

DOKTORI ÉRTEKEZÉS

A Cl/F + CH₃NH₂ reakciók termokémiai és dinamikai vizsgálata elméleti módszerekkel

Szűcs Tímea

Témavezető:

Dr. Czakó Gábor
egyetemi docens

SZEGEDI TUDOMÁNYEGYETEM

Természettudományi és Informatikai Kar
Fizikai Kémiai és Anyagtudományi Tanszék
Kémia Doktori Iskola

MTA-SZTE Lendület Elméleti Reakciódinamika Kutatócsoport

Szeged

2024

A doktori értekezés alapját képező közlemények

T. Szűcs and G. Czakó, Benchmark *ab initio* stationary-point characterization of the complex potential energy surface of the multi-channel Cl + CH₃NH₂ reaction, *Physical Chemistry Chemical Physics* **23**(17), 10347–10356 (2021)

T. Szűcs and G. Czakó, Benchmark *ab initio* potential energy surface mapping of the F + CH₃NH₂ reaction, *Physical Chemistry Chemical Physics* **24**(34), 20249–20257 (2022)

T. Szűcs and G. Czakó, ManyHF-based full-dimensional potential energy surface development and quasi-classical dynamics for the Cl + CH₃NH₂ reaction, *Journal of Chemical Physics* **159**(13), 134306 (2023)

T. Szűcs and G. Czakó, Automated potential energy surface development and comprehensive dynamics for the F + CH₃NH₂ reaction, *Journal of Chemical Physics* **160**(6), 064304 (2024)

A doktori értekezéshez kapcsolódó közlemények

P. Tóth, T. Szűcs, and G. Czakó, Benchmark *ab initio* characterization of the abstraction and substitution pathways of the Cl + CH₃CN reaction, *Journal of Physical Chemistry A* **126**(18), 2802–2810 (2022)

B. Ballay, T. Szűcs, D. Papp, and G. Czakó, Phosphorus-centered ion-molecule reactions: benchmark *ab initio* characterization of the potential energy surfaces of the X⁻ + PH₂Y [X, Y = F, Cl, Br, I] systems, *Physical Chemistry Chemical Physics* **25**(42), 28925–28940 (2023)

P. Tóth, T. Szűcs, T. Győri, and G. Czakó, Dynamics of the Cl + CH₃CN reaction on an automatically-developed full-dimensional *ab initio* potential energy surface, *Journal of Chemical Physics*, megjelenés alatt (2024)

Tartalomjegyzék

1. Bevezetés	1
2. Irodalmi áttekintés	4
2.1. A klóratom reakciói többatomos molekulákkal.....	4
2.2. A fluoratom reakciói többatomos molekulákkal.....	7
3. Elméleti háttér	11
3.1. Kvantumkémiai módszerek	11
3.1.1. Hartree–Fock módszer	11
3.1.2. Korrelációs módszerek	13
3.1.3. Bázisfüggvények	17
3.1.4. Energiakorrekciók	18
3.2. Potenciálisenergia-felület fejlesztése	19
3.2.1. PES feltérképezése	19
3.2.2. <i>Ab initio</i> energiapontok illesztése.....	21
3.3. Kvázi-klasszikus trajektória módszer	23
3.3.1. Kezdeti feltételek.....	23
3.3.2. Trajektóriák időfejlődése.....	25
3.3.3. A szimulációk eredményeinek kiértékelése	27
3.4. Automatikus potenciálisenergia-felület fejlesztése.....	30
4. Motiváció.....	32
5. A klóratom és a metilamin reakciójának elméleti vizsgálata.....	33
5.1. A potenciálisenergia-felület feltérképezése	33
5.1.1. Számítási módszerek	33
5.1.2. Reakcióutak	35
5.1.3. <i>Benchmark</i> szerkezetek és relatív energiák.....	39
5.2. Analitikus potenciálisenergia-felület fejlesztése	45

5.2.1.	Kezdeti illesztési készlet.....	45
5.2.2.	ManyHF vs. alapértelmezett HF	46
5.2.3.	A fejlesztés menete	47
5.3.	Kvázi-klasszikus dinamika vizsgálat	50
5.3.1.	Trajektóriák futtatása és elemzése	50
5.3.2.	Integrális hatáskeresztmetszetek és opacitás függvények	51
5.3.3.	Szögeloszlások és a termékek energiaeloszlásai	53
5.3.4.	Forgási kvantumszám eloszlások	57
6.	A fluoratom és a metilamin között lejátszódó reakció tanulmányozása	60
6.1.	A stacionárius pontok feltárása nagy pontosságú <i>ab initio</i> módszerekkel	60
6.1.1.	Kvantumkémiai számítások.....	60
6.1.2.	Absztrakciós és szubsztitúciós reakciócsatornák	61
6.1.3.	A relatív energiák konvergenciájának vizsgálata	64
6.1.4.	Energiakorrekciók	66
6.1.5.	A $F \cdots CH_3NH_2$ rendszer potenciálisenergia-görbéi	68
6.1.6.	A $Cl + CH_3NH_2$ és a $F + CH_3NH_2$ rendszerek összehasonlítása	69
6.2.	Teljes dimenziós PES fejlesztése.....	71
6.3.	Reakciódinamikai szimulációk	73
6.3.1.	<i>Ab initio</i> adatok reprodukálása a PES-en	73
6.3.2.	Reakcióvalószínűségek és integrális hatáskeresztmetszetek.....	75
6.3.3.	Támadási és szórási szögeloszlások, valamint a termékek energiaeloszlásai	77
6.3.4.	A HF termék forgási kvantumszám és rezgési állapot eloszlásai.....	82
6.3.5.	Összehasonlítás a kísérletekkel	84
	Összefoglalás	86
	Summary	90
	Köszönetnyilvánítás.....	93

Rövidítések jegyzéke	94
Irodalomjegyzék	96
Függelék.....	108

1. Bevezetés

Az elméleti kémia matematikai módszereket alkalmaz alapvető fizikai törvényekkel társítva a kémiai jelentőségű rendszerek és folyamatok tanulmányozására. Ennek egyik alterülete az elmúlt évtizedekben rohamosan fejlődő számítógépes kvantumkémia. Ez a terület az elméleti kémián belül kidolgozott módszerek alkalmazhatóságát biztosítja, az eredmények kiszámítására összpontosít. A kvantumkémia használatának elterjedését a XX. század végén jelentkező robbanásszerű számítástechnikai fejlődés eredményezte. Mára a számításkémia nagy hasznát veszik többek között a molekulák legstabilabb szerkezetének, kötéshosszainak és kötésszögeinek meghatározásában, konformációs vizsgálatok elvégzésében, vagy például termokémiai mennyiségek számításában. Emellett lehetőség nyílt a kémiai reakciók atomi szintű dinamikájának a tanulmányozására. A legfontosabb feladatok ezen a területen a megfelelő módszerek és az elméleti szint kiválasztása egy adott probléma megoldásához, valamint a kapott eredmények minőségének értékelése.

A kémiai reakciók mélyebb szintű vizsgálatához elengedhetetlen a molekulák geometriai változásainak feltárása, miközben a reaktánsokból termékek keletkeznek. A reakcióútak mentén kialakuló magkonfigurációkhoz tartozó potenciális energia hasznos információt szolgáltat a rendszerről. Ezt az elektronok Schrödinger-egyenletének megoldásával kapjuk, melyhez többelektronos rendszer esetén közelítéseket és numerikus módszereket kell alkalmazni, hiszen az egyenlet bonyolultsága miatt az analitikus megoldás nem ismert. Az egyik legfontosabb egyszerűsítés mely a megoldáshoz vezet, az a Born–Oppenheimer közelítés. Ennek alapját az képezi, hogy az atommagok legalább három nagyságrenddel nehezebbek az elektronoknál, így a magok és az elektronok mozgásának leírása szétválasztható. Az elektronszerkezet-számító módszerekkel meghatározható a kémiai rendszerek potenciális energiája (az elektronok energiája plusz a magok tasztási energiája) rögzített magkonfiguráció mellett. Így jutunk a potenciálisenergia-felülethez (*potential energy surface*, PES), ami kapcsolatot teremt a rendszer potenciális energiája és az azt alkotó atomok koordinátái között. Ennek a felületnek a stacionárius pontjai (azok a geometriák, ahol a potenciális energia gradiense nulla) a kémiai reakció szempontjából fontos szerkezetek. A reakcióútak és mechanizmusok feltárhatók, ha megvizsgáljuk hogy mozognak az atomok a PES egyik stacionárius pontjából a másikba. Ezzel foglalkozik a reakciódinamika.

A reakciókban részt vevő atomok trajektóriái (útvonalai) meghatározhatók az atomokat mozgató erők ismeretében. Ideális esetben ezek leírásához a magok Schrödinger-

egyenletének megoldására lenne szükség. A kvantumdinamikai számítások azonban meglehetősen költségesek, így újabb közelítéseket kell alkalmazni. A Born–Oppenheimer közelítésben értelmezett PES-en az atommagok mozgása a klasszikus dinamikával jól leírható annak tükrében, hogy az atommagok tömege kellően nagy. Ahhoz, hogy a dinamikát tanulmányozhassuk, ismerni kell a PES-t és az egyes szimulációs lépésekben a potenciális energia negatív gradiensét kell meghatározni, hiszen ez adja az erőt. A gyakorlatban a klasszikus mechanika alkalmazása mellett a reaktánsok belső energiáját úgy választják meg, hogy az megfeleljen egy kvantummechanikai rezgési-forgási állapot energiájának. Ez az úgynevezett kvázi-klasszikus trajektória (*quasi-classical trajectory*, QCT) módszer, melynek két verziója terjedt el. Az egyik a direkt dinamika, ahol a szimulációkban a potenciális energia és a hozzá tartozó gradiens a trajektória minden szükséges magkonfigurációjára kiszámításra kerül *on-the-fly*. Ebben az esetben azonban kompromisszumot kell kötni az elméleti pontosság és a sebesség között, hiszen egy trajektória számítása során több tízezer pontban kell meghatározni a potenciális energiát és a gradienst. Ezzel a módszerrel a számítási kapacitás miatt csak néhány (általában kevesebb, mint ezer) trajektória futtatható alacsony elméleti szint használata mellett. A másik megközelítés során a konfigurációs teret leíró nagy pontosságú *ab initio* energia pontok analitikus függvénnyel való illesztése után a gradiensek ebből az analitikus PES függvényből hatékonyabban számíthatók. Mivel ez a sebességet jelentős mértékben megnöveli, így ebben az esetben akár több millió trajektória is képezheti a dinamikai elemzések alapját, amivel a pontosság növelése mellett, statisztikusan is jobb eredményeket lehet elérni.

A háromatomos reakciók a kezdetektől kiválóan alkalmasak voltak mind kísérleti, mind elméleti vizsgálatok szempontjából. Az egyik alapvető kémiai folyamat az egyik reagensről a másikra történő atomtranszfer. A legegyszerűbb esetben egy atom egy kétatomos molekulával lép reakcióba, amit jelölhetünk az alábbiak szerint:



ahol A, B és C a reakcióban résztvevő három atom általános jelölése.¹ Amellett, hogy az ilyen, kevés elektronból álló rendszerek esetén a számítási igény nem jelentős, a szabadsági fokok száma is alacsony. Habár az atomok és a kétatomos molekulák között lejátszódó reakciók tanulmányozása kulcsfontosságú volt ahhoz, hogy a reakciómechanizmusok és -dinamika alapjai feltárásra kerüljenek, ezek a folyamatok nem reprezentálják kellőképpen a kémia egészét. Így elengedhetlenné vált a háromnál több atomos rendszerek vizsgálata. A poliatomos reakciók mélyebb szintű feltárása azonban nehézségek elé állította mind a

kísérleti, mind az elméleti kutatókat. Azáltal, hogy az (1.1)-es egyenletben az A vagy a C atomot kettő vagy több atomból álló komponensre cseréljük, úgy több, egymással versengő útvonal is megnyílhat. A kémiai változás irányának szabályozása azonban kihívást jelentett a kutatók számára.² Emellett azzal, hogy az atomok száma – főként a nehéz atomoké (hidrogéntől eltérő) – háromnál nagyobb, a pontos és teljes dimenziós PES-ek fejlesztése rendkívül számításigényessé válik.

Az alábbi alfejezetekben ismertetem a kutatási területemhez kapcsolódó halogén atomok (Cl, F) és poliatomos molekulák reakcióira vonatkozó kihívások és azok megoldásainak szakirodalmát.

2. Irodalmi áttekintés

A kvantummechanika korai szakaszában (1930-as évek) a potenciálisenergia-felületek fejlesztése kizárólag kísérleti adatokon alapult. Ezeket empirikus potenciáloknak nevezzük. Az elméleti kémia fejlődésével megjelentek a szemempirikus megközelítések, amelyek alapját a kísérleti megfigyelések mellett már elméleti alapelvek is szolgálták. Ilyen például az igen széleskörben alkalmazott LEPS (London–Eyring–Polanyi–Sato) potenciál, mely már megfelelő egyensúlyt teremtett a pontosság és a számítási hatékonyság tekintetében. Habár ezek a módszerek meglehetősen hasznosnak bizonyultak, a sokdimenziós PES-ek összetett topográfiájának pontos ábrázolására nem voltak alkalmasak. A 20. század második felétől a nem empirikus, azaz tisztán elméleti alapokon nyugvó potenciálok és az ezek felhasználásával végzett reakciódinamikai kutatások is fellendültek. Ez az elektronszerkezet-számító módszerek gyors fejlődésének köszönhető. Ezek a Hartree–Fock (HF) és sűrűségfunkcionál számításokon alapuló felületek felhasználásával végzett dinamikai szimulációk azonban nem mutattak jó egyezést a spektroszkópiai és dinamikai kísérleti eredményekkel. Az elmúlt 25 év során viszont a folyamatosan fejlődő korrelációs elektronszerkezet-számító módszerekkel már kielégítően pontos és hatékony számítások, és ez által reakciódinamikai vizsgálatok végezhetők.³

2.1. A klóratom reakciói többatomos molekulákkal

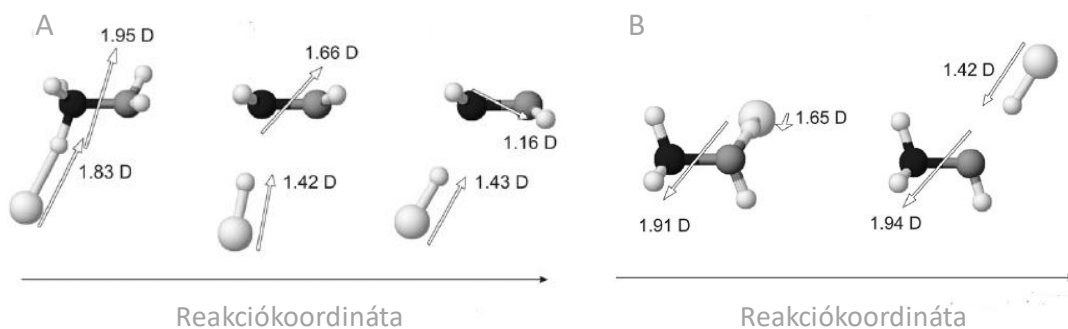
A $\text{Cl} + \text{H}_2$ reakció és annak $\text{Cl} + \text{HD}/\text{D}_2$ izotóp változatai *benchmark* reakcióknak tekinthetők a gázfázisú háromatomos rendszerek dinamika tanulmányozásában.⁴ Számos kísérlet irányult arra, hogy meghatározzák ezeknek a reakcióknak például a sebességi állandóit,⁵ szögeloszlásait, a TOF (*time-of-flight*, repülési idő) spektrumait⁶ vagy a differenciális hatáskeresztmetszeteit.⁷ Ehhez olyan kifinomult módszereket alkalmaztak, mint például a lézeres fotolízis-rezonancia abszorpció vagy a nagy felbontású keresztezett molekulásugár technika. A kísérleti vizsgálatok mellett az elméleti oldalról is fontosnak bizonyult a $\text{Cl} + \text{H}_2$ reakció és számos PES-t fejlesztettek erre a rendszerre. A tisztán empirikus GSW potenciál⁸ és a már 21 *ab initio* energiapont illesztésével előállított szemempirikus GQQ⁹ után, a mintegy 63 *ab initio* energiapont alapján fejlesztett G3 felület¹⁰ már dinamikai szimulációkhoz^{10–12} is felhasználták. Ezeknél azonban a kísérleti eredményekkel jelentősen jobb egyezést mutatott a 2000-es évek elején Bian és Werner által fejlesztett BW2¹³ és BW3¹⁴ potenciál, melyek már ~1200, MRCI módszerrel meghatározott energiapont illesztésével kerültek megkonstruálásra. A rendszer jelentőségét támasztja alá, hogy

napjainkban is fejlesztenek még PES-t erre a rendszerre, például neurális hálók felhasználásával.¹⁵

A reakciódinamika fejlődésével a 20. század második felére lehetővé vált a háromatomos rendszereknél nagyobb kihívást jelentő klóratom alkánokkal lejátszódó reakcióinak dinamikai vizsgálata. Az elmúlt évtizedek során, főként a Cl + metán/etán reakciók széleskörű kísérleti és elméleti tanulmányozásával nyert új és néha meglepő eredmények hasznos ismeretekkel bővítették a kémiai tudásunkat. A Cl + CH₄ dinamikájának kísérleti tanulmányozása az ezredforduló környékén kezdődött, melyben a Crim¹⁶ és Zare^{17,18} kutatócsoportjai által végzett munkák úttörőnek számítottak. Emellett nagy előrelépést jelentett a 2003-ban Liu és munkatársai¹⁹ által kidolgozott mérési technika, ami a keresztezett molekulásugár módszert²⁰ alkalmazta. Ezzel a technikával képesek voltak megmutatni, hogy a késői gátas Cl + CHD₃ reakciót a Polanyi-szabályok²¹ ellenére, a translációs energia hatékonyabban aktiválja, mint a CH nyújtási rezgés gerjesztése.²² Többek között ennek is köszönhető, hogy az elméleti kutatások során is nagy figyelem irányult erre a reakcióra. Az 1989-ben végzett első *ab initio* tanulmányt²³ követően, és a szemiempirikus,^{24–26} valamint a redukált-dimenziós PES-ek^{27,28} fejlesztése után, az első teljes dimenziós *ab initio* potenciált Castillo és munkatársai²⁹ fejlesztették 2006-ban. A 2000-es években végzett elméleti kutatások azonban alkalmatlannak bizonyultak a kísérletileg mért HCl termék forgási eloszlásának reprodukálására. A 2011-ben Czakó és Bowman által fejlesztett nagy pontosságú, teljes dimenziós potenciálisenergia-felületen végzett QCT szimulációkkal³⁰ azonban a kísérletekkel már rendkívül jó egyezést mutató eredményeket lehetett elérni. Ezen felül, kizárólag a HCl + CH₃ termékekhez vezető hidrogénabsztrakciós reakciót vizsgáló korábbi tanulmányok után, a fent említett két kutató 2012-ben kvázi-klasszikus trajektória szimulációk során megmutatták, hogy kellően magas ütközési energia mellett a H + CH₃Cl termékek képződését eredményező hidrogén-szubsztitúciós csatorna is megnyílik.³¹ A Cl + C₂H₆ reakció is rendkívül sok kísérleti^{32–34} és elméleti^{35–37} kutatás tárgyát képezte. Jelentős eredményt ért el erre a reakcióra Papp és Czakó 2020-ban az általuk fejlesztett teljes dimenziós, spin-pálya korrigált PES-en végzett dinamikai szimulációkkal.³⁸ Egy közel 25 éves ellentmondást oldottak fel, azaz a korábbi elméleti vizsgálatok sikertelensége utána a kísérletekkel példátlan egyezést értek el a HCl forgási eloszlására. Ezen felül, a további vizsgálatok a hidrogénabsztrakciós és -szubsztitúciós mechanizmusokon túl, a Cl + C₂H₆ → CH₃Cl + CH₃ metilszubsztitúciós reakcióra is kiterjedtek.³⁹

Az eddig tárgyalt rendszerekben a klóratom olyan molekulákkal reagált, melyek egy vagy kettő azonos funkciós csoportból állnak. Ha a metán egyik hidrogén atomját valamely heteroatomra, esetleg egy másik funkciós csoportra cseréljük, akkor érdekes reakciódinamikai vizsgálatokat végezhetünk. A funkciós csoport maga is tartalmazhat H atomokat, például hidroxil-, aminos- vagy aldehidcsoportokban és ezekből, a kémiaiilag eltérő környezetekből történő absztrakció esetén vizsgálható a helyspecifikus dinamika.¹ Ezen felül, az egyes funkciós csoportok klóratommal történő szubsztitúciói is érdekesnek bizonyulnak. Számos kísérleti és elméleti munka született például a H₂O és a CH₄ funkciós csoportjaiból álló CH₃OH klóratommal lejátszódó reakciójának vizsgálatából.^{40,41} Az alkoholokkal való reakció során azonban szinte kizárólag az α-szénatomon történik a H absztrakció, míg a metil- és az aminocsoportból álló metilamin (CH₃NH₂) és a klór reakciója esetében két exoterm, egymással versengő csatornán keresztül is végbe mehet ez a mechanizmus. Az egyik esetben így a HCl + CH₂NH₂ termékekhez, míg a másik esetben a HCl + CH₃NH termékekhez jutunk. Kísérletileg a két reakcióút megkülönböztethetősége céljából a reaktánsokban a hidrogén atomokat deutériummal szubsztituálják. Ilyen izotopológok (CH₃NH₂, CD₃NH₂, CH₃ND₂, CD₃ND₂) klóratommal lejátszódó H/D absztrakciós reakcióinak dinamikáját vizsgálták Rudić és munkatársai.⁴² Meghatározták a metil- és az aminocsoportról történő hidrogén-absztrakciók valószínűségét, és azt találták, hogy a HCl/DCl közel azonos arányban képződik a két funkciós csoportról. A keletkező HCl és DCl kísérleti, valamint direkt dinamikai szimulációkból meghatározott forgási szintjeinek betöltöttségeiből megállapították, hogy a metilcsoporton végbemenő reakció esetén ezeknek a termékeknek nagyobb a forgási gerjesztettsége, mint az aminocsoport reakciója esetén. A G2//MP2/6-311G(d,p) elméleti szinten meghatározott átmeneti állapotok szerkezetéből azonban nem ezt az eredményt várták, hiszen az N–H–Cl szög jobban eltér a lineáristól (142.0°), mint a C–H–Cl (171.1°). Ezt az ellentmondást a keletkező termékek dipólus momentumainak irányultságával magyarázták (lásd 1. ábra). Mivel a termékek szeparációja során a CH₂NH₂ dipólusmomentumának a pozitív pólusa a HCl pozitív pólusa felé lendül, így a HCl ellenirányú forgását váltja ki, mely a taszító kölcsönhatásból ered. A másik esetben a CH₃NH és a HCl dipólusai közel lineárisak, mely jobban gátolja a HCl forgását. Egy 2009-es tanulmányban a HCl + CH₂NH₂ termékekhez vezető reakciócsatornát térképezték fel UQCISD/6-31+G(d,p) geometriák, HF, CCSD és (T) interpolációk, valamint törzselektron és skaláris relativisztikus korrekciók alkalmazása mellett (W1' elméleti szint).⁴³ Egy 2015-ös munka során meghatározták a hidrogén absztrakciós reakciók sebességi állandóit kísérleti és elméleti módszereket is alkalmazva.⁴⁴ A stacionárius pontok szerkezeteit MP2/cc-pVTZ

elméleti szinten határozták meg, melyeken további CCSD(T)-F12a/aug-cc-pVTZ szintű energiaszámítást is elvégeztek.



1. ábra. A metilcsoport A) és az aminocsoport B) hidrogén absztrakciós reakcióinak átmeneti állapotból kiinduló és a reakciókoordináta mentén kialakuló *ab initio* optimalizált szerkezetei, valamint a hozzájuk tartozó, MP2/6-311G(d,p) szinten meghatározott pillanatnyi dipólusmomentumok. Forrás: 41. referencia 6-os és 7-es ábra (átdolgozás).

2.2. A fluoratom reakciói többatomos molekulákkal

A $\text{H} + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2 + \text{H}$ reakció kísérleti és elméleti vizsgálatával szerzett ismeretek mérföldkőnek tekinthetők a kinetika és a molekuladinamika területén.⁴⁵ A már nehéz atomot is tartalmazó, 11 elektronos $\text{F} + \text{H}_2$ reakció tanulmányozása azonban már nagyobb kihívást jelentett. Számos kísérleti munka született a dinamikájának felderítésének érdekében, melyekhez főként a keresztezett molekulasugar technikát,⁴⁶⁻⁴⁸ kémiai lézereket^{49,50} és kemilumineszcencia kísérleteket^{51,52} alkalmaztak. Az elméleti kutatások során számos potenciálisenergia-felület került megkonstruálásra az $\text{F} + \text{H}_2$ rendszer leírására.⁴⁵ Az 1970-es években Muckerman és Polanyi munkássága során fejlesztett empirikus LEPS potenciálok több későbbi tanulmány alapját képezték.⁵³⁻⁵⁵ Mivel a reakció elektronszerkezetének leírása kezdetben nehézséget jelentett az elméleti kutatók számára, így az első *ab initio* PES-t^{56,57} követően (1972), az első nagy pontosságú globális felületet Stark és Werner fejlesztette 1996-ban.⁵⁸ Ez már mind a gátmagasságot, mind a reakció exotermicitását a dinamikai számításokhoz elfogadható pontossággal adta meg. A 2000-es évek elejére pedig már többek között a CCSD(T) és az MRCI+Q módszereket⁵⁹⁻⁶¹ alkalmazva, valamint a spin-pálya korrekciót^{59,60,62,63} is figyelembe véve, a kísérletekkel kiváló egyezést lehetett elérni.

Schaefer és munkatársai 2013-ban feltették a kérdést: mi következik az $\text{F} + \text{H}_2$ után?⁶⁴ Természetesen a fluor reakciója a H_2O , NH_3 , CH_4 és C_2H_6 molekulákkal, melyek még nagyobb kihívást jelentettek az elektronok és az atommagok száma, így az elektronszerkezet

és a magmozgás leírása tekintetében. Az elmúlt néhány évtizedben ugyanakkor az elméleti kémia és a kifinomult kísérleti eszközök fejlődésével, ezen rendszerek dinamikájának vizsgálata is bővítette a többatomos reakciódinamikára vonatkozó alapvető ismereteinket. A fent említett reakciók tipikusan jó alaprendszereknek bizonyultak a többatomos hidrogén-absztrakciós mechanizmus,⁶⁵ illetve a kötés- és mód-specifikus dinamika^{66–68} megértéséhez. Az F + alkán reakciócsalád első tagja, a F + CH₄ esetén számos kísérleti munka született, melyekkel meghatározták például a CH₃ termék energiaeloszlásait,⁶⁹ a HF termék rezgési-forgási állapotainak eloszlását,⁷⁰ a gerjesztési függvényt⁷¹ vagy a szórási szögeloszlásokat.⁷² Az elméleti kutatások sem maradtak el a kísérletektől, és azokkal különböző szintű egyezéseket mutató reakciódinamikai vizsgálatokat végeztek, többek között analitikus,^{73–77} illetve interpolált⁷⁸ felületeken.⁷⁹ A már 9 atomból álló F + C₂H₆ → HF + C₂H₅ rendszer szintén napjaink kísérleti^{80–84} és elméleti^{39,79,85–89} kutatásainak tárgyát képezi. A reakció kinetikáját tanulmányozó kutatások egy része szerint a sebességi együttható hőmérsékletfüggése az Arrhenius-egyenlet szerint alakul, míg mások eltérő eredményre jutottak. Egy 2007-es elméleti munka⁸⁵ során azonban, amellettt hogy MP2 és CCSD(T) módszerekkel meghatározták a stacionárius pontok szerkezetét, energiáit és harmonikus frekvenciáit, a sebességi együtthatók számításával alátámasztották az F + C₂H₆ Arrhenius-i viselkedésének feltételezését. Szintén erre az eredményre jutottak Espinosa-García és munkatársai⁸⁷ az erőter alapú (*force-field-based*) PES felhasználásával elvégzett kinetikai számítások során. Spin-pálya korrigált, MRCI-F12+Q(5,3)/aug-cc-pVDZ elméleti szintű, teljes dimenziós *ab initio* potenciálisenergia-felületet fejlesztett Papp és Czako erre a rendszerre 2020-ban,³⁸ majd a hidrogén-absztrakciós mechanizmus dinamikáját vizsgálták kvázi-klasszikus trajektória módszerrel. Kiemelendő, hogy ebben a munkában a HF molekula $\nu = 1, 2$ és 3 rezgési állapotaira meghatározott forgási eloszlásai kiváló egyezést mutatnak a kísérleti eredményekkel.⁸⁴ Később, 2021-ben ezen PES felhasználásával a reakció mód-specifikus rezgési analízisét is elvégezték,⁸⁹ melyben az etán öt különböző normál módjának gerjesztésének hatását vizsgálták a reakcióképességre és a – mechanizmusra, illetve az energiahasznosulásra. A legfontosabb eredmények egyike, hogy szemben a Cl + C₂H₆ reakcióval, itt teljesülnek a Polanyi-szabályok, miszerint a korai gátas reakció esetében az ütközési energiának nagyobb hatása van a reaktivitásra, mint a rezgési gerjesztésnek.

Ahogy a klór esetében láthattuk, a fluor és a több funkciós csoportból álló reaktáns molekulák reakcióinak dinamikája is népszerű kutatási terület. Ezek a többcsatornás reakciók alkalmasak a sztereo- és mód-specifikus dinamika, valamint az egyes

reakciócsatornák végbemeneteli valószínűségének a vizsgálatára.⁹⁰ Ezen felül, egy lépést jelentenek a nagyobb, szerves molekulákkal lejátszódó reakciók leírása felé, hiszen azok is több, egymással versengő reakcióút mentén mehetnek végbe, és gyakran csak az egyik termék kiválasztása a cél. Jó példák a CH₃ és OH csoportokból álló metanol és a fluoratom hidrogén-absztrakciós reakciói, melyek a hidrogén-fluorid mellett a CH₃O és CH₂OH molekulákat eredményezik. A két gyöktermék fontos szerepet játszik a szénhidrogén üzemanyagok égetésében, a légkör- és felületkémiában, valamint a csillagközi kémiában.⁹¹ Ezért a két csatornára nagyszámú – különösen kísérleti – kinetikai és dinamikai vizsgálatot végeztek. Elméleti oldalról 2017-ben Weichman és munkatársai 121 000 CCSD(T)-F12a/aug-cc-pVDZ minőségű energiaponton alapuló globális PES-t fejlesztettek erre a rendszerre. Később, 2019-ben Lu és munkatársai széleskörű elméleti vizsgálat keretében feltárták a két reakciócsatorna (HF + CH₃O/CH₂OH) sztereodinamikáját,⁹¹ melyhez a kvázi-klasszikus trajektória módszert alkalmazták. Szintén a QCT alkalmazása mellett, 2020-ban mód-specifikus dinamikai számításokat végeztek.⁹⁰

Az elméleti kutatásokat ösztönözhetik korábbi kísérleti-elméleti munkák, melyek érdekes felvetéseket, vagy nyitott kérdéseket hagyhatnak maguk után. Egy korábbi kísérleti eredmény inspirálta Schaefer-t és munkatársait⁶⁴ a F + CH₃NH₂ reakció hidrogén-absztrakciós mechanizmusok stacionárius pontjainak felderítésére. A F + NH₃ kísérleti tanulmányozása során Persky a különösen erős fordított hőmérsékletfüggést egy, a bemeneti csatornában található minimum komplexnek tulajdonította.⁹² Ez a korábbi elméleti tanulmányokban ugyan nem volt megtalálható, egy későbbi, magasabb szintű vizsgálat során megtalálták ezt a komplexet.⁹³ Tehát egy ilyen komplex megtalálása ösztönözte a 2013-as elméleti munkát, ahol a F + CH₃NH₂ potenciálisenergia-felületének feltérképezéséhez csatolt klaszter módszert és Dunning bázisokat használtak. Mivel ebben a tanulmányban dinamikai vizsgálatot nem végeztek, így eredményeiket a feltevéseken kívül ténylegesen nem tudták összehasonlítani a korábbi kísérletekkel.^{94,95} Ezek a korai infravörös kemilumineszcenciás kísérletek a HF + CH₂ND₂ és a HF + CH₃ND termékeket eredményező deutériummal szubsztituált metilamin (CH₃ND₂) és a fluoratom reakcióját elemezték. Mind a kettő munka során vizsgálták a metil- és az aminocsoporton végbemenő reakciók arányát. Macdonald, Sloan és Wassel eredményei⁹⁴ alapján a C-H/N-H absztrakció aránya 1,47-nek adódott, míg Wategaonkar és Setser ezt 1,1-nek találták,⁹⁵ de elméleti számításokkal egyik sem került alátámasztásra. A két mérés alapját két különböző technika képezte. Az egyik az ún. gátolt relaxációs technika (*arrested relaxation*, AR), ami a keletkező HF/DF termék rezgési relaxációját és a másodlagos reakciókat megakadályozva méri a keletkező termékek

energiáját. A másik kísérletben gyorsáramú reaktort (*fast-flow reactor*, FR) használtak. Ez utóbbinál amellet, hogy a keletkező HF/DF molekulák rezgési eloszlását meghatározták, a mért forgási kvantumszám (J) eloszlást összehasonlították az AR mérésekből származó eredményekkel.

3. Elméleti háttér

3.1. Kvantumkémiai módszerek

3.1.1. Hartree–Fock módszer

A kvantummechanikai rendszerek leírásának első lépése a Schrödinger-egyenlet megoldása, ami N_n atommagból és N_e elektronból álló molekulára az alábbi alakban írható fel nemrelativisztikus és időfüggetlen esetben:

$$\hat{H}\Psi(\vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_{N_n}, \vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_{N_e}) = E\Psi(\vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_{N_n}, \vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_{N_e}), \quad (3.1)$$

ahol \vec{R}_α a magok, \vec{r}_i pedig az elektronok koordinátái, Ψ a rendszer állapotát leíró hullámfüggvény és \hat{H} a rendszer Hamilton operátora. Ez utóbbi az alábbi tagokból áll: teljes kinetikus energia (elektronoké plusz a magoké) és a teljes potenciális energia elektron-elektron taszításból, elektron-atommag vonzásból és az atommag-atommag taszításból eredő járuléka. Ennek az egyenletnek azonban az egzakt megoldása csak néhány esetben ismert (pl. hidrogénatom, hidrogén-molekulaion, ...). Többelektros atomok és molekulák esetén közelítéseket kell alkalmazni. Az egyik legfontosabb a Born–Oppenheimer közelítés, mely az elektronok és a magok tömegkülönbségén alapuló mozgássztválasztást jelenti. Ebben az esetben a molekula energiája megadható, ha a magok rögzített helyzete mellett megoldjuk az elektronok Schrödinger-egyenletét. A megoldáshoz ezen felül az elektronok leírására a független részecske közelítést lehet alkalmazni. Ennek értelmében az elektronok közötti kölcsönhatást egy átlagolt potenciáltérrel helyettesítjük úgy, hogy minden egyes elektron a többi átlagolt terében mozog. Ekkor, az így felírt sokelektronos hullámfüggvény egyelektron hullámfüggvények szorzataként áll elő:

$$\Psi(x_1, x_2, \dots, x_{N_e}) = \varphi_1(x_1)\varphi_2(x_2) \cdot \dots \cdot \varphi_{N_e}(x_{N_e}), \quad (3.2)$$

ahol x_i az i -edik elektron hely és spin koordinátája. Ez a Hartree-szorzat, ami még nem teljesíti a Pauli elvet, miszerint két elektron felcserélésére a hullámfüggvény előjelet vált. Ennek azonban a Slater-determináns már eleget tesz:

$$\Psi(x_1, x_2, \dots, x_{N_e}) = \frac{1}{\sqrt{N_e!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(x_1) & \varphi_2(x_1) & \dots & \varphi_{N_e}(x_1) \\ \varphi_1(x_2) & \varphi_2(x_2) & \dots & \varphi_{N_e}(x_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \varphi_1(x_{N_e}) & \varphi_2(x_{N_e}) & \dots & \varphi_{N_e}(x_{N_e}) \end{vmatrix}. \quad (3.3)$$

A rendszer teljes energiáját a Hamilton-operátor várható értéke adja:

$$E[\Psi] = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle. \quad (3.4)$$

A Hartree–Fock olyan független részecske közelítés, mely a lehető legjobban megközelíti a kölcsönható rendszer alapállapot energiáját. Ezért, ha a Slater-determináns alakú hullámfüggvénnyel képezzük a Hamilton-operátor várható értékét, és a variációs elv alkalmazása mellett meghatározzuk azokat a φ_i egyrészecske állapotokat, melyekkel a várható értéknek minimuma van, akkor megkapjuk az alapállapot hullámfüggvény legjobb közelítését. A φ_i pályák meghatározására a Hartree–Fock egyenlet vezethető le:

$$\hat{F}(\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_N) |\varphi_i\rangle = \sum_{j=1}^N \varepsilon_{ij} |\varphi_j\rangle, \quad i = 1, 2, \dots, N \quad (3.5)$$

ahol \hat{F} a Fock-operátor, ami egy tetszőleges $|\varphi_i\rangle$ állapotot a $\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_N$ állapotok lineáris kombinációjába viszi. Tehát \hat{F} invariáns alterét kell megkeresni, azaz azt az N darab állapotot, melyekből felépített Fock-operátor az egyrészecske állapotok által kifeszített N dimenziós alteret változatlanul hagyja. Ehhez \hat{F} sajátállapotait kell megkeresni az alábbi kanonikus Hartree–Fock egyenlet megoldásával:

$$\hat{F}(\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_N) |\varphi_i\rangle = \varepsilon_i |\varphi_i\rangle, \quad i = 1, 2, \dots, N, N+1, \dots \quad (3.6)$$

majd ezek közül kell kiválasztani N darabot (betöltött pályák). A megoldáshoz iteratív eljárást kell alkalmazni, hiszen a Fock-operátor függ a meghatározandó egyrészecske állapotoktól. Ennek módja, hogy valamely kiindulási állapotokat alkalmazva meg kell oldani a Fock-operátor sajátérték egyenletét. Az így kapott sajátállapotok közül a legmélyebb energiához tartozókból újra felépítjük a Fock-operátort, és ezzel kezdjük újra az eljárást. Akkor jutunk a végeredményhez, ha a kapott sajátértékek és állapotok különbsége elhanyagolható. Ezt nevezzük önkonzisztens tér (*self-consistent field*, SCF) módszernek. A 3.6-os egyenlet ekkor még mindig egy bonyolult differenciálegyenlet, melynek analitikus megoldása nem ismert. Ezért a gyakorlatban ezt algebrai sajátérték problémára kell transzformálni. Ehhez vegyük az egyrészecske állapottér alterét (véges bázis kijelölés) és a pályákat ezen a véges bázison fejtjük sorba:

$$|\varphi_i\rangle = \sum_{\nu=1}^K c_{\nu i} \chi_{\nu}, \quad i = 1, \dots, K \quad (3.7)$$

ahol χ_ν a bázisfüggvényeket, $c_{\nu i}$ a kifejtési együtthatókat és K az altér dimenzióját (bázisfüggvények számát) jelöli. Ezt a kifejtést írjuk a HF egyenletbe, majd ahhoz, hogy mátrix sajátérték egyenletet kapjunk, balról szorozzuk $\langle \chi_\mu |$ -val:

$$\sum_{\nu=1}^K c_{\nu i} \underbrace{\langle \chi_\mu | \hat{F} | \chi_\nu \rangle}_{F_{\mu\nu}} = \varepsilon_i \sum_{\nu=1}^K c_{\nu i} \underbrace{\langle \chi_\mu | \chi_\nu \rangle}_{S_{\mu\nu}}, \quad (3.8)$$

ahol $F_{\mu\nu}$ a Fock mátrix (**F**) és $S_{\mu\nu}$ az átfedési mátrix (**S**) eleme. Ezzel az egyenlet

$$\mathbf{F}\mathbf{c}_i = \varepsilon_i \mathbf{S}\mathbf{c}_i \quad (3.9)$$

alakú lesz. Amennyiben a kifejtési együtthatókat tartalmazó vektorokat (\mathbf{c}_i) és a pályae energiákat (ε_i) mátrixba foglaljuk, az alábbi Hartree–Fock–Roothaan egyenlet írható fel:

$$\mathbf{FC} = \mathbf{SC}\boldsymbol{\varepsilon}. \quad (3.10)$$

Amikor a megoldás során minden térpálya kétszeresen kerül betöltésre, akkor a megszorításos elnevezést használjuk (*restricted Hartree–Fock*, RHF). Amennyiben ezt a kényszert nem alkalmazzuk, akkor a megszorítás nélküli (*unrestricted Hartree–Fock*, UHF) esetről beszélünk. Ezen kívül az RHF módszernek ismert egy ROHF (*restricted open-shell Hartree–Fock*) változata is, mely kifejezetten nyílthéjú rendszerek leírására alkalmas. Előnye az UHF-fel szemben, hogy míg abban az esetben a hullámfüggvény nem tiszta spin-sajátfüggvény, addig ennél a módszernél már igen, így a spin-szennyeződés kiszűrhető.

3.1.2. Korrelációs módszerek

A Hartree–Fock módszerben elhanyagolt elektronkorreláció – az elektronok mozgása közötti pillanatnyi kapcsolat – közelítésére további módszerek kerültek kidolgozásra. Ez az elektronkorrelációs energia az egzakt alapállapotú nemrelativisztikus energia és a HF energia különbsége:

$$E_{\text{korr}} = E_{\text{egzakt}} - E_{\text{HF}}. \quad (3.11)$$

Általában ezeknek a módszereknek a kiindulási pontja egy HF számolás, ahol N db elektron és K db bázisfüggvény esetén a betöltött pályák száma $\frac{1}{2}N_e$ (RHF) és $K - \frac{1}{2}N_e$ a nem betöltött pályák száma (virtuális pályák). Amennyiben a HF Slater-determinánsban egy i -

edik betöltött pályát kicserélünk egy a -edik virtuálisra, akkor úgynevezett gerjesztett determinánst kapunk, hiszen ez formálisan azt jelenti, hogy egy elektront az i -edik betöltött pályáról az a -edik üres pályára gerjesztünk (nincs fizikai jelentése). Attól függően, hogy hány-szoros gerjesztést alkalmazunk, beszélhetünk egyszeresen (*single*, S), kétszeresen (*double*, D), háromszorosan (*triple*, T), stb. gerjesztett determinánsokról. A konfigurációs kölcsönhatás módszerben (*configuration interaction*, CI) a hullámfüggvényt ezen HF determinánsok lineáris kombinációja adja:

$$\Psi_{\text{CI}} = c_0 \varphi_0 + \sum_i \sum_a c_i^a \varphi_i^a + \sum_i \sum_{j>i} \sum_a \sum_{b>a} c_{ij}^{ab} \varphi_{ij}^{ab} + \dots, \quad (3.12)$$

ahol a kifejtési együtthatók (c_0 , c_i^a , c_{ij}^{ab} , ...) optimálására a variációs elv alkalmazható. A CI energiát az így felírt hullámfüggvénnyel számolt Hamilton operátor várható értéke adja. Az összes lehetséges konfiguráció figyelembe vételével (*full CI*, FCI) a nemrelativisztikus Schrödinger-egyenlet egzakt megoldásához jutunk. Ez azonban roppant számításigényes, így a gyakorlatban ez csak nagyon kis rendszerekre alkalmazható. Nagyobb rendszerek esetén a megszakított CI sorfejtéssel lehet számításokat végezni. Amennyiben például a kifejtésbe csak a legfeljebb kétszeresen gerjesztett determinánsok kerülnek be, CISD (CI *singles doubles*) módszerről beszélünk. Mivel ezeknél a szűkített CI módszereknél a méretkonzisztencia probléma fennáll (két részrendszerből álló rendszer összenergiája nem egyenlő a részrendszerekre külön-külön számított energiáknak az összegével), így ritkán alkalmazzák őket a gyakorlatban.

Bizonyos esetekben néhány Slater determinánst érdemes elkülöníteni a többitől, mert ezek számottevő járulékot adnak a korrelációs energiához. Ezeket referencia állapotokként használja a CI kifejtésben a multireferencia CI (*multi-reference configuration interaction*, MRCI) módszer és ezen Slater determinánsokat alapul véve állítja elő a hullámfüggvényt. Gyakran az egyrészecske állapottróbból leválasztunk egy modell teret úgy, hogy kihagyjuk a nagyenergiájú virtuális állapotokat a gerjesztésből. Ezen felül, sokszor a modell tér legalacsonyabb energiájú pályáiról sem gerjesztünk elektronokat, ezek a befagyasztott pályák. Így csak a megmaradt pályákról történik gerjesztés, ez az aktív tér. Mivel a referencia konfigurációk kiválasztásával a teljes CI sorfejtés csonkul, így ez a módszer sem méretkonzisztens. Gyakori a Davidson korrekció⁹⁶ alkalmazása a megszakított CI módszereknél (pl. MRCI+Q), ahol a magasabb rendű gerjesztések (CISDTQ) hatását alacsonyabb gerjesztésekkel kapott energiából (CISD) becsülik.

A méretkonzisztenciát már teljesítő elektronkorrelációs módszer a csatolt klaszter^{97,98} (*coupled-cluster*, CC), mely a hullámfüggvényt exponenciális alakban közelíti:

$$\Psi_{\text{CC}} = e^{\hat{T}} |\Psi_0\rangle, \quad (3.13)$$

ahol Ψ_0 a HF molekulapályákból felépülő Slater determináns és $e^{\hat{T}}$ az ún. hullámoperátor. Ez utóbbi alakja:

$$e^{\hat{T}} = 1 + \hat{T} + \frac{1}{2}\hat{T}^2 + \frac{1}{3!}\hat{T}^3 + \dots = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{k!} \hat{T}^k, \quad (3.14)$$

ahol

$$\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \hat{T}_3 + \dots + \hat{T}_{N_e} \quad (3.15)$$

a gerjesztő operátor. A referencia hullámfüggvényre ható \hat{T}_i operátor előállítja az összes i -szeresen gerjesztett Slater determinánst:

$$\hat{T}_1 \Psi_0 = \sum_i \sum_a t_i^a \Psi_i^a \quad (3.16)$$

$$\hat{T}_2 \Psi_0 = \sum_i \sum_{j>i} \sum_a \sum_{b>a} t_{ij}^{ab} \Psi_{ij}^{ab}, \quad (3.17)$$

ahol t együtthatók az amplitúdók, melyek meghatározását követően a hullámfüggvény (3.13) előállítható, és a CC energia számítható:

$$E_{\text{CC}} = \langle \Psi_0 | \hat{H} e^{\hat{T}} | \Psi_0 \rangle. \quad (3.18)$$

Az összes gerjesztett determináns figyelembe vételével számolt CC energia megegyezik az FCI energiával, ami csak kis rendszerek esetén számolható. Ahogy a CI módszernél, itt is megszakításokat kell alkalmazni. Amennyiben a 3.15. sorfejtést a kétszeresen gerjesztett operátornál megszakítjuk, a CCSD (CC *with singles and doubles*) elnevezést használjuk, illetve a háromszoros gerjesztéseket is figyelembe véve, a CCSDT (CC *singles, doubles, and triples*) módszert kapjuk. Mivel ez utóbbi számítási igénye jelentős, így közelítéseket javasoltak a háromszoros gerjesztések járulékának becslésére. Ezek közül a CCSD(T) (CC *with singles, doubles, and perturbative triples*) módszer⁹⁹ a legelterjedtebb, ami a CCSD számolásból nyert amplitúdók segítségével perturbációsan közelíti a háromszoros gerjesztések járulékát. Ezáltal a CCSDT-hez képest a számolási költsége kisebb, azonban pontossága azzal összemérhető.

Az elektronkorrelációs energia közelítésére a többtest perturbációs módszer is alkalmazható. E mögött az alapgondolat az, hogy az egzakt Hamilton operátor sajátértékproblémájának megoldása közelíthető egy másik, tőle kismértékben eltérő, már ismert Hamilton operátor sajátértékprobléma megoldásának felhasználásával. Ekkor a \hat{H} megadható egy referencia \hat{H}^0 operátor és egy \hat{W} perturbációs operátor összegeként:

$$\hat{H} = \hat{H}^0 + \lambda \hat{W}, \quad (3.19)$$

ahol λ a perturbációs paraméter (valamilyen kis szám). A kvantumkémiaiában széleskörűen alkalmazott Møller–Plesset (MP) perturbációs módszerben¹⁰⁰ a referencia operátort a Fock operátorok összege adja:

$$\hat{H}^0 = \sum_{i=1}^N \hat{F}_i. \quad (3.20)$$

A nullad-, első- és másodrendű MP módszerekkel az alábbiak szerint határozható meg a rendszer energiája:

$$\text{MP0: } E^{(0)} = \langle \Psi_0 | \hat{H}^0 | \Psi_0 \rangle = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i \quad (3.21)$$

$$\text{MP1: } E^{(0)} + E^{(1)} = \langle \Psi_0 | \hat{H}^0 | \Psi_0 \rangle + \langle \Psi_0 | \hat{W} | \Psi_0 \rangle = E_{\text{HF}} \quad (3.22)$$

$$\text{MP2: } E^{(0)} + E^{(1)} + E^{(2)} = E_{\text{HF}} + \sum_i \sum_{j>i} \sum_a \sum_{b>a} \frac{|\langle \Psi_0 | \hat{W} | \Psi_{ij}^{ab} \rangle|^2}{E^{(0)} - E_{ij}^{ab}}, \quad (3.23)$$

ahol Ψ_0 a HF determináns, és az MP1 módszer éppen a HF energiát adja eredményül. Így a 3.21.–3.23. egyenletek közül csak a 3.23. ad elektronkorrelációs korrekciót. A magasabb rendű (MP3, MP4, ...) módszerek számításigénye jóval nagyobb, mint a fent említetteké. Mivel jelentős korrelációsenergia-korrekciót sem szolgáltatnak, így gyakorlati jelentőségük csekély.

Ahogy a HF-nak, úgy mind a CC, mind az MP módszereknek is létezik megszorításos (pl. RCCSD(T), RMP2) és megszorítás nélküli változata (pl. UCCSD(T), UMP2). Ezen felül, napjainkban igen széles körben alkalmazzák az explicit-korrelált módszereket is (MP2-F12, CCSD(T)-F12), ahol további, az elektron-elektron távolságtól explicit függő kifejezések is megjelennek a korrelációs energia számításában. Ezekkel jobb báziskészlet konvergencia érhető el, azaz az F12 módszerekkel kapott eredmények pontossága kevésbé

érzékeny a báziskészlet megválasztására és ezek méretének növelésével gyorsabb konvergencia érhető el.

3.1.3. Bázisfüggvények

Ahogy azt a 3.7. egyenletben láthattuk, a gyakorlatban a molekulapályák bázisfüggvények lineáris kombinációjaként fejthetők ki. Az LCAO (*Linear Combination of Atomic Orbitals*) módszerben a molekula leírására használt bázist úgy választjuk meg, hogy az a molekulát alkotó atomok atompályáiból állnak. Azonban csak a hidrogénatom Schrödinger-egyenletének ismert az egzakt megoldása. Ez alapján elmondható, hogy a Slater-típusú pályák (*Slater-type orbitals*, STO) bázisfüggvényként való használata jó választásnak bizonyulhat:

$$\chi^{\text{STO}} = N r^{n-1} e^{-\zeta r} Y_{lm}(\theta, \varphi), \quad (3.24)$$

ahol N normalizáló konstans, r , θ , φ gömbi polárkoordináták és l , m , n kvantumszámok. Gyakorlati használhatóságukat azonban korlátozza, hogy a kételektron integrálok számítása bonyolult. Így az analitikusan számolható Gauss-típusú függvények¹⁰¹ (*Gauss-type orbitals*, GTO) terjedtek el:

$$\chi^{\text{GTO}} = (x - R_x)^l (y - R_y)^m (z - R_z)^n e^{-\zeta i(r-R)^2}, \quad (3.25)$$

ahol l , m , n nem negatív egészek, R_x , R_y és R_z a Gauss függvény középpontjának koordinátái és az $l + m + n$ összeg adja a mellékkvantuszámot. Amennyiben ez utóbbi 0-val egyenlő, akkor s , ha 1-gyel, akkor p , stb. pályáról beszélünk. Az ilyen típusú függvényeknek azonban két fontos hibája is van. Az egyik, hogy az atommag helyén a függvény deriváltja 0, ami a Slater-típusúak esetében nem nulla érték. Ezen felül, a GTO lecsengése gyorsabb az atommagtól távolodva, mint az STO esetén. Ezek a hibák azonban a GTO-k lineáris kombinációjával, azaz a kontrahált Gauss függvényekkel részben korrigálhatók. Minimál, vagy SZ (*single zeta*), DZ (*double zeta*), TZ (*triple zeta*), stb. bázisról beszélünk, ha az atompályákat egy, kettő vagy három, stb. kontrahált függvénnyel írjuk le. Kémiai megfontolás alapján – miszerint a vegyértékelektronok nagyobb szerepet játszanak a kémiai változásban – Pople és munkatársai kidolgozták a felhasított vegyérték (*split valence*) bázisokat.^{102,103} Ezeknél a belső héjakhoz egyszeres zeta függvényt, míg a vegyértékhéjak esetén több kontrahált függvényt definiáltak. Rendszerint a bázisfüggvény készleteket diffúz

és polarizációs függvényekkel kiegészítve alkalmazzuk. A diffúz függvények elengedhetetlenek az atommagtól távoli hullámfüggvény pontos leírásához. A polarizációs függvények a bázist flexibilisebbé teszik és javítják az elektronszerkezet leírását. A Dunning által fejlesztett bázisrendszerek^{104–106} – melyeket magas elméleti szintű számítások során alkalmaznak – már beépítve tartalmazzák a polarizációs függvényeket. Ezek elnevezésére a cc-pVnZ jelölést használjuk. Itt cc (*correlation-consistent*) a korreláció-konzisztens jelleget, p a beépített polarizációs függvényeket és n a vegyérték-héj felhasításának mértékét jelöli: nZ = SZ, DZ, TZ, QZ, 5Z, stb. (egyszeres-, kétszeres-, háromszoros-, négyszeres-, ötszörös-zeta, stb.). A diffúz függvények jelölésére pedig az aug- prefix használatos, így például az aug-cc-pVDZ jelentése: korreláció-konzisztens, polarizált-vegyérték-kétszeres-zeta bázisfüggvény készlet diffúz függvényekkel kiegészítve.

3.1.4. Energiakorrekciók

Habár a 3.1.2. alfejezetben ismertetett elektronkorrelációs módszerek jelentősen megnövelik a számítások pontosságát a HF módszerhez képest, sokszor még ezekkel sem érhető el a kívánt eredmény. Ennek javítása érdekében több energiakorrekciós módszert is alkalmaznak napjainkban a legkorszerűbb kvantumkémiai számítások során. Az alábbiakban a kutatásaim során vizsgált rendszereknél számított energiahozzájárulásokat mutatom be röviden.

A CCSD(T)-t mára „*gold-standard*” módszerként említik, hiszen a pontossága és a számítási költsége még nagyobb rendszerek esetén is jó egyensúlyban van. Hátránya azonban, hogy a (perturbatív módon figyelembe vett) háromszorosnál magasabb gerjesztéseket nem veszi figyelembe. Ennek javítása érdekében gyakran CCSD(T)-n túli, azaz poszt-CCSD(T) számításokat szokás végezni. Ha rögzített magkonfiguráció (geometriaoptimalás nélküli energiaszámítás, angolul *single-point energy computation*) mellett és kisebb bázisfüggvények alkalmazásával számítjuk a magasabb elméleti szintű (CCSDT, CCSDT(Q)) energiákat, akkor jelentős energiakorrekcióhoz juthatunk. Mindemellett nem csak a helyes módszer megválasztásával juthatunk pontosabb eredményhez, hanem a bázisfüggvények méretének növelésével is. A kvantumkémiai CBS (*complete basis set*) limitnek nevezzük egy számítási módszer elméleti határát, ami végtelenül nagy báziskészlet alkalmazása mellett lenne elérhető. Természetesen a gyakorlatban ez elérhetetlen, ezért extrapolációs technikák alkalmazhatók, ahol egy adott módszerrel, növekvő báziskészlet mellett kapott eredményekből becsülik a határértéket, jelentős energiakorrekcióhoz jutva.

A HF-módszeren túli (poszt-HF) módszerek alapértelmezetten fagyasztott törzs (*frozen core*, FC) számítások, ami azt jelenti, hogy a belső héjakon lévő elektronok korrelációját nem veszik figyelembe. Ennek az elhanyagolásnak a korrigálására úgynevezett „*all elektron*” (AE) számítások végezhetők, melyek már a vegyértékelektronok mellett, a törzselektronok korrelációját is figyelembe veszik, így például a C, N és F atomok esetén az $1s^2$ elektronokat, vagy a Cl atomnál a $2s^2 2p^6$ elektronokat is. Woon és Dunning¹⁰⁶ a törzselektron-korrelációra optimalizált cc-pCVnZ báziskészletet dolgozott ki, mely ezeknél a számításoknál alkalmazandó.

Noha a kémiai rendszerek állapotának valódi leírását a relativisztikus kvantummechanikán alapuló számítások adnák, bonyolultságuk (és nagy számítási igényük) miatt elhanyagolásokat kell ejteni. A Schrödinger-egyenlet már önmagában is egy közelítés, hiszen a relativisztikus effektusokat nem tartalmazza, ezért az eddig bemutatott elektronszerkezet számító módszerek eredményeihez ezeket korrekciós számítások árán tudjuk hozzáadni. Az egyik fontos hatás, amelynek figyelembe vételével – különösen, ha nehéz atomokat tartalmazó, vagy nyílthéjú rendszerek vizsgálatát végezzük – pontosabb eredmények érhetőek el, az a spin-pálya (*spin-orbit*, SO) csatolás. Az ebből eredő energiakorrekció a spinmomentum és az elektron pályamenti mozgása által meghatározott impulzus- illetve mágneses momentum közötti kölcsönhatásnak köszönhető. Emellett, az elektron relativisztikus tömegnövekedéséből eredő tömeg-sebesség korrekciót és az elektron átlagos pozíciója körüli oszcillációból eredő Darwin-korrekciót, együttesen skaláris relativisztikus korrekciót a Douglas–Kroll (DK) módszerrel¹⁰⁷ számíthatjuk.

Mivel a korrelációs módszerekkel végzett számítások során kapott energia nem tartalmazza a molekulák zérusponyi energiáját (*zero-point energy*, ZPE), így ezt klasszikus energiának szokás nevezni. Amennyiben a ZPE korrekcióját is figyelembe vesszük a számításaink során, úgy rezgésileg adiabatikus energiáról beszélhetünk.

3.2. Potenciálisenergia-felület fejlesztése

3.2.1. PES feltérképezése

A PES fejlesztés első lépése, hogy a kémiai reakcióban részt vevő molekulák, átmeneti állapotok és molekula komplexek szerkezetét és energiáját meghatározzuk. A potenciálisenergia-felület feltérképezésén e pontok felderítését értjük, mely geometriaoptimalással érhető el. Stacionárius pontról beszélünk, ha a szerkezethez tartozó potenciális energia első deriváltja minden koordináta (\mathbf{x}) szerint (gradiens vektor) nulla:

$$\frac{\partial V(x)}{\partial x_1} = \frac{\partial V(x)}{\partial x_2} = \dots = 0. \quad (3.26)$$

Ekkor az atomokra nem hat erő. Ezek közül a kémiai reakciók szempontjából fontos szerkezetek a minimumok és a nyeregponatok (leggyakrabban az elsőrendű). Ahhoz, hogy ezeket azonosítani tudjuk, a második deriváltakat is meg kell vizsgálni, melyek mátrixba rendezhetők és Hesse-mátrixnak vagy erőállandó mátrixnak nevezzük:

$$\mathbf{H} = \begin{pmatrix} \frac{\partial^2 V(x)}{\partial x_1^2} & \frac{\partial^2 V(x)}{\partial x_1 \partial x_2} & \dots \\ \frac{\partial^2 V(x)}{\partial x_2 \partial x_1} & \frac{\partial^2 V(x)}{\partial x_2^2} & \dots \\ \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix} \quad (3.27)$$

Amennyiben ennek a mátrixnak minden sajátértéke pozitív, akkor azt lokális minimumnak nevezzük, és ezek közül a legmélyebb energiájú pont a globális minimum. Elsőrendű nyeregpontról beszélünk, ha a sajátértékek közül egy negatív, a többi pozitív. Ez azt jelenti, hogy minden irányból minimum, kivéve a reakciókoordináta mentén, ahol maximum. Mivel egy kémiai reakció lejátszódása (reakcióút) a PES egyik minimumából – általában a nyeregponton át – egy másik minimumba vezet, így a dinamikai vizsgálatokhoz ezeknek a szerkezeteknek a meghatározása elengedhetetlen.

A legtöbb, ma elérhető kvantumkémiai programcsomagban (pl. Molpro, Gaussian, ORCA, stb.) implementált optimáló algoritmussal a stacionárius pontok megtalálása mára már rutin műveletnek számít. A pontosságot azonban nagymértékben befolyásolja a kezdeti szerkezet, az elméleti szint és a báziskészlet megválasztása. Ha a kiindulási geometria nem megfelelő, akkor előfordulhat, hogy az optimálás elakad (nem konvergál), vagy rossz helyre konvergál, azaz nem a kívánt szerkezetet adja eredményül. Ezért, azokat érdemes előzetes kísérleti és/vagy elméleti adatok alapján megválasztani. Mivel a geometriaoptimálás során nem csak a szerkezet pontos meghatározása a cél, hanem természetesen a hozzá tartozó energia számítása is, így az elméleti szint megválasztása kritikus lehet. A geometria kevésbé érzékeny ennek megválasztására, ezért a gyakorlatban gyakran egy alacsonyabb szinten optimált geometria felhasználásával további nagy pontosságú számításokat végeznek (*single-point*). Természetesen a számított energia az elektronkorreláció nagyobb mértékű figyelembe vételével pontosabb, így a korrelációs módszerek jó választásnak bizonyulnak. A legmagasabb gerjesztések megválasztása azonban már jelentős mértékben függ a számítási kapacitástól. Kompromisszumot kell kötni a báziskészletek esetén is, hiszen minél

nagyobb bázist választunk, annál nagyobb a számítási igény. Így például egy *ab initio* pont meghatározása történhet a következő stratégia alapján:

1. Kezdeti geometriai paraméterek megválasztása.
2. Geometriaoptimalás és energiaszámítás, illetve frekvenciaszámítás – a zérus ponti energia és a stacionárius pont minőségének meghatározására – alacsony elméleti szinten (gyors konvergencia, nem megfelelő pontosságú eredmények).
3. A 2. pontban optimalt szerkezeti paraméterek, potenciális energia és ZPE pontosítása magasabb elméleti szinten történő számításokkal (lassabb konvergencia, pontosabb eredmények).
4. További *single-point* energiakorrekciók számítása a 3. pontban optimalt szerkezetekre (lásd 3.1.4. fejezet).

Ezzel a stratégiával tehát egy kémiai reakció potenciálisenergia-felületének stacionárius pontjainak szerkezete és a hozzá tartozó energia akár kémiai pontosságon belül ($< 1 \text{ kcal mol}^{-1}$) meghatározható.

3.2.2. *Ab initio* energiapontok illesztése

Az analitikus potenciálisenergia-felületek fejlesztése során a reakció konfigurációs teréből kiválasztott pontokon végzett elektronszerkezet számításokból nyert potenciálisenergia-értékeket illesztjük valamely matematikai függvényvel. A rendszer méretétől és a kívánt pontosságtól függően az illesztendő energiapontok száma a pár ezertől akár a százezres nagyságrendig terjedhet. Ezek kiválasztása azonban nem triviális. A geometriák egyenletes mintavételezése (*grid based sampling*) jó választásnak tűnhet, azonban nagyobb rendszerek esetén nem alkalmazható a szükséges rácspontok számának exponenciális növekedése miatt. Egy másik megközelítés, amikor szisztematikus vagy random kitérítéseket végzünk a minimum útvonal stacionárius pontjainak normál módusai mentén, és így kapjuk az illesztési készletet. Ennek hátránya, hogy a kémiai intuíció által le nem fedett régiók (nem várt vagy új mechanizmusok) alul-mintavételezettek lehetnek. Az adatbázis bővíthető a kémiailag fontos régiókban dinamikai szimulációs trajektóriák futtatásával, ahol minden N -edik időlépésében új pontok kerülnek be a készletbe. Ebben az esetben is kritikus lehet azonban a geometria-halmaz túl nagy mérete. Győri Tibor és Czakó Gábor többek között ezen problémák kiküszöbölésére fejlesztette ki a ROBOSURFER programcsomagot,¹⁰⁸ amely a 3.4. fejezetben kerül részletes bemutatásra.

Kezdetben a három-, illetve négyatomos rendszerek *ab initio* energiapontjait illesztették. Leginkább a szemempirikus London–Eyring–Polanyi–Sato (LEPS) potenciál és a matematikai megközelítésű spline interpolációs illesztések (pl. Shepard interpoláció) terjedtek el. Az elmúlt 15-20 évben azonban jelentős előrelépés történt a nagyobb, poliatomos rendszerek elméleti vizsgálatában, ami új illesztési módszerek kidolgozását eredményezte. Ezek közül a doktori munkám során a permutációra invariáns polinom (*permutationally invariant polynomial*, PIP) módszert¹⁰⁹ alkalmaztuk a dolgozat tárgyát képező reakciók PES-fejlesztéséhez. Ebben a módszerben a potenciálisenergia-felület rotációra és translációra való invarianciáját a Morse-típusú változók biztosítják:

$$y_{ij} = e^{-r_{ij}/a}, \quad (3.28)$$

ahol r_{ij} az i -edik és j -edik atomok közötti távolságot jelöli, a pedig az 1,5 – 3,0 bohr tartományba eső paraméter. A Morse-változó exponenciális alakja biztosítja a helyes aszimptotikus viselkedést és felhasználásukkal a PES függvény az alábbi alakban írható fel:

$$V = \sum_{\mathbf{n}=\mathbf{0}}^{\mathbf{N}} C_{\mathbf{n}} S(y_{12}^{n_{12}} y_{13}^{n_{13}} y_{14}^{n_{14}} \dots y_{K-1K}^{n_{K-1K}}), \quad \mathbf{n} = (n_{12}, n_{13}, \dots, n_{K-1K}) \quad (3.29)$$

ahol $C_{\mathbf{n}}$ a koefficienseket jelöli, melyek az *ab initio* pontok súlyozott lineáris legkisebb négyzetes illesztésével határozhatók meg; S a szimmetrizáló operátor, mely a polinom permutációsan azonos részegységeinek (monomok) összegét állítja elő; és $K = N(N - 1)/2$, azaz az összes atom-atom koordináta, ahol N az atomok száma. Az illesztés fokát jelöljük D -vel, mely az alábbi megszorítást jelenti az \mathbf{n} vektor elemeire:

$$\sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N n_{ij} \leq D. \quad (3.30)$$

A hatékony implementálás érdekében a PES függvényeket az alábbi kifejezéssel reprezentáljuk:

$$V(\mathbf{y}) = \sum_{n=0}^N h_n [p(\mathbf{y})] q_n(\mathbf{y}), \quad (3.31)$$

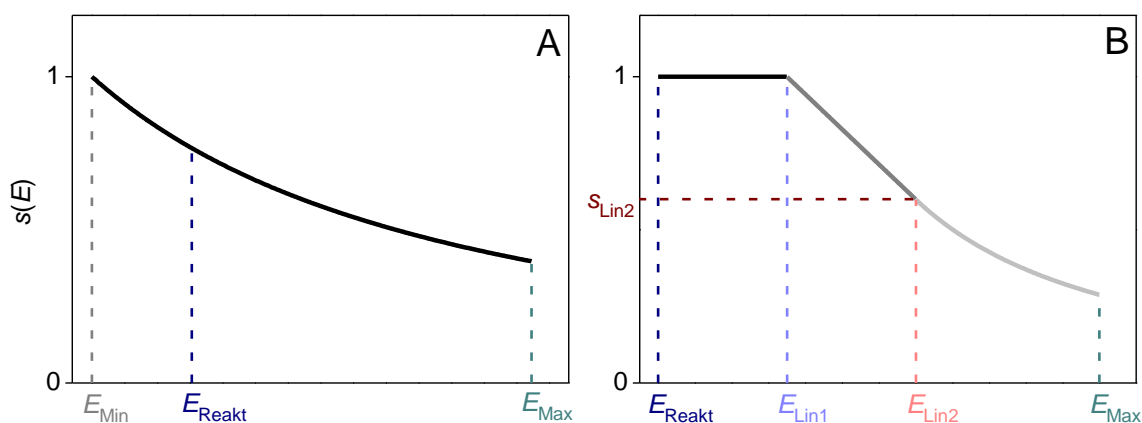
ahol h_n a $p(\mathbf{y})$ elsődleges invariáns polinomok polinomja és $q_n(\mathbf{y})$ a másodlagos invariáns polinomokat jelöli. A meghatározandó koefficiensek száma attól függ, hogy a vizsgált rendszer hány atomból áll, ezen atomoknak milyen a permutációs szimmetriája (milyen molekulatípusú) és mekkora az illesztés foka. A dolgozatban vizsgált Cl/F + CH₃NH₂ reakciók egyaránt az A₅B₁C₁D₁ molekulatípusba tartoznak.

Annak érdekében, hogy a kémiai szempontból fontosabb, alacsony energiájú régiók nagyobb súlyt kapjanak az illesztés során, mint az illesztési készlet magasabb energiájú szerkezetei, megfelelő súlyfüggvény alkalmazható. Munkánk során az alábbi két függvényt (2. ábra) használtuk:

$$s(E) = \frac{E_0}{E+E_0} \cdot \frac{E_1}{E+E_1} \quad (3.32)$$

$$s(E) = \begin{cases} 1, & \text{ha } E \leq E_{\text{Lin1}} \\ 1 + m \cdot (E - E_{\text{Lin1}}), & \text{ha } E_{\text{Lin1}} < E \leq E_{\text{Lin2}} \\ s_{\text{Lin2}} \cdot \frac{E_0}{E+E_0-E_{\text{Lin2}}} \cdot \frac{E_1}{E+E_1-E_{\text{Lin2}}}, & \text{ha } E > E_{\text{Lin2}} \end{cases} \quad (3.33)$$

ahol E a geometria globális minimumra (3.32) és reaktánsokra (3.33) relatív potenciális energiája, E_0 , E_1 , E_{Lin1} és E_{Lin2} energia paraméterek, s_{Lin2} súly paraméter és $m = (s_{\text{Lin2}} - 1) / (E_{\text{Lin2}} - E_{\text{Lin1}})$ a meredekség.



2. ábra. Az illesztésekhez használt súlyok a globális minimumra (E_{Min}) A) és a reaktánsokra (E_{Reakt}) B) relatív energia függvényében. E_{Lin1} és E_{Lin2} a B) függvény monoton csökkenő lineáris szakaszának kezdő- és végpontjához tartozó relatív energiaértékek, s_{Lin2} az E_{Lin2} relatív energiához tartozó súly és E_{Max} az illesztési készlet legmagasabb relatív energiája.

3.3. Kvázi-klasszikus trajektória módszer

3.3.1. Kezdeti feltételek

A kvázi-klasszikus trajektória (QCT) módszerben a reaktánsokhoz kvantumállapotot rendelünk úgy, hogy a klasszikus rendszer belső energiáját úgy választjuk meg, hogy az megegyezzen egy rezgési-forgási kvantumállapot energiájával. A kezdeti kvázi-klasszikus

rezgési állapot a normál-mód mintavételezéssel¹¹⁰ adható meg. A normál koordináták és a hozzájuk tartozó impulzusok egy N -atomos nemlineáris reaktáns esetén megadhatók az alábbi kifejezésekkel:

$$Q_k = \frac{\sqrt{2E_k}}{\omega_k} \cos(2\pi R_k) \quad P_k = \sqrt{2E_k} \sin(2\pi R_k) \quad k = 1, 2, \dots, 3N - 6, \quad (3.34)$$

ahol R_k egy 0 és 1 közötti random szám, ω_k a k -edik normál-mód harmonikus frekvenciája és E_k a módusokhoz tartozó rezgési energia:

$$E_k = \omega_k \left(n_k + \frac{1}{2} \right), \quad (3.35)$$

ahol n_k a rezgési kvantumszám. Az egyes módusok klasszikus harmonikus rezgési energiája pedig az alábbi képlettel számítható:

$$E_k = \frac{P_k^2}{2} + \frac{\omega_k^2 Q_k^2}{2}. \quad (3.36)$$

Végül a $\mathbf{Q} = (Q_1, Q_2, \dots, Q_{3N-6})$ és $\mathbf{P} = (P_1, P_2, \dots, P_{3N-6})$ vektorok megadása után, azokat a megfelelő Descartes koordinátákba (\mathbf{q}) és impulzusokba (\mathbf{p}) transzformáljuk:

$$\mathbf{q} = \mathbf{q}_e + \mathbf{M}^{-1/2} \mathbf{I} \mathbf{Q} \quad \text{és} \quad \mathbf{p} = \mathbf{M}^{1/2} \mathbf{I} \mathbf{P}, \quad (3.37)$$

ahol \mathbf{q}_e az egyensúlyi Descartes koordinátákat tartalmazó vektor, \mathbf{M} diagonális tömeg mátrix és \mathbf{I} a transzformációs mátrix, mely a normál-mód sajátvektorokat tartalmazza.

A különböző orientációjú ütközéseket a reaktánsok véletlenszerű elforgatásával lehet szimulálni. Ehhez a poliatomos reaktáns(ok) Descartes koordinátáit az Euler (\mathbf{R}) forgatási mátrixszal transzformáljuk:

$$\mathbf{q} = \mathbf{R}(\theta, \phi, \psi) \mathbf{q} \quad \text{és} \quad \mathbf{v} = \mathbf{R}(\theta, \phi, \psi) \mathbf{v}, \quad (3.38)$$

ahol az R_1, R_2 és R_3 $[0, 1]$ intervallumba eső random számokkal megadott véletlenszerű Euler szögek:

$$\cos \theta = 2R_1 - 1 \quad \phi = 2\pi R_2 \quad \psi = 2\pi R_3. \quad (3.39)$$

Amennyiben egy atom (A) és egy poliatom (B) reakcióját szimuláljuk, akkor a B molekula forgatása és tömegközéppontjának (TKP) origóba helyezése után, az A atom Descartes koordinátái megadhatók az alábbiak szerint:

$$x = \sqrt{s^2 - b^2}, \quad y = b, \quad z = 0, \quad (3.40)$$

ahol s a reaktánsok TKP-jainak kezdeti távolsága és b az ütközési paraméter (lásd 3. ábra).

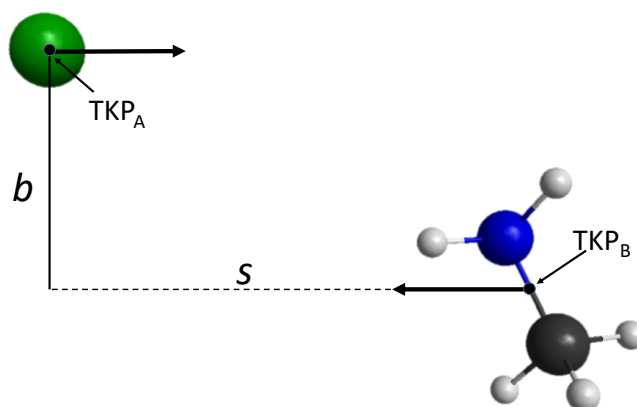
Az ütközések szimulációjához a reaktánsok relatív sebességét megadhatjuk az x tengely mentén a következők szerint:

$$v_{\text{rel}} = \sqrt{[2E_{\text{ütk}}(m_A + m_B)/(m_A m_B)]}, \quad (3.41)$$

ahol $E_{\text{ütk}}$ az ütközési energia, m_A az A és m_B a B reaktáns tömege, továbbá a rendszer teljes impulzusa nulla. Végül a sebességvektorok az egyes atomokra meghatározhatók az alábbiak szerint:

$$v_A = (m_B/(m_A + m_B)v_{\text{rel}}, 0, 0) \quad (3.42)$$

$$v_B = (-m_A/(m_A + m_B)v_{\text{rel}}, 0, 0) \quad (3.43)$$



3. ábra A szimulációk kezdetén beállított reaktáns-elrendeződést definiáló jelölések szemléltetése: b az ütközési paraméter és s a reaktánsok tömegközéppontjainak (TKP) távolsága.

3.3.2. Trajektóriák időfejlődése

A reakciószimulációkhoz a klasszikus mechanikát alkalmazzuk, hiszen az atommagok mozgásának valós kvantummechanikai leírásánál sokkal gyorsabb, így a poliatomos (több, mint 2 atom) rendszerek dinamikája is tanulmányozhatóvá válik. A newtoni mechanikában a mozgás leírására négy axióma szerepel, melyek közül a matematikai modellek felépítése szempontjából a második a legfontosabb, amely alapján felírható az alábbi másodrendű differenciálegyenlet:

$$m\mathbf{a} = m\ddot{\mathbf{x}} = \mathbf{F}(\mathbf{x}), \quad (3.44)$$

ahol m a tömeg, \mathbf{a} a gyorsulás vektor, \mathbf{x} a koordináta vektor és $\ddot{\mathbf{x}}$ ennek idő szerinti második deriváltja, valamint \mathbf{F} az erő vektor. Ennek az általánosított formája, az Euler-Lagrange egyenlet biztosítja, hogy bonyolultabb rendszerekre is lehessen számításokat végezni:

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial L(\mathbf{q}, \mathbf{p})}{\partial \dot{\mathbf{q}}} = \frac{\partial L(\mathbf{q}, \mathbf{p})}{\partial \mathbf{q}}, \quad (3.45)$$

ahol \mathbf{q} az általánosított koordináta, \mathbf{p} az impulzus és $L(\mathbf{q}, \mathbf{p})$ a kinetikus és a potenciális energia különbsége. Végül a klasszikus rendszerek mozgása egy harmadik formalizmussal is leírható, mely a rendszer teljes energiáját a kinetikus és potenciális energiák összegeként reprezentálja és a fázistér fogalmát használja a fizikai rendszerek mozgásának leírására. Ez a Hamilton-mechanika, ahol lényegében a sebesség koordinátákat impulzuskoordinátákra cseréljük és így jutunk a Hamilton mozgásegyenletekhez:

$$\frac{d\mathbf{q}}{dt} = \frac{\partial H(\mathbf{q}, \mathbf{p})}{\partial \mathbf{p}} \quad \frac{d\mathbf{p}}{dt} = -\frac{\partial H(\mathbf{q}, \mathbf{p})}{\partial \mathbf{q}}. \quad (3.46)$$

Ezen mozgásegyenletek numerikus megoldására (integrálására) a Verlet algoritmus alkalmazható, melynek előnye, hogy időben megfordítható (reverzibilis), így biztosítja az energiamegmaradást a rendszer változásának követése során. Hátránya azonban, hogy hárompontos rekurzió, azaz két előző lépést használ, így nem indítható egy kezdeti feltételből. Erre ad megoldást az ún. velocity Verlet algoritmus,^{111,112} mely az alábbi lépésekkel foglalható össze:

1. Az \mathbf{x}_0 és \mathbf{v}_0 kezdeti koordináták és sebességek (impulzusok) megadása, valamint Δt időlépés megválasztása.
2. Az erő $\mathbf{F} = -\nabla V(\mathbf{x}(t))$ kiszámítása az n -edik időlépésben.
3. Atomok mozgatása az $\mathbf{x}(t + \Delta t) = \mathbf{x}(t) + \mathbf{v}(t)\Delta t + \frac{\mathbf{F}(t)}{2m}\Delta t^2$ egyenlet szerint.
4. Az erő kiszámítása az $n + 1$ -edik időlépésben.
5. Sebességek számítása a $\mathbf{v}(t + \Delta t) = \mathbf{v}(t) + \frac{\mathbf{F}(t) + \mathbf{F}(t + \Delta t)}{2m}\Delta t$ egyenlet szerint.
6. Az idő léptetése: $t = t + \Delta t$.
7. Ismétlés a 2. lépéstől, amíg szükséges.

A módszer pontossága az időlépés lehető legkisebb megválasztásával növelhető, azonban ez a számítási igényeket megnöveli. A dolgozatban szereplő szimulációkhoz választott időlépés 0.0726 fs, ami 3 atomi időegységnek felel meg.

3.3.3. A szimulációk eredményeinek kiértékelése

A kvázi-klasszikus trajektória számítások eredményül adják – többek között – az atomok Descartes koordinátáit és sebességeit a trajektóriák mentén. Ezáltal lehetővé válik a mechanizmusok vizsgálata lépésről lépésre. A trajektóriák végső pontjaiban kapott eredmények alapos geometriai vizsgálatával meghatározható, hogy mely ütközések voltak reaktívak és ezek melyik reakciócsatornához tartoznak. Ezen felül további hasznos jellemzők számolhatók, úgymint a reaktánsok kezdeti támadási- és a termékek szórásiszög-eloszlásai, vagy a termékek translációs, belső, rezgési, és forgási energiaeloszlásai.

A termékelemzés során érdemes először az egyes csatornák reakcióvalószínűségét és az integrális hatáskeresztmetszetet (σ) meghatározni, hiszen a további, fent említett jellemzőket csak kielégítő reaktivitás esetén érdemes megvizsgálni. Az előbbi egyszerűen számolható:

$$P(b, E_{\text{ütk}}) = \frac{N_r(b, E_{\text{ütk}})}{N_{\text{össz}}(b, E_{\text{ütk}})}, \quad (3.47)$$

ahol $N_{\text{össz}}$ az adott ütközési paraméter (b) és energia ($E_{\text{ütk}}$) mellett futtatott összes trajektória és N_r ezek közül a reaktív trajektóriák száma. A σ -t a 3.47-es egyenlet b -szerinti integráljával kapjuk:

$$\sigma(E_{\text{ütk}}) = \int_0^{b_{\text{max}}} 2\pi b P(b, E_{\text{ütk}}) db, \quad (3.48)$$

ahol b_{max} az az ütközési paraméter, ahol a reakcióvalószínűség nullára csökken. A gyakorlatban ezt az integrálást a numerikus trapézformulával oldjuk meg, hiszen a trajektóriákat egyenlő lépésközű b értékeknél (pl. 0,5 bohr) futtatjuk a $[0, b_{\text{max}}]$ intervallumon belül.

A reakcióhoz vezető ütközések során a többatomos reaktáns orientációjáról a kezdeti támadásiszög-eloszlás ad bővebb információt. Amennyiben több reakcióút esetén is kiszámítjuk a reaktánsok ütközésének szögét, úgy az is megállapítható, hogy melyik mechanizmus melyik támadási irányt preferálja. Ehhez először a reaktáns(ok)

tömegközépponti sebességvektorát (\mathbf{V}_{TKP}) kell meghatározni $t = 0$ időpontbeli $\mathbf{V}_{i,0}$ sebességvektorai alapján:

$$\mathbf{V}_{\text{TKP}} = \frac{\sum_{i=1}^N m_i \mathbf{V}_{i,0}}{\sum_{i=1}^N m_i} \quad (3.49)$$

ahol N az atomok száma és m_i az i -edik atom tömege. A támadási szög (α) definiálásához ezen felül a molekulán belül ki kell jelölni egy kötésnek megfelelő vektort (\mathbf{R}_{XY}), majd α az

$$\alpha = \cos^{-1} \left(\frac{\mathbf{R}_{XY} \cdot \mathbf{V}_{\text{TKP}}}{|\mathbf{R}_{XY}| \cdot |\mathbf{V}_{\text{TKP}}|} \right) \quad (3.50)$$

kifejezés alapján számítható. Természetesen, ha az egyik reaktáns egy atom, akkor egy támadási szög számítható és ha két poliatomos reaktáns vesz részt a reakcióban, akkor ezekre külön-külön meghatározható.

A reakciómechanizmus jellegéről adhat információt a szórási szögeloszlás, amit a reaktánsok és a termékek tömegközépponti sebességvektorai által közbezárt szöggel lehet megadni:

$$\theta = \cos^{-1} \left(\frac{\mathbf{V}_r \cdot \mathbf{V}_t}{|\mathbf{V}_r| \cdot |\mathbf{V}_t|} \right), \quad (3.51)$$

ahol \mathbf{V}_r és \mathbf{V}_t rendre a reaktánsok és a termékek tömegközépponti sebességvektorainak különbsége. Az a tömegközépponti sebességvektorok a 3.49. egyenlet alapján számolhatók, ahol a termékek esetén a trajektória utolsó lépésében kapott \mathbf{V}_i sebességvektorok alkalmazandók (reaktánsoknál $\mathbf{V}_{i,0}$).

A dinamikai szimulációkból kiszámolható továbbá a reaktív ütközések során képződő termékek relatív translációs energiája:

$$E_{\text{trans}} = \frac{1}{2} \mu |\mathbf{v}_t|^2, \quad (3.52)$$

ahol μ a termékek redukált tömege. Ezen túl megadható minden termék belső (E_{int}), rezgési (E_{vib}) és forgási (E_{rot}) energiája, melyek értéke egy atomból álló termék esetén zérus. A többatomos termékek belső energiáját a kinetikus és a potenciális energiáinak összege adja:

$$E_{\text{int}} = E_{\text{kin}} + E_{\text{pot}}. \quad (3.53)$$

A kinetikus energiát a terméket alkotó atomok kinetikus energiájának összege adja a tömegközépponti rendszerben. Ehhez az atomok sebességvektorát a termék TKP-jához viszonyítva kell megadni:

$$\mathbf{v}_i = \mathbf{V}_i - \mathbf{V}_{\text{TKP}} \quad (3.54)$$

és így:

$$E_{\text{kin}} = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m_i |\mathbf{v}_i|^2, \quad (3.55)$$

ahol N az adott termék atomszáma. A potenciális energiát az analitikus potenciálisenergiafelület alapján határozzuk meg úgy, hogy képezzük a termék végső konfigurációjában meghatározott energia és a termékek egyensúlyi szerkezetéhez tartozó energia különbségét.

A termékek belső energiája a 3.53-as felbontás mellett, másik két energia tagra is bontható, a rezgési és forgási energiákra:

$$E_{\text{int}} = E_{\text{vib}} + E_{\text{rot}}, \quad (3.56)$$

ahol a forgási energia az impulzusmomentum (\mathbf{j}) és a szögsebesség ($\boldsymbol{\omega}$) segítségével kifejezhető:

$$E_{\text{rot}} = \frac{1}{2} \boldsymbol{\omega}^T \mathbf{j}. \quad (3.57)$$

Az impulzusmomentum a tömegközépponti rendszerben az alábbiak szerint adható meg:

$$\mathbf{j} = \sum_{i=1}^N \mathbf{r}_i \times m_i \mathbf{v}_i, \quad (3.58)$$

ahol \mathbf{r}_i a termék TKP-jához viszonyított helykoordináta vektor:

$$\mathbf{r}_i = \mathbf{R}_i - \mathbf{R}_{\text{TKP}}. \quad (3.59)$$

A szögsebesség pedig felírható az alábbi formában:

$$\boldsymbol{\omega} = \mathbf{I}^{-1} \cdot \mathbf{j}, \quad (3.60)$$

ahol \mathbf{I} a tehetetlenségi nyomaték tenzor inverze és \mathbf{I} megadható az \mathbf{r}_i skaláris és vektoriális szorzataival:

$$\mathbf{I} = \sum_{i=1}^N m_i [(\mathbf{r}_i \cdot \mathbf{r}_i) \boldsymbol{\delta} - \mathbf{r}_i \times \mathbf{r}_i], \quad (3.61)$$

ahol $\boldsymbol{\delta}$ a 3×3 -as egységmátrix.

Ha ismerjük a molekula \mathbf{j} impulzusmomentumát (3.58), akkor a J forgási kvantumszámot is meg lehet határozni az alábbi három kifejezés valamelyikével:

$$\mathbf{j}^2 = J(J + 1) \rightarrow \text{nint} \left(-\frac{1}{2} \sqrt{\mathbf{j}^2 + \frac{1}{4}} \right), \quad (3.62)$$

$$\mathbf{j}^2 = \left(J + \frac{1}{2} \right)^2 \rightarrow J = \text{nint} \left(j - \frac{1}{2} \right), \quad (3.63)$$

$$\mathbf{j}^2 = J^2 \rightarrow J = \text{nint}(j), \quad (3.64)$$

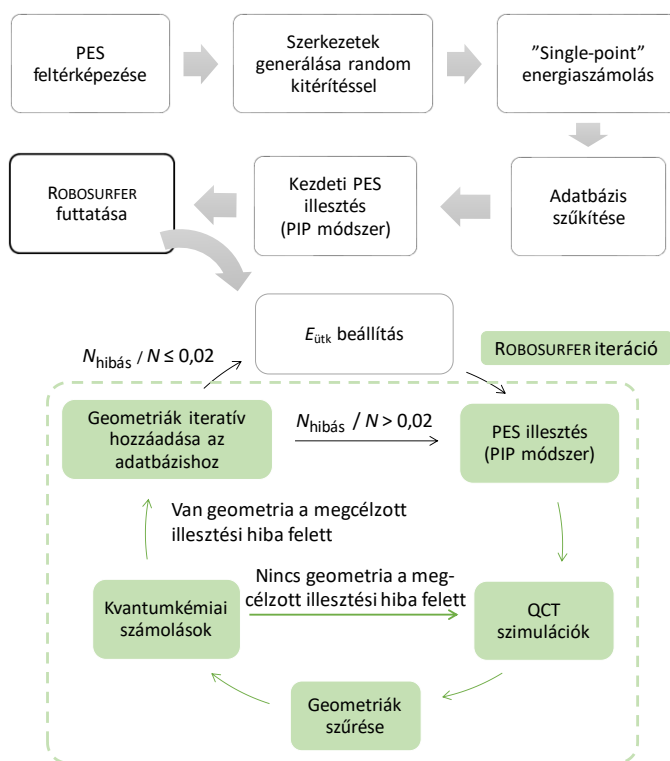
ahol nint a legközelebbi egész számra való kerekítést jelöli. A 3.62. egyenlet a \hat{J}^2 operátor sajátértékeinek kvantummechanikai kifejezése, a 3.63. a J szemiklasszikus közelítése, míg a 3.64. tisztán klasszikus közelítés. Amennyiben csak kevés J állapot kerül betöltésre (pl. $J = 0-8$), akkor e három kifejezéssel kapott eloszlások között jelentős eltérés adódhat (lásd 31. referencia).

3.4. Automatikus potenciálisenergia-felület fejlesztése

Egy pontos, teljes dimenziós potenciálisenergia-felület fejlesztésének egyik kulcsfontosságú alappillére az illesztendő adatbázisban szereplő *ab initio* energiapontok megválasztása. Ennek hatékony és automatizált kivitelezésére alkalmas a kutatócsoportunkban fejlesztett ROBOSURFER programcsomag.¹⁰⁸ Ezzel a szoftverrel valójában egy már meglévő, de még pontatlan PES javítását lehet elvégezni. Ennek a kezdetleges analitikus függvénynek az előállítására az alábbi lépésekből álló stratégia alkalmazható, amit a dolgozat tárgyát képező rendszerek esetén is végrehajtottunk:

1. A PES stacionárius pontjainak nagy pontosságú feltérképezése (lásd 3.2.1. fejezet).
2. Az 1. pontban kapott, legpontosabb módszerrel optimált szerkezetek Descartes koordinátáinak random kitérítésével több száz szerkezet generálása. (A több fragmensből álló reaktánsok és termékek esetén az összetartozó szerkezetek elhelyezése egymás körül, egy megadott tartományon belül, pl. 2 – 10 Å.)
3. Az illesztéshez szükséges adatbázis felépítése a 2. pontban generált szerkezetek potenciális energiájának meghatározásával a PES fejlesztéshez kiválasztott elméleti szinten.
4. Az adatbázis küszöbérték feletti energiapontjainak eldobása, a kémiai irreleváns, azaz a magas energiájú szerkezetek kiszűrése.
5. A 4. pontban kapott pontkészlet illesztése (lásd 3.2.2. fejezet).

A ROBOSURFER a fenti lépések elvégzésével kapott kezdetleges PES illesztési készletének iteratív bővítése mellett történő pontosítására alkalmazható. A teljes folyamat szemléltetése a 4. ábrán látható. Mivel az új geometriák – melyekkel az adatbázis feltehetően kiegészítésre kerül – kvázi-klasszikus dinamikai szimulációkból kerülnek ki, így a fejlesztés során mindig ki kell választani ehhez az ütközési energia értékét. Minden ciklus első lépése az aktuális PES illesztése, majd ennek felhasználásával a QCT szimulációkkal új szerkezetek generálása következik. Ezek közül azoknak az illesztési készlettől eltérő szerkezeteknek az energiái kerülnek meghatározásra kvantumkémiai számítással, melyeknél az illesztési hiba feltehetően a legnagyobb. Végül a jelentős illesztési hibával rendelkező új geometriákkal bővül az illesztési készlet. Amennyiben az adott ütközési energián a hibás trajektóriák száma (melyek olyan termékekhez vezetnek, amik az adott energián nem képződhetnek) egy adott küszöbérték alá csökken (pl. $\leq 2\%$), akkor a következő kiválasztott $E_{\text{ütk}}$ -n folytatódik a fejlesztés, különben egy új iteráció kezdődik. Megjegyzendő, hogy a HOLEBUSTER módosított optimalizáló alprogrammal is lehet új geometriákat keresni egy iteráción belül, azonban jelen dolgozatban ez nem került felhasználásra. A ROBOSURFER működésének részletesebb leírása a 108. referenciában olvasható.



4. ábra. A potenciálisenergia-felület fejlesztés folyamatábrája. Forrás: 138. referencia (átdolgozás).

4. Motiváció

Jelen doktori munka fő célja a 2. fejezetben kifejtett reakciókra vonatkozó kutatási vonal bővítése a Cl/F + CH₃NH₂ rendszerek részletes elméleti tanulmányozásával. Mivel ezekre a reakciókra az irodalomban csak a hidrogén-absztrakciókra kiterjedő kísérleti és elméleti munkák találhatók, így terveink között szerepel az összes lehetséges reakcióút felderítése. Ennek köszönhetően új, részletgazdag betekintést kívánunk nyújtani a klór-/fluoratom és a metilamin között lejátszódó reakciók mechanizmusába. A stacionárius pontok relatív energiáinak kémiai pontosságon belüli meghatározásához, a technikailag elérhető legmagasabb elméleti szint alkalmazására törekszünk, figyelembe véve a korrelációs módszerek kiegészítéséül szolgáló energiakorrekciókat is. Ezenfelül a potenciálisenergia-felületek feltérképezésével kapott adatok szükségesek a teljes dimenziós, nagy pontosságú PES-ek fejlesztéséhez. E folyamat során számos akadályba ütközhetünk, például elektronszerkezeti vagy konvergencia problémák léphetnek fel, illetve az illesztési készlet vagy az illesztési módszer megválasztása is nehézséget jelenthet. A kutatómunka során olyan módszertani megközelítések alkalmazására törekszünk, melyek megoldást nyújtanak az említett problémákra, és lehetővé teszik megfelelő minőségű felületek fejlesztését, amelyek a tervezett reakciódinamikai vizsgálatok alapjául szolgálnak.

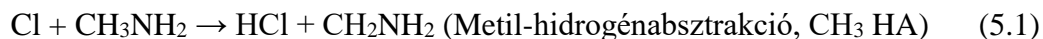
Az irodalomban fellelhető korábbi, statisztikusan nem túl kielégítő, néhány trajektória elemzésén alapuló, alacsony elméleti szinten végrehajtott direkt dinamikai szimulációk után célunk, hogy nagy pontosságú, teljes dimenziós, analitikus PES-alapú reakciódinamikai vizsgálatot hajtsunk végre a Cl/F + CH₃NH₂ reakciókra. A kvázi-klasszikus trajektória módszer alkalmazásával már megfelelő számú trajektória elemzésével kívánjuk meghatározni az egyes reakciócsatornák végbemenetelének valószínűségét, a reakciókat eredményező ütközések kezdeti reaktáns-elrendeződését, a végbemenő mechanizmusokat, valamint a termékek energiaeloszlását. További célunk, hogy a nagy pontosságú eredményeinket közvetlen összehasonlítsuk korábbi kísérleti mérésekből származó adatokkal.

5. A klóratom és a metilamin reakciójának elméleti vizsgálata

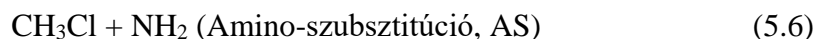
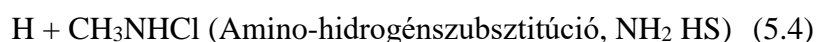
5.1. A potenciálisenergia-felület feltérképezése

5.1.1. Számítási módszerek

A klóratom és a metilamin reakciójának absztrakciós:



és szubsztitúciós:



mechanizmusait leíró potenciálisenergia-felület feltérképezését¹¹³ a 3.2.1. fejezetben bemutatott stratégia alapján végeztük. A reakciócsatornákhöz tartozó fontosabb stacionárius pontok meghatározásához a kiindulási szerkezetek felépítését a kémiai intuíció és korábbi munkák^{39,44,114–117} segítették. Ezek felhasználásával a reaktánsok, termékek, átmeneti állapotok (*transition state*, TS) és minimum komplexek (MIN) kezdeti geometriaoptimalizálását, valamint a harmonikus rezgési frekvenciák számítását a megszorításos, nyílthéjú, másodrendű Møller-Plesset perturbációs (RMP2) módszerrel¹¹⁸ és a korreláció-konzisztens aug-cc-pVDZ bázissal¹⁰⁴ végeztük. A frekvenciaszámítás elengedhetetlen volt a stacionárius pont jellegének meghatározásához. Az így beazonosított szerkezetek pontosítása érdekében további optimalizációs lépések következtek, melyhez a megszorításos, nyílthéjú Hartree–Fock (ROHF) alapú megszorítás nélküli (*unrestricted*), explicit-korrelált csatolt-klaszter módszert alkalmaztuk egyszeres, kétszeres és perturbatív háromszoros gerjesztésekkel [UCCSD(T)-F12b].¹¹⁹ Bázisnak először az aug-cc-pVDZ készletet (CC/DZ) választottuk, majd az így kapott geometriákon végeztük az UCCSD(T)-F12b/aug-cc-pVTZ (CC/TZ) számításokat. Ezekben az esetekben is megvizsgáltuk az optimált szerkezetekhez tartozó harmonikus frekvenciákat. Tekintve, hogy a nagyobb aug-cc-pVQZ bázis használata mellett elvégzett UCCSD(T)-F12b számítások (CC/QZ) költsége nagy, így további számításaink előtt ellenőriztük a geometria hatását a relatív energiákra. Ehhez a reaktánsok és a termékek esetén geometriaoptimalizálást hajtottunk végre CC/TZ és CC/QZ eléleti szinteken. Ezt követően, az ezekhez tartozó relatív energiákat összevetettük,

mely során 0,001 kcal mol⁻¹-on belüli egyezést kaptunk. Ezek alapján megállapítottuk, hogy a geometria hatása az energiára egyértelműen elhanyagolható, a numerikus zajszint környékére tehető. Ennek következtében a CC/QZ energiaszámításokat geometriaoptimalás elhanyagolásával, a CC/TZ szerkezeteken végeztük (*single-point*).

A kémiai pontosság eléréséhez a fent említett teljes-bázis megközelítés érdekében végrehajtott energiaszámítás mellett az alábbi energia-hozzájárulásokat is figyelembe vettük (lásd 3.1.4. fejezet) a legpontosabb UCCSD(T)-F12b/aug-cc-pVTZ geometriákon végzett energiaszámításokkal:

1. Poszt-CCSD(T) elektronkorrelációk, melyek az UHF referencia mellett a CCSD(T),¹²⁰ CCSDT¹²¹ és CCSDT(Q)¹²² módszerek és a cc-pVDZ báziskészlet használatával, az alábbiak szerint kerültek meghatározásra:

$$\delta[T] = \Delta E(\text{CCSDT/cc-pVDZ}) - \Delta E(\text{CCSD(T)/cc-pVDZ}) \quad (5.7)$$

$$\delta[(Q)] = \Delta E(\text{CCSDT(Q)/cc-pVDZ}) - \Delta E(\text{CCSDT/cc-pVDZ}). \quad (5.8)$$

2. Törzselektron-korreláció, ami a fagyasztott törzs (FC) és a vegyértékhéj alatti héjon lévő elektronok korrelációját is tartalmazó (AE) számítások cc-pCVTZ-F12 bázisokkal¹²³ kapott eredményeinek különbsége:

$$\Delta_{\text{törzs}} = \Delta E(\text{AE-UCCSD(T)-F12b/cc-pCVTZ-F12}) - \Delta E(\text{FC-UCCSD(T)-F12b/cc-pCVTZ-F12}). \quad (5.9)$$

3. Skaláris relativisztikus effektus, amit az AE-UCCSD(T)/aug-cc-pwCVTZ-DK^{120,124} elméleti szinten számított másodrendű Douglas–Kroll (DK) relativisztikus energiák¹⁰⁷ meghatározása után, az alábbi kifejezés szerint vettünk figyelembe:

$$\Delta_{\text{rel}} = \Delta E(\text{DK-AE-UCCSD(T)/aug-cc-pwCVTZ-DK}) - \Delta E(\text{AE-UCCSD(T)/aug-cc-pwCVTZ}). \quad (5.10)$$

4. Spin-pálya csatolási effektus, melyhez a kölcsönható állapotok¹²⁵ megközelítés mellett a Davidson-korrigált⁹⁶ AE multi-referencia konfigurációs kölcsönhatás¹²⁶ (MRCI+Q) módszert alkalmaztuk aug-cc-pwCVTZ¹²⁷ bázisfüggvényekkel. Az aktív teret 5 elektronnal és a klóratomhoz tartozó 3 térbeli pályával definiáltuk. A Davidson-korrekción a magasabb rendű gerjesztések hatását becsüli és a 6 × 6 -os SO mátrix diagonális elemeit a korrigált MRCI energiákkal helyettesíti, mely mátrix diagonalizálásával kapjuk az SO sajátállapotokat. A korrekciót az SO alapállapot (SO1) és a nem-SO alapállapot (non-SO1) energiák különbsége adja:

$$\Delta_{SO} = SO_1(\text{MRCI+Q/aug-cc-pwCVTZ}) - \text{non-SO}_1(\text{MRCI+Q/aug-cc-pwCVTZ}). \quad (5.11)$$

Így a klasszikus relatív energiákat – ahol a klasszikus kifejezés a kvantummechanikai zérusponthoz viszonyított energia (ZPE) nélküli statikus magokra vonatkozik – a következők szerint számítottuk:

$$\Delta E_{\text{klasszikus}} = \text{UCCSD(T)-F12b/aug-cc-pVQZ} + \delta[\text{T}] + \delta[\text{(Q)}] + \Delta_{\text{törzs}} + \Delta_{\text{rel}} + \Delta_{\text{SO}}. \quad (5.12)$$

A harmonikus rezgési frekvencia számításokból meghatározott ZPE korrekciót is figyelembe véve jutunk az adiabatikus relatív energia értékekhez:

$$\Delta E_{\text{adiabatikus}} = \text{UCCSD(T)-F12b/aug-cc-pVQZ} + \delta[\text{T}] + \delta[\text{(Q)}] + \Delta_{\text{törzs}} + \Delta_{\text{rel}} + \Delta_{\text{SO}} + \Delta_{\text{ZPE}}. \quad (5.13)$$

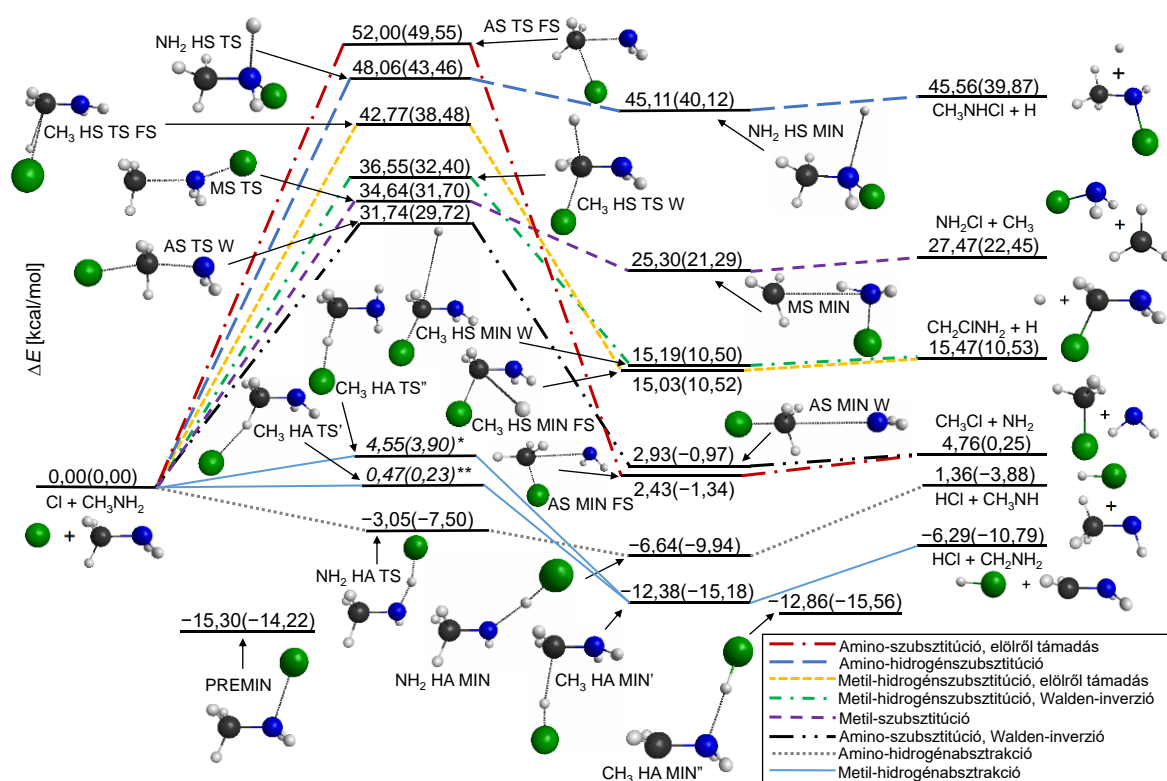
Az MP2, UCCSD(T)-F12b, AE, DK, MRCI és SO eredményeket a MOLPRO programcsomagban¹²⁸ implementált módszerekkel számítottuk. A CCSD(T), CCSDT és a CCSDT(Q) energiákat pedig a MOLPRO -hoz csatolt MRCC programmal^{129,130} határoztuk meg.

5.1.2. Reakcióutak

Az 5.1-5.6-os egyenletekkel definiált reakciócsatornák reaktánsokra relatív klasszikus és adiabatikus energiái és az UCCSD(T)-F12b/aug-cc-pVTZ optimált szerkezetek az 5. ábrán láthatók. A feltérképezés során a metilcsoporton végbemenő hidrogén-szubsztitúció és az amino-szubsztitúció esetében kétféle reakcióutat sikerült beazonosítani. Az egyik esetben a klóratom a távozó csoport felől közelíti a metilamint. Ez az előlről támadásos mechanizmus (*front-side attack*, FS). Amennyiben a szubsztituált atommal, vagy atomcsoporttal ellentétes oldalon lép be a reakcióba a Cl, akkor Walden-inverzióról (W) beszélünk.

A bemeneti csatornában egy $D_e(D_0) = 15,30(14,22)$ kcal mol⁻¹ disszociációs energiával rendelkező CH₃NH₂⋯Cl minimum komplex (*pre-reaction minimum*, PREMIN) található. Ez a szerkezet nagy valószínűséggel fontos szerepet játszik a dinamikában, és főleg alacsony ütközési energiákon a reakciómechanizmusokat az indirekt jelleg felé mozdíthatja. A belső reakciókoordináta számítások (*intrinsic reaction coordinate*, IRC) azt mutatták, hogy a PREMIN az amino-hidrogén-szubsztitúciós útvonal része, azonban mivel a többi reakcióútra

is hatással lehet, így nem kapcsolható egyértelműen ehhez a mechanizmushoz. A potenciálisenergia-felület két legalacsonyabb energiájú reakciója a metil- és az aminoszubsztitúció (röviden CH₃ HA és NH₂ HA). Habár a két reakció közül termodinamikailag a $\Delta E(\Delta H_0) = -6,29(-10,79)$ kcal mol⁻¹ klasszikus(adiabatikus) reakcióhővel rendelkező exoterm CH₃ HA a kedvezőbb, alacsony gátmagassága miatt kinetikai szempontból a gátnélküli klasszikusan endoterm ($\Delta E = 1,36$ kcal mol⁻¹) és adiabatikusan exoterm ($\Delta H_0 = -3,88$ kcal mol⁻¹) NH₂ HA a kedvezőbb.



5. ábra. A Cl + CH₃NH₂ reakció sematikus potenciálisenergia-felülete, az 5.12. és az 5.13. egyenletek alapján meghatározott klasszikus és adiabatus (zárójelben) relatív energiák és az UCCSD(T)-F12b/aug-cc-pVTZ optimált szerkezetek feltüntetésével. A * MP2/aug-cc-pVDZ szinten optimált geometrián meghatározott energiát, míg a ** MP2/cc-pVDZ energiát jelöl.

Forrás: 113. referencia 1. ábra (átdolgozás).

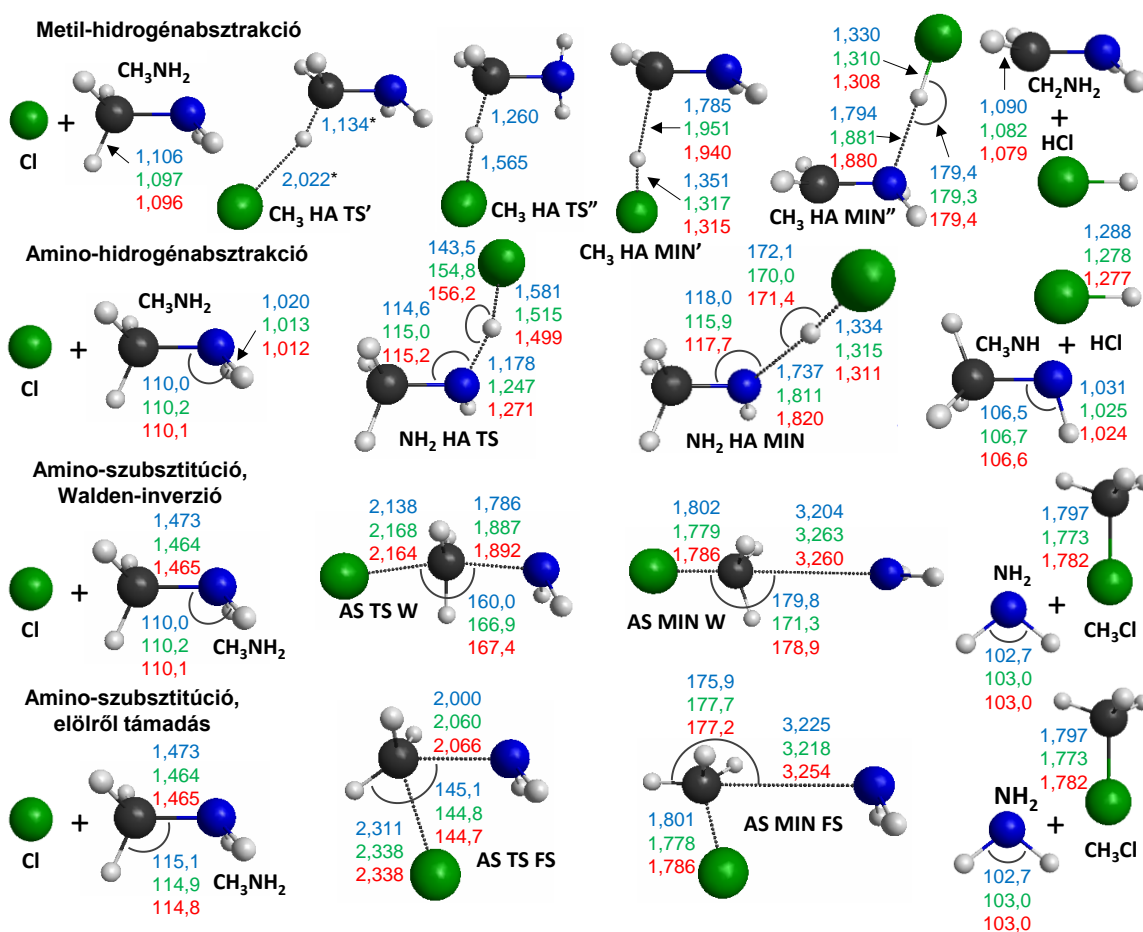
A PES feltérképezése során a metil-hidrogénabsztrakciós csatorna mentén két átmeneti állapothoz (TS) tartozó szerkezetet találtunk, melyeket CH₃ HA TS'-vel és CH₃ HA TS''-vel jelöltünk (6. ábra). A régióban mutatkozó elektronszerkezeti problémák következtében, az előző fejezetben ismertetett számítási folyamat e szerkezetek egyikére sem volt teljes mértékben végrehajtható. A geometriaoptimalás az UCCSD(T)-F12b módszerrel és az aVDZ és aVTZ bázisokkal a CH₃ HA TS' (TS') és a CH₃ HA TS'' (TS'') szerkezeteknél rendre Hartree–Fock (TS') és CCSD (TS'') konvergencia problémákra futott.

Ennek következtében a legpontosabb geometriai paraméterek az előbbire az MP2/cc-pVDZ, míg utóbbira az MP2/aug-cc-pVDZ elméleti szinteken kerültek meghatározásra. Ezeket a szerkezeteket felhasználva a *singe-point* energiákat (lásd 5.1.1. fejezet) csak TS'' esetében tudtuk meghatározni. A TS' szerkezetnél a HF számítások nem konvergáltak, így az energiakorrekciókat nem tudtuk meghatározni. Habár a TS'' szerkezetben a felbomló C–H kötés nagyobb mértékben (0,154 Å) nyúlik meg, mint a TS' esetén (0,028 Å), az imaginárius frekvenciához tartozó normál módus vizualizációja azt mutatta, hogy az nem a C–H kötés nyújtásához tartozik. A kisebb relatív energiával rendelkező TS'-vel jó egyezést mutat a Nicovich és munkatársai által MP2/cc-pVTZ elméleti szinten meghatározott⁴⁴ átmeneti állapot szerkezete, ahol a C–H kötés hossza 1.134 Å-nek adódott. Hasonló optimalizációs problémákba ütköztek egy 2009-es tanulmányban⁴³ a TS'-szerű szerkezet meghatározása során, hiszen a CCSD(T) módszerrel, a 6-31G(d) báziskészlettel kapott nyeregpontot a nagyobb 6-31+G(d,p) és 6-311+G(2df,p) bázisfüggvények használatával már nem tudták azonosítani.

A két hidrogén-absztrakció után, a kissé endoterm ($\Delta E(\Delta H_0) = 4,76(0,25)$ kcal mol⁻¹) Walden-inverziós mechanizmussal lejátszódó amino-szubsztitúciós reakció (AS W) rendelkezik a legalacsonyabb, 31,74(29,72) kcal mol⁻¹-os gátmagassággal. Ezzel szemben, ennek a reakciónak az előlről támadásos útvonalához tartozó átmeneti állapota (AS TS FS) a PES „globális maximuma” 52,00(49,55) kcal mol⁻¹ relatív energiával, ami 20,26(19,83) kcal mol⁻¹-al magasabb a Walden-inverziós TS-nél (AS TS W). A metil-hidrogénszubsztitúció (CH₃ HS) előlről támadásos mechanizmusa is nagyobb energiagáton megy keresztül a Walden-inverzióhoz képest. Mind a két reakcióról elmondható azonban, hogy a W és FS mechanizmusok termékoldali minimum komplexeinek (MIN) relatív energiái közel esnek egymáshoz. Ezzel összefüggésben látható, hogy a felhasadó és kialakuló kötések hossza igen hasonló az AS MIN W/AS MIN FS és a CH₃ HS MIN W/CH₃ HS MIN FS szerkezetekben (6. ábra). A metilcsoport szubsztitúciója (MS) 22,71(22,20) kcal mol⁻¹-al endotermebb reakció, mint az aminocsoport-szubsztitúció. A nyolc reakcióút közül az amino-hidrogénszubsztitúció (NH₂ HS) a legendotermebb $\Delta E(\Delta H_0) = 45,56(39,87)$ kcal mol⁻¹ relatív energiával.

A szubsztitúciós útvonalak esetében a termék szerű MIN komplexek és a termékek közötti relatívenergia-különbség a 0,28–2,32(0,01–1,58) kcal mol⁻¹ energiatartományba esik. A hidrogénabsztrakciós termékkomplexek ettől stabilabbnak bizonyulnak, hiszen a CH₃ HA MIN', CH₃ HA MIN'' és az NH₂ HA MIN disszociációs energiája rendre 6,09(4,39), 6,57(4,77), és 8,00(6,07) kcal mol⁻¹. Ez várható, hiszen a HA MIN szerkezeteket dipólus-

dipólus kölcsönhatás stabilizálja, míg a HS és MS komplexekben rendre dipólus-atom és dipólus-kvadrupólus erők lépnek fel. Ahogy az előzőekben említésre került, a CH₃ HA esetében két minimumot találtunk a kimeneti csatornában. Az 5. és a 6. ábrán látható, hogy a metil-hidrogénabsztrakciós útvonal mentén található CH₃ HA MIN' komplexben a távozó HCl fragmens a C atommal alakít ki hidrogénkötést, míg a valamivel mélyebb CH₃ HA MIN'' esetén a HCl az aminocsoporthoz kapcsolódik. A CH₃ HA MIN'' a potenciálisenergiafelület rezgésileg adiabtikus globális minimuma, míg klasszikusan a 2,44 kcal mol⁻¹-al alacsonyabb energiájú PREMIN a legmélyebb stacionárius pont.

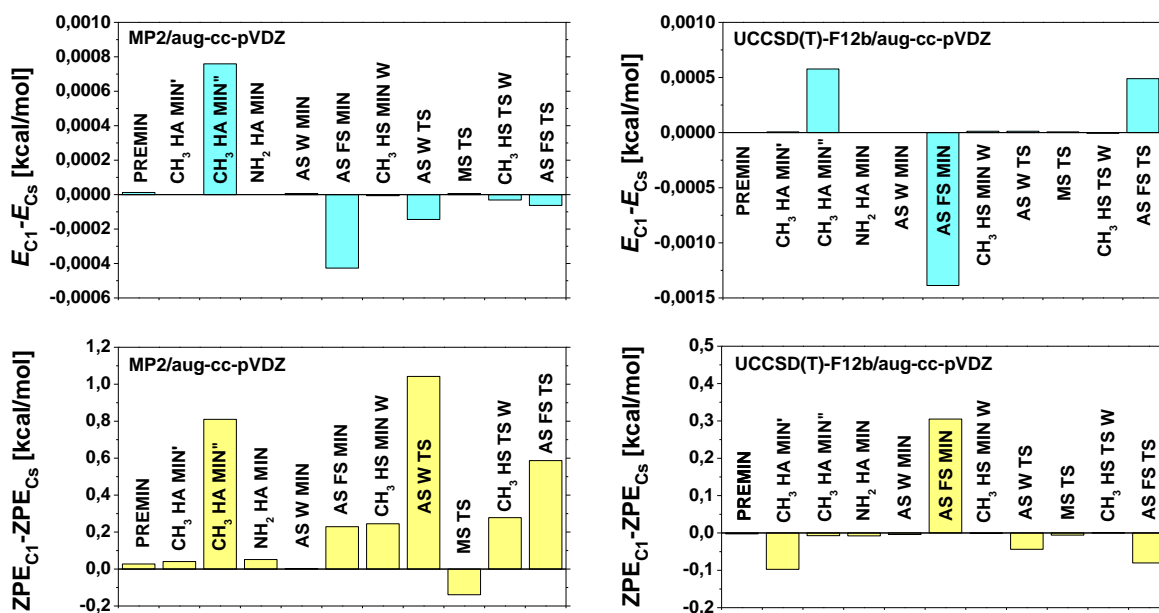


6. ábra. A metil- és az amino-hidrogénabsztrakció (CH₃ HA és NH₂ HA), valamint a Walden-inverziós és az előlről támadásos mechanizmussal végbemenő amino-szubsztitúció (AS W és AS FS) reakciócsatornáikhoz tartozó stacionárius pontok szerkezete a legjellemzőbb távolságok (ångström) és szögek (fok) feltüntetésével. A kék az MP2/aug-cc-pVDZ, a zöld a UCCSD(T)-F12b/aug-cc-pVDZ, a piros pedig a UCCSD(T)-F12b/aug-cc-pVTZ elméleti szinten meghatározott értékeket jelölik és a * MP2/cc-pVDZ kötéshosszt jelöl. Forrás: 113. referencia 2. ábra (részlet, átdolgozás).

A fent említett hat reakciócsatornán kívül megvizsgáltuk az $\text{NH}_3 + \text{CH}_2\text{Cl}$ és az $\text{NHCl} + \text{CH}_4$ termékekhez vezető csatornákat is (lásd Függelék T1. táblázat). Habár az előbbi termodinamikailag kedvezőnek tekinthető a $-3,70(-8,20)$ kcal mol⁻¹-os klasszikus(adiabatikus) reakcióhők következtében, kinetikailag gátolt, mivel a mechanizmus során két kötésehasadás és -kialakulás valósul meg. Ebben a termékcsatornában egy C_s szimmetriával rendelkező $\text{CH}_2\text{Cl}\cdots\text{NH}_3$ komplexet sikerült azonosítani, ahol a CH_2Cl és az NH_3 között $\text{CH}\cdots\text{N}$ hidrogénkötés alakul ki. Ehhez a szerkezethez $3,05(1,91)$ kcal mol⁻¹ $D_e(D_0)$ disszociációs energia és $-7,40(-10,76)$ kcal mol⁻¹ klasszikus(adiabatikus) relatív energia tartozik, mely az UCCSD(T)-F12b/aug-cc-pVTZ elméleti szinten került meghatározásra. Az $\text{NHCl} + \text{CH}_4$ csatorna azonban amellet, hogy kinetikailag szintén gátolt, endoterm jelleget mutat ($\Delta E(\Delta H_0) = 14.24(9.82)$ kcal mol⁻¹).

5.1.3. *Benchmark* szerkezetek és relatív energiák

Az 5.1.2. fejezetben leírtak szerint a stacionárius pontok szerkezetét az MP2 módszer segítségével kerestük, majd az így kapott geometriákat a csatolt klaszter módszerrel optimáltuk a pontosabb eredmények elérése érdekében. Mivel 11 esetben C_s pontcsoport szimmetriához közeli szerkezeteket kaptunk, így összevetettük az ezekhez tartozó C_1 és C_s szimmetriájú magkonfigurációkra meghatározott relatív és zérusponthoz viszonyított energiák különbségeit. Ezt az összehasonlítást MP2/aug-cc-pVDZ és UCCSD(T)-F12b/aug-cc-pVDZ elméleti szinteken hajtottuk végre, melynek eredménye a 7. ábrán látható. A C_s és C_1 relatív energiák közötti különbség gyakorlatilag elhanyagolható, hiszen még az UCCSD(T)-F12b módszerrel is csak $0,0014$ kcal mol⁻¹ a legnagyobb abszolút eltérés, ami jóval a kémiai pontosság (1 kcal mol⁻¹) alatti érték. Az MP2 szintű ZPE értékek közötti eltérések már valamivel jelentősebbek néhány esetben (átlagos abszolút eltérés 0.286 kcal mol⁻¹). A magasabb szintű számítások során azonban az alkalmazott UCCSD(T)-F12b módszerrel ez az átlagos ZPE bizonytalanság 0.0545 kcal mol⁻¹-ra csökken. Mindezeket figyelembe véve tehát a végső számításokat a vizsgált stacionárius pontok esetében a C_s szimmetriájú szerkezeteken végeztük. Ezzel a döntéssel végeredményben a *benchmark* klasszikus relatív energiák pontatlansága nem nő, és az adiabatikus energiákban is csupán 0.1 kcal mol⁻¹ (CH_3 HA MIN', AS W TS és AS FS TS) és 0.3 kcal mol⁻¹ (AS FS MIN) pontatlansággal kell számolni, viszont a számítási igény jelentős mértékben csökkenthető.

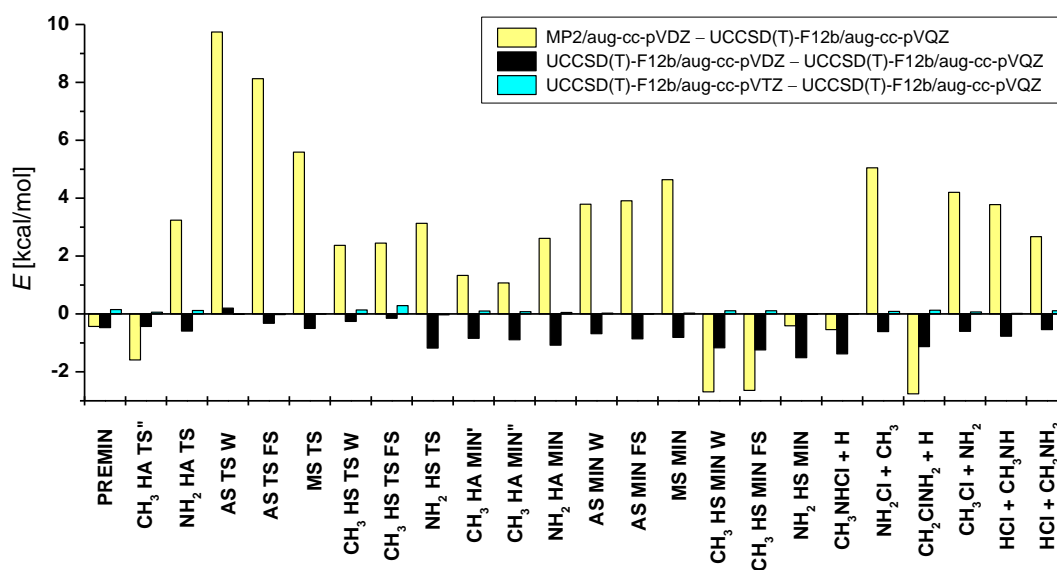


7. ábra. A C_1 és C_s pontcsoport szimmetriával rendelkező, MP2/aug-cc-pVDZ és UCCSD(T)-F12b/aug-cc-pVDZ elméleti szinten optimált stacionárius pontok relatív és zérusponti energiáinak összevetése. Forrás: 113. referencia 3. ábra (átdolgozás).

A stacionárius pontok optimálását az alábbi három elméleti szinten hajtottuk végre: MP2/aug-cc-pVDZ, UCCSD(T)-F12b/aug-cc-pVDZ és UCCSD(T)-F12b/aug-cc-pVTZ. A reakcióutak menti magkonfigurációk legfontosabb szerkezeti paraméterei a 6. ábrán és a Függelék F1. ábráján láthatók. A legtöbb esetben az MP2 és a csatolt klaszter eredmények eltérése az angström század részének nagyságrendjébe esik. Ehhez képest, az aug-cc-pVDZ és aug-cc-pVTZ bázisfüggvények mellett alkalmazott UCCSD(T)-F12b módszerrel optimált kötéshosszak közötti különbség 10^{-3} angström körüli érték. Ez utóbbi mutatja az explicit-korrelált UCCSD(T)-F12b módszer kiváló báziskészlet-konvergenciáját.

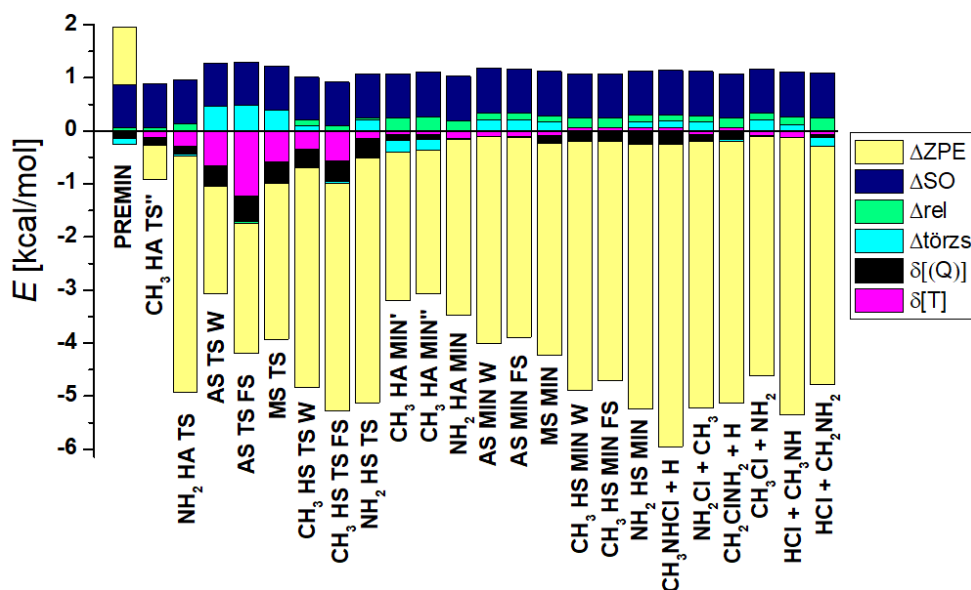
A relatív energiák konvergenciájának és a megfelelő kiegészítő energiakorrekciók nagyságának a grafikus ábrázolása a 8. és a 9. ábrán láthatók, valamint a pontos értékek a Függelék T1. táblázatában található. Az elméleti módszerek összevetéséből megállapítható, hogy a kémiai pontosságon belüli eredmények elérése érdekében szükségeszerű a csatolt-klaszter módszer alkalmazása. Ezt mutatja az, hogy az MP2/aVDZ energiák átlagos eltérése az UCCSD(T)-F12b/aVDZ adatoktól $2,70 \text{ kcal mol}^{-1}$, és a maximális különbség közel 10 kcal mol^{-1} (AS TS W). Ahogy a 8. ábrán látható, az UCCSD(T)-F12b módszer báziskonvergenciája kiemelkedő, ami alátámasztható azzal, hogy a DZ-QZ különbségek átlagos négyzetes eltérése (*root-mean-square deviation*, RMSD) $0,84 \text{ kcal mol}^{-1}$, ami $0,10 \text{ kcal mol}^{-1}$ -ra csökken a TZ-QZ esetben. A $\text{Cl} + \text{CH}_3\text{NH}_2$ reakció

stacionárius pontjainak legpontosabb energiáit azonban az alább bemutatott energiahozzájárulások figyelembe vételével értük el.



8. ábra. A stacionárius pontok relatív energiáinak konvergenciája. Forrás: 113. referencia 4. ábra (átdolgozás).

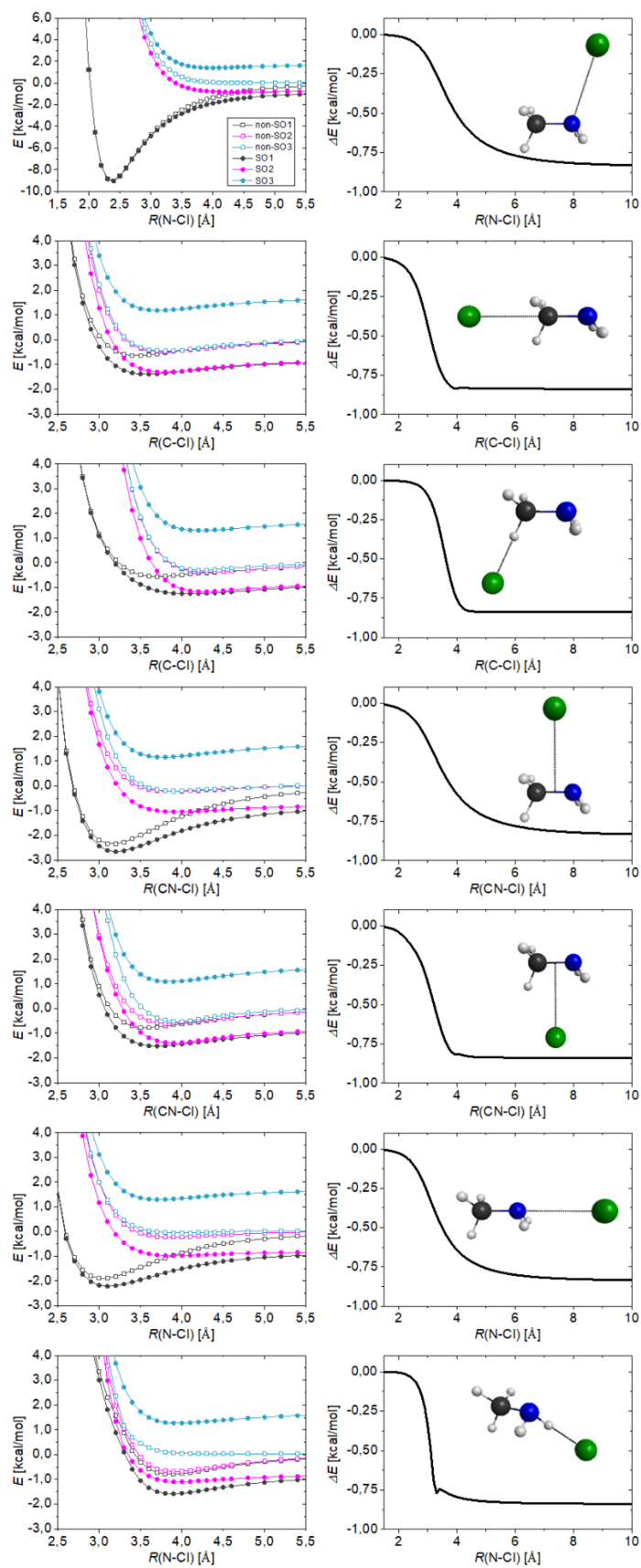
Ahogy a 9. ábrán egyértelműen látható (és a Függelék T1. táblázatában), a legnagyobb korrekciós hozzájárulást a zérus ponti energia adja. A ZPE negatív irányba tolja az energiát (kivéve a PREMIN esetében) és az abszolút értékben vett nagyságának átlaga $3,89 \text{ kcal mol}^{-1}$ (a $\text{CH}_3 \text{ HA TS}''$ figyelmen kívül hagyása mellett, hiszen ebben az esetben a ZPE MP2 szinten került meghatározásra). A termékeknek mindig nagyobb a ZPE korrekciója, mint a megfelelő átmeneti állapotoknak és a termék oldali komplexeknek (az RMSD $1,37 \text{ kcal mol}^{-1}$). A CCSD(T)-n túli korrelációs korrekciók elengedhetetlenek az „egzakt” energiák eléréséhez, főleg az egyensúlyi geometriától legtávolabbi átmeneti állapot szerkezetekben, hiszen az elektronkorreláció szerepe itt a legjelentősebb. A kémiai pontosságú eredmények eléréséhez tehát ezeket a korrekciókat is figyelembe kell venni, mivel a legtöbb esetben a $\delta[T]$ és a $\delta[(Q)]$ abszolút értékeinek összege 1 kcal mol^{-1} körüli érték, és például közel 2 kcal mol^{-1} az AS TS FS esetében. A törzselektron korreláció ($\Delta_{\text{törzs}}$) és a skaláris relativisztikus effektus (Δ_{rel}) energia-hozzájárulások mértéke csekély és gyakran $0,1\text{--}0,2 \text{ kcal mol}^{-1}$ -hoz közeli pozitív jellegű korrekciót biztosítanak. A $\Delta_{\text{törzs}}$ abszolút értékű hozzájárulások mértéke többnyire nagyobb a nyeregpontok esetében, mint a minimum komplexeknél, azonban ezzel ellentétes viselkedés látható a Δ_{rel} korrekciónál.



9. ábra. A stacionárius pontokra számított energiakorrekciók. Forrás: 113. referencia 5. ábra (átdolgozás).

Tovább pontosíthatók az eredmények, ha a klóratom relativisztikus spin-pálya csatolásából eredő relatív energia növekedését is figyelembe vesszük. A Cl 2P nem-relativisztikus alapállapota (non-SO) a $^2P_{1/2}$ gerjesztett és a $^2P_{3/2}$ alap SO állapotokra hasad. Az előbbi energiája $2\varepsilon/3$ -mal magasabb, míg az utóbbi $\varepsilon/3$ -mal alacsonyabb energiával rendelkezik, mint a non-SO alapállapot. A klór SO hasadásának mért értéke $\varepsilon = 2,52 \text{ kcal mol}^{-1}$, és így a spin-pálya csatolás a reaktáns aszimptotát $\varepsilon/3 = 0,84 \text{ kcal mol}^{-1}$ -al csökkenti, amit kiválóan sikerült reprodukálni számításaink során. A stacionárius pontokra meghatározott SO korrekciók értéke minden esetben pozitív: $0,84 \text{ kcal mol}^{-1}$ a termékekre és MIN komplexekre (kivéve a $\text{CH}_3 \text{ HA MIN}'$, ahol $0,83 \text{ kcal mol}^{-1}$), míg valamivel kisebb ($0,81\text{--}0,83 \text{ kcal mol}^{-1}$) az átmeneti állapotokra és a PREMIN-re. Ezek az eredmények azt mutatják, hogy az SO kölcsönhatás még a PREMIN esetében is szinte teljesen kioltásra kerül, így a reaktánsok szintjének SO eltolódása a relatív energiák növekedését eredményezi.

Ezen felül, megvizsgáltuk a non-SO alapállapotú aszimptotikus limitre relatív potenciálisenergia-görbéket a klór és a metilamin hét lehetséges közeledési irányára, melyek grafikus ábrázolása a 10. ábrán látható. A metilaminnal való kölcsönhatás következtében hat különböző állapot van jelen. A kétszeresen degenerált SO_1 és a szintén kétszeresen degenerált, gerjesztett SO_2 állapotok a $^2P_{3/2}$ felhasadásából erednek, míg az SO_3 a $^2P_{1/2}$ -vel korrelál. A non-SO alapállapot (non- SO_1) és a kettő non-SO gerjesztett állapot (non- SO_2 , non- SO_3) a felhasadt nem-relativisztikus 2P állapotoknak felelnek meg. A legmélyebb SO_1 van der Waals völgy akkor jelentkezik ($9,04 \text{ kcal mol}^{-1}$), amikor a klóratom a PREMIN szerkezethez hasonlóan $108,5^\circ$ -os C–N–Cl szögét bezáró orientációból közelíti a metilamint.



10. ábra. A metilamin egyensúlyi geometriájának rögzítése mellett MRCI+Q/aug-cc-pwCVTZ elméleti szinten meghatározott potenciálisenergia-görbék hét különböző irányú reakts-elrendeződésre. A jobb oldali paneleken az $E(\text{SO}_1) - E(\text{non-SO}_1)$ különbség távolságfüggése látható. Forrás: 113. referencia 6. ábra (átdolgozás).

Ezt követően a második legmélyebb (2,66 és 2,22 kcal mol⁻¹) völgy a C–N kötésre merőleges – az aminocsoport hidrogén atomjaival ellentétes oldalról – és az aminocsoport felőli (a C–N kötéssel egyvonalban) megközelítés esetén figyelhető meg. Ez azt is jelenti, hogy sekélyebb a van der Waals völgy a metilcsoport felőli orientációban, mint az aminocsoport oldaláról, ami várható, hiszen ez utóbbi polárisabb, mint a CH₃-csoport. Érdekes módon, ahogy a 10. ábrán látható, az SO és a non-SO alapállapotokhoz tartozó energiák közötti különbség nem hirtelen, hanem a 4–2 Å fragmensek közötti távolságon belül csökken nullára. Az OH + C₂H₆ és az OH + CH₄ rendszerek esetében ez az effektus élesebb határon belül mozog.¹¹⁷ A TS- és a termékrégiókban az SO és a non-SO közötti energiakülönbségek értéke közel nulla, ami azt jelenti, hogy a SO hatások nagysága a relatív energiákra – a fent említett módon – közel ε/3.

Az 1. táblázatban az általunk meghatározott, rezgésileg adiabatikus relatív energiák, és az egyes fragmensek ATcT (*Active Thermochemical Tables*) adatbázisból¹³¹ nyert 0 K-es gázfázisú képződéshőik alapján számított relatív energiák összevetése látható.

1. táblázat. Négy reakció elméleti (5.13. egyenlet) és ATcT adatok felhasználásával számított 0 K-es reakcióentalpiája (kcal mol⁻¹). Forrás: 113. referencia 2. táblázat (átdolgozás).

Reakció	Elmélet ^a	ATcT ^b
Cl + CH ₃ NH ₂ → HCl + CH ₂ NH ₂	-10,79	-10,93 ± 0,12
Cl + CH ₃ NH ₂ → HCl + CH ₃ NH	-3,88	-4,18 ± 0,13
Cl + CH ₃ NH ₂ → NH ₂ + CH ₃ Cl	0,25	0,32 ± 0,08
Cl + CH ₃ NH ₂ → NH ₃ + CH ₂ Cl	-8,20	-7,92 ± 0,22

^a Az 5.13-as egyenlet alapján meghatározott érték. ^b Az *Active Thermochemical Tables* (1.122p verzió)¹³¹ alapján meghatározott érték. A bizonytalanságok (95%-os konfidencia intervallum) Gauss-féle hibaterjedési törvény alkalmazásával kerültek meghatározásra az ATcT-ben feltüntetett képződési entalpiák bizonytalanságai alapján.

Az ingyenesen hozzáférhető ATcT adatok az összes rendelkezésre álló kísérleti mérés, valamint a legkorszerűbb elméleti úton meghatározott értékek felhasználásából származnak, így jó viszonyítási alapot szolgáltatnak az általunk számított eredményekhez. Ebből az adatbázisból az általunk vizsgált reakciók közül a két hidrogén-absztrakció, az aminoszubsztitúció és az NH₃ + CH₂Cl reakcióban részt vevő reaktánsok és termékek képződési entalpiája nyerhető ki, így ezekre az esetekre végezhető el az összehasonlítás. Az abszolút értékben vett eltérés az általunk számított és az ATcT értékek között rendre 0,15; 0,30; 0,07

és 0,28 kcal mol⁻¹-nak adódott a CH₃ HA; NH₂ HA; AS és az NH₃ + CH₂Cl esetben, melyek a megadott bizonytalanságon belüli, illetve akörüli értékek. Ezzel a jó egyezéssel alátámasztottuk, hogy az UCCSD(T)-F12b/aug-cc-pVQZ energiákon felül, az alkalmazott energiakorrekciók elengedhetetlenek a kémiai pontosság elérése érdekében. Mindemellett, az is látható, hogy az elméleti számítások használata mellett, kellő pontosságon belül meghatározhatók a kísérletileg nem mért vagy nem mérhető mennyiségek is.

5.2. Analitikus potenciálisenergia-felület fejlesztése

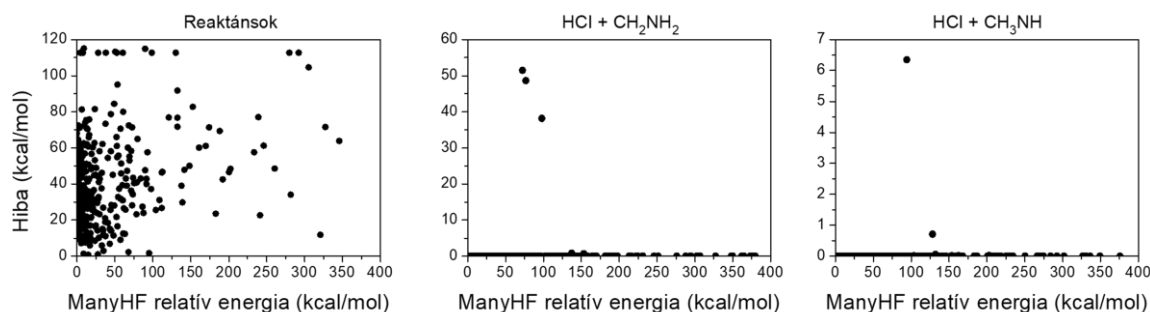
5.2.1. Kezdeti illesztési készlet

A potenciálisenergia-felület fejlesztés¹³² alapjául szolgáló illesztési készlet megkonstruálásához az 5.1.3. fejezetben bemutatott nagy pontosságú *benchmark* szerkezeteket használtuk fel.¹¹³ Első lépésként a kölcsönhatási régió (TS-ek és MIN komplexek) stacionárius pontjaihoz, a reaktánsokhoz és a termékekhez tartozó szerkezetek Descartes koordinátáira a 0–0,32 Å intervallumon belül véletlenszerű kitérítéseket hajtottunk végre. Ezen túl, a több fragmensből álló rendszerek esetén az egységet képező atomokat/molekulákat véletlenszerű elrendezésben helyeztük el egymás körül 2–8 Å távolságon belül. Ezt a stratégiát követve, a reaktáns és minden termék régióban 500, míg minden átmeneti állapot és minimum komplex esetén 250 geometriát generáltunk. Az *ab initio* energiapontokat tartalmazó, PES fejlesztéshez megfelelő adatbázis összeállításához ezeken a szerkezeteken UCCSD(T)-F12a szinten, cc-pVDZ-F12 báziskészletet alkalmazva, *single-point* energiaszámításokat végeztünk. A számítási igény és a kellő pontosság közötti egyensúly megteremtése érdekében a báziskészlet korrekciójához további energiaszámításokat végeztünk az explicit-korrelált másodrendű Møller–Plesset perturbációs módszerrel (RMP2-F12)¹³³, a cc-pVDZ-F12 és a cc-pVTZ-F12 báziskészletek alkalmazásával. Az így számított relatív energiák kiértékelése során azonban azt tapasztaltuk, hogy a bemeneti csatornában az eredmények jelentős része egy magas energiájú, gerjesztett állapothoz konvergál. Ezt a problémát a Györi Tibor által fejlesztett ManyHF-alapú¹³⁴ (részletek az 5.2.2. fejezetben) kompozit energiával tudtuk kiküszöbölni, így a fejlesztéshez az alábbi elméleti szintet alkalmaztuk:

$$E_{\text{kompozit}} = \text{ManyHF-UCCSD(T)-F12a/cc-pVDZ-F12} \\ + (\text{ManyHF-RMP2-F12/cc-pVTZ-F12} - \text{ManyHF-RMP2-F12/cc-pVDZ-F12}). \quad (5.14)$$

5.2.2. ManyHF vs. alapértelmezett HF

Az 5.14.-es egyenletben szereplő korrelációs módszerek referenciáját egydetermináns Hartree–Fock hullámfüggvények adják. Amennyiben a HF megoldás nem túl jó közelítése az egzakt alapállapotú hullámfüggvénynek, vagy a HF helytelen (gerjesztett) elektronállapothoz konvergál, akkor hibás kompozit energiához juthatunk. Azt tapasztaltuk, hogy ez utóbbi nagy számban fordult elő a $\text{Cl} + \text{CH}_3\text{NH}_2$ reaktáns régiójában generált kitérített szerkezetekre, ami irreálisan magas energiákat eredményezett a bemeneti csatornában. Ezt a helytelen viselkedést a csoportunkban fejlesztett ManyHF módszerrel¹³⁴ korrigáltuk, mely a korrelációs módszerek alapjául szolgáló helyes HF referenciát több lehetséges megoldás közül választja ki. A legkedvezőbb, tehát a legalacsonyabb energiájú HF megoldás a kezdeti pályák vagy a megoldáshoz vezető algoritmus különböző megválasztása mellett kapott esetek közül kerül ki. (A módszer részletes bemutatása a 134. referenciában található.) Az így meghatározott referenciával végzett korrelációs számítások rendkívüli javulást eredményezve lehetővé tették a reaktáns régió pontos leírását. A problémát a 11. ábrán szemléltetjük. A reaktánsok és a két hidrogén-absztrakciós termékcsatorna kitérített szerkezeteihez tartozó MOLPRO alapbeállításai mellett kapott és a ManyHF-alapú kompozit relatív energiái közötti abszolút eltéréseket a ManyHF-alapú kompozit relatív energiák függvényében ábrázoltuk. Látható, hogy a reaktánsok esetében az elfogadhatatlanul magas energiák nem csak a nagymértékben kitérített szerkezeteknél jelentkeznek, hanem az egyensúlyhoz közeli geometriák jelentős részénél is előfordul. A két hidrogén-absztrakciós termékcsatornára meghatározott hibák azonban a 983-ból (ahol mind a két eljárással meghatározható a kompozit energia) csak három esetben haladják meg a 10 kcal mol⁻¹-t.



11. ábra. A szabad reaktánsokra (bal), valamint a metil – (közép) és az aminosztrahidrogénabsztrakciós (jobb) termékekre relatív alapértelmezett HF-alapú kompozit energiák hibája a ManyHF-alapú kompozit relatív energiák függvényében. Forrás: 132. referencia 1. ábra (átdolgozás).

Ezzel szemben, a bemeneti csatornában a legalsó 0–20 kcal mol⁻¹-os tartományban lévő geometriák 95,15%-ánál a hibák 10 kcal mol⁻¹ felett vannak. Sőt, ebben a régióban a két módszerrel meghatározott potenciális energia abszolút különbsége a szerkezetek csak 4,30%-a esetén marad 1 kcal mol⁻¹-on belül (lásd 2. táblázat). Ha ezt az arányt másik hat esetben (absztrakciós termékek, TS és MIN régiók) is megvizsgáljuk, akkor pedig azt láthatjuk, hogy a különbség a geometriák több mint 99%-ára 1 kcal mol⁻¹-on belüli érték. A 2. táblázat alapján az a következtetés is levonható, hogy a ManyHF amellett, hogy elősegítette a helyes elektronállapotok meghatározását, a sikeresen végbement (konvergencia problémák nélküli) számítások arányát is megnövelte. A fentiek megfontolása alapján tehát belátható, hogy a PES fejlesztéshez használt elektronkorrelációs módszerek referencia Hartree–Fock megoldásának kiválasztásához a ManyHF módszer helyes választásnak bizonyul.

2. táblázat. A reaktáns és a két hidrogén-absztrakciós reakcióút régióiban sikeresen végbement alapértelmezett HF és a ManyHF alapú kvantumkémiai számítások és a két módszer közötti azonosság százalékos aránya. Forrás: 132. referencia 1. táblázat (átdolgozás).

	Alapértelmezett HF (%) ^a	ManyHF (%) ^b	Azonosság (%) ^c
Cl + CH₃NH₂	73.20	94.60	4.30
HCl + CH₂NH₂	97.20	100.00	99.38
HCl + CH₃NH	99.40	100.00	99.80
CH₃ HA MIN	99.20	100.00	99.19
CH₃ HA TS	92.00	100.00	96.96
NH₂ HA MIN	100.00	100.00	99.60
NH₂ HA TS	97.20	99.60	99.17

^a A véletlenszerű kitéréssel generált geometriák esetében sikeresen végbement alapértelmezett HF-alapú (MOLPRO 2015.1)¹²⁸ kompozit energiaszámítások százalékos aránya.

^b A véletlenszerű kitéréssel generált geometriák esetében sikeresen végbement ManyHF-alapú¹³⁴ kompozit energiaszámítások százalékos aránya.

^c A két módszerrel egyaránt sikeresen végbement számításokkal kapott potenciálisenergia-értékek 1 kcal mol⁻¹ alatti abszolút különbségének százalékos aránya.

5.2.3. A fejlesztés menete

A kitérített szerkezeteken végrehajtott *single-point* energiaszámításokat követően a kezdeti illesztési készlet 8693 adatpontból állt. Mivel a PES globális minimumához mért 200 kcal mol⁻¹ feletti relatív energiával rendelkező szerkezetek kémiai szempontból irrelevánsnak tekinthetők, így ezeket az adatbázisból eltávolítottuk, 7393-ra csökkentve ezzel az

energiapontok számát. Az így kapott illesztési alaphalmazt a 3.2.2. fejezetben bemutatott permutációra invariáns polinom módszerrel illesztettük meg. Ehhez a 3.28. kifejezés szerinti Morse-típusú változókat használtuk ($y_{ij} = \exp(-r_{ij}/a)$), és erre a rendszerre az a paramétert 2,5 bohr távolságnál rögzítettük. Az ötödrendű súlyozott legkisebb négyzetes illesztéshez a súlyfüggvényt a 3.32. egyenlet szerint választottuk meg az $E_0 = 0,1$ és $E_1 = 0,5$ hartree paraméterek mellett. Az így kapott kezdeti potenciálisenergia-felület azonban nagyfokú pontatlansága miatt további fejlesztést hajtottunk végre a 3.4. fejezetben részletesen bemutatott ROBOSURFER programcsomag segítségével.

A kvázi-klasszikus szimulációkból származó energiapontok, melyekkel a program az egyes iterációk során az adatbázist bővíti, a 10–80 kcal mol⁻¹ ütközési energiaintervallumon, 10 kcal mol⁻¹ lépésközzel végrehajtott QCT számításokból kerültek ki. Minden iteráció során, egy ütközési energián ($E_{\text{ütk}}$) a trajektóriák kezdetén beállított ütközési paramétert 0,5 bohr lépésenként a 0–8 bohr tartományon választottuk meg. Egy $E_{\text{ütk}}$ -n akkor tekintettük megfelelőnek a PES-t, amikor a hibás trajektóriák aránya 1-2%-ra csökkent. Ekkor a következő (10 kcal mol⁻¹-al nagyobb) ütközési energián folytattuk a fejlesztést. Ezzel a stratégiával a 74. iteráció után, 10326 energiapont illesztésével kapott potenciálisenergia-felületet választottuk a végső változatnak.

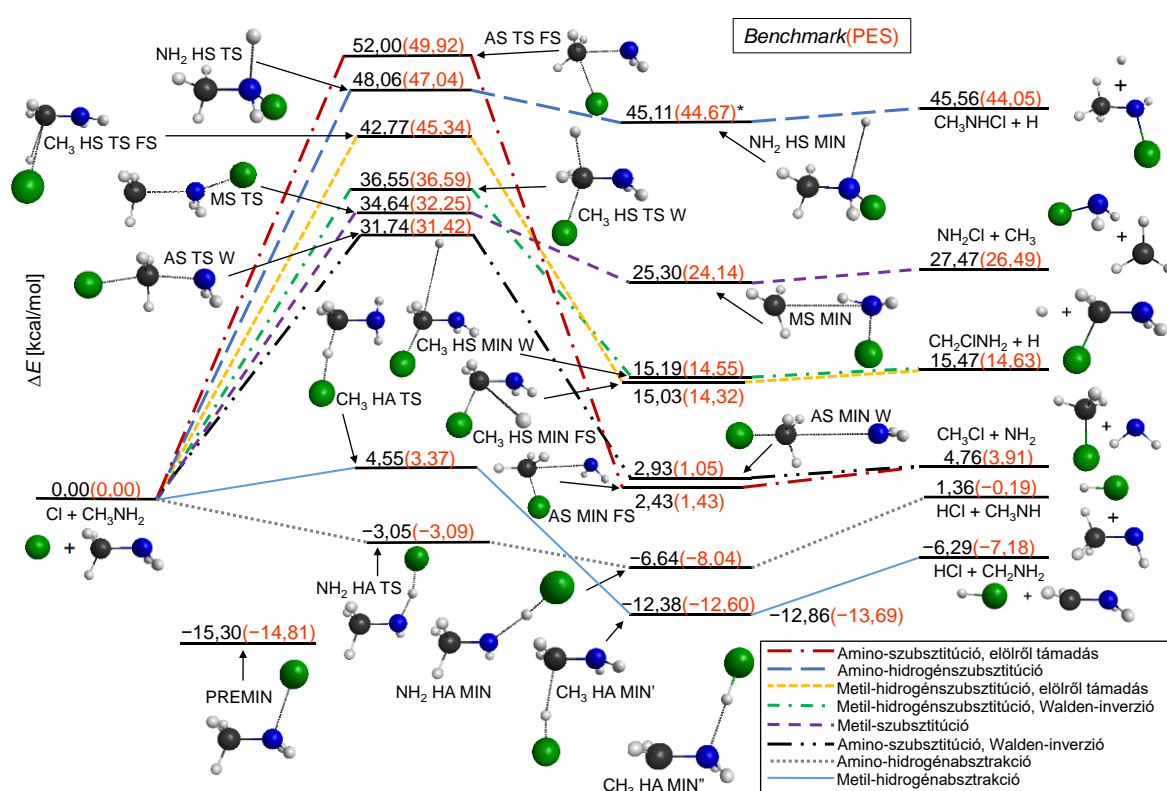
Az 5.1.3. fejezetben részletesen bemutatott relativisztikus spin–pálya csatolási effektus következtében fellépő energiacsökkenést a kémiai pontosság elérése érdekében a PES fejlesztése során is figyelembe kell venni. Ehhez a Davidson-korrigált, *all-electron* multikonfigurációs kölcsönhatás (MRCI+Q) módszert alkalmaztuk az aug-cc-pwCVDZ báziskészlettel. A számításokat a kölcsönható állapotok megközelítés mellett végeztük, ahol 3 térbeli pályán korreláltatott 5 elektront használtunk aktív térként. Az SO korrekciót az SO₁ és a non-SO₁ állapotok különbsége adja ($\Delta_{\text{SO}} = E_{\text{SO}_1} - E_{\text{non-SO}_1}$), azaz a fejlesztéshez az alábbi elméleti szintet alkalmaztuk:

$$E_{\text{kompozit}} + \Delta_{\text{SO}}(\text{MRCI+Q}(5,3)/\text{aug-cc-pwCVDZ}). \quad (5.15)$$

Mivel 14 geometria esetén a multikonfigurációs önkonzisztens tér (*multi-configurational self-consistent field*, MCSCF) módszer nem konvergált, így a reakciódinamikai szimulációk alapját képező végső koefficienseket 10312 energiapont illesztése adta.

Az analitikus potenciálisenergia-felület minőségét ellenőrizhetjük az illesztés négyzetes középértékhibájával, azaz az RMS-sel (*root-mean-square*). Ez gyakorlatilag azt adja meg, hogy a PES milyen pontossággal képes reprodukálni az illesztett *ab initio* energiapontokat. Elmondható, hogy a Cl + CH₃NH₂ reakcióra fejlesztett PES a kémiai

szempontból legfontosabb régiót ($0,00\text{--}62,75\text{ kcal mol}^{-1}$ – a globális minimumra relatív) $0,77\text{ mol}^{-1}$ -os RMS hibával, azaz a kémiai pontosságon belül képes leírni. A magasabb energiájú $62,75\text{--}125,50$ és a $125,50\text{--}313,75\text{ kcal mol}^{-1}$ tartományokban rendre $1,45$ és $2,29\text{ kcal mol}^{-1}$ RMS értékeket sikerült elérni. Emellett, a PES-en optimált stacionárius pontok reaktánsokra relatív potenciális energiáit a *benchmark* klasszikus relatív energiákkal (5.12. egyenlet) hasonlítottuk össze (12.ábra). Mindamellett, hogy az RMS értékek alapján a PES reaktánsokhoz viszonyított -15 és 48 kcal mol^{-1} relatív energiák közötti régiója a legpontosabb, néhány magas energiájú stacionárius pont esetén is kiváló egyezés figyelhető meg a PES-en meghatározott és a *benchmark* értékek között. Például ezen értékek közti



12. ábra. A $\text{Cl} + \text{CH}_3\text{NH}_2$ reakció sematikus potenciálisenergia-felülete, ahol az UCCSD(T)-F12b/aug-cc-pVTZ szerkezeteken túl, a *benchmark* klasszikus és az általunk fejlesztett PES-en optimált szerkezetekhez tartozó potenciálisenergia-értékek kerültek feltüntetésre. A *-gal jelölt érték a UCCSD(T)-F12b/aug-cc-pVTZ geometriára számított, PES-en meghatározott potenciális energia. Forrás: 132. referencia 2. ábra (átdolgozás).

abszolút eltérés csupán $0,04$; $0,32$ és $0,44\text{ kcal mol}^{-1}$ rendre a Walden-inverziós mechanizmussal végbemenő metil-hidrogénszubsztitúciós és amino-szubsztitúciós átmeneti állapotok ($\text{CH}_3\text{ HS TS W}$, AS TS W) és az amino-hidrogénszubsztitúciós útvonal MIN komplexe ($\text{NH}_2\text{ HS MIN}$) esetében. Továbbá, a potenciálisenergia-felület reakciódinamika szempontjából igen fontos, legmélyebb relatív energiával rendelkező pontjai ($\text{CH}_3\text{ HA}$

MIN” és PREMIN) a kémiai pontosságán belül meghatározhatók ($|\Delta E_{\text{PES}} - \Delta E_{\text{benchmark}}| = 0,83$ és $0,49 \text{ kcal mol}^{-1}$) a munkánk során fejlesztett analitikus felület segítségével. Annak ellenére, hogy a PES-en meghatározott értékek néhány esetben kissé nagyobb eltérést mutatnak a *benchmark* értékekhez viszonyítva, az össze stacionárius pontra meghatározott abszolút átlagos eltérés $1,04 \text{ kcal mol}^{-1}$. Ez a pontosság egy ilyen összetett, többszintű rendszer esetében elfogadhatónak tekinthető. Érdemes megjegyezni, hogy a fent leírt összehasonlítás az „abszolút pontosságra” vonatkozik, azaz az eltérést az illesztési hiba, valamint a PES fejlesztéséhez és a *benchmark* energiák meghatározásához használt elméleti szint közötti pontatlanság együtt adja.

5.3. Kvázi-klasszikus dinamika vizsgálat

5.3.1. Trajektóriák futtatása és elemzése

A $\text{Cl} + \text{CH}_3\text{NH}_2$ reakcióra fejlesztett potenciálisenergia-felületen kvázi-klasszikus dinamika szimulációkat futtattunk.¹³² A 3.3.1. fejezetben ismertetett módon, a trajektóriák kezdeti lépésében a rendszer rezgési energiáját az alapállapotú rezgési állapotnak megfelelően állítottuk be, azáltal, hogy normál-mód mintavételezéssel zérusponthoz adtuk a CH_3NH_2 reaktánsnak. A klóratom és a metilamin molekula közötti távolságot a 3.40. kifejezések szerint (3. ábra), és az $x = \sqrt{s^2 - b^2} = 18,90$ bohr megválasztása mellett inicializáltuk. Minden alkalmazott ütközési energián, azaz 1, 5, 10, 20, 30, 40, 50 és 60 kcal mol^{-1} -on az ütközési paraméter értékét 0,0 és b_{max} között választottuk meg, 0,5 bohr lépésközzel. Ahogy korábban említésre került, a b_{max} a reakcióvalószínűség eltűnéséhez tartozó ütközési paramétert jelöli. Minden ütközési energián és azon belül minden b paraméter esetében 5000 trajektóriát futtattunk 0,0726 fs-os időlépést alkalmazva. A következő trajektória szimulációja mindig akkor indul, amikor bármely atom-atom távolság 1 bohrrel meghaladja a kezdeti elrendezés szerinti legnagyobb atom-atom távolságot, vagy a lépések száma eléri a beállított küszöbértéket (pl. 10 millió, de ez szinte sosem fordul elő).

A reakciódinamika tanulmányozásához elvégeztük a QCT szimulációk eredményeinek elemzését. A vizsgálat első lépése, hogy besoroljuk az egyes trajektóriákat a reaktív, nem reaktív és a hibás kategóriákba, továbbá a reaktív eseteket ezen belül hozzárendeljük a megfelelő reakciócsatornákhöz. Ahogy korábban említésre került, hibás eset akkor áll fenn, ha a reakciót egyik kategóriába sem tudjuk besorolni, azaz például olyan termékekhez jutunk, amelyek az adott energián nem képződhetnének. Ezek előfordulásának

száma a végső szimulációkban elhanyagolható. A reakcióvalószínűség ütközési paramétertől való függése adja a $[P(b)]$ opacitás függvényeket (3.47. egyenlet), míg ennek b -vel súlyozott numerikus integrálásával a 3.48. egyenlet szerinti integrális hatáskeresztmetszethez juthatunk (σ). Ez utóbbi alapján a mélyebb szintű, több jellemzőre kiterjedő elemzést csak a két hidrogén-absztrakciós reakció esetén végeztük el (5.1.–5.2. egyenletek), hiszen a többi csatorna (5.3.–5.6. egyenletek) σ értéke ezekhez viszonyítva elhanyagolható. Habár a metilcsoporton végbemenő H-szubsztitúciós, az aminoszubsztitúciós és az aminocsoporton végbemenő H-szubsztitúciós útvonalak rendre 30, 40 és 60 kcal mol⁻¹ ütközési energián megnyílnak, a legmagasabb $E_{\text{ütk}} = 60$ kcal mol⁻¹ esetben ezeknek a csatornáknak az integrális hatáskeresztmetszete csupán 0,0405; 0,0082 és 0,0003 bohr². Ugyanakkor, a két hidrogénabsztrakciós mechanizmus az összes alkalmazott ütközési energián lejátszódik és a σ értékük is jelentősebb (lásd 5.3.2. fejezet). Következésképpen, a továbbiakban bemutatott eredmények kizárólag a HCl + CH₂NH₂/CH₃NH termékekhez vezető reakciókra vonatkoznak. Részletes vizsgálatot végeztünk a támadási- és szórásiszög-eloszlásokról, a termékek energiaeloszlásairól és a HCl forgási kvantumszám (J) eloszlásáról. Mivel a kvázi-klasszikus szimulációk során keletkező termékek rezgési energiája nem biztos, hogy nagyobb, mint a kvantumozás zérus ponti energiája, így az integrális hatáskeresztmetszetek (*integral cross section*, ICS) és a J eloszlások esetében részleges (*soft*) és szigorú (*hard*) ZPE megszorításokat vettünk figyelembe:

$$\text{Soft: } E_{\text{vib}}(\text{CH}_2\text{NH}_2) + E_{\text{vib}}(\text{HCl}) > \text{ZPE}(\text{CH}_2\text{NH}_2) + \text{ZPE}(\text{HCl}) \quad (\text{CH}_3 \text{ HA}) \quad (5.16)$$

$$E_{\text{vib}}(\text{CH}_3\text{NH}) + E_{\text{vib}}(\text{HCl}) > \text{ZPE}(\text{CH}_3\text{NH}) + \text{ZPE}(\text{HCl}) \quad (\text{NH}_2 \text{ HA}) \quad (5.17)$$

$$\text{Hard: } E_{\text{vib}}(\text{CH}_2\text{NH}_2) > \text{ZPE}(\text{CH}_2\text{NH}_2) \text{ és } E_{\text{vib}}(\text{HCl}) > \text{ZPE}(\text{HCl}) \quad (\text{CH}_3 \text{ HA}) \quad (5.18)$$

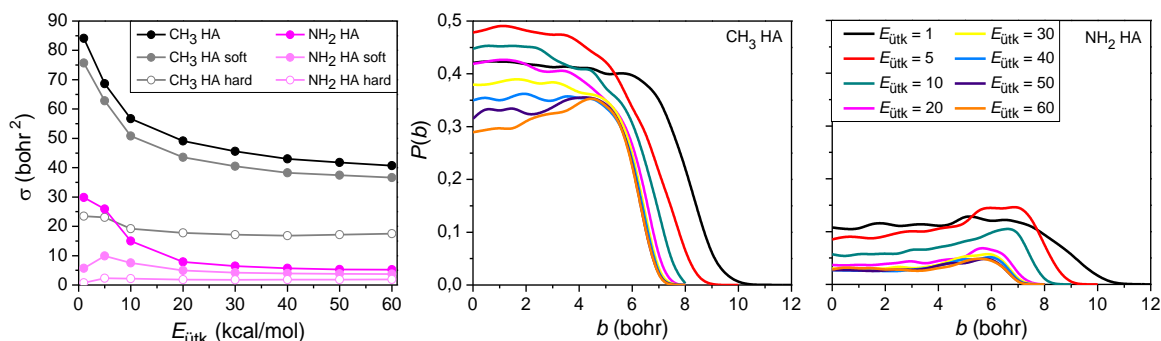
$$E_{\text{vib}}(\text{CH}_3\text{NH}) > \text{ZPE}(\text{CH}_3\text{NH}) \text{ és } E_{\text{vib}}(\text{HCl}) > \text{ZPE}(\text{HCl}) \quad (\text{NH}_2 \text{ HA}). \quad (5.19)$$

A *soft* esetben a trajektóriát tehát csak akkor vesszük figyelembe, ha a termékek ZPE összege kisebb, mint a rezgési energiájuk összege, míg a *hard* megszorításnál a termékekre külön-külön teljesülnie kell a feltételnek. Ellenkező esetben az adott trajektória eldobásra kerül, így a reaktív trajektóriák száma mellett az összes trajektória száma is csökken.

5.3.2. Integrális hatáskeresztmetszetek és opacitás függvények

A QCT szimulációk során alkalmazott ütközési energiákon (1, 5, 10, 20, 30, 40, 50 és 60 kcal mol⁻¹) meghatározott opacitás függvények a 13. ábrán láthatók. Egyértelműen

megfigyelhető, hogy a hidrogén-absztrakció gyakrabban megy végbe a metilcsoporton, ami a termodinamikai feltételek és a hidrogén atomok száma alapján várható is. Szemléltetésül a metil-hidrogénabsztrakció reakcióvalószínűsége 30 kcal mol⁻¹ ütközési energián és 1 bohr ütközési paraméternél 14-szer nagyobb, mint az amino-hidrogénabsztrakció valószínűsége. Sőt, $E_{\text{üt}} = 40$ kcal mol⁻¹ és $b = 2$ bohr feltételek mellett ez az arány 14,4. Ezek az arányok enyhén magasak, különösen azért, mert a CH₃ HA gátmagassága ~4 kcal mol⁻¹, míg az NH₂ HA gát nélküli (negatív gátmagasságú) reakció. Az NH₂ hidrogének alacsonyabb reaktivitása magyarázható a N atom nemkötő elektronpárjának jelenlétével, hiszen ez a reakciót a nem-reaktív PREMIN szerkezetbe irányítja, ahol a klóratom a metilamin aminocsoportjához kötődik. Mind a két esetben azt láthatjuk, hogy a b maximális értéke (b_{max}) az ütközési energia növekedésével csökken a 10–7 bohr tartományon belül, ami összhangban van az alacsony ütközési energián érvényesülő hosszútávú kölcsönhatások jelenlétével. Az ütközési paraméter 0–6 bohr intervallumban a reakcióvalószínűség csak kis mértékben változik, míg e fölött hirtelen esik nullára. A közel állandó szakaszon azonban a b_{max} értékhez közel csúcsok alakulnak ki az ütközési energia növelésével, mely az indirektből direkt mechanizmusba váltást jelzi. Ezt később a szórásiszög-eloszlások és a translációsenergia-eloszlások részletes tárgyalása során is láthatjuk.



13. ábra. A Cl + CH₃NH₂ reakció két hidrogén-absztrakciós mechanizmusának integrális hatáskeresztmetszete az ütközési energia függvényében, ZPE megszorításokkal és a nélkül (bal).

A metil-hidrogénabsztrakciós (középső) és az amino-hidrogénabsztrakciós (jobb) csatornák reakcióvalószínűsége az ütközési paraméter függvényében, nyolc ütközési energián (kcal mol⁻¹).

Forrás: 132. referencia 3. ábra (átdolgozás).

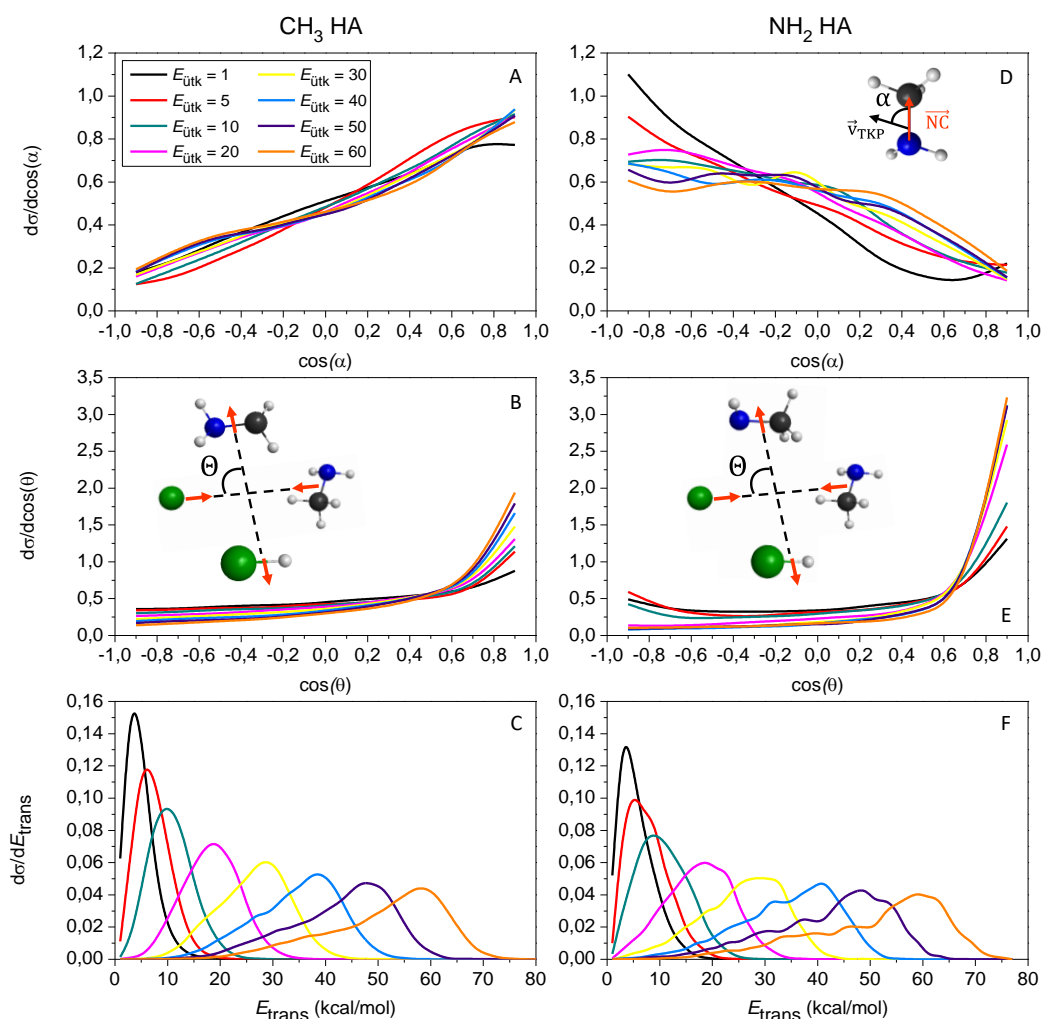
Az integrális hatáskeresztmetszetek ütközési energia függése a ZPE megszorítások figyelembevételével (5.16.–5.19. egyenletek) szintén a 13. ábrán kerül bemutatásra. A metil-hidrogénabsztrakció dominanciája az ICS-ekből is jól látható, hiszen a ZPE megszorítás nélküli $\sigma = 84,07$ bohr² ($E_{\text{üt}} = 1$ kcal mol⁻¹) és $\sigma = 40,67$ bohr² ($E_{\text{üt}} = 60$ kcal mol⁻¹) erre a csatornára, míg az aminocsoporton végbemenő H-absztrakcióra $\sigma = 29,86$ bohr² ($E_{\text{üt}} = 1$

kcal mol^{-1}) és $\sigma = 5,20 \text{ bohr}^2$ ($E_{\text{üt}} = 60 \text{ kcal mol}^{-1}$). Mind a két reakciócsatorna esetében megfigyelhető, hogy az ICS az ütközési energia növelésével csökken. Ez várható az aminoszubsztitúció esetén, hiszen a stacionárius pontok energiája a reaktánsokhoz viszonyítva mélyebben található. A másik reakciónál azonban, amely alacsony pozitív gáttal rendelkezik, ez a viselkedés a klasszikus szimulációkból eredhet. Előfordulhat, ugyanis, hogy a ZPE olyan rezgési módokba áramlik, melyek az adiabatikus gátmagasságnál alacsonyabb ütközési energiáknál is reaktivitást eredményezhetnek. Ennek pontosabb magyarázatát további kvantumdinamikai számítások elvégzésével lehetne megadni, ahol kis ütközési energián az alagúteffektus reaktivitásnövelő hatása is vizsgálhatóvá válik. A CH_3 H-absztrakció részleges ZPE megszorítás általi 10%-os ICS csökkenése alacsony ütközési energián ~70%-ra, míg magas ütközési energián ~60%-ra nő a szigorú ZPE megszorítások mellett. Az NH_2 H-absztrakció esetén alacsony ütközési energia mellett több ZPE sértő trajektória fordul elő, mint magas ütközési energián. Megfigyelhető, hogy $E_{\text{üt}} = 1 \text{ kcal mol}^{-1}$ esetén a megszorításos ICS értéke 81,63%-kal és 97,49%-kal alacsonyabb, mint a megszorítás nélküli ICS a *soft* és a *hard* esetben, míg $E_{\text{üt}} = 60 \text{ kcal mol}^{-1}$ esetében ez csak 28,35% és 63,22%.

5.3.3. Szögeloszlások és a termékek energieloszlásai

Annak érdekében, hogy a hidrogén-absztrakciós mechanizmusokhoz vezető reaktív ütközéseket eredményező támadásiszög-eloszlásokat tanulmányozhassuk, a reaktáns molekula tömegközépponti sebességvektora és a nitrogén-, valamint a szénatom közti (N–C) vektor által közbezárt szög (α) a 3.50. egyenlet szerint definiáltuk. Ahogy a 14. ábrán látható, az így meghatározott α szög -1 és 1 között vehet fel értéket, mely tartományt 10 intervallumra osztottunk és így végeztük el a trajektóriák besorolását. Ennek megfelelően, ahogy a 14.D panelen megjelenített elrendezés mutatja, amennyiben az α értéke 0° [$\cos(\alpha) = 1$], a klór a metilcsoport felől, a C–N kötéssel egyvonalban közelíti a metilamint. Amikor a klóratom ezzel átellenes oldalról ($\alpha = 180^\circ$) közelíti a CH_3NH_2 molekulát, azaz az aminocsoport felől, akkor $\cos(\alpha) = -1$. A differenciális hatáskeresztmetszetek (*differential cross section*, DCS) a $\cos(\alpha)$ függvényében egyértelműen megmutatják az iránypreferenciát, mivel a reaktáns klóratom a hidrogént arról a funkciós csoportról vonja el, mely felől a metilamint megközelíti. Jól látható, hogy az NH_2 HA (4.D) támadásiszög-eloszlása jelentősebb ütközésienergia-függést mutat, mint a CH_3 HA (4.A) reakcióútra meghatározott eloszlás. Magasabb ütközési energián az ütközések izotróp jellegűek mutatnak, mivel a DCS

csökkenése a -1 és 0 közötti intervallumon mérsékelt, ami az oldalirányú támadás előfordulását jelzi. Ezzel szemben, az $E_{\text{üt}} = 1$ és 5 kcal mol $^{-1}$ értékeknél a nagyobb meredekségű függvények láthatók.

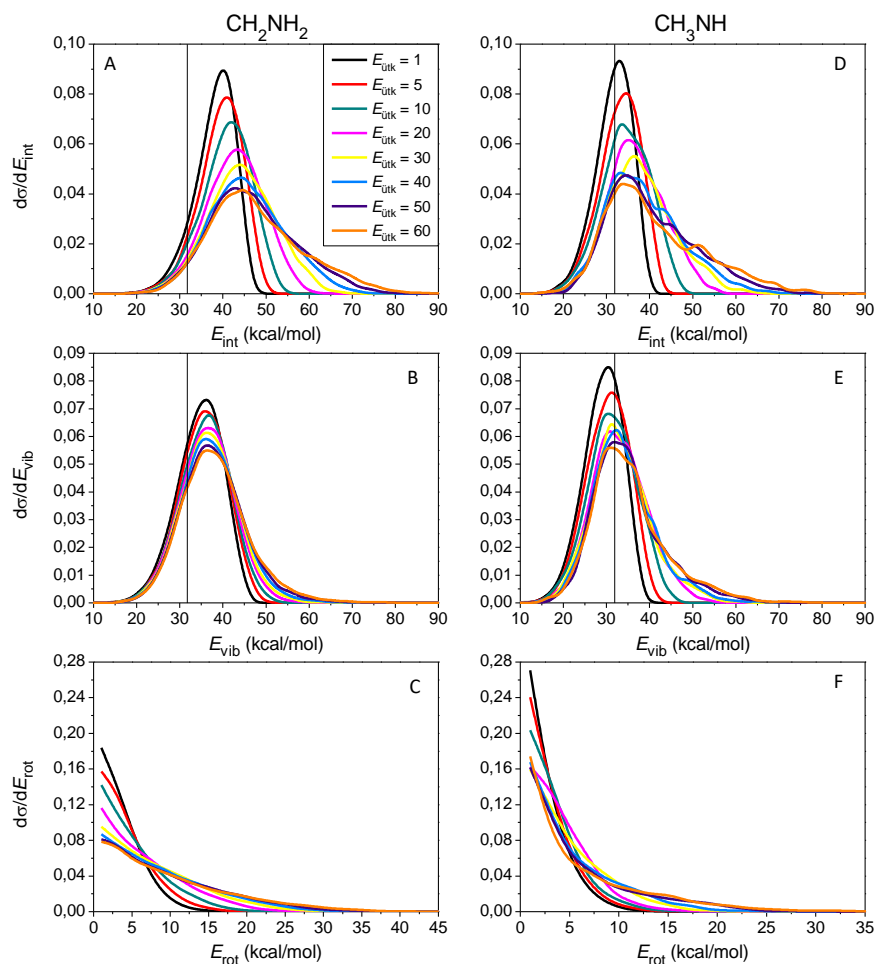


14. ábra. A metilcsoporton (A-C) és az aminocsoporton (D-F) lejátszódó hidrogén-absztrakció normalizált támadásiszög- (első sor), szórásiszög- (második sor) és a termékek relatív translációsenergia-eloszlása (harmadik sor), nyolc különböző ütközési energián (kcal mol $^{-1}$).
 Forrás: 132. referencia 4. ábra (átdolgozás).

A szórási szöget (θ) a termékek és a reaktánsok tömegközéppontjának relatív sebességvektorai által közbezárt szöggel (3.51. egyenlet) adtuk meg (lásd 14.B és 14.E ábra). Ahogy a koszinusz α esetében tettük, itt is tíz egyenlő részre osztottuk a $\cos(\theta) = [-1, 1]$ intervallumot és ennek megfelelően határoztuk meg a DCS értékeket. A $\theta = 0^\circ$, azaz [$\cos(\theta) = 1$] eset az előre szórást, míg a $\theta = 180^\circ$, azaz [$\cos(\theta) = -1$] a visszaszórást jelenti. Az ütközési energia növelésével egyre inkább a direkt lehasításos mechanizmus a jellemző mind a két hidrogén-absztrakciós reakció esetében, amit a termékek előre szóródása jelez. Ez összhangban van az opacitás függvényeknél levont következtetéseinkkel. Alacsonyabb

ütközési energiákon is ez a mechanizmus a jellemző, azonban itt a szóródás izotrópabb, ami indirekt sajátságot mutat, főként a metilsoporton végbemenő hidrogén-absztrakció esetén, ahol a görbék elnyújtott emelkedése látható.

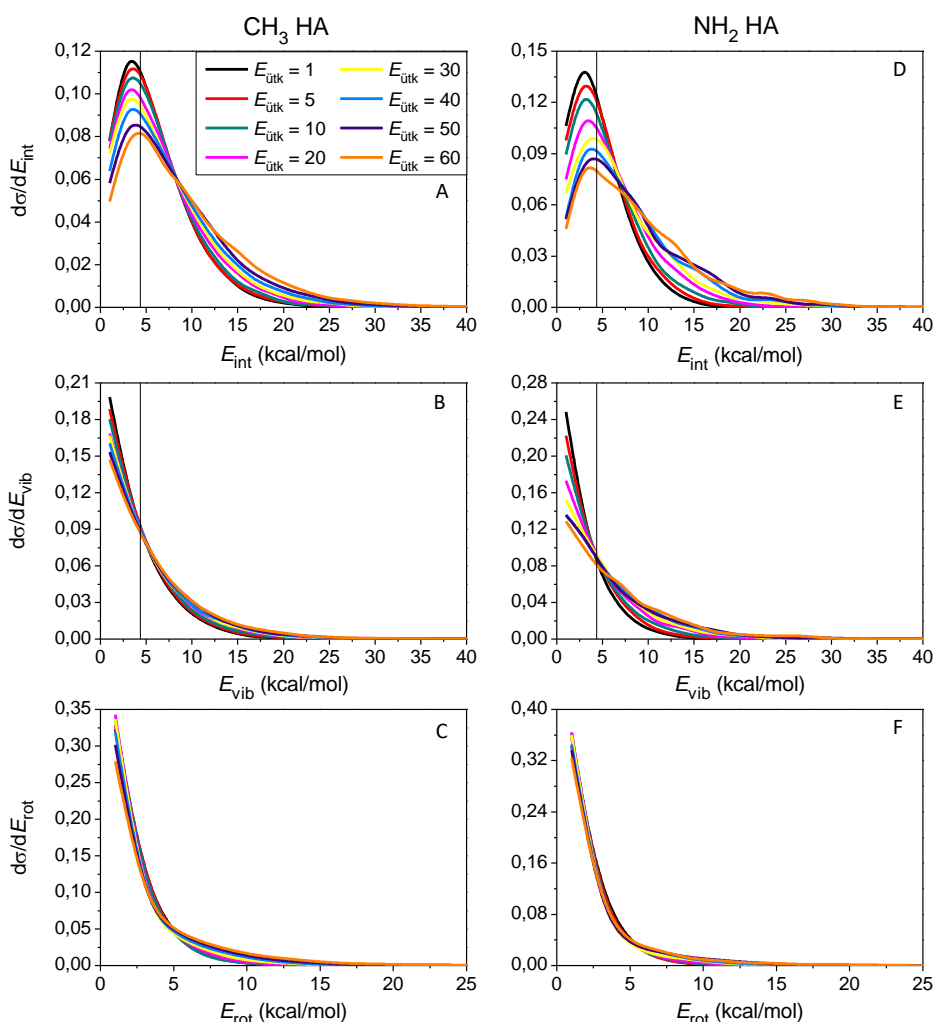
Ezen felül, tanulmányoztuk a termékek ($\text{HCl} + \text{CH}_2\text{NH}_2/\text{CH}_3\text{NH}$) translációs energiájának (E_{trans} , 3.52. egyenlet) eloszlását is a szimulációk során alkalmazott nyolc ütközési energián (14.C és 14.F ábra). Hatékony a translációsenergia-áramlás a reaktánsoktól a termékekhez, amit a görbék maximumának lokalizációja mutat, ami az alkalmazott ütközési energia környékére tehető. A hatáskeresztmetszetek ábrázolásával azt is láthatjuk, hogy az $E_{\text{ütk}}$ növelésével a függvények csúcsa a kisebb E_{trans} felől a magasabb E_{trans} felé tolódik. Ez szintén alátámasztja a mechanizmusváltásról tett megállapításainkat, hiszen a komplexképződést követően, az indirekt mechanizmus esetén a termékek kevesebb translációs energiával rendelkeznek, mint a direkt esetben.



15. ábra. A metilsoporton lejátszódó hidrogén-absztrakciós CH_2NH_2 termék (A-C) és az aminocsoporton lejátszódó hidrogén-absztrakciós CH_3NH termék (D-F) molekulák normalizált belső- (első sor), rezgési- (második sor) és forgásienergia-eloszlása (harmadik sor), nyolc ütközési energián (kcal mol^{-1}). A függőleges vonalak a molekulák zérus ponti energiáját jelölik.

Forrás: 132. referencia 5. ábra (átdolgozás).

A szimulációk kezdetén beállított $E_{\text{üt}}k$ a termékek relatív translációjába vagy belső szabadsági fokaiba áramlik. Ahogy a 3.56.-os egyenletben feltüntettük, a belső energia (E_{int}) rezgési (E_{vib}) és forgási (E_{rot}) tagokra osztható, melyből az utóbbi a klasszikus merev rotátor közelítéssel meghatározható, így $E_{\text{vib}} = E_{\text{int}} - E_{\text{rot}}$ szerint számítható. A 15. és a 16. ábrán



16. ábra. A metilcsoporton (A-C) és az aminocsoporton lejátszódó (D-F) hidrogén-absztrakciós HCl termék normalizált belső- (első sor), rezgési- (második sor) és forgásienergia-eloszlása (harmadik sor), nyolc ütközési energián (kcal mol^{-1}). A függőleges vonalak a HCl zérus ponti energiáját jelölik. Forrás: 132. referencia 6. ábra (átdolgozás).

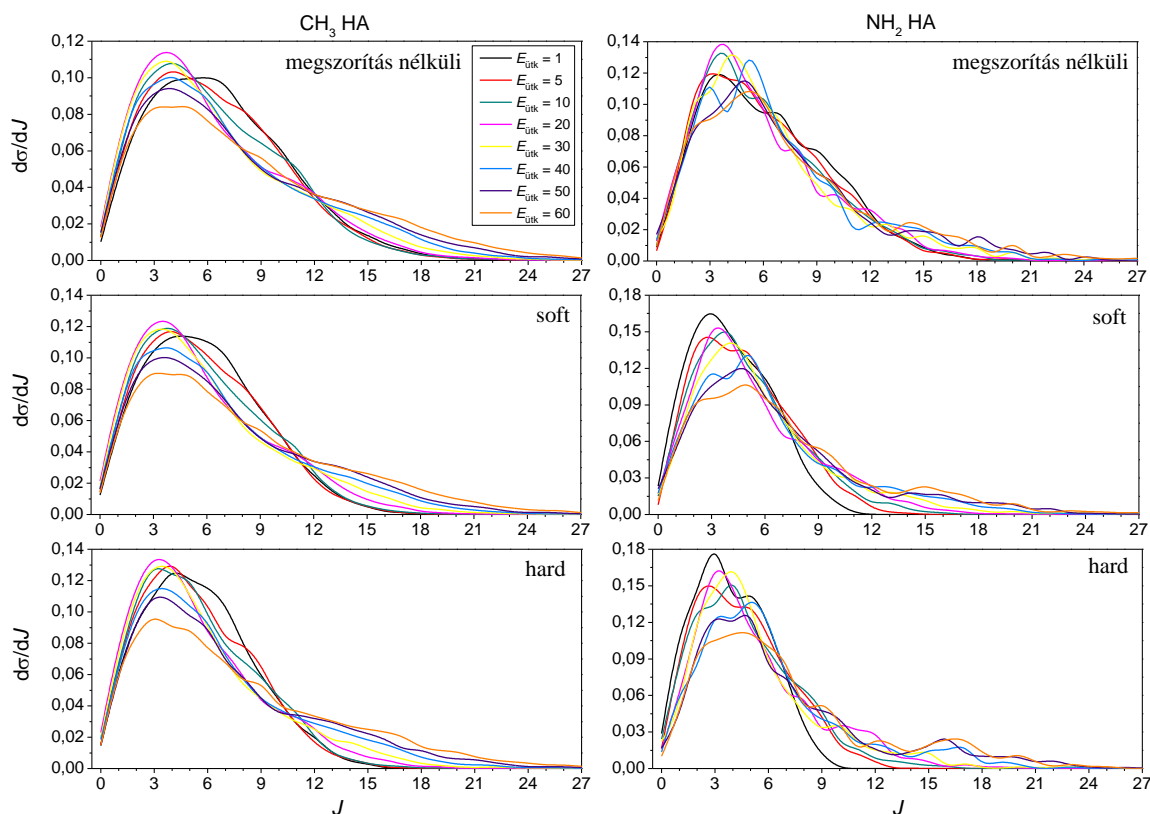
feltüntetett eloszlásokból jól látható, hogy a maximális E_{int} értékek minden $E_{\text{üt}}k$ esetén kis intervallumon belül mozognak, azaz nincs akkora ütközésienergia-függés, mint az E_{trans} esetén láthattuk. Tehát a klóratom és a metilamin reakció esetében a befektetett ütközési energia kis része növeli a termékek belső energiáját, nagyobb része a termékek translációjára fordítódik. A 15.D panelen feltüntetett CH_3NH termék belsőenergia-eloszlása hidegebb (33–35 kcal mol^{-1} intervallumba eső maximumok), mint a CH_2NH_2 terméké (15.A panel; 40–45 kcal mol^{-1} intervallumba eső maximumok). Azt is

megfigyelhetjük, hogy a ZPE sértés kevésbé jelentős a CH₂NH₂ molekulára, ami várható, hiszen a metil-hidrogénabsztrakció exotermebb reakciócsatorna. Ezen felül, az ütközési energia növelésével a függvények alakja nagyobb mértékben változik a CH₂NH₂ esetében, mint a CH₃NH molekulánál és ez az effektus a molekula forgásából ered. Mind a két molekuláról elmondható, hogy a rezgése jobban gerjesztett (lásd 15.B és 15.E ábra), mint a forgása (lásd 15.C és 15.F ábra). Ezzel szemben, a HCl rezgési- és forgásienergia-eloszlása közel azonos skálára tehető (lásd 16. ábra). A HCl molekula – PES-en meghatározott – zérusponti energiája 4,32 kcal mol⁻¹ a legmagasabb DCS értékhez tartozó belső energiával összemérhető, így jelentős ZPE sértés tapasztalható. Ez mind a két reakciócsatorna kismértékű exoterm jellegéből adódik.

5.3.4. Forgási kvantumszám eloszlások

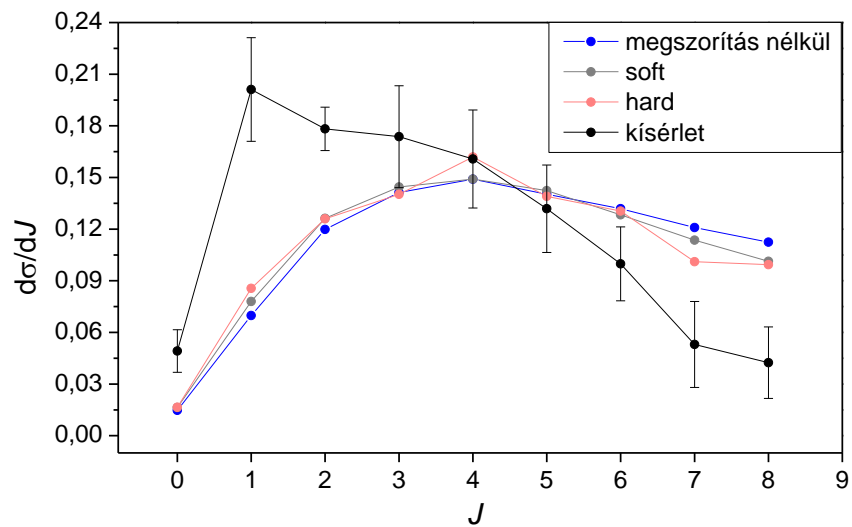
Munkánk során a metil- és az amino-hidrogénabsztrakciós reakciót eredményező trajektóriák esetén meghatároztuk a keletkező HCl termék forgási kvantumszámát (J) a 3.62. egyenlet alapján. A *soft* és *hard* ZPE megszorításokat (5.16.–5.19. egyenletek szerint) is figyelembe vettük és az eloszlásokat a 17. ábrán tüntettük fel. A CH₃ HA és az NH₂ HA eloszlások között csekély a különbség, hiszen mind a két esetben a $J = 3-6$ szintek betöltöttsége a legnagyobb. A metilcsoporton lejátszódó reakcióra vonatkozó görbék kisebb zajterheltsége a nagyobb statisztikai pontosságból erednek. Mind a két esetben az látható, hogy a ZPE sértő trajektóriák kizárásával a függvények meredekebb ereszkedést mutatnak, azaz a magasabb szintek betöltöttsége csökken. A 2003-as szelektív deutérium helyettesítéssel készült kísérletek¹¹⁴ azt mutatták, hogy a CH₃ HA reakcióból származó HCl molekula forgási gerjesztettsége jelentősebb, mint az NH₂ HA reakcióból származó HCl-é, ezt azonban a munkánk során végzett szimulációk nem támasztják alá. Ennek ellenére, az általunk számított CH₃-oldali HCl eloszlások jól egyeznek a kísérletekkel, a különbségek az NH₂ HA eredményekből származnak, ahol a mért eloszlás valamivel hidegebbnek bizonyul.

Annak érdekében, hogy a számított eredményeinket az Orr-Ewing és munkatársai által végzett kísérletekkel¹¹⁴ közvetlen összehasonlíthassuk, meghatároztuk a két reakciócsatornából származó (megkülönböztetés nélkül) rezgési alapállapotú ($v = 0$) HCl molekula megszorítás nélküli, valamint a *soft* és a *hard* megszorításos J eloszlásait. A kísérleti és elméleti eredmények egyaránt a 18. ábrán láthatók, ahol az utóbbi értékeket 5 kcal mol⁻¹ ütközési energián végzett szimulációkból számítottuk. Az adatok normalizálását a $J = 0-8$ szintekre végeztük a kísérleti jel-zaj arány miatt, habár ettől magasabb J szintek is



17. ábra. A metil-hidrogénabsztrakcióból (első oszlop) és az amino-hidrogénabsztrakcióból (második oszlop) származó HCl molekula normalizált forgási kvantumszám (J) eloszlása ZPE megszorítás nélkül (felső sor), *soft* (középső sor) és *hard* (alsó sor) megszorításokkal, nyolc ütközési energián (kcal mol^{-1}). Forrás: 132. referencia 7. ábra (átdolgozás).

léteznek, ahogy azt számításainkkal igazoltuk (17. ábra). A kísérletekkel szemben, az általunk meghatározott eloszlások némileg a magasabb forgási kvantumszámok felé tolódnak, noha érdemes megjegyezni, hogy a fentebb tárgyalt helyspecifikus eredmények alapján az elmélet és a kísérlet jó egyezést mutat a CH_3 HA csatornára meghatározott eredmények esetén. Az ellentmondás az NH_2 HA eredményekből adódik. Ennek a következtetésnek a kvantitatív alátámasztására kiszámítottuk a HCl ($\nu = 0$) termék átlagos forgási energiáját $E_{\text{ütök}} = 5 \text{ kcal mol}^{-1}$ mellett. Ez rendre 2,08; 1,85 és 2,01 kcal mol^{-1} -nak adódott a CH_3 -, NH_2 -oldali és a nem helyspecifikus esetekre, ami elfogadható egyezést mutat a mért CH_3 -specifikus esetben (1,43 kcal mol^{-1}) és jelentősen túlbecsüli az NH_2 -oldali (0,35 kcal mol^{-1}) és a nem helyspecifikus (0,65 kcal mol^{-1}) kísérleti adatokat.



18. ábra. A két hidrogén-absztrakciós reakciócsatornából származó, $\nu = 0$ rezgési állapotú HCl termék elméleti ($E_{\text{ütk}} = 5 \text{ kcal mol}^{-1}$) és kísérleti úton meghatározott normalizált forgási kvantumszám (J) eloszlása. Forrás: 132. referencia 8. ábra (átdolgozás).

6. A fluoratom és a metilamin között lejátszódó reakció tanulmányozása

6.1. A stacionárius pontok feltárása nagy pontosságú *ab initio* módszerekkel

6.1.1. Kvantumkémiai számítások

A $F + CH_3NH_2$ reakció potenciálisenergia-felületének stacionárius pontjainak feltárását¹³⁵ a kémiai intuíción túl, a $Cl + CH_3NH_2$ reakcióra végzett kutatásunk,¹¹³ valamint Feng és munkatársai által végzett elméleti munka¹¹⁶ segítette. A kezdeti szerkezeteket, energiákat és harmonikus rezgési frekvenciákat a megszorításos, nyílthéjú, másodrendű Møller–Plesset perturbációs módszerrel (RMP2) és a korreláció-konzisztens aug-cc-pVDZ báziskészlettel számítottuk. Az így kapott szerkezetek finomítása érdekében további geometria optimalizálást végeztünk a pontosabb, ROHF-alapú, megszorítás nélküli UCCSD(T)-F12b módszerrel. Ehhez először aug-cc-pVDZ báziskészletet alkalmaztunk, majd ezt növeltük aug-cc-pVTZ-re, tehát a CC/DZ geometriákból kiindulva CC/TZ optimalizálásokat és harmonikus frekvenciaszámításokat is elvégeztünk. A nyeregponatok és minimumok UCCSD(T)-F12b/aug-cc-pVTZ optimált magkonfigurációin további UCCSD(T)-F12b *single-point* számításokat végeztünk aug-cc-pVQZ és cc-pVnZ-F12 [$n = 2(D), 3(T), 4(Q), 5$] báziskészletek¹³⁶ felhasználása mellett. A végső, legpontosabb klasszikus relatív energiákat végül az alábbi kifejezéssel határoztuk meg:

$$\begin{aligned} \Delta E_{\text{klasszikus}} = & \text{UCCSD(T)-F12b/cc-pV5Z-F12} + \delta[T] \\ & + \delta[(Q)] + \Delta_{\text{törzs}} + \Delta_{\text{rel}} + \Delta_{\text{SO}}, \end{aligned} \quad (6.1)$$

ahol $\delta[T]$, $\delta[(Q)]$, $\Delta_{\text{törzs}}$, Δ_{rel} és Δ_{SO} a figyelembe vett energiahozzájárulások, melyeket a UCCSD(T)-F12b/aug-cc-pVTZ optimált geometriákon elvégzett energiaszámításokkal kaptunk meg. A korrekciókat a $Cl + CH_3NH_2$ reakcióhoz hasonlóan (5.1.1. fejezet) az 5.7.–5.11. egyenletek szerint definiáltuk. Erre a rendszerre azonban a $\delta[T]$ és $\delta[(Q)]$ meghatározásához a számításokat az aug-cc-pVDZ báziskészlettel végeztük, továbbá a $\Delta_{\text{törzs}}$ korrekció megadásához a C, N és F atomok $1s^2$ elektronjainak korrelációját is figyelembe véve végeztük az *all-electron* számításokat. Az UCCSD(T)-F12b/aug-cc-pVTZ elméleti szinten meghatározott zérusponati energia hozzájárulás figyelembe vételével a rezgésileg adiabatikus relatív energiákat az alábbi egyenlet szerint határoztuk meg:

$$\begin{aligned} \Delta E_{\text{adiabatikus}} = & \text{UCCSD(T)-F12b/cc-pV5Z-F12} + \delta[T] \\ & + \delta[(Q)] + \Delta_{\text{törzs}} + \Delta_{\text{rel}} + \Delta_{\text{SO}} + \Delta_{\text{ZPE}}. \end{aligned} \quad (6.2)$$

6.1.2. Absztrakciós és szubsztitúciós reakciócsatornák

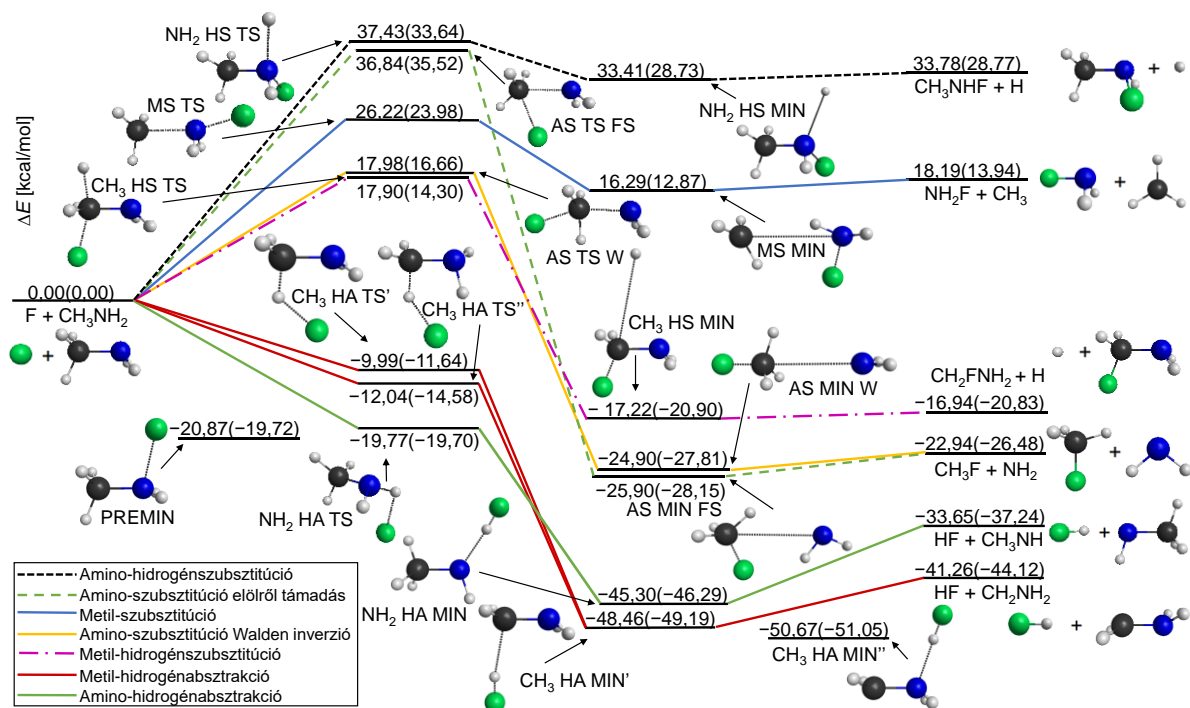
Számításaink során feltártuk a $F + CH_3NH_2$ rendszer legfontosabb reakcióútjait. A $Cl + CH_3NH_2$ rendszerhez hasonlóan, amikor az F atom a metil- vagy aminocsoport valamely hidrogénatomját támadja, akkor két különböző absztrakciós csatornához jutunk, melyek rendre a $HF + CH_2NH_2$ és $HF + CH_3NH$ termékekhez vezetnek. Egy reakció során az is előfordulhat, hogy a két funkciós csoport valamelyikéhez tartozó H atomot szubsztituálja a támadó atom és így a $H + CH_2FNH_2$ vagy a $H + CH_3NHF$ termékek keletkeznek. Munkánk során a CH_3 - és az NH_2 -csoportok F atommal történő szubsztitúcióját ($NH_2F + CH_3$ vagy $CH_3F + NH_2$ termékek eredményezve) is megvizsgáltuk. A hét tanulmányozott reakcióút stacionárius pontjainak reaktánsokra relatív *benchmark* energiáit és szerkezeteit a 19. ábrán látható sematikus potenciálisenergia-felületen tüntettük fel. A klasszikus és adiabatikus (zárójelben) relatív energiák a 6.1. és 6.2. egyenletekből származó értékek. Az összes számítás eredménye a 3. táblázatban található. Az optimált geometriák három alkalmazott elméleti szinten meghatározott legfontosabb szerkezeti paraméterei a 20. ábrán és a Függelék F2. ábráján láthatók.

A hidrogén-absztrakciós mechanizmusok (HA) a legexothermebb reakciók. A metilcsoporton végbemenő HA reakcióhője $\Delta E(\Delta H_0) = -41,26(-44,12)$ kcal mol⁻¹, míg az aminocsoporton lejátszódó HA esetében ez $\Delta E(\Delta H_0) = -33,65(-37,24)$ kcal mol⁻¹. Ahogy a 19. ábrán látható a többi, szubsztitúciós útvonal magasabb relatív energiával rendelkezik. A PES globális minimumának a termékcsatornában lévő CH_3 HA MIN” szerkezet adódott, ahol a kialakuló HF 1,409 Å N...H távolságon keresztül köt a nitrogénatomhoz (lásd 20. ábra). A metil-hidrogénabsztrakciós csatornában kettő átmeneti állapotot találtunk, ahol a CH_3 HA TS’ a Feng és munkatársai által közölt szerkezethez igen hasonló geometriai és energetikai paraméterekkel rendelkezik, azonban a korábban nem közölt TS” klasszikus (adiabatikus) relatív energiája 2,05 (2,94) kcal mol⁻¹-al mélyebben található. A TS’ és TS” szerkezetek a kötéshosszakban (néhány század ångström) és az atomok által közbezárt szögekben, főként a C–N–H és a C–H–F atomok által definiált síkok közötti szögben térnek el. A bemeneti csatornában egy reaktánszerű minimum komplexet sikerült azonosítani. Ehhez a szerkezethez, ahol a C–N–F szög 102,8°-nak adódott, igen jelentős ($D_e(D_0) = 20,87(19,72)$ kcal mol⁻¹) disszociációs energia tartozik.

3. táblázat. A $F + CH_3NH_2$ reakció stacionárius pontjainak klasszikus (ΔE) és adiabatikus (ΔH_0) relatív energiáinak, valamint energiakorrekcióinak értékei. Forrás: 135. referencia 1. táblázat (átdolgozás).

Stacionárius pontok	UCCSD(T)-F12b	$\delta[T]^b$	$\delta[(Q)]^c$	$\Delta_{\text{törzs}}^d$	Δ_{rel}^e	Δ_{SO}^f	ΔE^g	Δ_{ZPE}^h	ΔH_0^i
	cc-pV5Z-F12 ^a								
PREMIN	-20,61	-0,20	-0,46	-0,08	+0,11	+0,37	-20,87	+1,15	-19,72
CH ₃ HA TS'	-9,24	-0,66	-0,52	-0,12	+0,20	+0,34	-9,99	-1,65	-11,64
CH ₃ HA TS''	-11,39	-0,54	-0,46	-0,14	+0,14	+0,36	-12,04	-2,54	-14,58
NH ₂ HA TS	-19,31	-0,40	-0,44	-0,08	+0,10	+0,36	-19,77	+0,07	-19,70
AS TS W	18,37	-0,60	-0,62	+0,47	+0,01	+0,36	17,98	-1,32	16,66
AS TS FS	37,72	-1,08	-0,69	+0,53	0,00	+0,37	36,84	-1,32	35,52
MS TS	26,77	-0,75	-0,63	+0,49	-0,04	+0,37	26,22	-2,24	23,98
CH ₃ HS TS	18,30	-0,42	-0,58	+0,12	+0,11	+0,37	17,90	-3,60	14,30
NH ₂ HS TS	37,53	-0,28	-0,52	+0,33	+0,01	+0,37	37,43	-3,79	33,64
CH ₃ HA MIN'	-48,51	-0,08	-0,22	-0,22	+0,20	+0,37	-48,46	-0,73	-49,19
CH ₃ HA MIN''	-50,80	-0,06	-0,19	-0,19	+0,20	+0,37	-50,67	-0,38	-51,05
NH ₂ HA MIN	-45,50	-0,16	-0,12	-0,01	+0,13	+0,37	-45,30	-0,99	-46,29
AS MIN W	-25,42	-0,17	-0,05	+0,30	+0,07	+0,37	-24,90	-2,91	-27,81
AS MIN FS	-26,40	-0,17	-0,05	+0,28	+0,08	+0,37	-25,90	-2,24	-28,15
MS MIN	16,03	-0,18	-0,25	+0,28	+0,04	+0,37	16,29	-3,42	12,87
CH ₃ HS MIN	-17,69	+0,07	-0,19	+0,06	+0,17	+0,37	-17,22	-3,68	-20,90
NH ₂ HS MIN	33,10	+0,00	-0,34	+0,23	+0,05	+0,37	33,41	-4,68	28,73
CH ₃ NHF + H	33,47	+0,00	-0,34	+0,23	+0,05	+0,37	33,78	-5,00	28,77
NH ₂ F + CH ₃	17,91	-0,16	-0,24	+0,28	+0,04	+0,37	18,19	-4,25	13,94
CH ₂ FNH ₂ + H	-17,42	+0,07	-0,19	+0,06	+0,17	+0,37	-16,94	-3,89	-20,83
CH ₃ F + NH ₂	-23,47	-0,17	-0,04	+0,29	+0,07	+0,37	-22,94	-3,53	-26,48
HF + CH ₃ NH	-33,92	-0,16	-0,11	+0,07	+0,10	+0,37	-33,65	-3,59	-37,24
HF + CH ₂ NH ₂	-41,38	-0,07	-0,18	-0,19	+0,20	+0,37	-41,26	-2,86	-44,12
CH ₄ + NHF	3,77	-0,38	-0,19	+0,35	-0,05	+0,37	3,87	-3,84	0,03
NH ₃ + CH ₂ F	-29,96	-0,15	-0,11	+0,07	+0,15	+0,36	-29,65	-3,12	-32,77

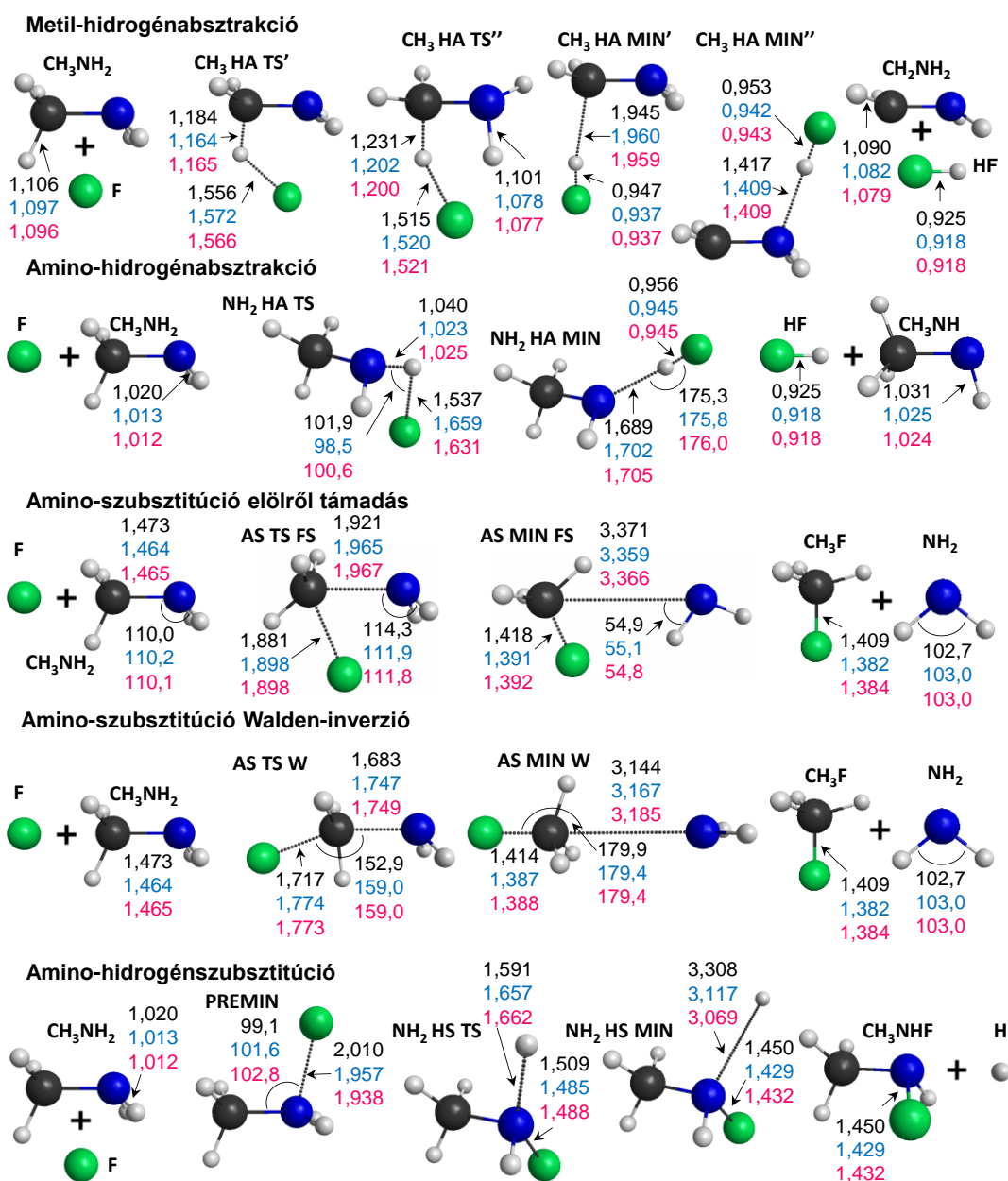
^a UCCSD(T)-F12b/cc-pV5Z-F12 relatív energiák. ^b aug-cc-pVDZ báziskészlettel számított CCSDT – CCSD(T) energia. ^c aug-cc-pVDZ báziskészlettel számított CCSDT(Q) – CCSD(T) energia. ^d Törzselektron korreláció, az *all-electron* és *frozen-core* UCCSD(T)-F12b/cc-pCVTZ-F12 relatív energiák különbsége. ^e Skaláris relativisztikus effektus, a DK-AE-UCCSD(T)/aug-cc-pwCVTZ-DK és AE-UCCSD(T)/aug-cc-pwCVTZ relatív energiák különbsége. ^f Spin-pálya (SO) korrekció, az SO és non-SO alapállapotú MRCI+Q/aug-cc-pwCVTZ relatív energiák különbsége. ^g Az UCCSD(T)-F12b/cc-pV5Z-F12 relatív energia + $\delta[T]$ (*b*) + $\delta[(Q)]$ (*c*) + Δ_{core} (*d*) + Δ_{rel} (*e*) + Δ_{SO} (*f*) egyenlettel meghatározott *benchmark* klasszikus relatív energia. ^h Az UCCSD(T)-F12b/aug-cc-pVTZ elméleti szinten meghatározott zérusponeti energia (ZPE) korrekció. ⁱ *Benchmark* adiabatikus relatív energia, a klasszikus relatív energia (*g*) és a Δ_{ZPE} (*h*) összege.



19. ábra. A $F + CH_3NH_2$ reakció potenciálisenergia-felületének sematikus energiadiagramja a UCCSD(T)-F12b/aug-cc-pVTZ elméleti szinten optimált geometriák és a *benchmark* klasszikus(adiabatikus) energiák feltüntetésével. Forrás: 135. referencia 1. ábra (átdolgozás).

Annak ellenére, hogy az amino-szubsztitúció (AS) és a metil-hidrogénszubsztitúció (CH_3 HS) a hidrogén-absztrakciós útvonalakhoz hasonlóan termodinamikailag kedvezőnek tekinthetők, kinetikailag azonban gátolt reakciók. Az amino-szubsztitúció esetében egy előlről támadásos (FS) és egy Walden-inverziós (W) mechanizmust is sikerült azonosítani. A vártnak megfelelően az előbbi (18,86 kcal mol⁻¹-al) magasabb energiagáttal rendelkezik. A termékcsatornában található AS MIN FS és AS MIN W szerkezetek klasszikus relatív energiái között az eltérés csupán 1 kcal mol⁻¹, ami összhangban van a nagyon hasonló C–N (3,366/3,185 Å) és C–F (1,392/1,388 Å) kötéstávolságokkal.

Az aminocsoporton végbemenő hidrogén-szubsztitúció a legendotermebb reakcióút és ez rendelkezik a legnagyobb gátmagassággal is. A másik funkciós csoporton végbemenő hidrogén-szubsztitúciós csatornához hasonlóan (CH_3 HS), a kimeneti csatorna minimumának relatív energiája igen közel esik a termékekre meghatározott relatív energiához. A másik endoterm reakció a metil-szubsztitúció ($\Delta E(\Delta H_0) = 18,19(13,94)$ kcal mol⁻¹), azonban ez mélyebb relatív energiával rendelkezik, mint a fent említett NH_2 HS csatorna ($\Delta E(\Delta H_0) = 33,78(28,77)$ kcal mol⁻¹).



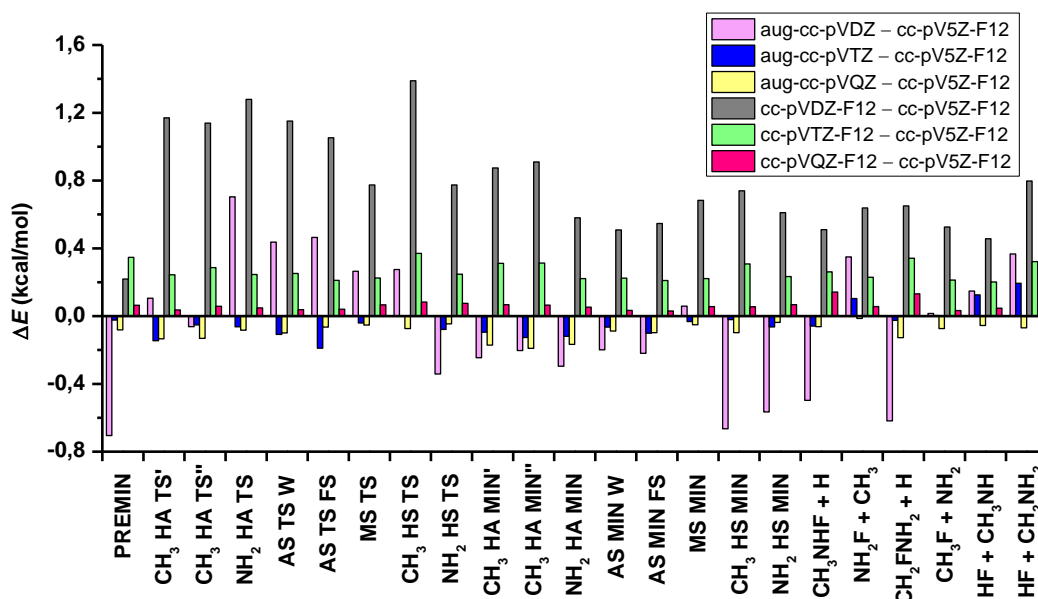
20. ábra. A metil- és az amino-hidrogénabsztrakció (CH₃ HA és NH₂ HA), a Walden-inverziós és az előlről támadásos mechanizmussal végbemenő amino-subsztitúció (AS W és AS FS) és az amino-hidrogénsubsztitúció (NH₂ HS) reakciócsatornáikhoz tartozó stacionárius pontok szerkezete a legjellemzőbb távolságok (ångström) és szögek (fok) feltüntetésével. A fekete az MP2/aug-cc-pVDZ, a kék az UCCSD(T)-F12b/aug-cc-pVDZ, a piros pedig az UCCSD(T)-F12b/aug-cc-pVTZ elméleti szinten meghatározott értékeket jelölik. Forrás: 135. referencia 2. ábra (részlet, átdolgozás).

6.1.3. A relatív energiák konvergenciájának vizsgálata

A fluoratom és a metilamin reakciójára meghatározott stacionárius pontok esetében megvizsgáltuk a relatív energiák konvergenciájának elméleti szinttől és báziskészlettől való függését. Az MP2 és az UCCSD(T)-F12b módszerekkel kapott eredmények

összehasonlítására az azonos, aug-cc-pVDZ bázis használata mellett számított relatív energiák közötti különbség megadása iránymutató lehet. Az átlagos abszolút értékű eltérés a két módszer között $0,80 \text{ kcal mol}^{-1}$, azonban az MP2 néhány esetben jelentősen felül- vagy alulbecsüli az UCCSD(T)-F12b relatív energiákat (lásd Függelék T2. táblázat). Az előbbire példa az AS TS W szerkezet, ahol $2,5 \text{ kcal mol}^{-1}$ -al nagyobb gátmagasságot kaptunk az MP2 módszerrel. A PREMIN esetén azonban az ellenkező tendencia tapasztalható, azaz $6,3 \text{ kcal mol}^{-1}$ -al mélyebb relatív energiát ad az MP2, de a hidrogén-szubsztitúciós csatornák esetén is a negatív irányba tolódnak az energiák ($3,9\text{--}5,0 \text{ kcal mol}^{-1}$ -al). Összességében elmondható, hogy a kémiai pontosság elérése érdekében – ahol a pontatlanság 1 kcal mol^{-1} -on belül marad – a CCSD(T)-F12b módszer használata elengedhetetlen.

Ezen felül, kutatásunk a UCCSD(T)-F12b módszerrel meghatározott eredmények báziskészlettől való függésének tanulmányozására is kiterjedt. Az aug-cc-pVnZ ($n = D, T, Q$) és cc-pVnZ-F12 ($n = D, T, Q, 5$) bázisokkal meghatározott, UCCSD(T)-F12b/cc-pV5Z-F12 adatokra relatív energiák összehasonlításának szemléltetése a 21. ábrán látható (és a Függelék T2. táblázatában). Az aug-cc-pVDZ és az aug-cc-pVTZ bázisok esetén geometriaoptimalást is végeztünk, míg a többi esetben az energiaszámítást a UCCSD(T)-F12b/aug-cc-pVTZ geometriákon végeztük. A báziskészlet növelésével az átlagos abszolút értékben vett eltérés az UCCSD(T)-F12b/aug-cc-pVnZ és a hozzá tartozó UCCSD(T)-F12b/cc-pVnZ-F12 relatív energiák között az alábbiak szerint csökken: $0,80$ ($n = D$); $0,29$ ($n = T$) és $0,15$ ($n = Q$) kcal mol^{-1} . Ha a *benchmark* értékekhez használt cc-pV5Z-F12 báziskészlettel kapott eredményeket összevetjük a többi említett báziskészlettel kapott eredménnyel, akkor megállapíthatjuk, hogy az átlagos négyzetes eltérés (RMSD) kisebb az aug-cc-pVDZ és a cc-pV5Z-F12 különbségekre ($\text{RMSD} = 0,37 \text{ kcal mol}^{-1}$), mint a cc-pVDZ-F12 és a cc-pV5Z-F12 összehasonlításokra ($\text{RMSD} = 0,82 \text{ kcal mol}^{-1}$). Hasonló következtetés vonható le az aVTZ – V5Z-F12 és a VTZ-F12 – V5Z-F12 különbségekre, ahol az RMS-ek rendre $0,09$ és $0,26 \text{ kcal mol}^{-1}$ -nak adódtak. A legkisebb eltérés a VQZ-F12 – V5Z-F12 különbség esetén jelentkezett, ahol az $\text{RMSD} = 0,07 \text{ kcal mol}^{-1}$. Ezek alapján, az UCCSD(T)-F12b/cc-pV5Z-F12 relatív energiák $0,1 \text{ kcal mol}^{-1}$ -on belüli báziskészlet konvergenciája egyértelműen igazolható.



21. ábra. A stacionárius pontok UCCSD(T)-F12b módszerrel és aug-cc-pVnZ ($n = D, T, Q$), valamint cc-pVnZ-F12 ($n = D, T, Q$) báziskészletekkel számított relatív energiái és az UCCSD(T)-F12b/cc-pV5Z-F12 szinten meghatározott relatív energiái közötti különbségek. Forrás: 135. referencia 3. ábra (átdolgozás).

6.1.4. Energiakorrekciók

Mivel a $F + CH_3NH_2$ reakció elektronszerkezeti vizsgálata során egyik célunk a feltárt szerkezetek kémiai pontosságon belüli relatív energiáinak meghatározása volt, így a továbbiakban részletesen tárgyalt energiahozzájárulások is kiszámításra kerültek. Ahogy a 3. táblázatból kiolvasható, a CCSD(T)-n túli korrekciók néhány kivételtől eltekintve negatív hozzájárulást jelentenek az energiaértékekhez. A négy nem negatív $\delta[T]$ korrekció a hidrogén-szubsztitúciós termékoldali komplexek és termékek esetén jelentkezik. A poszt-CCSD(T) korrekciók abszolút értékben a 0,00 és 1,08 kcal mol⁻¹ intervallumon belüli értékek a $\delta[T]$ esetén és 0,04 – 0,69 kcal mol⁻¹ nagyságúak a $\delta[(Q)]$ esetben. Ez tehát megmutatja, hogy ezek a hatások nem elhanyagolhatók.

A törzselektron korreláció és a skaláris relativisztikus effektus összegeként kapott energiakorrekció a -0,02 és a 0,52 kcal mol⁻¹ tartományon belüli értéket vesz fel. Elmondható, hogy ezek a korrekciók a funkciós csoportok szubsztitúciója esetén a legjelentősebbek, hiszen például $\Delta_{\text{törzs}} + \Delta_{\text{rel}} = 0,52$ kcal mol⁻¹ az AS TS FS stacionárius pont esetén, míg ez az összeg -0,01 kcal mol⁻¹ a CH₃ HA TS''-re. Ez utóbbi érték is mutatja, hogy a hidrogén-absztrakciós reakciócsatornák stacionárius pontjai esetén ez a két effektus megközelítőleg kioltja egymást.

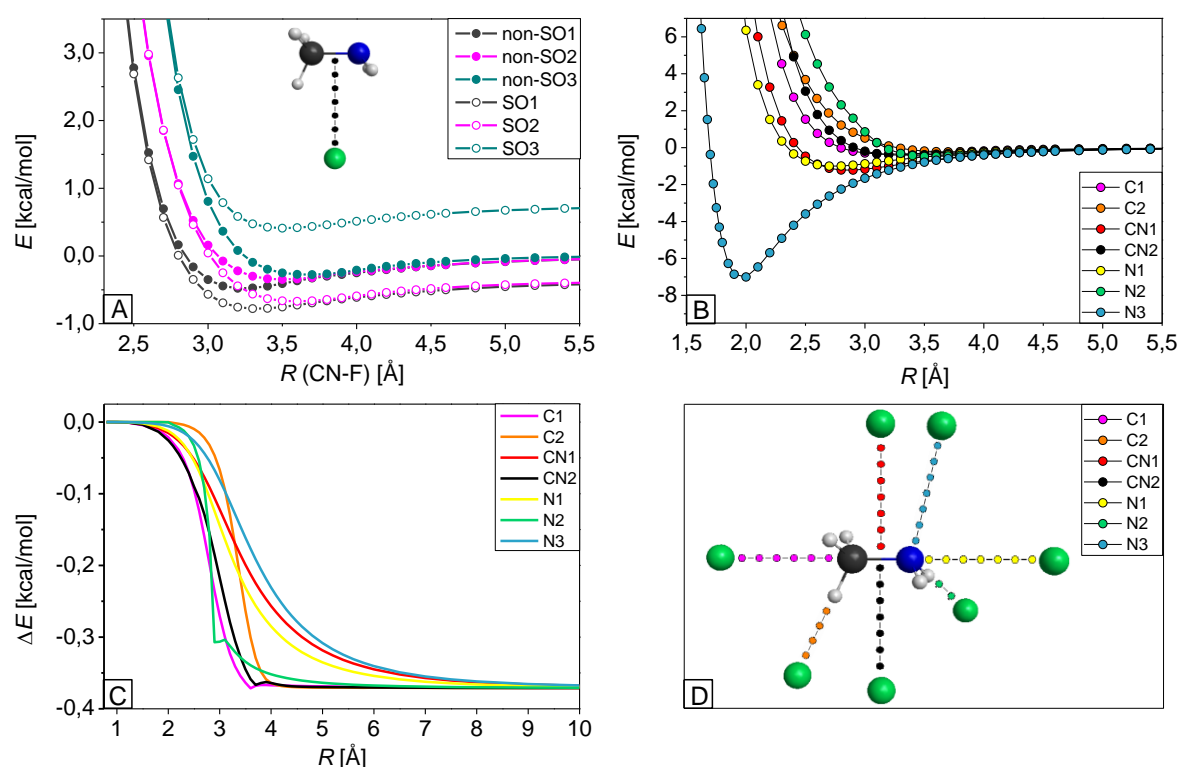
Ahogy a klórral lejátszódó reakció esetében láthattuk (5.1.3. fejezet), a F atom esetén is fellép a relativisztikus spin-pálya (SO) kölcsönhatásból eredő nyílthéjú rendszerekben történő energia-csökkenés, így a $F + CH_3NH_2$ reakciónál is figyelembe kell venni. Ebben az esetben is három SO és három non-SO állapotról beszélhetünk, melyek potenciálisenergia-görbéi a 6.1.5. fejezetben kerülnek részletes bemutatásra. A fluoratom SO csatolásból eredő energiacsökkenését az SO_1 és a non- SO_1 állapotok aszimptotikus limitjéhez tartozó potenciálisenergia-értékek különbségéből számítottuk ki. A stacionárius pontokra számított SO korrekció általában $0,37 \text{ kcal mol}^{-1}$ -nek adódott, míg a hidrogén-absztrakciós átmeneti állapotok és az AS TS W esetén ez $0,34/0,36 \text{ kcal mol}^{-1}$.

Ahogy már fentebb is említésre került, az energiahozzájárulások értéke nem haladja meg az 1 kcal mol^{-1} -t (egy kivétellel), azonban a zéruspointi energia figyelembe vételével való relatívenergia-eltolódás már jelentősebbnek bizonyul. Minden esetben a Δ_{ZPE} értéke negatív, kivéve a reaktánszerű PREMIN és az NH_2 HA TS esetében, ahol pozitív. Elmondható, hogy a ZPE korrekció (abszolút értékben) nagyobb a termékekre, mint az átmeneti állapotokra és MIN komplexekre. Ez a termékcsatornáknak a rezgési szabadsági fokok számának csökkenésével magyarázható, illetve a H-szubsztitúciós útvonalak esetén azzal, hogy a nagyobb frekvenciájú C–H/N–H nyújtási módok helyett alacsonyabb rezgési frekvenciájú C–F/N–F kötések alakulnak ki. Példa az amino-hidrogénszubsztitúciós csatornára: NH_2 HS TS ZPE korrekciója $-3,79 \text{ kcal mol}^{-1}$, az NH_2 HS MIN szerkezetnek $-4,68 \text{ kcal mol}^{-1}$ és $-5,00 \text{ kcal mol}^{-1}$ a $CH_3NHF + H$ termékeknek.

Az összes fent említett energiahozzájárulás figyelembe vételével a 6.2. egyenlet szerint meghatározott adiabatikus relatív energiákat három reakciócsatorna esetén össze tudtuk hasonlítani az ATcT adatbázisban található adatokkal. A 0 K-es reakcióentalpiát az adatbázisból kinyert reaktánsokra és termékekre vonatkozó képződési entalpiákból számítottuk. A metil- (CH_3 HA) és az amino-hidrogénabsztrakcióra (NH_2 HA), valamint az amino-szubsztitúcióra (AS) rendre az alábbi eredményeket kaptuk: $\Delta H_0 = -43,98 \pm 0,11$; $-37,22 \pm 0,12$ és $-26,10 \pm 0,08 \text{ kcal mol}^{-1}$. Az általunk meghatározott *ab initio* ΔH_0 értékek rendre: $-44,12$; $-37,24$ és $-26,48 \text{ kcal mol}^{-1}$. Az NH_2 HA esetén az ATcT referencia és a számításaink közötti egyezés kiemelkedő, hiszen az eltérés csupán $0,02 \text{ kcal mol}^{-1}$. Habár a másik két útvonalra számított különbség a Gauss-hibaterjedéssel meghatározott pontatlanságon kívül esik, ennek ellenére ezek is bőven az 1 kcal mol^{-1} kémiai pontosságon belül vannak.

6.1.5. A $F \cdots CH_3NH_2$ rendszer potenciálisenergia-görbéi

A fluoratom nem-relativisztikus 2P alapállapota (non-SO) – ahogy klóratomnál is láthattuk – az $1/3\varepsilon$ -nal alacsonyabb energiájú $^2P_{3/2}$ alapállapota és a non-SO-hoz képest $2/3\varepsilon$ -nal magasabb energiájú $^2P_{1/2}$ (SO₃) gerjesztett állapotra hasad. Az ε a $^2P_{3/2}$ és a $^2P_{1/2}$ állapotok közötti SO hasadáshoz tartozó energia értéke. Ahogy azonban a fluor megközelíti a metilamint, a négyszeresen degenerált $^2P_{3/2}$ állapot két, kétszeresen degenerált állapotra hasad: az alapállapotú SO-ra (SO₁) és a gerjesztett SO állapotra (SO₂). Ezen felül, az alapállapotú non-SO felhasadásával három, kétszeresen degenerált állapot képződik: az alapállapotú non-SO (non-SO₁), valamint a gerjesztett non-SO₂ és non-SO₃. Ezen $F \cdots CH_3NH_2$ rendszer kölcsönhatását leíró állapotok potenciálisenergia-görbéi (az alapállapotú non-SO₁ aszimptotikus limitre relatívan) a 22.A ábrán láthatók arra az esetre, amikor a fluoratom a C–N kötésre merőleges irányból közelíti a reaktáns molekulát.



22. ábra. A hat állapot potenciális energia görbéje a D panelen látható CN2 iránynak megfelelően (A). Az SO₁ állapot (B) és az $E(SO_1) - E(\text{non-SO}_1)$ különbség (C) távolságfüggése a D panelen feltüntetett hét orientáció esetén. A fluoratom és a metilamin (egyensúlyi geometria) hét ütközési iránya, ahol a fluoratom a C–N kötéssel (C1) vagy egy C–H kötéssel (C2) egy vonalban közelíti a C atomot, vagy a N atomot a C–N kötéssel (N1) vagy egy N–H kötéssel egy vonalban (N2), a C–N kötésre merőlegesen két irányból (CN1 és CN2), illetve a PREMIN szerkezetnek megfelelő (N3) elrendezés szerint (D). A potenciális energiák az MRCI+Q/aug-cc-pwCVTZ elméleti szinten kerültek meghatározásra. Forrás: 135. referencia 4. ábra (átdolgozás).

A reakció aszimptotájánál, ahol a fragmensek közötti távolság nagy, a korábban említett SO_1 és non- SO_1 állapotok különbségéből adódó $0,37 \text{ kcal mol}^{-1}$ SO korrekció jól látható. Ez az effektus azonban nullára csökken a reaktánsok közeledésével. Ezt az SO_1 - non- SO_1 különbséget láthatjuk a 22.C ábrán a 22.D ábra szerinti hét irány esetén. Az energiacsökkenés nem meredek, körülbelül 4 \AA -nél kezdődik és körülbelül 2 \AA -ig tart, de amikor a fluoratom a metilamint az aminocsoport felől közelíti meg (CN1, N1, N3), akkor még inkább elnyújtott csökkenés figyelhető meg.

A reaktív SO_1 állapot potenciálisenergia-görbéinek szeparációsirány-függését a 22.B ábrán tüntettük fel. A legsekélyebb van der Waals völgyek $0,2\text{--}0,5 \text{ kcal mol}^{-1}$ mélységűek és a $3,0\text{--}3,5 \text{ \AA}$ tartományon belül jelentkeznek, amikor a fluor a metilamin C vagy N atomjait a H felől (C2, N2), a C atomját a C–N kötéssel egy vonalban (C1) és a C–N kötésre merőlegesen (CN2) közelíti meg. A völgyek valamivel mélyebbek, amikor az aminocsoport felől, a C–N kötéssel egy vonalban (N1), vagy arra merőlegesen (CN1) történik a támadás, és a PREMIN szerkezetnél meghatározott C–N–F szöggel azonos irány esetén a legmélyebb ($-7,0 \text{ kcal mol}^{-1}$, 2 \AA távolságnál). Fontos megjegyezni azonban, hogy az MRCI+Q módszer jelentősen alulbecsüli a völgy mélységét a PREMIN esetében, hiszen a *benchmark* eredmény $20,87 \text{ kcal mol}^{-1}$ (lásd 19. ábra) és a geometria effektus csupán $0,1 \text{ kcal mol}^{-1}$ a rögzített és a relaxált CH_3NH_2 esetén. Ezek az eredmények jól mutatják, hogy a dinamikus elektronkorreláció még az egyszeres és a kétszeres gerjesztéseken túl is igen fontosak a $\text{F}\cdots\text{CH}_3\text{NH}_2$ kölcsönhatás leírásához. Ennek a következtetésnek az alátámasztása érdekében megvizsgáltuk a PREMIN szerkezet ROHF és UCCSD-F12b szinten meghatározott relatív energiáit. Azt kaptuk, hogy ROHF szinten a komplex nem kötött és csupán a kétszeres gerjesztések figyelembe vételével az UCCSD-F12b módszer $3,7 \text{ kcal mol}^{-1}$ -al alábecsüli a UCCSD(T)-F12b szinten kapott völgy mélységét. Ezek a rendkívül nagy korrelációs hatások nem példa nélküliek, hiszen a $\text{F} + \text{CH}_4$ reakció gátmagassága $9,41$; $1,80$ és $0,55 \text{ kcal mol}^{-1}$, rendre az ROHF, CCSD és CCSD(T) szinteken.⁷⁵

6.1.6. A $\text{Cl} + \text{CH}_3\text{NH}_2$ és a $\text{F} + \text{CH}_3\text{NH}_2$ rendszerek összehasonlítása

Ahogy a $\text{Cl} + \text{CH}_3\text{NH}_2$ reakciónál láthattuk, úgy e fejezetben is bemutatásra került az alábbi hat reakciócsatorna vizsgálata: a két funkciós csoport hidrogén-absztrakciója és négy szubsztitúciós útvonal, ahol a halogénatom az amino-/metilcsoportot helyettesíti, vagy ezek valamely hidrogénatomját. A metilamin és a fluoratom között lejátszódó reakciók sokkal exotermebb jelleget mutatnak, mint ami a klóratommal való reakciócsatornáknál

tapasztható. Mind a két esetben elmondható azonban, hogy a CH₃ HA termékek rendelkeznek a legmélyebb relatív energiával, míg az NH₂ HS termékeké a legmagasabb. A CH₃ HA MIN'' komplex a rezgésileg adiabatikus PES globális minimuma mind a két reakció esetében (-51,05/-15,56 kcal mol⁻¹ az F/Cl + metilamin esetén). Azonban míg az F + CH₃NH₂ rendszerénél ez a klasszikus (zérusponti energia nélküli) minimum is (-50,67 kcal mol⁻¹), addig a Cl + CH₃NH₂ klasszikus globális minimuma a PREMIN szerkezethez tartozik (-15,30 kcal mol⁻¹). A geometriaoptimalások során mind a Walden-inverziós és az előlről támadásos mechanizmussal képződő CH₃F/CH₃Cl + NH₂ és a CH₂ClNH₂ + H termékekhez vezető reakcióutakat azonosítani tudtuk, míg a CH₂FNH₂ + H termékek esetén csak a Walden-inverziós mechanizmushoz tartozó stacionárius pontokat találtuk meg. Ez a két reakciócsatorna exoterm a fluoratommal lejátszódó reakció esetén és endoterm a Cl + CH₃NH₂ rendszerénél.

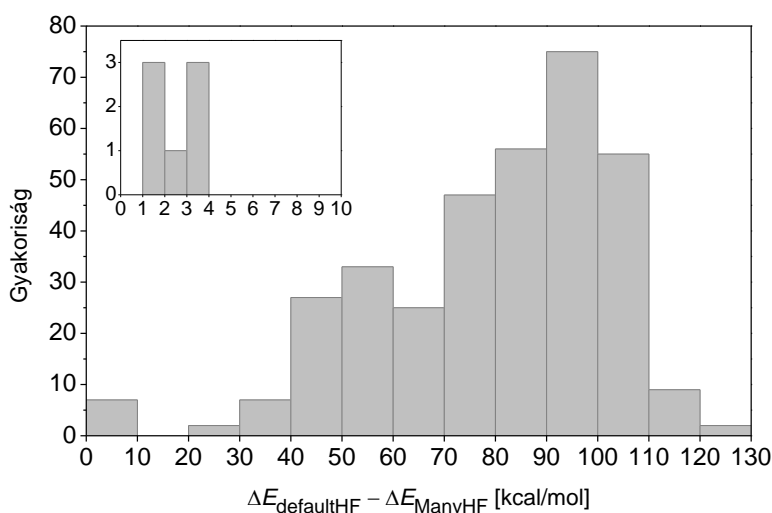
Ahogy az 5.1.2. fejezetben bemutattuk, úgy a fluoratommal lejátszódó reakció esetén is megvizsgáltuk a két kötés felszakadásával és kialakulásával járó, kinetikailag gátolt NH₃ + CH₂F [$\Delta E(\Delta H_0) = -29,65(-32,77)$ kcal mol⁻¹] és CH₄ + NHF [$\Delta E(\Delta H_0) = 3,87(0,03)$ kcal mol⁻¹] termékekhez vezető reakciócsatornákat. (A Cl + CH₃NH₂ reakciónál az előbbire -3,70(-8,20) kcal mol⁻¹, míg utóbbira 14,24(9,82) kcal mol⁻¹ klasszikus(adiabatikus) relatív energiák adódtak.) Annak ellenére, hogy mind a két esetben az NH₃ képződés termodinamikailag kompetitív a H-absztrakciókkal, az előbbi sokkal magasabb energiagáttal rendelkezik az NH₃ + CH₂F/CH₂Cl termékek kialakulásához szükséges két kötéshasadás miatt.

A reaktánsok aszimptotáját csökkentő SO kölcsönhatás 0,84 kcal mol⁻¹ (Cl) és 0,37 kcal mol⁻¹ (F) számított értékek jó egyezést mutatnak ezen atomok kísérletileg mért SO hasadásainak¹³⁷ mértékével ($\epsilon_{\text{kísérlet}}$). Ez $\epsilon_{\text{kísérlet}}/3 = 0,84$ kcal mol⁻¹ a klóratom, és 0,39 kcal mol⁻¹ a fluoratom esetén. Mind a F + CH₃NH₂, mind a Cl + CH₃NH₂ rendszer esetén elmondható, hogy a reagensek különböző támadási irányait megvizsgálva a legmélyebb van der Waals völgygel rendelkező potenciálisenergia-görbe a PREMIN szerkezetnél megtalálható C-N-Cl/F szög szerinti közeledés esetén jelentkezik. Sekélyebb azonban akkor, amikor a F/Cl atom a molekulát a hidrogének felől vagy a C-N kötéssel egyvonalban, a metilcsoport felől támadja. Az alapállapotú SO – non-SO energiák közötti különbség távolságfüggése azonban a két rendszer esetében igen hasonló a különböző támadási irányokban.

6.2. Teljes dimenziós PES fejlesztése

Az illesztési készlet létrehozásához a $\text{Cl} + \text{CH}_3\text{NH}_2$ rendszerrel látott stratégiához hasonlóan a $\text{F} + \text{CH}_3\text{NH}_2$ reakciónál is a PES feltérképezésnél¹³⁵ kapott legpontosabb UCCSD(T)-F12b/aug-cc-pVTZ geometriákból indítottunk random kitérítéseket.¹³⁸ Az adatbázis így a két hidrogén-absztrakciós (CH_3/NH_2 HA) és a négy szubsztitúciós (CH_3/NH_2 HS, MS, AS) reakciócsatorna stacionárius pontjainak kitérített szerkezeteihez tartozó kompozit energiákból áll. A reaktáns- és minden termékcsatorna esetén 500, míg az átmeneti állapotokhoz és a minimum komplexekhez tartozó szerkezetek mindegyikéből 250 szerkezetet generáltunk. Amellett, hogy a Descartes koordinátákat a 0,00–0,32 Å tartományon belül változtattuk, a két fragmensből álló rendszerekben a molekulá(ka)t/atomo(ka)t 3–8 Å távolságon belül helyeztük el egymás körül véletlenszerűen.

A fent említett szerkezetek potenciális energiáit a megszorítás nélküli UCCSD(T)-F12a módszerrel és a cc-pVDZ-F12 báziskészlettel határoztuk meg. Ezen felül figyelembe vettük a báziskorrekción is, így ezekben a pontokban további számításokat végeztünk az RMP2-F12 módszerrel a cc-pVDZ-F12 és cc-pVTZ-F12 bázisok felhasználásával. A reaktáns régióban fellépő HF-konvergencia problémák következtében a korrelációs módszerek referenciáinak kiválasztásához a $\text{F} + \text{CH}_3\text{NH}_2$ rendszer esetében is a ManyHF eljárást alkalmaztuk. Így az adatbázis minden geometriájára az 5.14. egyenlet szerinti energiaszámítást hajtottuk végre.



23. ábra. A $\text{F} + \text{CH}_3\text{NH}_2$ reakció bemeneti csatornájának 350 geometriájára meghatározott, szabad reaktánsokra relatív, az alapértelmezett HF (defaultHF) és a ManyHF megközelítéssel kapott kompozit energia különbségek (kcal mol^{-1}) hisztogramja. Forrás: 138. referencia 2. ábra (átdolgozás).

A MOLPRO (2015.1-es verzió) program alapértelmezett beállításai mellett tehát a metilamin fluoratommal lejátszódó reakciójának bemeneti csatornájában is magas energiájú, gerjesztett állapotú hullámfüggvényt (és/vagy HF megoldást) kaptunk. Ezt a HF konvergencia problémát okozhatja az egymáshoz igen közel eső három elektronállapot a bemeneti csatornában, ahogy a 22. ábrán láthatjuk. Ezt a hibát tehát a különböző kiindulási atompályák beállításai mellett elvégzett HF számítások közül a ManyHF által kiválasztott legmélyebb energiájú megoldás felhasználásával oldottuk meg. Az alapértelmezett HF (defaultHF) és a ManyHF megközelítéssel meghatározott kompozit energiák közötti eltérések gyakoriságát a 23. ábrán tüntettük fel. Látható, hogy a $\Delta E_{\text{defaultHF}} - \Delta E_{\text{ManyHF}}$ értékek akár a 10 kcal mol^{-1} -t is elérhetik, sőt a megvizsgált esetek 96,57%-a e fölé esik. Az ábrán felnagyított $0\text{--}10 \text{ kcal mol}^{-1}$ intervallumon jól látható, hogy mind a hét ide eső különbség 1 kcal mol^{-1} -nél nagyobb, azaz elmondható, hogy az összes eltérés a kémiai pontosságon kívül esik. Ezáltal tehát belátható, hogy a ManyHF módszer elengedhetetlennek bizonyult egy pontos PES fejlesztéséhez.

A random kitérített szerkezeteken végrehajtott energiaszámításokat követően az adatbázis 7455 pontjából eltávolítottuk a kémiai szempontból nem releváns, túlságosan magas energiájú régió azon pontjait, melyek a globális minimumhoz mérten $200 \text{ kcal mol}^{-1}$ -nél nagyobb relatív energiával rendelkeztek. Ezt követően az illesztési készletet 6014 *ab initio* energiapont adta. Az illesztést ötödrendben végeztük és a permutációra invariáns polinom módszert (PIP) alkalmaztuk. Az 5419 koefficiens a súlyozott legkisebb négyzetes illesztéssel kaptuk meg, ahol a súlyfüggvényt a 3.33. egyenlet szerint definiáltuk. A súly tehát konstans 1 az E_{Lin1} paraméterig, amit 35 kcal mol^{-1} -ra állítottunk a fejlesztésnél és 70 kcal mol^{-1} relatív energiáig lineárisan csökken (E_{Lin2}), ahol a 0,6 értéket veszi fel (δ_{Lin2}). Az E_0 és E_1 paramétereket rendre 0,1 és 0,5 E_h -nak választottuk a legmagasabb energiájú régió súlyfüggvényében.

A kezdetleges PES minőségét a ROBOSURFER programmal javítottuk a 3.4. fejezetben bemutatott algoritmus alapján. Kezdetben, az új geometriákat eredményező QCT szimulációkhoz 10 kcal mol^{-1} ütközési energiát választottunk és amikor a PES megfelelő minőségűnek bizonyult (hibás trajektóriák aránya 2% alá csökkent), akkor 10 kcal mol^{-1} -al emeltük. Minden $E_{\text{üt}}$ és b esetén 10 trajektóriát futtattunk, ahol a b értékét 0 és 8 bohr között, $0,5 \text{ bohr}$ lépésközzel állítottuk be. A QCT szimulációkból kapott geometriák közül ebben az esetben is csak azok kerültek be az illesztési készletbe, melyek illesztési hibája nagyobb volt a beállított küszöbértéknél és a további vizsgálatokkal kiválasztásra kerültek. A $\text{F} + \text{CH}_3\text{NH}_2$ reakció potenciálisenergia-felületét $100 \text{ kcal mol}^{-1}$ ütközési energiáig fejlesztettük, ahol az

iterációk száma a következők szerint alakult: 47, 8, 3, 1, 4, 1, 5, 9, 4 és 8 rendre az $E_{\text{ittk}} = 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90$ és $100 \text{ kcal mol}^{-1}$ esetén. Tehát összesen a 90 iteráció során 4539 energiaponttal bővült az illesztési készlet, így az adatbázisban 10553 geometria szerepelt.

A PES pontosságát tovább növeltük a relativisztikus spin-pálya (SO) csatolás figyelembe vételével. Számításainkhoz a Davidson-korrigált MRCI+Q módszert használtuk a kölcsönható állapotok megközelítéssel, ahol aktív térnek három 2p térbeli pályán korreláltattunk 5 elektront. Az aug-cc-pwCVDZ báziskészlet használatával tehát az 5.15. kifejezésnek megfelelően ($E_{\text{kompozit}} + \Delta_{\text{SO}}(\text{MRCI+Q}(5,3)/\text{aug-cc-pwCVDZ})$) határoztuk meg a végső energiákat, ahol a Δ_{SO} az alapállapotú SO_1 és non- SO_1 potenciális energiák különbsége. A végső PES koefficienseit az SO-korrigált 10548 *ab initio* pont ötödrendű polinommal történő illesztésével határoztuk meg (öt esetben MCSCF konvergencia probléma jelentkezett).

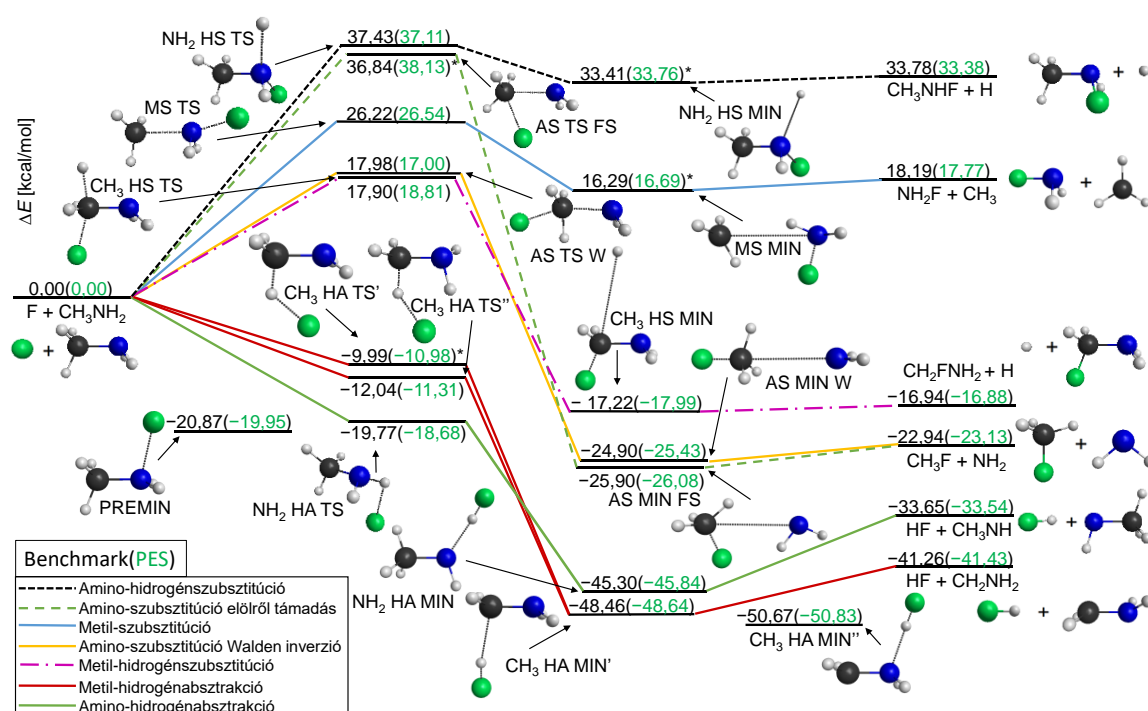
6.3. Reakciódinamikai szimulációk

A $\text{F} + \text{CH}_3\text{NH}_2$ rendszer reakciódinamikáját a 6.2. fejezetben leírtak szerint fejlesztett PES felhasználásával, a kvázi-klasszikus trajektória módszer alkalmazásával tanulmányoztuk.¹³⁸ A rendszer rezgési alapállapotát normálmód mintavételezéssel állítottuk be, mely során zérusponti energiát adtunk a reaktáns metilamin molekulának. Minden alkalmazott ütközési energián az egyes ütközési paraméterek esetén 5000 trajektóriát futtattunk. Mivel a b értékét 0,0 és b_{max} között 0,5 bohr léptékkkel választottuk meg és 1, 5, 10, 20, 30, 40, 50 és 60 kcal mol^{-1} ütközési energiákon végeztük a szimulációkat, így a dinamikai elemzésünk 800 000 trajektória vizsgálatán alapszik. A reaktánsok kezdeti távolságát a $\sqrt{x^2 + b^2}$ kifejezéssel határoztuk meg, ahol $x = 18,90$ bohr. A trajektória akkor ér a végéhez, ha bármely atom-atom távolság 1 bohrrel meghaladja az eredeti legnagyobb atom-atom távolságot. A trajektóriákat 0,0726 fs időlépéssel propagáltattuk.

6.3.1. *Ab initio* adatok reprodukálása a PES-en

A stacionárius pontok *benchmark* klasszikus és a PES-en optimált relatív energiáit a 24. ábrán látható sematikus energiadiagramon tüntettük fel. Az előbbi értékek a 6.1. egyenlet alapján kerültek kiszámításra (lásd 6.1. fejezet). A $\text{HF} + \text{CH}_2\text{NH}_2$ (CH_3 HA) és a $\text{HF} + \text{CH}_3\text{NH}$ (NH_2 HA) termékeket eredményező hidrogén-absztrakciós útvonalak stacionárius

pontjaira meghatározott *benchmark* és PES-optimált relatív energia értékek közötti különbségek jóval az RMS hibán belül vannak, ami $1,07 \text{ kcal mol}^{-1}$ a $[-50,83; 35,00] \text{ kcal mol}^{-1}$ energia régióban. Ez alól kivétel az $\text{NH}_2 \text{ HA TS}$, ahol a különbség $1,09 \text{ kcal mol}^{-1}$. A bemeneti csatornában (PREMIN) és a termék csatornában ($\text{CH}_3 \text{ HA MIN}$ a PES globális minimuma) található minimum komplexeket is jól leírja a PES, hiszen a $|\Delta E_{\text{benchmark}} - \Delta E_{\text{PES}}|$ abszolút eltérések rendre $0,92$ és $0,16 \text{ kcal mol}^{-1}$. Ahogy azt a 6.1. fejezetben láthattuk, az amino-szubsztitúció (AS) és a metil-hidrogénszubsztitúció ($\text{CH}_3 \text{ HS}$) szintén exoterm útvonalak, és a képződő termékek relatív energiáit a PES megfelelő pontossággal képes leírni, hiszen $\Delta E_{\text{benchmark}}(\Delta E_{\text{PES}}) = -22,94(-23,13) \text{ kcal mol}^{-1}$ az előbbire és $\Delta E_{\text{benchmark}}(\Delta E_{\text{PES}}) = -16,94(-16,88) \text{ kcal mol}^{-1}$ az utóbbira. Az AS TS FS és az $\text{NH}_2 \text{ HS TS}$



24. ábra. A $\text{F} + \text{CH}_3\text{NH}_2$ reakció hat reakciócsatornájának sematikus potenciálisenergia-felülete. A *benchmark* klasszikus potenciális energiák az UCCSD(T)-F12b/aug-cc-pVTZ geometriákon, míg a PES potenciális energiák a PES-en optimált szerkezeteken kerültek meghatározásra (kivétel a csillaggal jelölt szerkezet, ahol az UCCSD(T)-F12b/aug-cc-pVTZ geometrián határoztuk meg a PES energiát). Forrás: 138. referencia 3. ábra (átdolgozás).

szerkezetekhez tartozó relatív energiák a $[35,00; 62,75] \text{ kcal mol}^{-1}$ intervallumba esnek, ahol az $\text{RMS} = 1,42 \text{ kcal mol}^{-1}$. Habár az előbbit csak nagyobb hibával képes reprodukálni a PES, az $\text{NH}_2 \text{ HS TS}$ esetén rendkívül jó egyezést (az eltérés csupán $0,32 \text{ kcal mol}^{-1}$) kaptunk. Összességében elmondható, hogy a $\Delta E_{\text{benchmark}}$ és a ΔE_{PES} közötti $0,52 \text{ kcal mol}^{-1}$ abszolút értékű átlagos eltéréssel az általunk fejlesztett ötödrendű analitikus potenciálisenergia-felület kiválóan alkalmas a $\text{F} + \text{CH}_3\text{NH}_2$ többcsatornás rendszer leírására.

6.3.2. Reakcióvalószínűségek és integrális hatáskeresztmetszetek

A reakciódinamika eredményeket az egyes trajektóriák kezdetén és végén kapott reaktánsokhoz és termékekhez tartozó koordináták és sebességvektorok kiértékelésével kaptuk. A trajektóriák osztályozásával kezdtük, ahol megállapítottuk mely szimuláció tartozik a hat reakciócsatorna valamelyikéhez, mely során nem történik reakció és melyik az, ami hibás végeredményhez vezet. A 4. táblázatban feltüntettük az opacitás függvények ($P(b)$) b -vel súlyozott integráljait, azaz az integrális hatáskeresztmetszeteket (σ) a hat reakciócsatorna esetén. Látható, hogy a hidrogén-absztrakció lejátszódik az összes ütközési energián, amit a szimulációk során alkalmaztunk. Annak ellenére, hogy a CH₃ HS, NH₂ HS és az AS útvonalak rendre a 30, 40 és 20 kcal mol⁻¹ ütközési energiákon megnyílnak, a hozzájuk tartozó σ értékek elhanyagolhatónak tekinthetők a CH₃/NH₂ HA reakciócsatornákra meghatározott értékekhez képest. A metilcsoport szubsztitúciója egyik ütközési energián sem játszódik le. A szubsztitúciós reakciók elhanyagolható reaktivitása következhet a feltehetően keskenyebb reaktív támadásiszög-tartományukból és mivel a hidrogén-absztrakciók gát nélküli reakciók, így a HS és AS útvonalaknál versenyképesebbnek tekinthetők.

4. táblázat. A F + CH₃NH₂ reakció hat reakciócsatornájának integrális hatáskeresztmetszete (bohr²) és (aránya) nyolc ütközési energián ($E_{\text{ütk}}$, kcal mol⁻¹). Forrás: 138. referencia 1. táblázat (átdolgozás).

$E_{\text{ütk}}$	CH ₃ HA ^a	NH ₂ HA ^b	CH ₃ HS ^c	NH ₂ HS ^d	AS ^e	MS ^f
1	79,664 (0,20)	325,983 (0,80)	0,000 (0,00)	0,000 (0,00)	0,000 (0,00)	0,000 (0,00)
5	72,304 (0,40)	108,938 (0,60)	0,000 (0,00)	0,000 (0,00)	0,000 (0,00)	0,000 (0,00)
10	65,761 (0,43)	86,844 (0,57)	0,000 (0,00)	0,000 (0,00)	0,000 (0,00)	0,000 (0,00)
20	60,120 (0,46)	70,057 (0,54)	0,000 (0,00)	0,000 (0,00)	0,003 (0,00)	0,000 (0,00)
30	58,275 (0,49)	59,607 (0,51)	0,001 (0,00)	0,000 (0,00)	0,005 (0,00)	0,000 (0,00)
40	57,329 (0,52)	52,975 (0,48)	0,016 (0,00)	0,002 (0,00)	0,003 (0,00)	0,000 (0,00)
50	57,155 (0,55)	47,638 (0,45)	0,050 (0,00)	0,003 (0,00)	0,018 (0,00)	0,000 (0,00)
60	55,754 (0,56)	43,962 (0,44)	0,198 (0,00)	0,036 (0,00)	0,022 (0,00)	0,000 (0,00)

^a Metil-hidrogénabsztrakció. ^b Amino-hidrogénabsztrakció. ^c Metil-hidrogénszubsztitúció. ^d Amino-hidrogénszubsztitúció. ^e Amino-szubsztitúció. ^f Metil-szubsztitúció.

A szubsztitúciós csatornák kis reakcióvalószínűsége – és így a nagy statisztikai hiba – következtében a részletes dinamikai elemzést csak a két hidrogén-absztrakciós csatornára végeztük el. Meglepő eredmény, hogy az NH₂ HA a jellemzőbb reakció az $E_{\text{ütk}} < 30$ kcal

mol⁻¹ esetekben, azaz az 1, 5, 10 és 20 kcal mol⁻¹ ütközési energiákon meghatározott σ 4,1; 1,5; 1,3 és 1,2-szer nagyobb a CH₃ HA-ra számított σ értékeknél. Habár az előbbi reakció nyeregponyjának relatív energiája ~8 kcal mol⁻¹-al mélyebb, termodinamikai és statisztikai megfontolások alapján (a funkcióscsoportok hidrogénatomjainak száma) azonban ez mégis váratlan. Sőt mi több, a Cl + CH₃NH₂ reakciónál ennek az ellenkezője tapasztalható, hiszen ott minden ütközési energián a metil-hidrogénabsztrakcióra meghatározott hatáskeresztmetszet legalább 2,6-szor nagyobb. Az 4. táblázatban látható azonban, hogy ez az arány 30 kcal mol⁻¹ ütközési energián már 1:1 körüli, és e fölött a CH₃ HA válik a kedvezményezett reakcióvá.

A két hidrogén-absztrakciós reakció integrális hatáskeresztmetszeteinek (ICS) ütközési energia függését és az opacitás függvényeit a 25. ábrán tüntettük fel, ahol az ICS-ek esetén az alábbi *soft* és *hard* ZPE megszorításokat is alkalmaztuk:

Soft:

$$\text{CH}_3 \text{ HA: } E_{\text{vib}}(\text{CH}_2\text{NH}_2) + E_{\text{vib}}(\text{HF}) > \text{ZPE}(\text{CH}_2\text{NH}_2) + \text{ZPE}(\text{HF}) \quad (6.3)$$

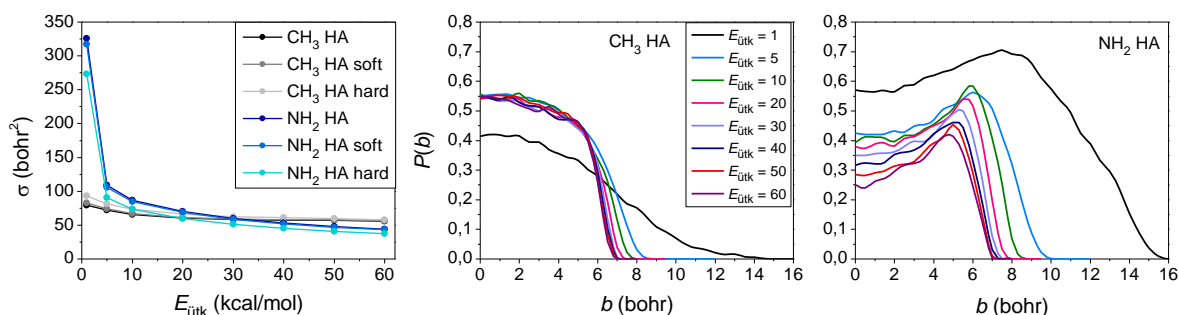
$$\text{NH}_2 \text{ HA: } E_{\text{vib}}(\text{CH}_3\text{NH}) + E_{\text{vib}}(\text{HF}) > \text{ZPE}(\text{CH}_3\text{NH}) + \text{ZPE}(\text{HF}) \quad (6.4)$$

Hard:

$$\text{CH}_3 \text{ HA: } E_{\text{vib}}(\text{CH}_2\text{NH}_2) > \text{ZPE}(\text{CH}_2\text{NH}_2) \text{ és } E_{\text{vib}}(\text{HF}) > \text{ZPE}(\text{HF}) \quad (6.5)$$

$$\text{NH}_2 \text{ HA: } E_{\text{vib}}(\text{CH}_3\text{NH}) > \text{ZPE}(\text{CH}_3\text{NH}) \text{ és } E_{\text{vib}}(\text{HF}) > \text{ZPE}(\text{HF}). \quad (6.6)$$

Abból kifolyólag, hogy mind a CH₃ HA, mind az NH₂ HA gátnélküli reakció, az ábrákon is jól látható ütközési energia növelésével csökkenő ICS várható mind a két esetre. Ez az effektus az aminocsoport reakciójánál jelentősebb, – főként az 1 kcal mol⁻¹ és 5 kcal mol⁻¹ közötti ütközési energia intervallumban – ahol az ICS-ek körülbelül 1/3-ra csökkennek. Az integrális hatáskeresztmetszetek nem változnak nagymértékben a ZPE megszorítással, hiszen mind a kettő HA exotermicitása jelentős. A *soft* és a *hard* megszorításokkal az NH₂ HA ICS értékei azonban mégis valamelyest csökkennek, míg a másik reakciónál kissé meglepő módon nőnek. Ez azért lehetséges, mert a CH₃ HA esetben a ZPE sértés mértéke csekély, azonban mivel az összes olyan trajektória eldobásra kerül, mely mind a két reakciónál sérti a felállított kritériumot (6.3–6.6), így a trajektóriák teljes számának csökkenése végül a CH₃ HA csatorna reaktivitásának növekedését eredményezni.



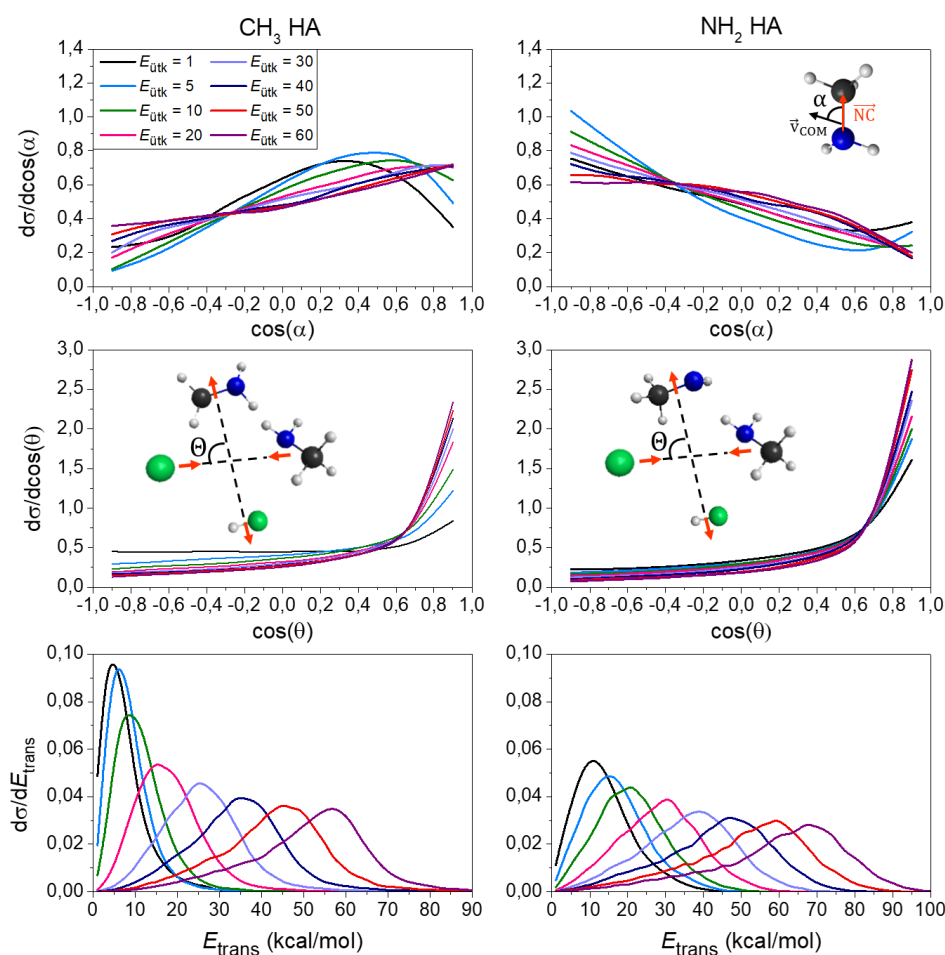
25. ábra. Integrális hatáskeresztmetszetek az ütközési energia függvényében ZPE megszorítással (lásd 6.3.–6.6. egyenletek) és a nélkül, valamint a reakció valószínűségek ütközési paraméter függése (bal) az alkalmazott ütközési energiákon (kcal mol⁻¹) az F + CH₃NH₂ reakció metil- (középső) és amino-hidrogénabsztrakciós (jobb) csatornáira. Forrás: 138. referencia 4. ábra (átdolgozás).

Az $E_{\text{ütk}} = 1$ kcal mol⁻¹ eredményektől eltekintve a metil-hidrogénabsztrakció gyenge ütközésienergia-függést mutat az amino-hidrogénabsztrakcióhoz viszonyítva, melynek valószínűsége csökken az ütközési energia növelésével (25. ábra). A CH₃ HA végbemenetelének a közel frontális ütközés kedvez, ahol az ütközési paraméter 0, és a b növekedésével $P(b)$ folyamatosan csökken. Ezzel szemben, az NH₂ HA esetén a b növelésével a valószínűségek is nőnek és a maximumuk nagyobb impakt paraméternél található, mely az előre szóró, lehasítós mechanizmust jelzi az összes ütközési energián. Mivel a reaktánsok sebessége kisebb az alacsonyabb $E_{\text{ütk}}$ esetén, így több idő jut a köztük létrejövő kölcsönhatás kialakulására, ami növeli a reaktivitást. Ezt támasztja alá az alacsonyabb ütközési energiákon megfigyelhető nagyobb, míg magasabb ütközési energiákon a kisebb b_{max} érték. Ez utóbbi tehát azért tapasztalható, mert a reaktánsok nagyobb sebessége következtében nem jut elegendő idő arra, hogy nagy távolságból közel kerüljenek egymáshoz, és hogy kialakuljon a reakció végbemenetelét eredményező megfelelő orientáció.

6.3.3. Támadási és szórási szögeloszlások, valamint a termékek energiaeloszlásai

A szimulációk során minden trajektória kezdetén a reaktánsok orientációja véletlenszerűen kerül beállításra. Ennek következtében megvizsgáltuk a reaktív ütközések támadásiszög-eloszlását. A 26. ábrán feltüntetett elrendezésen látható, hogy az α -t az N–C vektor és a metilamin tömegközépponti sebességvektora által bezárt szöggel definiáltuk. A $\cos(\alpha) = -1$ a fluoratom C–N kötéssel egy vonalban történő, metilsoport felőli támadását jelenti, míg a

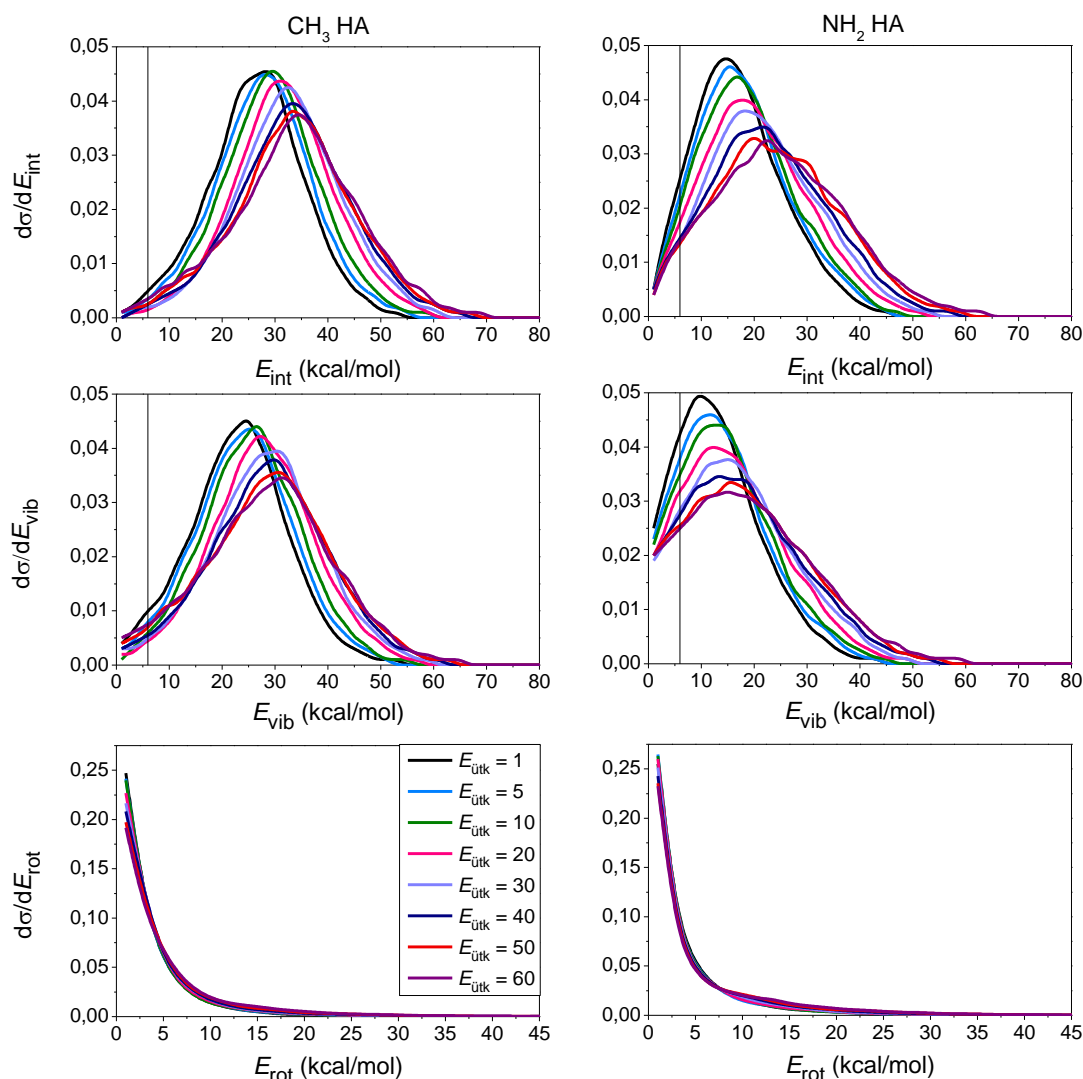
$\cos(\alpha) = 1$ az aminocsoport felőli támadást jelenti. Minden $\cos(\alpha)$ értéket a -1 és 1 által határolt tartomány ekvidisztáns felosztásából kapott 10 intervallumból a legközelebbihez rendeltünk. Alacsony ütközési energiákon nem az $\alpha = 0^\circ$ a preferált támadási szög a metil-hidrogénabsztrakció esetén, hiszen a legnagyobb differenciális hatáskeresztmetszeteket $E_{\text{ütk}} = 1, 5$ és 10 kcal mol^{-1} esetén az $\alpha = 80^\circ\text{--}60^\circ, 70^\circ\text{--}50^\circ$ és $60^\circ\text{--}45^\circ$ szögtartományokban kaptuk. Magasabb ütközési energiákon a CH_3 HA reakciónak a C–N kötéssel egyvonalban történő, C-oldali támadás kedvez. Az amino-hidrogénabsztrakció szögeloszlásai nem mutatnak jelentős ütközésienergia-függést, minden esetben a C–N kötés menti, N-oldali ütközések a legreaktívabbak. Nagyobb $E_{\text{ütk}}$ -án az eloszlások azonban enyhén izotrópabbak és az oldalirányú támadások is reaktívak, illetve az $E_{\text{ütk}} = 40\text{--}60 \text{ kcal mol}^{-1}$ értékekre a $\cos(\alpha) = -1$ és 0 közötti intervallumon belül a normalizált DCS-ek $0,6$ körül vannak.



26. ábra. A $\text{F} + \text{CH}_3\text{NH}_2$ reakció metil- (első oszlop) és amino-hidrogénabsztrakciós (második oszlop) csatornáira meghatározott kezdeti támadási szögének (első sor), szórási szögének (második sor) és a termékek relatív translációs energiájának (harmadik sor) normalizált eloszlása az alkalmazott ütközési energiákon (kcal mol^{-1}). Forrás: 138. referencia 5. ábra (átdolgozás).

A reaktánsok és a termékek tömegközéppontjához tartozó sebességvektorok kiértékelésével meghatároztuk a szórásiszög-eloszlásokat (lásd 26. ábra). Az előre szórás esetén $\theta = 0^\circ$, míg a visszaszórásnál $\theta = 180^\circ$. Ahogy a támadásiszög-eloszlásnál láthattuk, úgy itt is 10 egyenlő intervallumra osztottuk a -1 és 1 értékek közötti tartományt és a számított $\cos(\theta)$ -t ezekhez rendeltük hozzá. Mind a két reakciócsatorna esetén és minden ütközési energián a lehasításos mechanizmusra jellemző előre szórás érvényesül. A termékek szóródása valamivel izotrópabb jelleget mutat alacsony ütközési energiákon (a komplexképződésnek köszönhetően), és az iránypreferencia az $E_{\text{ütk}}$ növelésével jelentkezik, azaz a mechanizmus egyre direktebb. A megfelelő trajektóriák animációjának vizsgálatánál megfigyeltük, hogy alacsony ütközési energiákon, habár a HF a hidrogénabsztrakciós útvonalak mentén, az átmeneti állapotok és MIN komplexeken keresztül képződik, a CH/NH kötések többször, felváltva megnyúlnak és rövidülnek, míg a fluor végül leszakítja a hidrogén atomot. Továbbá, a CH₃ HA reakciónál a HF fragmens a teljes szeparációt megelőzően gyakran képez hidrogénkötést a N atommal. Magasabb ütközési energiákon azonban a HF kötés kialakulását követően a termékek szeparációja szinte azonnal bekövetkezik. Az opacitás függvényeknél tett megfigyeléseinkkel összhangban, ahol a görbék maximumai a b_{max} értékek körül jelentkeznek az NH₂ HA reakciónál (lásd 25. ábra) az előre szórás jelentősebb az aminocsoporton végbemenő absztrakció esetén.

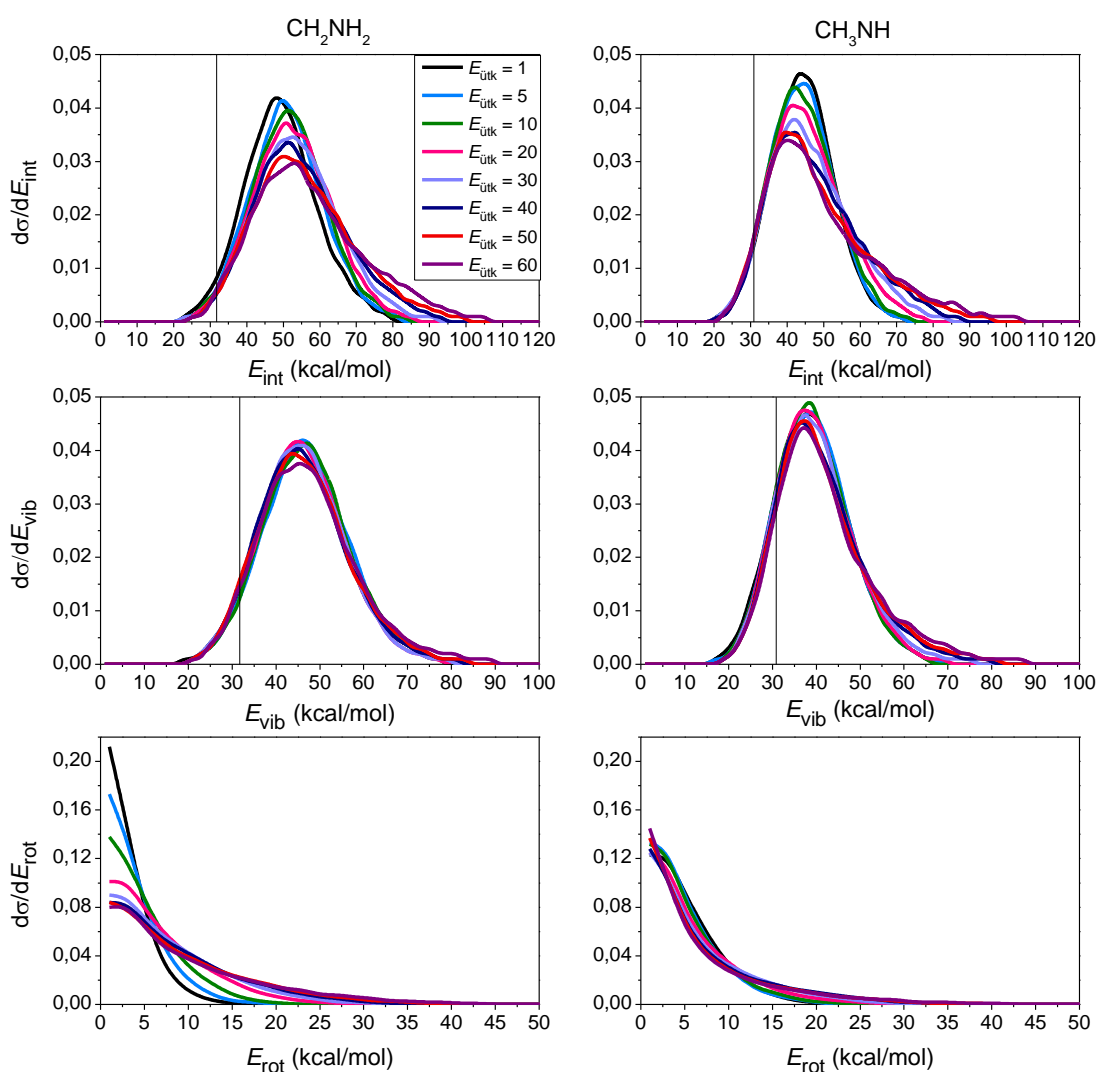
A két reakciócsatorna során keletkező termékek relatív translációs energiájának (E_{trans}) eloszlásai szintén a 26. ábrán láthatók. Minden ütközési energián az E_{trans} minimum és maximum értékei közötti tartományt 2 kcal mol⁻¹-os ekvidisztáns szakaszra osztottuk és az egyes trajektóriák során képződő termékek relatív translációs energiáit ezekhez rendeltük. Ezután minden intervallumra meghatároztuk a hatáskeresztmetszetet. Mind a két reakciócsatorna esetén láthatjuk, hogy az eloszlásoknak minden ütközési energián jól körül határolható maximuma van. Ezek a HF + CH₂NH₂ termékek esetén az alkalmazott ütközési energia környékén jelentkeznek, míg a HF + CH₃NH-nél az $E_{\text{ütk}}$ -hoz képest ~ 10 kcal mol⁻¹-al magasabb energiáknál. Ez azt jelenti, hogy a reaktánsok translációs energiája hatékonyan áramlik a termékekhez. A görbék maximumának ütközési energiával jelentkező eltolódása a nagyobb energiák felé a korábban említett indirektből direktbe történő reakciómechanizmus váltást jelzi. Ezt igazolja az a tény, hogy az alacsonyabb ütközési energiákon komplexek képződnek és ekkor a termékek kis translációs energiával válnak szét, míg a direkt mechanizmusnál a termékeknek nagyobb a translációs energiája.



27. ábra. A $F + \text{CH}_3\text{NH}_2$ reakció metil- (első oszlop) és amino-hidrogénabsztrakciója (második oszlop) során képződő HF molekula normalizált belső (első sor), rezgési (második sor) és forgásienergia-eloszlása (harmadik sor) az alkalmazott ütközési energiákon (kcal mol^{-1}). A HF zérus ponti energiáját a függőleges vonalak jelzik. Forrás: 138. referencia 6. ábra (átdolgozás).

A termékek belső (E_{int}), rezgési (E_{vib}) és forgási (E_{rot}) energiáinak normalizált eloszlása a 27. és a 28. ábrákon látható, ahol előbbi a két hidrogén-absztrakciós csatornából képződő HF termékhez tartozik, míg utóbbin a CH_2NH_2 és a CH_3NH eredményeket tüntettük fel. Minden esetben (E_{int} , E_{vib} , E_{rot}) az E_{trans} -nál leírt módon rendeltük hozzá az energia értékeket a minimum és a maximum energiákkal határolt intervallum 2 kcal mol^{-1} hosszúságú szakaszaihoz. Minden termék belső energia eloszlásának az ütközésienergia-függése kisebb mértékű, mint azt a E_{trans} esetében láhattuk, ami azt jelenti, hogy az $E_{\text{ütök}}$ E_{trans} -ba történő átalakulása hatékonyabb. Mind a metil-, mind az aminocsoport reakciója exoterm és a felszabaduló reakcióhő a termékek belső energiájába folyik. A $\Delta E_{\text{benchmark}}(\Delta E_{\text{PES}})$ értéke az amino- és a metil-hidrogénabsztrakcióra rendre $-33,65(-33,54)$

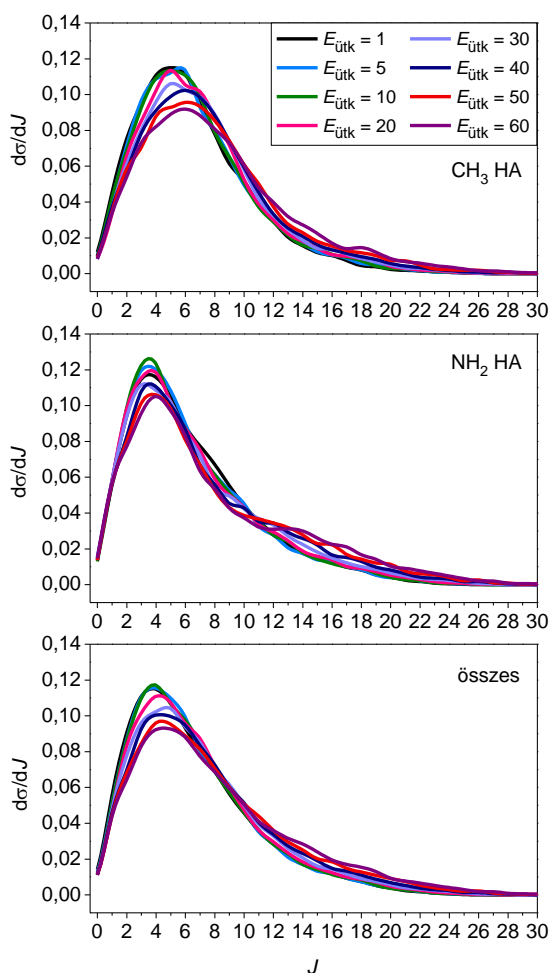
és $-41,26(-41,23)$ kcal mol⁻¹ és ez a közel 8 kcal mol⁻¹-os különbség a relatív energiákban a termékek E_{int} és E_{vib} eloszlásainál is megfigyelhető. A 27. és a 28. ábrákon a HF, CH₂NH₂ és CH₃NH molekulák ZPE értékeit is feltüntettük és látható, hogy a reakciók exoterm jellegéből adódóan a ZPE sértés nem számottevő. A belső energia jelentős része a termékek rezgéséből ered. Ez várható, hiszen ezeknél a korai gátas útvonalaknál az egyensúlyi HF szerkezethez képest az átmeneti állapotokban található HF kötés 0,6–0,7 ångströmmel hosszabb. Így rezgésileg gerjesztett termékek képződnek. A belső energia $E_{\text{üt}}$ függése főként a HF rezgéséből ered, hiszen a forgás kevésbé függ az ütközési energiától. Másrészt, a többatomos termékek esetében az $E_{\text{üt}}$ függés a CH₂NH₂ és CH₃NH molekulák forgásából adódik, mivel az E_{rot} eloszlások lecsengése egyre nyújtottabb az ütközési energia növelésével.



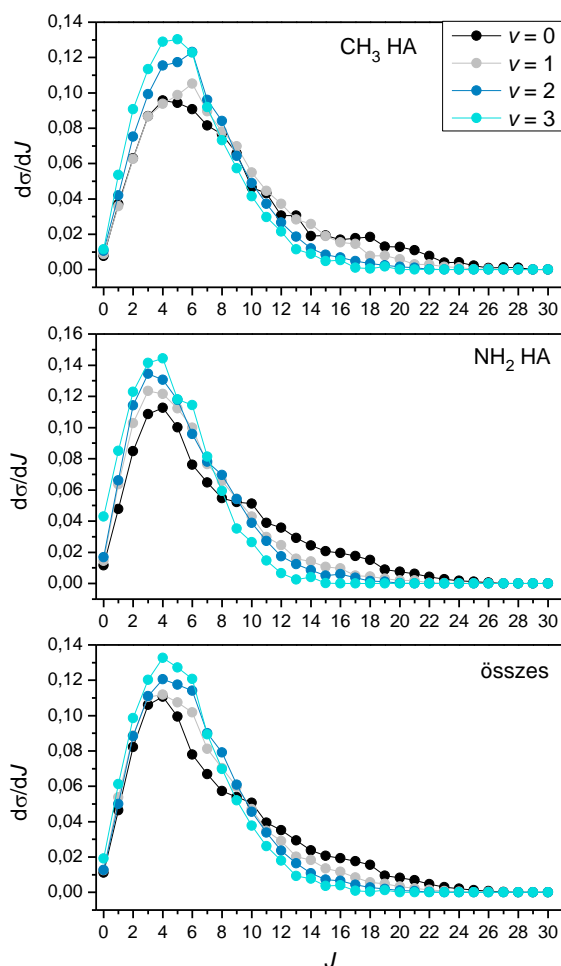
28. ábra. A $F + \text{CH}_3\text{NH}_2$ reakció metil- és aminoszénhidrogénabsztrakciója során képződő CH₂NH₂ (első oszlop) és CH₃NH (második oszlop) molekula normalizált belső (első sor), rezgési (második sor) és forgási energia (harmadik sor) eloszlása az alkalmazott ütközési energiákon (kcal mol⁻¹). A molekulák zérus ponti energiáját a függőleges vonalak jelzik. Forrás: 138. referencia 7. ábra (átdolgozás).

6.3.4. A HF termék forgási kvantumszám és rezgési állapot eloszlásai

Munkánk során megvizsgáltuk a $F + \text{CH}_3\text{NH}_2$ reakció metil- és amino-hidrogénabsztrakciós útvonalai során képződő hidrogén-fluorid molekula forgási kvantumszám (J) eloszlását (29. ábra), illetve a rezgésileg felbontott J eloszlásokat (30. ábra). Megjegyzendő, hogy a J eloszlások ZPE megszorítások mellett is kiértékelésre kerültek, azonban mind a két esetben a jelentős exotermicitás miatt – ahogy fentebb is láthattuk – igen hasonló eredményekhez jutottunk, így ezek ábrázolását elhanyagoltuk. Habár az eloszlások ütközési energia függése nem jelentős, mégis az energia növelésével a maximumok enyhén a nagyobb J értékek felé tolódnak. A CH_3 HA esetben a $J = 4-7$ szintek betöltöttsége a legnagyobb, míg ez valamivel kisebb tartományra tehető az NH_2 HA reakció esetén: $J = 3-5$. A 30. ábrán láthatjuk a két



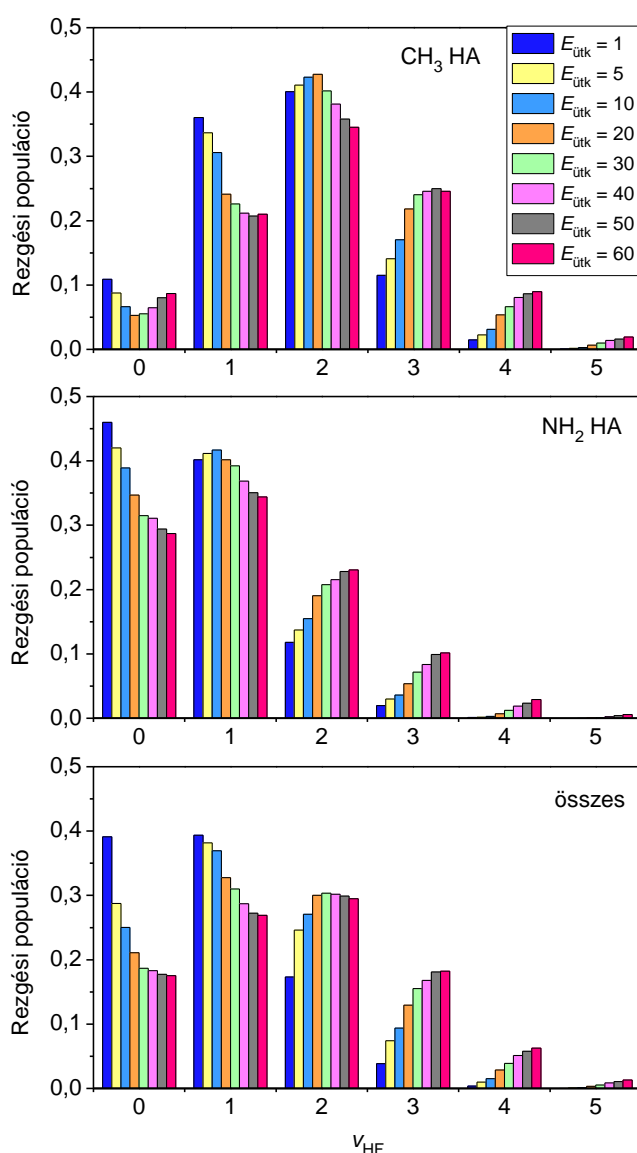
29. ábra. A $F + \text{CH}_3\text{NH}_2$ reakció metil- (felső) és amino-hidrogénabsztrakciója (középső), valamint együtt a két csatorna (alul) során képződő HF termék forgási kvantumszámának (J) normalizált eloszlása a nyolc ütközési energián (kcal mol^{-1}). Forrás: 138. referencia 8. ábra (átdolgozás).



30. ábra. A $F + \text{CH}_3\text{NH}_2$ reakció metil- (felső) és amino-hidrogénabsztrakciója (középső), valamint együtt a két csatorna (alul) során képződő HF termék 5 kcal mol^{-1} ütközési energián meghatározott rezgési szintek szerint felbontott forgási kvantumszámának (J) normalizált eloszlása. Forrás: 138. referencia 9. ábra (átdolgozás).

hidrogén-absztrakciós reakcióból képződő HF termék 5 kcal mol⁻¹ ütközési energián meghatározott J értékeihez tartozó DCS-eket a $\nu = 0, 1, 2$ és 3 rezgési szintek szerinti felbontásban. Magasabb rezgési állapotok esetén a HF forgása nem lesz sokkal hidegebb, azonban a molekula forgási gerjesztése a növekvő rezgési kvantummal (ν) mégis csökken, ám az effektus enyhe. A CH₃ HA reakció során képződő HF eloszlásainál a $J = 8$ – 22 intervallumban a DCS értékek átlaga a $\nu = 0$ esetben 0,011-gyel magasabb, mint a $\nu = 3$ -nál és 0,016-tal az NH₂ HA reakcióból keletkező HF-nél.

A HF molekula nyolc ütközési energián meghatározott rezgési állapotainak eloszlása a 31. ábrán látható. Ahogy azt korábban ismertettük, a megnyúlt H–F kötés az átmeneti

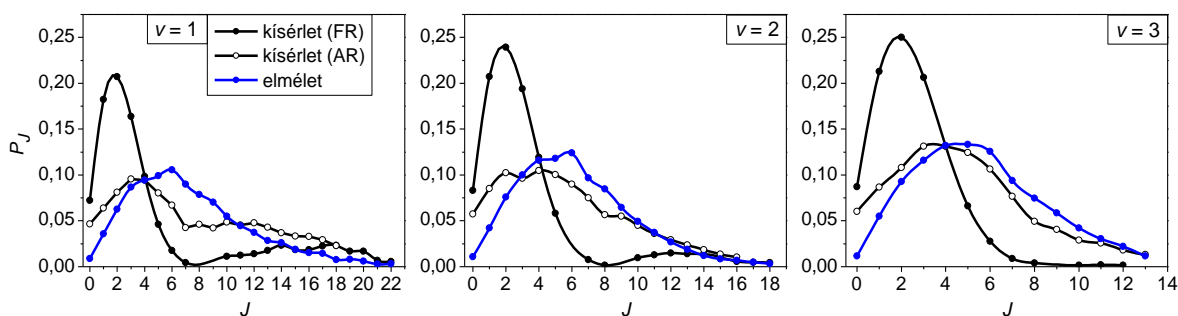


31. ábra. A $F + CH_3NH_2$ reakció metil- (felső) és aminoszénhidrogénabsztrakciója (középső), valamint együtt a két (alul) csatorna során képződő HF termék normalizált rezgésiállapot-eloszlása a nyolc ütközési energián (kcal mol⁻¹). Forrás: 138. referencia 10. ábra (átdolgozás).

állapotok szerkezeteiben azt eredményezi, hogy a HF molekula rezgésileg gerjesztett állapotban képződik. A $\nu = 2$ szint populációja a legnagyobb a CH_3 HA-ból származó HF-nek (az $\text{F} + \text{C}_2\text{H}_6$ reakciónál⁸⁸ tapasztaltakhoz hasonlóan), míg az NH_2 HA esetben a legnagyobb populációval a $\nu = 0$ és 1 szintek rendelkeznek. Ez azt jelenti, hogy az utóbbi esetben a HF termék rezgési gerjesztettsége kisebb (mivel a reakció során felszabaduló energia kisebb az NH_2 HA-nál), ami a rezgési energia eloszlásoknál is látható (27. ábra). Az ütközési energia növelésével a HF egyre gerjesztettebb, ami a két funkciós csoporton végbemenő reakcióból származó HF eredményekből is látható, hiszen 1 kcal mol^{-1} ütközési energián a $\nu = 1$, míg 60 kcal mol^{-1} ütközési energián a $\nu = 2$ a legteljesebb rezgési szint. Mivel a HF 1 kvantummal való gerjesztéséhez közel 12 kcal mol^{-1} energiára van szükség, így a $\nu = 4$ és 5 szintek populációja a magasabb ütközési energiák és az exotermebb CH_3 HA esetében nagyobb. Alacsony ütközési energiáknál ezeknek a szinteknek a betöltöttsége leginkább a társtermékek ZPE sértéséből ered.

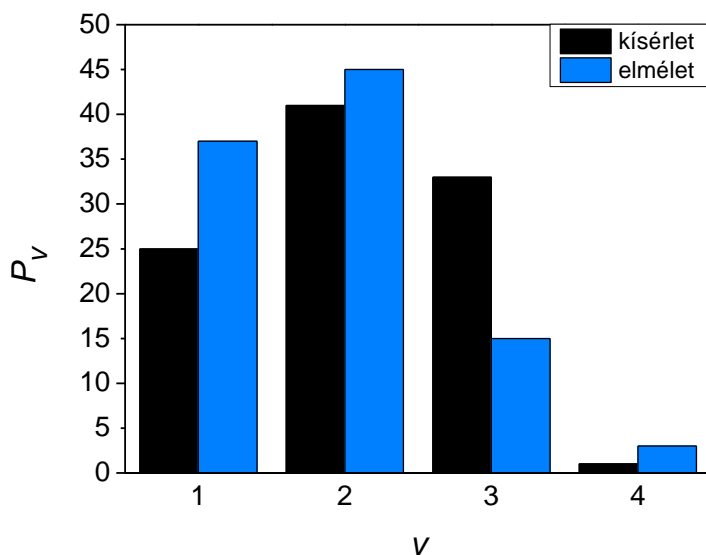
6.3.5. Összehasonlítás a kísérletekkel

A metilcsoporton lejátszódó hidrogén-absztrakció során keletkező HF termék 5 kcal mol^{-1} ütközési energián futtatott szimulációkból meghatározott rezgésileg felbontott forgásikvantszám-eloszlását összevetettük a Wategaonkar és Setser által elvégzett kísérletek⁹⁵ eredményeivel (32. ábra). A két funkciós csoport reakcióját kísérletileg az NH_2 csoport H atomjainak deutériumra való szubsztitúciójával különítették el, azaz az $\text{F} + \text{CH}_3\text{ND}_2$ reakció vizsgálatát hajtották végre. A kísérleti tanulmányban kétféle mérési technika eredményeit közölték: AR, azaz gátolt relaxációs és FR, azaz gyorsáramú reaktoros kísérletek (lásd 2.2 fejezet). Az AR adatok Wassel és munkatársai méréseiből származnak.⁹⁴ Az általunk végrehajtott szimulációk eredményei ezzel igen jó egyezést mutatnak, ami várható, hiszen ebben az esetben a képződő HF relaxációjának és a másodlagos reakciók végbemenetelének megakadályozására törekedtek a kísérletek elvégzése során. A számításainkkal meghatározott eloszlások kismértékben a nagyobb J értékek felé tolódnak.



32. ábra. A $F + CH_3NH_2$ (elmélet)/ CH_3ND_2 (kíséret) metil-hidrogénabsztrakciós reakció során képződő HF termék elméleti ($E_{\text{ütök}} = 5 \text{ kcal mol}^{-1}$) és kísérleti úton meghatározott normalizált forgási kvantumszám eloszlása a $v = 1, 2$ és 3 rezgési szintre vonatkozóan. Az FR és az AR eredmények a 95. referenciából származnak. (Az AR eredmények eredeti forrása a 94. referencia.) Forrás: 138. referencia 11. ábra (átdolgozás).

A 94. referenciában emellett a HF termék rezgési állapotainak eloszlása is publikálásra került, ahol a molekula szintén a $CH_3 + HA$ reakció során keletkezett. A 33. ábrán látható ennek a munkánk során 5 kcal mol^{-1} ütközési energián meghatározott eloszlásokkal való összehasonlítása. A $v = 1, 2, 3$ és 4 szinteken meghatározott P_v kísérleti értékek (100-ra normálva) rendre $25 \pm 1, 41 \pm 1, 33 \pm 1$ és $1 \pm 0,2$, míg a hozzájuk tartozó elméleti eredmények: $37, 45, 15$ és 3 . Mind a két esetben a $v = 2$ a legjobban és $v = 4$ a legkevésbé betöltött szint.



33. ábra. A $F + CH_3NH_2$ (elmélet)/ CH_3ND_2 (kíséret) metil-hidrogénabsztrakciós reakció során képződő HF termék elméleti ($E_{\text{ütök}} = 5 \text{ kcal mol}^{-1}$) és kísérleti (94. referencia) úton meghatározott rezgési állapotainak eloszlása. Forrás: 138. referencia 12. ábra (átdolgozás).

Összefoglalás

A klór- és a fluoratom kettőtől egészen a nyolcatomos molekulákkal (pl. H_2 , H_2O , NH_3 , C_2H_6 , stb.) lejátszódó reakcióinak vizsgálatát az 1970-es évektől napjainkig jelentős tudományos érdeklődés övezi. Túllépve a fent említett, csak ekvivalens hidrogénatomokat tartalmazó rendszereken, doktori munkám elsődleges célja a $\text{Cl/F} + \text{CH}_3\text{NH}_2$ reakciók részletes elméleti tanulmányozása volt, ahol a metilamin két funkciós csoportjának jelenléte következtében érdekes és hasznos kutatási eredményeket értünk el.

A korábbi elméleti kutatásokat kiegészítve, melyek kizárólag a $\text{HCl/HF} + \text{CH}_2\text{NH}_2$ és a $\text{HCl/HF} + \text{CH}_3\text{NH}$ termékek képződéséhez vezető hidrogén-absztrakciós mechanizmusok felderítésére összpontosítottak, munkánk során a hidrogén-szubsztitúciós és a CH_3 -, illetve NH_2 - funkciós csoportok szubsztitúciós mechanizmusait is górcső alá vettük. Minden reakciócsatorna esetében a reaktánsokon és a termékeken felül beazonosítottuk az átmeneti állapotokat és minimum komplexeket magasszintű explicit-korrelált UCCSD(T)-F12b módszert és az aug-cc-pVnZ ($n = \text{D, T, Q}$), illetve a cc-pV5Z-F12 báziskészleteket alkalmazva. Megmutattuk, hogy a metilamin klórral és fluorral lejátszódó reakcióinak potenciálisenergia-felületei habár termodinamikai szempontból jelentős eltérést mutatnak, mégis több tulajdonság tekintetében is hasonlítanak. Elmondható például, hogy mind a két esetben a hidrogén-absztrakciós mechanizmusok exoterm jellegűek. Azonban míg a $\text{Cl} + \text{CH}_3\text{NH}_2$ esetén az összes szubsztitúciós reakció endoterm, addig a $\text{F} + \text{metlamin}$ esetén az amino-szubsztitúció és a metil-hidrogénszubsztitúció exoterm, a többi itt is endoterm. A potenciálisenergia-felületek feltérképezése során több reakciócsatornánál is rávilágítottunk a Walden-inverziós és az előlről támadásos mechanizmus jelenlétére, ahol megmutattuk, hogy az utóbbi minden esetben nagyobb energiabefektetés árán mehet végbe. Számításainkkal felfedtük a potenciálisenergia-felületek globális minimumait. A zérusponthi energiák figyelembe vételével a klóratommal és a fluoratommal lejátszódó reakciók esetén is a termékszerű $\text{CH}_2\text{NH}_2 \cdots \text{HCl/HF}$ komplex szerkezetéhez tartozó magelrendződés rendelkezik a legalacsonyabb relatív energiával, sőt a $\text{F} + \text{CH}_3\text{NH}_2$ reakció felületén ez ($\text{CH}_2\text{NH}_2 \cdots \text{HF}$) a klasszikus globális minimum is. A bemeneti csatornában a $\text{CH}_3\text{NH}_2 \cdots \text{Cl/F}$ reaktánszerű komplexek (PREMIN) beazonosítására is sor került, melyek energiái a beoptimalt átmeneti állapotok energiái alatt találhatóak mind a két esetben. Ezen felül, a $\text{Cl} + \text{CH}_3\text{NH}_2$ reakciónál ez a PES klasszikus globális minimuma is. A kémiai pontosságon (1 kcal mol^{-1}) belüli *benchmark* energiaértékek elérése érdekében energiakorrekciók kerültek kiszámításra. A legjelentősebb ezek közül a ZPE hozzájárulás,

de a poszt-(T) korreláció, a törzselektron korreláció, a skaláris relativisztikus effektus és a spin-pálya korrekciók figyelembe vétele is elengedhetetlennek bizonyult. Az így meghatározott reakcióentalpiák jó egyezést mutatnak az ATcT adatbázisból nyerhető értékekkel, ám az összehasonlítás csak néhány esetben tehető meg, hiszen a kísérleti és elméleti adatok összességéből álló gyűjtemény nem tartalmazza az összes általunk szolgáltatott információt.

A PES feltérképezésével nyert *ab initio* energiapontok megfelelő alapot nyújtottak a teljes dimenziós analitikus potenciálisenergia-felületek fejlesztéséhez. Az UCCSD(T)-F12b/aug-cc-pVTZ elméleti szinten optimált szerkezeteken véletlenszerű kitérítéseket végrehajtva legeneráltuk az ötödrendű permutációra invariáns polinom módszerrel való illesztéshez szükséges kezdetleges geometriakészletet. Ezt az adatbázist az automatikusan működő, csoportunkban kifejlesztett ROBOSURFER programcsomag segítségével bővítettük iteratívan. Az energiapontok kiszámítása során alkalmazott kompozit elméleti szintet úgy választottuk meg, hogy az igen pontos explicit-korrelált csatolt-klaszter módszer és kétszeres ζ bázisfüggvények (UCCSD(T)-F12a/cc-pVDZ-F12) számítása mellett, a báziskészlet korrekcióját a szintén explicit-korrelált, megszorításos, másodrendű Møller–Plesset perturbációs módszerrel vettük figyelembe (RMP2-F12/cc-pVTZ-F12 – RMP2-F12/cc-pVDZ-F12). Mivel a kvantumkémiai számítások során a bemeneti csatornában Hartree–Fock konvergencia problémák léptek fel, így a csoportunkban fejlesztett ManyHF eljárást használtuk. Mivel mind a két rendszer nyílt héjú és halogén atomot tartalmaz, így az MRCI+Q(5,3)/aug-cc-pwCVDZ elméleti szinten számított spin-pálya korrekciót is tartalmazó energiapontok illesztésével kaptuk a végső felületeket, melyek megfelelő pontossággal képesek leírni ezeket a az összetett rendszereket. Az így kapott potenciálisenergia-felületek felhasználásával kvázi-klasszikus szimulációkat futtattunk és elemeztük a Cl/F + CH₃NH₂ reakciók dinamikáját. Mivel a reakcióvalószínűségek és az integrális hatáskeresztmetszetek elemzésével rávilágítottunk arra, hogy a két legreaktívabb reakció a két funkciós csoport hidrogén-absztrakciója, így a részletes dinamikai analízist csak a CH₂NH₂ + HCl/HF és a CH₃NH + HCl/HF termékekhez vezető reakciók esetén hajtottuk végre.

A Cl + CH₃NH₂ reakciónál megmutattuk, hogy a metil-hidrogénabsztrakció nagyobb reaktivitású az amino-hidrogénabsztrakciónál, emellett számításainkból az is kiderül, hogy mind a két reakció exoterm, gát nélküli jelleget mutat és a ZPE sértéssel csökken a reakcióvalószínűség. Az opacitás függvényekből, a szórási szögeloszlásokból és a translációsenergia-eloszlásokból következtetéseket tudunk levonni a

reakciómechanizmusokra vonatkozóan, miszerint az ütközési energia növelésével az indirekt viselkedést a direkt lehasításos mechanizmus váltja fel. A támadási szögeloszlásokból megállapítottuk, hogy várakozásainknak megfelelően, a keletkező HCl H atomja jellemzően a metilamin azon funkciós csoportjából származik, mely felől a klóratom megközelíti a reaktáns molekulát. Az ütközési energia hasznosulását a termékek energiaeloszlásainak meghatározásával tudtuk követni. Azt tapasztaltuk, hogy az $E_{\text{ütk}}$ jelentős része a termékek haladó mozgásába folyik és csak csekély mértékben fordítódik a belső szabadsági fokok gerjesztésére. Mind a HCl, mind a $\text{CH}_2\text{NH}_2/\text{CH}_3\text{NH}$ molekulák esetén kiszámítottuk a rezgési és forgási energiák eloszlását. Elmondható, hogy ezek közel azonos energiaskálán mozognak a hidrogén-klorid esetén, míg a társtermékekre meghatározott rezgésienergia-eloszlások nagyobb értékeknél csúcsosodnak, mint a forgásienergia-eloszlások. Az 5 kcal mol^{-1} ütközési energián elvégzett szimulációinkból nyert HCl forgási kvantumszám eloszlása alkalmasnak bizonyult az irodalomban fellelhető korábbi, kísérleti eredményekkel való összehasonlításra. Mivel némi eltérés mutatkozott a mért és számított eredmények között, így további reakciódinamikai vizsgálat elvégzése lenne indokolt, mely túlmutat a jelen doktori munka keretein.

A $\text{F} + \text{CH}_3\text{NH}_2$ hidrogén-absztrakciós reakcióira számított ICS értékek a klóros reakcióhoz hasonlóan, az ütközési energia növelésével csökkennek, ám a ZPE sértés a reakciók exoterm jellege miatt kevésbé érvényesül. A szimulációkkal arra az érdekes, statisztikailag és termodinamikailag nem várt viselkedésre világítottunk rá, hogy 30 kcal mol^{-1} ütközési energia alatt az NH_2 HA dominál, míg e fölött a CH_3 HA. A klóratommal lejátszódó reakciókhoz hasonlóan a fluor + metilamin esetén is azon a funkciós csoporton megy végbe a hidrogén-absztrakció, mely oldalról az atom megközelíti a molekulát. Ezen felül itt az oldalirányú ütközés is reaktivitást mutat a CH_3 HA esetén. A szórásiszög-eloszlások elemzésével megmutattuk, hogy az ütközési energia növelésével túlnyomóan az előre szórás, azaz a direkt lehasításos mechanizmus játszódik le. Habár a $\text{F} + \text{CH}_3\text{NH}_2$ reakciódinamikai szimulációk során alkalmazott ütközési energia túlnyomóan a termékek translációjába folyik, rezgésileg gerjesztett HF termékek keletkeznek a reakciók exoterm jellegének és az átmeneti állapotokhoz tartozó szerkezetekben a megnyúlt H–F kötéseknek köszönhetően. A CH_3 - csoport H-absztrakciójából származó HF termék munkánk során meghatározott $\nu = 1, 2$ és 3 rezgési állapotokhoz tartozó J eloszlásai, valamint a rezgési állapotainak eloszlása jó egyezést mutatnak a kísérleti eredményekkel.

Összegezve tehát a doktori munkám során a klór-/fluoratom és a metilamin reakciójának elektronszerkezeti és reakciódinamikai vizsgálatával foglalkoztam, mely során

az elméleti kémia eszköztárának megismerésével és alkalmazásával lehetőségem nyílt a kémiai reakciók finomabb részleteinek feltárására. Eredményeink nemcsak a vizsgált rendszerek részletes megértéséhez járulnak hozzá, hanem jó alapot nyújtanak jövőbeni kísérleti/elméleti kutatásokhoz is.

Summary

The studies of the reactions of chlorine and fluorine atoms with two-atomic, even up to eight-atomic molecules (*e.g.* H₂, H₂O, NH₃, C₂H₆, etc.) have attracted a powerful scientific interest from the 1970s to the present days. Beyond the aforementioned systems containing only equivalent hydrogen atoms, the primary goal of my PhD work was the detailed theoretical investigation of the Cl/F + CH₃NH₂ reactions, where the presence of the two functional groups of methylamine led to interesting and useful research results.

Complementing earlier theoretical studies that exclusively focused on elucidating the hydrogen-abstraction mechanism leading to the formation of HCl/HF + CH₂NH₂ and HCl/HF + CH₃NH products, we examined the hydrogen-substitution and substitution mechanisms of the CH₃- and NH₂- functional groups as well. For each reaction channel, we identified the transition states and minimum complexes, in addition to the reactants and products, using high-level explicitly-correlated UCCSD(T)-F12b method and aug-cc-pVnZ (*n* = D, T, Q) and cc-pV5Z-F12 basis sets. We demonstrated that although the potential energy surfaces (PESs) of the reactions between methylamine and chlorine/fluorine show significant thermodynamic differences, they are similar in many properties. For instance, in both cases, the hydrogen-abstraction mechanisms are exothermic. However, while the amino-substitution and methyl-hydrogen substitution are exothermic for the F + methylamine reaction, the other substitution pathways are endothermic, as are all substitution reactions for Cl + CH₃NH₂. During the mapping of the PES, we revealed the presence of Walden-inversion and front-side-attack mechanisms in several reaction channels, showing that the latter requires higher energy investment in all cases. Our calculations identified the global minima of the PES. Considering zero-point energies, for both chlorine and fluorine reactions, the product-like CH₂NH₂···HCl/HF complex has the lowest relative energy, and for the F + CH₃NH₂ reaction, this (CH₂NH₂···HF) is the classical global minimum as well. In the entrance channels, we also uncovered the reactant-like CH₃NH₂···Cl/F complexes (PREMIN), with energies below the optimized transition states for both cases. Furthermore, for the Cl + CH₃NH₂ reaction, this is also the classical global minimum of the PES. In order to achieve benchmark energy values within chemical accuracy (1 kcal mol⁻¹), energy corrections were calculated. The most significant among these was the ZPE contribution, but post-(T) correlation, core-electron correlation, scalar relativistic effects, and spin-orbit corrections were also essential. The reaction enthalpies determined in

this way showed good agreement with values from the ATcT database, though comparison was only possible in a few cases, as the comprehensive collection of experimental and theoretical data does not cover all the information provided by our study.

The ab initio energy points obtained from the PES mapping provided an appropriate foundation for developing full-dimensional analytical potential energy surfaces. By performing random displacements on the structures optimized at the UCCSD(T)-F12b/aug-cc-pVTZ theoretical level, we generated the initial set of geometries needed for fitting using the fifth-order permutation invariant polynomial method. This database was iteratively expanded with the help of the ROBOSURFER program package developed in our group. The following composite theoretical level was used for calculating the energy points: highly-accurate explicitly-correlated coupled-cluster method with double- ζ basis functions (UCCSD(T)-F12a/cc-pVDZ-F12), supplemented with basis set correction obtained by the second-order Møller–Plesset perturbation method (RMP2-F12/cc-pVTZ-F12 – RMP2-F12/cc-pVDZ-F12). Due to Hartree–Fock convergence issues in the entrance channel during quantum chemical calculations, we used the ManyHF procedure developed in our group. Since both systems are open-shell and contain halogen atoms, the final surfaces were developed by fitting energy points that included spin-orbit corrections calculated at the MRCI+Q(5,3)/aug-cc-pwCVDZ theoretical level, accurately describing these complex systems. Using these potential energy surfaces, we performed quasi-classical trajectory simulations and analyzed the dynamics of the Cl/F + CH₃NH₂ reactions.

For the Cl + CH₃NH₂ reaction, we showed that methyl-hydrogen abstraction has higher reactivity than amino-hydrogen abstraction. Additionally, our calculations revealed that both reactions are exothermic and barrierless, with the reaction probability decreasing due to ZPE violation. From opacity functions, scattering angle distributions, and translational energy distributions, we deduced that with increasing collision energy, indirect behavior is replaced by a direct stripping mechanism. The attack angle distributions indicated that, as expected, the hydrogen atom in the resulting HCl originates predominantly from the functional group of methylamine which is approached by the chlorine atom. The utilization of collision energy was tracked by determining the energy distributions of the products, showing that a significant portion is transferred into the translational motion of the products, with only a small amount flowing into the excitation of internal degrees of freedom. We calculated the vibrational and rotational energy distributions for both HCl and CH₂NH₂/CH₃NH molecules and these showed nearly identical energy scales for hydrogen chloride, while the vibrational energy distributions for the co-products peaked at higher values than the rotational energy

distributions. The rotational quantum number distribution of HCl obtained from our simulations at a collision energy of 5 kcal mol⁻¹ was suitable for comparison with previously-available experimental results. Due to some discrepancies between measured and calculated results, further reaction dynamics studies are warranted, although this is beyond the scope of my doctoral work.

For the hydrogen-abstraction reactions of F + CH₃NH₂, the ICS values decrease with increasing collision energy, similar to the chlorine reactions, but ZPE violation is less significant due to the exothermic nature of the fluorine reactions. Our simulations revealed an interesting, statistically and thermodynamically unexpected behavior: below a collision energy of 30 kcal mol⁻¹, NH₂-hydrogen abstraction dominates, while above this, CH₃-hydrogen abstraction prevails. Similar to the reactions with chlorine, hydrogen abstraction in the fluorine + methylamine reactions occurs on the functional group approached by the atom. Additionally, side-on collisions also show reactivity for CH₃-hydrogen abstraction. By analyzing the scattering angle distributions, we demonstrated that with increasing collision energy, forward scattering, indicative of a direct stripping mechanism, predominates. Although most of the collision energy is converted into the translational motion of the products in the reaction dynamics simulations of F + CH₃NH₂, vibrationally excited HF products are formed due to the exothermicity of the reactions and the elongated H-F bonds in the transition-state structures. The *J* distributions and vibrational state distributions of the HF product from CH₃-hydrogen abstraction showed good agreement with experimental results.

In summary, my doctoral work focused on the electronic structure and reaction dynamics investigations of the chlorine/fluorine plus methylamine reaction, allowing exploring the details of chemical reactions using the tools of theoretical chemistry. Our results contribute not only to a detailed understanding of the studied systems, but also provide a solid foundation for future experimental and theoretical research.

Köszönetnyilvánítás

Hálával és köszönettel tartozom témavezetőmnek, Dr. Czakó Gábornak, aki szakértelmével, iránymutatásával és folyamatos támogatásával segítette kutatásomat. Köszönöm, hogy türelmével, tanácsaival és bátorításával támogató közeget teremtett.

Köszönet illeti az MTA-SZTE Lendület Elméleti Reakciódinamika Kutatócsoport minden tagját, akik barátságukkal és szakmai hozzájárulásukkal gazdagították kutatói tapasztalataimat. Külön szeretném kiemelni Tóth Petrát, Nacsa András, Gruber Balázst, Dr. Tasi Domonkost, Dr. Papp Dórát és Dr. Tajti Viktort, akik amellet, hogy segítettek a nehéz időszakok átvészelésében, megszámlálhatatlan mennyiségű támogatást és bátorítást nyújtottak számomra.

Hálával tartozom a családomnak és barátaimnak, akik mindig hittek bennem és feltétel nélkül támogattak. Külön köszönet illeti vőlegényemet, Sisák Márkot, hiszen kimeríthetetlen türelmével és megértésével támaszt nyújtott munkám során. Szeretném megköszönni Szerlauth Adélnak, hogy vidámságot és lelkesedést hozott az életembe az egyetemi tanulmányaim teljes időszaka alatt.

Végül, de nem utolsó sorban köszönetet mondok korábbi témavezetőimnek, Dr. Kukovecz Ákosnak, Dr. Papp Ibolya Zitának, Dr. Hopp Bélának és Dr. Nagy Eszternek, hogy elindítottak a kutatói pályámon.

Rövidítések jegyzéke

Rövidítés	angol	magyar
AR	<i>arrested relaxation</i>	gátolt relaxáció
AE	<i>all electron</i>	összes elektron
AS	<i>amino-substitution</i>	amino-szubsztitúció
aug-cc-pCVnZ	<i>augmented correlation-consistent polarized-Core-Valence-n-Zeta</i>	korreláció-konzisztens polarizált-törzs-vegyérték- <i>n</i> -zeta + diffúz függvények
aug-cc-pVnZ	<i>augmented correlation-consistent polarized-Valence-n-Zeta</i>	korreláció-konzisztens polarizált-vegyérték- <i>n</i> -zeta + diffúz függvények
CC	<i>coupled-cluster</i>	csatolt klaszter
CI	<i>configuration interaction</i>	konfigurációs kölcsönhatás
CCSD(T)	<i>coupled-cluster with singles, doubles and perturbative triples</i>	csatolt-klaszter egyszeres, kétszeres és perturbatív háromszoros gerjesztésekkel
CCSD(T)-F12	<i>explicitly-correlated CCSD(T)</i>	explicit-korrelált CCSD(T)
DCS	<i>differential cross section</i>	differentiális hatáskeresztmetszet
DK	<i>Douglas–Kroll</i>	Douglas–Kroll
FC	<i>frozen core</i>	fagyasztott törzs
FR	<i>fast-flow reactor</i>	gyorsáramú reaktor
FS	<i>front-side attack</i>	előlről támadás
GTO	<i>Gauss-type orbital</i>	Gauss-típusú pálya
HA	<i>hydrogen-abstraction</i>	hidrogén-absztrakció
HF	<i>Hartree–Fock</i>	Hartree–Fock
HS	<i>hydrogen-substitution</i>	hidrogén-szubsztitúció
ICS	<i>integral cross section</i>	integrális hatáskeresztmetszet
IRC	<i>intrinsic reaction coordinate</i>	belső reakciókoordináta
MCSCF	<i>multi-configurational self-consistent field</i>	multikonfigurációs önkonzisztens tér
MP2	<i>second-order Møller–Plesset</i>	másodrendű Møller–Plesset
MRCI	<i>multi-reference configuration interaction</i>	multi-referencia konfigurációs kölcsönhatás
MRCI+Q	<i>multi-reference configuration interaction + Davidson correction</i>	multi-referencia konfigurációs kölcsönhatás + Davidson korrekció
MS	<i>methyl-substitution</i>	metil-szubsztitúció
PES	<i>potential energy surface</i>	potenciálisenergia-felület

PIP	<i>permutationally invariant polynomial</i>	permutációra invariáns polinom
QCT	<i>quasi-classical trajectory</i>	kvázi-klasszikus trajektória
RHF	<i>restricted Hartree–Fock</i>	megszorításos Hartree–Fock
RMSD	<i>root-mean-square deviation</i>	átlagos négyzetes eltérés
ROHF	<i>restricted open-shell Hartree–Fock</i>	nyílthéjú megszorításos Hartree–Fock
SCF	<i>self-consistent field</i>	önkönzisztens tér
SO	<i>spin–orbit</i>	spin–pálya
STO	<i>Slater-type orbital</i>	Slater-típusú pálya
TS	<i>transition state</i>	átmeneti állapot
UCCSD(T)	<i>unrestricted coupled-cluster with singles, doubles and perturbative triples</i>	megszorítás nélküli csatolt-klaszter egyszeres, kétszeres és perturbatív háromszoros gerjesztésekkel
UHF	<i>unrestricted Hartree–Fock</i>	megszorítás nélküli Hartree–Fock
W	<i>Walden-inversion</i>	Walden-inverzió
ZPE	<i>zero-point energy</i>	zérusponti energia

Irodalomjegyzék

- ¹ C. Murray, A.J. Orr-Ewing, The dynamics of chlorine-atom reactions with polyatomic organic molecules, *International Reviews in Physical Chemistry* **23**(3), 435–482 (2004).
- ² T. Brixner, G. Gerber, Quantum control of gas-phase and liquid-phase femtochemistry, *ChemPhysChem* **4**(5), 418–438 (2003).
- ³ B. Jiang, J. Li, H. Guo, Potential energy surfaces from high fidelity fitting of ab initio points: the permutation invariant polynomial - neural network approach, *International Reviews in Physical Chemistry* **35**(3), 479–506 (2016).
- ⁴ T. Xie, A. Shi, Barrier height effect on Cl+H₂(D₂) reaction, *Chinese Journal of Chemical Physics* **20**(1), 12–16 (2007).
- ⁵ S.S. Kumaran, K.P. Lim, J. V. Michael, Thermal rate constants for the Cl+H₂ and Cl+D₂ reactions between 296 and 3000 K, *The Journal of Chemical Physics* **101**(11), 9487–9498 (1994).
- ⁶ M. Alagia, N. Balucani, L. Cartechini, P. Casavecchia, G.G. Volpi, F.J. Aoiz, L. Bañares, T.C. Allison, S.L. Mielke, D.G. Truhlar, Dynamics of the Cl + H₂/D₂ reaction: A comparison of crossed molecular beam experiments with quasiclassical trajectory and quantum mechanical calculations, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2**(4), 599–612 (2000).
- ⁷ D. Skouteris, H.J. Werner, F.J. Aoiz, L. Bañares, J.F. Castillo, M. Menéndez, N. Balucani, L. Cartechini, P. Casavecchia, Experimental and theoretical differential cross sections for the reactions Cl+H₂/D₂, *Journal of Chemical Physics* **114**(24), 10662–10672 (2001).
- ⁸ M.J. Stern, A. Persky, F.S. Klein, Force field and tunneling effects in the H-H-Cl reaction system. Determination from kinetic-isotope-effect measurements, *The Journal of Chemical Physics* **58**(12), 5697–5706 (1973).
- ⁹ D.W. Schwenke, S.C. Tucker, R. Steckler, F.B. Brown, G.C. Lynch, D.G. Truhlar, B.C. Garrett, Global potential-energy surfaces for H₂Cl, *The Journal of Chemical Physics* **90**(6), 3110–3120 (1989).
- ¹⁰ T.C. Allison, G.C. Lynch, D.G. Truhlar, M.S. Gordon, An improved potential energy surface for the H₂Cl system and its use for calculations of rate coefficients and kinetic isotope effects, *The Journal of Physical Chemistry* **100**(32), 13575–13587 (1996).
- ¹¹ S.L. Mielke, T.C. Allison, D.G. Truhlar, D.W. Schwenke, Quantum mechanical rate coefficients for the Cl + H₂ reaction, *The Journal of Physical Chemistry* **100**(32), 13588–13593 (1996).

- ¹² M. Alagia, N. Balucani, L. Cartechini, P. Casavecchia, E.H. Van Kleef, G.G. Volpi, F.J. Aoiz, L. Banares, D.W. Schwenke, T.C. Allison, S.L. Mielke, D.G. Truhlar, Dynamics of the simplest chlorine atom reaction: An experimental and theoretical study, *Science* **273**(5281), 1519–1522 (1996).
- ¹³ W. Bian, H.J. Werner, Global ab initio potential energy surfaces for the ClH₂ reactive system, *Journal of Chemical Physics* **112**(1), 220–229 (2000).
- ¹⁴ W. Bian, C. Liu, H.J. Werner, A fully ab initio potential energy surface for ClH₂ reactive system, *Science in China (Series B)* **43**(4), 396–404 (2000).
- ¹⁵ X. Zhang, Q. Meng, Quantum dynamics studies on reactive scattering of Cl with rotationally excited H₂, *Computational and Theoretical Chemistry* **1233**(114484), 1–8 (2024).
- ¹⁶ S. Yoon, S. Henton, A.N. Zivkovic, F.F. Crim, The relative reactivity of the stretch-bend combination vibrations of CH₄ in the Cl (²P_{3/2}) + CH₄ reaction, *Journal of Chemical Physics* **116**(24), 10744–10752 (2002).
- ¹⁷ W.R. Simpson, T.P. Rakitzis, S.A. Kandel, A.J. Orr-Ewing, R.N. Zare, Reaction of Cl with vibrationally excited CH₄ and CHD₃: State-to-state differential cross sections and steric effects for the HCl product, *The Journal of Chemical Physics* **103**(17), 7313–7335 (1995).
- ¹⁸ W.R. Simpson, T.P. Rakitzis, S.A. Kandel, T. Lev-On, R.N. Zare, Picturing the transition-state region and understanding vibrational enhancement for the Cl + CH₄ → HCl + CH₃ reaction, *The Journal of Physical Chemistry* **100**(19), 7938–7947 (1996).
- ¹⁹ J.J. Lin, J. Zhou, W. Shiu, K. Liu, State-specific correlation of coincident product pairs in the F + CD₄ reaction, *Science* **300**(5621), 966–969 (2003).
- ²⁰ Y.T. Lee, Molecular beam studies of elementary chemical processes, *Science* **236**(4803), 793–798 (1987).
- ²¹ J.C. Polanyi, Some concepts in reaction dynamics, *Science* **236**(4802), 680–690 (1987).
- ²² S. Yan, Y.-T. Wu, B. Zhang, X.-F. Yue, K. Liu, Do vibrational excitations of CHD₃ preferentially promote reactivity toward the chlorine atom?, *Science* **316**(5832), 1723–1726 (2007).
- ²³ T.N. Truong, D.G. Truhlar, K.K. Baldrige, M.S. Gordon, R. Steckler, Transition state structure, barrier height, and vibrational frequencies for the reaction Cl+CH₄ → CH₃+HCl, *The Journal of Chemical Physics* **90**(12), 7137–7142 (1989).
- ²⁴ J. Espinosa-García, J.C. Corchado, Analytical potential energy surface for the CH₄+Cl→CH₃+ClH reaction: Application of the variational transition state theory and

analysis of the kinetic isotope effects, *Journal of Chemical Physics* **105**(9), 3517–3523 (1996).

²⁵ J.C. Corchado, D.G. Truhlar, J. Espinosa-García, Potential energy surface, thermal, and state-selected rate coefficients, and kinetic isotope effects for $\text{Cl} + \text{CH}_4 \rightarrow \text{HCl} + \text{CH}_3$, *Journal of Chemical Physics* **112**(21), 9375–9389 (2000).

²⁶ C. Rangel, M. Navarrete, J.C. Corchado, J. Espinosa-García, Potential energy surface, kinetics, and dynamics study of the $\text{Cl} + \text{CH}_4 \rightarrow \text{HCl} + \text{CH}_3$ reaction, *Journal of Chemical Physics* **124**(12), 1–19 (2006).

²⁷ S.T. Banks, D.C. Clary, Reduced dimensionality quantum dynamics of $\text{Cl} + \text{CH}_4 \rightarrow \text{HCl} + \text{CH}_3$ on an ab initio potential, *Physical Chemistry Chemical Physics* **9**(8), 933–943 (2007).

²⁸ S.M. Remmert, S.T. Banks, J.N. Harvey, A.J. Orr-Ewing, D.C. Clary, Reduced dimensionality spin-orbit dynamics of $\text{CH}_3 + \text{HCl} \rightleftharpoons \text{CH}_4 + \text{Cl}$ on ab initio surfaces, *Journal of Chemical Physics* **134**(20), 204311 (2011).

²⁹ J.F. Castillo, F.J. Aoiz, L. Bañares, Quasiclassical trajectory study of the $\text{Cl} + \text{CH}_4$ reaction dynamics on a quadratic configuration interaction with single and double excitation interpolated potential energy surface, *Journal of Chemical Physics* **125**(12), 124316 (2006).

³⁰ G. Czakó, J.M. Bowman, Dynamics of the reaction of methane with chlorine atom on an accurate potential energy surface, *Science* **334**(6054), 343–346 (2011).

³¹ G. Czakó, J.M. Bowman, Accurate ab initio potential energy surface, thermochemistry, and dynamics of the $\text{Cl}(^2\text{P}, ^2\text{P}_{3/2}) + \text{CH}_4 \rightarrow \text{HCl} + \text{CH}_3$ and $\text{H} + \text{CH}_3\text{Cl}$ reactions, *Journal of Chemical Physics* **136**(4), (2012).

³² S. Alex Kandel, T. Peter Rakitzis, T. Lev-On, R.N. Zare, Dynamics for the $\text{Cl} + \text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{HCl} + \text{C}_2\text{H}_5$ reaction examined through state-specific angular distributions, *Journal of Chemical Physics* **105**(17), 7550–7559 (1996).

³³ S.A. Kandel, T.P. Rakitzis, T. Lev-On, R.N. Zare, Dynamical effects of reagent vibrational excitation in the $\text{Cl} + \text{C}_2\text{H}_6(v_5 = 1) \rightarrow \text{HCl} + \text{C}_2\text{H}_5$ reaction, *Chemical Physics Letters* **265**, 121–128 (1997).

³⁴ C. Huang, W. Li, A.G. Suits, Rotationally resolved reactive scattering: Imaging detailed $\text{Cl} + \text{C}_2\text{H}_6$ reaction dynamics, *Journal of Chemical Physics* **125**(13), (2006).

³⁵ S. Rudić, C. Murray, J.N. Harvey, A.J. Orr-Ewing, On-the-fly ab initio trajectory calculations of the dynamics of Cl atom reactions with methane, ethane and methanol, *Journal of Chemical Physics* **120**(1), 186–198 (2004).

- ³⁶ S.J. Greaves, J. Kim, A.J. Orr-Ewing, D. Troya, Studying “chattering collisions” in the Cl + ethane reaction with classical trajectories, *Chemical Physics Letters* **441**(4–6), 171–175 (2007).
- ³⁷ J.C. Corchado, M.G. Chamorro, C. Rangel, J. Espinosa-Garcia, State-to-state dynamics of the Cl(²P) + C₂H₆(*v*₅, *v*₁ = 0, 1) → HCl(*v*′, *j*′) + C₂H₅ hydrogen abstraction reactions, *Theoretical Chemistry Accounts* **138**(2), 138:26 (2019).
- ³⁸ D. Papp, V. Tajti, T. Györi, G. Czakó, Theory finally agrees with experiment for the dynamics of the Cl + C₂H₆ reaction, *Journal of Physical Chemistry Letters* **11**(12), 4762–4767 (2020).
- ³⁹ D. Papp, B. Gruber, G. Czakó, Detailed benchmark ab initio mapping of the potential energy surfaces of the X + C₂H₆ [X = F, Cl, Br, I] reactions, *Physical Chemistry Chemical Physics* **21**(1), 396–408 (2019).
- ⁴⁰ M. Ahmed, D.S. Peterka, A.G. Suits, Imaging H abstraction dynamics in crossed molecular beams: Cl + ROH reactions, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2**(4), 861–868 (2000).
- ⁴¹ D. Lu, J. Li, H. Guo, Comprehensive investigations of the Cl + CH₃OH → HCl + CH₃O/CH₂OH reaction: Validation of experiment and dynamic insights, *CCS Chemistry* **2**(5), 882–894 (2020).
- ⁴² S. Rudić, C. Murray, J.N. Harvey, A.J. Orr-Ewing, The product branching and dynamics of the reaction of chlorine atoms with methylamine, *Physical Chemistry Chemical Physics* **5**(6), 1205–1212 (2003).
- ⁴³ M.S. Taylor, S.A. Ivanic, G.P.F. Wood, C.J. Easton, G.B. Bacskay, L. Radom, Hydrogen abstraction by chlorine atom from small organic molecules containing amino acid functionalities: An assessment of theoretical procedures, *Journal of Physical Chemistry A* **113**(43), 11817–11832 (2009).
- ⁴⁴ J.M. Nicovich, S. Mazumder, P.L. Laine, P.H. Wine, Y. Tang, A.J.C. Bunkan, C.J. Nielsen, An experimental and theoretical study of the gas phase kinetics of atomic chlorine reactions with CH₃NH₂, (CH₃)₂NH, and (CH₃)₃N⁺, *Physical Chemistry Chemical Physics* **17**(2), 911–917 (2015).
- ⁴⁵ Z. Sun, D.H. Zhang, Development of the potential energy surface and current stage of the quantum dynamics studies of the F + H₂/HD reaction, *International Journal of Quantum Chemistry* **115**(11), 689–699 (2015).

- ⁴⁶ D.M. Neumark, A.M. Wodtke, G.N. Robinson, C.C. Hayden, Y.T. Lee, Experimental investigation of resonances in reactive scattering: The $F + H_2$ reaction, *Physical Review Letters* **53**(3), 226–229 (1984).
- ⁴⁷ R.T. Skodje, D. Skouteris, D.E. Manolopoulos, S.-H. Lee, F. Dong, K. Liu, Resonance-mediated chemical reaction: $F + HD \rightarrow HF + D$, *Physical Review Letters* **85**(6), 1206–1209 (2000).
- ⁴⁸ X. Wang, W. Dong, M. Qiu, Z. Ren, L. Che, D. Dai, X. Wang, X. Yang, Z. Sun, B. Fu, S.-Y. Lee, X. Xu, D.H. Zhang, $HF(v' = 3)$ forward scattering in the $F + H_2$ reaction: Shape resonance and slow-down mechanism, *Proceedings of the National Academy of Sciences* **105**(17), 6227–6231 (2008).
- ⁴⁹ J.H. Parker, G.C. Pimentel, Vibrational energy distribution through chemical laser studies. I. Fluorine atoms plus hydrogen or methane, *The Journal of Chemical Physics* **51**(50), 91–96 (1969).
- ⁵⁰ M.J. Berry, $F + H_2$, D_2 , HD reactions: Chemical laser determination of the product vibrational state populations and the $F + HD$ intramolecular kinetic isotope effect*, *The Journal of Chemical Physics* **59**(12), 6229–6253 (1973).
- ⁵¹ J.C. Polanyi, D.C. Tardy, Energy distribution in the exothermic reaction $F+H_2$ and the endothermic reaction $HF+H^*$, *The Journal of Chemical Physics* **51**(12), 5717–5719 (1969).
- ⁵² E.R. Grant, J.W. Root, Isotope effect for the thermal $F + H_2$ reaction: an Arrhenius kinetics experiment based upon nuclear recoil techniques, *Chemical Physics Letters* **27**(4), 484–489 (1974).
- ⁵³ J.T. Muckerman, Monte Carlo calculations of energy partitioning and isotope effects in reactions of fluorine atoms with H_2 , HD , and D_2^* , *The Journal of Chemical Physics* **54**(3), 1155–1164 (1971).
- ⁵⁴ A.M.G. Ding, L.J. Kirsch, † D S Perry, J.C. Polanyi, J.L. Schreiber, Effect of changing reagent energy on reaction probability and product energy-distribution, *Faraday Discussions of the Chemical Society* **55**, 252–256 (1973).
- ⁵⁵ J.C. Polanyi, J.L. Schreiber, The reaction of $F + H_2$, $\rightarrow HF + H$ A case study in reaction dynamics, *Faraday Discussions of the Chemical Society* **62**, 267–290 (1977).
- ⁵⁶ C.F. Bender, P.K. Pearson, S. V. O’Neil, H.F. Schaefer, Potential energy surface including electron correlation for the chemical $F+H_2 \rightarrow FH+H$ I. Preliminary surface*, *The Journal of Chemical Physics* **56**(9), 4646–4650 (1972).

- ⁵⁷ C.F. Bender, S. V. O’Neil, Pearson Peter K., Schaefer Henry F., Potential energy surface including electron correlation for $F + H_2 \rightarrow FH + H$: refined linear surface, *Science* **176**(4042), 1412–1414 (1972).
- ⁵⁸ K. Stark, H.J. Werner, An accurate multireference configuration interaction calculation of the potential energy surface for the $F+H_2\rightarrow HF+H$ reaction, *Journal of Chemical Physics* **104**(17), 6515–6530 (1996).
- ⁵⁹ Z. Ren, L. Che, M. Qiu, X. Wang, W. Dong, D. Dai, X. Wang, X. Yang, Z. Sun, B. Fu, S.-Y. Lee, X. Xu, D.H. Zhang, Probing the resonance potential in the F atom reaction with hydrogen deuteride with spectroscopic accuracy, *Proceedings of the National Academy of Sciences* **105**(35), 12662–12666 (2008).
- ⁶⁰ B. Fu, X. Xu, D.H. Zhang, A hierarchical construction scheme for accurate potential energy surface generation: An application to the $F+H_2$ reaction, *Journal of Chemical Physics* **129**(1), 011103 (2008).
- ⁶¹ G. Li, H.J. Werner, F. Lique, M.H. Alexander, New *ab initio* potential energy surfaces for the $F+H_2$ reaction, *Journal of Chemical Physics* **127**(17), 174302 (2007).
- ⁶² M.H. Alexander, D.E. Manolopoulos, H.-J. Werner, An investigation of the $F+H_2$ reaction based on a full *ab initio* description of the open-shell character of the $F(^2P)$ atom, *The Journal of Chemical Physics* **113**(24), 11084–11100 (2000).
- ⁶³ Y. Zhang, T.X. Xie, K.L. Han, J.Z.H. Zhang, The investigation of spin-orbit effect for the $F(^2P) + HD$ reaction, *Journal of Chemical Physics* **120**(13), 6000–6004 (2004).
- ⁶⁴ H. Feng, W. Sun, Y. Xie, H.F. Schaefer, Moving on from $F+H_2$: The more challenging reaction between atomic fluorine and methylamine, *ChemPhysChem* **14**(5), 896–899 (2013).
- ⁶⁵ L. Tian, Y. Zhu, H. Song, M. Yang, Theoretical study of the $F(^2P) + NH_3 \rightarrow HF + NH_2$ reaction on an accurate potential energy surface: dynamics and kinetics, *Physical Chemistry Chemical Physics* **21**(21), 11385–11394 (2019).
- ⁶⁶ A.M. Zolot, D.J. Nesbitt, Crossed jet reactive scattering dynamics of $F+H_2O\rightarrow HF(v,J)+OH:HF(v,J)$ product quantum state distributions under single-collision conditions, *Journal of Chemical Physics* **129**(18), (2008).
- ⁶⁷ W. Zhang, H. Kawamata, K. Liu, CH stretching excitation in the early barrier $F + CHD_3$ reaction inhibits CH bond cleavage, *Science* **325**(5938), 303–306 (2009).
- ⁶⁸ J. Yang, D. Zhang, Z. Chen, F. Blauert, B. Jiang, D. Dai, G. Wu, D. Zhang, X. Yang, Effect of CH stretching excitation on the reaction dynamics of $F + CHD_3 \rightarrow DF + CHD_2$, *Journal of Chemical Physics* **143**(4), 044316 (2015).

- ⁶⁹ K.I. Sugawara, F. Ito, T. Nakanaga, H. Takeo, C. Matsumura, Vibrational and rotational energy distributions of CH₃ and IF formed in the reactions of F atoms with CH₄ and CH₃I, *The Journal of Chemical Physics* **92**(9), 5328–5337 (1990).
- ⁷⁰ W.W. Harper, S.A. Nizkorodov, D.J. Nesbitt, Quantum state-resolved reactive scattering of F+CH₄→HF(*v*,*J*)+CH₃: Nascent HF(*v*,*J*) product state distributions, *The Journal of Chemical Physics* **113**(9), 3670–3680 (2000).
- ⁷¹ W. Shiu, J.J. Lin, K. Liu, M. Wu, D.H. Parker, Imaging the pair-correlated excitation function: The F+CH₄→HF(*v'*) + CH₃(*v*=0) reaction, *Journal of Chemical Physics* **120**(1), 117–122 (2004).
- ⁷² W.W. Harper, S.A. Nizkorodov, D.J. Nesbitt, Differential scattering dynamics of F + CH₄ → HF(*v*,*J*) + CH₃ via high-resolution IR laser dopplerimetry, *Chemical Physics Letters* **335**(5), 381–387 (2001).
- ⁷³ D. Troya, J. Millán, I. Baños, M. González, *Ab initio* potential energy surface, variational transition state theory, and quasiclassical trajectory studies of the F+CH₄→HF+CH₃ reaction, *Journal of Chemical Physics* **120**(11), 5181–5191 (2004).
- ⁷⁴ J. Espinosa-García, Quasi-classical trajectory study of the F + CD₄ reaction dynamics, *Journal of Physical Chemistry A* **111**(18), 3497–3501 (2007).
- ⁷⁵ G. Czako, B.C. Shepler, B.J. Braams, J.M. Bowman, Accurate *ab initio* potential energy surface, dynamics, and thermochemistry of the F+CH₄→HF+ CH₃ reaction, *Journal of Chemical Physics* **130**(8), 084301 (2009).
- ⁷⁶ G. Czako, J.M. Bowman, An *ab initio* spin–orbit-corrected potential energy surface and dynamics for the F + CH₄ and F + CHD₃ reactions, *Physical Chemistry Chemical Physics* **13**(18), 8306–8312 (2011).
- ⁷⁷ J. Palma, U. Manthe, A quasiclassical study of the F(²P) + CHD₃ (*v*₁ = 0,1) reactive system on an accurate potential energy surface, *Journal of Physical Chemistry A* **119**(50), 12209–12217 (2015).
- ⁷⁸ J.F. Castillo, F.J. Aoiz, L. Bañares, E. Martínez-Núñez, A. Fernández-Ramos, S. Vazquez, Quasiclassical trajectory study of the F + CH₄ reaction dynamics on a dual-level interpolated potential energy surface, *Journal of Physical Chemistry A* **109**(38), 8459–8470 (2005).
- ⁷⁹ J.P. Layfield, A.F. Sweeney, D. Troya, Direct-dynamics study of the F + CH₄, C₂H₆, C₃H₈, and *i*-C₄H₁₀ reactions, *Journal of Physical Chemistry A* **113**(16), 4294–4304 (2009).
- ⁸⁰ G.C. Fettis, J.H. Knox, A.F. Trotman-Dickenson, The reactions of fluorine atoms with alkanes, *Journal of the Chemical Society*, 1064–1071 (1960).

- ⁸¹ R. Foon, G.P. Reid, Kinetics of the gas phase fluorination of hydrogen and alkanes, *Transactions of the Faraday Society* **67**, 3513–3520 (1971).
- ⁸² M.M. Maricq', J.J. Szente, A kinetic study of the reaction between ethylperoxy radicals and HO₂, *The Journal of Physical Chemistry* **98**, 2078–2082 (1994).
- ⁸³ A. Persky, The temperature dependence of the rate constant for the reaction F+C₂H₆, *Chemical Physics Letters* **380**(3–4), 286–291 (2003).
- ⁸⁴ E.S. Whitney, A.M. Zolot, A.B. McCoy, J.S. Francisco, D.J. Nesbitt, Reactive scattering dynamics in atom+polyatomic systems: F+ C₂H₆→HF (v,J) + C₂H₅, *Journal of Chemical Physics* **122**(12), 124310 (2005).
- ⁸⁵ O. Roberto-Neto, F.B.C. Machado, Transition state structure, energetics, and rate constants for the F (²P) + C₂H₆ → C₂H₅ + HF reaction, *Chemical Physics Letters* **449**(1–3), 67–71 (2007).
- ⁸⁶ J. Espinosa-Garcia, M. Garcia-Chamorro, Role of an ethyl radical and the problem of HF(v) bimodal vibrational distribution in the F(²P) + C₂H₆ → HF(v) + C₂H₅ reaction, *Physical Chemistry Chemical Physics* **20**(41), 26634–26642 (2018).
- ⁸⁷ J. Espinosa-Garcia, J.C. Corchado, M. Garcia-Chamorro, C. Rangel, F(²P) + C₂H₆ → HF + C₂H₅ kinetics study based on a new analytical potential energy surface, *Physical Chemistry Chemical Physics* **20**(30), 19860–19870 (2018).
- ⁸⁸ D. Papp, G. Czakó, Full-dimensional MRCI-F12 potential energy surface and dynamics of the F(²P_{3/2}) + C₂H₆→ HF + C₂H₅ reaction, *Journal of Chemical Physics* **153**(6), (2020).
- ⁸⁹ D. Papp, G. Czakó, Vibrational mode-specific dynamics of the F(²P_{3/2}) + C₂H₆ → HF + C₂H₅ reaction, *Journal of Chemical Physics* **155**(15), 154302 (2021).
- ⁹⁰ D. Lu, J. Li, Mode specificity of a multi-channel reaction prototype: F + CH₃OH → HF + CH₃O/CH₂OH, *Theoretical Chemistry Accounts* **139**(10), 157 (2020).
- ⁹¹ D. Lu, J. Li, H. Guo, Stereodynamical control of product branching in multi-channel barrierless hydrogen abstraction of CH₃OH by F, *Chemical Science* **10**(34), 7994–8001 (2019).
- ⁹² A. Persky, The rate constant of the F + NH₃ reaction: Inverse temperature dependence, *Chemical Physics Letters* **439**(1–3), 3–7 (2007).
- ⁹³ H. Feng, W. Sun, Y. Xie, H.F. Schaefer, Is there an entrance complex for the F+NH₃ reaction?, *Chemistry - An Asian Journal* **6**(11), 3152–3156 (2011).
- ⁹⁴ R.G. Macdonald, J.J. Sloan, P.T. Wassel, The dynamics of hydrogen abstraction from polyatomic molecules by fluorine atoms, *Chemical Physics* **41**(1), 201–208 (1979).

- ⁹⁵ S. Wategaonkar, D.W. Setser, Vibrational energy disposal in the reactions of F atoms with NH₃, ND₃, N₂H₄, and CH₃ND₂, *The Journal of Chemical Physics* **86**(8), 4477–4487 (1987).
- ⁹⁶ S.R. Langhoff, E.R. Davidson, Configuration interaction calculations on the nitrogen molecule, *International Journal of Quantum Chemistry* **8**, 61–72 (1974).
- ⁹⁷ J. Čížek, On the correlation problem in atomic and molecular systems. Calculation of wavefunction components in Ursell-type expansion using quantum-field theoretical methods, *The Journal of Chemical Physics* **45**(11), 4256–4266 (1966).
- ⁹⁸ J. Čížek, J. Paldus, Coupled cluster approach, *Physica Scripta (Sweden)* **21**, 25–26 (1980).
- ⁹⁹ M.J.O. Deegan, P.J. Knowles, Perturbative corrections to account for triple excitations in closed and open shell coupled cluster theories, *Chemical Physics Letters* **227**, 321–326 (1994).
- ¹⁰⁰ C. Møller, M.S. Plesset, Note on an approximation treatment for many-electron systems, *Physical Review* **46**, 618–622 (1934).
- ¹⁰¹ S. F. Boys, Electronic wave functions - I. A general method of calculation for the stationary states of any molecular system, *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences* **200**(1063), 542–554 (1950).
- ¹⁰² R. Ditchfield, W.J. Hehre, J.A. Pople, Self-consistent molecular-orbital methods. IX. An extended gaussian-type basis for molecular-orbital studies of organic molecules, *The Journal of Chemical Physics* **54**(2), 720–723 (1971).
- ¹⁰³ W.J. Hehre, K. Ditchfield, J.A. Pople, Self-consistent molecular orbital methods. XII. Further extensions of gaussian-type basis sets for use in molecular orbital studies of organic molecules, *The Journal of Chemical Physics* **56**(5), 2257–2261 (1972).
- ¹⁰⁴ T.H. Dunning, Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. I. The atoms boron through neon and hydrogen, *The Journal of Chemical Physics* **90**(2), 1007–1023 (1989).
- ¹⁰⁵ D.E. Woon, T.H. Dunning, Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. III. The atoms aluminum through argon, *The Journal of Chemical Physics* **98**(2), 1358–1371 (1993).
- ¹⁰⁶ D.E. Woon, T.H. Dunning, Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. V. Core-valence basis sets for boron through neon, *The Journal of Chemical Physics* **103**(11), 4572–4585 (1995).
- ¹⁰⁷ M. Douglas, N.M. Kroll, Quantum electrodynamical corrections to the fine structure of helium, *Annals of Physics* **82**(1), 89–155 (1974).

- ¹⁰⁸ T. Gyóri, G. Czakó, Automating the development of high-dimensional reactive potential energy surfaces with the Robosurfer program system, *Journal of Chemical Theory and Computation* **16**(1), 51–66 (2020).
- ¹⁰⁹ B.J. Braams, J.M. Bowman, Permutationally invariant potential energy surfaces in high dimensionality, *International Reviews in Physical Chemistry* **28**(4), 577–606 (2009).
- ¹¹⁰ W.L. Hase, Encyclopedia of Computational Chemistry, 399–407 (1998).
- ¹¹¹ L. Verlet, Classical “experiments” on classical fluids. I. Thermodynamical properties of Lennard-Jones molecules, *Physical Review* **159**(1), 98–103 (1967).
- ¹¹² L. Verlet, Computer “experiments” on classical fluids. II. Equilibrium correlation functions, *Physical Review* **165**(1), 202–214 (1968).
- ¹¹³ T. Szűcs, G. Czakó, Benchmark *ab initio* stationary-point characterization of the complex potential energy surface of the multi-channel Cl + CH₃NH₂ reaction, *Physical Chemistry Chemical Physics* **23**(17), 10347–10356 (2021).
- ¹¹⁴ S. Rudić, C. Murray, J.N. Harvey, A.J. Orr-Ewing, The product branching and dynamics of the reaction of chlorine atoms with methylamine, *Physical Chemistry Chemical Physics* **5**(6), 1205–1212 (2003).
- ¹¹⁵ M.S. Taylor, S.A. Ivanic, G.P.F. Wood, C.J. Easton, G.B. Bacskay, L. Radom, Hydrogen abstraction by chlorine atom from small organic molecules containing amino acid functionalities: An assessment of theoretical procedures, *Journal of Physical Chemistry A* **113**(43), 11817–11832 (2009).
- ¹¹⁶ H. Feng, W. Sun, Y. Xie, H.F. Schaefer, Moving on from F+H₂: The more challenging reaction between atomic fluorine and methylamine, *ChemPhysChem* **14**(5), 896–899 (2013).
- ¹¹⁷ B. Gruber, G. Czakó, Benchmark *ab initio* characterization of the abstraction and substitution pathways of the OH + CH₄/C₂H₆ reactions, *Physical Chemistry Chemical Physics* **22**(26), 14560–14569 (2020).
- ¹¹⁸ R.D. Amos, J.S. Andrews, N.C. Handy, P.J. Knowles, Open-shell Møller-Plesset perturbation theory, *Chemical Physics Letters* **185**(3), 256–264 (1991).
- ¹¹⁹ G. Knizia, T.B. Adler, H.J. Werner, Simplified CCSD(T)-F12 methods: Theory and benchmarks, *Journal of Chemical Physics* **130**(5), 054104 (2009).
- ¹²⁰ K. Raghavachari, G.W. Trucks, J.A. Pople, M. Head-Gordon, A fifth-order perturbation comparison of electron correlation theories, *Chemical Physics Letters* **157**(6), 479–483 (1989).
- ¹²¹ J. Noga, R.J. Bartlett, The full CCSDT model for molecular electronic structure, *The Journal of Chemical Physics* **86**(12), 7041–7050 (1987).

- ¹²² M. Kállay, J. Gauss, Approximate treatment of higher excitations in coupled-cluster theory, *Journal of Chemical Physics* **123**(21), 214105 (2005).
- ¹²³ J.G. Hill, S. Mazumder, K.A. Peterson, Correlation consistent basis sets for molecular core-valence effects with explicitly correlated wave functions: The atoms B-Ne and Al-Ar, *Journal of Chemical Physics* **132**(5), 054108 (2010).
- ¹²⁴ W.A. De Jong, R.J. Harrison, D.A. Dixon, Parallel Douglas-Kroll energy and gradients in NWChem: Estimating scalar relativistic effects using Douglas-Kroll contracted basis sets, *Journal of Chemical Physics* **114**(1), 48–53 (2001).
- ¹²⁵ A. Berning, M. Schweizer, H. Werner, P.J. Knowles, P. Palmieri, Spin-orbit matrix elements for internally contracted multireference configuration interaction wavefunctions, *Molecular Physics* **98**(21), 1823–1833 (2000).
- ¹²⁶ K.R. Shamasundar, G. Knizia, H.J. Werner, A new internally contracted multi-reference configuration interaction method, *Journal of Chemical Physics* **135**(5), 054101 (2011).
- ¹²⁷ K.A. Peterson, T.H. Dunning, Accurate correlation consistent basis sets for molecular core-valence correlation effects: The second row atoms Al-Ar, and the first row atoms B-Ne revisited, *Journal of Chemical Physics* **117**(23), 10548–10560 (2002).
- ¹²⁸ H.-J. Werner, P.J. Knowles, G. Knizia, F.R. Manby, M. Schütz, MOLPRO, version 2015.1, a package of ab initio programs, <https://www.molpro.net>. Stuttgart, Germany., (n.d.).
- ¹²⁹ M. Kállay, Z. Rolik, I. Ladjánszki, L. Szegedy, B. Ladóczki, J. Csontos, B. Kornis, MRCC, kvantumkémiai programcsomag, www.mrcc.hu, (n.d.).
- ¹³⁰ Z. Rolik, M. Kállay, A general-order local coupled-cluster method based on the cluster-in-molecule approach, *Journal of Chemical Physics* **135**(10), 104111 (2011).
- ¹³¹ B. Ruscic, D.H. Bross, Active Thermochemical Tables (ATcT) values based on ver. 1.122p of the Thermochemical Network (2020); ATcT.anl.gov., (n.d.).
- ¹³² T. Szűcs, G. Czakó, ManyHF-based full-dimensional potential energy surface development and quasi-classical dynamics for the Cl + CH₃NH₂ reaction, *Journal of Chemical Physics* **159**(13), 134306 (2023).
- ¹³³ G. Knizia, H.J. Werner, Explicitly correlated RMP2 for high-spin open-shell reference states, *Journal of Chemical Physics* **128**(15), 154103 (2008).
- ¹³⁴ T. Györi, G. Czakó, ManyHF: A pragmatic automated method of finding lower-energy Hartree-Fock solutions for potential energy surface development, *Journal of Chemical Physics* **156**(7), 071101 (2022).

¹³⁵ T. Szűcs, G. Czakó, Benchmark *ab initio* potential energy surface mapping of the F + CH₃NH₂ reaction, *Physical Chemistry Chemical Physics* **24**(34), 20249–20257 (2022).

¹³⁶ K.A. Peterson, T.B. Adler, H.J. Werner, Systematically convergent basis sets for explicitly correlated wavefunctions: The atoms H, He, B-Ne, and Al-Ar, *Journal of Chemical Physics* **128**(8), 084102 (2008).

¹³⁷The National Institute of Standards and Technology (NIST), Handbook of Basic Atomic Spectroscopic Data, [https://www.nist.gov/pml/data/handbook/.](https://www.nist.gov/pml/data/handbook/), (n.d.).

¹³⁸ T. Szűcs, G. Czakó, Automated potential energy surface development and comprehensive dynamics for the F + CH₃NH₂ reaction, *Journal of Chemical Physics* **160**(6), 064304 (2024).

Függelék

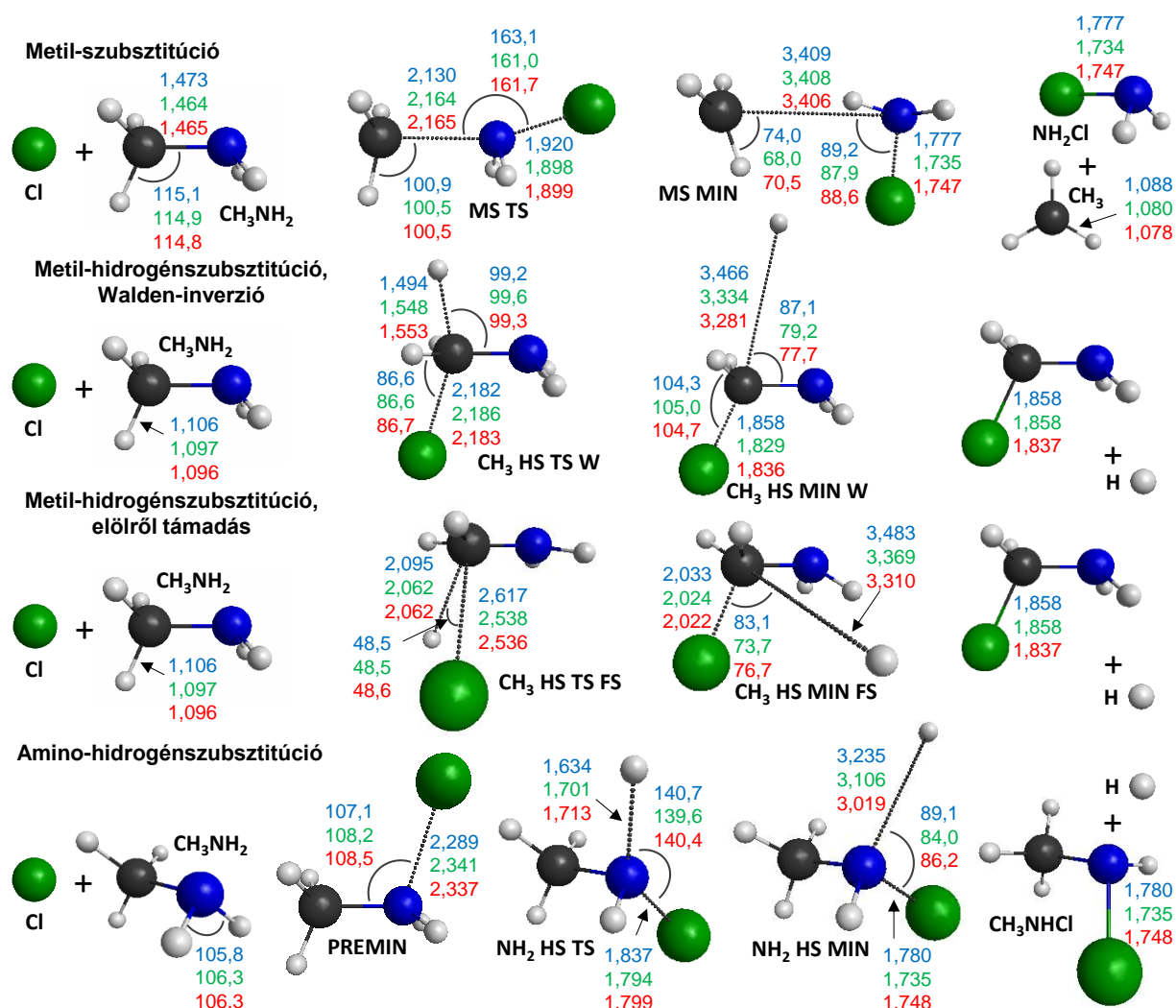
T1. táblázat. A $\text{Cl} + \text{CH}_3\text{NH}_2$ reakció stacionárius pontjainak klasszikus (ΔE) és adiabatikus (ΔH_0) relatív energiáinak, valamint energiakorrekcióinak értékei (kcal mol^{-1}). Forrás: 113. referencia 1. táblázat (átdolgozás).

Stacionárius pontok	MP2	UCCSD(T)-F12b			$\delta[\text{T}]^e$	$\delta[(\text{Q})]^f$	$\Delta_{\text{törzs}}^g$	Δ_{rel}^h	Δ_{SO}^i	ΔE^j	Δ_{ZPE}^k	ΔH_0^l
	aVDZ ^a	aVDZ ^b	aVTZ ^c	aVQZ ^d								
PREMIN	-16,35	-16,39	-15,76	-15,92	-0,02	-0,13	-0,11	+0,06	+0,81	-15,30	+1,08	-14,22
CH ₃ HA TS ^m	2,33	3,49	3,99	3,92	-0,13	-0,14	+0,00	+0,07	+0,82	4,55	-0,65	3,90
NH ₂ HA TS	-0,31 ⁿ	-4,14	-3,43	-3,55	-0,28	-0,15	-0,04	+0,14	+0,83	-3,05	-4,45	-7,50
AS TS W	41,25	31,72	31,50	31,51	-0,66	-0,37	+0,47	-0,02	+0,81	31,74	-2,02	29,72
AS TS FS	60,57	52,12	52,42	52,44	-1,22	-0,48	+0,49	-0,05	+0,81	52,00	-2,44	49,55
MS TS	40,00	33,91	34,42	34,41	-0,59	-0,38	+0,39	-0,02	+0,83	34,64	-2,94	31,70
CH ₃ HS TS	38,59	35,96	36,36	36,22	-0,35	-0,34	+0,09	+0,11	+0,81	36,55	-4,15	32,40
CH ₃ HS TS	45,30	42,70	43,13	42,85	-0,56	-0,40	-0,03	+0,09	+0,83	42,77	-4,29	38,48
NH ₂ HS TS	50,64	46,33	47,48	47,51	-0,15	-0,37	+0,20	+0,05	+0,83	48,06	-4,60	43,46
CH ₃ HA	-11,73	-13,9111	-12,97	-13,06	-0,07	-0,11	-0,22	+0,25	+0,83	-12,38	-2,80	-15,18
CH ₃ HA	-12,53	-14,50	-13,52	-13,60	-0,07	-0,10	-0,20	+0,27	+0,84	-12,86	-2,70	-15,56
NH ₂ HA MIN	-4,88	-8,58	-7,45	-7,50	-0,15	-0,02	+0,00	+0,19	+0,84	-6,64	-3,31	-9,94
AS MIN W	5,65	1,19	1,90	1,87	-0,10	-0,01	+0,21	+0,13	+0,84	2,93	-3,90	-0,97
AS MIN FS	5,30	0,53	1,40	1,39	-0,10	-0,02	+0,20	+0,13	+0,84	2,43	-3,77	-1,34
MS MIN	29,05	23,60	24,44	24,41	-0,09	-0,14	+0,17	+0,11	+0,84	25,30	-4,00	21,29
CH ₃ HS MIN	11,61	13,13	14,41	14,30	+0,06	-0,18	-0,02	+0,18	+0,84	15,19	-4,69	10,50
CH ₃ HS MIN	11,51	12,91	14,26	14,15	+0,06	-0,18	-0,02	+0,18	+0,84	15,03	-4,51	10,52
NH ₂ HS MIN	43,83	42,73	44,23	44,24	+0,07	-0,25	+0,10	+0,12	+0,84	45,11	-4,99	40,12
CH ₃ NHCl +	44,14	43,30	44,69	44,68	+0,07	-0,25	+0,11	+0,12	+0,84	45,56	-5,70	39,87
NH ₂ Cl + CH ₃	31,60	25,94	26,65	26,55	-0,07	-0,13	+0,17	+0,11	+0,84	27,47	-5,02	22,45
CH ₂ CINH ₂ +	11,82	13,45	14,71	14,58	+0,06	-0,17	-0,02	+0,18	+0,84	15,47	-4,94	10,53
CH ₃ Cl + NH ₂	7,89	3,08	3,76	3,69	-0,09	-0,01	+0,21	+0,12	+0,84	4,76	-4,51	0,25
HCl +	4,16	-0,39	0,40	0,38	-0,13	+0,01	+0,11	+0,15	+0,84	1,36	-5,23	-3,88
HCl ⁺	-4,42	-7,64	-6,99	-7,09	-0,07	-0,06	-0,15	+0,25	+0,84	-6,29	-4,50	-10,79
CH ₄ + NHCl	22,56	12,59	13,57	13,53	-0,32	-0,09	0,26	+0,02	+0,83	14,24	-4,42	9,82
NH ₃ + CH ₂ Cl	-0,05	-5,18	-4,35	-4,53	-0,14	-0,06	-0,02	+0,22	+0,84	-3,70	-4,50	-8,20

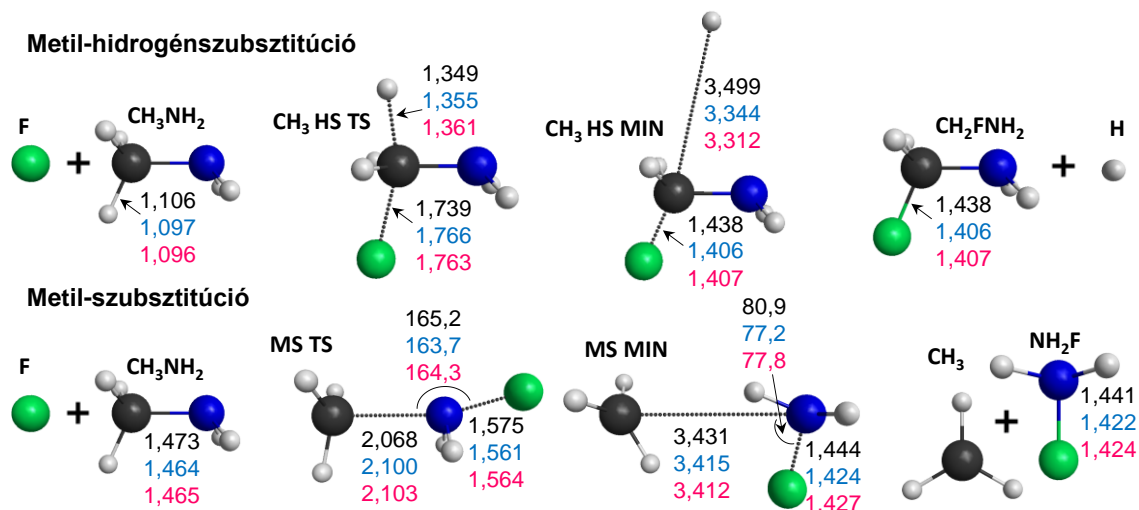
^a MP2/aug-cc-pVDZ szinten optimált geometriához tartozó MP2/aug-cc-pVDZ relatív energia. ^b UCCSD(T)-F12b/aug-cc-pVDZ szinten optimált geometriához tartozó UCCSD(T)-F12b/aug-cc-pVDZ relatív energia. ^c UCCSD(T)-F12b/aug-cc-pVTZ szinten optimált geometriához tartozó UCCSD(T)-F12b/aug-cc-pVTZ relatív energia. ^d UCCSD(T)-F12b/aug-cc-pVTZ szinten optimált geometriához tartozó UCCSD(T)-F12b/aug-cc-pVQZ energia. ^{e-j} Az 5.1.1. fejezet 5.7-5.12-es egyenletekkel megadott értékek. ^l 5.1.1. fejezet 5.13-as egyenlettel megadott érték. ^m A CH₃ HA TS^m szerkezet relatív energiái és energiakorrekciói az MP2/aug-cc-pVDZ szinten optimált geometrián kerültek meghatározásra. ⁿ UMP2 módszerrel meghatározott érték.

T2. táblázat. MP2/aug-cc-pVDZ, UCCSD(T)-F12b/aug-cc-pVnZ ($n = D, T, Q$) és UCCSD(T)-F12b/cc-pVnZ-F12 ($n = D, T, Q, 5$) módszerekkel meghatározott, reaktánsokra relatív klasszikus energiák (kcal mol⁻¹). Az UCCSD(T)-F12b/aug-cc-pVQZ és az UCCSD(T)-F12b/cc-pVnZ-F12 ($n = D-5$) energiák a CCSD(T)-F12b/aug-cc-pVTZ geometriákon kerültek meghatározásra. Forrás: 135. referencia 2. táblázat (átdolgozás).

Stacionárius pontok	MP2		UCCSD(T)-F12b					
	aug-cc-pVDZ	aug-cc-pVDZ	aug-cc-pVTZ	aug-cc-pVQZ	cc-pVDZ-F12	cc-pVTZ-F12	cc-pVQZ-F12	cc-pV5Z-F12
PREMIN	-27,63	-21,31	-20,63	-20,69	-20,39	-20,26	-20,54	-20,61
CH ₃ HA TS'	-7,33	-9,14	-9,39	-9,38	-8,07	-9,00	-9,21	-9,24
CH ₃ HA TS''	-11,59	-11,45	-11,44	-11,52	-10,25	-11,10	-11,33	-11,39
NH ₂ HA TS	-17,30	-18,61	-19,38	-19,40	-18,04	-19,07	-19,27	-19,31
AS TS W	21,28	18,81	18,26	18,27	19,52	18,62	18,41	18,37
AS TS FS	39,88	38,19	37,53	37,66	38,77	37,93	37,76	37,72
MS TS	28,89	27,04	26,73	26,72	27,55	27,00	26,84	26,77
CH ₃ HS TS	15,37	18,57	18,30	18,22	19,68	18,67	18,38	18,30
NH ₂ HS TS	37,45	37,18	37,45	37,48	38,30	37,77	37,60	37,53
CH ₃ HA MIN'	-50,54	-48,76	-48,61	-48,68	-47,64	-48,20	-48,44	-48,51
CH ₃ HA MIN''	-53,07	-51,01	-50,93	-50,99	-49,89	-50,49	-50,74	-50,80
NH ₂ HA MIN	-46,19	-45,80	-45,62	-45,67	-44,92	-45,28	-45,45	-45,50
AS MIN W	-25,23	-25,62	-25,48	-25,51	-24,91	-25,20	-25,39	-25,42
AS MIN FS	-26,20	-26,62	-26,50	-26,50	-25,85	-26,19	-26,37	-26,40
MS MIN	16,33	16,09	16,00	15,98	16,71	16,25	16,09	16,03
CH ₃ HS MIN	-23,20	-18,36	-17,71	-17,79	-16,95	-17,39	-17,64	-17,69
NH ₂ HS MIN	28,86	32,54	33,04	33,07	33,71	33,34	33,17	33,10
CH ₃ NHF + H	29,10	32,97	33,41	33,40	33,98	33,73	33,61	33,47
NH ₂ F + CH ₃	18,45	18,26	18,01	17,89	18,54	18,13	17,96	17,91
CH ₂ FNH ₂ + H	-23,03	-18,03	-17,44	-17,54	-16,77	-17,07	-17,28	-17,42
CH ₃ F + NH ₂	-22,83	-23,45	-23,46	-23,54	-22,94	-23,25	-23,43	-23,47
HF + CH ₃ NH	-34,16	-33,77	-33,80	-33,98	-33,46	-33,72	-33,87	-33,92
HF + CH ₂ NH ₂	-42,75	-41,02	-41,19	-41,45	-40,58	-41,06	-41,32	-41,38
CH ₄ + NHF	6,31	4,04	3,87	3,79	4,07	3,88	3,80	3,77
NH ₃ + CH ₂ F	-29,71	-29,77	-29,89	-30,05	-29,16	-29,65	-29,92	-29,96



F1. ábra. A metil-szubsztitúció (MS), a Walden-inverziós és az előlről támadásos mechanizmussal végbemenő metil-hidrogénszubsztitúció (CH₃ HS W és CH₃ HS FS) és az amino-hidrogénszubsztitúció reakciócsatornáikhoz tartozó stacionárius pontok szerkezete a legjellemzőbb távolságok (angström) és szögek (fok) feltüntetésével. A kék az MP2/aug-cc-pVDZ, a zöld az UCCSD(T)-F12b/aug-cc-pVDZ, a piros pedig az UCCSD(T)-F12b/aug-cc-pVTZ elméleti szinten meghatározott értékeket jelöl. Forrás: 113. referencia 2. ábra (részlet, átdolgozás).



F2. ábra. A metil-hidrogénszubsztitúció (CH₃ HS) és a metil-szubsztitúció (MS) reakciócsatornához tartozó stacionárius pontok szerkezete a legjellemzőbb távolságok (angström) és szögek (fok) feltüntetésével. A fekete az MP2/aug-cc-pVDZ, a kék az UCCSD(T)-F12b/aug-cc-pVDZ, a piros pedig az UCCSD(T)-F12b/aug-cc-pVTZ elméleti szinten meghatározott értékeket jelölik. Forrás: 135. referencia 2. ábra (átdolgozás).