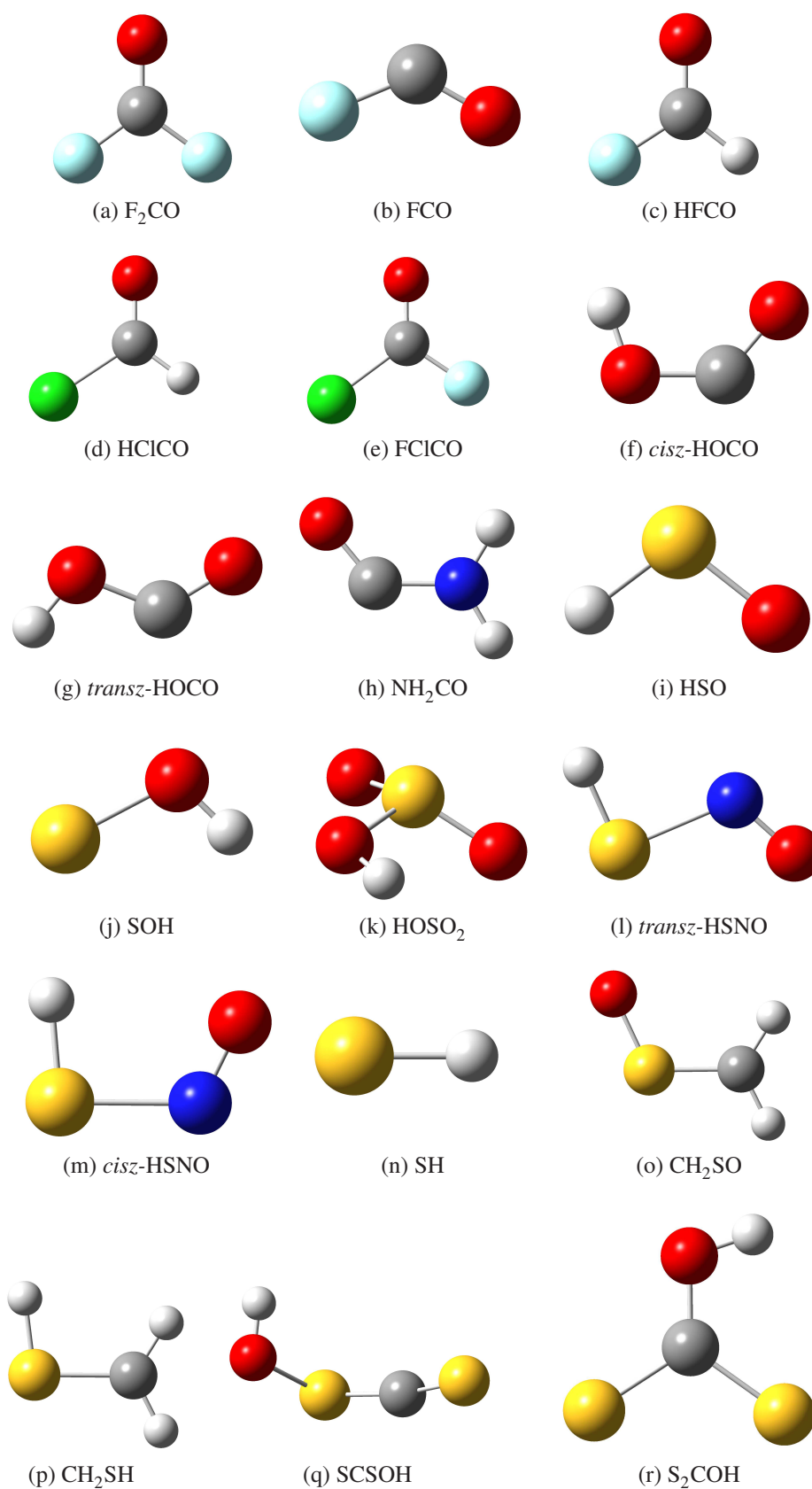
5.1. Egyensúlyi geometria

A teljes energia egyes hozzájárulásainak számításánál a 4. fejezetben, az egyes modellek ismertetésénél leírtak szerint CCSD(T)/cc-pVQZ (HEAT modellek) és CCSD(T)/aug-cc-pCVQZ (FPA modell) szintű egyensúlyi geometriákat használtunk. Az optimalizálás során egyik esetben sem alkalmaztuk a „befagyasztott mag” közelítést, azaz a molekulák összes elektronjának korrelációját figyelembe vettük. A számított geometriai paraméterek, a kötэшosszak, kötэшszögek, valamint a torziós szögek értékeit a Függelék F. 1. táblázatában láthatjuk, míg az 5.1. ábra grafikusan mutatja be a molekulák szerkezetét.

Egy korábbi tanulmány¹⁶⁴ szerint – melyet azóta több munka,^{17,177,202} és a HEAT modellek^{51–53} is alátámasztottak – a CCSD(T)/cc-pVQZ elméleti szint alkalmazása a geometriai optimalizálásokban elegendően pontos a termokémiai adatok számításához: a kötéstávolságokat ugyanis $< 0.003 \text{ Å}$, a kötэшszögeket pedig $< 0.5^\circ$ pontossággal adja vissza.

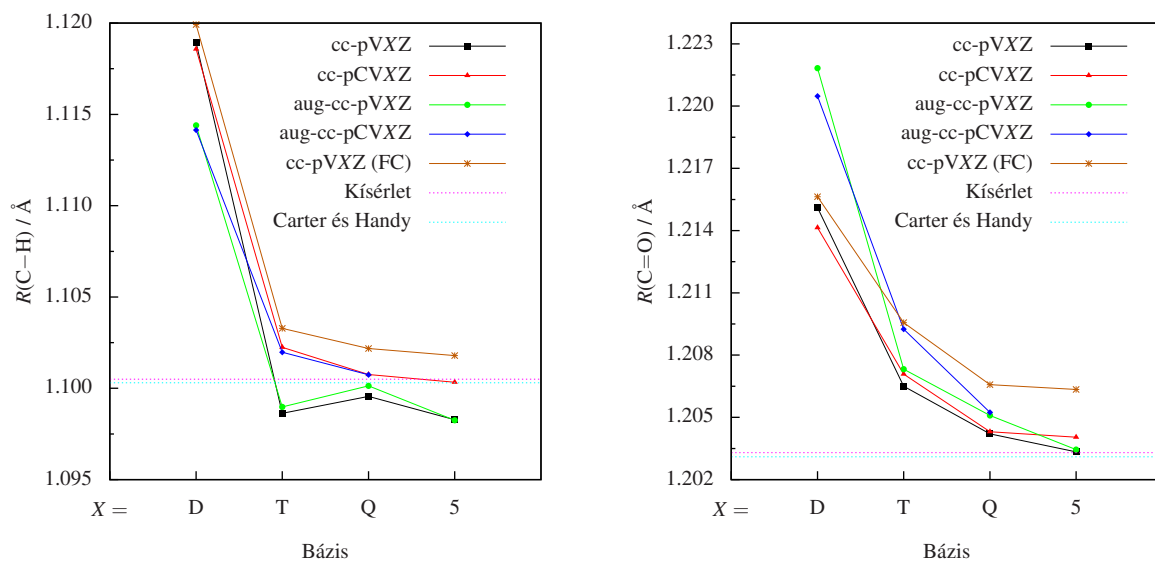
A CCSD(T) elméleti szinten számított szerkezetek pontosságának szemléltetése, illetve annak ellenőrzése érdekében szukcesszív optimalizálásokat végeztem a formaldehid molekulára. A számításokat a szisztematikusan növekedő Dunning-féle bázisokkal végeztem, a cc-pVDZ készlettel kezdve az aug-cc-pCV5Z-ig. Az eredményeket bemutató 5.2. ábrán, valamint az optimált geometriai paramétereket listázó F. 2. táblázatban egyaránt jól látható, hogy a C–H és C=O kötéstávolságok alig változnak a cc-pVQZ-nél nagyobb bázisok alkalmazása esetén. A készletek diffúz függvénnel történő kiegészítése, valamint a törzselektronok korrelációjának a bázisfüggvényekben való kezelése [(aug-)cc-pCVXZ] az X kardinális szám növelésével veszít jelentőségéből. A bázisfüggvények számának növelésénél sokkal jelentősebb hatással bír a törzs- és vegyértékelektronok szétválasztása a korrelációs számításokban. Az előbbiek befagyasztásával a cc-pVXZ ($X = D, T, Q, 5$) bázisokkal végzett CCSD(T) optimalizálások határozottan pontatlanabb geometriákat eredményeztek, mint az összes elektron korrelációját kezelő számítások. Mindazonáltal érdemes megjegyezni, hogy egy adott kardinális számnál a H–C=O kötэшszög kevésbé érzékeny a bázisra, mint a két kötéstávolság (5.2c. ábra). Itt a diffúz függvények hatása ugyan intenzívebb, de ez gyakorlatilag nem függ a bázis kardinális számától.

A különböző bázisokkal optimalizált egyensúlyi geometriák további vizsgálata céljából CCSD(T)/aug-cc-pCVQZ abszolút energiákat számítottam a különböző szinteken előálló szerke-

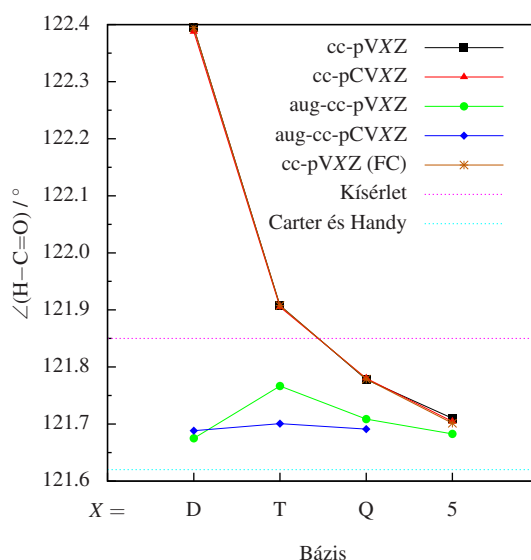


5.1. ábra

A dolgozatban vizsgált gyökök és molekulák egyensúlyi geometriája. A CCSD(T)/cc-pVQZ szinten optimalizált szerkezeti paramétereket lásd az F. 1. táblázatban



(a) A C–H kötéshossz változása a bázis függvényében (b) A C=O kötéshossz változása a bázis függvényében

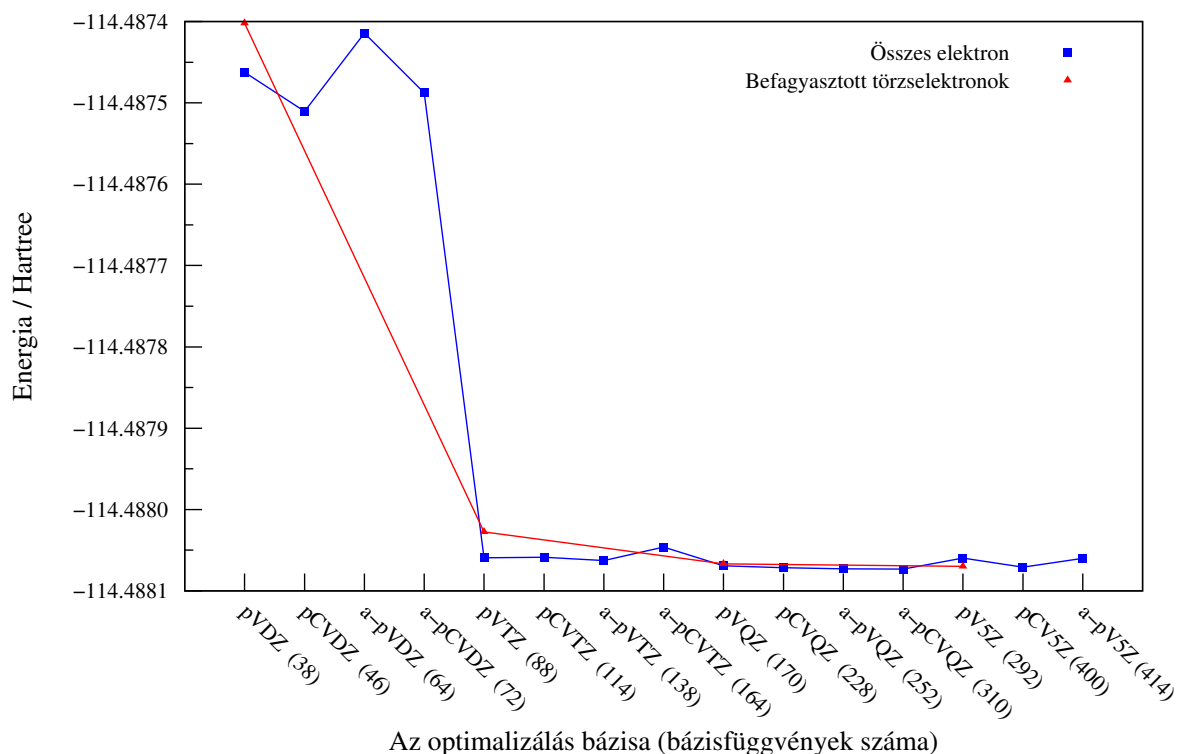


(c) A H–C=O kötésszög változása a bázis függvényében

5.2. ábra

A formaldehid különböző bázisokkal számított egyensúlyi geometriája. A kísérleti adatok a 203. referenciából származnak.

zeteken. Az 5.3. ábrán jól látható, hogy a CCSD(T)/cc-pVTZ szint felett meghatározott geometriai paraméterek esetén az energia gyakorlatilag nem változik, ami alapján azt mondhatjuk, hogy a szerkezeti jellemzők már ezen a szinten elérik konvergenciájukat. Ez azt jelenti, hogy a bázis növelésével a kötéshosszak néhány ezred Å-ös, valamint a kötésszögek néhány század fokok változása az abszolút elektronenergiát már nem befolyásolja. Az ilyen kis mértékű eltérések csupán a rezgési frekvenciák, illetve az ezekből származtatott zérus ponti energiák és az állapotösszegek rezgési hozzájárulásának számítási pontosságában játszhatnak szerepet.



5.3. ábra

A CCSD(T)/aug-cc-pCVQZ energia változása a különböző bázisokkal optimalizált szerkezetek függvényében

A jelen munkában referenciaként használt CCSD(T)/cc-pVQZ és aug-cc-pCVQZ szintű geometriákat összevetve a rendelkezésre álló kísérleti paraméterekkel kiváló egyezést tapasztalhatunk (5.1. táblázat).

5.1. táblázat

A formaldehid molekula jelen munkában számított, valamint néhány válogatott irodalmi szerkezeti paraméterei

Referencia	$R(\text{C-H}) / \text{\AA}$	$R(\text{C=O}) / \text{\AA}$	$\angle(\text{H-C=O}) / ^\circ$	Megjegyzés
Jelen munka	1.09956	1.20421	121.78	cc-pVQZ
Jelen munka	1.10013	1.20509	121.71	aug-cc-pCVQZ
Yamada <i>et al.</i> ²⁰⁴	1.099	1.203	121.75	kísérlet
Duncan ²⁰³	1.1005	1.2033	121.85	kísérlet
Carter és Handy ²⁰⁵	1.1003	1.2031	121.62	illesztés

A formaldehid esetén mindkét bázissal meghatározott szerkezet jól reprodukálja egyrészt a Duncan-féle,²⁰³ másrészt a szintén gyakran hivatkozott Yamada és társai²⁰⁴ által mért eredményeket. Az 5.2. ábrán a Duncan-féle kísérleti geometria mellett a Carter és Handy által számított²⁰⁵ paramétereket is feltüntettem. A szerzők a molekula szerkezetét és kvadratikus erőterét illesztették

a H_2CO és a D_2CO kísérleti rezgési-forgási adataira. Eredményeik szintén jó összhangban vannak az itt közöltekkel. Közleményük (205 referencia) 1. táblázatában számos alacsonyabb szinten optimalizált szerkezeti paraméter található.

A 4.1.3 fejezetben bemutatott $\text{HEAT-345}+d(Q)$ modell kidolgozásánál külön vizsgáltuk a szoros- d függvények hatását a kéntartalmú rendszerek geometriai paramétereire (3. modell). A tesztkészlet CCSD(T)/cc-pVQZ és $\text{CCSD(T)/cc-pV(Q}+d\text{)Z}$ szinten számított egyensúlyi szerkezeti a Függelék F. 3. táblázatában láthatók. A szoros- d függvények a geometriát csak igen kis mértékben módosítják, így ezek használata az optimalizálás során nem indokolt. Mindezt alátámasztja az 5.19. táblázat, valamint az 5.5. ábra is. A két különböző geometrián, ugyanazon protokoll szerint számított entalpiaértékek alig, mindössze $0.1\text{--}0.2\text{ kJ mol}^{-1}$ -gyel térnek el egymástól. Továbbá ha számított geometriáinkat összevetjük az NIST-JANAF táblázat¹⁹ kísérleti adataival (F. 4. táblázat), láthatjuk, hogy mindkét bázis esetén kötéshosszaink mindössze néhány ezred Å-mel, kötőszögek pedig néhány tized fokkal térnek el az irodalmiaktól. Mindenképpen említést érdemel Martin 1998-as munkája,²⁰⁶ melyben a szerző az SO_2 molekula geometriáján, atomizációs energiáján és anharmonikus erőterén keresztül tanulmányozza a nagy exponensű d - és f -típusú függvények hatását. Konklúziója szerint a kénatom bázisához adott kiegészítő szoros- d (és $-f$) függvények főleg a HF-SCF számítások helyes konvergenciájának biztosításában játszanak szerepet, hatásuk túlnyomó része a számított atomizációs energiára ezen a szinten manifesztálódik. Mindezek alapján kijelenthetjük, hogy a CCSD(T)/cc-pVQZ szintű szerkezetek kielégítő pontosságúak a kéntartalmú szpecészek termokémiai számításaihoz.

5.1.1. Konformációs analízis

A CH_2SO , HSNO , HOSO_2 , CH_2SH , S_2COH és SCSOH molekulák konformációs analíziseinek eredményeit az 5.4. ábra mutatja be. A rotációs gátak, valamint az RRHO közelítéshez számított korrekciók az 5.2. táblázatban olvashatók. A hat molekulára számított anharmonicitási konstansok szimmetrikus mátrixai a Függelék F. 5.-F. 10. táblázataiban láthatók.

A CH_2SO esetében mindössze egyetlen minimum létezik. A C–S kötés menti rotáció szobahőmérsékleten a 21800 cm^{-1} -es gátmagassággal egyértelműen tiltott, így az RRHO közelítés megbízhatóan alkalmazható.

A HSNO *transz* konformere 3.3 kJ mol^{-1} -gyel stabilabbnak bizonyult a *cisz* konformernél. A torziós gátmagasság 3000 cm^{-1} , és a torziós mozgáshoz tartozó rezgési frekvencia körülbelül 400 cm^{-1} . A megfelelő konformerek a harmonikus-oszcillátor közelítésen belül kielégítő pontossággal kezelhetők, mivel *i*) a potenciálgörbe a minimumok környékén egyszerű négyzetes függvényekkel közelíthető és *ii*) a hetedik gerjesztett rezgési állapot 298 K -en nem elérhető.

A HOSO_2 gyöknek az S–O kötés menti rotáció szerint két megkülönböztethető minimuma létezik, melyek egymással fedésbe nem hozható tárgy-tükörképi viszonyban állnak. A forgatás irányától függően a minimumokat 1267 és 1423 cm^{-1} -es gát választja el egymástól. Mivel a torziós

mozgáshoz tartozó 301 cm^{-1} -es frekvencia összemérhető a gátmagasságokkal, a mozgást az egydimenziós gátolt-rotátor modellel kezeltük és a megfelelő mennyiségeket az 5.2. táblázat adatai szerint korrigáltuk.

5.2. táblázat

A kisfrekvenciájú mozgások kezelése: rotációs gátak, valamint az RRHO közelítéssel kapott ZPE, hőmérsékleti korrekció és entrópia 4.2.2 fejezetben leírtak szerinti korrekciója.^a

molekula	kezelés ^b	$\tilde{\nu}$ ^c	gát ^d	ΔZPE^e	$\Delta(H_{298}^\circ - H_0^\circ)^e$	$\Delta S_{298}^\circ^e$
CH ₂ SO	rezgés	390.0	21782			
HSNO	rezgés	319.8	3001			
HOSO ₂	gátolt rot.	301.0	1267, 1423	-0.3	0.2	6.7
CH ₂ SH	gátolt rot.	93.6	2140	-0.2	0.1	2.4
S ₂ COH	rezgés	567.4	3253			
SCSOH	gátolt rot.	216.5	346, 976	-0.1	0.2	7.6

^a A hullámszámok ($\tilde{\nu}$) és gátmagasságok cm^{-1} , a ZPE és termikus korrekció adatok kJ mol^{-1} , míg az entrópiák $\text{JK}^{-1}\text{ mol}^{-1}$ egységekben szerepelnek.

^b A „rezgés” és „gátolt rot.” jelölések a kérdéses kisfrekvenciájú mozgás kezelésére utalnak. Előbbi harmonikus-oszcillátor, utóbbi gátolt-rotátor kezelést jelent.

^c A kisfrekvenciájú mozgáshoz tartozó hullámszám.

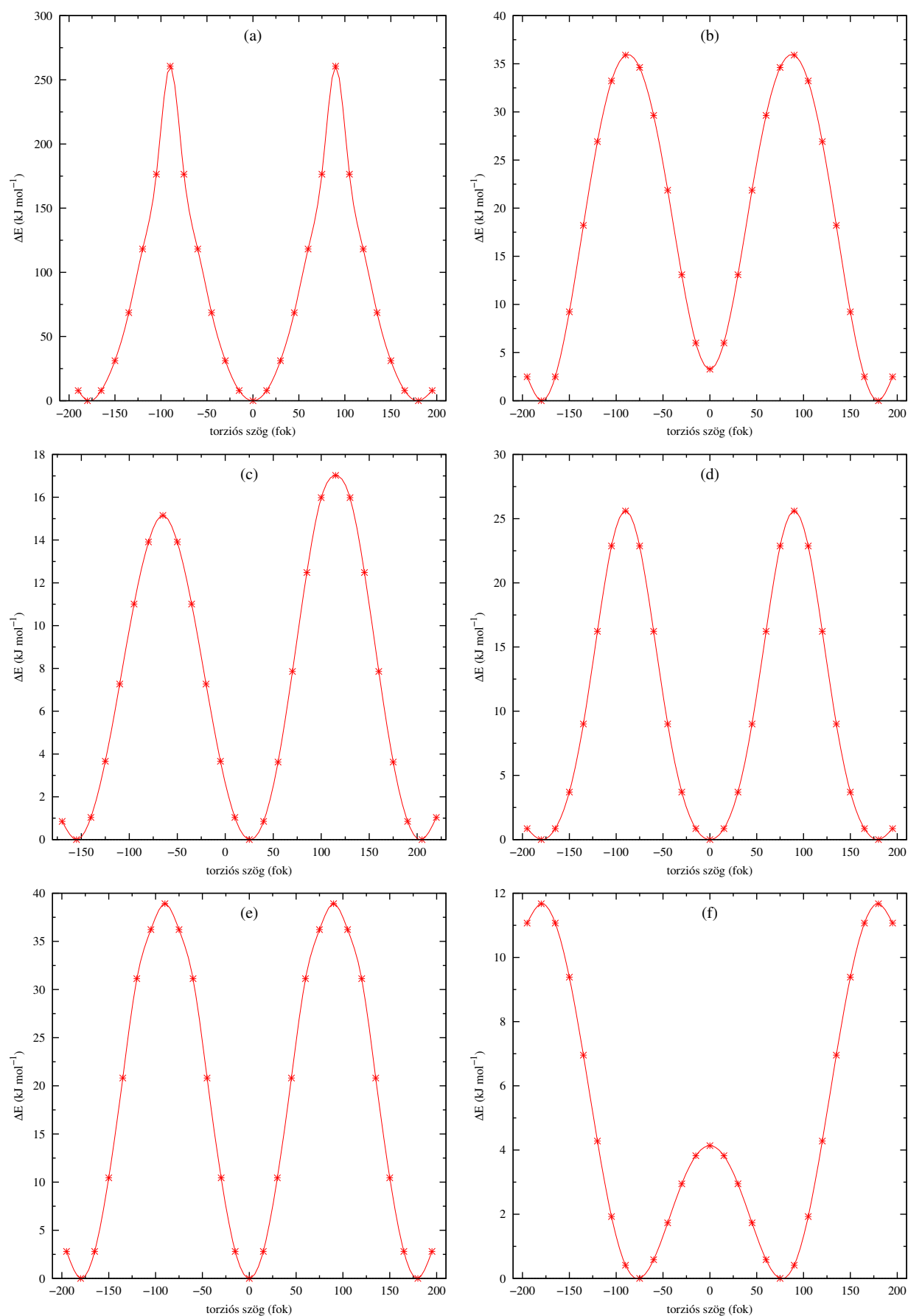
^d A kisfrekvenciájú mozgáshoz tartozó gátmagasság.

^e A harmonikus-oszcillátor és a gátolt-rotátor kezelés eredményei közötti különbség.

A CH₂SH gyök két nem megkülönböztethető, planáris szerkezetű minimummal rendelkezik, melyeket egy 2140 cm^{-1} -es gát választ el egymástól, és egy 94 cm^{-1} -es alacsonyfrekvenciájú rezgés asszignálható a kérdéses torzióhoz. A gát ugyan elegendően magas ahhoz, hogy a rotáció szobahőmérsékleten tiltott legyen, a potenciálgörbék alakja nem írható le megfelelő pontossággal a harmonikus közelítésen belül, melyre az anharmonicitási mátrix nagy konstansai egyértelműen utalnak. Az egydimenziós Schrödinger-egyenlet megoldásából származó korrekciók az 5.2. táblázatban láthatók.

Hasonlóan a CH₂SH-hoz szintén két egymással ekvivalens planáris minimum létezik az S₂COH gyökhöz, melyek a C–O kötés menti rotációból állíthatók elő. A rotációs gát, 3250 cm^{-1} , elegendően magas ahhoz, hogy a mozgás szobahőmérsékleten tiltott legyen. Továbbá az anharmonicitási konstansok nem indokolják a speciális kezelést, így a harmonikus-oszcillátor modell használata elegendőnek tekinthető.

Az SCSOH PES-én két, egymással tárgy-tükörképi viszonyban álló minimum található, melyek a CS–OH torziós szög körüli rotáció szerint állnak elő. A forgatás irányától függően a két lokális minimumot egy 346 és egy 976 cm^{-1} magasságú gát választja el, és a torzióhoz tartozó frekvencia 216 cm^{-1} , ami indokolja a gátolt-rotátor modell alkalmazásának szükségességét.



5.4. ábra

CCSD(T)/cc-pVTZ szinten számított potenciális energia görbék
 (a) CH₂SO, (b) HSNO, (c) HOSO₂, (d) CH₂SH, (e) S₂COH, (f) SCSOH

5.2. Rezgési frekvenciák és a zéruspont rezgési energia

5.2.1. FPA modell

A formaldehid teljes anharmonikus zéruspontri energiája a CCSD(T)/aug-cc-pCVTZ szintű harmonikus, valamint a variációs magmozgásokból számított anharmonikus tagok összege szerint áll elő: $69.94 + (-0.73) = 69.21 \text{ kJ mol}^{-1}$. Az eredmény jó összhangban van a korábban meghatározott $69.13 \text{ kJ mol}^{-1}$ -es értékkel,²⁰⁷ melyet a 208 referenciában közölt PES alapján számított Bramley és Carrington. Mivel a formaldehid fundamentális rezgési frekvenciáinak reprodukciója valamivel jobb a 208 referencia PES-ének használatával, mint a CCSD(T) szinten számított eredményekkel, ezért a képződési entalpia számításához a $69.13 \text{ kJ mol}^{-1}$ -es értéket vettük alapul. A teljes ZPE hozzájárulás a $\Delta_f H_0^\circ(\text{H}_2\text{CO})$ számításának bázisául szolgáló $\text{H}_2 + \text{CO} = \text{H}_2\text{CO}$ reakció esetén $+30.12 \text{ kJ mol}^{-1}$, míg ugyanez a $\text{C} + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{CO}$ reakciót alapul véve $+13.64 \text{ kJ mol}^{-1}$, melyek a H_2 , CO és H_2O a 4.1.1. fejezetben leírt irodalmi ZPE adatainak felhasználásával számíthatók. Nyilvánvalóan, az atomizációs reakció esetén kizárólag a formaldehid ZPE-jével kell számolnunk. A ZPE adatok bizonytalansága várhatóan nem nagyobb 0.10 kJ mol^{-1} -nél.

5.2.2. HEAT modellek

A harmonikus rezgési frekvenciák mindkét HEAT modell esetén CCSD(T)/cc-pVQZ számítások eredményeiből származnak. A zéruspont rezgési energiatagok, ΔE_{ZPE} , a hőmérsékleti korrekciók a harmonikus-oszcillátor közelítésen belül, az entrópiák, valamint az RRHO közelítés korrekcióinak fenti eredményei egyaránt ezeken az adatokon alapulnak. A megfelelő mennyiségek számításához nem használtunk kísérleti, illetve más számítási eredményekből származó értékeket, azaz a referenciaként szereplő elemek, H_2 , O_2 , F_2 , Cl_2 és N_2 , harmonikus rezgési frekvenciái is a jelen munka eredményei. Az anharmonikus korrekciók hozzájárulásainak kezelése a két modell esetén egymástól eltérő szinteken történt a 4.1.2. és a 4.1.3. fejezetekben leírtaknak megfelelően. A zéruspont rezgési energiák harmonikus és anharmonikus hozzájárulását a végső képződési entalpiákhoz az 5.3. táblázatban tüntettem fel. Látható, hogy a harmonikus hozzájárulások viszonylag nagy értékei mellett az anharmonikus tagok általában jóval kisebbek, egyes esetekben elhanyagolásuk mindössze 0.10 kJ mol^{-1} -es hibát jelentene. Általánosan azonban a jellemzően 0.5 kJ mol^{-1} -nél nagyobb anharmonikus korrekciók számítása szükséges a szub-kJ mol⁻¹-es pontossághoz.

5.3. táblázat

A zéruspont rezgési energia harmonikus és anharmonikus hozzájárulása a végső $\Delta_f H_0^\circ$ adatokhoz kJ mol^{-1} egységekben.

HEAT-345(Q)			HEAT-345+d(Q)		
Molekula	ΔE_{ZPE}		Molekula	ΔE_{ZPE}	
	harm ^a	anh ^b		harm ^a	anh ^{b,c}
F ₂ CO	27.15	-0.12	HSO	9.44	-0.19
CFCIO	23.27	-0.11	HOS	17.02	-0.37
FCO	14.18	-0.10	HOSO ₂	31.59	-0.54
HFCO	34.45	-0.41	<i>transz</i> -HSNO	14.20	-0.23
CHCIO	30.83	-0.34	<i>cisz</i> -HSNO	13.62	-0.20
<i>cisz</i> -HOCO	31.92	-0.63	SH	2.92	0.01
<i>transz</i> -HOCO	32.74	-0.60	CH ₂ SO	45.09	-0.68
NH ₂ CO	48.45	-0.13	CH ₂ SH	43.19	3.25
			SCSOH	33.75	-0.60
			S ₂ COH	40.27	-0.64

^a A ZPE harmonikus hozzájárulása. ^b A ZPE anharmonikus hozzájárulása.

^c CCSD(T)/cc-pVTZ szintű eredmények.

5.3. Nemrelativisztikus energia a CCSD(T) elméleti szintig

A rendszer nemrelativisztikus hozzájárulását a végső termokémiai paraméterekhez a HF-SCF és a CCSD(T) korrelációs energiatagok összege szerint definiáltam. Bár szigorú értelemben véve a magasabb rendű korrelációs járulékok, valamint a DBOC is ide tartoznak, előbbieik fontossága miatt mégis külön fejezetekben kerülnek bemutatásra. A számított eredményeket az 5.4-5.8. táblázatok mutatják be, melyekben a kérdéses hozzájárulások a modellnek megfelelő reakcióséma szerint számítva, kJ mol^{-1} egységekben szerepelnek. A két HEAT modell esetében a HF-SCF járulék tartalmazza a szén- és kénatomok képződési entalpiáját, a további hozzájárulások számításakor ezeket a paramétereket már nem kell szerepeltetnünk. Továbbá ezekben a táblázatokban szereplő értékek a kJ mol^{-1} egységben vett hozzájárulások a végleges, 0 K-en érvényes képződési entalpiákhoz. Ezzel szemben az FPA-hoz tartozó táblázatok az ezekben feltüntetett 3 reakciósémát jellemző energiaváltozásokat mutatják be.

A HEAT-345(Q), valamint a HEAT-345+d(Q) modelleknél külön foglalkozok a HF-SCF járulék konvergenciájával. Ennek érdekében összehasonlítom a (T,Q,5), valamint a HEAT-345(Q) esetében a (Q,5,6) bázisokon alapuló extrapolált eredményeket, ahol a munkám során alkalmazott mindkét extrapolációs formulát figyelembe veszem. Az egyes extrapolációk végeredményekre

gyakorolt hatását is vizsgálom. Ahogyan az Elméleti összefoglalóban is említettem, a formaldehid származékainak hatszoros- ζ bázissal számított eredményei, továbbá a HEAT modellek 4.1 formula szerinti extrapolált HF-SCF járulékaik összehasonlítását szolgálnak, a végső paraméterek származtatása az eredeti protokoll szerint történt.

5.3.1. FPA modell

Az FPA modell szerint számított HF-SCF és CCSD(T) hozzájárulások három reakcióséma alapján számított értékei 5.4. táblázatban olvashatók. Az adatok tulajdonképpen a megfelelő reakciót kísérő nemrelativisztikus energiaváltozásnak felelnek meg, a 4.2. fejezetben leírtaknak megfelelően. Látható, hogy a korrelációs járulék az első reakció esetén érte el a legnagyobb mértékű konvergenciát. Itt a HF-SCF és a CCSD(T) járulék az aug-cc-pCV6Z bázissal gyakorlatilag teljesen konvergálnak tekinthető, az extrapoláció ezeknél a járulékoknál nem feltétlenül szükséges.

Az 5- és 6- ζ bázissal számított CCSD járulékok közötti különbség szintén az első reakciónál a legkisebb, mindössze 0.11 kJ mol^{-1} , míg a $\text{H}_2\text{O} + \text{C}$, valamint az atomizációs reakció szerint számított eredmények esetén ez több, mint 1.00 kJ mol^{-1} . A két utóbbi séma CCSD(T) eredményei sem tekinthetők teljesen konvergálnak, bár ezek közül a második reakcióra kapott eredmények kielégítőbbek. A HF-SCF tag mindhárom reakciónál eléri a megfelelő konvergenciát.

5.4. táblázat

A formaldehid nemrelativisztikus *focal-point* táblázata. Az értékek kJ mol^{-1} egységben szerepelnek.

Bázis	HF	CCSD	CCSD(T)
<i>$\text{H}_2 + \text{CO} = \text{H}_2\text{CO}$</i>			
aug-cc-pCVDZ	-4.88	-13.51	0.97
aug-cc-pCVTZ	1.48	-23.42	0.49
aug-cc-pCVQZ	2.69	-25.46	0.35
aug-cc-pCV5Z	2.76	-25.67	0.35
aug-cc-pCV6Z	2.77	-25.78	0.35
∞	2.77	-25.92	0.35
<i>Explicite korrelált</i>			
aug-cc-pCV5Z	2.76	-25.79	0.34
aug-cc-pCV6Z	2.77	-25.87	0.35
R-12 bázis	2.77	-25.70	0.39
<i>$\text{H}_2\text{O} + \text{C} = \text{H}_2\text{CO}$</i>			
aug-cc-pCVDZ	-410.66	-119.52	-14.94
aug-cc-pCVTZ	-424.74	-135.50	-17.87
aug-cc-pCVQZ	-425.78	-142.36	-18.61
Folytatás a következő oldalon...			

5.4. táblázat – Folytatás az előző oldalról

Bázis	HF	CCSD	CCSD(T)
aug-cc-pCV5Z	-425.79	-144.89	-18.86
aug-cc-pCV6Z	-425.78	-146.06	-18.95
∞	-425.77	-147.66	-19.08
<i>Explicite korrelált</i>			
aug-cc-pCV5Z	-425.79	-147.56	-18.76
aug-cc-pCV6Z	-425.78	-147.54	-18.89
R-12 bázis	-425.83	-147.57	-18.83
$2H + O + C = H_2CO$			
aug-cc-pCVDZ	-1057.28	-383.30	-24.21
aug-cc-pCVTZ	-1075.96	-426.46	-31.97
aug-cc-pCVQZ	-1078.07	-444.01	-33.43
aug-cc-pCV5Z	-1078.05	-449.66	-33.90
aug-cc-pCV6Z	-1078.05	-452.00	-34.08
∞	-1078.05	-455.21	-34.31
<i>Explicite korrelált</i>			
aug-cc-pCV5Z	-1078.05	-455.04	-33.74
aug-cc-pCV6Z	-1078.05	-455.02	-33.98
R-12 bázis	-1078.00	-455.15	-33.75

Az első reakció explicite korrelált számítási eredményei kiváló egyezést mutatnak a tradicionális módszerek extrapolált és nem extrapolált értékeivel. Megjegyzésre méltó, hogy sokkal kisebb számítási igény mellett az 5- ζ bázissal CCSD-F12 és CCSD(T)-F12 szinteken végzett számítások hasonló pontosságot eredményeznek, mint a tradicionális 6- ζ CCSD és CCSD(T) szintek. A második és harmadik reakciókra azonban ez nem igaz, a 6- ζ CCSD és CCSD-F12 eredmények közötti különbségek rendre 1.48 és 3.02 kJ mol⁻¹-nek adódtak. Azonban a tradicionális módszerek esetén alkalmazott extrapoláció drasztikusan csillapítja a különbségeket 0.12 és 0.19 kJ mol⁻¹-re csökkentve azokat. Mindent összegezve, ahogyan az várható, az első reakció szolgáltatja a legpontosabb nemrelativisztikus hozzájárulásokat, míg a tradicionális módszerek nem megfelelő konvergenciája, valamint az explicite korrelált megfelelőiktől való komoly eltérésük miatt a második és harmadik reakció használata a képződési entalpia számításához nem ajánlott. A nemrelativisztikus tagokhoz tartozó bizonytalanságról a magasabb rendű korrekciók bemutatásánál lesz szó.

5.3.2. HEAT modellek

A T, Q, 5 és 6 kardinális számú bázisokkal, az elemi képződési reakció szerint számított HF-SCF járulékokat az 5.5. táblázat összegzi. A három- és kétpontos extrapolációs formulákkal kapott

eredmények az 5.6. táblázatban láthatók.

A szisztematikusan növekvő kardinális számokkal, a négyszeres- ζ bázistól kezdődően egyértelmű a HF-SCF tag monoton konvergenciája. Ez különösen jól megfigyelhető a HEAT-345(Q) modellnél, ahol elérhetőek voltak a hatszoros- ζ eredmények is, melyek 5- ζ eredményektől való eltérése minden esetben csupán néhány század kJ mol^{-1} . Ugyanakkor látható, hogy a háromszoros- ζ eredmények minden molekulánál meglepően távol vannak a konvergált (extrapolált) értékektől, a különbség akár közel 2 kJ mol^{-1} is lehet. A háromszoros- ζ szint a HSNO kivételével mindenhol kicsit túlbecsüli az E_{HF} tagot.

Az extrapolált eredmények tekintetében nyilvánvaló, hogy azok az értékek, amelyek a háromszoros- ζ adatokat is felhasználják, valamivel túlbecsülik a járulékot, bár a Feller-féle (T,Q,5)- és (Q,5,6)-alapú számok közötti különbségek jóval kisebbek, mint az extrapoláció nélküli esetben tapasztalhatók. A 6- ζ eredmények néhány század kJ mol^{-1} -en belül azonosak mind a Feller-féle (Q,5,6)-, mind a Martin-féle (5,6)-alapú tagokkal, továbbá a két formula közötti különbségek szintén elhanyagolható mértékűek. A (Q,5) számításokon alapuló Martin-extrapolációk kiváló egyezést mutatnak az (5,6)-alapúakkal, ami egyértelműen jelzi, hogy ideálisan az előbbi szint alkalmazása tekinthető elégségesnek az itt tanulmányozott szpecíeszek esetén.

5.5. táblázat

A HEAT modellek HF-SCF tagjának hozzájárulása a végső képződési entalpiához kJ mol^{-1} egységben.

Molekula	Bázis ^a			
	<i>T</i>	<i>Q</i>	5	6
F ₂ CO	-485.78	-487.89	-487.60	-487.55
CFCIO	-241.79	-243.51	-243.14	-243.09
FCO	-47.90	-49.78	-49.73	-49.71
HFCO	-236.03	-237.25	-237.02	-236.99
CHCIO	3.57	2.82	3.10	3.14
<i>cisz</i> -HOCO	-3.21	-3.95	-3.82	-3.79
<i>transz</i> -HOCO	-5.38	-6.23	-6.10	-6.07
NH ₂ CO	126.78	125.62	125.75	125.76
HSO	107.36	105.54	104.67	
HOS	99.29	98.51	98.20	
HOSO ₂	-127.90	-133.57	-136.38	
<i>transz</i> -HSNO	328.63	328.74	328.83	
<i>cisz</i> -HSNO	330.96	331.08	331.16	
SH	197.01	196.76	196.69	
CH ₂ SO	329.11	325.23	323.72	
Folytatás a következő oldalon...				

5.5. táblázat – Folytatás az előző oldalról

Molekula	Bázis ^a			
	<i>T</i>	<i>Q</i>	5	6
CH ₂ SH	380.92	378.90	378.44	
SCSOH	586.31	582.20	581.27	
S ₂ COH	471.59	468.59	468.26	

^a A formaldehid származékai esetében az aug-cc-pCVXZ, míg a kéntartalmú molekuláknál az aug-cc-pVX+dZ báziskészletekkel számított eredményeket listáztam.

5.6. táblázat

Extrapolált HEAT HF-SCF energijárulékok a végső képződési entalpiához kJ mol⁻¹ egységben.

Molekula	Extrapoláció ^a				
	Feller <i>TQ5</i>	Feller <i>Q56</i>	Martin <i>TQ</i>	Martin <i>Q5</i>	Martin <i>56</i>
F ₂ CO	-487.06	-487.54	-488.06	-487.57	-487.64
CFCIO	-242.58	-243.05	-243.66	-243.11	-243.08
FCO	-49.45	-49.70	-49.94	-49.73	-49.71
HFCO	-236.67	-236.98	-237.35	-237.00	-236.98
CHClO	3.35	3.16	2.76	3.12	3.14
<i>cisz</i> -HOCO	-3.67	-3.79	-4.01	-3.81	-3.79
<i>transz</i> -HOCO	-5.94	-6.06	-6.30	-6.09	-6.07
NH ₂ CO	125.95	125.77	125.52	125.76	125.77
HSO	104.30		105.39	104.60	
HOS	98.12		98.45	98.18	
HOSO ₂	-137.83		-134.04	-136.61	
<i>transz</i> -HSNO	328.93		328.75	328.84	
<i>cisz</i> -HSNO	331.25		331.09	331.16	
SH	196.69		196.74	196.68	
CH ₂ SO	323.09		324.91	323.59	
CH ₂ SH	378.36		378.73	378.40	
SCSOH	581.07		581.86	581.19	
S ₂ COH	468.34		468.34	468.23	

^a Az extrapolációs formulák esetében „Feller XYZ” jelöli a Feller-féle háromparaméteres extrapolációt, ahol XYZ az X, Y, Z kardinális számú bázissal számított HF -SCF energiát jelenti. A „Martin XY” jelölés az X, Y bázisokkal történő extrapolációt jelenti a Martin-féle kétpontos formula szerint.

A különböző bázisokon és formulákon alapuló extrapolált HF-SCF tagok végeredményekre

gyakorolt hatását szintén vizsgáltam, ezt az 5.7. táblázat mutatja be. Látható, hogy a legtöbb molekulára az egyes módszerek közötti eltérés akár több tized kJ mol^{-1} is lehet, sőt a HOSO_2 esetén a 3- ζ bázison alapuló Feller- és Martin-féle módszerek közel 4 kJ mol^{-1} -es különbséget mutatnak. Mindazonáltal a Feller-féle (T,Q,5)-alapú eredmények meglepően jól egyeznek a Martin-féle (Q,5)-alapúakkal, a különbség csak a HOSO_2 esetén haladja meg a 0.5 kJ mol^{-1} -t. Mivel a Feller-féle (T,Q,5) extrapoláció alkalmazása mellett végzett statisztikai analízisből származó hibahatárok az általam célként kitűzött pontosság eléréséhez megfelelnek, így a végeredményeket ezen a módszeren alapuló HF-SCF tagok felhasználásával számítottam. Így az eredeti HEAT protokoll filozófiája szerinti végeredmények állíthatók elő.

5.7. táblázat

A végső $\Delta_f H_{298}^\circ$ értékek változása a HF-SCF energiák különböző extrapolációjának hatására kJ mol^{-1} egységben a HEAT modellekre.

Molekula	Extrapoláció ^a				
	Feller <i>TQ5</i> ^b	Feller <i>Q56</i>	Martin <i>TQ</i>	Martin <i>Q5</i>	Martin <i>56</i>
F_2CO	-603.37	-603.85	-604.38	-603.89	-603.95
CFCIO	-408.35	-408.81	-409.42	-408.88	-408.85
FCO	-177.24	-177.49	-177.73	-177.52	-177.50
HFCO	-378.77	-379.08	-379.45	-379.11	-379.09
CHClO	-180.82	-181.01	-181.41	-181.05	-181.03
<i>cisz</i> -HOCO	-174.63	-174.75	-174.97	-174.77	-174.75
<i>transz</i> -HOCO	-181.32	-181.45	-181.68	-181.47	-181.45
NH_2CO	-7.21	-7.40	-7.64	-7.40	-7.40
HSO	-19.59		-18.51	-19.29	
HOS	-2.36		-2.02	-2.30	
HOSO_2	-367.53		-363.74	-366.32	
<i>transz</i> -HSNO	112.35		112.17	112.25	
<i>cisz</i> -HSNO	115.81		115.65	115.72	
SH	142.82		142.87	142.81	
CH_2SO	-28.31		-26.49	-27.80	
CH_2SH	165.29		165.83	165.50	
SCSOH	111.42		112.22	111.54	
S_2COH	20.14		20.14	20.03	

^a A HF-SCF tag extrapolációját jelenti. A jelölések feloldása az 5.6. táblázat lábjegyzetében olvasható.

^b A HEAT-345(Q) és a HEAT-345+d(Q) modellel kapott végeredmények.

A CCSD(T) járulékok numerikus eredményeit az 5.8. és 5.9. táblázatokban listáztam, ahol

utóbbi a HEAT-345+d(Q) modellben számított $\Delta E_{\text{törzs}}$ tagokat tartalmazza.

5.8. táblázat

A CCSD(T) hozzájárulás a végső képződési entalpiához kJ mol^{-1} egységben.

HEAT-345(Q)				HEAT-345+d(Q)			
Molekula	Bázis ^a			Molekula	Bázis ^a		
	Q	5	∞		Q	5	∞
F ₂ CO	-139.26	-144.46	-149.91	HSO	-127.47	-130.99	-134.69
CFCIO	-185.48	-189.67	-194.06	HOS	-114.03	-116.61	-119.33
FCO	-136.73	-140.62	-144.71	HOSO ₂	-251.26	-259.13	-267.39
HFCO	-171.47	-175.83	-180.39	<i>transz</i> -HSNO	-223.35	-226.06	-228.90
CHCIO	-210.40	-213.80	-217.37	<i>cisz</i> -HSNO	-221.78	-224.57	-227.49
<i>cisz</i> -HOCO	-196.32	-200.79	-205.49	SH	-54.20	-55.36	-56.57
<i>transz</i> -HOCO	-201.61	-206.01	-210.64	CH ₂ SO	-376.96	-384.35	-392.11
NH ₂ CO	-176.42	-180.34	-184.45	CH ₂ SH	-247.08	-251.92	-256.99
				SCSOH	-480.43	-490.16	-500.37
				S ₂ COH	-464.41	-473.28	-482.60

^a A formaldehid származékok hozzájárulásai AE-CCSD(T)/aug-cc-pCVXZ számítások eredményei, míg a kén-tartalmú szpecíeszek esetében az FC-CCSD(T)/cc-pV(X+d)Z értékek olvashatók.

5.9. táblázat

A törzselektronok korrelációs hozzájárulása a végső képződési entalpiához kJ mol^{-1} egységben.

Molekula	Bázis ^a			Molekula	Bázis ^a		
	T	Q	∞		T	Q	∞
HSO	-1.95	-1.88	-1.83	SH	-1.08	-0.97	-0.89
HOS	-1.72	-1.72	-1.71	CH ₂ SO	-6.48	-7.07	-7.51
HOSO ₂	-2.77	-2.96	-3.10	CH ₂ SH	-6.13	-6.42	-6.63
<i>transz</i> -HSNO	-1.62	-1.09	-0.70	SCSOH	-8.18	-8.27	-8.33
<i>cisz</i> -HSNO	-1.64	-1.12	-0.73	S ₂ COH	-8.09	-8.11	-8.12

^a A T és Q oszlopok a cc-pCVTZ és cc-pCVQZ bázisokkal számított eredményeket tartalmazzák. A ∞ oszlopban a 4.2. formula szerint extrapolált eredmények láthatók.

A feltüntetett értékek a korrelációs energiák, azaz a HF-SCF járulékot nem tartalmazzák. Az 5.8. táblázatból látható, hogy a kérdéses tag konvergenciája a HF-SCF-hez képest lassabb, a Q és 5 kardinális számú bázisokkal kapott eredmények között átlagosan $2\text{--}4 \text{ kJ mol}^{-1}$ -es különbség van, ami jellemzően nem csökken, amennyiben az 5- ζ és a CBS eredményeket tekintjük. Mindemellett

a $Q \rightarrow 5 \rightarrow \text{CBS}$ sorban a konvergencia monotonnak és stabilnak tekinthető, így várhatóan az extrapolált eredmények jó közelítését adják a korrelációs limitenergának.

Az 5.9. táblázat adatai szerint, a várakozásoknak megfelelően, a vegyértékelektronokéhoz képest a törzselektronok korrelációjának $\Delta E_{\text{törzs}}$ hozzájárulása a végeredményekhez sokkal kisebb. Ennek ellenére elhanyagolásuk esetén a célul kitűzött pontosság a legtöbb esetben nyilvánvalóan nem teljesülne, így a járulékok figyelembevétele mindenképpen szükséges.

A fentieket összegezve az alábbi megállapítások érvényesek a nemrelativisztikus HF-SCF és CCSD(T) hozzájárulásokra:

- i) A legpontosabb termokémiai eredmények számításához a háromszoros- ζ bázison alapuló HF-SCF extrapolációt kerülni kell.
- ii) A fenti pontnak némileg ellentmond, hogy a Feller-féle formula szerinti (T,Q,5) extrapoláció a legtöbb molekula esetén jó egyezést mutat a Martin-féle (Q,5) extrapoláción alapuló eredményekkel.
- iii) A 6- ζ minőségű bázissal számított HF-SCF járulékok mindössze néhány század kJ mol^{-1} -el tér el a megfelelő extrapolált értéktől, így a hozzájárulás teljesen konvergálnak tekinthető. Ilyen esetekben a legmagasabb kardinális számú bázissal kapott eredmény használata az extrapolált helyett nem okoz számottevő hibát, sőt, akár pontosabb végeredményekhez is vezethet.⁵³
- iv) A CCSD(T) tag konvergenciája a HF-SCF-hez képest jóval lassabb, de a bázisfüggvények számának növekedésével, majd az extrapolációval monotonnak és megfelelő mértékben konvergálnak tekinthető termokémiai alkalmazásokhoz.
- v) A HEAT-345+d(Q) modellben a törzselektronok korrelációjának figyelembevétele az FC-CCSD(T) járulékok mellett mindenképpen szükséges.

5.4. Magasabb rendű korrelációs korrekciók

5.4.1. FPA modell

Az FPA modellben számított magasabb rendű korrelációs tagok hozzájárulásai az energiakülönbségekhez az 5.10. táblázatban láthatók. A táblázat utolsó oszlopában az összes nemrelativisztikus tag összegéből előállított teljes energiakülönbségeket tüntettem fel, melyek az 5.4. és az 5.10. táblázatok megfelelő soraiban szereplő értékek összeadásával kaphatók. Amennyiben a táblázatok egy cellájában már nem szerepel érték – azaz a sorhoz tartozó bázissal az oszlophoz tartozó szinten nem történt számítás –, akkor a kérdéses hozzájárulás legmagasabb szinten meghatározott eredményét vettem.

5.10. táblázat

A *focal-point* modell magasabb rendű korrelációs hozzájárulásai és a teljes nemrelativisztikus reakcióenergia kJ mol^{-1} egységben.

Bázis	CCSDT	CCSDT(Q)	CCSDTQ	CCSDTQ(P)	Teljes ^a
$H_2 + CO = H_2CO$					
aug-cc-pCVDZ	-0.11	0.25	-0.01	-0.01	-17.30
aug-cc-pCVTZ	-0.06	0.28			-21.25
aug-cc-pCVQZ					-22.22
aug-cc-pCV5Z					-22.36
aug-cc-pCV6Z					-22.46
∞					-22.60
$H_2O + C = H_2CO$					
aug-cc-pCVDZ	0.44	-1.42	0.24	-0.09	-545.95
aug-cc-pCVTZ	1.10	-1.69			-578.55
aug-cc-pCVQZ					-587.19
aug-cc-pCV5Z					-589.98
aug-cc-pCV6Z					-591.23
∞					-592.95
$2H + C + O = H_2CO$					
aug-cc-pCVDZ	0.60	-2.60	0.39	-0.10	-1466.50
aug-cc-pCVTZ	1.89	-2.58			-1534.79
aug-cc-pCVQZ					-1555.91
aug-cc-pCV5Z					-1562.01
aug-cc-pCV6Z					-1564.53
∞					-1567.97

^a A teljes nemrelativisztikus energia a HF, CCSD, CCSD(T), valamint a jelen táblázatban szereplő tagok összege. Az összegzés részletei a szövegben olvashatók.

A fenti 5.10. táblázatban jól látható, hogy mindhárom reakcióséma esetén a CCSDT(Q) tag szolgáltatja a legnagyobb mértékű hozzájárulást a magasabb rendű korrekciók közül. Mindazonáltal a (Q) tag hozzájárulása a végső nemrelativisztikus energiakülönbségekhez kicsiny, csupán az első reakció esetén haladja meg az 1%-ot.

A teljes energiák tekintetében elmondhatjuk, hogy a maximális konvergencia az első reakció esetén figyelhető meg. Ebben az esetben ugyanis az 5- és 6- ζ bázissal számított értékek mindössze 0.10, míg a CBS és 6- ζ eredmények 0.14 kJ mol^{-1} -el térnek el egymástól. Ellenben a második és harmadik reakcióséma alkalmazása esetén ezek a különbségek abszolút értékben rendre 1.25 és 1.72 kJ mol^{-1} -nek, valamint 2.52 és 3.44 kJ mol^{-1} -nek adódtak.

A fentiek és az 5.3.1. fejezetben leírtak szerint tehát a formaldehid végleges képződési entalpiája az első reakcióra vonatkozó reakcióenergián alapul, melynek értéke $-22.60 \text{ kJ mol}^{-1}$, és az ehhez tartozó bizonytalanság várhatóan nem nagyobb, mint $\pm 0.20 \text{ kJ mol}^{-1}$.

5.4.2. HEAT modellek

A HEAT-345(Q) és a HEAT-345+d(Q) modellek magasabb rendű korrelációs hozzájárulásait a végső képződési entalpiákhoz az 5.11. táblázat mutatja be.

A HEAT-345(Q) esetén a CCSDT tag konvergenciája a $T \rightarrow Q \rightarrow \text{CBS}$ sorban stabilnak és monotonnak tekinthető, és a kétpontos extrapolációs formula minden esetben elfogadható eredményeket szolgáltat. A CCSD(T) eredményekkel összehasonlítva mindkét modellnél látható, hogy a CCSDT és CCSDT(Q) járulékok jóval kisebbek, azaz ahogyan az várható, a CCSD(T) járulék tartalmazza a korrelációs hatások legnagyobb részét.

A HEAT-345(Q) modellhez tartozó CCSDT(Q) eredmények jól szemléltetik a módszer Elméleti összefoglalóban említett bázisfüggését az F- és Cl-tartalmú rendszerek esetén. A kérdéses atomokat nem tartalmazó molekulákra a $\Delta E_{\text{CCSDT}(Q)}$ tag értéke a kétszeres- és háromszoros- ζ bázisokkal számítva szinte azonosnak mondható, míg egyéb esetekben a különbség több tized kJ mol^{-1} is lehet.

5.11. táblázat

A HEAT-345(Q) és a HEAT-345+d(Q) modellek magasabb rendű korrelációs hozzájárulásai a végső képződési entalpiákhoz kJ mol^{-1} egységekben.

HEAT-345(Q) ^a						HEAT-345+d(Q) ^b		
Molekula	CCSDT			CCSDT(Q)		Molekula	CCSDT	CCSDT(Q)
	<i>T</i>	<i>Q</i>	∞	<i>D</i>	<i>T</i>		<i>T</i> + <i>d</i>	<i>T</i> + <i>d</i>
F ₂ CO	1.37	1.76	2.04	1.98	2.37	HSO	-0.38	-0.73
CFCIO	1.60	2.01	2.31	0.69	0.78	HOS	0.09	0.05
FCO	0.15	0.52	0.78	0.44	0.50	HOSO ₂	1.61 ^d	0.69 ^d
HFCO	0.93	1.30	1.57	0.80	1.01	<i>t</i> -HSNO ^c	-0.77	-3.88
CHCIO	1.00	1.37	1.64	-0.47	-0.61	<i>c</i> -HSNO ^c	-0.62	-3.65
<i>c</i> -HOCO ^c	0.46	0.87	1.18	0.45	0.47	SH	-0.09	-0.23
<i>t</i> -HOCO ^c	0.41	0.84	1.15	0.39	0.40	CH ₂ SO	2.06	-3.99
NH ₂ CO	-0.15	0.18	0.41	0.64	0.69	CH ₂ SH	0.52	-1.50
						SCSOH	2.38 ^e	-4.93 ^d
						S ₂ COH	0.96 ^d	-6.06 ^d

^a FC számítások a cc-pVTZ és cc-pVQZ bázisokkal. Az extrapoláció a kétparaméteres formula szerint történt.

^b FC számítások a cc-pV(T+d)Z bázissal. ^c *c=cisz* és *t=transz*

^d MP2 FNO módszerrel számított érték. (5.12. táblázat) ^e Tradicionális CC módszerrel számított eredmény.

A HOSO_2 , S_2COH és SCSOH gyökök CCSDT és CCSDT(Q) hozzájárulásainak MP2 FNO módszerrel történő közelítését az 5.12. táblázat mutatja be. A CCSDT és a CCSDT(Q) járulékokat a különböző ε értékek alkalmazásával számított CCSD(T), CCSDT és CCSDT(Q) teljes energiákból állíthatjuk elő az alábbi módon:

$$\Delta E_{\text{CCSDT}} = E_{\text{CCSDT}} - E_{\text{CCSD(T)}} \quad (5.1a)$$

$$\Delta E_{\text{CCSDT(Q)}} = E_{\text{CCSDT(Q)}} - E_{\text{CCSDT}}, \quad (5.1b)$$

melyekből ugyanúgy, mint a többi járuléknál, az elemi képződési reakciók bázisán számíthatók a képződési entalpiákhoz történő hozzájárulások kJ mol^{-1} -ben vett értékei. A 4.9. egyenletben szereplő $\Delta E_{\text{CCSDT(Q)}}$ tag a táblázat CCSDT és CCSDT(Q) oszlopaiban szereplő értékek összege szerint adható meg.

A HOSO_2 esetén az $\varepsilon = 0.975$ -höz tartozó eredményeket vettem alapul, míg az ehhez tartozó hibát az $\varepsilon = 0.95$ és 0.975 -ös értékekből történő lineáris extrapolációval meghatározott hozzájárulások szerint becsültem. Azaz a gyök képződési entalpiájához tartozó hiba a 4.3. fejezetben bevezetett atomi járulékokból, illetve a lenti táblázat megfelelő soraiból egyszerű összegzéssel állítható elő: $0.4 + 0.4 + 1.5 + 0.4 + 0.4 + 0.4 + 0.9 = 4.4 \text{ kJ mol}^{-1}$.

Az S_2COH CCSDT és CCSDT(Q) járulékait a 0.995 -ös ε -hoz tartozó értékek szerint adtam meg, és az extrapoláció az $\varepsilon = 0.9875, 0.99$ és 0.995 -höz tartozó eredmények alapján történt. A gyök $\Delta_f H_0^\circ$ és $\Delta_f H_{298}^\circ$ adatához tartozó végleges bizonytalanság a HOSO_2 -nél leírtaknak megfelelően 4.6 kJ mol^{-1} -nek adódott.

5.12. táblázat

Az MP2 FNO módszerrel cc-pVTZ bázissal számított CCSDT és CCSDT(Q) hozzájárulások a végső képződési entalpiához kJ mol^{-1} egységben.

HOSO_2			S_2COH			SCSOH		
ε	CCSDT	CCSDT(Q)	ε	CCSDT	CCSDT(Q)	ε	CCSDT	CCSDT(Q)
0.900	1.45	-0.25	0.9500	1.67	-4.65	0.9250	3.10	-2.90
0.925	1.19	-0.45	0.9750	1.10	-5.26	0.9500	2.68	-3.33
0.950	1.20	-0.17	0.9875	1.04	-5.57	0.9750	2.29	-4.93
0.975	1.61	0.69	0.9900	1.03	-5.70	0.9875	2.31	-5.25
			0.9950	0.96	-6.06			
1.000 ^a	2.03	1.55	1.0000 ^a	0.90	-6.39	1.0000 ^a	1.88	-5.75
hiba	0.41	0.86		0.06	0.33		0.41	0.82

^a A különböző ε -okhoz tartozó eredményekből extrapolált értékek.

Az SCSOH esetén a CCSDT járulékot a képződési entalpiához, 2.38 kJ mol^{-1} , a tradicionális CCSDT módszerrel számítottam. Az érték jól egyezik a legnagyobb ε -hoz tartozó MP2 FNO eredménnyel, az eltérés mindössze 0.07 kJ mol^{-1} , azonban a küszöbérték növekedésével az eredmények divergenciát mutatnak. A négy különböző ε -hoz tartozó CCSDT és CCSDT(Q) hozzájá-

ulások az $\varepsilon = 0.925, 0.950$ és 0.975 értékek mellett tekinthetők lineárisnak. Ezért a CCSDT(Q) járulékot az $\varepsilon = 0.975$ -höz tartozó eredménnyel közelítettem, melynek hibáját a $0.925, 0.950$ és 0.975 küszöbértékek szerinti extrapolációval adtam meg. A képződési entalpiák bizonytalansága, 5.0 kJ mol^{-1} , a protokoll atomi járulékaiból, valamint a CCSDT(Q) MP2 FNO módszer szerinti közelítésének hibájából, 0.8 kJ mol^{-1} , adódik össze.

A fentiek szerint tehát a végeredmények számításához az 5.11. táblázat negyedik és ötödik, valamint nyolcadik és kilencedik oszlopában szereplő adatokat használtam fel.

5.5. További korrekciók

5.5.1. Skaláris relativisztikus hatások

5.5.1.1. FPA modell

A CCSD(T)/aug-cc-pCVTZ és CCSD(T)/aug-cc-pCVQZ szinten számított MVD1 és DKH korrekciók, valamint ezek átlagolásával származtatott eredmények hozzájárulásai a végső $\Delta_f H_0^\circ(\text{H}_2\text{CO})$ -hoz az alábbi táblázatban láthatók. A táblázatban szereplő adatok tartalmazzák a C- és O-atomok spin-pálya hozzájárulásait is a második és harmadik reakció esetében.

Reakció	aug-cc-pCVTZ			aug-cc-pCVQZ		
	DKH	MVD1	átlag	DKH	MVD1	átlag
$\text{H}_2 + \text{CO} = \text{H}_2\text{CO}$	0.72	0.74	0.73	0.72	0.74	0.73
$\text{H}_2\text{O} + \text{C} = \text{H}_2\text{CO}$	0.64	0.66	0.65	0.64	0.65	0.64
$2\text{H} + \text{C} + \text{O} = \text{H}_2\text{CO}$	2.66	2.73	2.69	2.68	2.72	2.70

Látható, hogy a két bázissal számított skaláris relativisztikus korrekciók gyakorlatilag megegyeznek, csak a harmadik reakció esetén figyelhető meg az adatok bázistól való elhanyagolhatóan kicsi függése, ami az átlagolásnál eltűnik. Továbbá a negyedrendű DKH és MVD1 értékek szintén jó egyezést mutatnak, a legnagyobb különbség ezek között az atomizációs reakciónál tapasztalható. Az eredmények szintén az első reakció használatát támogatják a képződési entalpia számításához.

5.5.1.2. HEAT modellek

Az egy- és kételektron Darwin-tagból, valamint a tömeg-sebesség korrekcióból előálló skaláris relativisztikus effektusok hozzájárulásai a végeredményekhez az 5.15. táblázatban láthatók. Az értékek tartalmazzák az atomi spin-pálya csatolásokat is.

5.15. táblázat

A skaláris relativisztikus korrekciók hozzájárulásai a HEAT modellek $\Delta_f H_0^\circ$ adataihoz kJ mol^{-1} egységben.

HEAT-345(Q)		HEAT-345+d(Q)	
Molekula	MVD2	Molekula	MVD2
F ₂ CO	2.71	HSO	4.30
CFCIO	2.28	HOS	3.67
FCO	1.66	HOSO ₂	7.99
HFCO	1.97	<i>t</i> -HSNO	3.67
CHCIO	1.58	<i>c</i> -HSNO	3.62
<i>c</i> -HOCO	1.84	SH	0.91
<i>t</i> -HOCO	1.82	CH ₂ SO	5.87
NH ₂ CO	2.25	CH ₂ SH	5.30
		SCSOH	8.72
		S ₂ COH	8.17

Mind az FPA, mind a HEAT modellek esetén a hozzájárulások növelik a végeredményeket. Látható, hogy néhány molekula esetén, a relativisztikus korrekció értéke az 5 kJ mol^{-1} -es értéket is meghaladja, így a célul kitűzött pontossághoz a tagok figyelembevétele mindenképpen szükséges.

5.5.2. Diagonális Born–Oppenheimer korrekció

5.5.2.1. FPA modell

Az FPA modell esetén a legkisebb járulékot szolgáltató DBOC tag értéke a három reakcióra az alábbiak szerint alakul:



ahol a második reakcióra vonatkozó adat HF-SCF/aug-cc-pVTZ szintű. Az első és harmadik reakció járulékai a HF-SCF és az FC-CISD/aug-cc-pVDZ szintű tagok összegeiből származnak. A $\text{H}_2 + \text{CO}$ reakcióra előbbi 0.18 kJ mol^{-1} , ehhez adódik hozzá a kicsiny $-0.04 \text{ kJ mol}^{-1}$ értékű korrelációs járulék. Az atomizációs reakció megfelelő hozzájárulásai rendre -0.11 és $+0.15 \text{ kJ mol}^{-1}$, ahol a nagy különbség nyilvánvalóan bizonytalanabbá teszi az atomizációs sémán alapuló $\Delta_f H_0^\circ$ számítását. A DBOC eredmények tehát szintén az első reakció, mint bázis használatát támogatják. A DBOC taghoz tartozó hiba az első reakció esetén jó közelítéssel elhanyagolhatónak tekinthető.

5.5.2.2. HEAT modellek

A HEAT modellek esetén a DBOC hozzájárulás szintén a legkisebb mértékű, értéke az 5.16. táblázatban látható. A ΔE_{DBOC} tag az egyetlen NH_2CO kivételével ($-0.34 \text{ kJ mol}^{-1}$) abszolút értékben sehol nem haladja meg a 0.3 kJ mol^{-1} -es értéket. Ez azt jelenti, hogy amennyiben a célul kitűzött pontosság az $\pm 1.00 \text{ kJ mol}^{-1}$ -es értéknél nagyobb, akkor a DBOC számítások kivitelezése – ami kevés kivételtől eltekintve egyébként nem ütközik technikai akadályokba – nem feltétlenül szükséges.

5.16. táblázat

A DBOC korrekciók hozzájárulásai a HEAT modellek $\Delta_f H_0^\circ$ adataihoz kJ mol^{-1} egységben.

HEAT-345(Q)		HEAT-345+d(Q)	
Molekula	DBOC	Molekula	DBOC
F_2CO	-0.17	HSO	0.18
CFCIO	-0.14	HOS	0.11
FCO	-0.05	HOSO_2	-0.23
HFCO	-0.09	<i>t</i> -HSNO	0.02
CHClO	-0.04	<i>c</i> -HSNO	0.02
<i>c</i> -HOCO	-0.23	SH	0.07
<i>t</i> -HOCO	-0.24	CH_2SO	-0.12
NH_2CO	-0.34	CH_2SH	-0.05
		SCSOH	-0.17
		S_2COH	-0.17

5.6. Végeredmények 0 és 298.15 K-en

5.6.1. FPA modell

Az FPA modell keretein belül figyelembe vett három reakció bázisán végzett számítások az alábbi táblázat szerint foglalhatók össze:

5.17. táblázat

Az FPA modell három reakciójának bázisán számított hozzájárulások és a végső képződési entalpiák 0 K-en. Minden mennyiség kJ mol^{-1} egységben szerepel.

reakció	CBS NR ^a	rel ^b	DBOC	ZPE	$\Delta_f H_0^\circ(\text{H}_2\text{CO})$
$\text{H}_2 + \text{CO} = \text{H}_2\text{CO}$	-22.60	0.73	0.14	30.12	-105.42
$\text{H}_2\text{O} + \text{C} = \text{H}_2\text{CO}$	-592.95	0.65	0.42 ^c	13.63	-105.58
$2 \text{H} + \text{C} + \text{O} = \text{H}_2\text{CO}$	-1567.97	2.69	0.04	69.13	-105.63

^a Nemrelativisztikus teljes energia: A végtelen bázisra extrapolált HF-SCF, CCSD és CCSD(T), valamint a magasabb rendű korrelációs tagok összege.

^b A skaláris relativisztikus korrekciók hozzájárulása.

^c HF-SCF szinten számított adat.

A fenti három $\Delta_f H_0^\circ$ érték közül, az előző fejezetekben leírt okok miatt az első reakcióhoz tartozó $-105.42 \text{ kJ mol}^{-1}$ -es érték a legpontosabb, ezt fogadjuk el a formaldehid végső képződési entalpiájának. Az érték a $\text{H}_2 + \text{CO} = \text{H}_2\text{CO}$ folyamat számított reakcióhőjéből, $\Delta_r H_0^\circ = +8.39 \text{ kJ mol}^{-1}$, származtatható $\Delta_f H_0^\circ(\text{CO})$ adat ismeretében. Az egyes hozzájárulások bizonytalanságait összegezve egy 0.40 kJ mol^{-1} -es hibahatár adható meg a 0 K-es végeredményhez, mely tehát $\Delta_f H_0^\circ(\text{H}_2\text{CO}) = -105.42 \pm 0.40 \text{ kJ mol}^{-1}$. A 4.2. fejezetben leírtak szerint elvégzett hőmérsékleti korrekciókkal a 298.15 K-en érvényes végeredmény: $\Delta_f H_{298}^\circ(\text{H}_2\text{CO}) = -109.23 \pm 0.40 \text{ kJ mol}^{-1}$.

5.6.2. HEAT modellek

A HEAT-345(Q) és a HEAT-345+d(Q) modellek végeredményei – hőmérsékleti korrekciók, képződési entalpiák 0 és 298.15 K-en, valamint képződési entrópiák – az 5.18. táblázatban láthatók összefoglalva. Az értékek rövid diszkussziója és korábbi irodalmi adatokkal történő összehasonlítása az 5.7. fejezetben olvasható. A lenti táblázatban szereplő képződési entalpia értékek az előző fejezetekben bemutatott megfelelő hozzájárulások összegzésével kaphatók, míg a hőmérsékleti korrekciók, valamint a standard képződési entrópiák a 4.2. fejezetben bemutatott összefüggések szerint állíthatók elő a számítási eredményekből.

5.18. táblázat

A számítási eredmények összegzése: hőmérsékleti korrekciók, képződési entalpiák (kJ mol^{-1} egységben) 0 és 298.15 K hőmérsékleten és standard moláris entrópiák ($\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$ egységben) 298.15 K-en

Molekula	$H_{298}^{\circ} - H_0^{\circ}$	Képződési entalpia		S_{298}°
		$\Delta_f H_0^{\circ}$	$\Delta_f H_{298}^{\circ}$	
CF_2O	11.1	-603.4 ± 1.2	-606.5 ± 1.2	258.6 ± 1.5
FCO	10.4	-177.2 ± 0.9	-176.7 ± 0.9	248.8 ± 1.5
HFCO	10.4	-378.8 ± 1.2	-382.5 ± 1.2	246.5 ± 1.5
HCICO	11.0	-180.8 ± 1.7	-184.2 ± 1.7	258.7 ± 1.5
FCICO	11.9	-408.4 ± 1.7	-410.9 ± 1.7	276.4 ± 1.5
<i>cisz</i> -HOCO	10.9	-174.6 ± 1.2	-177.8 ± 1.2	251.7 ± 1.5
<i>transz</i> -HOCO	10.9	-181.3 ± 1.2	-184.5 ± 1.2	251.4 ± 1.5
NH_2CO	12.5	-7.2 ± 1.5	-13.1 ± 1.5	256.5 ± 1.5
HSO	10.1	-19.6 ± 2.3	-22.6 ± 2.3	241.4 ± 1.5
HOS	10.1	-2.4 ± 2.3	-5.3 ± 2.3	240.0 ± 1.5
HOSO_2	13.6	-367.5 ± 4.4	-375.7 ± 4.4	294.1 ± 1.5
<i>transz</i> -HSNO	12.4	112.4 ± 2.7	107.3 ± 2.7	266.4 ± 1.5
<i>cisz</i> -HSNO	12.4	115.8 ± 2.7	110.7 ± 2.7	266.1 ± 1.5
SH	9.3	142.8 ± 1.9	143.4 ± 1.9	195.4 ± 1.5
CH_2SO	11.7	-28.3 ± 3.1	-35.1 ± 3.1	261.4 ± 1.5
CH_2SH	13.4	165.3 ± 3.1	160.2 ± 3.1	270.0 ± 1.5
SCSOH	16.0	111.4 ± 5.0	108.9 ± 5.0	321.8 ± 1.5
S_2COH	13.5	20.1 ± 4.6	15.1 ± 4.6	296.9 ± 1.5

A formaldehid és annak több itt vizsgált származéka, valamint egyes kéntartalmú molekulák esetén is a jelen munkában számított képződési entalpia és/vagy entrópia értékeket javasoljuk későbbi felhasználásra nagy pontosságú termokémiai számításokhoz. Az irodalmi adatok összehasonlításával foglalkozó 5.7. fejezet végén, az 5.36. táblázatban összegyűjtöttem a munkám során tárgyalt összes szpecíesre elérhető legpontosabb képződési entalpia- és entrópiaadatokat, melyek közül a dőltten szedettek a saját számítási eredmények.

5.6.3. A kéntartalmú vegyületek tesztmodelljei

Az Elméleti összefoglaló 4.2.1. fejezetében említettem, hogy a HEAT-345+d(Q) modell kidolgozásakor a végső protokoll összeállítása során vizsgált tesztmodellek eredményei jelentősen különböztek a referenciaadatoktól, amennyiben a kénatom NIST-JANAF adatbázisból származó képző-

déshőjét használtuk. Az 5.19. táblázat, valamint az 5.5. ábra ezeket az eredményeket mutatja be numerikusan és grafikusán. A táblázatokban a tesztkészlet (S_2 , H_2S , SO és SO_2) megfelelő modellekkel számított képződési entalpiái olvashatók kJ mol^{-1} egységben 0, valamint 298.15 K hőmérsékleten. Minden egyes modell–hőmérséklet párhoz két érték tartozik: a táblázatok bal oldali oszlopaiban a kénatom NIST-JANAF, míg a jobb oldali oszlopokban a jelen munkában bevezetett képződéshőjét használtam a számításokhoz. A két különböző adatot rendre a $\Delta_f H_T^\circ(S)(1)$ és $\Delta_f H_T^\circ(S)(2)$ jelöli a táblázatok fejlécében.

A modelleket, valamint a kénatom képződéshőjét összehasonlítva látható, hogy a legpontosabb eredmények a legmagasabb szinteket használó, csonkítás nélküli HEAT-345(Q) protokollal (4. modell) számíthatók, kombinálva az itt meghatározott $\Delta_f H_0^\circ(S)$ és $\Delta_f H_{298}^\circ(S)$ adatokkal. A két utóbbi mennyiségre vonatkozó NIST-JANAF érték hibája nyilvánvaló, az ezekkel számított eredmények mind a négy modell esetén jelentősen eltérnek az irodalmiaktól, míg a jelen munkában bevezetett atomi képződéshők jóval pontosabb értékeket szolgáltatnak. Ezek alapján az új $\Delta_f H_0^\circ(S)$ és $\Delta_f H_{298}^\circ(S)$ adatok későbbi számításokban történő felhasználása megalapozottnak tekinthető.

A szoros- d függvényekkel történő kiegészítés hatását az 1., a 2. és a 3. modell közötti különbség reprezentálja. Az 1. modell, melyben a bázisok kiegészítése nem történt meg, jelentősen gyengébben teljesített a 2. és 3. megfelelőjénél. Az S_2 esetén a kérdéses modell eredményei és a referenciaadatok közötti eltérés közel 10 kJ mol^{-1} , míg az SO_2 esetén több, mint 20 kJ mol^{-1} . Az egyensúlyi szerkezetek és a rezgési analízis (azaz a ZPE) számításához is kiegészített bázisokat használó 3. modell eredményei mindössze egy-két tized kJ mol^{-1} -el térnek el a végleges 2. modell értékeitől. Ez alapján kijelenthetjük, hogy a geometriai optimalizáláshoz a szoros- d függvényekkel történő kiegészítés nem feltétlenül szükséges, így – egyes esetekben – jelentős számítási időt és kapacitást spórolhatunk. Azonban a protokolláris összegzés megfelelő hozzájárulásaihoz a bázisok kiegészítése feltétlenül szükséges.

5.19. táblázat

A tesztkészlet különböző modellekkel számított képződéshő (kJ mol⁻¹) 0 és 298 K-en.

$\Delta_f H^\circ(\text{S})(1)$: A kénatom NIST-JANAF képződéshőjével számított értékek;

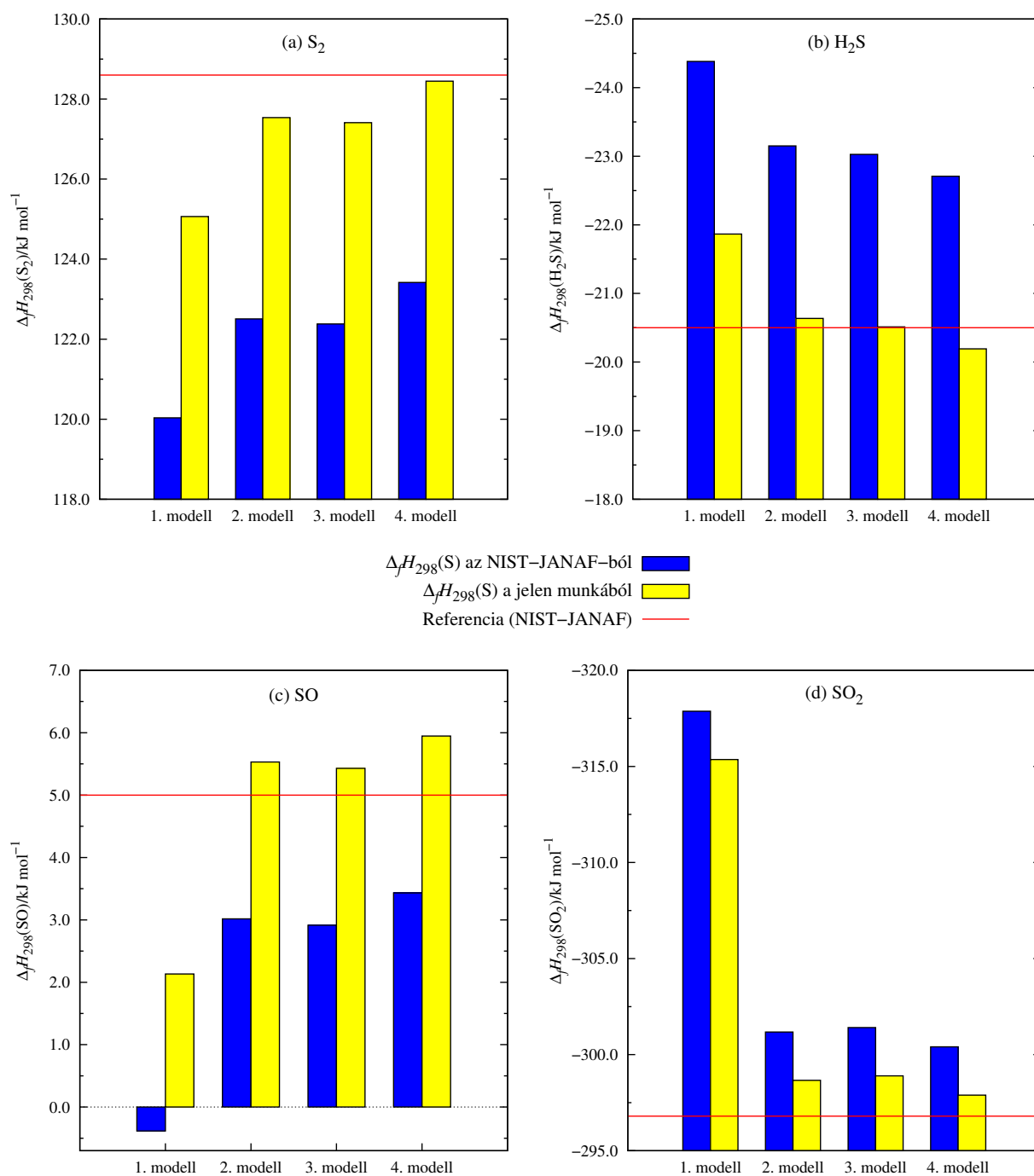
$\Delta_f H^\circ(\text{S})(2)$: A kénatom általunk számított képződéshőjével kapott értékek.

(a) S ₂				
Modell	$\Delta_f H_T^\circ(\text{S})(1)$		$\Delta_f H_T^\circ(\text{S})(2)$	
	0 K	298 K	0 K	298 K
1.	119.9	120.0	124.9	125.1
2.	122.4	122.5	127.4	127.5
3.	122.3	122.4	127.3	127.4
4.	123.3	123.4	128.3	128.4
<i>Referencia (NIST-JANAF)</i>				
	0 K		298 K	
	128.3		128.6	

(b) H ₂ S				
Modell	$\Delta_f H_T^\circ(\text{S})(1)$		$\Delta_f H_T^\circ(\text{S})(2)$	
	0 K	298 K	0 K	298 K
1.	-21.3	-24.4	-18.7	-21.9
2.	-20.0	-23.2	-17.5	-20.6
3.	-19.9	-23.0	-17.4	-20.5
4.	-19.6	-22.7	-17.1	-20.2
<i>Referencia (NIST-JANAF)</i>				
	0 K		298 K	
	-17.6		-20.5	

(c) SO				
Modell	$\Delta_f H_T^\circ(\text{S})(1)$		$\Delta_f H_T^\circ(\text{S})(2)$	
	0 K	298 K	0 K	298 K
1.	-0.4	-0.4	2.2	2.1
2.	3.0	3.0	5.6	5.5
3.	2.9	2.9	5.5	5.4
4.	3.5	3.4	6.0	5.9
<i>Referencia (NIST-JANAF)</i>				
	0 K		298 K	
	5.0		5.0	

(d) SO ₂				
Modell	$\Delta_f H_T^\circ(\text{S})(1)$		$\Delta_f H_T^\circ(\text{S})(2)$	
	0 K	298 K	0 K	298 K
1.	-315.3	-317.9	-312.8	-315.4
2.	-298.6	-301.2	-296.1	-298.7
3.	-298.8	-301.4	-296.3	-298.9
4.	-297.9	-300.4	-295.3	-297.9
<i>Referencia (NIST-JANAF)</i>				
	0 K		298 K	
	-294.3		-296.8	



5.5. ábra

Az S_2 , H_2S , SO és SO_2 molekulák képződési entalpiája 298 K-en a különböző modellekkel számítva a kénatom kétféle képződéshőjével

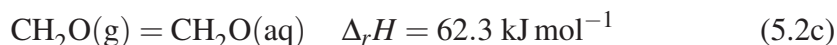
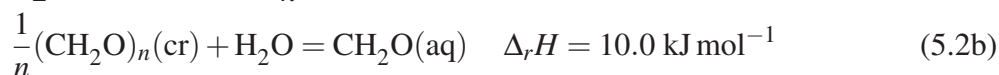
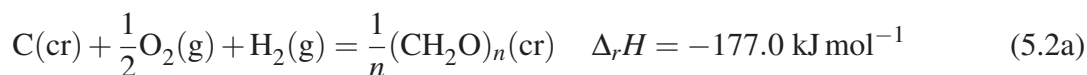
5.7. Termodinamikai függvények

A következő fejezetekben röviden összefoglalva bemutatom a jelen dolgozatban vizsgált molekulák és gyökök termodinamikai függvényeinek irodalmi értékeit, összehasonlítva az általam számított adatokkal. Azokban az esetekben, ahol az egyes referenciák közötti jelentős inkonzisztencia ezt szükségessé teszi, a diszkusszió részletesebb. Eredményeimet a termikus korrekciókra, képződési entalpiákra és standard moláris entrópiákra az 5.18. táblázat tartalmazza, míg a fejezet végén az 5.36. táblázatban a referenciaként használható értékeket listáztam.

5.7.1. Formaldehid

A formaldehid képződési entalpiájának irodalmi értékei (5.20. táblázat) jól szemléltetik azt a tényt, melyet már korábban említettünk, és a későbbiekben a molekula származékainál valamint a kén-tartalmú vegyületeknél is látni fogunk, hogy az egyes forrásadatok között komoly, jelen esetben több mint 15 kJ mol^{-1} -es eltérések is lehetnek. Az ilyen mértékű differencia már meghaladja az egyes értékekhez tartozó bizonytalanságot, hibahatárt.

Az NIST-JANAF adatbázis¹⁹ több kísérleti eredményt is tárgyal a formaldehid képződési entalpiájával kapcsolatban, melyek közül végül Wartenberg és Learner-Steinberg²⁰⁹ 1925-ös, égési kísérletekből meghatározott adatát, $\Delta_f H_0^\circ = -112.1 \pm 6.3 \text{ kJ mol}^{-1}$ és $\Delta_f H_{298}^\circ = -115.9 \pm 6.3 \text{ kJ mol}^{-1}$, fogadja el a legmegbízhatóbbnak. Az adatbázis ezen kívül tárgyalja Delepine és Badoche²¹⁰ $-104.6 \text{ kJ mol}^{-1}$ -es képződési entalpiáját is. Az érték a szerzőpáros által egy formaldehid polimerre mért égéshőből származik, melyet a



termokémiai ciklus alapján korrigáltak. Az NIST-JANAF¹⁹ által tárgyalt harmadik kísérleti képződési entalpia Newton és Dodge²¹¹ értéke, $\Delta_f H_{298}^\circ = -121.3 \text{ kJ mol}^{-1}$, melyet a $\text{H}_2(\text{g}) + \text{CO}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}(\text{g})$ folyamat egyensúlyi állandójának mérése alapján származtattak 1933-ban. Érdeemes megjegyezni, hogy az NIST-JANAF referenciaértékéhez tartozó, relatíve magasnak mondható $\pm 6.3 \text{ kJ mol}^{-1}$ -es bizonytalanság eredete ismeretlen, nem derül ki sem a táblázat diszkussziójából, sem az ott hivatkozott irodalomból.

A magasabb szintű elméleti számítások, valamint az újraértékelések eredményei a kísérletiekkel szemben már sokkal konzisztensebbnek mutatkoznak.

5.20. táblázat
A formaldehid irodalmi képződési entalpiája 0 és 298.15 K
hőmérsékleten kJ mol^{-1} egységben

$\Delta_f H_0^\circ$	$\Delta_f H_{298}^\circ$	Módszer és referencia
<i>Kísérlet</i>		
-112.1 ± 6.3	-115.9 ± 6.3	19, 209
	-104.6	210
	-108.6 ± 0.5	212
	-121.3	211
<i>Számítás</i>		
-113.0	-116.7	G2, 213
	-111.3	CBS-QB3, 214
-105.3	-109.2	W4, 50
	-109.8 ± 1.8	215
-104.8	-108.7	HEAT, 37
<i>Újraértékelés</i>		
	-108.6 ± 0.5	216
	-108.6 ± 0.5	217
-104.9 ± 0.5	-108.7 ± 0.5	218
	-117.2 ± 6.3	219
	-108.8	220
	-108.6	221
	-108.5	222
<i>Jelen munka (FPA)</i>		
-105.42 ± 0.40	-109.23 ± 0.40	

A korai G2 és CBS módszereken alapuló eredmények a Wartenberg-féle²⁰⁹ NIST-JANAF,¹⁹ valamint a Stull-féle²¹⁹ újraértékelésből származó értékeket támogatják. A két elméleti úton számított adat közötti különbség számottevő, közel 5 kJ mol^{-1} , azonban a két említett referencia 6.3 kJ mol^{-1} -es bizonytalansága alapján mindkét elméleti értéket helyesnek fogadhatjuk el.

A három magasabb szintű és egymással jó egyezést mutató elméleti eredmény sokkal inkább a Fletcher-féle $-108.6 \pm 0.5 \text{ kJ mol}^{-1}$ -es (298.15 K) kísérleti, valamint a legtöbb újraértékelésből származó adat helyességét támasztja alá. A W4⁵⁰ és a HEAT modellekkel^{37,51} az atomizációs energia bázisán számított eredmények konzisztensek a da Silva és társai²¹⁵ által közöltekkel. Utóbbi adat egy átlagolt eredmény, melyet összesen 6 termokémiai modellel (CBS-Q, CBS-Q//B3, CBS-APNO, G2, G3 és G3B3) izodezmikus és atomizációs reakciókra végzett számítások bázisán határoztak meg. A fenti táblázatban a legkisebb bizonytalansággal rendelkező átlagolt végeredmény

szerepel.

A jelen dolgozatban az FPA modell keretein belül 0 és 298.15 K-en számított képződési entalpiák, -105.42 ± 0.40 és -109.23 ± 0.40 kJ mol⁻¹, kiválóan egyeznek a W4 számítási és a Fletcher-féle kísérleti eredményekkel. Mivel az itt közölt entalpiaértékek rendelkeznek a legkisebb bizonytalanságokkal és az elméletiek közül ezek a legmagasabb szinten számítottak, ezért mindenképpen javasoljuk referenciaként történő felhasználásukat a későbbi termokémiai számítások során.

5.7.2. A formaldehid származékai

F₂CO

A karbonil-difluorid, F₂CO, néhány termokémiai mennyiségének összegyűjtött irodalmi értékét az 5.21. táblázat összegzi.

Az NIST-JANAF adatbázis¹⁹ három experimentális adatot^{223–225} tárgyal az F₂CO képződési entalpiájával kapcsolatosan. Ezek közül a Wartenberg és Riteris²²⁴ által javasolt, az F₂CO hidrolizációs entalpiájából származó értéket, $\Delta_f H_{298}^\circ(\text{F}_2\text{CO}) = -638.9 \pm 1.7$ kJ mol⁻¹, fogadja el. Ruff és Li²²³ a $2 \text{CF}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{CF}_4$ folyamat egyensúlyi állandóját tanulmányozta az 573 – 1273 K-es hőmérséklettartományban. Az 5 legmagasabb hőmérsékletű mérési pont eredményeiből Stull és munkatársai $\Delta_r H_{298}^\circ = -50.2 \pm 12.6$ kJ mol⁻¹ reakcióentalpiát származtattak, melyből a karbonil-difluorid képződési entalpiája -638.1 ± 13.8 kJ mol⁻¹-nek adódott. Végül Armstrong *et al.*²²⁵ a metán égéshőjét mérte O₂/F₂ atmoszférában és a valamivel alacsonyabb, -647.7 kJ mol⁻¹-es értéket közölte.

5.21. táblázat

Az F₂CO irodalmi termodinamikai paraméterei. A képződési entalpiák kJ mol⁻¹, az entrópiák J K⁻¹ mol⁻¹ egységben szerepelnek.

$\Delta_f H_0^\circ$	$\Delta_f H_{298}^\circ$	S_{298}°	Módszer és referencia ^a
<i>Kísérlet</i>			
-635.8 ± 1.7^c	-638.9 ± 1.7^c		19, 224
	$\geq -623.8_{-2.9}^{+5.9c}$		20, 226
	-638.1 ± 13.8		19, 223
	-647.7		19, 225
		258.9 ± 0.1^b	19, 227
<i>Számítás</i>			
	-607.1 ± 2.1		CC, 77
-607.5 ± 3.4			CC, 70
-602.1 ± 4.2	-605.4 ± 4.2		CC, 228

Folytatás a következő oldalon...

5.21. táblázat – Folytatás az előző oldalról

$\Delta_f H_0^\circ$	$\Delta_f H_{298}^\circ$	S_{298}°	Módszer és referencia ^a
	-609.6 ± 4.2		CBS-QCI, 229
	-605.0 ± 5.1		G2, 31
	-607.9 ± 7.1		G2(MP2), 111
	-606.7 ± 8.8		ATOMIC, 230
	-598.3		BAC-MP4, 231
	-609.6		G3, 232
	-606.8		AAC-G2, 233
	-606.3		AAC-G2(MP2), 233
<i>Újraértékelés</i>			
	-641.0 ± 0.8		219
	-640.6 ± 5.9		234
	-640.6 ± 5.0	259.0	218
<i>Jelen munka [HEAT-345(Q)]</i>			
-606.5 ± 1.2	-603.4 ± 1.2	258.6 ± 1.5	

^a A CC rövidítés *coupled-cluster* módszeren alapuló kompozit protokollra utal.

^b Az NIST-JANAF adatbázisban¹⁹ elfogadott érték.

^c A JPL adatbázis²⁰ által elfogadott érték.

Az elérhető kísérleti adatok részletes analízisét találjuk Stull, Westrum és Sinke könyvében.²¹⁹ Kiértékelésükben a legnagyobb súllyal Wartenberg és Riteris kalorimetriás eredménye szerepelt, és ezzel $-641.0 \pm 0.8 \text{ kJ mol}^{-1}$ -et kaptak a $\Delta_f H_{298}^\circ(\text{F}_2\text{CO})$ -ra. Ezzel összhangban Amphlett és kollégái²³⁴ a $\Delta_f H_{298}^\circ(\text{F}_2\text{CO}) = -640.6 \pm 5.9 \text{ kJ mol}^{-1}$ -es értéket közölték Ruff és Li egyensúlyi eredményeinek tökéletesítéséből.

1994-ben több, elméleti számításon alapuló eredmény is napvilágot látott (lásd az 5.21. táblázatot). Nyden és csoportja,²³¹ Montgomery és munkatársai,²²⁹ valamint Schneider és Wallington¹¹¹ különböző termokémiai protokollok és számítási szintek alkalmazásával a kísérleti eredményeknél jóval magasabb entalpiaértékeket közöltek. A több mint 30 kJ mol^{-1} -es eltérések miatt mindhárom csoport az experimentális adatok újraikiértékelését javasolta.

A kísérleti és a számított eredmények közötti diszkrepancia feloldásának érdekében Ruscic és csoportja²²⁶ fotoionizációs spektrometriás (PIMS) méréseket végzett az F_2CO -ra. Ugyan konkrét képződési entalpia értéket nem adtak meg, azonban egy alsó korlátot, $\Delta_f H_{298}^\circ(\text{F}_2\text{CO}) \geq -623.8_{-2.9}^{+5.9} \text{ kJ mol}^{-1}$ felállítottak a kérdéses mennyiségre. A JPL adatbázis²⁰ ezt az értéket fogadja el referenciaként. Erre az eredményre hivatkozva Ruscic és munkatársai azt a következtetést vonták le, hogy a kísérletből származó adatok kb. 15 kJ mol^{-1} -el mélyebbek, míg a számítottak ugyanennyivel magasabbak a tényleges értéknél. Mindazonáltal azt is megjegyezték, hogy a kísérletük természetéből fakadóan az elméleti képződési entalpiák nem zárhatók ki teljes bizonyossággal: további kísérletek

és számítások szükségesek az ellentmondások feloldásához.

Ruscic-ék PIMS mérései óta kizárólag számításhoz módszerekkel meghatározott képződési entalpiákkal foglalkozó közlemények^{70,77,228,230,232,233,235} láttak napvilágot. Feller és Dixon⁷⁰ a $\text{CH}_2\text{O} + \text{CF}_2\text{H}_2 = \text{CF}_2\text{O} + \text{CH}_4$ izodezmikus reakció valamint az atomizációs energia bázisán $-607.5 \pm 3.4 \text{ kJ mol}^{-1}$ -et javasol a $\Delta_f H_0^\circ(\text{F}_2\text{CO})$ mennyiségre. Számításaikat CCSD(T) szinten végezték az aug-cc-pV(D,T,Q)Z bázisokkal extrapolálva. Figyelembe vették a vegyérték- és mag-elektronok korrelációját, valamint számoltak a spin-pálya csatolás hozzájárulásával is.

Kondo és munkatársai²³³ BAC és AAC módszerekkel kiegészített MP2, valamint AAC-vel kiegészített G2 és G2(MP2) számításokat végeztek nagy számú közepes méretű fluor tartalmú szerves származékokra. A két legpontosabb eredményük az F_2CO képződési entalpiájára 298 K-en az AAC-G2 és AAC-G2(MP2) számításokból származik, melyek rendre -606.8 és $-606.3 \text{ kJ mol}^{-1}$ -nek adódtak.

Dixon és csoportja²²⁸ a korábban használt módszerének⁷⁰ továbbfejlesztett verziójával a CHFO és a CF_2O termokémiai paramétereit – többek között ionizációs potenciálját (IP) és képződési entalpiáját – számította. A protokoll leglényegesebb fejlesztése a skaláris relativisztikus hatások figyelembevétele volt. A $\Delta_f H_0^\circ(\text{F}_2\text{CO})$ és $\Delta_f H_{298}^\circ(\text{F}_2\text{CO})$ mennyiségekre rendre -602.1 ± 4.2 és $-605.4 \pm 4.2 \text{ kJ mol}^{-1}$ adódott. Érdekes megjegyezni, hogy a számított IP-ok jó egyezést mutatnak a kísérletileg meghatározottakkal. Ebből következően Dixon és munkatársai a fotoionizációs kísérletekben esetleges szisztematikus hiba előfordulását valószínűsítették.²²⁸

Bakowies az általa 2009-ben kidolgozott ATOMIC⁶⁷ protokollal szintén foglalkozott az F_2CO molekulával. Modelljének legpontosabb verziója $-606.7 \pm 8.8 \text{ kJ mol}^{-1}$ -et eredményezett a $\Delta_f H_{298}^\circ(\text{F}_2\text{CO})$ -ra.²³⁰

Feller, Peterson és Dixon 2008-ban egy részletesen kidolgozott tanulmányban⁷⁷ vizsgált néhány olyan tényezőt, mely elengedhetetlenül fontos az atomizációs energiák nagy pontosságú meghatározásához. Munkájukban további nagy számú kisebb – nyílt és zárt héjú – kémiai rendszer képződési entalpiáját is számították. Modellük $-607.1 \pm 2.1 \text{ kJ mol}^{-1}$ -et adott a $\Delta_f H_{298}^\circ(\text{F}_2\text{CO})$ -ra.

Az általunk használt, a 4.1.2 fejezetben definiált modell -603.4 ± 1.2 és $-606.5 \pm 1.2 \text{ kJ mol}^{-1}$ értékeket eredményezett a $\Delta_f H_0^\circ(\text{F}_2\text{CO})$ és $\Delta_f H_{298}^\circ(\text{F}_2\text{CO})$ mennyiségekre. Látható, hogy az adatok remek egyezést mutatnak a Feller és csoportja által közölttel, ami, figyelembe véve a két modell hasonlóságát, nem meglepő. Mindemellett néhány hozzájárulást a jelen munkában nagyobb pontossággal határoztunk meg. A két modell tulajdonképpen három számottevő pontban tér el, melyek mindegyike néhány tized kJ mol^{-1} -nek megfelelő hibát eredményez a végső entalpiákban. Az eltérések a következők: (i) A CCSDT hozzájárulás jelen munkában a cc-pV(T,Q)Z bázisokból történő extrapolációból származik, míg Fellerék extrapoláció nélkül a cc-pVTZ eredményeket használták; (ii) jelen munkában nem választottuk szét a mag- és vegyértékelektronok korrelációs hatásait, azaz *all-electron* számításokat végeztünk; (iii) a zéruspont rezgési energia harmonikus és anharmonikus hozzájárulását egyaránt a cc-pVQZ bázissal határoztuk meg, míg

Feller és csoportja rendre a cc-pVTZ és cc-pVDZ bázisokat használták.

A fentieket összegezve tehát megállapíthatjuk, hogy a kísérleti eredmények alapján a $\Delta_f H_{298}^\circ(\text{F}_2\text{CO})$ -647.7 és $-623.8 \text{ kJ mol}^{-1}$ között helyezkedik el. Itt ismét hangsúlyoznánk, hogy a $-623.8 \text{ kJ mol}^{-1}$ -es érték tulajdonképpen egy alsó korlát, azaz a képződési entalpiának ennél magasabbnak kell lennie. Másrészt a magas szintű elméleti kémiai számítások, melyek más hasonló kémiai rendszereknél rendkívül hatékonyak bizonyultak, egymással konzekvens adatokat szolgáltatnak a $\Delta_f H_{298}^\circ(\text{F}_2\text{CO})$ mennyiségre, a $-623.8 \text{ kJ mol}^{-1}$ -es korlátnak megfelelően. Mindezek alapján javasoljuk a kísérleti adatok revízióját.

Mivel az elméleti módszerek közül a mi HEAT-345(Q) protokollunk a legmagasabb szintű, így nyilvánvalóan a legpontosabb is, ezért az általunk meghatározott képződési entalpia értéket, $\Delta_f H_0^\circ(\text{F}_2\text{CO}) = -603.4 \pm 1.2 \text{ kJ mol}^{-1}$ és $\Delta_f H_{298}^\circ(\text{F}_2\text{CO}) = -606.5 \pm 1.2 \text{ kJ mol}^{-1}$, mint új referenciaadatokat javasoljuk későbbi felhasználásra.

A F_2CO standard moláris entrópiájára a NIST-JANAF adatbázis¹⁹ $258.9 \pm 0.1 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ -et javasol, melyet Hopper és munkatársai²²⁷ által közölt rezgési frekvenciákból számítottak. A JPL gyűjtemény²⁰ a Gurvich könyvében²¹⁸ szereplő $259.0 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ -es értéket fogadja el. Az általunk számított adat, $S_{298}^\circ(\text{F}_2\text{CO}) = 258.6 \pm 1.5 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, jó egyezést mutat az experimentális mérésekből származtatott eredményekkel, noha a hibahatár nagyobb, mint az NIST-JANAF táblázatban közölt érték esetén.

FCO

A karbonil-fluorid gyök, FCO, képződési entalpiájának kísérletileg mért adatai között, az előző fejezetben tárgyalt F_2CO molekulához hasonlóan, jelentős különbségek vannak (5.22. táblázat). A legtöbb érték csak becslés, esetleg alsó vagy felső korlát a kérdéses mennyiséghez. Ezentúl szinte az összes kísérleti eredmény nagy hibával szerepel, ami bonyodalmakat okozhat olyan számításokban, ahol a gyök pontos termokémiai adataira lenne szükség.²³⁶

5.22. táblázat

Az FCO gyök irodalmi termodinamikai paraméterei. A képződési entalpiák kJ mol^{-1} , az entrópiák $\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ egységben szerepelnek.

$\Delta_f H_0^\circ$	$\Delta_f H_{298}^\circ$	S_{298}°	Módszer és referencia ^a
<i>Kísérlet</i>			
-141.4	-142.3 ± 21.0		236
	≥ -255.2		
	≤ -154.8		237
	-175.7 ± 16.7		
-276.1			238
-152.7 ± 12.0	-152.1 ± 12.0		108

Folytatás a következő oldalon. . .

5.22. táblázat – Folytatás az előző oldalról

$\Delta_f H_0^\circ$	$\Delta_f H_{298}^\circ$	S_{298}°	Módszer és referencia ^a
	-161.2 ± 8.1^b		239
<i>Számítás</i>			
-179.5 ± 3.3			MP4(SDTQ), 240
	-178.7		G3, 232
	-179.9		G3[MP2(full)], 232
	-177.4		G3[MP4(SDQ)], 232
	-182.9 ± 7.4		BAC-MP4, 241
-184.5 ± 2.1			CC, 70
-180.6	-179.9	249.0	G3MP2B3, 242
	-177.8		W1U, 243
-176.1 ± 2.1	-175.7 ± 2.1		CCSD(T), 244
<i>Újraértékelés</i>			
-172.1 ± 63.0	-171.5 ± 63.0	248.5	19
-179.4 ± 40.0	-180.0 ± 40.0	249.0	22, 218
<i>Jelen munka [HEAT-345(Q)]</i>			
-177.2 ± 0.9	-176.7 ± 0.9	248.8 ± 1.5	

^a A CC rövidítés *coupled-cluster* módszeren alapuló kompozit protokollra utal.

^b A JPL adatbázis²⁰ által elfogadott érték.

A legelterjedtebb kísérleti módszer a $\Delta_f H_{298}^\circ(\text{FCO})$ mennyiség meghatározására az F–CO kötés disszociációs entalpiájának, ($D_{298}^\circ(\text{F–CO})$), mérésén alapul, melyből az 5.3. összefüggés²³⁷ szerint számítható a képződési entalpia:

$$\Delta_f H_{298}^\circ(\text{FCO}) = \Delta_f H_{298}^\circ(\text{F}) + \Delta_f H_{298}^\circ(\text{CO}) - D_{298}^\circ(\text{F–CO}). \quad (5.3)$$

A $\Delta_f H_{298}^\circ(\text{F})$ és $\Delta_f H_{298}^\circ(\text{CO})$ mennyiségek értékei általában adatbázisokból származó, pontos kísérleti adatok. A problémát a kötésszociációs entalpia korántsem kézenfekvő kísérleti meghatározása jelenti: a kinetikai módszerek vagy az ion transzfer folyamatok eredményei legtöbbször csak durva becslései a mennyiségnek.

Az NIST-JANAF kompendium¹⁹ $\Delta_f H_0^\circ(\text{FCO}) = -172.1 \pm 63.0 \text{ kJ mol}^{-1}$ és $\Delta_f H_{298}^\circ(\text{FCO}) = -171.5 \pm 63.0 \text{ kJ mol}^{-1}$ értékeket adja a meg referenciaként. Az adatok egyrészt az $\text{F}_2\text{CO}(\text{g}) = \text{CO}(\text{g}) + 2\text{F}(\text{g})$ folyamat standard reakcióentalpiáján alapulnak, másrészt azon az egyszerű feltételezésen, hogy $D_0^\circ(\text{Cl–CO}) / D_0^\circ(\text{Cl–COCl}) = D_0^\circ(\text{F–CO}) / D_0^\circ(\text{F–COF}) = 4$.

Macneil és Thynne²⁴⁵ disszociatív elektronbefogási reakciója alapján ($\text{F}_2\text{CO} + e^- = \text{FCO} + \text{F}^-$) a Burcat-féle adatbázis – Gurvich könyvére hivatkozva – -179.4 ± 40.0 és $-180.0 \pm 40.0 \text{ kJ mol}^{-1}$ -et ad meg 0 és 298.15 K-en az FCO gyök képződési entalpiájára.

Henrici és munkatársai²³⁶ az $F_2O + CO$ reakció kinetikai tulajdonságait, valamint az F_2CO termikus bomlását vizsgálták lökeshullám-csatornában, és mind a $D_0^{\circ}(F-CO)$, mind a $\Delta_f H_{298}^{\circ}(FCO)$ mennyiségeket becsülték. Az $F_2 + CO \rightarrow FCO + F$ és az $F + CO \rightarrow FCO$ reakciók alapján a $\Delta_f H_0^{\circ}(FCO) \leq -133.9 \text{ kJ mol}^{-1}$ -es felső korlátot adták meg. A teljes reakciósémájukra történő illesztésnél a $\Delta_f H_0^{\circ}(FCO) = -141.4 \text{ kJ mol}^{-1}$ -es értéknél kapták a legjobb egyezést. Végző soron korábbi eredményekre és kvalitatív megfontolásokra hivatkozva $-142.3 \pm 21.0 \text{ kJ mol}^{-1}$ -et javasoltak az FCO gyök képződési entalpiájára.

Bowers és Chau²³⁷ szerint Henrici lökeshullámcső méréseinek eredményei közelítőleg $20 - 40 \text{ kJ mol}^{-1}$ -es hibával terheltek, mivel az általuk vizsgált folyamat mechanizmusa összetettebb lehet a feltételezetténél. Ion transzfer reakciók vizsgálata alapján Bowers és Chau új alsó és felső korlátot is felállított a $\Delta_f H_{298}^{\circ}(FCO)$ mennyiségre: rendre -255.2 és $-154.8 \text{ kJ mol}^{-1}$. A képződési entalpia konkrét értékére $-175.7 \pm 16.7 \text{ kJ mol}^{-1}$ -et közöltek, amit a korábbi kísérleti eredmények részletes analiziséből származtattak.

Egy újabb lökeshullámcső vizsgálatban Gangloff és társai²³⁸ az $F-CO$ és $F-COF$ kötések disszociációs energiáját mérték. A rendelkezésükre álló korábbi eredmények részletes áttekintése után a korábbiakhoz képest jóval mélyebb $\Delta_f H_0^{\circ}(FCO) = -276.1 \text{ kJ mol}^{-1}$ -es értéket javasolták.

Buckley és munkatársai¹⁰⁸ PIMS technikával mérte a $F-COF$ kötés disszociációs energiáját. A $F_2CO \rightarrow FCO + F$ reakció alapján $\Delta_f H_0^{\circ}(FCO) = -152.7 \pm 12.0 \text{ kJ mol}^{-1}$ -et és $\Delta_f H_{298}^{\circ}(FCO) = -152.1 \pm 12.0 \text{ kJ mol}^{-1}$ -et kaptak a képződési entalpiára.

Knyazev és munkatársai²³⁹ az FCO gyök monomolekuláris bomlásának kinetikai tulajdonságait vizsgálták. A mért sebességi állandókból következtetve jutottak el a $FCO \rightarrow CO + F$ folyamat standard entalpiájához, amiből – felhasználva a CO és az F NIST-JANAF adatait – $\Delta_f H_{298}^{\circ}(FCO) = -161.2 \pm 8.1 \text{ kJ mol}^{-1}$ adódott.

Francisco és Zhao²⁴⁰ *ab initio* számításokat végeztek a HCO és FCO gyökökre annak érdekében, hogy a gyökök kísérleti termodinamikai adatai közötti ellentmondásokat feloldják. Az MP4(SDTQ) elméleti szintet használták befagyasztott mag közelítésben különböző háromszoros- ζ minőségű bázisokkal, MP2 harmonikus frekvenciákkal és zéruspont rezgési energiákkal együtt. Az izodezmikus $FCO + CH_3Cl \rightarrow ClCO + CH_3F$ és az izogirikus $Cl + FCO \rightarrow ClCO + F$ reakciók bázisán számított FCO képződési entalpiák rendre -179.9 ± 3.8 és $-179.1 \pm 2.9 \text{ kJ mol}^{-1}$ -nek adódtak 0 K hőmérsékleten. Az izodezmikus reakciók fogalmát Pople és munkatársai vezették be 1970-ben.^{246,247} Definíció szerint egy izodezmikus reakció olyan átalakulás, ahol a reaktáns- és termékoldalon az azonos minőségű kötéstípusokból azonos mennyiségű fordul elő. Egy izogirikus folyamatban pedig az elektronpárok teljes száma változatlan marad.³⁵ Francisco és Zhao²⁴⁰ a kétféle módon számított entalpia átlagát, $-179.5 \pm 3.3 \text{ kJ mol}^{-1}$ -et, fogadta el a $\Delta_f H_0^{\circ}(FCO)$ referenciaadatoként.

A Haworth és csoportja²³² által használt G3 módszer és annak módosított verziói az előzőhöz hasonló eredményeket szolgáltatottak. A G3, G3[MP2(full)] és G3[MP4(SDQ)] számításokkal rendre -178.7 , -179.9 és $-177.4 \text{ kJ mol}^{-1}$ -et kaptak a $\Delta_f H_{298}^{\circ}(FCO)$ -ra.

2006-os tanulmányukban Breidung és Thiel²⁴⁴ szintén foglalkoztak a karbonil-fluorid gyök termokémiájával. Számításaikban tulajdonképpen a CCSD(T) módszer robusztusságára alapoztak, de a skaláris relativisztikus hatások hozzájárulását szintén tanulmányozták. Mindazonáltal az elektronkorreláció kezelésekor a vegyérték-vegyérték korrelációt különválasztották a vegyérték-törzs valamint a törzs-törzs tagoktól és a CCSD(T) szint feletti gerjesztéseket már nem vették figyelembe. Három elméleti szinten összesen 5 reakcióra végeztek számításokat és az ebből előálló 15 adatot átlagolták. -176.1 ± 2.1 és -175.7 ± 2.1 kJ mol⁻¹-et kaptak a $\Delta_f H_0^\circ(\text{FCO})$ -ra és a $\Delta_f H_{298}^\circ(\text{FCO})$ -ra.

Érdemes megjegyezni, hogy Knyazev és csoportjának²³⁹ 1997-es munkája óta nem született újabb kísérleti eredmény az FCO gyök termokémiai paramétereivel kapcsolatban. Azonban az experimentális adatok közötti jelentős differencia, valamint az egyes értékekhez tartozó nagy hibahatár nyilvánvalóan szükségessé tenné a kísérletek revízióját. A HEAT-345(Q) modellel számított képződési entalpiánk, $\Delta_f H_0^\circ(\text{FCO}) = -177.2 \pm 0.9$ kJ mol⁻¹ és $\Delta_f H_{298}^\circ(\text{FCO}) = -176.7 \pm 0.9$ kJ mol⁻¹, konzekvens a korábbi számítási eredményekkel és a protokollunk nagyobb pontossága miatt ezeket az adatokat javasoljuk későbbi felhasználásra.

A karbonil-fluorid gyök standard képződési entrópiájára az NIST-JANAF adatbázis¹⁹ $S_{298}^\circ(\text{FCO}) = 248.5$ J K⁻¹ mol⁻¹-et javasol, melyet Milligan *et al.*²⁴⁸ spektroszkópiai tanulmányából származó rezgési frekvenciákból számítottak. A forgási hozzájárulás azonban, mely a teljes entrópiának több, mint egyharmadát adja, csupán becült érték volt. A Burcat-féle adatbázis²² 249.0 J K⁻¹ mol⁻¹-et fogad el az entrópiára, ami annyiban különbözik az NIST-JANAF értéktől, hogy számításánál a kötésdeformációs normálrezgésre egy másik frekvenciaadatot²⁴⁹ használtak. Janoschek és Rossi²⁴² G3MP2B3 számításai szintén 249.0 J K⁻¹ mol⁻¹-et eredményeztek. A HEAT-345(Q) protokoll az $S_{298}^\circ = 248.8 \pm 1.5$ J K⁻¹ mol⁻¹ értéket szolgáltatotta az FCO entrópiájára, ami a számítás hibahatárán belül megegyezik a korábbi adatokkal. Mivel az általunk alkalmazott modell nyilvánvalóan pontosabb a G3MP2B3 módszernél és a kísérleti értékek csupán becült spektroszkópiai adatokból származnak, ezért az általunk számított, $S_{298}^\circ(\text{FCO}) = 248.8 \pm 1.5$ J K⁻¹ mol⁻¹ standard moláris entrópiát javasoljuk új referenciaként.

HFCO

A formil-fluorid molekula, HFCO, összegyűjtött termokémiai adatai az 5.23. táblázatban olvashatók.

Nem található az irodalomban olyan kísérleti tanulmány, amely közvetlenül a HFCO képződési entalpiájának mérésével foglalkozik. Az NIST-JANAF táblázat¹⁹ a hibahatár nélküli $\Delta_f H_0^\circ(\text{HFCO}) = -373.0$ kJ mol⁻¹ és $\Delta_f H_{298}^\circ(\text{HFCO}) = -376.6$ kJ mol⁻¹ becült értékeket közli. Az adatokat a $\text{HFCO} = \text{CO} + \text{F} + \text{H}$ reakció entalpiájából számították ki, amit a $\text{CH}_2\text{O} = \text{CO} + 2\text{H}$ és a $\text{CF}_2\text{O} = \text{CO} + 2\text{F}$ folyamatok reakcióhőinek átlagával közelítették. Így tulajdonképpen a $\Delta_f H_0^\circ(\text{HFCO})$ mennyiség a $\Delta_f H_0^\circ(\text{H}_2\text{CO})$ és a $\Delta_f H_0^\circ(\text{F}_2\text{CO})$ átlagaként áll elő, ebből következően a HFCO képződési entalpiájához tartozó hiba jelentős lehet.

5.23. táblázat

Az HFCO molekula irodalmi termodinamikai paraméterei. A képződési entalpiák kJ mol^{-1} , az entrópiák $\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$ egységben szerepelnek.

$\Delta_f H_0^\circ$	$\Delta_f H_{298}^\circ$	S_{298}°	Módszer és referencia ^a
<i>Számítás</i>			
-392.5 ± 6.3			MP2 és MP4, 250
	-383.3 ± 7.1^b		G2(MP2), 111
	-382.3 ± 4.4		BAC-MP4, 241
-393.0	-393.7		G2, 251
	-384.9		G3,G3[MP2(full)], 232
	-383.7		G3[MP4(SDQ)], 232
	-389.2		BAC-MP2, 241
	-392.8		BAC-MP4, 241
	-385.2		AAC-G2, 241
	-385.5		AAC-G2MP2, 241
	-381.2		CC, 228
<i>Újraértékelés</i>			
-373.0	-376.6	246.5 ± 0.8	19
		246.8	218
<i>Jelen munka [HEAT-345(Q)]</i>			
-378.8 ± 1.2	-382.5 ± 1.2	246.5 ± 1.5	

^a A CC rövidítés *coupled-cluster* módszeren alapuló kompozit protokollra utal.

^b A JPL adatbázis²⁰ által elfogadott érték.

Ehhez hasonlóan jártak el Gurvich és munkatársai,²¹⁸ akik a HFCO, CH_2O és F_2CO rendszerek átlagos kötési energiáit jó közelítéssel azonosnak feltételezték: $\Delta_f H_0^\circ(\text{HFCO}) = -371 \pm 10 \text{ kJ mol}^{-1}$ -et kaptak.

Számos elméleti közlemény foglalkozik a HFCO termokémiájával. Zhao és Francisco²⁵⁰ MP2 és MP4 számításokkal $-392.5 \pm 6.3 \text{ kJ mol}^{-1}$ -es értéket közölt a $\Delta_f H_0^\circ(\text{HFCO})$ -ra, mely két izodezmikus reakciósémával ($\text{HFCO} + \text{CH}_4 \rightarrow \text{H}_2\text{CO} + \text{CH}_3\text{F}$ és $\text{HFCO} + \text{HCO} \rightarrow \text{H}_2\text{CO} + \text{FCO}$) kapott eredmény számtani közepe.

Schneider és Wallington¹¹¹ G2(MP2) számításokat végzett a $2\text{HFCO} \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{CF}_2\text{O}$ izodezmikus reakcióra és $-383.3 \pm 7.1 \text{ kJ mol}^{-1}$ -et javasolt a $\Delta_f H_{298}^\circ(\text{HFCO})$ mennyiségre. A JPL adatbázis²⁰ ezt az értéket adoptálta.

Zachariah és társai²⁴¹ BAC-MP4 számításai $\Delta_f H_{298}^\circ(\text{HFCO}) = -382.3 \pm 4.4 \text{ kJ mol}^{-1}$ -et eredményeztek. Glukhovtsev és Bach²⁵¹ vinil- és formil-halogenid származékok termokémiáját vizsgálta a G2 kompozit módszerrel atomizációs energia bázisán és -390.0 és $393.7 \text{ kJ mol}^{-1}$ -et kapott a 0 és 298.15 K-es képződési entalpiára.

BAC-MP2 és BAC-MP4 szintű számításokkal a 6-31G(d,p) bázissal Kondo és csoportja²³³ –389.2 és –392.8 kJ mol^{–1}-es eredményt kapott 298.15 K-en. Az általuk kifejlesztett AAC-G2/6-31G(d,p) és AAC-G2MP2/6-31G(d,p) módszerek –385.2 és –385.5 kJ mol^{–1}-et eredményeztek szintén 298.15 K hőmérsékleten.

Matus és munkatársai²²⁸ különböző korreláció-konzisztens bázisfüggvényekkel végzett CCSD(T) alapú számításokat CCSD(T)/aug-cc-pVTZ geometriákon. A CCSD(T)/CBS limit-energiákat kétféle extrapolációs séma eredményeinek átlagaként közelítették: (i) az aug-cc-pV(D,T,Q)/Z eredményekből extrapoláltak egy exponenciális formula szerint; és (ii) egy inverz harmadfokú összefüggés szerint aug-cc-pV(Q,5)Z eredményekből extrapolálva. Mindezek mellett MP2/aug-cc-pVTZ zéruspont rezgési energiákat, CCSD(T)/cc-pwCVTZ törzs-vegyérték korrelációs energiatagokat és CISD/cc-pVTZ skaláris relativisztikus korrekciókat is figyelembe vettek. Az atomizációs energia bázisán $\Delta_f H_{298}^\circ(\text{HFCO}) = -381.2 \text{ kJ mol}^{-1}$ -et kaptak eredményül.

A HEAT-345(Q) modellel $\Delta_f H_0^\circ(\text{HFCO}) = -378.8 \pm 1.2 \text{ kJ mol}^{-1}$ és $\Delta_f H_{298}^\circ(\text{HFCO}) = -382.5 \pm 1.2 \text{ kJ mol}^{-1}$ adódott a képződési entalpiára. Egyrészt a kísérleti eredmények hiánya miatt, másrészt mivel az általunk használt protokoll a korábbiak közül a legpontosabb, ezért ezeket az értékeket javasoljuk új referenciaként.

Stratton és Nielsen²⁵² valamint Morgan és munkatársainak²⁵³ spektroszkópiai méréseire hivatkozva az NIST-JANAF adatbázis¹⁹ az $S_{298}^\circ(\text{HFCO}) = 246.5 \pm 0.8 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ entrópiaértéket javasolja. A JPL gyűjtemény²⁰ a Gurvich könyvében²¹⁸ szereplő értéket, $246.8 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, fogadja el. A mi számításaink a NIST-JANAF táblázattal összhangban $S_{298}^\circ(\text{HFCO}) = 246.5 \pm 1.5 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ -et eredményeztek a standard moláris entrópiára. Mivel az adatbázisban szereplő érték kisebb hibahatárral szerepel, ezért azt javasoljuk későbbi használatra.

HCICO

Kevés számú közlemény foglalkozik a formil-klorid, HCICO, termokémiai tulajdonságaival (5.24. táblázat). Gurvich könyve a $\Delta_f H_0^\circ(\text{HCICO}) = -161.0 \pm 20.0 \text{ kJ mol}^{-1}$ -es értéket közli, feltételezve a HCICO, H₂CO és Cl₂CO molekulák átlagos kötési energiáinak egyenlőségét.

Zhao és Francisco²⁵⁰ MP2/6-311G(2d,2p) geometriákon végzett MP4/6-311++G(2df,2p) számításokat és a Gurvich eredményénél jóval mélyebb $\Delta_f H_0^\circ(\text{HCICO}) = -190.4 \pm 6.3 \text{ kJ mol}^{-1}$ -es értéket közölték. Glukhovtsev és Bach²⁵¹ G2 számításai Zhao és Francisco eredményét támasztják alá: $\Delta_f H_0^\circ(\text{HCICO}) = -189.5 \text{ kJ mol}^{-1}$ -et és $\Delta_f H_{298}^\circ(\text{HCICO}) = -192.7 \text{ kJ mol}^{-1}$ -et kaptak. Ezzel szemben Nguyen és Nguyen²⁵⁴ a valamivel magasabb -180.6 ± 8.0 és $-183.9 \pm 8.0 \text{ kJ mol}^{-1}$ -es entalpiaértékeket közölte 0 illetve 298.15 K-en. Számításait CCSD(T)/6-311++G(3df,2p) szinten, MP2/6-31G(d,p) geometriákon végezték.

5.24. táblázat

A HClCO molekula irodalmi termodinamikai paraméterei. A képződési entalpiák kJ mol^{-1} , az entrópiák $\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$ egységben szerepelnek.

$\Delta_f H_0^\circ$	$\Delta_f H_{298}^\circ$	S_{298}°	Módszer és referencia
<i>Számítás</i>			
-190.4 ± 6.3			MP4//MP2, 250
-189.5	-192.7		G2, 251
-180.6 ± 8.0	-183.9 ± 8.0		CCSD(T)//MP2, 254
<i>Újraértékelés</i>			
-161.0 ± 20.0^a		259.1 ± 0.2	218
<i>Jelen munka [HEAT-345(Q)]</i>			
-180.8 ± 1.7	-184.2 ± 1.7	258.7 ± 1.5	

^a A JPL adatbázis²⁰ által elfogadott érték.

A HEAT-345(Q) modellel végzett számítások eredményei, $\Delta_f H_0^\circ(\text{HClCO}) = -180.8 \pm 1.7 \text{ kJ mol}^{-1}$ és $\Delta_f H_{298}^\circ(\text{HClCO}) = -184.2 \pm 1.7 \text{ kJ mol}^{-1}$, kiváló egyezést mutatnak Nguyen és Nguyen értékeivel. Mivel protokollunk pontosságra nyilvánvalóan meghaladja a korábbi számításokét, valamint a direkt kísérleti eredmények hiánya miatt a HEAT-345(Q) eredményeket javasoljuk későbbi felhasználásra.

A formil-klorid standard moláris entrópiájára a JPL adatbázis²⁰ Gurvich²¹⁸ eredményét, $259.1 \pm 0.2 \text{ J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$, fogadja el, melyet Hisatsune és Heicklen²⁵⁵ spektroszkópai, valamint Takeo és Matsamura²⁵⁶ mikrohullámú méréseiből származtattak. Modellünkkel $S_{298}^\circ(\text{HClCO}) = 258.7 \pm 1.5 \text{ J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$ -et számítottunk. Referenciaként, annak kisebb hibahatára miatt, Gurvich²¹⁸ értékét javasoljuk.

FCICO

Szintén kevés termokémiai adat található az irodalomban a karbonil-fluorid-klorid rendszerre (5.25. táblázat).

Az NIST-JANAF gyűjtemény¹⁹ a $\Delta_f H_0^\circ(\text{FCICO}) = -424.3 \pm 33.0 \text{ kJ mol}^{-1}$ és a $\Delta_f H_{298}^\circ(\text{FCICO}) = -426.8 \pm 33.0 \text{ kJ mol}^{-1}$ közelítő értékeket listázza. Az adatokat a Cl_2CO és az F_2CO megfelelő hőmérsékleten vett képződési entalpiáinak átlagából számították. Gurvich könyve,²¹⁸ hasonló feltételezés alapján, a -427.0 ± 20.0 (0 K) és -429.0 ± 20.0 (298.15 K) entalpiákat közli. A JPL adatbázis²⁰ is ezeket az adatokat használja. A Burcat-féle lista²² G3B3 számítások alapján a valamivel magasabb $\Delta_f H_{298}^\circ(\text{FCICO}) = -412.5 \pm 8.0 \text{ kJ mol}^{-1}$ -es értéket javasolja.

5.25. táblázat

Az FCICO molekula irodalmi termodinamikai paraméterei. A képződési entalpiák kJ mol^{-1} , az entrópiák $\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$ egységben szerepelnek.

$\Delta_f H_0^\circ$	$\Delta_f H_{298}^\circ$	S_{298}°	Módszer és referencia
<i>Számítás</i>			
	-412.5 ± 8.0	277.0	G3B3, 22
<i>Újraértékelés</i>			
-424.3 ± 33.0	-426.8 ± 33.0	277.0	19
-427.0 ± 20.0^b	-429.0 ± 20.0^a	276.7 ± 0.2^a	20, 218
<i>Jelen munka [HEAT-345(Q)]</i>			
-408.4 ± 1.7	-410.9 ± 1.7	276.4 ± 1.5	

^a A JPL adatbázis²⁰ által elfogadott érték.

Az általunk számított képződési entalpia, $\Delta_f H_0^\circ(\text{FCICO}) = -408.4 \pm 1.7 \text{ kJ mol}^{-1}$ és $\Delta_f H_{298}^\circ(\text{FCICO}) = -410.9 \pm 1.7 \text{ kJ mol}^{-1}$, jó egyezést mutat Burcat eredményével. Experimentális mérések valamint pontosabb protokollal számított adatok hiányában ezeket az értékeket javasoljuk új referenciaként.

A molekula standard moláris entrópiájának NIST-JANAF¹⁹ referenciaértéke $277.0 \text{ J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$, mely Nielsen *et al.*²⁵⁷ spektroszkópiai méréséből és Lovell és csoportjának²⁵⁸ számításaiból származik. A JPL adatbázis²⁰ Gurvich könyvére²¹⁸ hivatkozva $S_{298}^\circ(\text{FCICO}) = 276.7 \pm 0.2 \text{ J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$ értéket közöl. Az entrópia számításához Gurvich a Mirri és csoportja²⁵⁹ által mikrohullámú spektroszkópiával meghatározott forgási állandókat, valamint Nielsen és csoportjának²⁵⁷ spektroszkópiai vizsgálatából származó fundamentális frekvenciákat használta.

A HEAT-345(Q) eredmény, $S_{298}^\circ(\text{FCICO}) = 276.4 \pm 1.5 \text{ J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$, kiválóan egyezik Gurvich számított értékével. Az utóbbihoz kisebb hibahatár tartozik, így azt, Gurvich $276.7 \pm 0.2 \text{ J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$ -es értékét javasoljuk referenciaként.

cisz-/transz-HOCO

A továbbiakban HOCO jelölést használunk azokban az esetekben, amikor a hivatkozott irodalom nem különbözteti meg a *cisz*- és *transz*-izomereket. Ellenkező esetben *c*-HOCO-val és *t*-HOCO-val rövidítjük a *cisz*- és *transz*-HOCO formulákat.

A HOCO izomerek irodalomból összegyűjtött termokémiai adatait az 5.26. táblázat tartalmazza.

5.26. táblázat

A HOCO gyök irodalmi termodinamikai paraméterei. A képződési entalpiák kJ mol^{-1} , az entrópiák $\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$ egységben szerepelnek.

$\Delta_f H_0^\circ$	$\Delta_f H_{298}^\circ$	S_{298}°	Módszer és referencia ^a
<i>Kísérlet</i>			
	−259.4		260
	−163.2		261
	−242.7 ± 16.7		262
−219.7 ± 2.5			263
≥ −191.6 ± 3.0	≥ −194.6 ± 3.0		<i>t</i> -HOCO, 264
	−196.7 ± 8.4	250.4	265
	−192.5 ± 12.6		266
−205.0 ± 10.0			267
<i>Számítás</i>			
	−181.2 ± 8.0 ^b		<i>t</i> -HOCO, G3/CBS-QB3, 20, 268
	−173.2 ± 8.0 ^b		<i>c</i> -HOCO, G3/CBS-QB3, 20, 268
	−193.0	251.6	G2(MP2), 269
−182.5	−185.4	252.0	<i>t</i> -HOCO, G3MP2B3, 270
−183.7 ± 2.1	−187.9 ± 2.1		<i>t</i> -HOCO, CC, 71
−182.6	−185.6	251.5	<i>t</i> -HOCO, W1U, 119
−176.1	−179.2	251.7	<i>c</i> -HOCO, W1U, 119
<i>Újraértékelés</i>			
	−181.3 ± 2.3		<i>t</i> -HOCO, 22
	−176.3 ± 3.9		<i>c</i> -HOCO, 22
<i>Jelen munka [HEAT-345(Q)]</i>			
−181.3 ± 1.2	−184.5 ± 1.2	251.4 ± 1.5	<i>t</i> -HOCO
−174.6 ± 1.2	−177.8 ± 1.2	251.7 ± 1.5	<i>c</i> -HOCO

^a A CC rövidítés *coupled-cluster* módszeren alapuló kompozit protokollra utal.

^b A JPL adatbázis²⁰ által elfogadott érték.

Az első kísérleti adat a HOCO 298 K-en vett képződési entalpiájára Back és Sehon²⁶⁰ 1960-as munkájából származik. A fenilecetsav termikus bomlását vizsgálták és az így mért $D_{298}^\circ(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{—COOH}) = 230.1 \text{ kJ mol}^{-1}$ -es kötődisszociációs energiából $\Delta_f H_{298}^\circ(\text{HOCO}) = -259.4 \text{ kJ mol}^{-1}$ képződési entalpiát származtattak. Számításuk alapjául a

$$\Delta_f H_{298}^\circ(\text{HOCO}) = \Delta_f H_{298}^\circ(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{COOH}) + D_{298}^\circ(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{—COOH}) - \Delta_f H_{298}^\circ(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2) \quad (5.4)$$

termokémiai összefüggés szolgált, felhasználva a $\Delta_f H_{298}^\circ(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{COOH}) = -313.8 \text{ kJ mol}^{-1}$ és a $\Delta_f H_{298}^\circ(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2) = 175.7 \text{ kJ mol}^{-1}$ adatokat. Egy évvel később Bernecker és Long²⁶¹ a majdnem 100 kJ mol^{-1} -el magasabb $-163.2 \text{ kJ mol}^{-1}$ -es értéket közölte a $\Delta_f H_{298}^\circ(\text{HOCO})$ -ra. Ők a C_2H_5^+ ion küszöbpotenciálját (AP, *appearance potential*) mérték propionsav közegből. Egy következő tömegspektrometriás tanulmányban Haney és Franklin²⁶² a CH_3^+ ion AP-ját mérte ecetsavból, amiből $\Delta_f H_{298}^\circ(\text{HOCO}) = -242.7 \pm 16.7 \text{ kJ mol}^{-1}$ -et származtattak, alátámasztva Back és Sehon korábbi eredményét.

Ruscic és munkatársai²⁶³ PIMS módszerrel tanulmányozták a fluoratom reakcióját HCOOH -val, DCOOH -val és HCOOD -vel. A HOCO adiabatikus IP-jét $8.482 \pm 0.012 \text{ eV}$ -nak mérték. Kombinálva ezt az eredményt a $\Delta_f H_0^\circ(\text{HOCO}^+) = 599.1 \pm 2.1 \text{ kJ mol}^{-1}$ -es értékkel,²⁷¹ $\Delta_f H_0^\circ(\text{HOCO}) = -219.7 \pm 2.5 \text{ kJ mol}^{-1}$ -et közöltek. Néhány évvel később Ruscic és Litorja²⁶⁴ revideálta a 263 referenciában közölt eredményeket és egy új felső korlátot állítottak fel a t - HOCO ionizációs energiájára: $\text{EI}(t\text{-HOCO}) \leq 8.195 \pm 0.022 \text{ eV}$. Ebből következően a $\Delta_f H_0^\circ(t\text{-HOCO}) \geq -191.6 \pm 3.0 \text{ kJ mol}^{-1}$ és a $\Delta_f H_{298}^\circ(t\text{-HOCO}) \geq -194.6 \pm 3.0 \text{ kJ mol}^{-1}$ alsó korlátok adódtak.

Schwarz és Dodson²⁶⁵ alkohol-gyökök redukciós potenciálját mérte $\text{Ti}^+(\text{aq})/\text{Ti}^0(\text{aq})$ vizes közegű redoxrendszerben, amiből a gyökök képződési szabadenergiáját számították. Feltételezték, hogy az egyes gyökök oldódási szabadenergiája egyenlő a megfelelő alkoholéval, és így a gázfázisú $\Delta_f G^\circ$ és $\Delta_f H^\circ$ értékeket is becsülték. $-196.7 \pm 8.4 \text{ kJ mol}^{-1}$ -et közöltek a $\Delta_f H_{298}^\circ(\text{HOCO})$ -ra.

Fulle és csoportja²⁶⁷ a $\text{HO} + \text{CO} \rightleftharpoons \text{HOCO} \rightarrow \text{H} + \text{CO}_2$ reakció kinetikai tulajdonságait vizsgálta. Méréseik alapján $-205.0 \pm 10.0 \text{ kJ mol}^{-1}$ -re becsülték a $\Delta_f H_0^\circ(\text{HOCO})$ mennyiséget.

A gyök elméleti úton számított képződési entalpiaértékei között sokkal kisebb eltérések tapasztalhatók, az eredmények jóval konzekvensebbek, mint a kísérleti adatok. A JPL adatbázis²⁰ is számított értékeket, a Duncan és Miller²⁶⁸ által közölt $\Delta_f H_{298}^\circ(t\text{-HOCO}) = -181.2 \pm 8.0 \text{ kJ mol}^{-1}$ -et és $\Delta_f H_{298}^\circ(c\text{-HOCO}) = -173.2 \pm 8.0 \text{ kJ mol}^{-1}$ -et javasolja referenciaként. Yu és társai²⁶⁹ G2(MP2) számításokat végzett hangyasavból és ecetsavból levezethető szabadgyökökre. Annak ellenére, hogy mind a *cisz*, mind a *transz* izomert vizsgálták, mindössze egyetlen hibahatár nélküli értéket, $\Delta_f H_{298}^\circ(\text{HOCO}) = -193.0 \text{ kJ mol}^{-1}$, közöltek.

Janoschek és Rossi²⁷⁰ t - HOCO -ra végzett G3MP2B3 számításai -182.5 és $-185.4 \text{ kJ mol}^{-1}$ -et eredményeztek 0 és 298 K-en. Feller és csoportja⁷¹ szintén a *transz* izomerrel foglalkozott. CCSD(T) alapú kompozit protokolljukkal $\Delta_f H_0^\circ(t\text{-HOCO}) = -183.7 \pm 2.1 \text{ kJ mol}^{-1}$ és $\Delta_f H_{298}^\circ(t\text{-HOCO}) = -187.9 \pm 2.1 \text{ kJ mol}^{-1}$ entalpiákat számítottak.

Fabian és Janoschek¹¹⁹ a W1U modellel tanulmányozta az $\text{OH} + \text{CO} \rightarrow \text{H} + \text{CO}_2$ reakciót és a $\Delta_f H_0^\circ(t\text{-HOCO}) = -182.6 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta_f H_{298}^\circ(t\text{-HOCO}) = -185.6 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta_f H_0^\circ(c\text{-HOCO}) = -176.1 \text{ kJ mol}^{-1}$ és $\Delta_f H_{298}^\circ(c\text{-HOCO}) = -179.2 \text{ kJ mol}^{-1}$ eredményeket közölték.

A HEAT-345(Q) protokoll a t - HOCO -ra a -181.3 ± 1.2 (0 K) és a -184.5 ± 1.2 (298 K), míg a c - HOCO -ra a -174.6 ± 1.2 (0 K) és a -177.8 ± 1.2 (298 K) értékeket szolgáltatva kJ mol^{-1} egységben. Mivel a számítási eredmények közül ez a legpontosabb, valamint a kísérleti adatok bizonytalansága miatt, a HEAT-345(Q) értékeket javasoljuk a képződési entalpiák új refe-

renciájaként.

A HOCO gyök standard moláris entrópiájára vonatkozó egyetlen kísérleti adat,^{265,272} $S_{298}^{\circ}(\text{HOCO}) = 250.4 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, a *cisz* és a *transz* izomer becsült geometriájából,^{273,274} valamint Milligan és Jacox²⁷³ rezgési frekvenciáiból származik. Yu *et al.*²⁶⁹ HF-SCF/6-31G* harmonikus rezgési frekvenciái $251.6 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ -et eredményeztek. Janoschek és Rossi,²⁷⁰ B3LYP/6-31G* sűrűségfüggő módszerrel optimalizált geometriájából és az ehhez tartozó harmonikus frekvenciákból, $252.0 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ entrópiaértéket számított. A 6-31G* Pople-bázis Dunning-féle cc-pVTZ-re történő cseréje (B3LYP/cc-pVTZ szint) az $S_{298}^{\circ}(t\text{-HOCO}) = 251.5 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ és $S_{298}^{\circ}(c\text{-HOCO}) = 251.7 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ értékekhez vezetett.

Protokollunkban alkalmazott CCSD(T)/cc-pVQZ számításokkal 251.4 ± 1.5 és $251.7 \pm 1.5 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ adódott a *transz* és a *cisz* izomerekre, melyeket két okból javasoltunk új referenciaként: (i) a kísérleti adat csupán becsült geometrián alapul; és (ii) a HEAT-345(Q) modell alkalmazza a legmagasabb elméleti szintet az entrópia kiszámításához.

NH₂CO

Csupán egyetlen adat található az irodalomban az NH₂CO gyök képződési entalpiájára.^{20,275} Shapley és Bacskay a CH₂NO gyök izomerizációs reakcióit tanulmányozva megállapította, hogy az izomerek közül termodinamikailag az NH₂CO gyök a legstabilabb. Két izogirikus és egy izodezmikus reakcióra végzett G2 számítások alapján $\Delta_f H_{298}^{\circ}(\text{NH}_2\text{CO}) = -15.1 \pm 4.2 \text{ kJ mol}^{-1}$ -et közöltek.²⁷⁵ Nyilvánvaló, hogy az általunk használt protokoll pontossága felülmúlja a G2 módszert, ezért a HEAT-345(Q) eredményeket, $\Delta_f H_0^{\circ}(\text{NH}_2\text{CO}) = -7.2 \pm 1.5 \text{ kJ mol}^{-1}$ és $\Delta_f H_{298}^{\circ}(\text{NH}_2\text{CO}) = -13.1 \pm 1.5 \text{ kJ mol}^{-1}$, javasoljuk későbbi felhasználásra. Mivel egyetlen kísérleti vagy számítási referenciaadat sem áll rendelkezésre a gyök standard moláris entrópiájára, ezért ismét az általunk számított értéket, $S_{298}^{\circ}(\text{NH}_2\text{CO}) = 256.5 \pm 1.5 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, javasoljuk új referenciaként.

5.7.3. Kéntartalmú származékok

HSO és HOS

A HSO gyök irodalmi termokémiai adatait az 5.27., míg a HOS gyökét az 5.28. táblázatban gyűjtöttem össze.

Molekulanyaláb tömegspektroszkópiai méréseik alapján Davidson és munkatársai²⁷⁶ $-5.6 \pm \pm 7.9 \text{ kJ mol}^{-1}$ képződési entalpiát közöltek a HSO gyökre 298 K hőmérsékleten. Hasonló technikával vizsgálva az $\text{O}(^3\text{P}) + \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{HSO} + \text{H}$ reakciót, Balucani és munkatársai¹²² a $\Delta_f H_0^{\circ}(\text{HSO}) = -3.8 \pm 2.9 \text{ kJ mol}^{-1}$ -es eredményhez jutott. A JPL adatbázis²⁰ mindkét kísérleti munkára hivatkozva $\Delta_f H_{298}^{\circ}(\text{HSO}) = -6.1 \pm 2.9 \text{ kJ mol}^{-1}$ -et javasol. Az elméleti úton számított képződési entalpiák ezektől jelentősen eltérnek. Goumri és csoportja²⁷⁷ a G2 módszerrel $\Delta_f H_0^{\circ}(\text{HSO}) = -19.9 \text{ kJ mol}^{-1}$ -et kapott. Xantheas és Dunning MRCI számításai²⁷⁸ $-22.6 \pm 5.4 \text{ kJ mol}^{-1}$ -et eredményeztek 0 K-en. Később CAS-SCF szinten a HOS gyökre is végeztek számításokat²⁷⁹ és

$\Delta_f H_{298}^\circ(\text{HSO}) = -25.5 \pm 5.4 \text{ kJ mol}^{-1}$ valamint $\Delta_f H_{298}^\circ(\text{HOS}) = -2.9 \pm 5.4 \text{ kJ mol}^{-1}$ értékeket közöltek a két rendszerre. Grant és társai¹²³ CCSD(T) szintet alkalmaztak és a $\Delta_f H_0^\circ(\text{HSO}) = -21.8 \pm 4.2 \text{ kJ mol}^{-1}$ valamint a $\Delta_f H_{298}^\circ(\text{HSO}) = -24.7 \pm 4.2 \text{ kJ mol}^{-1}$ értékeket közölték.

5.27. táblázat

A HSO gyök irodalmi termodinamikai paraméterei. A képződési entalpiák kJ mol^{-1} , az entrópiák $\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ egységben szerepelnek.

$\Delta_f H_0^\circ$	$\Delta_f H_{298}^\circ$	S_{298}°	Módszer és referencia
<i>Számítás</i>			
-21.8 ± 4.2	-27.4 ± 4.2		CCSD(T), 123
-22.6 ± 5.4			MRCI, 278
	-25.5 ± 5.4		CASSCF, 279
	5.9		CCSDT, 280
	-19.9		G2, 277
<i>Jelen munka [HEAT-345+d(Q)]</i>			
-19.6 ± 2.3	-22.6 ± 2.3	241.4 ± 1.5	

5.28. táblázat

A HOS gyök irodalmi termodinamikai paraméterei

$\Delta_f H_0^\circ$	$\Delta_f H_{298}^\circ$	S_{298}°	Módszer és referencia
<i>Kísérlet</i>			
-3.8 ± 2.9	-6.1 ± 2.9		20, 122 ^a
	-5.6 ± 7.9		276 ^a
<i>Számítás</i>			
	-2.9 ± 5.4		CASSCF, 279
<i>Jelen munka [HEAT-345+d(Q)]</i>			
-2.4 ± 2.3	-5.3 ± 2.3	240.0 ± 1.5	

^a A hivatkozott referencia a HSO gyök képződését feltételezi a kísérletekben.

A kísérletileg mért és a számított értékek közötti ellentmondás feloldása érdekében jelen munkában szintén mindkét gyök képződési entalpiáját számítottuk. Eredményeink szerint a HOS gyök HEAT-345+d(Q) szinten számított entalpiaértékei, -2.5 ± 2.3 és $-5.3 \pm 2.3 \text{ kJ mol}^{-1}$ 0 és 298 K-en, remek egyezést mutatnak azokkal az experimentális adatokkal, melyeket a HSO-ra közöltek ezeken a hőmérsékleteken. Ezen egyezés alapján joggal élhetünk a feltételezéssel, miszerint az említett kísérletekben HSO helyett a szerkezeti izomer HOS gyök képződött.

A $\Delta_f H_0^\circ(\text{HSO})$, $\Delta_f H_{298}^\circ(\text{HSO})$, $\Delta_f H_0^\circ(\text{HOS})$ és $\Delta_f H_{298}^\circ(\text{HOS})$ mennyiségekre az általunk alkalmazott HEAT-345+d(Q) modell szolgáltatta a legmegbízhatóbb eredményeket, melyek rendre -19.6 ± 2.3 , -22.6 ± 2.3 , -2.4 ± 2.3 és $-5.3 \pm 2.3 \text{ kJ mol}^{-1}$ -nek adódtak. Mindezek mellett, munkánkban elsőként teszünk javaslatot mind a HSO, mind a HOS gyökök standard moláris

entrópiájára. Számításaink $S_{298}^{\circ}(\text{HSO}) = 241.4 \pm 1.5 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ és $S_{298}^{\circ}(\text{HOS}) = 240.0 \pm 1.5 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ értékeket eredményeztek.

HOSO₂

A HOSO₂ gyök termodinamikai paramétereinek néhány reprezentatív értékét az 5.29. táblázatba gyűjtöttem össze.

Gleason és Howard¹²⁴ a $\text{HOSO}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2 + \text{SO}_3$ folyamat sebességi együtthatójának hőmérsékletfüggését vizsgálta alacsony nyomású áramlásos reaktorban. A $\Delta_f H_{298}^{\circ}(\text{HOSO}_2)$ mennyiségre egy alsó korlátot, szám szerint $\geq -395.4 \text{ kJ mol}^{-1}$ -et adtak meg. Blitz és munkatársai²⁸¹ $\Delta_f H_{298}^{\circ}(\text{HOSO}_2) = -373.0 \pm 6.0 \text{ kJ mol}^{-1}$ képződési entalpiát számított az $\text{OH} + \text{SO}_2 \rightleftharpoons \text{HOSO}_2$ folyamat reakcióhőjének fluoreszcens spektroszkópai méréseiből.

Li és McKee²⁸² a Gleason és Howard által vizsgált reakcióra végzett G2 számításokat és a $-364.8 \text{ kJ mol}^{-1}$ -es eredményt közölte a $\Delta_f H_{298}^{\circ}(\text{HOSO}_2)$ -re. B3LYP/aug-cc-pV(T+d)Z szintű egyensúlyi geometriákon alapuló G3X módszerrel végzett számításaival Somnitz²⁸³ $\Delta_f H_0^{\circ}(\text{HOSO}_2) = -360.8 \text{ kJ mol}^{-1}$ és $\Delta_f H_{298}^{\circ}(\text{HOSO}_2) = -368.8 \text{ kJ mol}^{-1}$ értékeket kapott. Klopper és csoportja¹²⁵ egy csatolt-klaszter alapokon nyugvó kompozit modellt használt a gyök képződési entalpiájának számításához és a -366.6 ± 2.5 (0 K) és a $-374.1 \pm 3.0 \text{ kJ mol}^{-1}$ (298 K) értékeket közölte.

Az általunk kidolgozott modellel elért legpontosabb entalpiaértékek, -367.5 ± 4.4 és $-375.7 \pm 4.4 \text{ kJ mol}^{-1}$ 0 és 298 K-en, jó egyezést mutatnak mind a Klopper és csoportja által számított,¹²⁵ mind a Blitz és társai által kísérletileg meghatározott²⁸¹ adatokkal. Mivel a legpontosabb eredmények elméleti számításokból származnak, nevezetesen a Klopper-féle, valamint a jelen tanulmányból, ezért érdemes röviden összehasonlítani a kétféle kompozit modellt. A Klopper-féle modell a CCSD(T) szint feletti ún. magasabb rendű korrelációs hatásokat nem veszi figyelembe, viszont a törzselektronok korrelációját nem választja külön a vegyértékelektronokétól. Az utóbbi szétválasztás a végső entalpiaértékekben körülbelül $\pm 0.5 \text{ kJ mol}^{-1}$ -es hibát eredményez,^{53,177} míg a $\Delta E_{\text{CCSDT(Q)}}$ energiatag számításaink szerint $2.3 \pm 1.3 \text{ kJ mol}^{-1}$ -el járul hozzá a $\Delta_f H_7^{\circ}(\text{HOSO}_2)$ mennyiséghez. Jelentős különbség van a két modell között a CCSD(T) hozzájárulás számításában is: Klopperék két- és háromszoros- ζ minőségű báziskészleteket használtak, jelen munkában pedig négy- és ötszörös- ζ bázisokkal közelítettük a $\Delta E_{\text{CCSD(T)}}^{\infty}$ tagot. Jól ismert tény, hogy nem elegendő sem a kétszeres-, sem a háromszoros- ζ minőség a hozzájárulás elegendően pontos számításához: a kis kardinális szám alkalmazása a végeredményekben akár több kJ mol^{-1} -es hibát is okozhat. Mindezek alapján nyilvánvaló, hogy a jelen munkában használt modell pontosabb, és így a Klopper és csoportja által közölt hibahatárok (± 2.5 és $\pm 3.0 \text{ kJ mol}^{-1}$ 0 és 298 K-en) kissé optimisztikus becslésnek tekinthetők.

A standard moláris entrópiára modellünk $294.1 \pm 1.5 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ -et eredményezett. A Burcat-féle adatbázisban,²² ugyan hibahatár nélkül, de pontosan ezzel megegyező érték szerepel. Patrick és Golden adata, $280.8 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$,²⁸⁴ azonban jelentősen különbözik ezektől. A Patrick és Gol-

den entrópiájának számításához használt frekvenciák és geometriák forrása, valamint azok pontossága egyaránt ismeretlen. Azon túlmenően, hogy az érték hibahatár nélkül szerepel, a kisméretű rezgést harmonikus oszcillátorként kezelték. A Burcat-féle gyűjteményben listázott entrópia BAC-MP4 számításokból származik, és ott már az említett kisméretű rezgést (helyesen) gátlott rotációs mozgásként tárgyalták. Új referenciaként az általunk számított $S_{298}^{\circ} = 294.1 \pm 1.5 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ -es értéket javasoljuk, mivel egyrészt modellünk pontossága felülmúlja a BAC-MP4-ét, másrészt entrópiánk jól definiált hibahatárral együtt szerepel.

5.29. táblázat

A HOSO_2 gyök irodalmi termodinamikai paraméterei. A képződési entalpiák kJ mol^{-1} , az entrópiák $\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ egységben szerepelnek.

$\Delta_f H_0^{\circ}$	$\Delta_f H_{298}^{\circ}$	S_{298}°	Módszer és referencia ^a
<i>Kísérlet</i>			
	-373.0 ± 6.0		281
	-385.0 ± 10.0		286
	-385.4	294.1	22, 285
	≥ -395.4	280.8	124, 284
<i>Számítás</i>			
-366.6 ± 2.5	-374.1 ± 3.0		CC, 125
-360.8	-368.8		G3X, 283
	-364.8		G2, 282
<i>Jelen munka [HEAT-345+d(Q)]</i>			
-367.5 ± 4.4	-375.7 ± 4.4	294.1 ± 1.5	

^a A CC rövidítés *coupled-cluster* módszeren alapuló kompozit protokollra utal.

Cisz- és transz-HSNO

A HSNO molekulának ugyan kétféle izomere létezik,²⁸⁷ *cisz*- és *transz*-HSNO, a termokémiai vonatkozású szakirodalom nem tesz különbséget ezek között. Az RSNO általános képlettel leírható S-nitrozotiolok *cisz* és *transz* konformereinek létezését kristallográfiai és NMR-spektroszkópiai mérések eredményei egyértelműen alátámasztják. (287. referencia és annak hivatkozott irodalma). NMR-vizsgálatok alapján továbbá igazolták, hogy a két izomer közel izoenergetikus, azonban relatíve magas, 46.0 kJ mol^{-1} -es energiagát választja el őket.

Timerghazin és társai²⁸⁷ egy extrapolált CCSD(T) energiákon alapuló kompozit modellel vizsgálta a kérdéses HSNO izomereket. Elsősorban a *transz* konformer S–N kötésének erősségét tanulmányozták, de emellett a két rotamer relatív energiáját szintén számították. Legpontosabb eredményük szerint a *cisz* és a *transz* izomerek közötti energiakülönbség mindössze 3.1 kJ mol^{-1} , jó közelítéssel izoenergetikusnak tekinthetők. Mindazonáltal az őket elválasztó energiagát nagyságára

nem történtek becslések.

A fent leírtakon túlmenően, kevés adat található az irodalomban az izomerek termokémiai paramétereire (5.30. táblázat). A $\text{HS} + \text{NO} + \text{M} \rightarrow \text{HSNO} + \text{M}$ reakció lézerindukált fluoreszcens spektroszkópiai vizsgálata²⁸⁸ alapján a JPL adatbázis²⁰ $95.2 \pm 5.0 \text{ kJ mol}^{-1}$ képződési entalpiát listáz a *transz* izomerre 298 K-en. A reakcióban M az ún. „harmadik testet” jelöli, ami egy kinetikailag harmadrendű asszociációs folyamat során a felszabaduló többletenergia elnyeli.¹²⁶ Egy könyvfejezetében Heynes és Wine²⁸⁶ $94.0 \pm 20.0 \text{ kJ mol}^{-1}$ képződési entalpiát javasol szintén a *transz* izomerre.

Az egyetlen elméleti számításokon alapuló közleményben Nguyen és társai²⁸⁹ CCSD(T)/6-311++G(3df,2p) szinten számította a HSNO protonaffinitását és képződési entalpiáját 298 K-en, melyek közül az utóbbira $112.0 \pm 8.0 \text{ kJ mol}^{-1}$ adódott. A szerzők nem tesznek említést a HSNO két izomeréről.

5.30. táblázat

A HSNO izomerek irodalmi termodinamikai paramétere. A képződési entalpiák kJ mol^{-1} , az entrópiák $\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ egységben szerepelnek.

$\Delta_f H_0^\circ$	$\Delta_f H_{298}^\circ$	S_{298}°	Módszer és referencia
<i>transz</i> -HSNO			
<i>Kísérlet</i>			
	95.2 ± 5.0		20, 288
	94.0 ± 20.0		286
<i>Számítás</i>			
	112.0 ± 8.0		CCSD(T), 289 ^a
<i>Jelen munka [HEAT-345+d(Q)]</i>			
112.4 ± 2.7	107.3 ± 2.7	266.4 ± 1.5	
<i>cisz</i> -HSNO			
<i>Jelen munka [HEAT-345+d(Q)]</i>			
115.8 ± 2.7	110.7 ± 2.7	266.1 ± 1.5	

^a A kérdéses referenciában Nguyen *et al.* nem különbözteti meg a *cisz*- és *transz*-HSNO-t.

A CH_3SH és a H_2S , valamint a megfelelő oxigéntartalmú analógok, a CH_3OH és a H_2O kötéserősségeinek összehasonlítása alapján Black és társai²⁸⁸ a HS–NO kötés erősségét [$D_{298}^\circ(\text{HS–NO})$] 99.8 és $137.5 \text{ kJ mol}^{-1}$ közé becsülte. Ennek ellenére számításaikban a $D_{298}^\circ(\text{HS–NO}) = 139.0 \text{ kJ mol}^{-1}$ disszociációs entalpiát használták, mivel így jobb egyezést kaptak a $\text{HS} + \text{NO} + \text{He} \rightarrow \text{HSNO} + \text{He}$ reakció k_0 értékének kísérletileg mért hőmérsékletfüggésével. Mindemellett leszögezték, hogy „az asszociációs reakciók kinetikai tanulmányozása nem tartozik azon módszerek közé, melyek megbízható termodinamikai adatokat szolgáltatnak.”

Ha a 99.8 és $137.5 \text{ kJ mol}^{-1}$ határértékek számtani közepét, $118.7 \pm 18.9 \text{ kJ mol}^{-1}$ -et fogadjuk el $D_{298}^{\circ}(\text{HS}-\text{NO})$ értékének, akkor $114.4 \pm 19.5 \text{ kJ mol}^{-1}$ származtatható a $\Delta_f H_{298}^{\circ}(\text{transz-HSNO})$ mennyiségre a következő összefüggés felhasználásával:

$$\Delta_f H_{298}^{\circ}(\text{transz-HSNO}) = \Delta_f H_{298}^{\circ}(\text{HS}) + \Delta_f H_{298}^{\circ}(\text{NO}) - D_{298}^{\circ}(\text{HS}-\text{NO}), \quad (5.5)$$

ahol $\Delta_f H_{298}^{\circ}(\text{HS}) = 141.9 \pm 0.5 \text{ kJ mol}^{-1}$ (ref. 290) és $\Delta_f H_{298}^{\circ}(\text{NO}) = 91.1 \pm 0.1 \text{ kJ mol}^{-1}$. Az így kapott eredmény jól egyezik az általunk számított 112.4 ± 2.7 és $107.3 \pm 2.7 \text{ kJ mol}^{-1}$ -es 0 és 298 K-es értékkel. Az $S_{298}^{\circ}(\text{transz-HSNO})$ mennyiségre protokollunk $266.4 \pm 1.5 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ -et eredményezett.

Érdemes megjegyezni, hogy jelen munka az első, mely jól definiált hibával rendelkező képződési entalpia és standard moláris entrópiaadatot közöl a *cisz*-HSNO molekulára (5.30. táblázat utolsó sora). Ezen túlmenően mind a *cisz*, mind a *transz* izomerre a jelen dolgozatban alkalmazott HEAT-345+d(Q) szolgáltatta a legmegbízhatóbb és legkisebb hibával rendelkező entalpiaadatokat, így ezek referenciaként történő alkalmazása javasolt.

SH

Dolgozatomban vizsgált kéntartalmú rendszerek közül a merkaptó gyök, SH, rendelkezik a legkiterjedtebb irodalmi háttérrel. Elméleti úton származtatott termodinamikai paraméterei ugyan pontosak és következtetések, azonban a szintén nagy pontosságú kísérleti eredményektől való eltérésük nagyobb, mint azt az egyes adatokhoz tartozó hibahatárok megengednének. Ezen diszkrépancia miatt a gyök nem került bele a HEAT-345+d(Q) protokoll tesztkészletébe, sokkal helyénvalóbbnak találtam egy külön részfejezetben bemutatni és röviden diszkutálni a kérdéses adatokat, melyeket az 5.31. táblázatban foglaltam össze.

Az NIST-JANAF adatbázis 136.5 ± 5.0 és $139.3 \pm 5.0 \text{ kJ mol}^{-1}$ -et listáz a $\Delta_f H_0^{\circ}(\text{SH})$ és $\Delta_f H_{298}^{\circ}(\text{SH})$ mennyiségekre. Az értékeket egyrészt Dibeler és Liston fotoionizációs eredményeiből,²⁹¹ másrészt az SH gyök ionizációs energiájának Morrow-féle értékéből²⁹² származtatták. Traeger PIMS mérései²⁹³ $\Delta_f H_{298}^{\circ}(\text{SH}) = 138.6 \pm 0.4 \text{ kJ mol}^{-1}$ -et eredményeztek. A szerző továbbá leszögezi, hogy az SH^+ kation küszöbenergiájának egy pontosabb értékével (ref. 294) a 298 K-es NIST-JANAF érték $142.0 \pm 3.0 \text{ kJ mol}^{-1}$ -re módosítható.

Berkowitz és csoportja²⁹⁵ a kénatom kötési energiájának erősségét mérte különböző kémiai rendszerekben, háromféle kísérleti technikával: kinetikai vizsgálatok, gázfázisú savassági tulajdonságok mérése, valamint PIMS. $143.3 \pm 3.0 \text{ kJ mol}^{-1}$ -et javasoltak a $\Delta_f H_{298}^{\circ}(\text{SH})$ mennyiségre.

Nourbakhsh *et al.*²⁹⁶ a CH_3SH PIMS vizsgálata során a CH_3 és SH fragmentumok repülési idő analízisével $\Delta_f H_{298}^{\circ}(\text{SH}) = 142.3 \pm 6.3 \text{ kJ mol}^{-1}$ -et kapott.

Végül Nicovich és társai²⁹⁷ a $\text{Br} + \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{SH} + \text{HBr}$ reakció kinetikai vizsgálata alapján 142.5 ± 3.0 és $143.0 \pm 2.8 \text{ kJ mol}^{-1}$ entalpiaértékeket adott meg 0 és 298 K-en.

5.31. táblázat

Az SH gyök irodalmi termodinamikai paraméterei. A képződési entalpiák kJ mol^{-1} , az entrópiák $\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$ egységben szerepelnek.

$\Delta_f H_0^\circ$	$\Delta_f H_{298}^\circ$	S_{298}°	Módszer és referencia ^a
<i>Kísérlet</i>			
138.6 ± 0.4			293
142.5 ± 3.0	143.0 ± 2.8		297
	143.0 ± 3.0		295
141.8 ± 6.3	142.4 ± 6.3		296
<i>Számítás</i>			
141.2 ± 0.5	141.9 ± 0.5		CC, 298
	141.0 ± 0.8		CC, 77
142.6 ± 0.8	143.1 ± 0.8		CC, 299
137.5	137.6	197.9	G3MP2B3, 270
	141.0		G3, 32
	138.0		G3(MP2), 300
	140.6		W2, 301
<i>Újraértékelés</i>			
136.5 ± 5.0	139.3 ± 5.0	195.6 ± 0.0	19
<i>Jelen munka [HEAT-345+d(Q)]</i>			
142.8 ± 1.9	143.4 ± 1.9	195.4 ± 1.5	

^a A CC rövidítés *coupled-cluster* módszeren alapuló kompozit protokollra utal.

Az elméleti módszerek közül a G3, G3(MP2) és a G3MP2B3 modellek 141.0^{32} 138.0^{300} és $137.6 \text{ kJ mol}^{-1}$ -es²⁷⁰ képződési entalpiákat szolgáltatottak 298 K-en, míg az ezeknél valamivel pontosabb Martin-féle W2 protokollal⁴⁸ $\Delta_f H_{298}^\circ(\text{SH}) = 140.6 \text{ kJ mol}^{-1}$ számítható.

Peebles és Marshall²⁹⁹ szintén egy kompozit modellt alkalmazott, mely FC-CCSD(T)/CBS energiákon alapult. Az extrapolációt aug-cc-pV(Q,5,6)Z bázisokkal kapott eredményekkel végezték, a Martin és Lee által kidolgozott^{302,303} hárompontos formulával. Figyelembe vették továbbá a törzs-vegyérték korrelációs hozzájárulásokat, valamint az anharmonicitási és relativisztikus korrekciókat egyaránt. 142.6 ± 0.8 és $143.1 \pm 0.8 \text{ kJ mol}^{-1}$ -et közöltek a $\Delta_f H_0^\circ(\text{SH})$ és $\Delta_f H_{298}^\circ(\text{SH})$ mennyiségekre.

Császár és munkatársai²⁹⁸ az FPA-módszerrel^{43,44} számították a merkaptó gyök képződési entalpiáját. A HF-SCF/CBS és az FC-CCSD(T)/CBS energiatagokat (Q,5,6) valamint (5,6) extrapolációval állították elő, az aug-cc-pV(X+d)Z bázisokkal. A perturbatív háromszoros gerjesztési szint feletti hozzájárulások mértékét CCSDT és FCI számításokon keresztül vették figyelembe. Ezeken túlmenően a DBOC és a nemrelativisztikus hatások is szerepeltek a teljes energia kifeje-

zésben. A képződési entalpiára 0, valamint 298 K-en a 141.2 ± 0.5 és 141.9 ± 0.5 kJ mol⁻¹-es eredményeket közölték.

Feller, Peterson és Dixon a korábban már említett 2008-as cikkében (ref. 77) szintén foglalkozik az SH gyök termokémiájával. A fenti FPA-módszerhez hasznoló protokolljuk $\Delta_f H_{298}^\circ(\text{SH}) = 141.0 \pm 0.8$ kJ mol⁻¹-et eredményezett.

Jelen munkában kidolgozott és alkalmazott HEAT-345+d(Q) modellel $\Delta_f H_0^\circ(\text{SH}) = 142.8 \pm 1.9$ kJ mol⁻¹ és $\Delta_f H_{298}^\circ(\text{SH}) = 143.4 \pm 1.9$ kJ mol⁻¹ entalpiaértékeket kaptunk. Adataink – hibahatáron belül – jól egyeznek a korábbi számítási^{77,298,299} és kísérleti²⁹⁷ eredményekkel. Mindazonáltal ezek az adatok kisebb-nagyobb eltéréseket mutatnak a Traeger-féle PIMS értékektől,²⁹³ ami alapján azt mondhatjuk, hogy a Traeger által számított ± 0.4 kJ mol⁻¹-es hibahatár talán kissé optimisztikusnak tekinthető.

A merkaptó gyök standard moláris entrópiájára az NIST-JANAF táblázat¹⁹ $S_{298}^\circ(\text{SH}) = 195.6 \pm 0.0$ JK⁻¹ mol⁻¹-et listáz, ami Rosen³⁰⁴ kísérletileg meghatározott forgási és rezgési állandóiból származik. Janoschek és Rossi²⁷⁰ G3MP2B3 számításai a kicsivel magasabb 197.9 JK⁻¹ mol⁻¹-es értéket adták. Jelen munkában $S_{298}^\circ(\text{SH}) = 195.4 \pm 1.5$ JK⁻¹ mol⁻¹-et számítottunk, ami Janoschek és Rossi eredményével szemben megerősíti a korai, 1970-es kísérleti értéket.

CH₂SO

A tiokarbonil-S-oxidok vagy másnéven szulfinok R₁R₂C=S=O általános képlettel leírható szubsztituált származékai régebb óta ismert, stabil vegyületek. Legegyszerűbb képviselőjük, a szubsztituátlan CH₂SO azonban instabil, laboratóriumban először 1976-ban állította elő Block és csoportja.^{305,306} Kísérleti módszerrel meghatározott standard képződési entalpiájára mindössze egyetlen érték, a Bouchoux és Salpin által közölt³⁰⁷ $\Delta_f H_{298}^\circ(\text{CH}_2\text{SO}) = -8.0 \pm 10.0$ kJ mol⁻¹ létezik. Érdeemes megjegyezni azonban, hogy ez az adat nem a képződéshő direkt méréséből származik, hanem a molekula gázfázisú bázicitásának és protonaffinitásának kísérleti értékéből számították.

Az 5.32. táblázatban látható, hogy Bouchoux és Salpin entalpiája jelentősen különbözik Benson egy korábbi becsült értékétől³⁰⁸ (-50.2 ± 20.9 kJ mol⁻¹). Azonban remek egyezést mutat Ruttink és csoportja által CAS-SDCI/CASSCF szinten számított -9.0 ± 14.0 kJ mol⁻¹-es eredményével.³⁰⁹ Számításaikhoz a Dunning-féle DZ(2df,2d,p)+f(S) bázist használták, mely tartalmaz két *d*- és egy *f*-típusú függvényt a kénatomon, két *d*-típusút az O- és C-atomokon, valamint egy *p*-típusút a H-en.

Néhány évvel később Ruttink és társai a CBS-QB3 kompozit modellel újraértékelték fenti eredményüket.³¹⁰ Összesen 10 reakció bázisán, az előzőnél jóval mélyebb, de kisebb hibahatárral rendelkező $\Delta_f H_{298}^\circ(\text{CH}_2\text{SO}) = -30.0 \pm 6.0$ kJ mol⁻¹-es entalpiát kapták. A JPL adatbázis²⁰ is ezt fogadja el referenciaként.

Ventura és munkatársai három egymást követő elméleti közleményben foglalkoztak a szulfin molekula képződési entalpiájával. Első közleményükben³¹¹ -52.0 ± 10.0 kJ mol⁻¹-nek számították a $\Delta_f H_{298}^\circ(\text{CH}_2\text{SO})$ mennyiséget a B3LYP és B3PW91 sűrűségfunkcionálokkal, több Pople-féle

bázis használatával a $\text{CH}_2\text{SO} + \text{SO} \rightleftharpoons \text{CH}_2\text{S} + \text{SO}_2$ izodezmikus reakció bázisán. DFT eredményeik helyességét CCSD(T) számításokkal támasztották alá. A végleges értéket a B3PW91/6-311++G(3df,2pd) és a CCSD(T)/6-311++G(2df,2pd) szinten meghatározott képződési entalpiák átlagaként állították elő. Második munkájukban³¹² a DFT és a CCSD(T) módszerek mellett MP2 számításokat is végeztek. Mindhárom szint esetében az előzőleg használt Pople-bázisokat Dunning korreláció-konzisztens készleteire cserélték. Új értéket nem közöltek, megerősítették az első cikkükben közölt $-52.0 \pm 10.0 \text{ kJ mol}^{-1}$ -es eredményüket.

Harmadik közleményükben³¹³ a saját és a CBS-QB3 modellel számított³¹⁰ értékek közötti ellentmondásosságot igyekeztek feloldani. Ennek érdekében három újabb, addig nem tanulmányozott reakciósémára végeztek DFT számításokat. Konklúziójuk szerint a több mint 20 kJ mol^{-1} -es eltérést az eredetileg alkalmazott izodezmikus reakcióban szereplő tripllett állapotú SO okozza. A $\text{CH}_2\text{SO} + \text{SO}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_2\text{S} + \text{SO}_3$ valódi izodezmikus reakció bázisán, B3LYP/6-311++G(3df,2pd) elméleti szinten $\Delta_f H_{298}^\circ(\text{CH}_2\text{SO}) = -38.0 \pm 10.0 \text{ kJ mol}^{-1}$ -et kaptak.

5.32. táblázat

A CH_2SO molekula irodalmi termodinamikai paraméterei. A képződési entalpiák kJ mol^{-1} , az entrópiák $\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ egységben szerepelnek.

$\Delta_f H_0^\circ$	$\Delta_f H_{298}^\circ$	S_{298}°	Módszer és referencia
<i>Kísérlet</i>			
	-8.0 ± 10.0		307
<i>Számítás</i>			
	-30.0 ± 6.0		CBS-QB3, 20, 310
	-52.0 ± 10.0		CCSD(T), 311
	-38.0 ± 10.0		DFT, 313
	-33.1 ± 10.3		cc-CA, ^a 84
-3.0 ± 14.0	-9.0 ± 14.0		CAS-SDCI, 309
-26.9			W1', ^b 314
<i>Újraértékelés</i>			
	-50.2 ± 20.9		308
<i>Jelen munka [HEAT-345+d(Q)]</i>			
-28.3 ± 3.1	-35.1 ± 3.1	261.4 ± 1.5	

^a Schwartz-típusú, inverz negyedfokú extrapolációs formulával³¹⁵ számított érték.

^b A W1' modell³¹⁶ a W1 protokoll⁴⁸ kéntartalmú származékokra kidolgozott variánsa.

A HEAT-345+d(Q) protokoll 0 K-es eredménye, $-28.3 \pm 3.1 \text{ kJ mol}^{-1}$, jól egyezik a W1'-ével, és ezen túlmenően jól definiált hibahatárral is rendelkezik. 298 K-es eredményünk ($-35.1 \pm 3.1 \text{ kJ mol}^{-1}$) hibahatáron belül megegyezik a 310 és a 84 referenciákban közöltekkel, bár modellünk

egyértelműen felülmúlja mind a DFT, mind a korreláció-konzisztens kompozit módszerek^{80,81} (cc-CA) pontosságát. Ez utóbbi megállapítás miatt azt mondhatjuk, hogy a jelen munkában számított $\Delta_f H_0^\circ(\text{CH}_2\text{SO})$ és $\Delta_f H_{298}^\circ(\text{CH}_2\text{SO})$ értékek az eddigi legpontosabbak és javasolt ezek új referenciaként történő felhasználása.

A $S_{298}^\circ(\text{CH}_2\text{SO})$ tekintetében az itt számított $261.4 \pm 1.5 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ az első rendelkezésre álló adat.

CH₂SH

1992-ben három egymástól független közlemény jelent meg a CH₂SH gyök termokémiai tulajdonságaival kapcsolatban. Ezek közül az egyik egy kísérleti tanulmány, míg a másik kettő elméleti számításos munka volt. (5.32. táblázat) Ruscic és Berkowitz³¹⁷ a CH₃S és a CH₂SH gyökök PIMS mérései alapján $\Delta_f H_0^\circ(\text{CH}_2\text{SH}) = 157.7 \pm 8.4 \text{ kJ mol}^{-1}$ -es entalpiaértéket javasol. Továbbá a CH₂SH⁺ ion korábban meghatározott küszöbpotenciálját kombinálva a CH₂SH gyök IP-jával, egy felső korlátot is felállítottak a metil-merkaptán molekula, CH₃SH, C–H kötésének erősségére. Ezt felhasználva, a $\text{H}-\text{CH}_2\text{SH} \rightarrow \text{H} + \text{CH}_2\text{SH}$ kötésdisszociációs reakció bázisán a képződési entalpiára a $\Delta_f H_0^\circ(\text{CH}_2\text{SH}) \leq 164.4 \pm 0.8 \text{ kJ mol}^{-1}$ -es felső korlátot adták meg. A JPL adatbázis²⁰ $145.7 \pm 9.2 \text{ kJ mol}^{-1}$ -et listáz 298 K-en. Forrásként Ruscic és Berkowitz PIMS munkáját adták meg, de a végső érték további, a gyűjteményben nem részletezett korrekció(k)ból állt elő.

Curtiss és társai,³¹⁸ valamint Chiu és csoportja³¹⁹ egymástól függetlenül vizsgálta különböző CSH_n összetételű gyökök és ionok termokémiai paramétereit a G2 módszerrel. A két csoport a hibahatár nélküli 169.9 és 170.7 kJ mol⁻¹-es értékeket közölte. Említésre méltó, hogy egyik eredmény sem felel meg a Ruscic és Berkowitz féle³¹⁷ $\Delta_f H_0^\circ(\text{CH}_2\text{SH}) \leq 164.4 \pm 0.8 \text{ kJ mol}^{-1}$ -es felső korlátnak.

5.33. táblázat

A CH₂SH gyök irodalmi termodinamikai paraméterei. A képződési entalpiák kJ mol⁻¹, az entrópiák J K⁻¹ mol⁻¹ egységben szerepelnek.

$\Delta_f H_0^\circ$	$\Delta_f H_{298}^\circ$	S_{298}°	Módszer és referencia
<i>Kísérlet</i>			
157.7 ± 8.4			317
$\leq 164.4 \pm 0.8$			
<i>Számítás</i>			
169.9			G2, 318
170.7			G2, 319
<i>Újraértékelés</i>			
	145.7 ± 9.2		20
<i>Jelen munka [HEAT-345+d(Q)]</i>			
165.3 ± 3.1	160.2 ± 3.1	270.0 ± 1.5	

Jelen munka eredményei, $\Delta_f H_0^\circ = 165.3 \pm 3.1$ kJ mol⁻¹ és $\Delta_f H_{298}^\circ = 160.2 \pm 3.1$ kJ mol⁻¹, jól egyeznek a korábban közöltekkel, továbbá a 0 K-es érték és hibahatáron belül teljesíti a felső korlát feltételét is. Figyelembe véve az itt számított entalpia, valamint a limit értékét és a hozzájuk tartozó hibahatárokat elmondható, hogy a gyök képződési entalpiája a 162.2 és 165.2 kJ mol⁻¹-es intervallumban van (163.7 ± 1.5 kJ mol⁻¹). Új referenciaként az itt számított pontos és jól definiált hibahatárral rendelkező eredményeket javasoljuk.

A jelen munka során számított $S_{298}^\circ(\text{CH}_2\text{SH}) = 270.0 \pm 1.5$ J K⁻¹ mol⁻¹-es érték a gyök standard moláris entrópiájának első rendelkezésre álló referenciaadata.

S₂COH és SCSOH

Korábban már említettük, hogy a CS₂ + OH reakcióban képződő CS₂OH-nak az OH-csoport kapcsolódási helyétől függően két konstitúciós izomere létezik: S₂COH (C-izomer) és SCSOH (S-izomer) (5.1. ábra). A kérdéses reakció élénk érdeklődést váltott ki a légkörkémiával foglalkozó szakemberek körében, mivel sokáig nem sikerült azonosítani a reakcióban keletkező izomer szerkezetét.³²⁰ Petris és munkatársai voltak az elsők, akik direkt kísérletekben megfigyelték mindkét, szobahőmérsékleten több mint 0.9 μs élettartammal képződő izomert.¹³¹

Hynes *et al.*,³²¹ Murrels *et al.*³²² valamint Diau és Lee³²³ lézerindukált fluoreszcens spektroszkópiai módszerrel tanulmányozta a CS₂ + OH reakció kinetikai tulajdonságait egymástól függetlenül. Rendre $\Delta_f H_{298}^\circ(\text{CS}_2\text{OH}) = 114.6 \pm 5.9$, 110.5 ± 4.6 és 112.0 ± 5.0 kJ mol⁻¹-et közöltek, valamint a 323 referenciában feltételezték az SCSOH izomer keletkezését. A JPL adatbázis²⁰ a legkisebb hibahatárral rendelkező Murrels-féle értéket fogadta el referenciaként.

5.34. táblázat

Az SCSOH gyök termodinamikai paraméterei. A képződési entalpiák kJ mol^{-1} , az entrópiák $\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$ egységben szerepelnek.

$\Delta_f H_0^\circ$	$\Delta_f H_{298}^\circ$	S_{298}°	Módszer és referencia
<i>Kísérlet</i>			
	110.5 ± 4.6	321.0 ± 20.0	20, 322 ^a
	112.0 ± 5.0	≥ 318.8	323 ^a
	114.6 ± 5.9		321 ^b
<i>Jelen munka [HEAT-345+d(Q)]</i>			
111.4 ± 5.0	108.9 ± 5.0	321.8 ± 1.5	SCSOH
20.1 ± 4.6	15.1 ± 4.6	296.9 ± 1.5	S ₂ COH

^a A kísérletekben az SCSOH izomer keletkezését feltételezték.

^b Nem foglalkoztak a termék szerkezetének felderítésével.

McKee³²⁴ valamint McKee és Wine³²⁰ a $\text{CS}_2 + \text{OH}$ reakció energetikai tulajdonságait vizsgálta elméleti módszerekkel. A G1 módszer kéntartalmú rendszerekre kidolgozott G1' (ref 324) variánsa mind az SCSOH, mind az S₂COH izomert stabiabbnak becsülte a két reaktánsnál. Mindazonáltal az S-izomer képződéséhez tartozó energiáját a C-izomeréhez képest 36.8 kJ mol^{-1} -gyel kisebbnek bizonyult. A G1' eredmények alapján tehát McKee azt a következtetést vont le,³²⁴ hogy a kisebb energiáját miatt a reakcióban a termodinamikailag kedvezőtlenebb SCSOH izomer képződik. McKee és Wine³²⁰ a G2(MP2,SVP) módszerhez hasonló protokollal vizsgálta a CS_2 atmoszférikus oxidációját. Tulajdonképpen QCISD(T)/6-311+G(3df,2p) relatív energiákat közelítettek QCISD(T)/6-31G(d) és MP2/6-311+G(3df,2p) szintű energiákkal B3LYP/6-31G(d) egyensúlyi geometriák és zéruspont rezgési energiák használatával. A számítások megerősítették a korábbi eredményeket, miszerint mindkét izomer képződése energetikailag kedvező. Az OH kénatomhoz történő kapcsolódásának aktiválási energiáját szintén számították B3LYP és QCISD(T) szinten. Az első esetben a folyamat energiáját nélkülinek bizonyult, míg a második esetben csekély, 3.7 kJ mol^{-1} -es aktiválási energiát kaptak eredményül.

Az S-izomer HEAT-345+d(Q) protokollal kapott képződési entalpiája (5.34. táblázat) szintén megerősíti azt a feltételezést, miszerint ezen izomer (SCSOH) figyelhető meg kísérletileg az $\text{OH} + \text{CS}_2$ reakcióban. Szintén ezt bizonyítja a folyamatra számított reakcióhő ($\Delta_r H^\circ$), reakcióentrópia ($\Delta_r S^\circ$), reakció-szabadentalpia ($\Delta_r G^\circ$) valamint egyensúlyi állandó (K). Az eredményeket az 5.35. táblázat tartalmazza, az egyes termodinamikai függvények számításának részletei pedig a 4.2 fejezetben olvashatók. Az f bizonytalansági faktorról a K egyensúlyi állandó alsó, illetve felső határértékét tudjuk számítani úgy, hogy K értékét osztjuk, illetve szorozzuk f értékével. A

faktort a hibaterjedés számítások szabályai szerint a

$$f = \delta(\Delta_r G^\circ)/(RT) \quad (5.6)$$

formula szerint számítjuk, ahol $\delta(\Delta_r G^\circ)$ a standard Gibbs reakcióenergia bizonytalansága.

5.35. táblázat
CS₂ + OH reakció termodinamikai paraméterei.

Reakció ^a	$\Delta_r H_{298}^\circ$ ^b	$\Delta_r S_{298}^\circ$ ^b	$\Delta_r G_{298}^\circ$ ^b	K	f
CS ₂ + OH \rightleftharpoons S ₂ COH	-138.9 ± 5.9	-124.4 ± 1.6	-101.8 ± 6.4	2.80×10^{-2}	2.4
CS ₂ + OH \rightleftharpoons SCSOH	-45.1 ± 6.3	-99.8 ± 1.6	-15.3 ± 6.8	1.96×10^{-17}	2.7
Kísérlet	-45.6 ± 4.2	-100.4 ± 18.4	-15.7 ± 9.7	1.40×10^{-17}	1.4 ^c

^a A CS₂ és OH képződési entalpia és entrópia értékei, valamint K kísérleti értéke a 20 referenciából származnak. A kísérleti reakcióentalpia és -entrópia a 322 referenciából származik.

^b Az értékek kJ mol⁻¹ egységben szerepelnek.

^c A JPL adatbázisból²⁰ származó érték.

A fentieket összegezve tehát azt mondhatjuk, hogy figyelembe véve a HEAT-345+d(Q) modellel számított képződési entalpiákat, valamint összehasonlítva a CS₂ + OH reakcióra számított termodinamikai adatokat a kísérletekkel, a kérdéses reakcióban minden bizonnyal az S-izomer, az SCSOH keletkezése figyelhető meg, annak ellenére, hogy termodinamikailag a másik izomerhez vezető reakcióút a kedvezményezettebb.

Figyelembe véve a rendelkezésre álló adatok pontosságát, valamint a két konformer képződését övező bizonytalanságot, a jelen dolgozatban számított $\Delta_f H_0^\circ$ és $\Delta_f H_{298}^\circ$ eredményeket javasoljuk későbbi felhasználásra.

A standard moláris entrópiára Murrels és csoportja³²² $321.0 \pm 20.0 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ -es értéket származtatott kísérleti eredményeiből, míg Diau és Lee³²³ az $S_{298}^\circ \geq 318.8 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ -es alsó korlátot állította fel. Protokollunk az S-izomerre, a fenti kísérleti eredményekkel kiválóan egyező $S_{298}^\circ = 321.8 \pm 1.5 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ -es entrópiaértéket eredményezte. A C-izomerre $S_{298}^\circ = 296.9 \pm 1.5 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ adódott.

Érdemes megjegyezni, hogy jelen munka elsőként közöl pontos, jól definiált hibahatárral rendelkező adatokat a C-izomer, S₂COH, képződési entalpiájára és standard moláris entrópiájára.

5.7.4. Referenciaként történő felhasználásra javasolt adatok

Az alábbi táblázatban foglaltam össze azokat a $\Delta_f H_0^\circ$, $\Delta_f H_{298}^\circ$ és S_{298}° adatokat, melyeket a fenti alfejezetek diszkussziói szerint az elérhető legpontosabbak, és amelyeket a későbbi termokémiai számításokban referenciaként történő felhasználásra javasolunk. Látható, hogy az SH gyök adatait és néhány entrópiaértéket leszámítva, szinte minden esetben a jelen munka során számított termokémiai paraméterek szerepelnek a táblázatban.

5.36. táblázat

A dolgozatban vizsgált szpécieszek referenciaként használható standard képződési entalpiái (kJ mol^{-1}) és entrópiái ($\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$). A dőltten szedett értékek a jelen munka eredményei.

Szpéciesz	$\Delta_f H_0^\circ$	$\Delta_f H_{298}^\circ$	S_{298}°	forrás
H ₂ CO	-105.42 ± 0.40	-109.23 ± 0.40		jelen munka
CF ₂ O	-603.4 ± 1.2	-606.5 ± 1.2	258.9 ± 0.1	jelen munka S_{298}° : ref. 19
FCO	-177.2 ± 0.9	-176.7 ± 0.9	248.8 ± 1.5	jelen munka
HFCO	-378.8 ± 1.2	-382.5 ± 1.2	246.5 ± 0.8	jelen munka S_{298}° : ref. 19
HCICO	-180.8 ± 1.7	-184.2 ± 1.7	259.1 ± 0.2	jelen munka S_{298}° : ref. 218
FCICO	-408.4 ± 1.7	-410.9 ± 1.7	276.7 ± 0.2	jelen munka S_{298}° : ref. 218
<i>cisz</i> -HOCO	-174.6 ± 1.2	-177.8 ± 1.2	251.7 ± 1.5	jelen munka
<i>transz</i> -HOCO	-181.3 ± 1.2	-184.5 ± 1.2	251.4 ± 1.5	jelen munka
NH ₂ CO	-7.2 ± 1.5	-13.1 ± 1.5	256.5 ± 1.5	jelen munka
HSO	-19.6 ± 2.3	-22.6 ± 2.3	241.4 ± 1.5	jelen munka
HOS	-2.4 ± 2.3	-5.3 ± 2.3	240.0 ± 1.5	jelen munka
HOSO ₂	-367.5 ± 4.4	-375.7 ± 4.4	294.1 ± 1.5	jelen munka
<i>transz</i> -HSNO	112.4 ± 2.7	107.3 ± 2.7	266.4 ± 1.5	jelen munka
<i>cisz</i> -HSNO	115.8 ± 2.7	110.7 ± 2.7	266.1 ± 1.5	jelen munka
SH	141.2 ± 0.5	141.9 ± 0.5	195.6 ± 0.0	$\Delta_f H_T^\circ$: ref. 290 S_{298}° : ref. 19
CH ₂ SO	-28.3 ± 3.1	-35.1 ± 3.1	261.4 ± 1.5	jelen munka
CH ₂ SH	165.3 ± 3.1	160.2 ± 3.1	270.0 ± 1.5	jelen munka
SCSOH	111.4 ± 5.0	108.9 ± 5.0	321.8 ± 1.5	jelen munka
S ₂ COH	20.1 ± 4.6	15.1 ± 4.6	296.9 ± 1.5	jelen munka

6. Összefoglalás

Doktori munkámban kis méretű, maximum 4-5 nehézatomot tartalmazó, légkörkémiail szempontról fontos szabadgyökök és molekulák termokémiai paramétereinek tisztán elméleti úton történő számításával foglalkoztam. Dolgozatom elsődleges célja olyan *ab initio* elméleti kémiai modellek fejlesztése és alkalmazása volt, melyekkel a kérdéses szpecíeszek standard képződési entalpiái, az ezekhez tartozó hőmérsékleti korrekciók, valamint a képződési entrópiák a kémiai pontosság alatti bizonytalansággal számíthatók. Az itt tanulmányozott gyökök és molekulák irodalomban hozzáférhető korábbi referenciaadatai – mind a kísérleti, mind az elméleti úton meghatározottak – szinte minden esetben ellentmondásosak és/vagy komoly hibával terheltek, melyek miatt légköri modellekben és más termokémiai számításokban történő felhasználásuk bizonytalan eredményeket szolgáltathat.

A kérdéses paraméterek számításához három különböző, de felépítésükben hasonló kompozit *ab initio* termokémiai modellt definiáltam és alkalmaztam. A többé-kevésbé rendszerspecifikus modellekkel az egyes gyökök és molekulák teljes elektronenergiáját számíthatjuk más-más elméleti szinteken meghatározott, additívnek tekinthető hozzájárulások összege szerint, melyekből egyszerű termodinamikai összefüggések szerint származtatjuk a termokémiai mennyiségeket.

A vizsgálatok a formaldehid molekulával kezdődtek, melynek kicsiny mérete – összesen 16 elektron – magas elméleti szintek és nagy számú bázisfüggvények alkalmazását tette lehetővé. Ezért felépítésében a „lentől-fel” („*bottom-up*”) elvet követő *focal-point* analízis módszere bizonyult a legkézenfekvőbb választásnak a képződési entalpia extrém nagy pontosságú ($\pm 0.3 - 0.4$ kJ mol⁻¹) számításához. Az alkalmazott protokoll a *coupled-cluster* kvantumkémiai módszeren alapult, melyen belül a rendszer nemrelativisztikus elektronenergiáját diffúz függvényekkel kiegészített korreláció-konzisztens bázisokkal és az erre alapuló extrapolációkkal számítottam. A jelen munkában definiált FPA modell a CC elméletből származó járulékokat egészen a perturbatív ötszörös gerjesztési szintig kezeli. A nemrelativisztikus elektronenergiát további korrekciókkal kiegészítettem ki: skaláris relativisztikus effektusok hatása, diagonális Born-Oppenheimer korrekció, zéruspont rezgési energia hozzájárulása. Az így előálló teljes molekuláris energiákból három reakció bázisán adtam meg a képződési entalpia 0 K-en érvényes értékét. A három közül a $H_2 + CO = H_2CO$ reakcióval kapható eredményt fogadtam el legpontosabbnak, melyet a két reakciós nagy pontossággal rendelkezésre álló kísérleti $\Delta_f H_0^\circ$ értékének felhasználásával adtam meg. A 298.15 K hőmérsékleten érvényes $\Delta_f H_{298}^\circ$ adat a 0 K-es eredményből származtatható a merev

rotátor–harmonikus oszcillátor statisztikus termodinamikai modellel számított hőmérsékleti korrekciók segítségével.

Az FPA modell végeredményei, $\Delta_f H_0^\circ(\text{H}_2\text{CO}) = -105.42 \pm 0.40 \text{ kJ mol}^{-1}$ és $\Delta_f H_{298}^\circ(\text{H}_2\text{CO}) = -109.23 \pm 0.40 \text{ kJ mol}^{-1}$, pontosságukat tekintve minden korábbi kísérleti és elméleti adatot felülmúlnak, ezért az itt közölt értékeket javasoltam referenciaként történő felhasználásra.

A formaldehid hidrogénjeinek eliminációjával és/vagy szubsztitúciójával levezethető gyökök és molekulák irodalmi termokémiai paraméterei szinte kivétel nélkül megbízhatatlanok, így a kérdéses adatok revideálása nyilvánvalóan szükséges volt. A formaldehidnél definiált FPA protokoll alkalmazása ezekben az esetekben már nem volt lehetséges, a nehézatomból származó növekedésével ugyanis az egyes hozzájárulások számítása az FPA-ban bevezetett elméleti szinteken technika-ilag kivitelezhetetlennek bizonyult. Ezért ezekre a származékokra a HEAT-345(Q) elnevezésű *ab initio* termokémiai modellt alkalmaztam, melynek irodalomban közölt protokollját egyetlen pontjában, a DBOC számítási szintjében módosítottam. Nevezetesen a kérdéses korrekciót az eredeti formalizmus szerinti HF-SCF szint helyett CCSD módszerrel kezeltem.

A képződési entalpia számításának bázisa az elemekből történő képződési reakció volt, melyhez a HEAT-345(Q) által meghatározott teljes energiákat használtam. Az atomizációs reakciókhoz képest ez a kezelés elméletileg nem igényelne kísérletből származó paramétert, hiszen az elemi állapotok képződéshője definíció szerint zérus. Ezért várhatóan megbízhatóbb eredményeket kapunk, összehasonlítva az atomizációs bázisokon számított értékekkel, melyek származtatásához esetenként nem megfelelően pontos atomi képződéshőket kell felhasználnunk. Azonban egyes esetekben az elemi állapotokra nem tudjuk elvégezni a protokollban előírt számításokat. Ilyenkor az alapállapotú atomot vesszük referenciaként, és ennek protokoll szerint meghatározott teljes energiáját, valamint irodalomból származó lehető legpontosabb képződéshőjét helyettesítjük a valódi elemi állapot helyére. Jelen munka során a szénatomra végeztem el az előírt számításokat, az atomi képződéshő, $\Delta_f H_0^\circ(\text{C}_{\text{gáz}})$, pedig egy korábbi nagy pontosságú *ab initio* tanulmányból származó érték volt. A 298.15 K-re érvényes $\Delta_f H_{298}^\circ(\text{C}_{\text{gáz}})$ adat az NIST-JANAF adatbázisból származó hőmérsékleti korrekció felhasználásával állt elő.

A HEAT-345(Q) képződési entalpiákhoz és entrópiákhoz tartozó bizonytalanságot egy korábbi statisztikai analízis eredményeiből származtattam, melynek maximális értéke a klóratomot tartalmazó rendszereknél $\pm 1.7 \text{ kJ mol}^{-1}$ volt. Minden egyes ezzel a modellel számított 0 és 298.15 K-re vonatkozó képződési entalpia, valamint 4 esetben a 298.15 K-en érvényes entrópia pontosabbnak bizonyult minden korábban meghatározottnál.

A kénatom megjelenése az elméleti módszerekkel vizsgálandó rendszerekben több szempontból is problémákat okozhat. Az elektronok számának növekedésével a számítási szintek további kompromisszumos csökkentésére kényszerülünk a HEAT-345(Q) modellhez képest, ami nyilvánvalóan a végeredményekhez tartozó bizonytalanságot növeli. Felépítését tekintve az így definiálható modell – az FPA-val ellentétben – a „fentről-le” („*top-down*”) filozófiát követi, hiszen mindaddig csökkentjük egy magas elméleti szintű modellben bevezetett módszereket és bázisokat, amíg

azok alkalmazhatóvá nem válnak a kiterjedtebb rendszerekre is. Nyilvánvaló, hogy a redukált protokoll használhatóságát és teljesítőképességét tesztelnünk kell olyan kisebb és gyors eredményeket szolgáltató rendszerekre, melyeknek referenciaadatai nagy pontossággal elérhetőek. Amennyiben a modellel kapott és a referencia értékek közötti eltérések nagyobbak egy általunk kitűzött határértéknél, akkor a hiba felderítésének érdekében a protokoll egyes hozzájárulásait, illetve az összes felhasznált paramétert alaposan meg kell vizsgálnunk és további módosításokat kell eszközölnünk.

Doktori munkámban egy HEAT-345+d(Q) modellt definiáltam, mely az előző HEAT-345(Q)-ból egyszerűsítésekkel vezethető le. A legfontosabb különbség a két protokoll között a korrelációs energia törzs- és vegyértékelektronok szerinti szeparációjában rejlik. Míg a HEAT-345(Q) a korrelációs számításokban az összes elektront együttesen veszi figyelembe, addig a redukált modell különválasztva tárgyalja a törzs-törzs, törzs-vegyérték, valamint vegyérték-vegyérték korrelációs hatásokat.

A második lényeges különbség a számításokhoz használt bázisokat érinti. A kéntartalmú rendszerek HF-SCF és CC számításaihoz a(z) (aug-)cc-pVXZ bázisokat szoros *d*-típusú függvényekkel kellett kiegészíteni a hozzájárulások helyes konvergenciájának biztosításához. Erre a kiegészítésre utal a modell önkényes elnevezésében a „+d” jelölés.

Három gyök esetén a rendszer kiterjedt mérete miatt problémát okozott a magasabb rendű korrelációs hozzájárulások számítása is, nevezetesen a CCSDT(Q) járuléké. Ennek meghatározásához az MP2 FNO módszert alkalmaztam, mely redukálja a virtuális pályák számát a CC kezelés során, jelentősen csökkentve a számítási igényt és időt.

Egyes molekulák esetén a kisfrekvenciás belső mozgásokat az RRHO helyett a gátolt-rotátor modellel kellett kezelni, és a zéruspont rezgési energiákat, hőmérsékleti korrekciókat és az entropiákat további korrekciók számításával pontosítani kellett. Ezekhez a számításokhoz a kérdéses molekulák konformációs analízisére volt szükség, melyből a korrekciók egy egydimenziós Schrödinger-egyenlet megoldásaiból álltak elő.

A szénhez hasonlóan a kén elemi állapota, S_8 , sem kezelhető a HEAT-345+d(Q) modell szintjén, tehát itt is az atomi alapállapotot kellett referenciaként használni. Az atomhoz tartozó NIST-JANAF táblázatból származó képződéshő pontatlansága további problémát okozott.

Az új modell ellenőrzéséhez egy 4 molekulából álló tesztkészletet választottam: S_2 , H_2S , SO és SO_2 , melyekre összesen négy különböző szinteket használó protokollal végeztem összehasonító számolásokat. A kénatom, mint referencia képződéshőjét az NIST-JANAF táblázatból származtatva jelentős eltéréseket tapasztaltam még a legpontosabb protokoll alkalmazása mellett is. Egy közelmúltban megjelent, az S_2 kísérleti disszociációs energiájának mérésével foglalkozó tanulmány eredményét kombinálva az NIST-JANAF atomi képződéshőjével és az ehhez tartozó hőmérsékleti korrekcióval, új $\Delta_f H_0^\circ(S_{gáz})$ és $\Delta_f H_{298}^\circ(S_{gáz})$ értékeket vezettem be és javasoltam későbbi használatra. Az ezekkel számított teszteredményeim a kísérleti referenciaadatokkal jól egyező képződési entalpiákat szolgáltatottak. A négy tesztmodell eredményei alapján az alábbiakban összegzett megfigyeléseket tettem:

- i) A Dunning-féle (aug-)cc-pVXZ bázisok nagy exponensű (szoros) *d*-típusú függvényekkel történő kiegészítése a HF-SCF és CC számításokban mindenképpen szükséges a kéntartalmú származékok pontos kezeléséhez.
- ii) Az előző kiegészítés nem vonatkozik egyrészt a geometriai optimalizálásokra, másrészt a zérusponti energiához szükséges frekvenciaszámításra.
- iii) A törzselektronok korrelációját is kezelő (aug-)cc-pCVXZ készletek szintén nem szorulnak a fenti kiegészítésre.
- iv) A HEAT-345+*d*(Q) modell (2. tesztmodell) a célul kitűzött pontosságon belül teljesít reálisnak tekinthető számítási időn belül.

A kéntartalmú származékokra bevezetett modellel összesen 10 molekulára végeztem számításokat, ebből 9 esetben a saját eredményeim bizonyultak a legpontosabbnak. Az S₂COH esetén elsőként számítottam és közöltem képződési entalpia adatokat 0 és 298.15 K-en egyaránt, illetve további 6 esetben (HSO, HOS, *cisz/transz*-HSNO, CH₂SO és CH₂SH) szintén elsőként becsültem a standard képződési entrópiákat. A HOS és HSO szerkezeti izomerek jelen munkában számított entalpiáit összehasonlítva a kísérleti eredményekkel azt következtettem, hogy a mérések során a feltételezett HSO helyett a HOS gyök képződését figyelték meg. Szintén ellentmondásos eredmények születtek az S₂COH és SCSOH izomerek esetén. Ezért a CS₂ + OH \rightleftharpoons SCSOH/S₂COH reakciók $\Delta_r H_{298}^\circ$, $\Delta_r S_{298}^\circ$ és $\Delta_r G_{298}^\circ$ értékeit, valamint egyensúlyi állandóját is meghatároztam a saját eredményeimet felhasználva. A termodinamikailag kevésbé stabil SCSOH képződése esetén a kísérletiekkel kiválóan egyező értékeket kaptam, így nagy valószínűséggel ez az izomer figyelhető meg a fenti reakcióban laboratóriumi és légköri körülmények között egyaránt, míg az S₂COH-hoz vezető reakcióút kinetikailag gátolt.

Végző gondolatként érdemes megjegyezni, hogy a jelen dolgozat a benne közölt új referencia-adatok jelentőségén túlmenően, megerősíti az elméleti kémia szerepét a termokémiai alkalmazásokban. A kísérleti módszerekhez képest a körültekintően kidolgozott *ab initio* modellek – ahogyan azt a doktori munkám is bizonyítja – olyan kémiai rendszerekre is biztonsággal alkalmazhatók, melyek rövid élettartamuk, nagy reaktivitásuk, esetleg korlátozott hozzáférhetőségük miatt laboratóriumi körülmények között nehezen kezelhetők.

7. Summary

My doctoral research focused on the high-accuracy theoretical calculation of thermochemical quantities for small (4-5 non-hydrogen atoms) radicals and molecules with relevance in atmospheric chemistry. The primary purpose was the development and application of *ab initio* model chemistries capable of calculating reliable standard enthalpies of formation, thermal corrections, and standard entropies for the above species with associated uncertainties lie below the chemical accuracy range. In almost all cases, the previously published thermochemical functions – both the experimentally and the theoretically derived ones – are inconsistent and/or they have too large error bars. Therefore, usage of these data in atmospheric modeling or other thermochemical calculations may provide uncertain and inadequate results.

In order to resolve the discrepancies among the thermodynamic properties in question and provide new and accurate estimates for these quantities, three different composite *ab initio* thermochemical models have been proposed and applied. With the aid of the more or less system specific protocols one can calculate the total electronic energies of chemical species as the sum of several contributions determined at various levels of theory. These contributions are treated additively and the final results can be obtained according to the simple rules of statistical thermodynamics.

The first study involved the heat of formation of the formaldehyde molecule. With its 16 electrons, H_2CO is small enough to allow the application of very high levels of theory using large and extended basis sets. Therefore, the method of the so-called focal-point analysis, a „bottom-up” constructed model chemistry proved to be the best choice for the extremely accurate thermochemical calculations with an expected uncertainty not larger than approximately $\pm 0.3 - 0.4 \text{ kJ mol}^{-1}$. With the coupled-cluster-based FPA protocol non-relativistic energies were calculated using the Dunning-type basis sets augmented with diffuse functions. From these results the complete basis set limit energies were also approximated via extrapolation techniques. The extrapolated non-relativistic energy was further augmented with several important corrections, *i.e.*, contributions from scalar relativistic effects, diagonal Born–Oppenheimer correction, and the zero-point vibrational energy. Based on the total molecular energies the final enthalpy of formation at 0 K was calculated using three reaction schemes. Among these schemes, the reaction $\text{H}_2 + \text{CO} = \text{H}_2\text{CO}$ which involves only closed-shell species was expected to provide the most accurate result for $\Delta_f H_0^\circ(\text{H}_2\text{CO})$. The necessary reference data for the two reactants with sufficiently low uncertainties were available in the literature. The enthalpy of formation at 298.15 K was estimated from

the corresponding 0 K value using thermal corrections calculated via the standard formulas of statistical thermodynamics within the ideal gas approximation.

Considering their accuracy, the final FPA results, $\Delta_f H_0^\circ(\text{H}_2\text{CO}) = -105.42 \pm 0.40 \text{ kJ mol}^{-1}$ and $\Delta_f H_{298}^\circ(\text{H}_2\text{CO}) = -109.23 \pm 0.40 \text{ kJ mol}^{-1}$, surpassed all previous experimental and theoretical data, and, therefore, I recommended these results as new reference values.

Several derivatives can be obtained from the formaldehyde molecule by elimination and/or substitution of its hydrogen atoms. The thermochemical parameters of these radicals and molecules are also uncertain or inaccurate, so the revision of them by means of a high-level *ab initio* model chemistry was clearly necessary. Applying the FPA approach to these chemical systems was unfortunately prohibited because the increasing number of electrons made the calculations of the various contributions to be technically unaffordable at those high levels of theory which were defined in the FPA method. Therefore, a slightly modified version of the HEAT-345(Q) *ab initio* model chemistry has been applied to the formaldehyde derivatives. The slight modification dealt with the the DBOC correction which was calculated with the correlated CCSD method rather than at the uncorrelated HF-SCF level as it was defined in the original protocol.

To obtain the final heat of formation values from the calculated total energies, the elemental reaction approach was used. Ideally, in this manner, no experimental parameters are needed, since the heats of formation of the elements are zero by definition. The accuracy of the final results calculated by this approach is expected to be better as compared with that of the values can be obtained via the atomization reaction scheme because the required atomic quantities are not always perfectly reliable. However, there are several elemental states for which the calculations prescribed in the protocol are impossible. In these cases the gas phase ground state atom is used as reference, and its atomic heat of formation along with its total energy are substituted for the parameters of the elemental state. In this work, such substitution was made in the case of the carbon atom, *i.e.*, the HEAT-345(Q) method was applied to the atom, and its highly accurate heat of formation value, $\Delta_f H_0^\circ(\text{C}_{\text{gas}})$, was taken from a previous *ab initio* study. $\Delta_f H_{298}^\circ(\text{C}_{\text{gas}})$ was obtained by adding the thermal correction of the NIST-JANAF tables to the 0 K data.

Error bars introduced by the HEAT-345(Q) protocol were taken from a previous statistical analysis. The largest uncertainty of $\pm 1.7 \text{ kJ mol}^{-1}$ was associated with the chlorine containing species. To sum up, we can conclude that the HEAT-345(Q) model chemistry performed well, and all enthalpies of formation at both 0 and 298.15 K along with four entropy data calculated here were proved to be the most accurate results to date.

Introducing the sulfur atom into the chemical species may cause several computational issues. Because of the size of these systems, we have no other choice but to further reduce the levels of theory applied in the protocol in order to make the calculations performable. Obviously, as opposed to the FPA approach, this kind of model chemistry which can be obtained via the reduction of levels is a „top-down,, constructed protocol where, clearly, the accuracy of the resulting thermochemical quantities is reduced as well. Applicability and efficiency of a newly developed protocol

should always be tested against smaller chemical systems for which reliable reference values are available to sufficiently high accuracy. If the difference between the results of the new model and the reference data exceeds an arbitrarily defined threshold then the various contributions taken into consideration in the protocol along with all external parameters, *e.g.*, experimental heats of formation for atomic species, should be investigated thoroughly and further modifications should be introduced into our model.

In my doctoral study a HEAT-345+*d*(Q) model chemistry has been proposed which can be derived from its higher-level HEAT-345(Q) predecessor by several simplifications. The most important such reduction is the separation of the core and valence correlation effects. While the HEAT-345(Q) model takes into account all electrons in the correlation calculations, the reduced protocol treats the core-core, core-valence, and valence-only correlation effects separately.

The second crucial difference lies in the basis sets applied in the calculations. In order to obtain sufficiently converged HF-SCF and CC contributions for the sulfur containing species, the traditional (aug-)cc-pVXZ sets were further augmented with high-exponent tight-*d* functions. The notation "+*d*," in the name of the protocol refers to this completion.

Because of the steep scaling of the CCSDT(Q) method with the number of virtual orbitals, the computation of the higher-order correlation term for three open-shell species studied here was impossible to carry out. In these cases the MP2 FNO approach has been invoked which reduces the number of virtual orbitals by defining a threshold for their occupation. In this manner the computational demand and time can be significantly reduced, although, uncertainties of the final results slightly increase.

A further issue was the proper treatment of the low-frequency motions in the case of six molecules where the conventional RRHO model was not straightforwardly applicable. The zero-point vibrational energies, temperature corrections, and entropies were corrected here by using a one-dimensional hindered-rotor model. To this end conformational analysis for the six species in question was performed and a one-dimensional Schrödinger equation was solved.

Finally, applying the HEAT-345+*d*(Q) model to the reference elemental state of sulfur, S₈, was also prohibited. Therefore, similarly to carbon, the gas phase sulfur atom was taken as reference in the derivation of the final thermochemical quantities. The inaccuracy of the atomic heat of formation taken from the NIST-JANAF database implied further issues as discussed below.

The accuracy of the reduced protocol were proven by performing calculations on a test set containing four molecules: S₂, H₂S, SO, and SO₂. During the development of the final HEAT-345+*d*(Q) model three other protocols were also investigated and applied to the above four species. Using the NIST-JANAF heat of formation value for the reference sulfur atom, significant differences were observed between the calculated results and the high-quality literature data of the test set even with the most accurate protocol. Based on a recently published experimental study on the dissociation energy of the S₂ molecule, new reference values for $\Delta_f H_0^\circ(\text{S}_{\text{gas}})$ and $\Delta_f H_{298}^\circ(\text{S}_{\text{gas}})$ have been deduced by combining the NIST-JANAF heat of formation and its thermal correction with

the measured $D_0(\text{S}_2)$ parameter. With these new references my test results showed a very good agreement with the literature values. Considering the outcome of the four different models, the following conclusions can be drawn:

- i) For sulfur containing species the Dunning-type (aug-)cc-pVXZ basis sets used in the HF-SCF and CC calculations have to be further augmented with high-exponent tight- d functions.
- ii) The above augmentation does not hold either for geometry optimizations or for frequency calculations.
- iii) Augmentation of the (aug-)cc-pCVXZ core-correlation basis sets is also not necessary because they *a priori* contain the sufficient number of d -type functions.
- iv) The final HEAT-345+ $d(\text{Q})$ model (second test model) provides results within the target accuracy range in a reasonable computational time.

A total of ten sulfur containing species has been investigated by means of the HEAT-345+ $d(\text{Q})$ *ab initio* model chemistry and for nine of them this doctoral work delivers the most accurate thermochemical quantities. Furthermore, my study is the first one which reports data with a well-established error bar for the heats of formation of the S_2COH radical both at 0 and 298.15 K and in additional six cases (HSO, SOH, *cis/trans*-HSNO, CH_2SO , and CH_2SH) the calculated entropies are the first available estimates as well. Comparing the enthalpies of formation obtained in this work with the previously published experimental results for the structural isomers HSO and HOS, it was concluded that instead of the assumed HSO, HOS was most likely observed in the measurements. Experimental findings for the isomer pair S_2COH and SCSOH are also contradictory. To resolve this issue, the thermochemical parameters of the reactions $\text{CS}_2 + \text{OH} \rightleftharpoons \text{SCSOH}/\text{S}_2\text{COH}$ were also computed using the results of this work for the product radicals. Particularly, the quantities $\Delta_r H_{298}^\circ$, $\Delta_r S_{298}^\circ$, and $\Delta_r G_{298}^\circ$ along with the equilibrium constants were determined. In that case when the formation of the thermodynamically less stable S-adduct, SCSOH, was proposed in the above reaction, the resulting thermodynamic properties agreed well with those obtained in the experiments. On the basis of this finding it was concluded that the reaction channel yielding this isomer was the kinetically favored one in the laboratory as well as in the atmosphere.

As a final conclusion it is worth noting that beyond the new and highly accurate reference values for the various thermodynamic quantities, my doctoral study also confirms the significant role of the *ab initio* quantum chemical methods in thermochemical applications. Compared with the experimental techniques, reasonably built theoretical model chemistries are almost always applicable with absolute certainty even in difficult cases when the studied species have very short lifetimes, high reactivities or limited availabilities.

Köszönetnyilvánítás

Köszönettel tartozom Dr Kiricsi Imrének† és Dr Kónya Zoltánnak, az Alkalmazott és Környezeti Kémia Tanszék korábbi és jelenlegi vezetőjének, amiért lehetővé tették számomra, hogy doktori munkámat a tanszékükön végezzem.

Köszönet illeti témavezetőmet, Dr Tasi Gyulát, a magas színvonalú szakmai irányításért, valamint a doktori tanulmányaim során nyújtott minden támogatásáért.

Köszönöm a BME Fizikai Kémiai és Anyagtudományi Tanszékén működő Spektroszkópia Csoport vezetőjének, Dr Kállay Mihálynak, hogy technikai lehetőséget biztosított a számításaim kivitelezéséhez. Hálával tartozom a csoport többi tagjának, kollégáimnak, Dr Rolik Zoltánnak és Dr Csontos Józsefnek a munkám során felmerült problémák megoldásában, illetve a dolgozatom alapjául szolgáló kéziratok elkészítésében nyújtott segítségükért.

Szintén köszönet illeti Dr Császár Attilát és Dr Czakó Gábort az ELTE Molekulaspektroszkópia Csoportból a formaldehid molekula számításaihoz és az ezzel foglalkozó kézirat elkészítéséhez nyújtott segítségükért.

Hálás vagyok az Alkalmazott és Környezeti Kémia Tanszék minden dolgozójának a nagyszerű munkahelyi légkörért.

Köszönet illeti középiskolai kémiatanáromat, Meleg Istvánt†, aki felejtethetetlen kémiaóráival érdeklődésemet a természettudományok felé fordította.

Köszönöm az Új-Széchenyi Terv, TÁMOP-4.2.2/B-10/1-2010-0009 projekt által nyújtott finanszírozást.

Hálával tartozom Szüleimnek, akik önfeláldozó munkájukkal és szeretetükkel támogattak egyetemi és doktori tanulmányaim alatt egyaránt.

Irodalomjegyzék

- [1] P. Maksyutenko, T. R. Rizzo, and O. V. Boyarkin, *J. Chem. Phys.* **2006**, *125*, 181101.
- [2] J. Liu, E. J. Salumbides, U. Hollenstein, J. C. J. Koelemeij, K. S. E. Eikema, W. Ubachs, and F. Merkt, *J. Chem. Phys.* **2009**, *130*, 174306.
- [3] B. Ruscic, A. F. Wagner, L. B. Harding, R. L. Asher, D. Feller, D. A. Dixon, K. A. Peterson, Y. Song, X. Qian, C.-Y. Ng, J. Liu, W. Chen, and D. W. Schwenke, *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 2727.
- [4] R. M. Balabin, *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 1012.
- [5] G. Tasi, F. Mizukami, I. Pálkó, J. Csontos, W. Györfy, P. Nair, K. Maeda, M. Toba, S.-i. Niwa, Y. Kiyozumi, and I. Kiricsi, *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 7698.
- [6] G. Tasi and F. Mizukami, *J. Math. Chem.* **1999**, *25*, 55.
- [7] G. Tasi, F. Mizukami, J. Csontos, W. Györfy, and I. Pálkó, *J. Math. Chem.* **2000**, *27*, 191.
- [8] G. Tasi, B. Nagy, G. Matisz, and T. S. Tasi, *Comput. Theor. Chem.* **2011**, *963*, 378 .
- [9] J. M. L. Martin, *J. Phys. Chem. A* **2013**, *117*, 3118.
- [10] K. Piszczatowski, G. Łach, M. Przybytek, J. Komasa, K. Pachucki, and B. Jeziorski, *J. Chem. Theor. Comp.* **2009**, *5*, 3039.
- [11] K. Pachucki and J. Komasa, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 9188.
- [12] B. Ruscic, R. E. Pinzon, M. L. Morton, G. von Laszewski, S. J. Bittner, S. G. Nijsure, K. A. Amin, M. Minkoff, and A. F. Wagner, *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 9979.
- [13] A. Császár and T. Furtenbacher, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 4826.
- [14] B. Ruscic, J. E. Boggs, A. Burcat, A. G. Csaszar, J. Demaison, R. Janoschek, J. M. L. Martin, M. L. Morton, M. J. Rossi, J. F. Stanton, P. G. Szalay, P. R. Westmoreland, F. Zabel, and T. Berces, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **2005**, *34*, 573.
- [15] M. E. Harding, J. Vázquez, J. Gauss, J. F. Stanton, and M. Kállay, *J. Chem. Phys.* **2011**, *135*, 044513.

- [16] G. Tasi and B. Nagy, *J. Phys. Chem. A* **2010**, *114*, 6728.
- [17] D. Barna, B. Nagy, J. Csontos, A. Császár, and G. Tasi, *J. Chem. Theor. Comp.* **2012**, *8*, 479.
- [18] J. Csontos, B. Nagy, M. Kállay, and G. Tasi, kézirat készülőben, *J. Phys. Chem. A*, **2013**.
- [19] M. W. Chase, Jr., NIST-JANAF Thermochemical Tables, 4th ed., J. Phys. Chem. Ref. Data, Monograph Vol. 9, **1998**.
- [20] S. P. Sander, R. R. Friedl, D. M. Golden, M. J. Kurylo, G. K. Moortgat, P. H. Wine, A. R. Ravishankara, C. E. Kolb, M. J. Molina, B. J. Finlayson-Pitts, R. E. Huie, and V. L. Orkin, *Chemical Kinetics and Photochemical Data for Use in Atmospheric Studies, Evaluation Number 15*, NASA Jet Propulsion Laboratory Publication, California Institute of Technology, Pasadena, CA, **2006**.
- [21] J. D. Cox, D. D. Wagman, and V. A. Medvedev, Hemisphere, New York, NY, **1989**, see also <http://www.codata.org/resources/databases/key1.html>.
- [22] A. Burcat and B. Ruscic, Third Millennium Ideal Gas and Condensed Phase Thermochemical Database for Combustion with updates from Active Thermochemical Tables, ANL-05/20 and TAE 960, Technion-IIT, Aerospace Engineering, and Argonne National Laboratory, Chemistry Division, September 2005. <ftp://ftp.technion.ac.il/pub/supported/aetdd/thermodynamics> mirrored at <http://garfield.chem.elte.hu/Burcat/burcat.html> (accessed in March 2010).
- [23] P. Linstrom and W. Mallard, Eds., **NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69**, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD, 20899, <http://webbook.nist.gov>, (retrieved February 5, 2013).
- [24] **NIST Computational Chemistry Comparison and Benchmark Database**, NIST Standard Reference Database Number 101, Release 15b, August 2011, Editor: Russell D. Johnson III, <http://cccbdb.nist.gov/>, (retrieved February 5, 2013).
- [25] G. Petersson, A. Bennett, T. Tensfeldt, M. Al-Laham, W. Shirley, and J. Mantzaris, *J. Chem. Phys.* **1988**, *89*, 2193.
- [26] G. Petersson and M. Al-Laham, *J. Chem. Phys.* **1991**, *94*, 6081.
- [27] G. Petersson, T. Tensfeldt, and J. Montgomery Jr, *J. Chem. Phys.* **1991**, *94*, 6091.
- [28] J. J. A. Montgomery, J. W. Ochterski, and G. A. Petersson, *J. Chem. Phys.* **1994**, *101*, 5900.
- [29] J. W. Ochterski, G. A. Petersson, and J. J. A. Montgomery, *J. Chem. Phys.* **1996**, *104*, 2598.

- [30] J. A. Pople, M. Head-Gordon, D. J. Fox, K. Raghavachari, and L. A. Curtiss, *J. Chem. Phys.* **1989**, *90*, 5622.
- [31] L. A. Curtiss, K. Raghavachari, G. W. Trucks, and J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1991**, *94*, 7221.
- [32] L. Curtiss, K. Raghavachari, P. Redfern, V. Rassolov, and J. Pople, *J. Chem. Phys.* **1998**, *109*, 7764.
- [33] L. A. Curtiss, P. C. Redfern, and K. Raghavachari, *J. Chem. Phys.* **2007**, *126*, 084108.
- [34] R. M. Balabin, *J. Phys. Chem. A* **2010**, *114*, 6729.
- [35] S. E. Wheeler, K. N. Houk, P. V. R. Schleyer, and W. D. Allen, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 2547.
- [36] G. Tasi, R. Izsák, G. Matisz, A. G. Császár, M. Kállay, B. Ruscic, and J. F. Stanton, *ChemPhysChem* **2006**, *7*, 1664.
- [37] B. Nagy, *Diplomamunka*, Szegedi Tudományegyetem, Szeged, **2008**.
- [38] Gaussian 09, Revision A.01, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, Ö. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox, Gaussian Inc. Wallingford CT 2009.
- [39] L. A. Curtiss, P. C. Redfern, and K. Raghavachari, *J. Chem. Phys.* **2005**, *123*, 124107.
- [40] J. P. Perdew, A. Ruzsinszky, L. A. Constantin, J. Sun, and G. I. Csonka, *J. Chem. Theor. Comp.* **2009**, *5*, 902.
- [41] D. Bakowies, *J. Phys. Chem. A* **2013**, *117*, 228.
- [42] G. da Silva, *Chem. Phys. Lett.* **2013**, *558*, 109.

- [43] W. D. Allen, A. L. L. East, and A. G. Császár, in *Structures and Conformations of Non-Rigid Molecules*, J. Laane, M. Dakkouri, B. van der Veken, and H. Oberhammer, Eds., p. 343, Kluwer, Dodrecht, **1993**.
- [44] A. G. Császár, W. D. Allen, and H. F. Schaefer III, *J. Chem. Phys.* **1998**, *108*, 9751.
- [45] A. L. L. East and W. D. Allen, *J. Chem. Phys.* **1993**, *99*, 4638.
- [46] G. Czakó, E. Mátyus, A. C. Simmonett, A. G. Császár, H. F. Schaefer III, and W. D. Allen, *J. Chem. Theor. Comp.* **2008**, *4*, 1220.
- [47] J. Csontos and M. Kállay, *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115*, 7765.
- [48] J. M. L. Martin and G. de Oliveira, *J. Chem. Phys.* **1999**, *111*, 1843.
- [49] A. D. Boese, M. Oren, O. Atasoylu, J. M. L. Martin, M. Kállay, and J. Gauss, *J. Chem. Phys.* **2004**, *120*, 4129.
- [50] A. Karton, E. Rabinovich, J. M. L. Martin, and B. Ruscic, *J. Chem. Phys.* **2006**, *125*, 144108.
- [51] A. Tajti, P. G. Szalay, A. G. Császár, M. Kállay, J. Gauss, E. F. Valeev, B. A. Flowers, J. Vázquez, and J. F. Stanton, *J. Chem. Phys.* **2004**, *121*, 11599.
- [52] Y. J. Bomble, J. Vazquez, M. Kállay, C. Michauk, P. G. Szalay, A. G. Császár, J. Gauss, and J. F. Stanton, *J. Chem. Phys.* **2006**, *125*, 064108.
- [53] M. E. Harding, J. Vázquez, B. Ruscic, A. K. Wilson, J. Gauss, and J. F. Stanton, *J. Chem. Phys.* **2008**, *128*, 114111.
- [54] J. Martin and S. Parthiban, in *Quantum-Mechanical Prediction of Thermochemical Data, Understanding Chemical Reactivity*, vol. 22, J. Cioslowski, Ed., pp. 31–65, Springer Netherlands, **2002**.
- [55] A. Karton, P. R. Taylor, and J. M. L. Martin, *J. Chem. Phys.* **2007**, *127*, 064104.
- [56] B. Csontos, B. Nagy, J. Csontos, and M. Kállay, *J. Phys. Chem. A* **2013**, *117*, 5518.
- [57] L. Kong, F. A. Bischoff, and E. F. Valeev, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 75.
- [58] S. Ten-no and J. Noga, *WIREs Comput. Mol. Sci.* **2012**, *2*, 114.
- [59] Az aktuális verziót lásd a <http://www.mrcc.hu/honlapon> .
- [60] M. Kállay and P. R. Surján, *J. Chem. Phys.* **2001**, *115*, 2945.
- [61] M. Kállay and J. Gauss, *J. Chem. Phys.* **2004**, *120*, 6841.

- [62] M. Kállay and P. R. Surján, *J. Chem. Phys.* **2000**, *113*, 1359.
- [63] B. A. Flowers, P. G. Szalay, J. Vazquez, J. F. Stanton, M. Kállay, J. Gauss, and A. G. Császár, *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 3195.
- [64] D. Feller, *J. Chem. Phys.* **1999**, *111*, 4373.
- [65] D. Feller and J. A. Sordo, *J. Chem. Phys.* **2000**, *113*, 485.
- [66] T. A. Ruden, T. Helgaker, P. Jørgensen, and J. Olsen, *Chem. Phys. Lett.* **2003**, *371*, 62.
- [67] D. Bakowies, *J. Chem. Phys.* **2009**, *130*, 144113.
- [68] S. Kondo, A. Takahashi, and K. Tokuhashi, *J. Hazard. Mater.* **2002**, *94*, 37 .
- [69] C. F. Melius and J. S. Binkley, *Symp. (Int.) Combust.* **1988**, *21*, 1953 .
- [70] D. Dixon and D. Feller, *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 8209.
- [71] D. Feller, D. A. Dixon, and J. S. Francisco, *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 1604.
- [72] D. Feller, K. A. Peterson, W. A. de Jong, and D. A. Dixon, *J. Chem. Phys.* **2003**, *118*, 3510.
- [73] D. Feller and N. C. Craig, *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 1601.
- [74] D. Feller, K. A. Peterson, and D. A. Dixon, *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115*, 1440.
- [75] D. Feller and J. M. Simmie, *J. Phys. Chem. A* **2012**, *116*, 11768.
- [76] D. Feller, K. A. Peterson, and T. D. Crawford, *J. Chem. Phys.* **2006**, *124*, 054107.
- [77] D. Feller, K. Peterson, and D. Dixon, *J. Chem. Phys.* **2008**, *129*, 204105.
- [78] D. Feller, K. A. Peterson, and J. G. Hill, *J. Chem. Phys.* **2011**, *135*, 044102.
- [79] D. Feller, K. A. Peterson, and D. A. Dixon, *Mol. Phys.* **2012**, *110*, 2381.
- [80] N. J. DeYonker, T. R. Cundari, and A. K. Wilson, *J. Chem. Phys.* **2006**, *124*, 114104.
- [81] N. J. DeYonker, T. Grimes, S. Yockel, A. Dinescu, B. Mintz, T. R. Cundari, and A. K. Wilson, *J. Chem. Phys.* **2006**, *125*, 104111.
- [82] D. S. Ho, N. J. DeYonker, A. K. Wilson, and T. R. Cundari, *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 9767.
- [83] T. V. Grimes, A. K. Wilson, N. J. DeYonker, and T. R. Cundari, *J. Chem. Phys.* **2007**, *127*, 154117.
- [84] T. G. Williams and A. K. Wilson, *J. Sulfur Chem.* **2008**, *29*, 353.

- [85] N. J. DeYonker, B. Mintz, T. R. Cundari, and A. K. Wilson, *J. Chem. Theor. Comp.* **2008**, *4*, 328.
- [86] M. L. Laury, N. J. DeYonker, W. Jiang, and A. K. Wilson, *J. Chem. Phys.* **2011**, *135*, 214103.
- [87] K. R. Jorgensen, G. A. Oyedepo, and A. K. Wilson, *J. Hazard. Mater.* **2011**, *186*, 583 .
- [88] S. Dapprich, I. Komáromi, K. Byun, K. Morokuma, and M. J. Frisch, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* **1999**, *461-462*, 1 .
- [89] T. Vreven and K. Morokuma, in *Annual Reports in Computational Chemistry*, vol. 2, D. C. Spellmeyer, Ed., pp. 35 – 51, Elsevier, **2006**.
- [90] S. R. Das, T. G. Williams, M. L. Drummond, and A. K. Wilson, *J. Phys. Chem. A* **2010**, *114*, 9394.
- [91] G. A. Oyedepo and A. K. Wilson, *J. Phys. Chem. A* **2010**, *114*, 8806.
- [92] G. A. Oyedepo, C. Peterson, and A. K. Wilson, *J. Chem. Phys.* **2011**, *135*, 094103.
- [93] P. L. Fast, J. C. Corchado, M. L. Sánchez, and D. G. Truhlar, *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 5129.
- [94] F. B. Brown and D. G. Truhlar, *Chemical Physics Letters* **1985**, *117*, 307 .
- [95] M. S. Gordon and D. G. Truhlar, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 5412.
- [96] P. L. Fast and D. G. Truhlar, *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 6111.
- [97] B. J. Lynch and D. G. Truhlar, *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 3898.
- [98] Y. Zhao, B. J. Lynch, and D. G. Truhlar, *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 4786.
- [99] Y. Zhao, B. J. Lynch, and D. G. Truhlar, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 43.
- [100] K. L. Bak, P. Jørgensen, J. Olsen, T. Helgaker, and W. Klopper, *J. Chem. Phys.* **2000**, *112*, 9229.
- [101] J. Noga, P. Valiron, and W. Klopper, *J. Chem. Phys.* **2001**, *115*, 2022.
- [102] T. Helgaker, W. Klopper, A. Halkier, K. Bak, P. Jørgensen, and J. Olsen, in *Quantum-Mechanical Prediction of Thermochemical Data, Understanding Chemical Reactivity*, vol. 22, J. Cioslowski, Ed., pp. 1–30, Springer Netherlands, **2002**.
- [103] P. Carlier, H. Hannachi, and G. Mouvier, *Atmos. Environ.* **1986**, *20*, 2079 .
- [104] J. M. Anglada and V. M. Domingo, *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 10786.

- [105] Q. S. Li, X. Zhang, and S. W. Zhang, *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 12027.
- [106] P. Ehrenfreund and S. B. Charnley, *Annu. Rev. Astron. Astrophys.* **2000**, *38*, 427.
- [107] T. J. Wallington, T. Ellermann, O. J. Nielsen, and J. Sehested, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 2346.
- [108] T. Buckley, R. Johnson, R. Huie, Z. Zhang, S. Kuo, and R. Klemm, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 4879.
- [109] R. Zander, C. P. Rinsland, E. Mahieu, M. R. Gunson, C. B. Farmer, M. C. Abrams, and M. K. W. Ko, *J. Geophys. Res.: Atmospheres* **1994**, *99*, 16737.
- [110] A. R. Ravishankara, A. A. Turnipseed, N. R. Jensen, S. Barone, M. Mills, C. J. Howard, and S. Solomon, *Science* **1994**, *263*, 71.
- [111] W. F. Schneider and T. J. Wallington, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 7448.
- [112] A. Nölle, H. Heydtmann, R. Meller, W. Schneider, and G. K. Moortgat, *Geophys. Res. Lett.* **1992**, *19*, 281.
- [113] T. J. Wallington, M. D. Hurley, J. C. Ball, and E. W. Kaiser, *Environ. Sci. Tech.* **1992**, *26*, 1318.
- [114] W.-H. Fang and R.-Z. Liu, *J. Chem. Phys.* **2001**, *115*, 10431.
- [115] E. W. Kaiser and T. J. Wallington, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 5679.
- [116] F. Wu and R. W. Carr, *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 1743.
- [117] R. Lesclaux, A. Dognon, and F. Caralp, *J. Photochem. Photobiol. A* **1987**, *41*, 1 .
- [118] R. Jayanty, R. Simonaitis, and J. Heicklen, *Journal of Photochemistry* **1976**, *5*, 217 .
- [119] W. M. Fabian and R. Janoschek, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* **2005**, *713*, 227.
- [120] C. M. Rosado-Reyes and J. S. Francisco, *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 4419.
- [121] I. R. Slage, F. Baiocchi, D. Gutman, *J. Phys. Chem.* **1978**, *82*, 1333.
- [122] N. Balucani, P. Casavecchia, D. Stranges, G. G. Volpi, *Chem. Phys. Lett.* **1993**, *211*, 469.
- [123] D. J. Grant, D. A. Dixon, J. S. Francisco, D. Feller, K. A. Peterson, *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 11343.
- [124] J. F. Gleason, C. J. Howard, *J. Phys. Chem.* **1997**, *92*, 3414.
- [125] W. Klopper, D. P. Tew, N. González Garía, M. Olzmann, *J. Chem. Phys.* **2008**, *129*, 114308.

- [126] S. W. Benson, *The Foundations of Chemical Kinetics*, McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, **1960**.
- [127] C. Anastasi, M. Broomfield, O. J. Nielsen, and P. Pagsberg, *J. Phys. Chem.* **1992**, 96, 696.
- [128] G. S. Tyndall and A. R. Ravishankara, *J. Phys. Chem.* **1989**, 93, 2426.
- [129] F. Domine, A. R. Ravishankara, and C. J. Howard, *J. Phys. Chem.* **1992**, 96, 2171.
- [130] R. E. Stickel, M. Chin, E. P. Daykin, A. J. Hynes, P. H. Wine, and T. J. Wallington, *J. Phys. Chem.* **1993**, 97, 13653.
- [131] G. de Petris, M. Rosi, and A. Troiani, *ChemPhysChem* **2006**, 7, 2352.
- [132] T. H. Dunning Jr., *J. Chem. Phys.* **1989**, 90, 1007.
- [133] R. A. Kendall, T. H. Dunning Jr., and R. J. Harrison, *J. Chem. Phys.* **1992**, 96, 6796.
- [134] D. E. Woon and T. H. Dunning Jr., *J. Chem. Phys.* **1995**, 103, 4572.
- [135] A. K. Wilson, T. van Mourik, and T. H. Dunning Jr., *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* **1996**, 388, 339 .
- [136] J. Gauss, in *Encyclopedia of Computational Chemistry*, vol. 1, P. v. R. Schleyer, N. L. Allinger, T. Clark, J. Gasteiger, P. A. Kollman, H. F. Schaeffer III, and P. R. Schreiner, Eds., pp. 615–636, John Wiley & Sons, Limited, New York, USA, **1998**.
- [137] G. D. Purvis III and R. J. Bartlett, *J. Chem. Phys.* **1982**, 76, 1910.
- [138] J. Noga and R. J. Bartlett, *J. Chem. Phys.* **1987**, 86, 7041.
- [139] G. E. Scuseria and H. F. Schaefer III, *Chem. Phys. Lett.* **1988**, 152, 382.
- [140] K. Raghavachari, G. W. Trucks, J. A. Pople, and M. Head-Gordon, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, 157, 479.
- [141] Y. J. Bomble, J. F. Stanton, M. Kállay, and J. Gauss, *J. Chem. Phys.* **2005**, 123, 054101.
- [142] M. Kállay and J. Gauss, *J. Chem. Phys.* **2005**, 123, 214105.
- [143] G. Tasi and A. G. Császár, *Chem. Phys. Lett.* **2007**, 438, 139 .
- [144] W. Klopper and W. Kutzelnigg, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* **1986**, 135, 339 .
- [145] A. Karton and J. Martin, *Theor. Chim. Acta* **2006**, 115, 330.
- [146] T. Helgaker, W. Klopper, H. Koch, and J. Noga, *J. Chem. Phys.* **1997**, 106, 9639.

- [147] J. Noga, S. Kedžuch, J. Šimunek, and S. Ten-no, *J. Chem. Phys.* **2008**, *128*, 174103.
- [148] J. Noga and P. Valiron, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **2003**, *68*, 340.
- [149] S. Kedžuch, J. Noga, and P. Valiron, *Mol. Phys.* **2005**, *103*, 999.
- [150] M. Douglas and N. M. Kroll, *Ann. Phys. (N.Y.)* **1974**, *82*, 89.
- [151] B. A. Hess, *Phys. Rev. A* **1986**, *33*, 3742.
- [152] H. Sellers and P. Pulay, *Chem. Phys. Lett.* **1984**, *103*, 463 .
- [153] N. C. Handy and A. M. Lee, *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *252*, 425.
- [154] W. Kutzelnigg, *Mol. Phys.* **1997**, *90*, 909.
- [155] E. F. Valeev and C. D. Sherrill, *J. Chem. Phys.* **2003**, *118*, 3921.
- [156] J. Gauss, A. Tajti, M. Kállay, J. F. Stanton, and P. G. Szalay, *J. Chem. Phys.* **2006**, *125*, 144111.
- [157] The Mainz-Austin-Budapest version of ACESII (now CFOUR), J. F. Stanton, J. Gauss, J. D. Watts, P. G. Szalay, R. J. Bartlett, with contributions from A. A. Auer, D. B. Bernholdt, O. Christiansen, M. E. Harding, M. Heckert, O. Heun, C. Huber, D. Jonsson, J. Jusélius, W. J. Lauderdale, T. Metzroth, C. Michauk, D. P. O'Neill, D. R. Price, K. Ruud, F. Schiffmann, M. E. Varner, J. Vázquez and the integral packages MOLECULE (J. Almlöf, P. R. Taylor), PROPS (P. R. Taylor), and ABACUS (T. Helgaker, H. J. Aa Jensen, P. Jørgensen, J. Olsen). For more information, see ref 200 or visit <http://cfour.de>.
- [158] J. Gauss and J. F. Stanton, *Chem. Phys. Lett.* **1997**, *276*, 70.
- [159] P. G. Szalay, J. Gauss, and J. F. Stanton, *Theor. Chim. Acta* **1998**, *100*, 5.
- [160] G. Herzberg and A. Monfils, *J. Mol. Spectrosc.* **1960**, *5*, 482.
- [161] H. Telle and U. Tell, *J. Mol. Spectrosc.* **1981**, *85*, 248.
- [162] P. Barletta, S. V. Shirin, N. F. Zobov, O. L. Polyansky, J. Tennyson, E. F. Valeev, and A. G. Császár, *J. Chem. Phys.* **2006**, *125*, 204307.
- [163] O. L. Polyansky, A. G. Császár, S. V. Shirin, N. F. Zobov, P. Barletta, J. Tennyson, D. W. Schwenke, and P. J. Knowles, *Science* **2003**, *299*, 539.
- [164] K. L. Bak, J. Gauss, P. Jørgensen, J. Olsen, T. Helgaker, and J. F. Stanton, *J. Chem. Phys.* **2001**, *114*, 6548.
- [165] D. Feller, *J. Chem. Phys.* **1992**, *96*, 6104.

- [166] I. M. Mills, in *Molecular Spectroscopy: Modern Research*, K. N. Rao and C. W. Mathews, Eds., Academic Press, New York, **1972**.
- [167] J. F. Stanton and J. Gauss, *Int. Rev. Phys. Chem.* **2000**, *19*, 61.
- [168] Y. Ralchenko, A. E. Kramida, J. Reader, and NIST ASD Team, NIST Atomic Spectra Database (version 4.1.0), [Online]. Available : <http://physics.nist.gov/asd3> (accessed July 2011), National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD.
- [169] D. A. McQuarrie and J. D. Simon, *Molecular Thermodynamics*, University Science Books, Sausalito, CA, **1999**.
- [170] C. W. Bauschlicher and H. Partridge, *Chemical Physics Letters* **1995**, *240*, 533.
- [171] J. Martin and O. Uzan, *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *282*, 16.
- [172] J. M. L. Martin, *J. Chem. Phys.* **1998**, *108*, 2791.
- [173] C. W. Bauschlicher Jr and A. Ricca, *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 8044.
- [174] A. K. Wilson and T. H. Dunning Jr, *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 3129.
- [175] A. K. Wilson and T. H. Dunning Jr, *J. Chem. Phys.* **2003**, *119*, 11712.
- [176] T. H. Dunning Jr, K. A. Peterson, and A. K. Wilson, *J. Chem. Phys.* **2001**, *114*, 9244.
- [177] J. Csontos, Z. Rolik, S. Das, M. Kállay, *J. Phys. Chem. A* **2010**, *114*, 13093.
- [178] C. Sosa, J. Geertsen, G. W. Trucks, R. J. Bartlett, and J. A. Franz, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *159*, 148 .
- [179] A. Landau, K. Khistyayev, S. Dolgikh, and A. I. Krylov, *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 014109.
- [180] Z. Rolik and M. Kállay, *J. Chem. Phys.* **2011**, *134*, 124111.
- [181] J. W. Ochterski, Thermochemistry in Gaussian. Available online under *White Papers and Technical Notes* at http://www.gaussian.com/g_tech/white.htm., **2000**.
- [182] J. M. Ricks and R. F. Barrow, *Canadian Journal of Physics* **1969**, *47*, 2423.
- [183] P. W. J. M. Frederix, C. H. Yang, G. C. Groenenboom, D. H. Parker, K. Alnama, C. M. Western, and A. J. Orr-Ewing, *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 14995.
- [184] P. Marshall, Y. Gao, and P. Glarborg, *J. Chem. Phys.* **2011**, *135*, 094301.
- [185] Y. Gao and P. Marshall, *J. Chem. Phys.* **2011**, *135*, 144306.
- [186] K. R. Jorgensen and A. K. Wilson, *Comp. Theor. Chem.* **2012**, *991*, 1 .

- [187] K. Pitzer and W. Gwinn, *J. Chem. Phys.* **1942**, *10*, 428.
- [188] K. Pitzer, *J. Chem. Phys.* **1946**, *14*, 239.
- [189] J. Kilpatrick and K. Pitzer, *J. Chem. Phys.* **1949**, *17*, 1064.
- [190] J. Li and K. Pitzer, *J. Phys. Chem.* **1956**, *60*, 466.
- [191] G. Ercolani, *J. Chem. Edu.* **2000**, *77*, 1495.
- [192] J. Pfaendtner, X. Yu, and L. J. Broadbelt, *Theor. Chem. Acc.* **2007**, *118*, 881.
- [193] C. Marston and G. Balint-Kurti, *J. Chem. Phys.* **1989**, *91*, 3571.
- [194] G. Balint-Kurti, R. Dixon, and C. Marston, *Int. Rev. Phys. Chem.* **1992**, *11*, 317.
- [195] Y. Y. Chuang and D. G. Truhlar, *J. Chem. Phys.* **2000**, *112*, 1221.
- [196] B. A. Ellingson, V. A. Lynch, S. L. Mielke, and D. G. Truhlar, *J. Chem. Phys.* **2006**, *125*, 084305.
- [197] J. Noga, W. Klopper, T. Helgaker, and P. Valiron, DIRCCR12-OS, a direct CCSD(T)-R12 program, 2003.
- [198] H.-J. Werner, P. J. Knowles, R. Lindh, F. R. Manby, M. Schütz, and and others, Molpro, version 2012.2, a package of ab initio programs, **2012**, see <http://www.molpro.net>.
- [199] S. Carter, J. M. Bowman, and N. C. Handy, *Theor. Chim. Acta* **1998**, *100*, 191.
- [200] CFOUR, a quantum chemical program package written by J. F. Stanton, J. Gauss, M. E. Harding, P. G. Szalay with contributions from A. A. Auer, R. J. Bartlett, U. Benedikt, C. Berger, D. E. Bernholdt, Y. J. Bomble, O. Christiansen, M. Heckert, O. Heun, C. Huber, T.-C. Jagau, D. Jonsson, J. Jusélius, K. Klein, W. J. Lauderdale, D. A. Matthews, T. Metzroth, D. P. O'Neill, D. R. Price, E. Prochnow, K. Ruud, F. Schiffmann, S. Stopkowicz, J. Vázquez, F. Wang, J. D. Watts and the integral packages MOLECULE (J. Almlöf and P. R. Taylor), PROPS (P. R. Taylor), ABACUS (T. Helgaker, H. J. Aa. Jensen, P. Jørgensen, and J. Olsen), and ECP routines by A. V. Mitin and C. van Wüllen. For the current version, see <http://www.cfour.de>.
- [201] J. Csontos, Python scripts to calculate finite temperature thermodynamic properties from CFOUR outputs., **2013**.
- [202] P. Szakács, J. Csontos, S. Das, and M. Kállay, *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115*, 3144.
- [203] J. Duncan, *Mol. Phys.* **1974**, *28*, 1177.

- [204] K. Yamada, T. Nakagawa, K. Kuchitsu, and Y. Morino, *J. Mol. Spectrosc.* **1971**, 38, 70.
- [205] S. Carter and N. C. Handy, *J. Mol. Spectrosc.* **1996**, 179, 65.
- [206] J. Martin, *J. Chem. Phys.* **1998**, 108, 2791.
- [207] M. J. Bramley and J. Tucker Carrington, *J. Chem. Phys.* **1993**, 99, 8519.
- [208] H. Romanowski, J. M. Bowman, and L. B. Harding, *J. Chem. Phys.* **1985**, 82, 4155.
- [209] H. von Wartenberg and Lerner-Steinberg, *Angew. Chem.* **1925**, 38, 591.
- [210] M. Delepine and M. Badoche, *C.R. Acad. Sci.* **1942**, 214, 777.
- [211] R. H. Newton and B. F. Dodge, *J. Am. Chem. Soc.* **1933**, 55, 4747.
- [212] R. A. Fletcher and G. Pilcher, *Trans. Faraday Soc.* **1970**, 66, 794.
- [213] L. A. Curtiss, K. Raghavachari, P. C. Redfern, and J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1997**, 106, 1063.
- [214] J. A. Montgomery, M. J. Frisch, J. W. Ochterski, and G. A. Petersson, *J. Chem. Phys.* **2000**, 112, 6532.
- [215] G. da Silva, J. W. Bozzelli, N. Sebbar, and H. Bockhorn, *ChemPhysChem* **2006**, 7, 1119.
- [216] D. L. Baulch, R. A. Cox, P. J. Crutzen, R. F. Hampson, J. A. Kerr, J. Troe, and R. T. Watson, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1982**, 11, 327.
- [217] J. B. Pedley, R. O. Naylor, and S. P. Kirby, *Thermodynamic Data of Organic Compounds*, 2nd ed., Chapman and Hall, London, **1986**.
- [218] L. V. Gurvich, I. V. Veyts, and C. B. Alcock, *Thermodynamic Properties of Individual Substances*, 4th ed., Hemisphere, New York, **1992**.
- [219] D. R. Stull, E. F. Westrum, and G. C. Sinke, *The Chemical Thermodynamics of Organic Compounds*, John Wiley & Sons, Inc., New York, **1969**.
- [220] E. S. Domalski, D. Garvin, and D. D. Wagman, *NBS Spec. Publ. (US)* **1978**, 513, Appendix 1.
- [221] J. Chao, R. C. Wilhoit, and K. R. Hall, *Thermochim. Acta* **1980**, 41, 41 .
- [222] K. N. Marsh, R. C. Wilhoit, M. Frenkel, and D. Yin, Thermodynamic Properties of the Substances in Ideal Gas State: Linear and Non-Linear Function Coefficients Data Files and Computer Codes to Regenerate Values of Thermodynamic Properties, version 1.0M; Thermodynamics Research Center (TRC), The Texas Engineering Experiment Station (TEES), Texas A&M University System: College Station, TX, **1994**.

- [223] O. Ruff and S.-C. Li, *Z. Anorg. Chem.* **1939**, 242, 272.
- [224] H. von Wartenberg and G. Riteris, *Z. Anorg. Chem.* **1949**, 258, 356.
- [225] G. T. Armstrong, C. F. Coyle, and L. A. Krieger, *Methane-Oxygen-Fluorine Flames Spectroscopic And Calorimetric Studies*; WADTC TR 58-541, Carpenter Litho & Prtg. Co., Springfield, OH, **October 1958**.
- [226] R. L. Asher, E. H. Appelman, and B. Ruscic, *J. Chem. Phys.* **1996**, 105, 9781.
- [227] M. Hopper, J. Russell, and J. Overend, *J. Chem. Phys.* **1968**, 48, 3765.
- [228] M. H. Matus, M. T. Nguyen, D. A. Dixon, and K. O. Christe, *J. Phys. Chem. A* **2008**, 112, 4973.
- [229] J. A. Montgomery, H. H. Michels, and J. S. Francisco, *Chem. Phys. Lett.* **1994**, 220, 391 .
- [230] D. Bakowies, *J. Phys. Chem. A* **2009**, 113, 11517.
- [231] M. Nyden, G. Linteris, D. Burgess Jr, P. Westmoreland, W. Tsang, and M. Zachariah, *Evaluation of Alternative In-Flight and Dry Bays NIST SP* **1995**, 861, 467.
- [232] N. Haworth, M. Smith, G. Bacskay, and J. Mackie, *J. Phys. Chem. A* **2000**, 104, 7600.
- [233] S. Kondo, A. Takahashi, K. Tokuhashi, A. Sekiya, Y. Yamada, and K. Saito, *J. Fluorine Chem.* **2002**, 117, 47.
- [234] J. C. Amphlett, J. R. Dacey, and G. O. Pritchard, *J. Phys. Chem.* **1971**, 75, 3024.
- [235] K. Sudlow and A. Woolf, *J. Fluorine Chem.* **1999**, 96, 141.
- [236] H. Henrici, M. C. Lin, and S. H. Bauer, *J. Chem. Phys.* **1970**, 52, 5834.
- [237] M. T. Bowers and M. Chau, *J. Phys. Chem.* **1976**, 80, 1739.
- [238] H. J. Gangloff, D. Milks, K. L. Maloney, T. N. Adams, and R. A. Matula, *J. Chem. Phys.* **1975**, 63, 4915.
- [239] V. D. Knyazev, A. Bencsura, and I. R. Slagle, *J. Phys. Chem. A* **1997**, 101, 849.
- [240] J. S. Francisco and Y. Zhao, *J. Chem. Phys.* **1990**, 93, 9203.
- [241] M. R. Zachariah, P. R. Westmoreland, P. R. Westmoreland, W. Tsang, and C. F. Melius, *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 8737.
- [242] R. Janoschek and M. J. Rossi, *Int. J. Chem. Kinet.* **2004**, 36, 661.
- [243] R. Janoschek and W. M. F. Fabian, *J. Mol. Struct.* **2006**, 780-781, 80.

- [244] J. Breidung and W. Thiel, *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 1575.
- [245] K. Macneil and J. Thynne, *Int. J. Mass Spectr. Ion Phys.* **1969**, *3*, 35.
- [246] W. J. Hehre, R. Ditchfield, L. Radom, and J. A. Pople, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 4796.
- [247] J. A. Pople, L. Radom, and W. J. Hehre, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 289.
- [248] D. E. Milligan, M. E. Jacox, A. M. Bass, J. J. Comeford, and D. E. Mann, *J. Chem. Phys.* **1965**, *42*, 3187.
- [249] M. Jacox, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **2003**, *32*, 1.
- [250] Y. Zhao and J. S. Francisco, *Chem. Phys. Lett.* **1990**, *173*, 551 .
- [251] M. N. Glukhovtsev and R. D. Bach, *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 3574.
- [252] R. F. Stratton and A. H. Nielsen, *J. Mol. Spectrosc.* **1960**, *4*, 373 .
- [253] H. W. Morgan, P. A. Staats, and J. H. Goldstein, *J. Chem. Phys.* **1956**, *25*, 337.
- [254] T. L. Nguyen and M. T. Nguyen, *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 684.
- [255] I. Hisatsune and J. Heicklen, *Can. J. Spectrosc.* **1973**, *18*, 77.
- [256] H. Takeo and C. Matsumura, *J. Chem. Phys.* **1976**, *64*, 4536.
- [257] A. Nielsen, T. Burke, P. Woltz, and E. Jones, *J. Chem. Phys.* **1952**, *20*, 596.
- [258] R. J. Lovell, C. V. Stephenson, and E. A. Jones, *J. Chem. Phys.* **1954**, *22*, 1953.
- [259] A. Mirri, A. Guarnieri, P. Favero, and G. Zuliani, *Il Nuovo Cimento (1955-1965)* **1962**, *25*, 265.
- [260] M. H. Back and A. H. Sehon, *Can. J. Chem.* **1960**, *38*, 1261.
- [261] R. R. Bernecker and F. A. Long, *J. Phys. Chem.* **1961**, *65*, 1565.
- [262] M. A. Haney and J. L. Franklin, *Trans. Faraday Soc.* **1969**, *65*, 1794.
- [263] B. Ruscic, M. Schwarz, and J. Berkowitz, *J. Chem. Phys.* **1989**, *91*, 6780.
- [264] B. Ruscic and M. Litorja, *Chem. Phys. Lett.* **2000**, *316*, 45.
- [265] H. A. Schwarz and R. W. Dodson, *J. Phys. Chem.* **1989**, *93*, 409.
- [266] J. L. Holmes, F. P. Lossing, and P. M. Mayer, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 9723.
- [267] D. Fulle, H. F. Hamann, H. Hippler, and J. Troe, *J. Chem. Phys.* **1996**, *105*, 983.

- [268] T. V. Duncan and C. E. Miller, *J. Chem. Phys.* **2000**, *113*, 5138.
- [269] D. Yu, A. Rauk, and D. A. Armstrong, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1994**, pp. 2207–2215.
- [270] R. Janoschek and M. J. Rossi, *Int. J. Chem. Kinet.* **2002**, *34*, 550.
- [271] B. Ruscic, M. Schwarz, and J. Berkowitz, *J. Chem. Phys.* **1989**, *91*, 6772.
- [272] W. Gardiner Jr., D. Olson, and J. White, *Chem. Phys. Lett.* **1978**, *53*, 134.
- [273] D. E. Milligan and M. E. Jacox, *J. Chem. Phys.* **1971**, *54*, 927.
- [274] G. Kwei and R. Curl, *J. Chem. Phys.* **1960**, *32*, 1592.
- [275] W. A. Shapley and G. B. Bacskay, *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 4505.
- [276] F. E. Davidson, A. R. Clemo, G. L. Duncan, R. J. Browlet, J. H. Hobson, R. Grice, *Mol. Phys.* **1982**, *46*, 33.
- [277] A. Goumri, D. Laasko, J-D. R. Rocha, C. E. Smith, P. Marshall, *J. Chem. Phys.* **1995**, *102*, 161.
- [278] S. S. Xantheas, T. H. Dunning, Jr, *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 18.
- [279] S. S. Xantheas, T. H. Dunning, Jr, *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 6616.
- [280] P. A. Denis, *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *395*, 12.
- [281] M. A. Blitz, K. J. Hughes, M. J. Pilling, *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 1971.
- [282] W. K. Li, M. L. McKee, *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 9778.
- [283] H. Somnitz, *Phys. Chem. Chem. Phys* **2004**, *6*, 3844.
- [284] R. Patrick and D. Golden, *Int. J. Chem. Kinet.* **1983**, *15*, 1189.
- [285] J. Margitan, *J. Phys. Chem.* **1984**, *88*, 3314.
- [286] A. Heynes, P. H. Wines, *Kinetics and Mechanism of the Oxidation of Gaseous Sulfur Compounds. In Gas-Phase Combustion Chemistry*, pp. 343–383, Springer–Verlag, **2000**.
- [287] Q. K. Timerghazin, G. H. Peslherbe, and A. M. English, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, *10*, 1532.
- [288] G. Black, R. Patrick, L. E. Jusinsky, T. G. Slinger, *J. Chem. Phys.* **1984**, *80*, 4065.
- [289] M. T. Nguyen, D. Lahem, R. Flammang, *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *283*, 357.
- [290] A. G. Császár, M. L. Leininger, and A. Burcat, *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 2061.

- [291] V. H. Dibeler and S. K. Liston, *J. Chem. Phys.* **1968**, 49, 482.
- [292] B. Morrow, *Can. J. Phys.* **1966**, 44, 2447.
- [293] J. C. Traeger, *Org. Mass Spectrom.* **1984**, 19, 514.
- [294] H. F. Prest, W.-B. Tzeng, J. M. Brom Jr., and C. Y. Ng, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.* **1983**, 50, 315.
- [295] J. Berkowitz, G. B. Ellison, and D. Gutman, *J. Phys. Chem.* **1994**, 98, 2744.
- [296] S. Nourbakhsh, K. Norwood, H.-M. Yin, C.-L. Liao, and C. Y. Ng, *J. Chem. Phys.* **1991**, 95, 946.
- [297] J. M. Nicovich, K. D. Kreutter, C. A. Van Dijk, and P. H. Wine, *J. Phys. Chem.* **1992**, 96, 2518.
- [298] A. G. Császár, M. L. Leininger, and A. Burcat, *J. Phys. Chem. A* **2003**, 107, 2061.
- [299] L. R. Peebles and P. Marshall, *J. Chem. Phys.* **2002**, 117, 3132.
- [300] L. A. Curtiss, P. C. Redfern, K. Raghavachari, V. Rassolov, and J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1999**, 110, 4703.
- [301] S. Parthiban and J. M. L. Martin, *J. Chem. Phys.* **2001**, 114, 6014.
- [302] J. M. L. Martin and T. J. Lee, *Chem. Phys. Lett.* **1996**, 258, 136.
- [303] J. M. L. Martin, *Chem. Phys. Lett.* **1996**, 259, 679.
- [304] B. Rosen, *Spectroscopic Data Relative to Diatomic Molecules*, Pergamon Press, Oxford, **1970**.
- [305] E. Block, R. E. Penn, R. J. Olsen, and P. F. Sherwin, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 1264.
- [306] E. Block, H. Bock, S. Mohmand, P. Rosmus, and B. Solouki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1976**, 15, 383.
- [307] G. Bouchoux and J. Y. Salpin, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 6516.
- [308] S. W. Benson, *Chem. Rev.* **1978**, 78, 23.
- [309] P. J. A. Ruttink, P. C. Burgers, J. T. Francis, and J. K. Terlouw, *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 9694.
- [310] P. J. A. Ruttink, P. C. Burgers, M. A. Trikoupi, and J. K. Terlouw, *Chem. Phys. Lett.* **2001**, 342, 447.

- [311] O. N. Ventura, M. Kieninger, R. E. Cachau, and S. Suhai, *Chem. Phys. Lett.* **2000**, 329, 145.
- [312] O. N. Ventura, M. Kieninger, P. A. Denis, and R. E. Cachau, *J. Phys. Chem. A* **2001**, 105, 9912.
- [313] O. N. Ventura, M. Kieninger, P. A. Denis, and R. E. Cachau, *Chem. Phys. Lett.* **2002**, 355, 207.
- [314] L. Heydorn, Y. Ling, G. de Oliveira, J. Martin, C. Lifshitz, and J. Terlouw, *Z. Phys. Chem.* **2001**, 215, 141.
- [315] C. Schwartz, *Phys. Rev.* **1962**, 126, 1015.
- [316] J. M. L. Martin, *Chem. Phys. Lett.* **1999**, 310, 271 .
- [317] B. Ruscic and J. Berkowitz, *J. Chem. Phys.* **1992**, 97, 1818.
- [318] L. A. Curtiss, R. H. Nobes, J. A. Pople, and L. Radom, *J. Chem. Phys.* **1992**, 97, 6766.
- [319] S.-W. Chiu, W.-K. Li, W.-B. Tzeng, and C.-Y. Ng, *J. Chem. Phys.* **1992**, 97, 6557.
- [320] M. L. McKee and P. H. Wine, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 2344.
- [321] A. J. Hynes, P. H. Wine, and J. M. Nicovich, *J. Phys. Chem.* **1988**, 92, 3846.
- [322] T. P. Murrells, E. R. Lovejoy, and A. R. Ravishankara, *J. Phys. Chem.* **1990**, 94, 2381.
- [323] E. W. G. Diau and Y. P. Lee, *J. Phys. Chem.* **1991**, 95, 379.
- [324] M. L. McKee, *Chem. Phys. Lett.* **1993**, 201, 41.

Függelék

F. 1. táblázat

CCSD(T)/cc-pVQZ szinten számított kötéshosszak (Å-ben), valamint kötésszögek és torziós szögek (fokban). Az egyensúlyi geometriákat az 5.1. ábra mutatja be grafikusan.

Szpéciesz	Kötéshossz	Kötésszög	Torziós szög
H ₂ CO ^a	$R(\text{CH}) = 1.10074$	$\angle(\text{HCO}) = 121.69$	$D(\text{HCOH}) = 180.00$
	$R(\text{CO}) = 1.20524$	$\angle(\text{HCH}) = 116.62$	
F ₂ CO	$R(\text{CF}) = 1.30862$	$\angle(\text{FCO}) = 126.06$	$D(\text{FCOF}) = 180.00$
	$R(\text{CO}) = 1.17053$	$\angle(\text{FCF}) = 107.88$	
FCO	$R(\text{CF}) = 1.32289$	$\angle(\text{FCO}) = 127.78$	
	$R(\text{CO}) = 1.16728$		
HFCO	$R(\text{CH}) = 1.08896$	$\angle(\text{HCO}) = 127.61$	$D(\text{HCOF}) = 180.00$
	$R(\text{CF}) = 1.33682$	$\angle(\text{FCO}) = 122.82$	
	$R(\text{CO}) = 1.17793$		
HClCO	$R(\text{CH}) = 1.09073$	$\angle(\text{HCO}) = 126.29$	$D(\text{HCOCl}) = 180.00$
	$R(\text{CCl}) = 1.76609$	$\angle(\text{ClCO}) = 123.51$	
	$R(\text{CO}) = 1.18183$		
FClCO	$R(\text{CF}) = 1.32082$	$\angle(\text{FCO}) = 124.10$	$D(\text{FClCO}) = 180.00$
	$R(\text{CCl}) = 1.72607$	$\angle(\text{ClCO}) = 126.35$	
	$R(\text{CO}) = 1.17303$		
<i>cis</i> -HOCO	$R(\text{C}=\text{O}) = 1.18149$	$\angle(\text{COH}) = 108.10$	$D(\text{HOCO}) = 0.00$
	$R(\text{C}-\text{O}) = 1.32642$	$\angle(\text{OCO}) = 130.28$	
	$R(\text{OH}) = 0.97020$		
<i>trans</i> -HOCO	$R(\text{C}=\text{O}) = 1.17630$	$\angle(\text{COH}) = 107.83$	$D(\text{HOCO}) = 180.00$
	$R(\text{C}-\text{O}) = 1.33928$	$\angle(\text{OCO}) = 127.09$	
	$R(\text{OH}) = 0.96068$		
NH ₂ CO ^b	$R(\text{CO}) = 1.19092$	$\angle(\text{NCO}) = 129.74$	$D(\text{H}_s\text{NCO}) = 180.00$
	$R(\text{CN}) = 1.33941$	$\angle(\text{H}_s\text{NC}) = 120.68$	$D(\text{H}_a\text{NCO}) = 0.00$
	$R(\text{NH}_s) = 1.00721$	$\angle(\text{H}_a\text{NC}) = 119.92$	

Folytatás a következő oldalon...

F. 1. táblázat – Folytatás az előző oldalról

Szpéciesz	Kötéshossz	Kötésszög	Torziós szög
	$R(\text{NH}_a) = 0.99832$		
HSO	$R(\text{SO}) = 1.50169$ $R(\text{SH}) = 1.36721$	$\angle(\text{OSH}) = 104.46$	
SOH	$R(\text{SO}) = 1.63627$ $R(\text{OH}) = 0.96193$	$\angle(\text{SOH}) = 107.82$	
HOSO_2^c	$R(\text{SO}_1) = 1.61371$ $R(\text{SO}_2) = 1.44671$ $R(\text{SO}_3) = 1.43848$ $R(\text{HO}_1) = 0.96582$	$\angle(\text{HO}_1\text{S}) = 107.34$ $\angle(\text{O}_1\text{SO}_2) = 107.95$ $\angle(\text{O}_1\text{SO}_3) = 105.77$ $\angle(\text{O}_2\text{SO}_3) = 123.33$	$D(\text{O}_2\text{SO}_1\text{H}) = 26.09$ $D(\text{O}_3\text{SO}_1\text{H}) = 159.84$
<i>transz</i> -HSNO	$R(\text{SH}) = 1.33693$ $R(\text{SN}) = 1.85183$ $R(\text{NO}) = 1.17645$	$\angle(\text{HSN}) = 90.33$ $\angle(\text{ONS}) = 114.53$	$D(\text{ONSH}) = 180.00$
<i>cisz</i> -HSNO	$R(\text{SH}) = 1.34355$ $R(\text{SN}) = 1.83490$ $R(\text{NO}) = 1.18029$	$\angle(\text{HSN}) = 95.11$ $\angle(\text{ONS}) = 115.83$	$D(\text{ONSH}) = 0.00$
SH	$R(\text{SH}) = 1.34175$		
CH_2SO^d	$R(\text{SO}) = 1.47336$ $R(\text{SC}) = 1.61317$ $R(\text{H}_1\text{C}) = 1.07911$ $R(\text{H}_2\text{C}) = 1.07921$	$\angle(\text{CSO}) = 114.69$ $\angle(\text{H}_1\text{CS}) = 122.96$ $\angle(\text{H}_2\text{CS}) = 115.48$	$D(\text{H}_1\text{CSO}) = 0.00$ $D(\text{H}_2\text{CSO}) = 180.00$
CH_2SH^e	$R(\text{H}_1\text{S}) = 1.33711$ $R(\text{SC}) = 1.71659$ $R(\text{H}_2\text{S}) = 1.07343$ $R(\text{H}_3\text{S}) = 1.07439$	$\angle(\text{H}_1\text{SC}) = 97.63$ $\angle(\text{H}_2\text{CS}) = 121.56$ $\angle(\text{H}_3\text{CS}) = 116.98$ $\angle(\text{H}_2\text{CH}_3) = 121.46$	$D(\text{H}_1\text{SCH}_2) = 0.00$ $D(\text{H}_1\text{SCH}_3) = 180.00$
S_2COH^f	$R(\text{S}_1\text{C}) = 1.66583$ $R(\text{S}_2\text{C}) = 1.66476$ $R(\text{CO}) = 1.32276$ $R(\text{OH}) = 0.96619$	$\angle(\text{S}_1\text{CS}_2) = 111.49$ $\angle(\text{S}_1\text{CO}) = 126.16$ $\angle(\text{S}_2\text{CO}) = 122.35$ $\angle(\text{COH}) = 107.90$	$D(\text{S}_1\text{COH}) = 0.00$ $D(\text{S}_2\text{COH}) = 180.00$
SCSOH^g	$R(\text{S}_1\text{C}) = 1.57014$ $R(\text{S}_2\text{C}) = 1.59514$ $R(\text{S}_2\text{O}) = 1.70201$ $R(\text{OH}) = 0.96304$	$\angle(\text{S}_1\text{CS}_2) = 163.27$ $\angle(\text{CS}_2\text{O}) = 110.58$ $\angle(\text{S}_2\text{OH}) = 107.21$	$D(\text{OS}_2\text{CS}_1) = -2.93$ $D(\text{HOS}_2\text{C}) = 77.22$

Folytatás a következő oldalon...

F. 1. táblázat – Folytatás az előző oldalról

Szpéciesz	Kötéshossz	Kötésszög	Torziós szög
^a CCSD(T)/aug-cc-pCVQZ szintű egyensúlyi geometria.			
^b A H _s és H _a jelölések a hidrogénatomok karbonil-oxigénhez képesti <i>szin</i> és <i>anti</i> pozíciójára utalnak.			
^c O ₁ : Az oxigénatom, amelyhez a hidrogén kapcsolódik. O ₂ : A H-atomhoz képest <i>szin</i> helyzetű O-atom. O ₃ : A H-atomhoz képest <i>anti</i> helyzetű O-atom.			
^d H ₁ : az O-atomhoz képest <i>szin</i> helyzetű hidrogénatom, H ₂ : az O-atomhoz képest <i>anti</i> helyzetű hidrogénatom.			
^e H ₁ : a kénatomhoz kapcsolódó H-atom, H ₂ : <i>szin</i> pozíciójú hidrogén a H ₁ -atomhoz képest, H ₃ : <i>anti</i> pozíciójú hidrogén a H ₁ -atomhoz képest.			
^f S ₁ : A hidrogénatomhoz képest <i>szin</i> pozíció, S ₂ : a H-atomhoz képest <i>anti</i> pozíció.			
^g S ₂ : Az oxigénhez kapcsolódó kénatom.			

F. 2. táblázat

A formaldehid molekula különböző bázisokkal optimalizált CCSD(T) szintű egyensúlyi geometriája

Bázis	Bázisfüggvények száma	$R(\text{C}-\text{H}) / \text{\AA}$	$R(\text{C}=\text{O}) / \text{\AA}$	$\angle(\text{H}-\text{C}=\text{O}) / ^\circ$
cc-pVDZ	38	1.11892	1.21510	122.39
cc-pCVDZ	46	1.11858	1.21414	122.39
aug-cc-pVDZ	64	1.11440	1.22183	121.68
aug-cc-pCVDZ	72	1.11414	1.22048	121.69
cc-pVTZ	88	1.09863	1.20650	121.91
cc-pCVTZ	114	1.10225	1.20709	121.91
aug-cc-pVTZ	138	1.09898	1.20732	121.77
aug-cc-pCVTZ	164	1.10197	1.20925	121.70
cc-pVQZ	170	1.09956	1.20421	121.78
cc-pCVQZ	228	1.10076	1.20431	121.78
aug-cc-pVQZ	252	1.10013	1.20509	121.71
aug-cc-pCVQZ	310	1.10074	1.20524	121.69
cc-pV5Z	292	1.09828	1.20333	121.71

F. 3. táblázat

A HEAT-345+d(Q) modell tesztelésének CCSD(T)/cc-pVQZ és cc-pV(Q+d)Z szintű geometriai paraméterei. A kötéshosszak Å, a kötésszögek ° egységben szerepelnek.

Szpéciesz	Kötéshossz	cc-pVQZ	cc-pV(Q+d)Z	Kötésszög	cc-pVQZ	cc-pV(Q+d)Z
S ₂	R(S–S)	1.89983	1.89421			
H ₂ S	R(H–S)	1.33710	1.33540	∠(HSH)	92.28	92.27
SO	R(S–O)	1.48832	1.48291			
SO ₂	R(S–O)	1.43946	1.43293	∠(OSO)	118.97	119.42

F. 4. táblázat

A tesztelés kísérleti szerkezeti paraméterei. Az adatok az NIST-JANAF adatbázisból¹⁹ származnak.

Szpéciesz	Kötéshossz / Å	Kötésszög / °
S ₂	R(S–S) 1.889	
H ₂ S	R(H–S) 1.328	∠(HSH) 92.2
SO	R(S–O) 1.4811	
SO ₂	R(S–O) 1.432	∠(OSO) 119.53

F. 5. táblázat

A CH₂SO gyök anharmonicitási konstansainak alsó háromszög mátrixa. Az értékek cm^{−1} egységben szerepelnek.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	0.7								
2	0.3	0.5							
3	-0.5	-1.8	-2.7						
4	-0.3	-1.5	-1.8	-2.5					
5	72.6	0.5	-3.9	-3.2	-72.1				
6	-5.3	-4.3	4.3	2.0	-2.9	0.2			
7	-106.6	-10.6	-18.0	-1.5	-2.6	-3.1	-8.7		
8	-7.7	-9.0	-3.6	-3.5	-5.5	-3.4	-3.2	-6.1	
9	-1.2	-1.0	-1.1	-8.7	-5.8	-21.0	-27.8	-112.5	-30.9

F. 6. táblázat
A HSNO gyök anharmonicitási konstansainak
alsó háromszög mátrixa. Az értékek cm^{-1}
egységben szerepelnek.

	1	2	3	4	5	6
1	0.3					
2	-2.6	-3.4				
3	-5.2	6.6	-1.4			
4	-6.8	-2.0	-4.1	4.2		
5	-5.8	-4.0	-14.5	7.0	-3.4	
6	-4.6	4.5	-14.7	-18.2	-0.9	-48.1

F. 7. táblázat
A HOSO₂ gyök anharmonicitási konstansainak alsó háromszög
mátrixa. Az értékek cm^{-1} egységben szerepelnek.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	1.5								
2	-12.1	-5.7							
3	-3.7	-4.4	-0.7						
4	6.8	-4.5	-6.7	-1.3					
5	-1.1	-1.2	-4.4	-0.8	0.4				
6	-1.6	-2.6	-0.1	-0.8	-2.7	-2.8			
7	0.1	-3.5	-0.4	-0.4	-2.5	-2.7	1.7		
8	-4.0	-0.3	-5.7	-1.5	-5.2	-0.2	-0.9	-4.1	
9	-1.5	-14.6	-0.9	-7.9	-6.4	-21.9	-6.0	-2.5	-82.4

F. 8. táblázat

A CH_2SH gyök anharmonicitási konstansainak alsó háromszög mátrixa.
Az értékek cm^{-1} egységben szerepelnek.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	625.5								
2	324.4	14.4							
3	-20.4	15.0	1.0						
4	-25.2	-79.1	-86.9	18.7					
5	-0.2	-37.8	-0.4	1.2	-11.4				
6	-57.0	-32.0	0.5	-0.9	-5.5	-5.0			
7	-4.8	-4.1	-4.5	-3.7	-4.9	-4.7	-1.5		
8	-0.8	-0.3	-1.7	-5.2	-13.2	-4.9	-5.2	-7.5	
9	-1.2	-5.4	-20.9	-48.8	-0.3	-0.3	-28.3	-113.5	-31.9

F. 9. táblázat

A S_2COH gyök anharmonicitási konstansainak alsó háromszög mátrixa. Az értékek cm^{-1} egységben szerepelnek.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	-1.0								
2	-0.3	2.3							
3	1.7	-1.7	-3.6						
4	-1.2	-1.6	-2.1	0.0					
5	0.4	-0.4	0.3	-3.0	0.7				
6	-4.0	-1.6	-0.8	-9.4	-1.7	-4.5			
7	-2.1	-3.8	-1.2	-12.9	-0.8	-2.9	8.7		
8	6.9	-0.9	-3.1	-6.7	-2.5	4.4	-0.8	-3.2	
9	-5.0	-6.7	-1.3	-9.3	-16.1	-10.5	-7.8	-14.6	-88.3

F. 10. táblázat
A SC₂SOH gyök anharmonicitási konstansainak alsó háromszög
mátrixa. Az értékek cm^{-1} egységben szerepelnek.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	0.0								
2	0.1	0.7							
3	-2.2	6.0	3.1						
4	2.8	-8.8	0.1	-14.6					
5	-2.8	-16.0	-4.4	0.4	3.0				
6	3.7	-4.9	-4.0	1.0	-11.0	-2.1			
7	-2.5	5.4	-1.0	0.1	-0.7	-6.6	0.6		
8	-6.6	-0.5	-13.4	-0.3	-14.4	12.9	-2.5	-1.5	
9	1.1	-5.8	0.0	-10.0	4.0	-21.8	-14.1	0.6	-85.7