

HIDROGÉN TRANSZFER REAKCIÓK NÉHÁNY KINETIKAI
PARAMÉTERÉNEK FÉLEMPIRIKUS MEGHATÁROZÁSA

doktori disszertáció

Dombi József

Szeged, 1977

B 1457



SEBESSÉGI EGYÜTTTHATÓK ÉS ARRHENIUS PARAMÉTEREK FÉLEMPIRIKUS SZÁMITÁSI MÓDSZEREI

I.1. Az $A+BC \longrightarrow AB+C$ típusu hidrogénatom lehasítási reakciók Arrhenius paraméterei számításának lehetőségei

Az elemi kémiai folyamatok legegyszerűbb típusát az



atom lehasítási reakciók alkotják, amelyekben az A támadó részecske /atom vagy szabad gyök/ lehasít egy B atomot a BC molekuláról; az átalakulás során egy kötés felhasad és egy új kötés keletkezik. A /1/ típusú kémiai átalakulások egyszerűségének következménye az a központi szerep amit az atom lehasítási reakciók a kémiai kinetika alapelveinek megfogalmazásában, hipotéziseinek és elméleteinek kifejlődésében betöltöttek London [1] valamint Eyring és Polanyi [2] alapvető munkáinak megjelenésétől napjainkig.

A kémiai kinetika elméletei osztályozhatók aszerint, hogy bevezetik-e a potenciális energia és potenciálfelület fogalmát vagy nem. Utóbbiak, bár igen fontos kinetikai következtetésekhez és megállapításokhoz vezethetnek, nem al-

kalkulációk a sebességi együtthatók és Arrhenius paraméterek numerikus értékeinek meghatározására. A kinetikai elméletek nagyobb része a reagáló rendszer potenciális energiájának és geometriájának /a megfelelő kötéstávolságoknak és kötésszögeknek/ változását vizsgálja és így feltételezi a reagáló rendszer potenciálfelületének ismeretét.

A potenciálfelület ismeretében dinamikai számítások /trajektória számítások/ végezhetők, amelyek eredményeként megismerhetők mindazok a sajátságok, amelyek a reaktív ütközések lefolyását és dinamikáját jellemzik /azaz meghatározható a reaktív ütközések típusa, az ütközési komplex élettartama, a reaktív keresztmetszet, a reakció valószínűsége, az energia különféle fajtáinak szerepe a reakció kiváltásában, a reakcióban felszabaduló energia eloszlása a termékek szabadsági fokai között, stb/. A módszer jelentőségét mutatja az, hogy Wall, Hiller és Mazur 1958. és 1961-ben közzétett első munkáit [3] követően hasonló vizsgálatok indultak meg több nagy kutatóhelyen és ezek változatlan intenzitással folynak napjainkig. A dinamikai számítások /amelyek többsége a $H+H_2$, a $F+H_2$ és az alkálifém + halogén vagy alkálifém - halogenid rendszerekkel foglalkozott, és közöttük kvantum-, félklasszikus-, és klasszikus számítások egyaránt megtalálhatók/ eredményeit és megállapításait

meggyőzően igazolták az infravörös kemilumineszcenciás eredmények és a keresztezett molekulásugár vizsgálatok. A dinamikai számítások talán a kémiai kinetika leghatékonyabb elméleti módszerei, amelyek választ adnak az elemi kémiai történések és a reakciósebesség legalapvetőbb kérdéseire.

Ugy tűnhet, hogy trajektória számításokkal az elméleti kémia olyan eszközt nyert, amellyel egyszeriben megoldhatók az atom lehasítási reakciók kinetikájának összes lényeges kérdései. A módszerben rejlő nagy lehetőségek ellenére, az egyszerű háromatomos rendszereknél bonyolultabb rendszerek vizsgálatának lehetőségei nem túlzottan kedvezőek. Ennek oka, nagyobb rendszerek dinamikai tárgyalásánál fellépő és megoldásra váró elméleti és számítástechnikai /gépido, sebesség, költségek/ problémák mellett, elsősorban a megbízható "ab initio" számított potenciálfelületek kis számában rejlik. /A potenciálfelületek számításának egyes kérdéseivel és nehézségeivel röviden a III. fejezetben foglalkozunk./

Az "ab initio" felületek számításának korlátai, és nagy számítógép-kapacitás igényessége miatt a félempirikus felületek - mint pl. a LEPS /London-Eyring-Polanyi-Sato/ [4] és a Porter-Karplus [5] felületek - valamint a teljesen empirikus felületek reakciókinetikai alkalmazásainak népszerűsége várhatóan továbbra is folytatódni fog. A félempirikus és empirikus potenciálfelület számítási eljárások általában illesztő paraméter vagy paraméterek bevezetését igénylik és

ezért az ilyen felületeken alapuló dinamikai számítások vagy átmeneti állapot elmélet számítások nem annyira a kinetikai sajátságok meghatározására, hanem inkább a felület számítási módszerek ellenőrzésére alkalmasak.

Figyelembe véve az "ab initio" módszerek alkalmazhatóságának korlátait, és a kvantummechanikai félempirikus illetve empirikus felületszámítási módszereken alapuló eljárások esetében az illesztés szükségességét, megállapítható, hogy ezek a módszerek 1/ Arrhenius paraméterek és egyéb kinetikai sajátságok kielégítően pontos meghatározására csak a legegyszerűbb atom lehasítási reakciók körében alkalmazhatók; és

2/ kinetikai paraméterek kísérleti értékeinek ellenőrzése céljából pedig csak esetenként, homológ reakciók kinetikai adatainak összevetésére használhatók fel.

Jelenleg ellentmondás áll fenn egyrésről az elméleti módszerek korlátozott teljesítőképessége, másrésről a kinetikai paraméterek megismerése, illetve a kísérleti eredmények helyességének és konzisztens voltának ellenőrzése terén felmerülő gyakorlati igények között. Az "ab initio" eljárások feltétlenül előnyben részesítendőek minden egyéb eljárással szemben, azonban addig is, amíg a reakcióképesség számítása néhány alapelvből kiindulva egzakt módszerekkel nem végezhető el, a kémiai kinetika nem mondhat le közelítő módszerek alkalmazásáról.



Egy egyszerű, a gyakorlati igényeknek megfelelő kinetikai módszerrel szemben a következő főbb követelmények támaszthatók:

- 1/ Alkalmazható legyen a sebességi együtthatók, Arrhenius paraméterek és egyéb kinetikai sajátságok számítására a kémiai reakciók elég nagy csoportjában;
- 2/ A számítási eljárás egyszerű és gyors legyen, amely nem igényel jelentős számítógép kapacitást;
- 3/ A módszer nem alkalmazhat illesztő paramétereket;
- 4/ A számított eredmények pontossága megfeleljen a kísérletileg mért kinetikai adatok átlagos pontosságának.

A megadott követelmények teljesítése jelenleg és belátható időn belül csak nem-kvantummechanikai félempirikus módszerektől várható. A feladatnak - véleményünk szerint - csak olyan eljárások felelhetnek meg, amelyek alapegyenleteik felírásánál az elméleti reakciókinetika, kvantummechanika és rokon tudományágak eredményeiből és megállapításaiból indulnak ki, és a számítási módszer kidolgozásánál egyszerű posztulátumokat és empirikus összefüggéseket alkalmaznak. Ilyen eljárások vizsgálatával és kifejlesztésével foglalkozik az értekezés I. fejezete.

I.2. Kinetikai sajátságok nem-kvantummechanikai félempirikus számításának menete

Atom lehasítási reakciók kinetikai sajátságainak nem-kvantummechanikai úton történő becslésére különféle módszereket javasoltak. Ezek többsége az aktiválási energia és valamely más, ismert sajátság közötti empirikus összefüggésen alapszik. E módszerek legismertebb képviselői az Evans-Polanyi összefüggés [6] és annak Szemjonov által használt változata [7]. Ilyen összefüggések nagyon hasznosan alkalmazhatók aktiválási energiák közelítő értékeinek gyors becslésére, azonban hátrányuk, hogy egyéb kinetikai sajátságok meghatározására nem alkalmasak, érvényességük általában homológ reakciósorokra korlátozódik, és többnyire nagyszámú illesztő paraméternek ismert kinetikai adatokból történő empirikus meghatározását igénylik. Ezekkel a módszerekkel az értekezés további részében nem foglalkozunk.

A hidrogénatom lehasítási reakciók kinetikai sajátságainak számítására kifejlesztett módszerek egy másik csoportja az átmeneti állapot szerkezet és energiaviszonyainak vizsgálatából indul ki. E módszerek, az elméleti kémia eredményeinek felhasználása mellett, nagyrészt empirikus összefüggésekre és posztulátumokra támaszkodnak. A felhasznált empirikus összefüggések azonban általában nem kinetikai jel-

legűek, és illesztő paraméterek bevezetése nélkül származtatják a potenciálfelület kitüntetett helyeinek illetve metszeteinek jellemzőit. A kinetikai eljárásoknak ebbe a csoportjába soroljuk a Johnston és Parr által kifejlesztett BEBO /Bond Energy - Bond Order/ eljárást [8, 9] és annak különféle továbbfejlesztett változatait. Kiemelkedő jelentőségű a BEBO eljárás, amelyet széles körben és igen eredményesen alkalmaztak az elmúlt egy-másfél évtizedben hidrogénatom lehasítási reakciók sebességi együtthatói, Arrhenius paraméterei és az átmeneti komplex különféle sajátságai számítására.

A tárgyalta kinetikai eljárások különböző mértékben támaszkodnak empirikus összefüggésekre, a BEBO eljárás és a hasonló tárgyalásmódot követő eljárások /mint pl. az ismertetendő MOD és BSBL módszerek/ - amelyek fokozott mértékben használják fel az elméleti reakciókinetika, kvantummechanika és rokon tudományágak eredményeit - félempirikus módszereknek tekinthetők. A vizsgált eljárások természetesen teljesítőképességükben és felépítésükben is különbözőek. Azt tartjuk, hogy az említett módszerek közül a BEBO és a BSBL eljárás felel meg leginkább, mind teljesítőképességét, mind pedig tárgyalásmódját tekintve, a gyakorlati igényeket kielégítő egyszerű kinetikai módszerrel szemben támasztott követelményeknek. A BEBO és a jelen munkában ismertetendő BSBL eljárás - alapvető különbségeik ellenére - a kinetikai módszereknek ugyanahhoz a típusához tartozik, amelyeket nem-quantummechanikai félempirikus módszereként jellemezhetünk.

E félempirikus kinetikai eljárásokkal az $A+BC \longrightarrow AB+C$ típusu hidrogénatom lehasítási reakciók sebességi együtthatói és Arrhenius paraméterei, az átmeneti komplex szerkezete, energiája, rezgési frekvenciái és erőállandói határozhatók meg. A teljes potenciálfelületek meghatározása helyett e módszerek a kiindulási állapotot és végállapotot összekötő legkisebb energiájú utvonal /az ún. reakcióút/ mentén vett felületmetszet vizsgálatára szorítkoznak, és a számítások általános menete a következőkben vázolható fel:

- A reakcióút /a kiindulási és végállapotot összekötő legkisebb energiájú út/ jellemzése;
- A reakcióút által meghatározott felület metszet /potenciálprofil, vagy reakcióprofil/ számítása;
- A háromtömegpontos átmeneti komplex szerkezetének és energiájának meghatározása;
- A három-tömegpontos átmeneti komplex erőállandóinak és rezgési frekvenciáinak számítása;
- Az öt-tömegpontos átmeneti komplex erőállandóinak és rezgési frekvenciáinak számítása;
- A sebességi együtthatók és Arrhenius paraméterek meghatározása az átmeneti komplex szerkezete, energiája, erőállandói és frekvenciái alapján.

Az I. fejezet további részeiben ezt az általános menetet követve tárgyaljuk a reakcióút, reakcióprofil, átmeneti komplex sajátságok és Arrhenius paraméterek félempirikus szá-

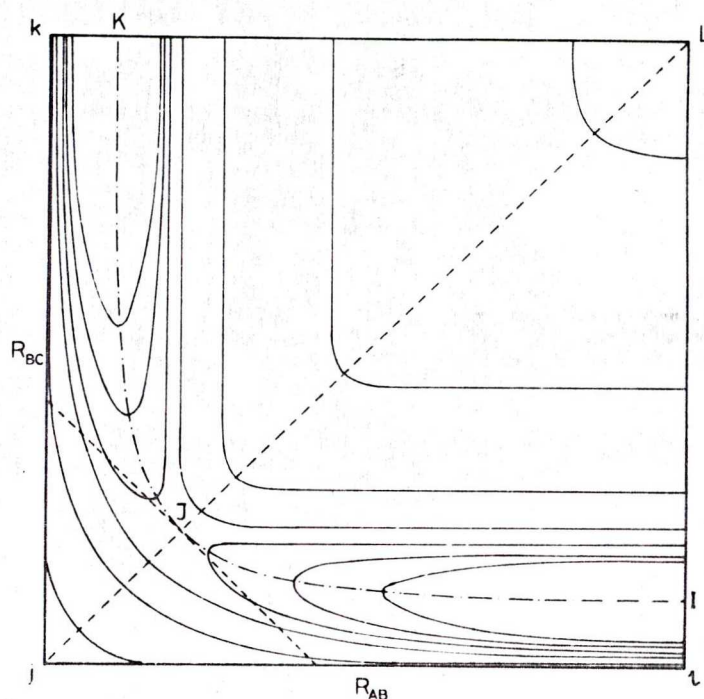
mitását a BEBO eljárással, ennek egy általunk kifejlesztett javított, módosított változatával az un. MOD /módosított/ eljárással és az előbbiektől alapegyenletében és közelítéseiben egyaránt különböző módszerrel, amelyet BSBL /Bond Strength - Bond Length/ eljárásnak neveztünk el. Ezt a tárgyalásmódot előnyösebbnek találtuk mint a módszerek külön-külön történő bemutatását, mivel ezáltal könnyebben elvégezhető az egyes eljárásokban alkalmazott közelítések összevetése és kritikai elemzése.

Végezetül megjegyezzük, hogy a BEBO eljárás tárgyalásánál /I/ és alkalmazásánál /II/ a Johnston és munkatársainak eredeti közleményeiben [8, 9] leírt módszer elveit szigorúan követtük. /Eltérések csak az öt-tömegpontos komplex erőállandóinak és frekvenciáinak meghatározásánál fordulnak elő, amelyekkel az eredeti közlemények nem foglalkoznak részletesen. A módszer továbbfejlesztése azonban mindig az eredeti eljárás szellemében történt./ A BEBO módszernek azonban csak a tartalmi részét hagytuk változatlanul, de megváltoztattuk és átírtuk a Johnston és munkatársai által használt szimbolikát. Erre azért volt szükség mert az eredeti közleményekben leírt módszer egy "kémikusi kötésrend" fogalmát vezeti be és használ, amely pontosan meghatározható fizikai tartalommal nem rendelkezik. A kötésrend bevezetése számítástechnikai szempontból egyszerűsíti ugyan a BEBO tárgyalásmódot, de egyszersmind megnehezíti a módszer által alkalmazott közelítések vizsgálatát és összevetését más eljárások-

kal. Kimutatjuk, hogy a kötésrend fogalom, amely az eredeti eljárás legfontosabb fogalmának tűnik, kiküszöbölhető anélkül, hogy ezzel a módszer lényege, közelítései és teljesítő-képessége a legkisebb mértékben is megváltoznának.

I.3. A reakcióút, reakcióút meredekség és reakciókoordináta

A kvantummechanikai számítások eredményei alapján rendelkezünk bizonyos kvalitatív /és a legegyszerűbb esetekben félkvantitatív/ ismeretekkel az A-B-C háromatomos rendszerek potenciálfelületéről, és ezekre az ismeretekre támaszkodva felvázolhatók az A-B-C három-tömegpontos rendszerek felületeinek legfontosabb sajátosságai. /A három-tömegpontos rendszer megjelölés az egyszerű háromatomos komplexeken kívül magába foglalja még azokat az A-B-C rendszereket is ahol A és C olyan többatomos csoportok, amelyek a B-atom lehasítási reakció tárgyalásánál - első közelítésben - szerkezet nélküli részecskékként kezelhetők./ Adott A-B-C kötésszög esetén a három-tömegpontos rendszer potenciálfelületét szintvonalas ábrázolásban célszerű bemutatni, amely lényegében az ekvipotenciális konturvonalak vetülete az $R_{AB} - R_{BC}$ síkban. Egy szimmetrikus A-B-C három-tömegpontos rendszer potenciálfelületének vázlatos ábrázolása az I-1. ábrán látható.



1. ábra: A-B-C három-tömegpontos rendszerek potenciál-felülete

A potenciálfelületen négy kitüntetett pont /az ábrán I, J, K és L betűkkel jelölt pontok/ található, amelyek a felület szélső helyei. Ezek a helyek az /1/ atom lehasítási reakciók kinetikai leírásában kiemelkedő jelentőségűek. A felület L pontja a disszociált állapotnak felel meg, ahol

az A, B és C egymástól végtelen távolságra helyezkednek el és egymásra semmiféle hatást nem gyakorolnak. A kiindulási állapotot az I pont jelöli, ahol a reakcióban kialakuló és felhasadó kötések kötéstávolsága $R_{AB} = \infty$ és $R_{BC} = R_{BC}^0$. R_{BC}^0 a BC molekula egyensúlyi B-C kötéstávolsága; a 0 felső index itt és a továbbiakban a kötéstávolságok egyensúlyi értékeire, illetve más sajátságok esetén az adott sajátságoknak az egyensúlyi kötéstávolságokkal kapcsolatos értékeire utal./ Az I ponton keresztül és az R_{BC} tengellyel párhuzamosan vett felületmetszet a különálló B-C molekula potenciálgörbéje. A reakció végállapotát a K pont jelöli, ahol $R_{AB} = R_{AB}^0$ és $R_{BC} = \infty$. A K ponton keresztül és az R_{AB} tengellyel párhuzamosan vett felület metszet a különálló A-B molekula potenciálgörbéje.

A kiindulási - és végállapotot összekötő legkisebb energiaigényű utvonal az un. reakcióút vagy legkisebb energiaigényű reaktív trajektória, amelyet, az ábrán - . - vonallal jelöltünk. A reakcióút mentén vett felület metszet a potenciálprofil vagy reakcióprofil. A reakcióút legnagyobb energiájú pontja /az ábrán J-vel jelölt pont/ a potenciálfelület nyeregpontja az un. átmeneti állapot, és ennek kis környezetében található molekuláris rendszerek az átmeneti komplexek vagy aktivált komplexek. Az átmeneti állapot és átmeneti komplex sajátságok jelölésére a $\ddagger$ szimbólumot használjuk;

ennek megfelelően az ABC komplex kötéstávolságai R_{AB} és R_{BC} .

A reakcióút fogalom központi szerepet játszik a reakciósebesség félempirikus számítási eljárásaiban. A reakcióút jellemzése és a következő fejezetekben ismertetendő megfontolások megkönnyítése érdekében új koordinátákat célszerű bevezetni. A reakcióút valamely p pontjában megszerkesztett érintő irányát ρ -iránynak, a rá merőleges irányt pedig ξ -iránynak fogjuk nevezni. Az A-B-C három-tömegpontos rendszer potenciálfelülete olyan, hogy a reakcióút minden R_{AB} , R_{BC} pontjában érvényesek $R_{AB} < \infty$ és $R_{BC} < \infty$ kötéstávolságoknál/ a

$$\frac{\partial V}{\partial R_{AB}} = 0, \quad \frac{\partial V}{\partial R_{BC}} = 0 \quad \text{és} \quad /2/$$

összefüggések, amelyből következik, hogy

$$\frac{dV}{d\xi} = 0. \quad /3/$$

A reakcióúton bármely $R_{AB} / R_{AB}^0 /$ kötéstávolsághoz egyértelműen hozzárendelhető egy R_{BC} kötéstávolság. Az összetartozó értékpárok által meghatározott függvényt nevezzük reakcióút függvénynek, amelynek általános alakja legyen

$$R_{BC} = \ell_1 / R_{AB} \quad \text{illetve} \quad R_{AB} = \ell_2 / R_{BC} \quad /4/$$

ahol ℓ_1 / R_{AB} és ℓ_2 / R_{BC} inverz függvények, azaz

$$R_{AB} = \ell_2 / \ell_1 / R_{AB} // \quad /5/$$

Vezessük be a reakciót meredekség fogalmát. A reakciót meredekséget a reakciót valamely $p / R_{AB}, R_{BC} /$ pontjában a /1/ reakciót függvénnyel a következőképpen definiáljuk:

$$S_p \equiv \left(\frac{dR_{BC}}{dR_{AB}} \right)_p \equiv \left(\frac{d \ell_1 / R_{AB}}{dR_{AB}} \right)_p \equiv 1 / \left(\frac{d \ell_2 / R_{BC}}{dR_{BC}} \right)_p \quad /6/$$

A reakciót függvény ismeretében a reakciót bármely $p / R_{AB}, R_{BC} /$ pontja egyetlen számadattal, az S_p meredekséggel egyértelműen jellemezhető. Így az átmeneti állapot helyzete megadható a reakciótnak a nyeregponthoz tartozó S meredekségével:

$$S_{\ddagger} \equiv \left(\frac{dR_{BC}}{dR_{AB}} \right)_{\ddagger} \equiv \left(\frac{d \ell_1 / R_{AB}}{dR_{AB}} \right)_{\ddagger} \equiv 1 / \left(\frac{d \ell_2 / R_{BC}}{dR_{BC}} \right)_{\ddagger} \quad /7/$$

A /6/ egyenlettel definiált reakciót meredekség a reakciót mentén - 0-tól /kiindulási állapot/, az $S_{\ddagger}$ értéken /átmeneti állapot/ keresztül - ∞ -ig /végállapot/ változik. Szimmetrikus reakciók esetén /l. pl. az egyszerű $H + H_2 \rightarrow H_2 + H$ reakciót/ az $S_{\ddagger}$ értéke -1, egyéb esetek-

ben az $S_{\ddagger}$ általában kisebb vagy nagyobb -1 -nél; Az S_p meredekséggel elvben leírhatnánk az ABC reagáló rendszert reprezentáló pont helyzetét és mozgását a reakcióúton. /Az A-B és B-C kötéstávolságok változása és az ABC komplex energiájának változása a reakcióút mentén megfelel az ABC reagáló rendszert reprezentáló pont mozgásának a potenciálfelületen a kiindulási és végállapotot összekötő legkisebb energiaigényű uton./ Azonban erre a célra a reakcióút meredekség nem a legmegfelelőbb változó, mivel S_p változási tartománya a reakcióút nyeregponthoz terjedő és azt követő szakaszán erősen eltér. /A fent említett szimmetrikus reakciók esetén S_p értéke -0 -tól -1 -ig változik miközben a rendszer a kiindulási állapotból az átmeneti állapotba jut el, míg a meredekségnek -1 és $-\infty$ közötti változása felel meg az átmeneti állapot és végállapot közötti átmenetnek./ Ezért a reagáló rendszert reprezentáló pont helyzetének és mozgásának leírására egy újabb változót, az RC reakciókoordinátát vezetjük be. Felhasználjuk azonban a reakcióút meredekséget a három-tömegpontos átmeneti komplex egyes sajátságainak /erőállandóinak/ tárgyalásánál és meghatározásánál.

Ebben a munkában a reakciókoordináta alatt olyan változót értünk, amely egyértelmű mértéke a reagáló rendszert reprezentáló pont helyzetének a reakcióúton. A reakciókoordinátát tehát kapcsolatba hozzuk a reagáló rendszert reprezentáló pont által bejárt legkisebb energiaigényű uttal, azaz egy

ívhosszal az $R_{AB} - R_{BC}$ koordináta rendszerben. Így a reakciókoordináta egy önkényesen megválasztott ponttól számított ívhossz az $R_{AB} - R_{BC}$ síkban a reakcióút mentén, amely az alábbi integrállal definiálható:

$$RC = \int_{R_{BC}^{\ddagger}}^{R_{BC}} \left\{ 1 + \left[\frac{d\ell_2/R_{BC}}{dR_{BC}} \right]^2 \right\}^{1/2} dR_{BC} \quad /8/$$

A további tárgyalás egyszerűsítése érdekében az inverz reakcióút függvény segítségével is felírjuk a reakciókoordinátának /8/ egyenlettel egyenértékű definícióját:

$$RC = - \int_{R_{AB}^{\ddagger}}^{R_{AB}} \left\{ 1 + \left[\frac{d\ell_1/R_{AB}}{dR_{AB}} \right]^2 \right\}^{1/2} dR_{AB} \quad /9/$$

Az integrálási alsó határok /a $\ddagger$ -nak megfelelő $R_{AB}^{\ddagger}$ és $R_{BC}^{\ddagger}$ kötéstávolságok/ kijelölésével önkényesen megválasztottuk az $RC = 0$ helyet a reakcióúton. A /8/ és /9/ egyenletekkel bevezetett reakciókoordináta fogalom alkalmas a reagáló rendszert reprezentáló pont mozgásának leírására a reakcióúton, és a hidrogénatom lehasítási reakciók kémiai átalakulásainak molekuláris szintű tárgyalására. Az elemi reakció előrehaladásával /kifejlődésével/ a fenti egyenletekkel de-

finiált reakciókoordináta $-\infty$ és $+\infty$ határok közt változik, és

$$\begin{array}{llll} RC < 0 & \text{ha} & R_{AB} > R_{AB}^{\ddagger} & \text{ill.} & R_{BC} < R_{BC}^{\ddagger} \\ RC = 0 & \text{ha} & R_{AB} = R_{AB}^{\ddagger} & \text{ill.} & R_{BC} = R_{BC}^{\ddagger} \quad /10/ \\ RC > 0 & \text{ha} & R_{AB} < R_{AB}^{\ddagger} & \text{ill.} & R_{BC} > R_{BC}^{\ddagger} \end{array}$$

Mind a reakcióút meredekség és reakciókoordináta számítása mind pedig a reakcióprofil meghatározása a /4/ reakcióút függvény ismeretét tételez fel. Ezért az egyszerű rendszerekre végzett megbízható kvantummechanikai "ab initio" potenciálfelület számítások [12-15] eredményeire támaszkodva olyan egyszerű függvényalakokat kerestünk, amelyekkel a reakcióút meghatározó $R_{AB} - R_{BC}$ értékpárok, az "ab initio" eredményekkel összemérhető pontossággal számíthatók [10].

A "kötésrend megmaradás" feltételezésével Johnston és munkatársai a BEBO eljárásban alkalmazott reakcióút függvényt

$$n_{AB} + n_{BC} = 1 \quad /11/$$

alakban írták fel [11, 8, 9], ahol n_{AB} és n_{BC} a képződő A-B illetve a felhasadó B-C kötés kötésrendje. A /11/ egyenletben szereplő kötésrend "kémikusi kötésrend", amely tulajdonképpen a Pauling által [11] kötéstípus vagy kötésszám kifejezésekkel jelölt fogalommal egyezik meg és amelyet Pauling

a

$$R_{ij} - R_{ij}^0 = - 0.26 \ln n_{ij} \quad /12/$$

empirikus összefüggéssel definiált. Pauling szerint az n "kötésszám" a kötést létesítő atomokhoz közösen tartozó elektronpárok számával egyenlő. A /11/ és /12/ egyenletekben szereplő n "kötésrend" egy intuitív fogalom nehezen meghatározható fizikai tartalommal, amely különbözik mind a molekula-pálya-elmélet és vegyértékkötés-elmélet hasonló elnevezésű fogalmaitól mind pedig a Pauling által n' -vel jelölt kötésrendtől /amelyet Pauling a kötéserősséggel és rezonancia hatásokkal hoz kapcsolatba/. A "kémikusi kötésrendhez" kapcsolható fizikai tartalom meghatározásának nehézségei és az I.2. fejezet végén megadott okok miatt a kötésrend fogalom használatát a BEBO eljárás tárgyalásánál elkerüljük. Erre a /12/ Pauling-féle egyenlet ad lehetőséget. Így pl. a BEBO eljárás /11/ reakcióút függvényét a

$$\exp(-X_{AB}/0.26) + \exp(-X_{BC}/0.26) = 1 \quad /13/$$

alakra írjuk át, ahol

$$X_{ij} = R_{ij} - R_{ij}^0 \quad /14/$$

a részleges /vagy megnyult/ kötés kötéstávolságának eltérése az egyensúlyi értéktől.

A BEBO függvény alapján számított reakcióút igen jól egyezik a kvantummechanikai eredményekkel, amint az a 2. és 3. ábrákon bemutatott ellenőrzésekből kitűnik. A /13/ reak-

cióút függvény lényegében empirikus összefüggésnek tekintendő, amelyben két megegyező állandó $/1/0.26 = 3.85 \text{ Å}^{-1}$ értékkel/ szerepel. Mivel a /13/ egyenletben a reakciópartnerek sajátságaitól függő paraméter nem szerepel, a BEBO eljárás szerint az $X_{AB} - X_{BC}$ síkban ugyanaz a reakcióút függvény érvényes bármely atom lehasítási reakcióra.

Azt várnánk, hogy a reakcióút eltér különféle atom transzfer reakciók esetében és a minimális energiaigényű utvonál alakja és helyzete függ a reakciópartnerek sajátságaitól. Valóban a $H + H_2 \rightarrow$ reakcióra [12, 13] a $F + H_2 \rightarrow$ reakcióra [14, 15] és a $H + F_2 \rightarrow$ reakcióra [16, 17] végzett újabb, megbízható kvantummechanikai számítások eredményei alátámasztják ezt a feltételezést. Megvizsgálva az említett egyszerű háromatomos rendszerekre számított viszonylag pontos "ab initio" potenciálfelületeket, arra a következtetésre jutottunk [10], hogy a lineáris ABC rendszerek minimális energiaigényű útja igen nagy pontossággal leírható az alábbi

$$\frac{\eta}{2} \beta_{AB} x_{AB} + \ln \left(\frac{\pi}{2} \beta_{AB} x_{AB} \right) = - \frac{\eta}{2} \beta_{BC} x_{BC} -$$

$$- \ln \left(\frac{\pi}{2} \beta_{BC} x_{BC} \right) \quad /15/$$

összefüggéssel /1. a 2. 3. ábrát/ ahol β_{AB} és β_{BC} az

AB és BC molekulák A-B ill. B-C kötéseikhez rendelhető Morse állandók, amelyek a megfelelő kötések V_{ij}^0 disszociációs energiáival és az F_{ij}^0 nyújtási erőállandókkal meghatározhatók:

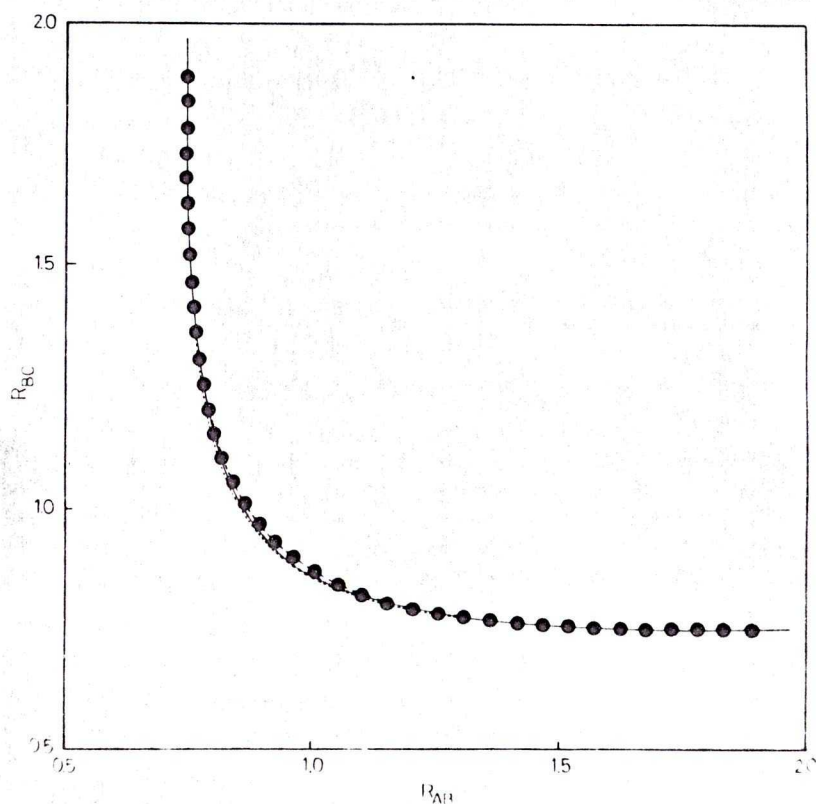
$$\beta_{ij} = \left(F_{ij}^0 / 2V_{ij}^0 \right)^{1/2} \quad /16/$$

A /15/ reakcióút függvényt fogjuk felhasználni a MOD eljárásban a reakcióutat jellemző $R_{AB} - R_{BC}$ kötéstávolság értékpárok számítására. A /15/ összefüggés, nagy pontossága mellett, a $\pi \beta_{AB}/2$ és $\pi \beta_{BC}/2$ paraméterek bevezetésével figyelembe veszi a reakcióút függését a vizsgált reakció típusától és a reaktánsok egyedi sajátosságaitól.

A /15/ egyenlet egy implicit függvény és ezért az összetartozó $R_{AB} - R_{BC}$ értékpárok számítása ezzel az egyenlettel némileg időigényesebb mint a /13/ BEBO összefüggéssel. Egy könnyen alkalmazható, pontos és a vizsgált rendszer egyedi sajátosságain alapuló reakcióút függvényt nyerünk akkor ha a /13/ egyenlet 1/0.26 állandóit a reaktánsok egyedi sajátosságaitól függő paraméterekkel helyettesítjük. A reakcióban kialakuló és képződő kötések β_{AB} illetve β_{BC} Morse állandóit tartalmazó új reakcióút függvény

$$\exp(-2 \beta_{AB} x_{AB}) + \exp(-2 \beta_{BC} x_{BC}) = 1, \quad /17/$$

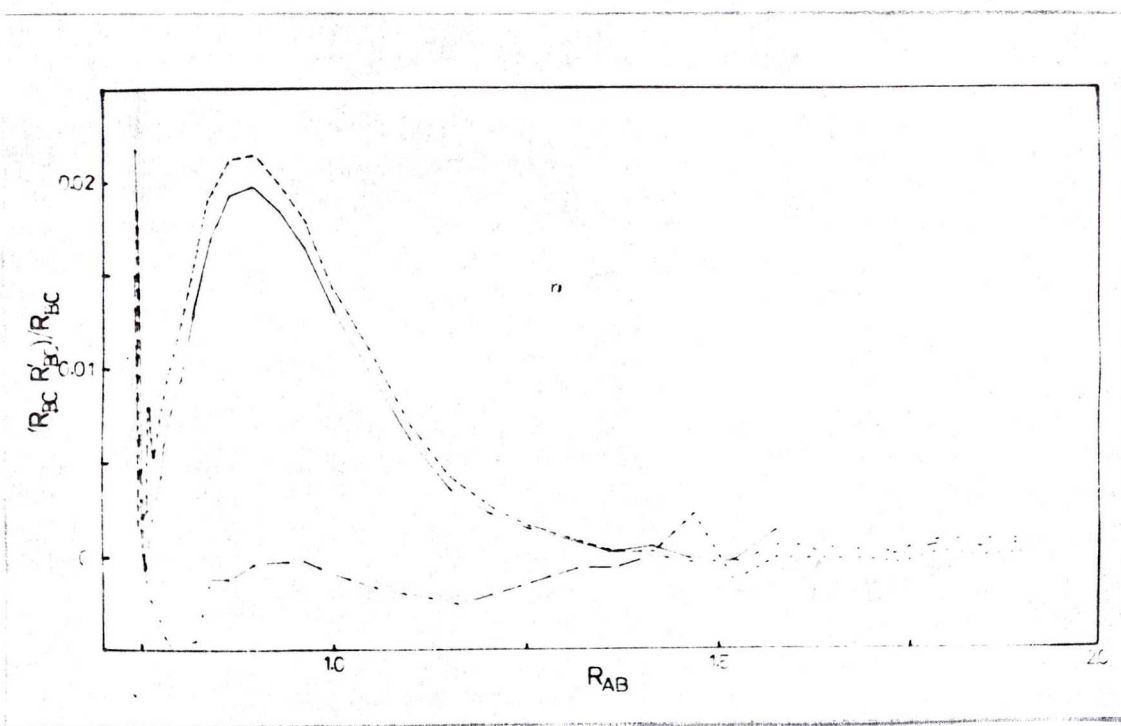
amelyet a BSBL eljárásban a reakcióutat meghatározó $R_{AB} - R_{BC}$ értékpárok számítására fogunk felhasználni.



2. ábra: A $H + H_2 \rightarrow H_2 + H$ reakció legkisebb energiaigényű utja. , "ab initio" eredmények [12] ; —, a /13/ egyenlet alapján; — —, a /15/ egyenlet alapján; ---, a /17/ egyenlet alapján.

A 2. ábrán bemutatjuk a $H+H_2 \rightarrow H_2 + H$ reagáló rendszer /13/, /15/ és /17/ egyenletekkel számított reakcióútját és összevetjük a legjobb "ab initio" eredményekkel. Mindhárom reakcióút függvény nagyon jól leírja a pontos Liu potenciál-felületből [12] származtatott eredményeket. A legnagyobb eltérés az empirikus egyenletekből számított és a Liu felületből származtatott reakcióutak között kb. 0.01 Å

ami gyakorlatilag ugyanakkora mint a Liu eredmények eltérése a néhány évvel korábban Karplus és munkatársai által végzett "ab initio" számítások 13 eredményeitől. A 3. ábrán az empirikus egyenletekkel számított adatok $/R'_{BC}/$ és Liu-féle "ab initio" eredmények $/R_{BC}/$ relatív eltéréseit mutatjuk be.



3. ábra: a $H + H_2 \rightarrow H_2 + H$ empirikus reakcióútjainak relatív eltérése az "ab initio" eredményektől 12 .
/jelölések ugyanazok, mint a 2. ábrán/

$F + H_2 \rightarrow FH + H$ reakció esetében az empirikus összefüggésekkel számított reakciókat és a kvantummechanikai potenciálfelületekből származtatott reakcióútakat is megvizsgáltuk. Az empirikus formulákkal nyert reakcióútak egyezése az elméleti eredményekkel jobb mint az elméleti értékek bizonytalansága. Ugy tűnik, hogy ezek az eredmények valamivel jobban leírhatók a reaktánsok egyedi sajátságaival felírt paramétereket alkalmazó /15/ és /17/ összefüggésekkel mint a BEBO reakcióút függvényével. Az elméleti adatok bizonytalansága miatt azonban e megállapítás további alátámasztást igényel.

A BEBO reakcióút függvényével ellentétben a /15/ és /17/ összefüggések alapján eltérő reakcióútak várhatók különféle hidrogénatom lehasítási reakciók esetében. Ilyen függés a reakció típusától és sajátságaitól ésszerű és nagyon valószínű, azonban újabb megbízható "ab initio" számítási eredmények szükségessé tehetik a javasolt $\pi \beta_{ij}/2$ illetve $2 \beta_{ij}$ paraméterek pontosítását, esetleg helyettesítést más molekuláris sajátságokkal.

I.4. Az aktiválási potenciális energia és a potenciálprofil

I.4.1. Kötésszociációs potenciális energia

A kinetikai sajátságok félempirikus számítási módszerei közül az összes nem-kvantummechanikai eljárás és a kvantummechanikai eljárások egyrésze felhasználja a reakcióban felhasadó és képződő kötések erősségének /energiájának/ és kötéstávolságának explicit vagy implicit függvénykapcsolatát. A legegyszerűbb kétatomos molekula, a H_2 különféle állapotainak kvantummechanikai módszerekkel számított potenciális energiái a kinetikai eljárásokban és a fizikai kémia egyéb területein történő alkalmazásokban támasztott pontossági igényeknek megfelelnek, és biztató eredmények születtek egyéb kétatomos molekulák kvantummechanikai kezelése terén is. Ezzel szemben, a többatomos részecskék kölcsönhatási energiáinak számítási pontossága általában nem kielégítő. Ezért kinetikai és egyéb olyan fizikai-kémiai megfontolásokban, amelyek többatomos részecskék közötti kölcsönhatás energiája és a részecske-távolság kapcsolatának ismeretét kívánják meg, általában empirikus összefüggésekre kell támaszkodni.

Az elemi kémiai folyamatokban elsődlegesen érintett kötések kötéstávolsága változik a reakciókoordináta növekedésével, ezért a félempirikus számítási eljárások a disszociációs potenciális energiák és kötéstávolságok olyan álta-

nos

$$V_{AB} = f/R_{AB}/ \quad /18/$$

összefüggésének felírását igénylik, amely a kötéstávolságok kellően széles tartományában érvényes. Mivel többatomos részecskék részleges kötéseire egyáltalán nem állnak rendelkezésre kísérleti V_{AB} és R_{AB} értékek, ezért a kívánt összefüggést az ismert egyensúlyi V_{AB}^0 és R_{AB}^0 értékek felhasználásával,

$$V_{AB}^0 = f/R_{AB}^0/ \quad /19/$$

alakban keressük, és feltételezzük, hogy hasonlóképpen adható meg a /18/ függvénykapcsolat is.

A disszociációs potenciális energia fogalmát az AB többatomos molekula



elbomlásával kapcsolatosan definiáljuk, és értjük ezalatt a potenciális energia megváltozását miközben az A-B kötéstávolság az AB molekulában felvett értéktől végtelenig növekszik. V_{AB}^0 -vel jelöljük a disszociációs potenciális energiát akkor, ha a tanulmányozott molekulában az A-B kötéstávolság az R_{AB}^0 egyensúlyi értékkel megegyezik. V_{AB} -vel jelöljük a disszociációs potenciális energiát a részleges A-B kötéssel jellemzett AB molekula esetében, ahol az A-B kötéstávolság $R_{AB}/R_{AB} \neq R_{AB}^0/$.

A V_{AB}^0 megadható a 0^0 -en értelmezett $D_0^0/A-B/$ kötésdisszociációs energiával:

$$V_{AB}^0 = D_0^0/A-B/ + \frac{1}{2} \sum h \nu_{AB} - \frac{1}{2} \sum h \nu_A - \frac{1}{2} \sum h \nu_B, /21/$$

ahol a jobb oldalon álló 2., 3. és 4. tagok az AB, A ill. B részecskék zéruspont-energiái, h a Planck állandó, és az összegezést ki kell terjeszteni az adott részecskék összes ν rezgési frekvenciáira. A $D_0^0/A-B/$ kapcsolatba hozható a közismert, 298 K-en értelmezett, $DH_{298}^0/A-B/$ kötéserősséggel [20]:

Johnston és munkatársai az általuk kifejlesztett BEBO eljárásban a kötésdisszociációs potenciális energia és kötéstávolság empirikus függvénykapcsolatát a /12/ egyenlettel definiált "kémikusi kötésrend" segítségével írják fel [11, 8, 9]:

$$V_{AB} = V_{AB}^0 n^p, /22/$$

ahol V_{AB} és V_{AB}^0 a részleges illetve egyes kötés kötésdisszociációs potenciális energiája, a kötésrend és p az adott kötésre jellemző állandó. Felhasználva a kötésrend /12/ definiáló egyenletét,

$$\ln[V_{AB}/V_{AB}^0] = - \frac{p}{0.26} [\tilde{R}_{AB} - R_{AB}^0] = - \frac{p}{0.26} x_{AB} /23/$$

A /23/ összefüggés szerint lineáris függvénykapcsolat áll fenn a kötédisszociációs potenciális energiák logaritmusa és kötéstávolságok között egy-egy kötéstípus /mint pl. CC, vagy CH, stb./ esetében:

$$\ln V_{AB}^0 = - J_1 R_{AB}^0 + J_2, \quad /24/$$

ahol J_1 és J_2 állandók. Johnston és Parr feltételezték [8] [9], hogy a /24/ korreláció érvényessége kiterjeszthető a vizsgált kötéstípusát létesítő két atom periódusos rendszerben elfoglalt helye által meghatározott Lennard-Jones nemesgáz-"molekuláig" és ezzel a feltételezéssel a J_1 állandó, illetve a p kötésindex a

$$J_1 = \frac{p}{0.26} = \frac{\ln V_{AB}^0 / \xi_x}{R_x - R_{AB}^0} \quad /25/$$

kifejezés szerint számítható, ahol R_x a megfelelő nemesgáz-analógon kötéstávolsága és ξ_x a Lennard-Jones "potenciálisenergia-gödör" mélysége.

A félempirikus módszerekkel tulajdonképpen az aktiválási potenciális energiák /az un. klasszikus aktiválási energiák/ számíthatók. Ennek megfelelően a BEBO eljárásban a /22/ illetve /23/ összefüggéseket helyesen, a kötédisszociációs potenciális energiák számítására alkalmazzák, amelyek a kötéserőségekkel definiálhatók. Ezzel szemben, Johnston és Parr [8, 9] a /22/ és /25/ összefüggések szár-

maztatását és ellenőrzését nem a kötéserőségekkel, hanem a fizikai tartalmukat illetően a számértékileg is erősen különböző kötésenergiákkal végezték el. Mind a kötéserőségek és kötésenergiák eltérése, mind pedig a javasolt összefüggés ellenőrzésénél észlelt eltérések /l. pl. [8, 9]/ indokolják a Johnston-féle korrelációk felülvizsgálatát.

A rendelkezésünkre álló kísérleti adatok előzetes vizsgálata során arra a következtetésre jutottunk, hogy a kötéstávolságok szélesebb tartományában - amely kiterjed a többszörös kötések kötéstávolságától a megfelelő Lennard-Jones "molekula" kötéstávolságáig - egyértelmű korreláció van R_{AB}^0 és V_{AB}^0 között, és a kötéstávolság kifejezésében a kötésszociációs potenciális energia első hatványát és logaritmusát tartalmazó tagokat kell szerepeltetni [21]. Következésképpen egy-egy kötésfajtára /mint pl. a CC vagy CH kötések/ alkalmazható korrelációs függvényt a következő alakban keressük:

$$I_1 V_{AB}^0 + \ln V_{AB}^0 = - I_2 R_{AB}^0 + I_3, \quad /26/$$

ahol I_1 , I_2 és I_3 egy-egy kötésfajtára jellemző állandók. Ha a /26/ egyenlettel megfogalmazott korreláció érvényesége kiterjeszthető a vizsgált kötésfajta létesítő két atom periódusos rendszerben elfoglalt helye által meghatározott Lennard-Jones "molekulákra" /pl. a C-C kötések esetén

a Ne-Ne, a C-H kötések esetén a Ne-He analogokra/, akkor

$$I_1 V_x^0 + \ln V_x^0 = - I_2 R_x^0 + I_3, \quad /27/$$

ahol V_x^0 és R_x^0 a Lennard-Jones potenciális energia-"gödör" mélysége ill. a nemesgáz-"molekula" atomtávolsága. A /27/ egyenlet segítségével a /26/ összefüggés átírható a gyakorlati számítások és kísérleti ellenőrzés szempontjából előnyösebb kétparaméteres alakra:

$$I_1 / V_{AB}^0 - V_x^0 / + \ln / V_{AB}^0 / V_x^0 / = - I_2 / R_{AB}^0 - R_x^0 /. \quad /28/$$

Az általunk javasolt korreláció érvényessége esetén a /28/ összefüggés átrendezett, linearizált

$$\frac{\ln / V_{AB}^0 / V_x^0 /}{R_x^0 - R_{AB}^0} = I_2 - I_1 \frac{V_{AB}^0 - V_x^0}{R_x^0 - R_{AB}^0} \quad /29/$$

alakja szerint elvégzett ábrázolás egyenest ad, amelynek tengelymetszete I_2 és iránytangense $- I_1$. Ezzel szemben a Johnston és Parr által javasolt összefüggések alapján az várható /l. pl. a /25/ egyenletet/, hogy a /29/ egyenlet bal oldalán álló hányados értéke egy-egy kötésfajtára állandó. A kérdés a rendelkezésre álló kísérleti adatok felhasználásával eldönthető. A /28/ egyenlet ellenőrzését az aláb-

bi 13 kötésfajtvára végeztük el: C-H, N-H, O-H, C-C, C-N, C-O, N-N, N-O, O-O, C-F, C-Cl, C-Br, C-I. /A tanulmányozott 121 molekulára nézve 1. [21]./

A /28/ egyenlet linearizált alakjának ellenőrzéséből megállapítható, hogy a $\ln V_{AB}^0 / V_X^0 : /R_X^0 - R_{AB}^0/$ hányados nem állandó, és az adatok kielégítik a /29/ lineáris összefüggést. Az egyenesek meredeksége és tengelymetszete megadja I_1 és I_2 értékét. Ezek ismeretében és a megfelelő nemesgáz-"molekulák" R_X^0 és V_X^0 értékeinek /1. a 2. táblázatot/ felhasználásával /27/ egyenletből I_3 kiszámítható. A /26/ és /28/ egyenlet paramétereinek fentiek szerint meghatározott kísérleti értékeit a 1. táblázatban.

Az 1. táblázatban szereplő kötésfajtvákat 6 csoportba osztottuk a kötést alkotó atomoknak a Mendelejev-féle periódusos rendszerben elfoglalt helye szerint. Az 1. csoportban található a második sor elemeinek hidrogénnel alkotott kötése, a 2. és 3. csoportba pedig a második sor elemeinek egymás közötti kötéseit soroltuk. A 4., 5. és 6. csoportban a szénnek a harmadik, negyedik, illetve 5. sor halogénatomjaival alkotott kötése található. Az egyes csoportokon belül a kötést létesítő atomok növekvő rendszámának sorrendjét követtük. Ebben a sorrendben a kísérleti I_1 , I_2 és I_3 paraméterek rendszeres menetet mutatnak. A menet ellentétes a Morse állandók változásával.

		/26/ és /28/ egyenlet					állandóinak			
		kísérleti értékei					számított értékei			
Kötés- fajta	Alap- vegyület	R_{AB}^0 Å	V_{AB}^0 kcal mól ⁻¹	A_{AB} Å ⁻¹	$I_1 \times 10^3$ kcal mól ⁻¹	I_2 Å ⁻¹	I_3	$I_1 \times 10^3$ kcal mól ⁻¹	I_2 Å ⁻¹	I_3
C-H	H ₃ C-H	1.106	108.2	1.785	1.5	3.98	9.21	1.4	3.96	9.15
N-H	H ₂ N-H	1.012	114.9	2.000	1.2	3.78	8.57	1.2	3.75	8.48
C-H	HO-H	0.957	124.2	2.101	0.8	3.73	8.41	1.2	3.65	8.16
C-C	H ₃ C-CH ₃	1.532	89.6	1.676	3.6	4.62	11.85	3.5	4.63	11.88
C-N	H ₃ C-NH ₂	1.474	87.9	1.843	3.2	4.36	11.04	3.2	4.41	11.20
C-O	H ₃ C-OH	1.428	92.6	1.830	2.8	4.35	11.01	3.2	4.43	11.26
C-F	H ₃ C-F	1.385	107.9	1.771	4.9	4.47	11.38	4.9	4.50	11.48
N-N	H ₂ N-NH ₂	1.449	72.5	2.023	4.2	4.18	10.48	4.3	4.21	10.58
N-O	H ₂ N-OH	1.46	77.3	2.024	7.2	4.15	10.39	4.3	4.21	10.58
C-O	HO-CH	1.49	51.9	2.242	4.4	4.12	10.33	3.9	4.00	9.93
C-Cl	H ₃ C-Cl	1.781	84.6	1.549	9.6	4.30	12.81	9.6	4.35	12.98
C-Br	H ₃ C-Br	1.939	70.7	1.528	7.7	4.04	12.55	7.7	4.07	12.66
C-I	H ₃ C-I	2.139	56.9	1.523	6.7	3.9	12.85	6.7	3.88	12.63

1. táblázat

Az 1. táblázatban megadtuk különféle kötésfajták egy-egy jellegzetes képviselőjének /az un. alapvegyületnek/ /16/ egyenlet szerint számított β értékeit.

Az I_1 és I_2 paraméterek kísérleti értékei és a táblázatban közölt Morse állandók kapcsolatát vizsgálva arra a következtetésre jutottunk, hogy a táblázat egy-egy csoportján belül I_1 és I_2 fordítottan arányos a Morse állandóval illetve annak négyzetgyökével:

$$I_1 = C_1 / \beta_x / \beta_{AB} / \quad /30/$$

és

$$I_2 = C_2 / \beta_x / \beta_{AB}^{1/2} \quad /31/$$

ahol β_x a megfelelő nemesgáz-"molekula" Morse állandója /2. táblázatot/, C_1 és C_2 pedig az 1. táblázat egyes csoportjaira jellemző állandók /1. 2. táblázatot/. Mivel a /26/ és /28/ egyenletekben a lineáris tag hozzájárulása lényegesen kisebb, mint a logaritmikus tagé, a C_1 értékek bizonytalanabbak. A 2. táblázatban közölt C_1 értékek alapján indokoltnak látszott a második sor elemei közötti kötések két csoportját megkülönböztetni, mint ezt az előző táblázatokban is tettük.

2. táblázat: A /30/ és /31/ egyenletek állandói és a nemesgáz-"molekula" sajátosságok újabb* szóródási kísérleteken alapuló értékei [21].

	$C_1 \times 10^3$ mól kcal ⁻¹	C_2 Å ⁻¹	Nemesgáz-analagon		
			R_x^0 Å	V_x^0 kcalmól ⁻¹	x Å ⁻¹
C-H, N-H, O-H	1.7	4.4	Ne-He 3.21	0.0284	1.449
C-C, C-N, C-O	2.9	4.2	Ne-Ne 3.10	0.0835	2.034
C-F, N-N, N-O, O-O	4.3	4.2	Ne-Ne 3.10	0.0835	2.034
C-Cl	7.7	3.9	Ne-Ar 3.43	0.1430	1.924
C-Br	6.0	3.6	Ne-Kr 3.58	0.1480	1.955
C-I	4.8	3.3	Ne-Xe 3.75	0.1490	2.109

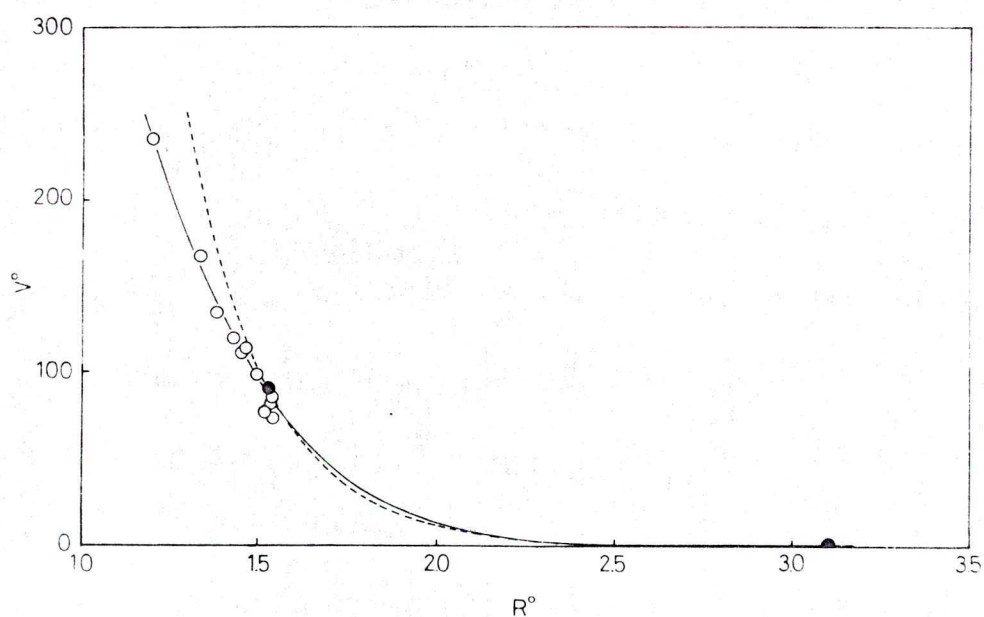
A 2. táblázatban közölt C_1 és C_2 állandó felhasználásával a /30/ és /31/ egyenletek szerint számított I_1 és I_2 értékeket, valamint ezek ismeretében /a /27/ alapján/ meghatározott I_3 paramétereket az 1. táblázatban mutatjuk be. A kísérleti értékekkel történő összevetésből kitűnik, hogy az I_1 , I_2 és I_3 paraméterek értékei a hibahatárokon belül

*

A 4.1. fejezetben kizárólag a táblázatban megadott újabb, szóródási kísérletekből 21 származtatott nemesgáz sajátosságokat használtuk, amelyek lényegesen különböznek a Johnston és munkatársai által használt régi értékektől /l. a I.4.3. fejezetet.

meghatározhatók a /30/ és /31/ formulákkal.

A 4. ábrán a második sor elemei által létesített kötése-
sek közül a C-C kötésfajták számított $V_{AB}^O - R_{AB}^O$ görbéit
mutatjuk be és összevetjük a kísérleti adatokkal. A jelen
munkában javasolt /26/ egyenlet szerint számított görbék
egyeztetése a kísérleti adatokkal jobb mint a /24/ BEBO
egyenlettel nyert görbéké. Különösen jól kitűnik ez a máso-
dik sor elemei által létesített kötések esetében, ahol R_{AB}^O
változási tartománya jelentősebb.



4. ábra: A C-C kötés számított $V_{AB}^O - R_{AB}^O$ görbéi. —, /26/ egyenlet; - - -, /24/ egyenlet; O, kísérleti adatok; ●, alapvegyület és nemesgáz-"molekula" adatai

A /26/ egyenlet kapcsolatot állapít meg két többatomos csoport illetve egy többatomos csoport közötti kötés egyensúlyi kötéstávolsága és kötésdisszociációs potenciális energiája között.

Eredeti alakjában, vagy méginkább a /28/ összefüggéssel analóg

$$I_1/V_{AB}^0 - V_{A'B'}^0 / + \ln/V_{AB}^0 / V_{A'B'}^0 / = -I_2/R_{AB}^0 - R_{A'B'}^0 / /32/$$

alakban /ahol az összefüggés az AB és A'B' molekulák ugyanazon kötésfajtájára vonatkozik/, a javasolt korreláció alkalmazható lehet kötésdisszociációs potenciális energiák becslésére a megfelelő kötéstávolságok ismeretében, illetve V^0 -értékek alapján közelítő R^0 -értékek meghatározására.

Fő célkitűzésünknek egy adott kötés V_{AB} -értékének a kötéstávolsággal való változását leíró /18/ típusú összefüggés megfogalmazását tekintettük. Ez a feladat egy posztulátum bevezetésével oldható meg, amely szerint az egyensúlyi értékekre megállapított korreláció érvényessége kiterjeszthető nem-egyensúlyi kötéstávolságokra /azaz részleges kötésekre/. A posztulátum általános ellenőrzése megbízható kvantummechanikai számítási eredmények alapján lenne lehetséges. Ezek hiányában is feltételezhető azonban, hogy a javasolt korreláció jó közelítéssel érvényes az egyensúlyi kötéstávolságoktól való kisebb eltérések esetén. Ezek alapján egy adott kötés kötésdisszociációs potenciális energiájának változását a kötéstávolsággal a következő alakban írjuk fel:

$$I_1[V_{AB} - V_{AB}^0] + \ln[V_{AB} / V_{AB}^0] = -I_2[R_{AB} - R_{AB}^0], \quad /33/$$

ahol az I_1 és I_2 paraméterek értéke a /30/ és /31/ egyenletekkel adható meg /vagy a 2. táblázatból nyerhető/.

A BEBO eljárás az /1/ atom lehasítási reakciókban képződő és felhasadó kötések energiáját a /22/ illetve /23/ egyenletekkel számítja. Ezzel szemben a BEBO módszer továbbfejlesztésének tekinthető MOD eljárásban többatomos csoportok kötési energiájának számítására a /33/ összefüggést fogjuk felhasználni, amely a BEBO egyenleteknél pontosabban írja le a kötédisszociációs potenciális energia változását a kötéstávolsággal. /A /33/ összefüggést többatomos csoportok közötti valamint többatomos csoport és atom közötti kötések kötédisszociációs energiáinak számítására vezettük be, és kétatomos molekulák energiáinak meghatározására nem alkalmazható./ A BSBL eljárás a BEBO és MOD módszerektől eltérő megfontolásokból származtatja a reakcióút mentén érvényes potenciális energia függvényt és eltérő módon számítja az ABC közti komplex illetve ABC átmeneti komplex energiáját /1. I.4. fejezetet/. A BSBL eljárásban a komplex energiájának számításánál és a reakcióprofil meghatározásánál a közismert Morse függvényt használjuk:

$$-V = V^0 \left[\left\{ 1 - \exp[-\beta x] \right\}^2 - 1 \right] \quad /34/$$

ahol a jelölések az előzőekben használtakkal megegyeznek. A H_2 molekulára végzett igen pontos kvantummechanikai számítások [19] eredményei alapján történt ellenőrzésekből kitűnik, hogy a hidrogén kötési energiája az egyensúlyi kötéstávolságtól kb. az egyensúlyi távolság kétszereséig igen pontosan közelíthető a Morse függvényvel. Az átmeneti komplexben előforduló kötéstávolságok általában ennél kisebbek.

4.2. Triplett taszítási energia

A /1/ típusu atom transzfer reakciók aktiválási energiáit meghatározó tényezők vizsgálatából kitűnt, hogy a reakciók nagy részénél az aktiválási energia fő összetevője az A és C vég-atomok /végcsoportok/ között érvényesülő triplett taszítási energia. A különböző félempirikus módszerekkel számított aktiválási energia nagyon érzékeny a komplex vég-atomjai között fellépő triplett taszítási energia értékére. Ezek a félempirikus módszerek felhasználják a triplett taszítás explicit kifejezéseit.

Sajnálatos tény az, hogy kb. 45 évvel a H_2 molekula energiáinak első elméleti számításai után, még mindig a H_2 az egyetlen olyan molekula, amelynek triplett energiái észszerű pontossággal ismertek. A H_2 legalacsonyabb triplett állapot energiájának első elméleti számításai az atom-

közi távolságoknak csak egy-egy szűk tartományában eredményeztek megbízható adatokat, és ezért a H_3 potenciálfelület számításokban igényelt taszítási potenciálgörbékét általában a kisebb és nagyobb atomközi távolságoknál rendelkezésre álló adatok kombinálásával nyerték. Kolos és Wolniewicz által végzett variációs számítások [23], amelyek pontos értékeket szolgáltatottak a H_2 energiáira az atomtávolságok széles tartományában, lényeges előrelépésnek tekinthetők ezen a téren, és ezeket az eredményeket használjuk viszonyítási alapként az alábbi megfontolásainkban.

Sajnos más molekuláknál a Kolos-Wolniewicz eredményekhez hasonló pontosságú triplett energiák nem ismertek. A HI és I_2 legalacsonyabb triplett állapotainak energiáira - jobb adatok hiányában - Raff és munkatársainak félempirikus számítási eredményeit [24] fogadjuk el.

A rendelkezésre álló kvantummechanikai eredmények alapján az alábbiakban egy egyszerű empirikus összefüggést javasolunk, amely felhasználható a triplett taszítási energia számítására /1/ típusu atom lehasítási reakciók Arrhenius paramétereinek félempirikus és empirikus számítási módszereiben.

Kétatomos molekulák triplett taszítási energiáinak az atomtávolsággal való változásának leírására a Sato [4] a

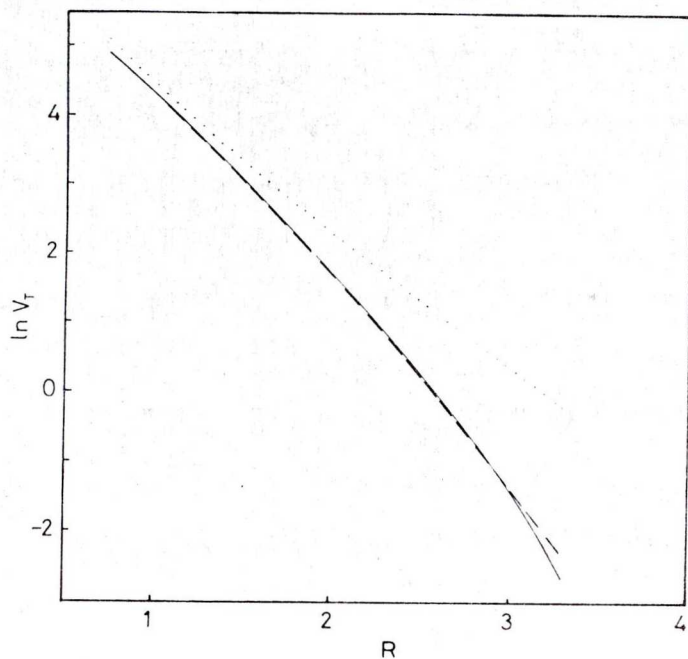
$$V_T = \frac{1}{r_1} V^0 \exp \left[-\beta X / \left(2 + \exp \left[-\beta X \right] \right) \right] \quad /35/$$

empirikus összefüggést javasolta, amely "anti-Morse" függvény néven ismert. A /35/ egyenletben V_T a triplett tasztási energia R atomtávolságnál, V^0 a kötésdisszociációs potenciális energia /klasszikus disszociációs energia/ R^0 egyensúlyi atomtávolságnál, $X = R - R^0$, β a Morse paraméter, és f_1 egy állandó, amelynek értékét Sato eredeti közleményében [4] $f_1 = 2$ -nek adta meg. Az 5. ábrán összevetjük a H_2 molekula /3. táblázat adataival számított/ "anti-Morse" görbáját az elméleti potenciálgörbe 23. Az ábrázolásból kitűnik, hogy az "anti-Morse" függvény jelentősen túlbecsüli a triplett energiákat /féllogaritmikus ábrázolás!/, és az "anti-Morse" görbe alakja eltér az elméleti görbealaktól. Az "anti-Morse" függvény pontossága javítható, egy-egy kiválasztott szűkebb atomtávolság tartományban, 2-nél nagyobb f_1 értékek megválasztásával [8, 9], azonban a triplett energiák és távolság szerint deriváltjaik megbízható számítása szélesebb atomtávolság tartományban a függvényalak megváltozása nélkül nem lehetséges.

A /35/ egyenlet átrendezhető a

$$f_1 \frac{V_T}{V^0} \exp [\beta X] - \exp [-\beta X] = f_2 \quad /36/$$

alakra, ahol f_1 és f_2 "állandók", amelyek értéke a Sato által javasolt "anti-Morse" függvényben $f_1 = f_2 = 2$. A H_2 molekula pontos triplett energiáinak ismeretében [23], elvégeztük



5. ábra: A H_2 triplett energiáinak függése az atomtávolságtól. —, elméleti [23]; ---, /40/ egyenlet;, /35/ egyenlet

3. táblázat: A triplett energiák számításánál felhasznált kötéssajátságok

Kötés	R^0	v^0	v_T^0	β
H-H	0.7408	109.48	135.0	1.934
H-I	1.604	73.66	100.0	1.746
I-I	2.67	35.86	52.0	1.857

a /36/ függvény részletes vizsgálatát. Különféle rögzített $f_1 = \alpha$ értékeknél kiszámítottuk azokat az f_2 értékeket, amelyekkel a Kolos-Wolniewicz-féle adatok reprodukálhatók. Azt találtuk, hogy egy-egy adott α értéknél az f_2 nem állandó, hanem függvénye R -nek, az atomközi távolságnak. Az f_2 függése R -től jól közelíthető a

$$f_2 = \beta x^b \exp[-\beta x] \quad /37/$$

függvénnyel, ahol b állandó. A /37/ kifejezést helyettesítve a /36/ egyenletbe, átrendezés után

$$V_T = \frac{1}{\alpha} V^0 \exp[-2\beta x] \left[1 + \beta x^b \right] \quad /38/$$

A β Morse paramétertől eltekintve a /38/ egyenletben két ismeretlen paraméter, α és b , szerepel. Az α triplett paraméter fizikai jelentése a /38/ egyenlet alapján meghatározható, mint a szingulett és triplett energiák hányadosa az R^0 egyensúlyi atomtávolságnál /ahol $x = 0$ /:

$$\alpha = V^0 / V_T^0 \quad /39/$$

Az α /39/ kifejezését és a H_2 [24] és HI [24] és I_2 [24] irodalmi $V_T - R$ értékeit felhasználva a /37/ egyenlet alapján meg-

tározható a b paraméter. Ilyen számításokból kitűnik, hogy $b \approx 2\alpha$, és ezzel az új triplett energia kifejezés

$$V_T = \frac{1}{\alpha} V^0 \exp[-2\beta x] \left[1 + \beta x / 2^\alpha \right]. \quad /40/$$

Míg a β Morse paraméter ismert kötőssajátságokból meghatározható /1. a /16/ egyenletet/, addig az α számítása a /39/ egyenlet szerint csak abban a néhány esetben végezhető el, ahol a V_T^0 értékek rendelkezésre állnak. Ezért - első közelítésként - az ellenőrizhető esetekben kielégítően teljesülő

$$\alpha = \frac{R_x^0}{R^0 + R^0} \quad /41/$$

formulát javasoljuk, ahol R_x^0 a vizsgált kötést létesítő atomok periódusos rendszerben elfoglalt helye által meghatározott Lennard-Jones "molekula" atomtávolságát jelöli. A nemesgáz "molekulák" $R_{\text{HeHe}}^0 = 2.963 \text{ \AA}$, $R_{\text{HeXe}}^0 = 4.15 \text{ \AA}$ és $R_{\text{XeXe}}^0 = 4.362 \text{ \AA}$ irodalmi atomtávolságaival a /41/ közelítő egyenlet alapján $\alpha_{\text{HH}} = 0.800/0.811/$, $\alpha_{\text{HI}} = 0.721/0.737/$ és $\alpha_{\text{II}} = 0.620/0.690/$; zárójelben a pontos /39/ egyenlettel nyert adatok szerepelnek.

Az 5. ábrán a H_2 molekula elméleti uton és empirikus formulákkal meghatározott triplett energiáját mutatjuk be.

Megállapítható, hogy a triplett taszitási potenciálgörbe alakja sokkal jobban közelíthető a /40/ egyenlettel mint az "anti-Morse" függvénynel. A H_2 molekula esetében, ahol pontos elméleti adatok állnak rendelkezésre, a /40/ egyenlettel számított V_T és dV_T/dR adatok igen jól egyeznek a kísérleti értékekkel az atomtávolságok széles tartományában, amely R^0 -tól kb. $4.5 R^0$ -ig terjed. Ezzel szemben az "anti-Morse" függvényvel az f_1 paraméter optimális megválasztása esetén is csak szűk atomtávolság tartományban számíthatók kielégítően pontos triplett energiák. Hasonló eredményre vezettek a HI és II triplett energiáinak vizsgálata.

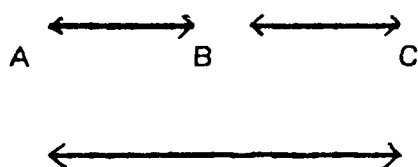
A BEBO számításokban a /35/ "anti-Morse" függvényt fogjuk használni a triplett energiák számítására, azonban Johnston és Parr eredeti eljárással [8, 9] összhangban az f_1 paraméter értékét $f_1 = 4$ -nek választjuk. A MOD és BSBL eljárásokban az új /40/ taszitási potenciálfüggvényt használjuk.

I.4.3. Aktiválási potenciális energia és potenciálprofil

A nem-kvantummechanikai félempirikus kinetikai eljárások a teljes potenciálfelület meghatározása helyett a kiindulási állapotot és végállapotot összekötő legkisebb energiájú utvonal /a reakcióút/ mentén vett felület-metszet vizs-

gálatára szorítkoznak. A potenciális energiának a reakciókoordinátától /illetve a reakcióutat jellemző R_{AB} és R_{BC} kötéstávolságoktól/ való függését leíró összefüggések ezen módszerek legfontosabb alapegyenletei.

A BEBO eljárás vegyértékkötés-elméleti megfontolásokból indul ki. A London elméletéhez [1] hasonlóan az ABC háromatomos komplexet három egymásra illesztett kétatomos molekulaként



kezeli; a komplex teljes kölcsönhatási potenciálját három két-tömegpontos potenciálra bontja fel, ezek: két kötő /bonding/ kölcsönhatás és egy lazító /antibonding/ kölcsönhatás. A reakcióuton a lineáris ABC komplex energiája /a kiindulási állapot $-V_{BC}^0$ energiaszintként választva/

$$V = V_{BC}^0 - V_{BC} - V_{AB} + V_T \quad /42/$$

A /42/ egyenletben $V_{BC}^0 - V_{BC}$ fejezi ki a B-C kötés részleges felhasításának energiaigényét és a $-V_{AB}$ taggal veszik figyelembe az A-B kötés részleges kialakulását kísérő energia felszabadulást; azaz feltételezik, hogy a kialakuló kötés

energiája a B-C kötés felhasítására fordítódik. A /42/ egyenlet utolsó tagja egyszerű vegyértékkötés-elméleti megfontolásokkal indokolható: Az ABC komplexben részleges kötés alakult ki B és A valamint B és C között, így a B atomon lévő elektron spinje ellentétes mind az A mind a B részecske elektron-spinjével. A kötésekben résztvevő elektronok spin-orientációja tehát $\uparrow\downarrow\uparrow$ vagy $\downarrow\uparrow\downarrow$. Az A és C párhuzamos elektron-spinjei következtében taszítás lép fel a komplex A és C vég-atomjai /vég-csoportjai/ között, amelyet a /42/ egyenletben a V_T triplett taszítási energia tag vesz figyelembe.

A Johnston és Parr által kifejlesztett BEBO eljárás [11, 8, 9] szerint a potenciális energiák a reaktánsok és termékek közötti /13/ minimális energiaigényű uton /illetve az ezzel egyenértékű "állandó kötésrenddel" jellemzett /11/ reakcióúton/ a /42/ potenciális energia függvénnyel számíthatók, ahol a V_{AB} és V_{BC} kötédisszociációs energiák a /23/ egyenlettel /illetve az egyenértékű /22/ kifejezéssel/, míg a V_T triplett energia a /35/ "anti-Morse" függvénnyel / $f_1=2$ állandóval az első közlemények [8, 9] szerint, adható meg. A reakciókoordináta kellően széles értéktartományban pontról pontra elvégzett V számításokkal a reakcióprofil megszerkeszthető és a legnagyobb V érték megadja az aktiválási potenciális energiát. /Az átmeneti komplex energiája közvetlenül is meghatározható a /42/ egyenlet RC vagy n szerinti deriválásával, és szélsőértékének meghatározásával.

A BEBO eljárást az atom-transzfer reakciók széles körében nagyon jó eredménnyel alkalmazták kinetikai paraméterek számítására. A módszerrel fontos kinetikai sajátságok határozhatók meg egyszerű eszközökkel, molekulák és két-atomos nemesgáz-"molekulák" ismert sajátságainak felhasználásával. A BEBO eljárás összes eddigi alkalmazásaiban a /25/ egyenlettel definiált p kötésindex meghatározásához szükséges Lennard-Jones paramétereket Johnston és Parr közleményeiből [8, 9] vették. Jordan és Kaufman egy újabb közleményükben [25] felhívták a figyelmet arra, hogy a nemesgáz-"molekuláknak" ezek a régi adatai igen jelentősen különböznek Lee és munkatársai által korszerű szóródási kísérletekkel meghatározott [22] újabb Lennard-Jones paraméterektől /1. a 2. táblázatot/, és kimutatták, hogy az újabb nemesgáz sajátságokkal számított aktiválási potenciális energiák általában lényegesen alacsonyabbak a régebbi értékeknél és a kísérleti adatoknál.

Saját számításaink, amelyeket a II. fejezetben mutatunk be alátámasztják Jordan és Kaufman következtetését. A BEBO módszerrel számított $V^\ddagger$ értékek nagyon érzékenyek a p értékre; utóbbinak néhány százalékos megváltozása esetenként az aktiválási potenciális energiák $V^\ddagger$ / 50 %-ot is meghaladó csökkenését eredményezik. Ez indokolja, hogy jelölésben és elnevezésben is megkülönböztessük a régi és új adatokkal

nyert eredményeket: a régi nemesgáz sajátságokat felhasználó eljárás és számítási eredmények esetén a BEBO^{*} jelölést míg az új, szóródási kísérletekből származó sajátságokon /2. táblázatot/ alapuló számítások esetében a BEBO jelölést fogjuk használni.

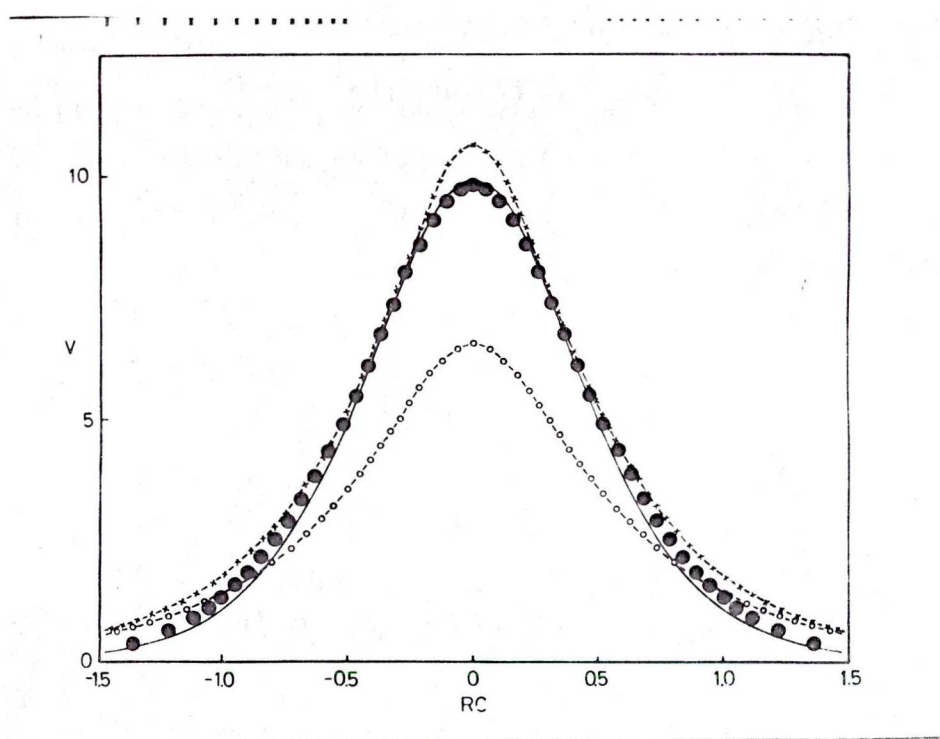
A 6. ábrán a $H + H_2$ reakció különféle félempirikus módszerekkel számított potenciálprofiljait mutatjuk be. A felhasznált bemenő adatok:

$$\begin{aligned} R_{AB}^0 &= R_{BC}^0 = R_{AC}^0 = 0.7413 & \alpha_{AC} &= 0.800 \\ V_{AB}^0 &= V_{BC}^0 = V_{AC}^0 = 109.48 & P_{AB}/BEBO^*/ &= P_{BC}/BEBO^*/ = 1.048 \\ AB &= BC = AC = 1.934 & P_{AB}/BEBO/ &= P_{BC}/BEBO/ = 0.996 \end{aligned}$$

Az ábrán a V értékeket a /8/ illetve /9/ egyenletekkel definiált reakciókoordinátával szemben ábrázoltuk az $RC = -1.5$ /amely megfelel $R_{AB} = 2.380$ és $R_{BC} = 0.742$ -nek/ és $RC = 1.5$ /amely megfelel $R_{AB} = 0.742$ és $R_{BC} = 2.380$ -nak/ közötti tartományban. A Lennard-Jonnes paraméterek régi - jelenlegi ismereteink szerint hibás - értékein alapuló BEBO^{*} reakcióprofil jól egyezik a Liu által számított eredményekkel [12], míg a szóródási kísérletek eredményein alapuló nemesgáz sajátságok [22] felhasználásával végzett BEBO számítások túl alacsony aktiválási gátat eredményeznek. Hasonló következtetések vonhatók le a BEBO módszernek a hidrogénatom lehasítási reakciók széles körére kiterjesztett ellenőrzéséből

/1. II. fejezet/.

A p kötésindex számítására alkalmas összefüggés hiányában a BEBO eljárás továbbra is alkalmas lehet potenciálprofilok és átmeneti komplex sajátságok számítására ha ismert aktiválási potenciális energiákat használunk fel a p kötésindexek illesztésére /visszaszámolására/. Azonban ezáltal a módszer alkalmatlanná válik aktiválási energiák "a priori" számítására.



6. ábra: A $\text{H} + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2 + \text{H}$ reakció potenciálprofilja.

●, elméleti értékek [12]; —, BSBL eljárás;

- x -, BEBO* eljárás; - o -, BEBO eljárás.

A BEBO eljárás teljesítőképességével és pontosságával kapcsolatban felmerült problémák okainak felderítése céljából elvégeztük egy olyan eljárás kifejlesztését, amely változatlanul megtartja a BEBO módszer /42/ alapegyenletét, de új és pontosabb függvényeket használ a reakcióút, kötésdisszociációs potenciális energiák és a triplett tasztási energiák számítására. Ilyen eljárásnak tekinthető a MOD /módosított BEBO/ eljárás, [26] , amely szerint a potenciális energiák a /15/ reakcióúton a /42/ BEBO egyenlettel számítandók, ahol azonban a V_{AB} és V_{BC} kötésdisszociációs potenciális energiák meghatározása a /33/ függvénnyel és a V_T triplett energiák meghatározása a /38/ függvénnyel történik.

Kimutatható [26] /1. a különféle módszerekkel számított Arrhenius paraméterek értékeinek összevetését a II. fejezetben/, hogy többatomos szabad gyökök⁺ reakcióinak aktiválási potenciális energiái a MOD eljárással valóban nagyobb pontossággal számíthatók, mint a nemesgáz-"molekula" sajátosságok új értékeit felhasználó BEBO módszerrel. A MOD eljárással számított $V^\ddagger$ értékek általában közel esnek a BEBO^{*} módszerrel nyert aktiválási energiákhoz. A BEBO^{*} és BEBO

*

A MOD eljárást nem használtuk atom-reakciók $V^\ddagger$ értékeinek számítására, mivel a /33/ összefüggés közvetlenül és módosítások nélkül nem látszik alkalmasnak kétatomos molekulák kötésdisszociációs potenciális energiáinak számítására.

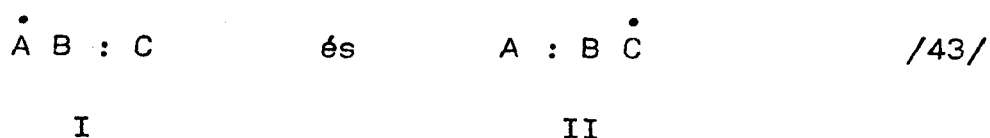
módszerrel számított reakcióprofilok összevetéséből /1. a 6. ábrát/ kitűnik, hogy a BEBO típusu számítások eredményei rendkívül érzékenyek a p kötésindexek értékeinek megválasztására. Ugy tűni, hogy a Johnston és Parr által kifejlesztett eredeti módszer /a BEBO^{*} eljárás/ sikere jelentős mértékben a p kötésindex értékek szerencsés megválasztásának köszönhető.

Egyes esetekben mind a BEBO^{*} mind a MOD eljárás rendszeresen túl nagy aktiválási energiákat eredményez. /1. II. fejezet/ Ezeknek az eltéréseknek az oka a BEBO típusú módszerek alapját képező /42/ potenciális energia függvény elégtelenségében keresendő.

A fent említett problémák indokolták egy olyan új félempirikus eljárás kifejlesztését, amely illesztő paraméterek bevezetése nélkül, könnyen hozzáférhető molekuláris sajátságok felhasználásával, hidrogénatom lehasítási reakciók aktiválási energiái és egyéb kinetikai sajátságainak gyors, megbízható meghatározására alkalmas. A BSBL /Bond Strength - Bond Length/ eljárás⁺ egyszerű vegyértékkötés-elméleti megfontolásokból indul ki. A háromatomos A---B---C átmeneti komplex illetve közti komplex közbülső helyet foglal el a reakcióúton az egyesekötésű kétatomos molekula és tőle végte-

⁺ Az elnevezés arra utal, hogy a módszer alkalmazásánál igényelt legfontosabb bemenő adatok a reaktánsok és termékek kötéseerősségei és kötéstávolságai.

len távolságra lévő atomból álló $\dot{A} + B : C$ kiindulási-, és $A : B + \dot{C}$ végállapot között. A komplex elektronszerkezete legegyszerűbben a



szerkezetekkel reprezentálható. A BSBL eljárásban feltételezzük, hogy a háromatomos komplex energiája felbontható

- 1/ az I és II szerkezetek kötési energia-hozzájárulásaira;
- 2/ egy stabilizációs /delokalizációs/ energia-hozzájárulásra, amely a párosítatlan elektronnak a komplex három atomjára kiterjedő delokalizáltságának következménye; és
- 3/ a végatomok párhuzamos elektron-spinjei miatt fellépő triplett taszitási energia-hozzájárulásra. Ezen hozzájárulások mindegyikének exakt kvantitatív meghatározása csak a legegyszerűbb háromatomos rendszereknél lehetséges, többatomos csoportok részvételével végbemenő reakciók esetén nem végezhető el. A reakciósebesség szélsőségesen egyszerűsített tárgyalásában - mint pl. a félempirikus eljárásokban - az egzakt kifejezéseket intuitív feltevések helyettesítik. Az alább bemutatandó BSBL eljárásban nem törekedtünk a háromféle energia-hozzájárulást külön-külön is számszerűen helyesen leíró kifejezések bevezetésére, hanem - felhasználva azokat az általánosításokat, amelyek a legegyszerűbb rendszerek kísérleti vizsgálata, valamint a kvantummechanikai és elméleti kémiai tárgyalásokban elért eredmények alapján

a kötési-, stabilizációs-, és tasztási energiáknak az atom-távolságoktól és más molekuláris sajátságoktól való függésére vonatkozóan tehetők - az energia összetevőket olyan egyszerű kifejezésekkel helyettesítettük, amelyek együttesen helyesen írják le a reakcióúton a komplex energiájának függését a reakciókoordinátától. Mint minden hasonló tárgyalás esetén, az alkalmazott intuitív közelítésmód létjogosultságát és hasznosságát végső fokon az eljárás eredményessége és sikere igazolja.

Tételezzük fel, hogy az I és II szerkezetek energiája megadható a /34/ Morse függvénnel, azaz

$$-V_{BC} = V_{BC}^0 \left[\left\{ 1 - \exp / - \beta_{BC} x_{BC} / \right\}^2 - 1 \right] \quad /44/$$

és

$$-V_{AB} = V_{AB}^0 \left[\left\{ 1 - \exp / - \beta_{AB} x_{AB} / \right\}^2 - 1 \right] \quad /45/$$

továbbá fejezzék ki a g_{BC} és g_{AB} súlyozó függvények az I illetve II szerkezetek szerepét és hozzájárulásuk mértékét a komplex teljes kötési energiájához a reakció egy adott pillanatában. Így a komplex kötési energiája /a delokalizációs energia nélkül/ - $g_{BC}V_{BC} - g_{AB}V_{AB}$, ahol a választott zéró energiaszint az $A + B + C$ disszociált állapot energiája. Az I és II szerkezetek szerepe és hozzájárulása a reakciókoordinátának, az ABC rendszert reprezentáló pont reakcióúton elfoglalt helyzetének függvénye. A reakció előrehaladásával

g_{BC} értéke 1-től 0-ig csökken, míg g_{AB} egyidejűleg 0-tól 1-ig nő, és várható, hogy szimmetrikus reakció átmeneti állapotában $g_{BC} = g_{AB} = 1/2$. Legyen g_{BC} az R_{BC} távolság és g_{AB} az R_{AB} kötéstávolság függvénye, amelyeket a

$$g_{BC} = \exp[-2\beta_{BC} x_{BC}] \quad /46/$$

és

$$g_{AB} = \exp[-2\beta_{AB} x_{AB}] \quad /47/$$

exponenciális függvényekkel adunk meg, ahol - az eddigiekkel összhangban - β a Morse állandót és x az $x = R - R^0$ redukált kötéstávolságot jelöli. A /46/ és /47/ függvények a kívánt tartományban változnak, és pl. a $H + H_2 \rightarrow H_2 + H$ reakció esetében /ahol $\beta_{AB} = \beta_{BC} = 1.934$ és $x_{AB} = x_{BC} = 0.189$ [12]/ $g_{AB} = g_{BC} = 0.48$. Ezekkel a feltevésekkel a komplex teljes kötési energiája /a delokalizációs energia nélkül/

$$- \left[\exp[-2\beta_{BC} x_{BC}] \right] V_{BC} - \left[\exp[-2\beta_{AB} x_{AB}] \right] V_{AB} \quad /48/$$

A BEBO módszer [8, 9] és a végcsoportok triplett taszítását explicit alakban, az un. anti-Morse függvénnyel veszi figyelembe. A 4.2. fejezetben kimutattuk, hogy az anti-Morse függvény nem írja le helyesen a triplett energiák függését az atomtávolságoktól és egy új pontosabb összefüggést, a /40/ egyenletet javasoltuk. A /40/ egyenlet segítségével kielégítő pontossággal számíthatók a H_2 , HI és I_2 molekulák

triplett taszitási görbéi, azonban a javasolt korreláció szélesebb körben történő ellenőrzése pontos elméleti adatok hiányában nem végezhető el. Még kedvezőtlenebb a helyzet a delokalizációs energiák meghatározását illetően, mivel egyszerű és megbízható számítási módszert ezideig nem javasoltak. A triplett taszítás és a párosítatlan elektron delokalizációja ellentétesen befolyásolják a komplex energiáját, és ezért a kétféle hozzájárulás külön-külön történő meghatározása helyett célszerűbbnek látszik a kétféle energia különbségét egyetlen végcsoport hozzájárulási függvény bevezetésével helyettesíteni.

Mind a triplett energia, mind a stabilizációs energia a kiindulási - és végállapot között /ahol értékük 0/ szélsőértékekkel rendelkező függvény szerint változik a reakciókoordinátával. A triplett energia maximumát a végatomok legkisebb atomtávolságnál, $x_{AC} = R_{AC} - R_{AC}^0$ minimumánál éri el amikor is $x_{AB} = x_{BC}$. Másrészt, jelentős elektron delokalizáció szimmetrikus reakciók esetében akkor várható ha $x_{AB} \approx x_{BC}$ ahol a triplett energiák szélsőértéket mutatnak. A párosítatlan elektron delokalizációja és a végatomok triplett taszítása ellentétes hatások, amelyek várhatóan hasonló módon függnek a reagáló rendszert felépítő atomok távolságától. Tételezzük fel, hogy ez a függés közelítőleg leírható a /40/ triplett energia kifejezés első tagjával,

$$\left[\exp / -2 \beta_{AC} x_{AC} / \right] v_{AC}^0 / \alpha_{AC} \text{ alakban.}$$

Bizonyítékok szólnak amellett, hogy a /1/ típusu atom transzfer reakciók aktiválási energiája függ az A és C végcsoportok elektronaffinitásaitól; termoneutrális reakciók aktiválási energiája csökken a végcsoportok elektron-affinitásának növekedésével. Ezt a hatást egy A_{AC} paraméter bevezetésével vesszük figyelembe, amelyet az A és C végcsoportok elektronaffinitásának átlagával

$$A_{AC} = -\ln \overline{EA} = -\ln \frac{EA_A + EA_C}{2} \quad /49/$$

alakban fejezünk ki, ahol $\overline{EA}$ az A és C atomok /vagy atomcsoportok/ elektronaffinitásának átlaga eV-ban.

Az A_{AC} paraméter és a javasolt exponenciális függvény felhasználásával az ABC komplex energiájának kifejezésében a delokalizációs energia-, és a triplett energia - hozzájárulás különbségét egy

$$A_{AC} \left[\exp / -2 \beta_{AC} x_{AC} / \right] v_{AC}^0 / \propto_{AC} \quad /50/$$

végcsoport hozzájárulási függvénnyel helyettesítjük, ahol A_{AC} a /49/ egyenlettel adható meg, β_{AC} , x_{AC} és v_{AC}^0 az A-C kötés Morse állandója, $x_{AC} = R_{AC} - R_{AC}^0$ redukált költéstávolsága illetve kötésdisszociációs potenciális energiája, és végül $\propto_{AC}$ a /39/ egyenlettel definiált és /41/ egyenlet szerint számítható triplett paraméter. /Megyjegyezzük, hogy

a $V_{AC}^0 / \propto_{AC}$ hányados tulajdonképpen az AC molekula triplett energiája az egyensúlyi R_{AC}^0 kötéstávolságnál./ A /50/ függvény értéke a végcsoportok elektronegativitásától függően lehet pozitív, vagy negatív. Az előbbi formálisan megfelel a triplett-energia stabilizációs energia nagyságviszonyoknak, míg az utóbbi a fordított esetnek. Azonban a BSBL formulák és ezek között a /50/ kifejezés származtatásánál alkalmazott empirikus közelítésmód miatt számszerűen helyes részeredmények nem várhatók, mivel a függvények megválasztásánál nem az energiaösszetevők meghatározására, hanem a reakcióuton érvényes potenciális energia függvény felírására törekedtünk.

Végül is az ABC komplex energiája az $A + B + C$ disszociált állapot energiájához képest a /48/ és /50/ függvények összegeként adható meg, és a /17/ reakcióuton érvényes BSBL potenciális energia-függvény a komplex energiájának és a kiindulási állapot $-V_{BC}^0$ energiájának különbségeként nyerhető:

$$V = V_{BC}^0 - \exp[-\beta_{BC} x_{BC}] V_{BC} - \exp[-\beta_{AB} x_{AB}] V_{AB} + \\ + A_{AC} \exp[-2\beta_{AC} x_{AC}] V_{AC}^0 / \propto_{AC}, \quad /51/$$

ahol V_{BC} és V_{AB} a /44/ és /45/ Morse függvényekkel számítandó. A reakciókoordináta kellően széles tartományában /a /17/ reakcióuton/ a /51/ egyenlet szerint pontról-pontra elvégzett

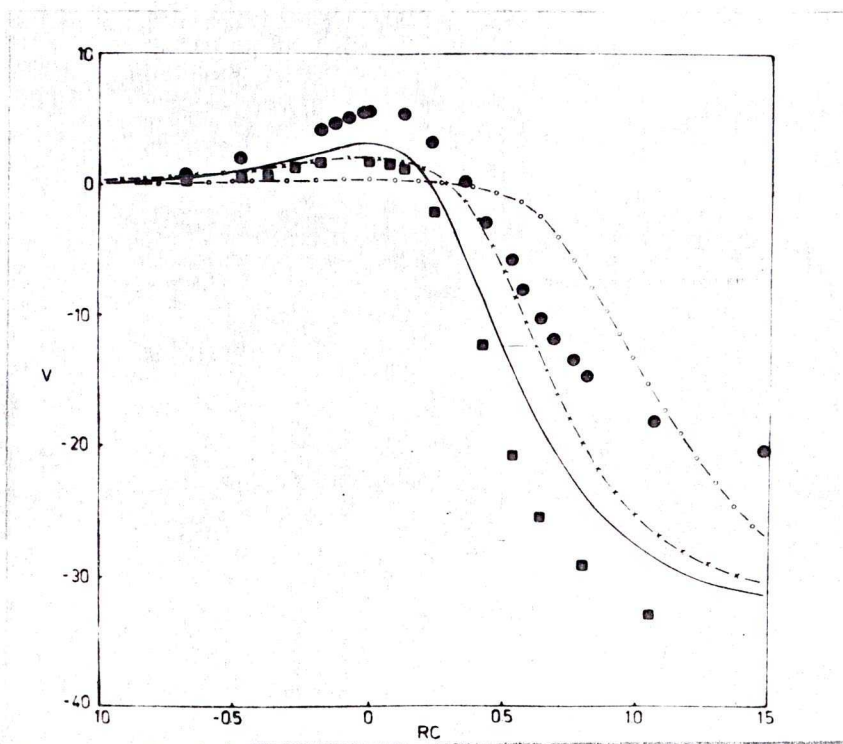
V számításokkal a reakcióprofil megszerkeszthető, és a legnagyobb V érték közvetlenül megadja az aktiválási potenciális energiát. Ez a módszer, amelyet BSBL eljárásnak nevezünk, az aktiválási energiák "a priori" számításának tekinthető, mivel illesztő paraméterek bevezetése nélkül V értéket /és a fejezet további részében ismerttetendő eljárással a sebességi együtthatót és az Arrhenius paramétereket/ ismert molekuláris sajátságok felhasználásával származtatja.

A 6. ábrán bemutatjuk a $H + H_2 \rightarrow H_2 + H$ reakciónak a BSBL eljárással számított reakcióprofilját, amely rendkívül jól egyezik a legjobb H_3 potenciálfelület, a Liu felület [12] minimális energiaigényű utja mentén számított kvantummechanikai potenciálprofillal. A H_3 rendszerre végzett potenciálfelület számításokkal összemérhető pontosságú kvantummechanikai számítások más, bonyolultabb rendszerek esetében nem állnak rendelkezésre. Viszonylag megbízhatóak még a Schaefer és munkatársai által közölt [14, 15] FHH felületek.

A 7. ábrán bemutatott elméleti potenciálprofilok közül a reakciót kísérő energiaváltozást pontosabban reprodukáló

■ jelzésű eredmények [15] tekinthetők pontosabbaknak. A félempirikus reakcióprofilok közül a görbe alak és számértékek tekintetében a BSBL eredmények egyeznek legjobban az elméleti számításokkal. A szóródási kísérletek eredményein alapuló nemesgáz sajátságok felhasználásával végzett BEBO

számítások irreális reakcióprofilt eredményeznek.



7. ábra: A $F + H_2 \rightarrow FH + H$ reakció potenciálprofilja.

●, elméleti értékek [14]; ■, elméleti értékek [15]; —, BSBL eljárás; - x - , BEBO* eljárás; - o - , BEBO eljárás

I.5. Erőállandók és rezgési frekvenciák

I.5.1. A három-tömegpontos átmeneti komplex erőállandóinak és rezgési frekvenciáinak számítása

A lineáris három-tömegpontos ABC rendszer legegyszerűbb vegyérték-kötés-szög koordinátái az R_{AB} és R_{BC} kötéstávolságok és a Φ és Φ' kötőszögek; a potenciális energia az egyszerű vegyérték erőter modell szerint ezen koordináták függvényeként írható fel:

$$V = V(R_{AB}, R_{BC}, \Phi, \Phi') \quad /52/$$

Kvantummechanikai számítások eredményei [13, 14] szerint az ABC komplex legstabilabb konfigurációja a lineáris elrendeződés $\Phi = \Phi' = \pi$, vagyis a potenciális energia minimum jellegét mutat a kötőszögnek a molekula tengelyén keresztül fektetett egymásra merőleges síkokban történő deformálása - a Φ és Φ' megváltozása - függvényében.

A potenciális energia függvényt a Taylor sorba fejtvé a $\ddagger$ -el jelölt nyeregponthoz,

$$\begin{aligned} V = V^* &+ \left(\frac{\partial V}{\partial R_{AB}} \right)_{\ddagger} r_{AB} + \left(\frac{\partial V}{\partial R_{BC}} \right)_{\ddagger} r_{BC} + \left(\frac{\partial V}{\partial \Phi} \right)_{\ddagger} \phi + \left(\frac{\partial V}{\partial \Phi'} \right)_{\ddagger} \phi' + \\ &+ \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial R_{AB}^2} \right)_{\ddagger} r_{AB}^2 + \left(\frac{\partial^2 V}{\partial R_{AB} \partial R_{BC}} \right)_{\ddagger} r_{AB} r_{BC} + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial R_{BC}^2} \right)_{\ddagger} r_{BC}^2 + \end{aligned}$$

$$+ \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial \phi^2} \right)_{\ddagger} \phi^2 + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial \phi'^2} \right)_{\ddagger} \phi'^2 + \text{magasabb}$$

tagok, /53/

ahol V a potenciális energia értéke a nyeregpontban,
 $r_{AB} = R_{AB} - R_{AB}$ és $r_{BC} = R_{BC} - R_{BC}$ a kötéstávolságok kis eltérései az extrémumnak /nyeregpontnak/ megfelelő értékektől,
 ϕ és ϕ' az extrémumnak megfelelő lineáris konfiguráció kötésszögének kis megváltozásai a molekula tengelyén keresztül fektetett egymásra merőleges két síkban. A magasabb deriváltakat tartalmazó tagok a $\ddagger$ -ponttól való kis elmozdulások esetén elhanyagolhatók a négyzetes tagok mellett. Továbbá, mivel a nyeregpont a potenciálfelület extrémuma, a

$$\frac{\partial V}{\partial R_{AB}} = 0 \quad \text{és} \quad \frac{\partial V}{\partial R_{BC}} = 0 \quad /54/$$

valamint

$$\frac{\partial V}{\partial \phi} = 0 \quad \text{és} \quad \frac{\partial V}{\partial \phi'} = 0 \quad /55/$$

feltételek miatt, az elsőrendű tagok értéke zéró.

A ϕ és ϕ' megjelenése a lineáris molekula tengely-szimmetriájának következménye, mivel a tengelyre merőleges elmozdulásokkal kapcsolatba hozható normál rezgések párban fordulnak elő, amelyek megegyező, degenerált frekven-

ciákkal rendelkeznek /1. [28] irodalom 32. oldal/. A /53/ és /58/ egyenletekből hiányoznak a tengelyirányú és tengelyre merőleges elmozdulásokkal felírható vegyes deriváltak illetve kölcsönhatási erőállandók, mivel mind a molekula mind a potenciális energia függvény az A-B-C tengelyre vonatkozóan szimmetrikusak és ez az említett vegyes tagok szerepeltetését kizárja /1. 28 irodalom 32. oldal./. Végül a potenciális energia második deriváltjai - a

$$F_{AB}^{\ddagger} \equiv \left(\frac{\partial^2 V}{\partial R_{AB}^2} \right)_{\ddagger}, \quad F_{BC}^{\ddagger} \equiv \left(\frac{\partial^2 V}{\partial R_{BC}^2} \right)_{\ddagger} \quad \text{és} \quad F_{AC}^{\ddagger} \equiv \left(\frac{\partial^2 V}{\partial R_{AB} \partial R_{BC}} \right)_{\ddagger} \quad /56/$$

valamint

$$F_{\phi}^{\ddagger} = \left(\frac{\partial^2 V}{\partial \phi^2} \right)_{\ddagger} \quad \text{és} \quad F_{\phi'}^{\ddagger} = \left(\frac{\partial^2 V}{\partial \phi'^2} \right)_{\ddagger} \quad /57/$$

definíciók bevezetésével - az erőállandókkal helyettesíthetők. Tehát a nyeregponthoz való kis elmozdulásokra a lineáris ABC rendszer potenciális energiája az ismert négyzetes potenciális energia függvénnyel [28] közelíthető:

$$V - V^{\ddagger} = \frac{1}{2} \left(F_{AB} r_{AB}^2 + 2F_{AC} r_{AB} r_{BC} + F_{BC} r_{BC}^2 + F_{\phi} \phi^2 + F_{\phi'} \phi'^2 \right) \quad /58/$$

Az /58/ kifejezésben $F_{R\phi}^{\ddagger}$ típusu kölcsönhatási erőállandók hiánya lehetővé teszi, hogy a nyújtási és hajlítási erőállandókat külön-külön tárgyaljuk.

5.1.1. A nyújtási erőállandók számítása

A lineáris ABC rendszer /58/ négyzetes potenciális energia függvényének a kötéstávolságok megváltozásával kapcsolatos része,

$$(V - V^{\ddagger})_r = \frac{1}{2} (F_{AB}^{\ddagger} r_{AB}^2 + 2F_{AC}^{\ddagger} r_{AB} r_{BC} + F_{BC}^{\ddagger} r_{BC}^2), \quad /59/$$

egy másodrendű felület egyenlete, amely az erőállandók nagyságviszonyaitól függően eliptikus paraboloid, elfajult másodrendű felület vagy hiperbolikus paraboloid lehet. Mivel a reagáló ABC rendszer potenciálfelülete egy nyeregfelület /hiperbolikus paraboloid/, ezért az erőállandókra fennáll, hogy

$$F_{AB}^{\ddagger} F_{BC}^{\ddagger} < F_{AC}^2 \quad /60/$$

Ismeretes, hogy ilyen másodrendű felület esetén léteznek olyan ortogonális ξ és ζ koordináták, amelyekkel felírt felület-egyenlet vegyesszorzat tagot nem tartalmaz:

$$(V - V)_r = \frac{1}{2} (F_{\xi}^{\ddagger} \xi^2 + F_{\zeta}^{\ddagger} \zeta^2), \quad /61/$$

ahol ξ és ζ a nyeregponttól a reakcióút érintője illetve a rá merőleges irányú kis elmozdulásokat jelölik, és a bevezetett új erőállandókat a

$$F_{\xi}^{\ddagger} \equiv \left(\frac{\partial^2 V}{\partial \xi^2} \right)_{\ddagger} \quad \text{és} \quad F_{\zeta}^{\ddagger} \equiv \left(\frac{\partial^2 V}{\partial \zeta^2} \right)_{\ddagger} \quad /62/$$

egyenletek definiálják. Az erőállandókra fennáll, hogy

$$F_1 F_2 < 0 \quad /63/$$

Az új ξ és ζ koordináta tengelyek a régi r_{AB} és r_{BC} tengelyeknek $-\Theta$ szöggel történő elforgatásával nyerhetők, változatlanul hagyva a koordinátarendszer kezdőpontját $a \neq$ -pontban/. A nyeregpont sajátosságai miatt az új ξ és ζ tengelyek éppen a reakcióút nyeregpontbani érintőjével és a rá merőleges egyenessel esnek egybe. A reakcióútnak a $\neq$ -pontban meghuzott érintője az R_{AB} tengellyel $/\pi - \Theta /$ szöget zár be. Mivel $\text{tg}/-\Theta / = \text{tg}/\pi - \Theta /$, a transzformáció szögének tangense megegyezik a /6/ egyenlettel definiált reakcióút meredekséggel a nyeregpontban:

$$S_{\neq} = \text{tg}/-\Theta / \quad /64/$$

Az r_{AB} és r_{BC} - t ξ és ζ -val kifejezve a

$$r_{AB} = \xi \cos}/-\Theta / - \zeta \sin}/-\Theta / \quad \text{és} \quad r_{BC} = \xi \sin}/-\Theta / + \zeta \cos}/-\Theta / \quad /65/$$

transzformációs formulák segítségével, majd ezeket az /59/ egyenletbe behelyettesítve és /64/-et felhasználva átrendezések útján kapjuk, hogy

$$/V-V/_r = \frac{1}{2} \left(\frac{F_{AB}^{\neq} + 2F_{AC}^{\neq} S_{\neq} + F_{BC}^{\neq} S_{\neq}^2}{1 + S_{\neq}^2} \right) \xi^2 +$$

$$\begin{aligned}
 & + 2 \frac{-F_{AB}^+ s_+ + F_{AC}^+ / 1 - s_+^2 / + F_{BC}^+ s_+}{1 + s_+^2} s_+^2 + \\
 & + \frac{F_{AB}^+ s_+^2 - 2F_{AC}^+ s_+ + F_{BC}^+}{1 + s_+^2} s_+^2 \quad /66/
 \end{aligned}$$

A /61/ és /66/ egyenletek összevetéséből pedig következik, hogy

$$F_s^+ = \frac{F_{AB}^+ + 2F_{AC}^+ s_+ + F_{BC}^+ s_+^2}{1 + s_+^2} \quad /67/$$

$$F_b^+ = \frac{F_{AB}^+ s_+^2 - 2F_{AC}^+ s_+ + F_{BC}^+}{1 + s_+^2} \quad /68/$$

$$\begin{aligned}
 0 = 2 \frac{F_{BC}^+ - F_{AB}^+ / s_+ + F_{AC}^+ / 1 - s_+^2 /}{1 + s_+^2} \quad \text{ill.} \quad \frac{F_{BC}^+ - F_{AB}^+}{F_{AC}^+} = s_+ - \frac{1}{s_+} \quad /69/
 \end{aligned}$$

A /67/-/69/ egyenletekből a keresett nyújtási erőállandók kifejezhetők:

$$F_{AB}^+ = \frac{F_s^+ + F_b^+ s_+^2}{1 + s_+^2} \quad /70/$$

$$F_{BC}^+ = \frac{F_s^+ s_+^2 + F_b^+}{1 + s_+^2} \quad /71/$$

$$F_{AC}^+ = \frac{F_s^+ - F_b^+}{1 + s_+^2} \quad /72/$$

Ezzel visszavezettük a nyújtási erőállandók meghatározását a $F_{\xi}^{\ddagger}$, $F_z^{\ddagger}$ és $S_{\ddagger}$ meghatározására. Utóbbi a /4/ reakcióút függvény ismeretében a $R_{AB}^{\ddagger}$ és $R_{BC}^{\ddagger}$ felhasználásával a /6/ definíció szerint közvetlenül számítható, míg az előbbiek meghatározási lehetőségeinek feltárása további vizsgálatokat igényel.

A nyújtási erőállandók kifejezéseinek fentebb bemutatott származtatásához hasonló utat követ a BEBO módszer [9]. Azonban az általunk javasolt eljárás általánosabb, mivel a reakcióút függvény /4/ általános alakjából indul ki, míg a BEBO módszer egy konkrét reakcióút függvényen alapszik. A /70/ - /72/ egyenletek tetszés szerinti reakcióút függvény esetében helyesek, míg a megfelelő BEBO formulák csak a BEBO eljárásban feltételezett $n_{AB} + n_{BC} = 1$ reakcióút összefüggés érvényessége esetén alkalmazhatók. A /13/ BEBO reakcióút függvény deriválásával nyert $S_{\ddagger} = -n_{AB}/n_{BC}$ meredekség helyettesítésével kimutatható, hogy a BEBO módszerben alkalmazott nyújtási erőállandó számítási formulák [8, 9] a /70/ - /72/ egyenleteknek felelnek meg.

5.1.2. Az $F_{\xi}^{\ddagger}$ erőállandó számítása

A /62/ egyenlet szerint a $F_{\xi}^{\ddagger}$ erőállandó a potenciális energia függvény ξ irány szerinti második deriváltja a nye-

regpontban. Irjuk fel a nyeregpontra átmenő ξ irányu egyenes paraméteres alakját:

$$R_{AB} = R_{AB}^* + \xi e_{AB} \quad \text{és} \quad R_{BC} = R_{BC}^* + \xi e_{BC}, \quad /73/$$

ahol e_{AB} és e_{BC} az egységvektorok. A /73/ kifejezéseket az R_{AB} és R_{BC} kötéstávolságok függvényének tekintett

$$V = V/R_{AB}, R_{BC}/ \quad /74/$$

általános potenciálfelület-egyenletbe helyettesítve,

$$V = V/_{AB} + \xi e_{AB}, R_{BC} + \xi e_{BC}/, \quad /75/$$

majd ξ szerint kétszer deriválva, a keresett erőállandó

$$F_{\xi}^* = \left(\frac{\partial^2 V}{\partial R_{AB}^2} \right)_{\xi} e_{AB}^2 + 2 \left(\frac{\partial^2 V}{\partial R_{AB} \partial R_{BC}} \right)_{\xi} e_{AB} e_{BC} + \\ + \left(\frac{\partial^2 V}{\partial R_{BC}^2} \right)_{\xi} e_{BC}^2 \quad /76/$$

Mivel az egységvektorokra fennáll, hogy

$$e_{AB}^2 + e_{BC}^2 = 1 \quad \text{és} \quad e_{BC}/e_{AB} = \varepsilon_{\pm}, \quad /77/$$

igy az irány szerinti deriváltként definiált F_{ξ}^* erőállandó kifejezése

$$F_{\xi}^* = \frac{1}{1+\varepsilon_{\pm}^2} \left[\left(\frac{\partial^2 V}{\partial R_{AB}^2} \right)_{\xi} + 2 \left(\frac{\partial^2 V}{\partial R_{AB} \partial R_{BC}} \right)_{\xi} \varepsilon_{\pm} + \left(\frac{\partial^2 V}{\partial R_{BC}^2} \right)_{\xi} \varepsilon_{\pm}^2 \right] \quad /78/$$

Ha a /4/ reakcióút és a /74/ felület-egyenlet konkrét függvény-alakjai ismertek, mind az $S_{\ddagger}$ mind pedig a /78/ egyenletben szereplő második deriváltak értékei a $\ddagger$ -pontnál meghatározhatók, és így $F_g^{\ddagger}$ értéke a /78/ egyenlet szerint számítható. Teljes potenciálfelületek azonban csak kivételesen állnak rendelkezésre, míg a gyors és könnyen alkalmazható félempirikus eljárások - mint pl. a BSBL és BEBO eljárások - nem a teljes felületet, hanem a reakcióút mentén vett felület-metszetet szolgálják. Mivel a félempirikus módszerekben alkalmazott potenciális függvények a reakcióúton kívül nem érvényesek, a V -nek a ξ irány szerinti deriválásával /78/ egyenlet szerint származtatott $F_g^{\ddagger}$ értékek szükségszerűen hibásak. Ezért a félempirikus módszerekben a /78/ kifejezés nem alkalmazható.

A /8/ ill. /9/ egyenletekkel definiált reakciókoordináta segítségével a $F_g^{\ddagger}$ -val analóg új erőállandó vezethető be amelyet a potenciális energiának RC szerinti második deriváltjaként adunk meg a $\ddagger$ -pontban:

$$F_{RC}^{\ddagger} = \left(\frac{d^2 V}{dRC^2} \right)_{\ddagger} \quad /79/$$

A /74/ potenciális energia függvényt RC szerint kétszer deriválva

$$F_{RC}^{\ddagger} = \left(\frac{\partial^2 V}{\partial R_{AB}^2} \right)_{\ddagger} \left(\frac{dR_{AB}}{dRC} \right)_{\ddagger}^2 + 2 \left(\frac{\partial^2 V}{\partial R_{AB} \partial R_{BC}} \right)_{\ddagger} \left(\frac{dR_{AB}}{dRC} \right)_{\ddagger} \left(\frac{dR_{BC}}{dRC} \right)_{\ddagger} +$$

$$+ \left(\frac{\partial^2 V}{\partial R_{BC}^2} \right)_{\mp} \left(\frac{dR_{BC}}{dRC} \right)_{\mp}^2 + \left(\frac{\partial V}{\partial R_{AB}} \right)_{\mp} \left(\frac{d^2 R_{AB}}{dRC^2} \right)_{\mp} + \left(\frac{\partial V}{\partial R_{BC}} \right)_{\mp} \left(\frac{d^2 R_{BC}}{dRC^2} \right)_{\mp} \quad /80/$$

A /90/ egyenletben szereplő RC szerinti deriváltak kifejezései a reakciókoordináta /8/ és /9/ definíciójának felhasználásával adhatók meg. Az integrálandó függvény és primitív függvény közötti összefüggés alapján /8/ és /9/ a következőképpen írható át:

$$\frac{dRC}{dR_{BC}} = \left[1 + \left(\frac{d\ell_{2/R_{BC}}}{dR_{BC}} \right)^2 \right]^{1/2} \quad /81/$$

és

$$\frac{dRC}{dR_{AB}} = - \left[1 + \left(\frac{d\ell_{1/R_{AB}}}{dR_{AB}} \right)^2 \right]^{1/2} \quad /82/$$

Az inverz függvények differenciálhányadosairól ismeretes, hogy ha egy $R=f/RC/$ függvény inverze egy $RC=\psi/R/$ függvénynek, akkor

$$\frac{df}{dRC} = \frac{1}{\frac{d\psi}{dR}} \bigg|_{R=f/RC/} \quad /83/$$

és

$$\frac{d^2 f}{dR C^2} = - \frac{\frac{d^2 \psi}{dR^2}}{\left(\frac{d\psi}{dR} \right)^3} \Bigg|_{R=f/RC/} \quad /84/$$

Ezeket az összefüggéseket felhasználva a /81/ és /82/ egyenletekből származtathatók az RC szerinti deriváltak

$$\frac{dR_{BC}}{dRC} = \frac{1}{\left[1 + \left(\frac{d\ell_2 / R_{BC}}{dR_{BC}} \right)^2 \right]^{1/2}} \quad /85/$$

és

$$\frac{dR_{AB}}{dRC} = - \frac{1}{\left[1 + \left(\frac{d\ell_1 / R_{AB}}{dR_{AB}} \right)^2 \right]^{1/2}} \quad /86/$$

valamint a második deriváltak

$$\frac{d^2 R_{BC}}{dRC^2} = - \frac{\frac{d\ell_2 / R_{BC}}{dR_{BC}} \frac{d^2 \ell_2 / R_{BC}}{dR_{BC}^2} \left[1 + \left(\frac{d\ell_2 / R_{BC}}{dR_{BC}} \right)^2 \right]^{1/2}}{\left[1 + \left(\frac{d\ell_2 / R_{BC}}{dR_{BC}} \right)^2 \right]^{3/2}} =$$

$$= - \frac{\frac{d\ell_{2/R_{BC}}}{dR_{BC}} \frac{d^2\ell_{2/R_{BC}}}{dR_{BC}^2}}{\left[1 + \left(\frac{d\ell_{2/R_{BC}}}{dR_{BC}} \right)^2 \right]^{3/2}} \quad /87/$$

és

$$\begin{aligned} \frac{d^2R_{AB}}{dRC^2} &= - \frac{\frac{d\ell_{1/R_{AB}}}{dR_{AB}} \frac{d^2\ell_{1/R_{AB}}}{dR_{AB}^2}}{\left[1 + \left(\frac{d\ell_{1/R_{AB}}}{dR_{AB}} \right)^2 \right]^{3/2}} = \\ &= - \frac{\frac{d\ell_{1/R_{AB}}}{dR_{AB}} \frac{d^2\ell_{1/R_{AB}}}{dR_{AB}^2}}{\left[1 + \left(\frac{d\ell_{1/R_{AB}}}{dR_{AB}} \right)^2 \right]^{3/2}} \quad /88/ \end{aligned}$$

kifejezései. A reakcióút meredekségét a nyeregpontnál a /6/ egyenlet szerint helyettesítve a /85/ és /86/ összefüggésekbe

$$\left(\frac{dR_{BC}}{dRC} \right)_{\ddagger} = \frac{1}{\left[1 + \frac{1}{S_{\ddagger}^2} \right]^{1/2}} = \frac{|S_{\ddagger}|}{1 + S_{\ddagger}^2}^{1/2} \quad /89/$$

és

$$\left(\frac{dR_{AB}}{dRC} \right)_{\ddagger} = - \frac{1}{\left[1 + S_{\ddagger}^2 \right]^{1/2}}, \quad /90/$$

majd /89/ és /90/-et négyzetre emelve

$$\left(\frac{dR_{BC}}{dRC} \right)_{\dagger}^2 = \frac{s_{\dagger}^2}{[1 + s_{\dagger}^2]} \quad , \quad /91/$$

$$\left(\frac{dR_{AB}}{dRC} \right)_{\dagger}^2 = \frac{1}{1 + s_{\dagger}^2} \quad /92/$$

és figyelembe véve, hogy $s_{\dagger} < 0$

$$\frac{dR_{AB}}{dRC} \frac{dR_{BC}}{dRC} = - \frac{|s_{\dagger}|}{1 + s_{\dagger}^2} = \frac{s_{\dagger}}{1 + s_{\dagger}^2} \quad /93/$$

Hasonló megfontolások alapján kapjuk a /92/ és /93/ kifejezésekből, hogy

$$\frac{d^2 R_{BC}}{dRC^2} = - \frac{s_{\dagger}^3}{(1 + s_{\dagger}^2)^2} \left(\frac{d^2 \ell_{2/R_{BC}}}{dR_{BC}^2} \right)_{\dagger} \quad /94/$$

és

$$\frac{d^2 R_{AB}}{dRC^2} = - \frac{s_{\dagger}}{(1 + s_{\dagger}^2)^2} \left(\frac{d^2 \ell_{1/R_{AB}}}{dR_{AB}^2} \right)_{\dagger} \quad /95/$$

Az RC szerinti /91/ - /95/ derivált kifejezéseknek a /80/ egyenletbe történő helyettesítésével a keresett erő-
állandó

$$F_{RC} = \frac{1}{1 + s_{\ddagger}^2} \left[\left(\frac{\partial^2 V}{\partial R_{AB}^2} \right)_{\ddagger} + 2 \left(\frac{\partial^2 V}{\partial R_{AB} \partial R_{BC}} \right)_{\ddagger} s_{\ddagger} + \left(\frac{\partial^2 V}{\partial R_{BC}^2} \right)_{\ddagger} s_{\ddagger}^2 \right] -$$

$$- \frac{s_{\ddagger}}{1 + s_{\ddagger}^2} \left[\left(\frac{\partial V}{\partial R_{AB}} \right)_{\ddagger} \left(\frac{d^2 \ell_1 / R_{AB}}{d R_{AB}^2} \right)_{\ddagger} + \left(\frac{\partial V}{\partial R_{BC}} \right)_{\ddagger} \left(\frac{d^2 \ell_2 / R_{BC}}{d R_{BC}^2} \right)_{\ddagger} s_{\ddagger} \right]$$

/96/

Reális potenciálfelületek esetén - amelyek nyeregponjtjára a /54/ szélső-hely feltételek valóban teljesülnek - az ivhossz szerinti deriváltként definiált F_{RC} értéke megegyezik az irány szerinti deriváltként bevezetett $F_{\ddagger}$ értékével /mivel a /96/ kifejezés utolsó két tagja 0, a /96/ és /78/ egyenletek jobb oldala azonos/. Ezzel szemben a félempirikus eljárásokban - amelyek a reakcióúton kívül nem szolgáltatnak reális potenciálfelületeket és a $\ddagger$ -pontban $\partial V / \partial R_{AB} /_{\ddagger} \neq 0$ és $\partial V / \partial R_{BC} /_{\ddagger} \neq 0$ - $F_{RC}^{\ddagger} \neq F_{\ddagger}^{\ddagger}$. A félempirikus eljárások /mint pl. a BSBL és BEBO módszer/ csak akkor adhatnak helyes erő-állandókat, ha a nyújtási erőállandók /70/ - /72/ kifejezéseiben az $F_{\ddagger}^{\ddagger}$ irány szerinti deriváltat a F_{RC} ivhossz szerinti deriválttal helyettesíti, amelynek meghatározása a /66/ egyen-

lettel történhet. A /66/ egyenletben az energiákat kcal mól^{-1} egységekben, a távolságokat Å-ben megadva, egy 6.94725×10^{-3} szorzótényező $/1 \text{ kcal } \text{mól}^{-1} = 6.94725 \times 10^{-3} \text{ mdin/Å}/$ bevezetésével az erőállandót a szokásos mdin Å^{-1} egységekben nyerjük.

A /96/ egyenlet az F_{RC} egzakt és teljesen általános kifejezése amelynek származtatásánál sem a potenciális energia függvény alakjára sem a reakcióút függvényre vonatkozóan semmiféle megkötést sem vezettünk be. Így tehát az egyenlet alkalmazható bármely kinetikai eljárásban. A BSBL módszerrel történő nyújtási erőállandó számításokban az F_{RC} értékét /amely a /70/ - /72/ egyenletekben $F_S^\ddagger$ -t helyettesíti/ a /96/ egyenlet szerint határozzuk meg. A /96/ egyenlet általános jellegéből következik, hogy a BEBO módszerben alkalmazott megfelelő formula /a /24/ egyenlet a [8] irodalomban/ a /96/ egyenletnek felel meg.

5.1.5. Az $F_2^\ddagger$ erőállandó számítása

A /65/ egyenlet szerint a $F_2^\ddagger$ erőállandó a potenciális energia függvény ζ irány szerinti második deriváltja a nyeregponthoz. A /74/ potenciális energia függvény ζ irány szerinti deriválásával /1. a /76/ egyenlet származtatását/

$$F_{\zeta}^{\pm} = \left(\frac{\partial^2 V}{\partial R_{AB}^2} \right)_{\pm} e_{AB}^2 + 2 \left(\frac{\partial^2 V}{\partial R_{AB} \partial R_{BC}} \right)_{\pm} e_{AB} e_{BC} + \left(\frac{\partial^2 V}{\partial R_{BC}^2} \right)_{\pm} e_{BC}^2. \quad /97/$$

Az egységvektorokra jelen esetben a

$$e_{AB}^2 + e_{BC}^2 = 1 \quad \text{és} \quad e_{BC}/e_{AB} = -1/S_{\pm} \quad /98/$$

összefüggések érvényesek, amelyekből

$$e_{BC}^2 = \frac{1}{1 + S_{\pm}^2}, \quad e_{AB}^2 = \frac{S_{\pm}^2}{1 + S_{\pm}^2}, \quad e_{BC} = \frac{1}{/1+S_{\pm}^2/^{1/2}},$$

$$e_{AB} = - \frac{S_{\pm}}{/1+S_{\pm}^2/^{1/2}} \quad /99/$$

Ezeket behelyettesítve a /97/ egyenletbe, a keresett erő-
állandó kifejezése

$$F_{\zeta} = \frac{1}{1+S_{\pm}^2} \left[\left(\frac{\partial^2 V}{\partial R_{AB}^2} \right)_{\pm} S_{\pm}^2 - 2 \left(\frac{\partial^2 V}{\partial R_{AB} \partial R_{BC}} \right)_{\pm} S_{\pm} + \left(\frac{\partial^2 V}{\partial R_{BC}^2} \right)_{\pm} \right] \quad /100/$$

Ha a /4/ reakcióút és a /74/ felület-egyenlet konkrét
függvény-alakjai ismertek, mind az $S_{\pm}$ mind pedig a /100/

egyenletben szereplő második deriváltak értékei a $\ddagger$ -pontnál meghatározhatók és így $F_{\mathcal{Z}}^{\ddagger}$ értéke a /100/ egyenlet szerint számítható. Azonban a félempirikus módszerek, amelyek potenciális energia függvénye a reakcióuton kívül nem érvényes, nem alkalmazhatják közvetlenül a /100/ egyenletet a $F_{\mathcal{Z}}^{\ddagger}$ értékének meghatározására. Ezekben az eljárásokban a $F_{\mathcal{Z}}^{\ddagger}$ számítása csak új posztulátum bevezetése árán lehetséges. Az alábbiakban a $F_{\mathcal{Z}}^{\ddagger}$ számításának két módszerét ismertetjük. Mindkét eljárás egy-egy konkrét függvény-alakot vezet be a potenciális energiának a R_{AB} és R_{BC} kötéstávolságoktól való függésének leírására a $\mathcal{Z}$ út mentén.

Az első eljárásban tételezzük fel, hogy a potenciálfelület nyeregponáján keresztűlmenő és a reakcióutra merőleges metszete, vagyis a $\mathcal{Z}$ -út mentén érvényes potenciális energia összegeként adható meg:

$$V = V_1/R_{AB}/ + V_2/R_{BC}/ + V_3/R_{AC}/ + \text{konstans.} \quad /101/$$

A /101/ kifejezést $\mathcal{Z}$ -irány szerint kétszer deriválva

$$F_{\mathcal{Z}}^{\ddagger} = \left(\frac{d^2 V_1/R_{AB}/}{dR_{AB}^2} \right)_{\ddagger} e_{AB}^2 + \left(\frac{d^2 V_2/R_{BC}/}{dR_{BC}^2} \right)_{\ddagger} e_{BC}^2 + \left(\frac{\partial^2 V_{AB/R_{AC}/}}{\partial R_{AB}^2} \right)_{\ddagger} e_{AB}^2 +$$

$$+ \left(\frac{\partial^2 V_3/R_{AC}/}{\partial R_{AB} \partial R_{BC}} \right)_{\ddagger} e_{AB} e_{BC} + \left(\frac{\partial^2 V_3/R_{AC}/}{\partial R_{BC}^2} \right)_{\ddagger} e_{BC}^2 \quad /102/$$

ahol az egységvektorokra a /99/ összefüggések érvényesek. Mivel lineáris komplex esetén $R_{AC} = R_{AB} + R_{BC}$, könnyen belátható, hogy

$$\frac{\partial^2 V_3 / R_{AC}}{\partial R_{AB}^2} = \frac{\partial^2 V_3 / R_{AC}}{\partial R_{AB} \partial R_{BC}} = \frac{\partial^2 V_3 / R_{AC}}{\partial R_{BC}^2} = \frac{d^2 V_3 / R_{AC}}{dR_{AC}^2}$$

/103/

A /103/ egyenlőségeket és az egységvektorok kifejezéseit figyelembe véve, a $F_{\zeta}^{\ddagger}$ erőállandó kifejezése a következő egyszerű alakra hozható:

$$F_{\zeta}^{\ddagger} = \frac{1}{1+s_{\ddagger}^2} \left[\left(\frac{d^2 V_1 / R_{AB}}{dR_{AB}^2} \right)_{\ddagger} s_{\ddagger}^2 + \left(\frac{d^2 V_3 / R_{AC}}{dR_{AC}^2} \right)_{\ddagger} (1-s_{\ddagger})^2 + \left(\frac{d^2 V_2 / R_{BC}}{dR_{BC}^2} \right)_{\ddagger} \right].$$

/104/

A $F_{\zeta}^{\ddagger}$ erőállandó /104/ kifejezése a potenciálfelület általános egyenletén alapuló /100/ kifejezés olyan speciális esetnek tekinthető, amelyet akkor nyerünk ha a potenciális energia függvény a ζ -ut mentén R_{AB} -től, R_{BC} -től és R_{AC} -től függő tagok algebrai összegeként írható fel /l. a /101/

egyenletet/. A /101/ egyenlet igazolása azonban ezideig nem történt meg, és így mind a /101/ egyenlet mind pedig a belőle származtatott /104/ kifejezés önkényesen megválasztott összefüggéseknek tekinthető. Az alábbiakban kimutatjuk, hogy $F_{\delta}^{\ddagger}$ erőállandó számítása a BEBO eljárásban a /104/ egyenlet alapján történik. Ebből következik, hogy a BEBO eljárás felhasználja azt az önkényes feltevést, hogy a potenciális energia a $\mathcal{Z}$ -út mentén R_{AB} -től, R_{BC} -től és R_{AC} -től függő tagok algebrai összegeként adható meg.

A /104/ egyenletben előforduló második deriváltak kifejtése további feltevések bevezetésével lehetséges. Kézenfekvőnek látszik a V_3/R_{AC} tagot az A és C csoportok triollett taszitási energiájával V_T helyettesíteni, amelyet a BEBO módszer az anti-Morse függvénnnyel határoz meg, vagyis legyen

$$\left(\frac{d^2 V_3/R_{AC}}{dR_{AC}^2} \right)_{\ddagger} \equiv \left(\frac{d^2 V_T}{dR_{AC}^2} \right)_{\ddagger} \quad /105/$$

Az R_{AB} és R_{BC} kötéstávolságoktól függő V_1/R_{AB} illetve V_2/R_{BC} tagok második deriváltjainak becslése a BEBO eljárásban egy Johnston és munkatársai által megfogalmazott posztulátum [29, 9] alapján történik. A posztulátum szerint a $\mathcal{Z}$ -irányú elmozdulás hasonló egy normál molekula nyújtási elmozdulásához és így az ilyen elmozdulásokra a Badger szabály alkalmazható lehet.

A nyújtási erőállandó és kötéstávolság kapcsolatát leíró Badger szabály több változata ismeretes. Az adott feladat szempontjából legmegfelelőbb alak a Herschbach és Laurie által javasolt összefüggés [30]:

$$F^0 = B_{ij} \exp \left(- \frac{2.303}{b_{ij}} R^0 \right), \quad /106/$$

ahol b_{ij} és B_{ij} a vizsgált kötést létesítő két atom periódusos rendszerben elfoglalt helyétől függő állandók. Johnston és munkatársai feltételezik, hogy b_{ij} közel állandónak tekinthető a periódusos rendszer 1., 2. és 3. sora elemeinek hidrogénnel alkotott kötéseinek esetében. A /106/ egyenletből $b_{ij} = 2.303 \times 0.25 = 0.60$ feltevéssel származtatott

$$F = F^0 n = F^0 \exp \left(- \frac{1}{0.25} x \right) \quad /107/$$

kifejezéssel /ahol n a részleges kötés kötésrendje, F és F^0 a részleges illetve egyeskötés nyújtási erőállandója/ határozzák meg a $\left[\frac{d^2 V_1}{dR_{AB}^2} \right]_{R_{AB}^{\ddagger}}$ és $\left[\frac{d^2 V_2}{dR_{BC}^2} \right]_{R_{BC}^{\ddagger}}$ típusú deriváltakat.

A /103/ és /107/ helyettesítésekkel a /104/ egyenletből következik, hogy

$$F_{\zeta}^{\ddagger} = \frac{1}{1+S_{\ddagger}^2} \left[F_{AB}^0 \exp \left(- \frac{x_{AB}^{\ddagger}}{0.26} \right) S_{\ddagger}^2 + \left(\frac{d^2 V_T}{dR_{AC}^2} \right)_{\ddagger} (1-S_{\ddagger})^2 + \right. \\ \left. + F_{BC}^0 \exp \left(- \frac{x_{BC}^{\ddagger}}{0.26} \right) \right] \quad /108/$$

A /13/ BEBO reakcióút függvény deriválásával nyert $S_{\ddagger} = -n_{AB}/n_{BC}$ meredekség helyettesítésével belátható, hogy a fentiekben levezetett /108/ egyenlet - abban a speciális esetben, mikor a reakcióút összefüggés az $n_{AB} + n_{BC} = 1$ egyenlettel adható meg - megegyezik a $F_{\zeta}^{\ddagger}$ számítására használt BEBO formulával /1. a /23/ egyenletet a [8] irodalomban illetve a /E-14/ és /E-24/ egyenletet a [9] irodalomban/.

A /108/ egyenlettel számított $F_{\zeta}^{\ddagger}$ erőállandók megbízhatóságának megítélésénél feltétlenül mérlegelni kell a következőket:

1/ A /101/ alapegyenlet bevezetésével - amely a ζ -út mentén érvényes potenciális energia függvényt az R_{AB} , R_{BC} és R_{AC} kötéstávolságoktól függő tagok algebrai összegeként állítja elő - olyan V_{ζ} függvényt posztuláltunk, amelynek semmiféle indoklása nem ismeretes. Ezért a /108/ egyenletet a potenciális energia függvény önkényes felírásának kell tekinteni.

2/ A $[d^2 V_1 / R_{AB}] / dR_{AB}^2]_{\ddagger}$ és $[d^2 V_2 / R_{BC}] / dR_{BC}^2]_{\ddagger}$ deriváltak értékeinek a Badger szabály alapján történő meghatározása a reakcióútra merőleges ζ -irányú elmozdulás és a normál

molekula nyújtása közötti látszólagos analógián alapszik. Megjegyzendő, hogy ilyen meggondolások alapján inkább azt várnánk, hogy a potenciális energia ζ szerinti második deriváltját, azaz a $F_{\zeta}^{\ddagger}$ erőállandót lehet a Badger szabályhoz hasonló függvénnnyel megadni. Ezzel szemben a /108/ egyenlet származtatásánál az R_{AB} és R_{BC} szerinti második deriváltakat határoztuk meg a Badger szabállyal. Ezért a /107/ egyenlet alkalmazását - hasonlóan a /101/ kifejezéséhez - önkényes eljárásnak kell tekinteni, aminek a jogsultsága vitatható.

Az $F_{\zeta}^{\ddagger}$ erőállandó értékének számítását célszerű lenne olyan feltevésekre alapozni, amelyek összhangban vannak és közvetlenül összevethetők a potenciálfelületekről rendelkezésre álló kvalitatív és kvantitatív ismereteinkkel. Az alábbiakban az $F_{\zeta}^{\ddagger}$ számítás olyan eljárását mutatjuk be, amely megfelel ezeknek a követelményeknek.

A I.3. fejezetben felvátoltuk az A-B-C három-tömegpontos rendszerek potenciálfelületeinek legfontosabb jellegzetességeit és a 1. ábrán bemutattuk e felületek vázlatos ábrázolását. A felületen négy kitüntetett pontot jelöltünk meg, amelyek a felület szélső helyei. Ezek a vizgált rendszer egy-egy állapotának felelnek meg és a következő főbb sajátságokkal jellemezhetők:

1./ A + B-C kezdeti állapot: A reakcióút mentén helyezkedik el, ahol a reakcióút meredeksége -0 , és a kötéstávolságok

$R_{AB} = \infty$ és $R_{BC} = R_{BC}^0$. Mivel ez a pont a felület szélső helye, $[dV_\zeta / d\zeta] = 0$. A reakcióútra merőleges /azaz ζ -irányú/ felületmetszet a B-C molekula potenciálgörbéje, amelynek görbülete a vizsgált szélső helyen $[d^2V_\zeta / d\zeta^2] = F_{BC}^0$, a B-C molekula nyújtási erőállandója. Az A + BC rendszer energiája a választott zéró energia-szint.

2./ A $A \cdots B \cdots C$ átmeneti állapot: A reakcióút mentén helyezkedik el, ahol a reakcióút meredeksége $S_\ddagger$, és a kötéstávolságok $R_{AB} = R_{AB}^\ddagger$ és $R_{BC} = R_{BC}^\ddagger$. Mivel ez a pont a felület szélső helye $[dV_\zeta / d\zeta]_\ddagger = 0$. A reakcióútra merőleges /azaz ζ -irányú/ felület-metszet görbülete a vizsgált szélső helyen $[d^2V_\zeta / d\zeta^2]_\ddagger = F_\zeta^\ddagger$, a keresett erőállandó. Az $A \cdots B \cdots C$ átmeneti állapot energiája a kiindulási állapot energiájához képest $V^\ddagger$, az aktiválási potenciális energiája.

3./ A-B + C végállapot: a reakcióút mentén helyezkedik el, ahol a reakcióút meredeksége $-\infty$, és a kötéstávolságok $R_{AB} = R_{AB}^0$ és $R_{BC} = \infty$. Mivel ez a pont a felület szélső helye, $[dV_\zeta / d\zeta] = 0$. A reakcióútra merőleges /azaz ζ -irányú/ felület-metszet az A-B molekula potenciálgörbéje, amelynek görbülete a vizsgált szélső helyen $[d^2V_\zeta / d\zeta^2] = F_{AB}^0$, az A-B molekula nyújtási erőállandója. Az A-B+C rendszer energiája a kezdeti állapothoz képest $V_{BC}^0 - V_{AB}^0$, azaz a reakciót kísérő potenciális energia változás.

4./ A + B + C disszociált állapot: a reakcióúton kívül helyezkedik el, ahol a kötéstávolságok $R_{AB} = \infty$ és $R_{BC} = \infty$. Mivel ez a pont a felület szélső helye, amely a plató-n található ezért $[dv_z/dz] = 0$ és $[d^2v_z/dz^2] = 0$. Az A + B + C disszociált állapot energiája a kezdeti állapot energiájához képest v_{BC}^0 .

Mivel a kiindulási-, és végállapotban a potenciálfelületnek a reakcióutra merőleges /azaz z -irányu/ metszetei a megfelelő B-C illetve A-B kétatomos molekulák potenciálgörbéi, amelyek jó közelítéssel Morse-függvénnyel adhatók meg, ezért kézenfekvőnek látszik feltételezni, hogy a reakcióutra merőleges felület metszet a reakcióút bármely közbülső pontjánál Morse-típusú függvényekkel leírható. Ezen posztulátum alapján a reakcióút valamely p pontjában - ahol a lineáris A-B-C rendszer kötéstávolságait R_{AB}^p és R_{BC}^p -vel, energiáját /a kiindulási állapothoz képest/ pedig v^p -vel jelöljük - a reakcióutra merőleges felület-metszet egyenletét a következő alakban írjuk fel:

$$v_z = v^p + v_{BC}^0 - v^p / \left\{ 1 - \exp \left[-s_{AB} \beta_{AB} / R_{AB} - R_{AB}^p / - \right. \right. \\ \left. \left. - s_{BC} \beta_{BC} / R_{BC} - R_{BC}^p / \right] \right\} \quad /109/$$

ahol s_{AB} és s_{BC} súlyozó faktorok, amelyeknek értéke a p -pontnak a reakcióuton elfoglalt helyzetétől függ. A súlyo-

zó faktoroktól megkivánjuk, hogy a kiindulási állapotban $s_{AB} = 0$ és $s_{BC} = 1$, a végállapotban pedig $s_{AB} = 1$ és $s_{BC} = 0$ értékeket vegyék fel. /Az s_{AB} és s_{BC} kifejezések tárgyalására alább visszatérünk./

A /74/ potenciális energia függvény ζ -irány szerinti deriválásával V_ζ első- és második deriváltjai

$$\frac{dV_\zeta}{d\zeta} = \frac{\partial V_\zeta}{\partial R_{AB}} e_{AB} + \frac{\partial V_\zeta}{\partial R_{BC}} e_{BC} \quad /110/$$

illetve

$$\begin{aligned} \frac{d^2 V_\zeta}{d\zeta^2} &= \frac{\partial^2 V_\zeta}{\partial R_{AB}^2} e_{AB}^2 + 2 \frac{\partial^2 V_\zeta}{\partial R_{AB} \partial R_{BC}} e_{AB} e_{BC} + \\ &+ \frac{\partial^2 V_\zeta}{\partial R_{BC}^2} e_{BC}^2 \end{aligned} \quad /111/$$

alakban adhatók meg. A reakcióút valamely p-pontjában, ahol a reakcióút meredekség s_p , az $e_{AB} = dR_{AB}/d\zeta$ és $e_{BC} = dR_{BC}/d\zeta$ egységvektorokra a /98/ és /99/ egyenletekkel analóg kifejezések érvényesek, azaz

$$e_{BC} = \frac{1}{/1+s_p^2/^{1/2}} \quad \text{és} \quad e_{AB} = -\frac{s_p}{/1+s_p^2/^{1/2}}. \quad /112/$$

Ezek behelyettesítésével

$$\frac{dV_2}{dZ} = \frac{1}{1+s_p^2}^{1/2} \left[- \frac{\partial V_2}{\partial R_{AB}} s_p + \frac{\partial V_2}{\partial R_{BC}} \right] \quad /113/$$

illetve

$$\begin{aligned} \frac{d^2 V_2}{dZ^2} = \frac{1}{1+s_p^2} \left[\frac{\partial^2 V_2}{\partial R_{AB}^2} s_p^2 - 2 \frac{\partial^2 V_2}{\partial R_{AB} \partial R_{BC}} s_p + \right. \\ \left. + \frac{\partial^2 V_2}{\partial R_{BC}^2} \right]. \quad /114/ \end{aligned}$$

A /113/ és /114/ egyenletekben szereplő deriváltakat a javasolt /109/ potenciális energia függvény deriválásával nyerhetjük. Bevezetve a

$$\delta_{AB} = \exp \left[-s_{AB} \frac{AB}{R_{AB}-R_{AB}^D} \right] \text{ és } \delta_{BC} = \exp \left[-s_{BC} \frac{BC}{R_{BC}-R_{BC}^D} \right] \quad /115/$$

jelöléseket, a V függvénynek a kötéstávolságok szerinti deriváltjai

$$\frac{\partial V_2}{\partial R_{AB}} = 2 s_{AB} \beta_{AB} \left(\delta_{AB} \delta_{BC} - \delta_{AB}^2 \delta_{BC}^2 \right) /V_{BC}^0 - V^0/ \quad /116/$$

$$\frac{\partial V_2}{\partial R_{BC}} = 2 s_{BC} \beta_{BC} \left(\gamma_{AB} \gamma_{BC} - \gamma_{AB}^2 \gamma_{BC}^2 \right) / V_{BC}^0 - V^p / \quad /117/$$

$$\frac{\partial^2 V_2}{\partial R_{AB}^2} = 2 s_{AB}^2 \beta_{AB}^2 \left(- \left(\gamma_{AB} \gamma_{BC} + 2 \gamma_{AB}^2 \gamma_{BC}^2 \right) / V_{BC}^0 - V^p / \quad /118/$$

$$\frac{\partial^2 V_2}{\partial R_{BC}^2} = 2 s_{BC}^2 \beta_{BC}^2 \left(- \gamma_{AB} \gamma_{BC} + 2 \gamma_{AB}^2 \gamma_{BC}^2 \right) / V_{BC}^0 - V^p / \quad /119/$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 V_2}{\partial R_{AB} \partial R_{BC}} &= 2 s_{AB} s_{BC} \beta_{AB} \beta_{BC} \left(- \gamma_{AB} \gamma_{BC} + \right. \\ &\quad \left. + 2 \gamma_{AB}^2 \gamma_{BC}^2 \right) / V_{BC}^0 - V^p / \quad /120/ \end{aligned}$$

Ezek helyettesítésével, a /113/ és /114/ egyenlettel. Meghatározhatók a V_2 potenciális energia függvény $\mathcal{Z}$ szerinti első és második deriváltjai, és elvégezhető a javasolt /109/ függvény ellenőrzése a potenciálfelület négy kitüntetett helyénél. Az $A + B - C$ kiindulási-, $A-B + C$ vég-, és $A + B + C$ disszociált állapot megfelelő kötéstávolságainak, s_p , s_{AB} és s_{BC} értékeinek figyelembevételével kimutatható, hogy a /109/ függvény helyesen írja le a potenciálfelület sajátságait a vizsgált helyeken /az adott állapotok energiáit, a derivál-

tak értékeit és a megfelelő felület-metszeteket/.

Különös figyelmet érdemel az átmeneti állapot, ahol $S_p = S_{\ddagger}^{\dagger}$, $R_{AB}^p = R_{AB}^{\ddagger}$, $R_{BC}^p = R_{BC}^{\ddagger}$, $s_{AB} = s_{AB}^{\ddagger}$ és $s_{BC} = s_{BC}^{\ddagger}$, mivel a $\ddagger$ - ponton keresztülmenő és a reakcióútra merőleges felület-metszet egyenletének ismeretében megadható a keresett $F_2^{\ddagger}$ erőállandó. A /109/ egyenlet alapján a felület nyeregponjtján átmenő, reakcióútra merőleges ζ -út mentén érvényes potenciális energia függvény

$$V = V^{\ddagger} + V_{BC}^0 - V / \left\{ 1 - \exp \left[- s_{AB}^{\ddagger} \beta_{AB} / R_{AB} - R_{AB}^{\ddagger} / - s_{BC}^{\ddagger} \beta_{BC} / R_{BC} - R_{BC}^{\ddagger} / \right] \right\}^2, \quad /121/$$

és a rendszer energiája az átmeneti állapotban /a kiindulási állapothoz képest/ $V^{\ddagger}$, az aktiválási potenciális energia. A nyeregponjtban a /121/ függvény ζ -irány szerinti első deriváltja /l. a /113/ kifejezést/, a nyeregponjt szélsőhely jellegével összhangban, 0-val egyenlő, és a második derivált /l. a /119/ kifejezést/ a keresett erőállandó:

$$F_2^{\ddagger} = \left(\frac{d^2 V}{d\zeta^2} \right)_{\ddagger} = \frac{2}{1 + s_{\ddagger}^2} \left[- s_{AB}^{\ddagger} \beta_{AB} s_{\ddagger} + s_{BC}^{\ddagger} \beta_{BC} \right]^2 V_{BC}^0 - V / /122/$$

A /121/ és /122/ egyenletek alkalmazása megkívánja az egyenletekben szereplő súlyozó faktorok értékeinek megadását. A súlyozó faktorokról tudjuk, hogy a kiindulási állapot-

ban /ahol $s_p = -0$ / $s_{AB} = 0$ és $s_{BC} = 1$, míg a végállapotban /ahol $s_p = -\infty$ / $s_{AB} = 1$ és $s_{BC} = 0$. Vagyis az s faktorok értéke a reakciót mentén változik, miközben

$$s_{AB} + s_{BC} = 1 \quad /123/$$

Ezek alapján várható, hogy s_{AB} és s_{BC} kapcsolatban vannak a Σ -vektor R_{AB} és R_{BC} irányu komponenseivel, azaz az e_{AB} és e_{BC} egységvektorokkal, amelyekre fennáll, hogy

$$e_{AB}^2 + e_{BC}^2 = 1 \quad /124/$$

Az s_{AB} és s_{BC} egyszerű függvény-alakjai, amelyek a súlyozó faktorokkal szemben támasztott követelményeknek megfelelnek, a következőképpen adhatók meg:

$$s_{AB} = e_{AB}^2 = \frac{s_p^2}{1+s_p^2} \quad \text{és} \quad s_{BC} = e_{BC}^2 = \frac{1}{1+s_p^2} \quad /125$$

A /125/ helyettesítéssel a nyeregponton keresztülmenő - irányu felület-metszet egyenlete

$$v = v + \Delta v_{BC}^0 - v / \left\{ 1 - \exp \left[- \frac{s_{\ddagger}^2}{1+s_{\ddagger}^2} \beta_{AB} / R_{AB} - R_{AB} / - \right. \right. \\ \left. \left. - \frac{1}{1+s_{\ddagger}^2} \beta_{BC} / R_{BC} - R_{BC} / \right] \right\}^2 \quad /126/$$

és a $F_2^{\ddagger}$ erőállandó kifejezése

$$F_2^{\ddagger} = \frac{2}{(1+s_{\ddagger}^2)^{3/2}} \left[- s_{\ddagger}^3 \beta_{AB} + \beta_{BC} \right]^2 \Delta v_{BC}^0 - v / \quad /127/$$

/A /127/ egyenletben az energiákat kcal mól⁻¹-ben, a értékeket A_{o-1}-ben helyettesítve, egy 6.94725x10⁻³ szorzótényező bevezetésével az erőállandót a szokásos mdin A_{o-1} egységekben nyerjük./ A /127/ egyenlet, a Morse-függvényből következő

$$F^0 = 2 \beta^2 V^0 \quad /128/$$

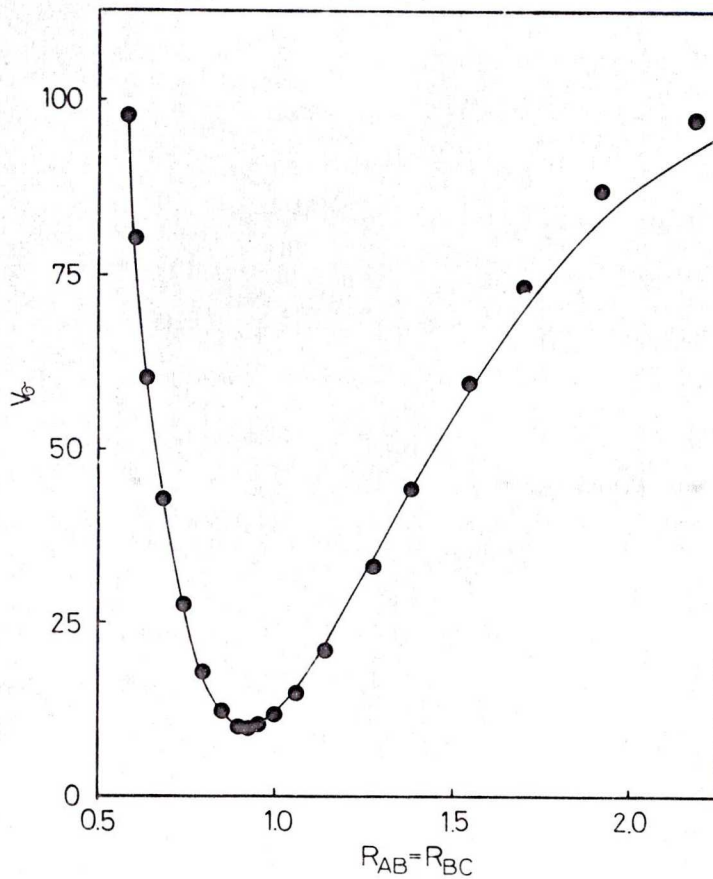
helyettesítéssel átírható a

$$F_2^{\ddagger} = \frac{1}{/1+S_{\ddagger}^2/3} \left[- S_{\ddagger}^3 \left(\frac{V_{BC}^0}{V_{AB}^0} \right)^{1/2} F_{AB}^0{}^{1/2} + F_{AB}^0{}^{1/2} \right] \left[1 - \frac{V_{\ddagger}^0}{V_{BC}^0} \right] \quad /129/$$

alakra, ahol F_{AB}^0 és F_{BC}^0 az egyensúlyi A-B illetve B-C kötéstávolságokhoz tartozó nyújtási erőállandók.

A /126/ egyenlet a BSBL eljárásban használt V pontenciális energia függvény és a /127/ illetve /129/ kifejezések az $F_2^{\ddagger}$ erőállandó számítás BSBL formulái. A 8. ábrán összevetjük a H₃ rendszer /126/ egyenlet szerint számított potenciálprofilját a legjobb "ab initio" számítások 12 eredményeivel. Az egyezés az elméleti eredményekkel igen jó, különösen a nyeregpont környezetében, ahol a kvantummechanikai számítások megbízhatóbbak.

A /126/ egyenlet és a /127/ illetve /129/ kifejezések jelentősége elsősorban abban áll, hogy segítségükkel az átmeneti komplex nyújtási erőállandóinak meghatározásában alap-



8. ábra: A H_3 potenciálfelület metszete a nyeregponton átmenő és a reakcióútra merőleges síkban. ●, elméleti értékek [12]; —, BSBL eljárás

vető, jelentőségű F_v^* erőállandó egyszerű eszközökkel és a legjobb kvantummechanikai számításokkal összemérhető pontossággal számítható. A III. fejezetben bemutatjuk a /126/ illetve az általánosabb /109/ egyenlet egy további alkalmazását: kimutatjuk, hogy a /109/ potenciális energia függvény

felhasználásával kifejezhető egy egyszerű, empirikus potenciálfelület számítási eljárás, amely a H_3 rendszer esetében a legjobb kvantummechanikai felülettel [12] igen jól egyező eredményeket ad.

5.1.4. Az F_b hajlítási erőállandó számítása

A [57] definíció szerint a három-tömegpontos komplex hajlítási erőállandója - amelyet a továbbiakban F_b -vel jelezünk - a potenciális energia függvény A-B-C kötőszög szerinti második deriváltja a nyeregpontnál. Kvantummechanikai számításokkal kimutatták, hogy a komplex legstabilabb konfigurációja a lineáris elrendeződés, amikor is az A és C vég-csoportok triplett taszítása minimális. Ennek alapján feltételezzük, hogy a F_b erőállandó a V_T/R_{AC} triplett energia függvény Φ kötőszög szerinti második deriváltjaként adható meg adott R_{AB}^+ R_{BC}^+ kötéstávolságoknál, azaz

$$F_b^+ = \left(\frac{d^2 V_T}{d\Phi^2} \right)_+ = \left(\frac{d^2 V_T}{dR_{AC}^2} \right)_+ \left(\frac{dR_{AC}}{d\Phi} \right)_+^2 + \left(\frac{dV_T}{dR_{AC}} \right)_+ \left(\frac{d^2 R_{AC}}{d\Phi^2} \right)_+ \quad /130/$$

Az R_{AC}^+ atomtávolság és Φ kötőszög kapcsolata a koszinusztörvény szerint adható meg [9].

$$R_{AC}^2 = R_{AB}^2 + R_{BC}^2 - 2R_{AB} R_{BC} \cos \phi, \quad /131/$$

amelynek differenciálásával

$$\left(\frac{dR_{AC}}{d\phi} \right)_{\pm} = \frac{R_{AB}^{\pm} R_{BC}^{\pm}}{R_{AC}^{\pm}} \sin \phi \quad /132/$$

és

$$\left(\frac{d^2 R_{AC}}{d\phi^2} \right)_{\pm} = \frac{R_{AB}^{\pm} R_{BC}^{\pm}}{R_{AC}^{\pm}} \cos \phi - \frac{R_{AB}^{\pm 2} R_{BC}^{\pm 2}}{R_{AC}^{\pm 2}} \sin^2 \phi \quad /133/$$

illetve lineáris komplex esetén /amikor $\phi = \pi$ /

$$\left(\frac{dR_{AC}}{d\phi} \right)_{\pm} = 0 \quad /134/$$

és

$$\frac{d^2 R_{AC}}{d\phi^2} = - \frac{R_{AB}^{\pm} R_{BC}^{\pm}}{R_{AC}^{\pm}} \quad /135/$$

A /134/ és /135/ deriváltakat a /130/ egyenletbe helyettesítve a hajlítási erőállandó

$$F_b^{\pm} = - \frac{R_{AB}^{\pm} R_{BC}^{\pm}}{R_{AC}^{\pm}} \left(\frac{dV_T}{dR_{AC}} \right)_{\pm} \quad /136/$$

A három-tömegpontos rendszer F_b erőállandójának számítása mind a BEBO mind a BSBL eljárásban a /136/ kifejezés szerint történik, azonban a tripllett energiát az előbbi esetben a /35/ anti-Morse függvénnnyel, az utóbbi esetben pedig a /40/ tripllett energia függvénnnyel kell megadni. Ha a /136/ egyenletben az energiát kcal mól⁻¹ egységekben, a távolságok Å-ben adjuk meg, akkor egy 6.94725×10^{-3} szorzótényező bevezetésével az erőállandót a szokásos 10^{-11} erg rad⁻² egységekben nyerjük.

5.1.5. A rezgési frekvenciák számítása

Az $F_{AB}^{\dagger}$, $F_{BC}^{\dagger}$, $F_{AC}^{\dagger}$ nyújtási erőállandók és a F_b hajlítási erőállandó ismeretében a rezgési frekvenciák a Wilson-féle FG mátrix módszerrel [28] meghatározhatók. Lineáris három-tömegpontos rendszer esetében a megoldás algebrai alakban is megadható. A lineáris három-tömegpontos ABC rendszer a reakciókoordinátával kapcsolatos γ^* imaginárius frekvencia mellett három valós rezgéssel rendelkezik: egy szimmetrikus nyújtási rezgés γ_s^* , és egy kétszer degenerált hajlítási rezgés γ_b^* . A hullámszámok kifejezése

$$\omega^* = 1302 \left[\frac{1}{2} \left[c - \sqrt{c^2 - 4d} \right] \right]^{1/2} \quad /137/$$

$$\omega_b^* = 1302 \left\{ \frac{1}{2} \left[c + \sqrt{c^2 - 4d} \right] \right\}^{1/2} \quad /138/$$

$$\omega_b = 1302 F_b^{1/2} \left[\frac{1}{R_{AB}^{\ddagger 2} M_A} + \frac{1}{R_{BC}^{\ddagger 2} M_C} + \left(\frac{1}{R_{AB}^{\ddagger}} + \frac{1}{R_{BC}^{\ddagger}} \right)^2 \frac{1}{M_B} \right]^{1/2}, \quad /139/$$

ahol a rövidítés céljából alkalmazott jelölések

$$c = \frac{F_{AB}^{\ddagger}}{M_A} + \frac{F_{BC}^{\ddagger}}{M_C} + \frac{F_{AB}^{\ddagger} - 2F_{AC}^{\ddagger} + F_{BC}^{\ddagger}}{M_B} \quad \text{és}$$

$$d = F_{AB}^{\ddagger} F_{BC}^{\ddagger} - F_{AC}^{\ddagger 2} \frac{M_A + M_B + M_C}{M_A M_B M_C}, \quad /140/$$

és az A, B és C csoportok tömegeinek jelölései M_A , M_B illetve M_C .

I.5.2. Az öt-tömegpontos átmeneti komplex erőállandóinak és rezgési frekvenciáinak meghatározása

Az I.5.1. fejezetben leírt eljárással a háromtömegpontos

$$A \dots B \dots C \quad /141/$$

lineáris átmeneti komplex sajátosságai /nevezetesen az R_{AB} és R_{BC} kötéstávolságok, a $V^{\ddagger}$ energia, a $F_{AB}^{\ddagger}$, $F_{BC}^{\ddagger}$, $F_{AC}^{\ddagger}$ és $F_b^{\ddagger}$ erő-

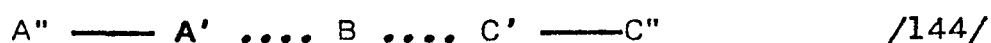
állandók és ω^* , $\omega_s^\ddagger$ és $\omega_b^\ddagger$ hullámszámok/ meghatározhatók. A BC reaktáns R_{BC}^0 kötéstávolsága ω_{BC}^c rezgési hullámszáma és F_{BC}^0 nyújtási erőállandója táblázatos összeállításokból hozzáférhető, illetve utóbbi a

$$F_{BC}^0 = 2 \beta_{BC}^2 V_{BC}^0 \times 6.94725 \times 10^{-3} \quad /142/$$

összefüggés alapján becsülhető. Ezekkel az adatokkal a sebességi együtthatók és az Arrhenius paraméterek számíthatók /1. I.6. fejezet/. Míg az egyszerű három-tömegpontos átmeneti komplex modell segítségével helyesen írhatók le az atom és kétatomos molekula közötti reakciók átmeneti állapotának sajátosságai, addig részletezettebb átmeneti komplex modelleket célszerű felvenni a többatomos csoportok részvételével végbemenő reakciók kinetikai sajátosságainak meghatározásában. A lineáris négy-tömegpontos



modelleket vezetjük be azoknak az $A+BC \rightarrow AB + C$ atom transzfer reakcióknak a tárgyalásában ahol C illetve A többatomos csoportokat jelölnek és a lineáris öt-tömegpontos



modelleket használjuk ha mind A mind C többatomos csoportokat jelölnek. Az egyszerű három-tömegpontos komplexhez képest

ezek a komplexek új belső szabadsági fokokkal rendelkeznek. Így pl. az öt-tömegpontos közelítésnél két új nyújtási $/A'' - A'$ és $C' - C/$, valamint két új kétszer degenerált hajlítási $/A'' - A' \dots B$ és $B \dots C' - C''/$ szabadsági fok jelenik meg, és természetesen a reaktánsok esetében is figyelembe kell venni az $A'' - A'$ és $C' - C$ nyújtási valamint a kétszer degenerált $B - C' - C''$ hajlítási rezgéseket. Az új nyújtási szabadsági fokokkal nem szükséges külön foglalkoznunk, mivel ezek hozzájárulása a komplex és a reaktánsok állapotösszegeihez közel megegyező /az atom lehasítási reakcióban közvetlenül nem érintett szabadsági fokok/ és így a sebességi együtthatók számításánál kiejthetők. Másként áll a helyzet a hajlítási szabadsági fokokkal /az atom lehasítási reakciókban közvetlenül érintett szabadsági fokok/, ezért eljárást kell kidolgozni az átmeneti komplex $\nu_{A''A'B}^{\ddagger}$, $\nu_{BC'C''}^{\ddagger}$ és a reaktáns $\nu_{BC'C''}^0$ frekvenciáinak /vagy a $\omega_{A''A'B}^{\ddagger}$, $\omega_{BC'C''}^{\ddagger}$ és $\omega_{BC'C''}^0$ rezgési hullámszámoknak/ illetve a megfelelő $F_{A''A'B}$, $F_{BC'C''}$ és $F_{BC'C''}^0$ erőállandóknak meghatározására. /Megjegyezzük, hogy Johnston közleményeiben és a BEBO módszer alkalmazásaival foglalkozó irodalomban nem található részletesen kidolgozott általánosan elfogadott eljárás a négy-, és öt-tömegpontos átmeneti komplex új szabadsági fokai rezgési frekvenciáinak

és erőállandóinak számítására. Az általunk végzett BEBO számításokban követett eljárást elsősorban Johnston munkája [9] és Clark és Dove közleménye [31] alapján alakítottuk ki. A BSBL számításokban az alább ismertetendő új eljárást követtük./

Vizsgáljuk meg a



/145/

lineáris három-tömegpontos rendszert, ahol a számokkal jelölt atomok illetve atomcsoportok egyeskötésekkel kapcsolódnak. A ν_{123}^0 hajlítási frekvenciát /illetve ω_{123}^0 hullámszámot/ ismertnek tételezzük fel /a megfelelő molekula megfelelő hajlítási frekvenciáinak átlagaként választjuk meg irodalmi adatok alapján/. A Wilson féle FG mátrix eljárás [28] szerint a F_{123}^0 erőállandó meghatározható, és lineáris három-tömegpontos rendszerre a megoldás explicit alakban is megadható:

$$F_{123}^0 = \omega_{123}^0{}^2 / 1302^2 \left[\frac{1}{R_{12}^0{}^2 M_1} + \frac{1}{R_{23}^0{}^2 M_3} + \left(\frac{1}{R_{12}^0} + \frac{1}{R_{23}^0} \right)^2 \frac{1}{M_2} \right],$$

/146/

ahol ω_{123}^0 a rezgés hullámszáma cm^{-1} -ben, R_{12}^0 és R_{13}^0 a megfelelő egyensúlyi kötéstávolságok $\text{\AA}$ -ben, M_1 , M_2 és M_3 pedig a tömegek g-mólban, és a hajlítási erőállandót a szokásos 10^{-11} erg rad^{-2} egységekben nyerjük.

A részleges /megnyult/ kötéseket tartalmazó

$$1 \text{ --- } 2 \text{ } 3 \quad /147/$$

és

$$1 \text{ ... } 2 \text{ } 3 \quad /148/$$

rendszerek ν_{123} frekvenciáinak és F_{123} erőállandóinak számítása csak bonyolult uton végezhető el. A számítások javasolt menete a következő:

1/ Kiindulunk az egyeskötésekkel rendelkező /145/ rendelkező ismert ν_{123}^0 hajlítási frekvencia értékéből;

2/ A /146/ egyenlet szerint számítjuk a megfelelő F_{123}^0 erőállandót;

3/ Ennek felhasználásával meghatározzuk a részleges /megnyult/ kötést tartalmazó /147/ komplex F_{123} hajlítási erőállandóját /ld. alább/; és végül

4/ a Wilson-féle FG mátrix módszerrel [28] nyerjük a ω_{123} frekvenciát:

$$\omega_{123} = 1302 F_{123}^{1/2} \left[\frac{1}{R_{12}^2 M_1} + \frac{1}{R_{23}^2 M_3} + \left(\frac{1}{R_{12}^0} + \frac{1}{R_{23}^0} \right)^2 \frac{1}{M_2} \right]^{1/2} \quad /149/$$

Az eljárás legkritikusabb része a részleges kötést tartalmazó /147/ rendszer F_{123} erőállandójának származtatása az egyensúlyi kötéstávolságokkal jellemzett /145/ rendszer F_{123}^0 erőállandójából.

A feladat megoldása a BEBO eljárásban általában a Johnston által javasolt [9] posztulátum alapján történik: a részleges kötést /kötéseket/ tartalmazó rendszer hajlítási erőállandója az F_{123}^0 erőállandó és részleges kötés /kötések/ kötésrendjének szorzataként adható meg. Ennek megfelelően a BEBO eljárásban az F_{123} hajlítási erőállandó a /147/ rendszereknél

$$F_{123} = F_{123}^0 n_{23} = F_{123}^0 \exp \left(- \frac{1}{0.26} x_{23} \right) \quad /150/$$

és a /148/ rendszereknél

$$F_{123} = F_{123}^0 n_{12} n_{23} = F_{123}^0 \exp \left(- \frac{1}{0.26} x_{12} \right) \exp \left(- \frac{1}{0.26} x_{23} \right) \quad /151/$$

összefüggésekkel számítható, ahol n_{12} és $x_{12} = R_{12} - R_{12}^0$ illetve n_{23} és $x_{23} = R_{23} - R_{23}^0$ az 1....2 illetve 2....3 részleges kötések kötésrendjei és redukált kötéstávolságai. Az átmeneti komplex $F_{A''A'B}$ és $F_{BC'C''}$ hajlítási erőállandóinak meghatározása a BEBO eljárásban a /150/ összefüggés szerint egyszerűen és gyorsan elvégezhető. Azonban ez az egyszerűség talán a módszer egyetlen erénye, mivel a Johnston-féle postulátum - jelenlegi ismereteink szerint - nem tekinthető többnek egy önkényes feltevésnél.

A részleges kötésekkel rendelkező rendszerek hajlítási erőállandóinak számítása a BSBL eljárásban F_b erőállandó meghatározásánál bevezetett és a H_3 rendszerre sikeresen alkalmazott feltevés alapján történik. A I.1.4. fejezetben leírt közelítést alkalmazva, a két részleges kötést tartalmazó /148/ rendszer F_{123} hajlítási erőállandója megadható az 1 és 3 vég-csoportok triplett taszítási energiájának R_{13} távolság szerinti első deriváltjával:

$$F_{123} = - \frac{R_{12} R_{23}}{R_{13}} \left(\frac{dV_T}{dR_{13}} \right)_{R_{12}, R_{13}}, \quad /152/$$

ahol a triplett energia a /40/ függvénnyel

$$V_t = \frac{1}{\alpha_{13}} V_{13}^0 \exp(-2\beta_{13} x_{13}) \left[1 + (\beta_{13} x_{13})^{2\alpha_{13}} \right] \quad /153/$$

alakban írható fel. A /153/ egyenletben V_{13}^0 és β_{13} az 1 — 3 kötés disszociációs potenciális energiája és Morse paramétere, $x_{13} = R_{13} - R_{13}^0$ a végcsoportok távolságának és az 1 — 3 kötés egyensúlyi kötéstávolságának különbsége, és α_{13} a /39/ egyenlettel definiált és /41/ szerint számítható triplett paraméter. A /153/ kifejezés R_{13} szerinti deriváltjának a /151/ egyenletbe történő helyettesítésével - figyelembe véve, hogy $2\beta_{13}^2 V_{13}^0 = F_{13}^0$, továbbá, hogy

$R_{13} = R_{12} + R_{23}$, $x_{12} = R_{12} - R_{12}^0$, $x_{23} = R_{23} - R_{23}^0$, és bevezetve a

$$\Delta R_{123}^0 = R_{12}^0 + R_{23}^0 - R_{13}^0 \quad /154/$$

jelölést — a /148/ rendszer F_{123} hajlítási erőállandója

$$F_{123} = F_{13}^0 \frac{R_{12} R_{23}}{R_{12} + R_{23}} \frac{1}{\alpha_{13} \beta_{13}} \exp \left[- 2 \beta_{13} (x_{12} + x_{23} + \Delta R_{123}^0) \right] \times$$

$$\times \left\{ 1 + \left[\beta_{13} / x_{12} + x_{23} + \Delta R_{123}^0 / \right]^{2\alpha_{13} - 1} \left[\beta_{13} / x_{12} + x_{23} + \Delta R_{123}^0 / - \alpha_{13} \right] \right\}$$

/155/

Az egyensúlyi R_{12}^0 és R_{23}^0 kötéstávolságokkal jellemzett /145/ rendszer F_{123}^0 erőállandójának kifejezése a /154/ egyenletből az $x_{12} = 0$ és $x_{23} = 0$ helyettesítésekkel nyerhető:

$$F_{123}^0 = F_{13}^0 \frac{R_{12}^0 R_{23}^0}{R_{12}^0 + R_{23}^0} \frac{1}{\alpha_{13} \beta_{13}} \exp \left[- 2 \beta_{13} \Delta R_{123}^0 \right] \times$$

$$\times \left\{ 1 + \left[\beta_{13} (\Delta R_{123}^0) \right]^{2\alpha_{13} - 1} \left[\beta_{13} / \Delta R_{123}^0 / - \alpha_{13} \right] \right\} \quad /156/$$

A /155/ és /156/ egyenletek elosztásával

$$\frac{F_{123}}{F_{123}^0} = \frac{R_{12} R_{23}}{R_{12} + R_{23}} \frac{R_{12}^0 + R_{23}^0}{R_{12}^0 R_{23}^0} \exp \left[- 2 \beta_{13} / x_{12} + x_{23} / \right] \times$$

$$x \frac{1 + [\beta_{13}/x_{12} + x_{23} + \Delta R_{123}^0]^{2\alpha_{13}-1} [\beta_{13}/x_{12} + x_{23} + \Delta R_{123}^0 / -\alpha_{13}]}{1 + [\beta_{13} / \Delta R_{123}^0]^{2\alpha_{13}-1} [\beta_{13} / \Delta R_{123}^0 / -\alpha_{13}]}$$

/157/

A /157/ egyenlet a két részleges kötéssel rendelkező /148/ rendszer hajlítási erőállandójának meghatározására használható az F_{123}^0 erőállandó ismeretében és megfelel a BEBO formulának. A négy-, és öt-tömegpontos átmeneti komplexek alapján történő számítások azonban az egy részleges kötéssel rendelkező /147/ típusú rendszerek hajlítási erőállandók/. A keresett kifejezés az általánosabb /157/ egyenletből a $R_{12} = R_{12}^0$ és $x_{12} = 0$ helyettesítésekkel nyerhető:

$$\frac{F_{123}}{F_{123}^0} = \frac{R_{23}}{R_{12}^0 + R_{23}} \frac{R_{12}^0 + R_{23}^0}{R_{23}^0} \frac{1 + \beta_{13}/x_{23} + \Delta R_{123}^0 /^{2\alpha_{13}-1} [\beta_{13}/x_{23} + R_{123}^0 - \alpha_1]}{1 + \beta_{13} / \Delta R_{123}^0 /^{2\alpha_{13}-1} [\beta_{13} / \Delta R_{123}^0 / - \alpha_{13}]}$$

$$\exp /- 2 \beta_{13} x_{23} /$$

/158/

A BSBL eljárásban a /158/ egyenlettel történik a négy-, és öt-tömegpontos átmeneti komplexek $F_{A''A'B}$ és $F_{BC'C''}$ erőállandóinak számítása, majd ezek segítségével a $\omega_{A''A'B}$ és

$\omega_{BC'C''}$ hullámszámok meghatározása.

A négy-, és öt-tömegpontos átmeneti komplexek $A''A'B_{BC'C''}$ hullámszámainak és a reaktánsok ${}^0_{BC'C''}$ hullámszámainak, valamint a megfelelő $F_{A''A'B'}$, $F_{BC'C''}$ erőállandók értékeinek meghatározása — a 5.2. fejezet első részében megadott számítási menet szerint — a /146/, /158/ és /149/ BSBL egyenletek alapján elvégezhető /értelemszerűen változtatva a fenti általános tárgyalásban alkalmazott jelöléseket/.

I.6. A sebességi együttható és Arrhenius paraméterek

A reakciósebességi elméletek - kevés kivételtől eltekintve - a sebességi együttható kifejezését

$$k = B/T \exp [-V^\ddagger/RT] \quad /159/$$

alakban írják fel, ahol V az aktiválás potenciális energiája és B/T egy hőmérsékletfüggő preexponenciális tényező. Ezzel szemben a kinetikai méréseredményeket általában az ún. Arrhenius-féle alakban,

$$k = A \exp [-E_A/RT], \quad /160/$$

szokásos megadni, ahol A és E_A az Arrhenius paraméterek, amelyeket szűk hőmérséklettartományban a hőmérséklettől független értékeként kezelnek. Az Arrhenius paraméterek kapcsos-

lata a /159/ elméleti alakban szereplő mennyiségekkel

$$E_A = V^\ddagger + \Theta_B RT \quad /161/$$

és

$$A = B/T \exp \Theta_B, \quad /162/$$

ahol Θ_B az Arrhenius paraméterek hőmérsékletfüggésének leírására bevezetett hőmérsékleti korrekciós függvény:

$$\Theta_B = d \ln B/T / d \ln T \quad /163/$$

A sebességi együttható elméleti meghatározása a kvantummechanika tárgykörébe tartozó feladat, azonban a számítások elvégzése során felmerülő nehézségek miatt k numerikus értékeinek meghatározását célszerű visszavezetni a sebességi együttható klasszikus mechanikai számítására egy B_r kvantumkorrekciós függvény bevezetésével:

$$k_{\text{kvantum}} = B_r k_{\text{klasszikus}} \quad /164/$$

A sebességi együttható általános klasszikus mechanikai kifejezése több olyan függvényt tartalmaz amelyeket - jelenlegi ismereteink szintjén - nem tudunk kellő pontossággal megadni. Ezért a gyakorlati alkalmazások céljaira alkalmas sebességi együttható kifejezés származtatása feltevések és egyszerűsítések bevezetését igényli. Kellően megválasztva az egyszerűsítő feltevéseket - úgy hogy a hibák ellentétes irányúak legyenek és többé-kevésbé lerontsák egymást - ki-

fejleszthető olyan szélsőségesen leegyszerűsített klasszikus mechanikai elmélet, amely a vele szembe támasztható elvi kifogások ellenére alkalmas lehet a reakciósebességek megbízható számítására a kémiai átalakulások meghatározott körében, meghatározott kísérleti feltételek mellett. A sebességi együttható kifejezése a következő numerikus számításokra alkalmas egyszerű alakban írható fel:

$$k = \frac{kT}{h} \frac{\Omega_{\ddagger 3N-1}}{\Omega_A \Omega_{BC}} \exp \left[-V^{\ddagger} / RT \right], \quad /165/$$

ahol Ω_A és Ω_{BC} illetve $\Omega_{\ddagger}$ a reaktánsok illetve az átmeneti komplex állapotösszegét jelöli /a komplex állapotösszegének $3N-1$ felső indexe arra utal, hogy a szimbólum a reagáló rendszer $3N$ szabadsági foka közül csak $3N-1$ hozzájárulását tartalmazza/, k és h a Boltzman és a Planck állandó. A /165/ egyenlet megegyezik az átmeneti állapot elmélet k kifejezésével, ami nem meglepő mivel a /165/ egyenlet származtatásánál alkalmazott feltevések megfelelői az átmeneti állapot elméletben is megtalálhatók.

A sebességi együttható számítása a /165/ egyenlet szerint a komplex és a reaktánsok állapotösszegeinek meghatározását igényli. Johnston és munkatársai megadták [32] az állapotösszegek olyan új kifejezéseit, amelyekben a molekulák lokális sajátságaitól /atomok, kötések sajátságaitól/ függő



tagok szerepelnek. Ezekkel a kifejezésekkel az állapot-összegek hányadosának számításánál a megegyező atomcsoportok hozzájárulásai a számlálóból és nevezőből elhagyhatók és csak a kémiai reakcióban közvetlenül érintett atomok és kötések hozzájárulásait kell figyelembe venni. Így a /165/ kifejezés preexponenciális tényezőjének meghatározása jelentősen leegyszerűsödik. Ω -ákat az átmeneti elmélet alapján Johnston és Rapp alapján fejtettük ki [32, 33]. A k kifejezésben szereplő kvantumkorrekció

$$\Gamma = \frac{u \exp[-u/2]}{1 - \exp[-u]} = \frac{u/2}{\sin h[u/2]} \quad /166/$$

alakban adható meg, ahol u a rezgési frekvenciával

$$u = h\nu / kT \quad /167/$$

szerint kifejezhető. A $\Gamma \rightarrow 1$ ha $u \rightarrow 0$, míg $\Gamma = u \exp[-u/2]$ ha u nagy.

A Γ^* kvantumkorrekció vagy alagutkorrekció kellő pontosságú számítása jelenleg nem megoldott.

Az alagút korrekció számítását - egydimenziós csonkított parabolagátat feltételezve - Bell szerint [34]

$$\Gamma^* = \frac{|u^*|/2}{\sin[|u^*|/2]} \quad /168/$$

alakú

Az egyszerű Bell-féle alagutkorrekció kielégítő eredményeket ad ha u^* értéke kicsiny. Ha azonban a

$$|u^*| \leq \pi, \quad \alpha_i = 2\pi V_i^\ddagger / h \nu_i^\ddagger > 2 \quad \text{és} \quad \alpha_j = 2\pi V_j^\ddagger / h \nu_j^\ddagger > 2 \quad /169/$$

feltételek /ahol V_i és V_j az oda-, és visszairányú reakció aktiválási potenciális energiáit jelölik/ nem teljesülnek a /168/ egyenlet túlértékeli az alagutkorrekció jelentőségét. Az alagutkorrekció hőmérsékleti deriváltja - a Bell-féle /168/ korrekciós formula használata esetén -

$$\Theta^* = d \ln \Gamma^* / d \ln T = -1 + [|u^*| / 2] \cot [|u^*| / 2] \quad /170/$$

míg a hőmérsékleti derivált valós rezgésekre

$$\Theta = d \ln \Gamma / d \ln T = -1 + [|u| / 2] \cot h [u / 2] \quad /171/$$

Az elektron állapotösszegek B_e hányadosa és a B_2 reakcióútdegeneráltság közvetlenül megadható.

Az átmeneti komplexekre és a reaktánsokra felvett egyszerű molekula-modellek bevezetésével az $A + BC \rightarrow AB + C$ atomabsztrakciós reakciókat négy típusba soroljuk /1. [46]-ban/

Az 1. típusba tartoznak az atom és kétatomos molekula közötti reakciók /azaz ahol A=atom és BC=kétatomos molekula/. E reakciók lineáris három-tömegpontos rendszerekként kezelhetők:



A sebességi együttható kifejezése

$$k = B_e B_z B_J \nu^* / 2 \pi k T^{3/2} \left(\frac{F_{BC}^0}{F_{AB}^+ F_{BC}^+ - F_{AC}^{+2}} \right)^{1/2} \times$$

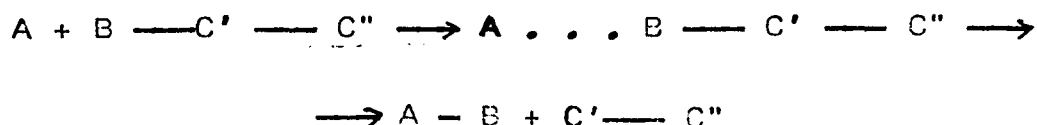
$$\times \frac{1}{F_b^+} \frac{\Gamma_s^+ \Gamma_b^{+2}}{\Gamma_{BC}^0} \exp [-V / RT], \quad /172/$$

ahol Γ_s^+ az A ... B ... C komplex szimmetrikus nyújtási rezgésének kvantumkorrekciója, F_b és Γ_b^+ a komplex hajlítási erőállandója illetve kvantumkorrekciója, míg egyéb jelölések megegyeznek az előzőekben használtakkal.

Az Arrhenius paraméterek hőmérsékleti korrekciós függvénye:

$$\Theta_B = \Theta^* + \Theta_s^+ + 2 \Theta_b - \Theta_{BC}^0 + 3/2 \quad /173/$$

A 2. típusba soroljuk azokat a reakciókat, amelyekben az A atom és a B-C többatomos molekula. A rezgési amplitúdók és kvantumkorrekciók felírásánál e reakciókat négy-tömegpontos lineáris rendszerekként kezeljük:



Az átmeneti komplex a reakciókoordinátának tekintett imaginárius frekvencia mellett a háromtömegpontos rendszernél is szereplő 3 új rezgési /egy nyújtási- és egy degenerált hajlítási-/ szabadsági fokkal rendelkezik. Figyelembe kell venni továbbá a reaktáns B-C nyújtási és kétszer degenerált B-C'-C'' hajlítási frekvenciájának megváltozását. Ennek megfelelően a sebességi együttható kifejezése:

$$k = B_e B_b B_J \nu^* / 2 \pi kT)^{3/2} \left(\frac{F_{BC}^0}{F_{AB}^\ddagger F_{BC}^\ddagger - F_{AC}^\ddagger{}^2} \right)^{1/2} \times$$

$$\times \frac{1}{F_b^\ddagger} \frac{F_{BC'C''}^0}{F_{BC'C''}^\ddagger} \frac{\Gamma_s^* \Gamma_b^\ddagger}{\Gamma_{BC}^0} \frac{\Gamma_{BC'C''}^\ddagger{}^2}{\Gamma_{BC'C''}^{02}} \exp [-V / RT], \quad /174/$$

ahol $F_{BC'C''}^\ddagger$ és $\Gamma_{BC'C''}^\ddagger$ illetve $F_{BC'C''}^0$ és $\Gamma_{BC'C''}^0$ a

B-C'-C'' hajlítási erőállandója és kvantumkorrekciója az átmeneti komplexben illetve a reaktánsban.

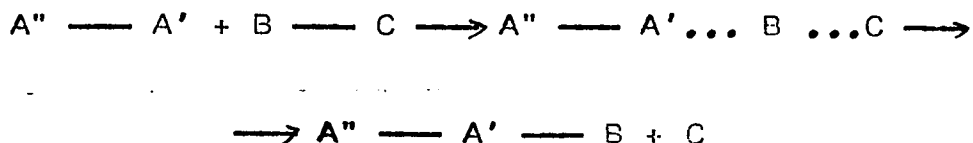
Az Arrhenius paraméterek hőmérsékleti korrekciós függvénye:

$$\Theta_B = \Theta^* + \Theta_s^\ddagger + 2 \Theta_b^\ddagger + 2 \Theta_{BC'C''}^\ddagger - [\Theta_{BC}^0 + 2 \Theta_{BC'C''}^0] +$$

$$+ 3/2 \quad /175/$$

A 3. típusba soroljuk azokat a reakciókat, amelyekben az A két- vagy többatomos gyök és a B-C kétatomos molekula.

A rezgési amplitudók és kvantumkorrekciók meghatározásánál e reakciókat négy-tömegpontos lineáris rendszerekként kezeljük:



Az átmeneti komplex a három-tömegpontos rendszernél /1. típus/ megismert rezgések mellett két új rezgési szabadsági fokkal /a kétszer degenerált $A'' \text{ --- } A' \dots B$ hajlítás/ rendelkezik. A sebességi együttható kifejezése:

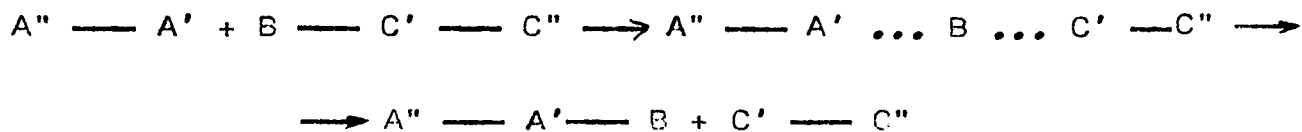
$$k = B_e B_\delta B_\gamma \nu^{\ddagger} / 2\pi kT^{5/2} \left(\frac{F_{BC}^0}{F_{AB}^{\ddagger} F_{BC}^{\ddagger} - F_{AC}^{\ddagger 2}} \right)^{1/2} \frac{1}{F_b^{\ddagger}} \frac{1}{F_{A''A'B}^{\ddagger}} \times \\ \times \frac{\Gamma_s^{\ddagger} \Gamma_b^{\ddagger 2}}{\Gamma_{BC}^0} \Gamma_{A''A'B}^{\ddagger 2} \exp [-V / RT], \quad /176/$$

ahol $F_{A''A'B}^{\ddagger}$ és $\Gamma_{A''A'B}^{\ddagger}$ a $A'' \text{ --- } A' \dots B$ erőállandója és kvantumkorrekciója.

Az Arrhenius paraméterek hőmérsékleti korrekciós függvénye:

$$\Theta = \Theta^* + \Theta_s^{\ddagger} + 2 \Theta_b^{\ddagger} + 2 \Theta_{A''A'B}^{\ddagger} - \Theta_{BC}^0 + 5/2 \quad /177/$$

A 4. típusba soroljuk azokat a reakciókat, amelyekben az A két-, vagy többatomos gyök és a B-C többatomos molekula. A rezgési amplitudók és a kvantumkorrekciók meghatározásánál e reakciókat öt-tömegpontos lineáris rendszerekként kezeljük:



A sebességi együttható felírásánál az előző tipushoz képest figyelembe kell még venni a reaktáns B-C'-C'' hajlítási frekvenciájának megváltozását. Ennek megfelelően a sebességi együttható kifejezése:

$$k = B_e B_\omega B_J \nu^* / (2\pi kT)^{5/2} \left(\frac{F_{BC}^0}{F_{AB}^\ddagger F_{BC}^\ddagger F_{AC}^\ddagger} \right)^{1/2} \frac{1}{F_b^\ddagger} \frac{1}{F_{A''A'B}^\ddagger} \times \\ \times \frac{\Gamma_{BC}^* \Gamma_s^\ddagger \Gamma_b^{\ddagger 2}}{\Gamma_{BC}^0} \Gamma_{A''A'B}^{\ddagger 2} \frac{\Gamma_{BC'C''}^{\ddagger 2}}{\Gamma_{BC'C''}^0} \exp [-V / RT] \quad /178/$$

Az Arrhenius paraméterek hőmérsékleti korrekciós függvénye:

$$\Theta = \Theta^* + \Theta_s^\ddagger + 2 \Theta_b^\ddagger + 2 \Theta_{A''A'B}^\ddagger + 2 \Theta_{BC'C''}^\ddagger - [\Theta_{BC}^0 + 2 \Theta_{BC'C''}^0] + \\ + 5/2 \quad /179/$$

Az atom lehasítási reakciók sebességi együtthatóinak számítása a /172/, /174/, /176/ illetve /178/ kifejezések szerint az aktiválási potenciális energia mellett az átmeneti komplex és reaktánsok rezgési frekvenciáinak és erőállandóinak ismeretét feltételezi. Az aktiválási potenciális energiák a

I.4.3. fejezetben leírt potenciálprofil számítási eljárásokkal meghatározhatók, a három-tömegpontos rendszerek $F_{AB}^\ddagger$, $F_{BC}^\ddagger$, $F_{AC}^\ddagger$ és $F_b^\ddagger$ erőállandói, illetve ν^* , $\nu_s^\ddagger$ és $\nu_b^\ddagger$ frekvenciái az I.5.1. fejezetben ismerttetett módszerrel, míg az öt-tömegpontos komplexek $F_{A''A'B}^\ddagger$ és $F_{BC'C}^\ddagger$ hajlítási erőállandói valamint $\omega_{A''A'B}^\ddagger$ és $\omega_{BC'C}^\ddagger$ frekvenciái a I.5.2. fejezetben megadott módszerrel nyerhetők. A reaktánsok frekvenciái táblázatos összeállításokból hozzáférhetők, illetve analóg kötések frekvenciái alapján becsülhetők.

A sebességi együttható kifejezésekben szereplő B_J tényező - amely a komplex és reaktáns molekulákat felépítő atomok geometriai viszonyainak /kötéstávolságok, kötésszöget/ függvénye - a molekulaszervezetek részletes elemzését igényli. Ez a feladat nem végezhető el a rezgési amplitudók és kvantumkorrekciók tárgyalásánál bevezetett egyszerű reakciómodellek alapján. A B_J függvények megállapítása az atom lehasítási reakciók négy alaptípusán belül további altípusok megkülönböztetését és pontosabb reakciómodellek felvételét teszi szükségessé, amelyek a reakciócentrum és környezetének szerkezetét helyesen tükrözik. Ennek érdekében a 3. és 4. reakciótipuson belül - támadó A gyök szerkezetének és a komplex reakciócentruma kötésorientációjának figyelembevételével - 5-5 altípust illetve reakciómodell-t különböztetünk meg. A vizsgálatokból kitűnik, hogy B_J három eltérő típusu tag szor-

zata. Ezek a következők: egy számfaktor amelyet B_J' -vel fogunk jelölni, a komplex és a reaktáns molekula kötéstávolságainak $R_{AB}^{\ddagger 2} R_{BC}^{\ddagger 2} / R_{BC}^{o2}$ viszonya, és a kötésszögek ϕ vagy ψ és a kötésekkel meghatározott síkok által bezárt szögek ψ függvénye:

$$B_J = B_J' \frac{R_{AB}^{\ddagger 2} R_{BC}^{\ddagger 2}}{R_{BC}^{o2}} f / \sin \phi, \sin \psi / \quad /180/$$

Az $f / \sin \phi, \sin \psi /$ függvény értéke közel áll 1-hez; az eltérés csak két reakciómodell esetén haladja meg a 10 %-ot. Ezért a kötésszögektől függő tényezőt egyszerűség kedvéért 1-nek vesszük vagyis első közelítésben feltételezzük, hogy

$$B_J \approx B_J' \frac{R_{AB}^{\ddagger 2} R_{BC}^{\ddagger 2}}{R_{BC}^{o2}} \quad /181/$$

A B_J' számfaktorok értéke egyszerűen megadható az alábbi összeállítás szerint /1. a 4. táblázatot/.

4. táblázat: A B_J' számfaktorok értéke

Reakció	B_J'
atom + kétatomos molekula	1
atom + többatomos molekula	1
kétatomos gyök + kétatomos molekula	1/2
többatomos gyök + kétatomos molekula	1/4 π
kétatomos gyök + többatomos molekula	1/4 π
többatomos gyök + többatomos molekula	1/8 π^2

I.6.1. A sebességi együttható és Arrhenius paraméterek félempirikus számítási módszereinek korlátai

A 6.1. fejezetben megadott sebességi együttható és Arrhenius paraméter kifejezések ugyanugy mint az átmeneti állapot elmélet általánosan alkalmazott formulái, az ún. "kis rezgések elméletén" alapulnak és tartalmazzák azt a feltételezést, hogy a potenciális energia Taylor sorba fejtésénél a négyzetesnél magasabb rendű tagok elhanyagolhatók /1. az 5. fejezetet/. Az elmélet nyilvánvalóan helytelen eredményekhez vezet akkor ha a kis rezgések elméletének alkalmazhatósága és a magasabb rendű tagok elhanyagolása nem megengedhető. Ez a helyzet áll fenn abban az esetben amikor [9]

1/ a felhasadó kötés zéruspont-energiája nagyobb mint az aktiválás potenciális energiája;

2/ a rezgési amplitudók nagyok és különösen ha a hajlítási erőállandó értéke lényegesen 10^{-12} erg rad⁻² alatt van.

Könnyen belátható, hogy a reakció sebességét nem határozhatja meg a potenciálgát magassága és a sebességet nem befolyásolhatja a potenciális energia második deriváltja a nyeregpontnál azokban az esetekben amikor a reaktáns zéruspont-energiája nagyobb mint a potenciálgát. Ilyen esetekben a sebességet az ütközések dinamikája és kvantummechanikai

tényezők határozzák meg. Tehát az elmélet alkalmazhatóságának egyik feltétele

$$V > ZPE_{B-C} \quad /182/$$

Johnston és munkatársai kimutatták [23], hogy az elmélet alkalmazhatóságának másik feltétele

$$F_b^\ddagger > kT \quad /182/$$

Azokban az esetekben amikor a /181/, vagy /182/ feltétel nem teljesül, a sebességi együtthatók és Arrhenius paraméterek nem számíthatók a 6.1. fejezetben megadott formulák szerint. Ilyen esetekben a sebességi együtthatót az ütközési elmélet szerint számíthatjuk.

7. A BSBL eljárás továbbfejlesztésének lehetőségei

A BSBL eljárást hidrogénatom lehasítási reakciók sebességi együtthatói, Arrhenius paraméterei és az átmeneti komplex sajátságok számítása céljából fejlesztettük ki. Azonban néhány tájékoztató jellegű vizsgálatból kitűnt, hogy a módszer továbbfejleszthető és alkalmazási köre lényegesen kiterjeszthető. Ebben a fejezetben - a részletes tárgyalás igénye nélkül - röviden felvázoljuk azokat az új területeket, amelyeken a BSBL eljárás, kellő továbbfejlesztéssel

alkalmazásra kerülhet.

Mindenekelőtt megemlítendő az egyéb atomtranszfer reakciók kinetikai sajátosságainak számítása. A BSBL eljárás módosítás nélkül alkalmazhatónak látszik hidrogénatomtól eltérő egyéb egy vegyértékű atomok lehasítási reakcióinak tárgyalására. Néhány halogénatom-transzfer reakcióra végzett számítás eredménye - amit a II.2. fejezetben és a 9. táblázatban mutatunk be - azt igazolja, hogy az eljárás alkalmas a kísérleti hibahatárokon belül ezen reakciók kinetikai sajátosságainak meghatározására. Több vegyértékű atomok /mint pl. O és N atomok/ lehasítási reakcióinak tárgyalása céljából nyilvánvalóan az eredeti eljárás továbbfejlesztése válik szükségessé. Ezekben a reakciókban ugyanis a felhasadó kötés kettős vagy hármas kötés és a kialakuló új kötés is többszörös kötés. Az elmondottak szükségessé teszik a /17/ reakciót összefüggés módosítását és valószínűleg a /51/ alapegyenlet kiegészítését illetve módosítását.

A szabad gyökök diszproporcionálódási reakciói, - un. "head-to-tail" átmeneti állapotot feltételezve - sajátos hidrogénatom lehasítási reakciókként foghatók fel, ahol BC a reaktánsban a C-H kötésfelhasadás mellett, vele egyidejűleg végbemegy egy C=C kettős kötés kialakulása. Az átmeneti állapot a



/184/

modellel írható le. A BSBL eljárás, megfelelő módosításokkal alkalmassá tehető diszproporcionálódási reakciók aktiválási potenciális energiáinak /és esetleg sebességi együtthatóinak/ számítására.

A BSBL eljárás /51/ alapegyenlet korrekciós tagokkal kiegészítve alkalmassá tehető gerjesztett molekulák hidrogénatom lehasítási reakciói aktiválási potenciális energiáinak számítására.

Végezetül meg kell említeni a BSBL eljárás talán legjelentősebb továbbfejlesztését. Az eredeti eljárás potenciálprofilok számítására alkalmas. A III. fejezetben részletesen leírunk egy egyszerű potenciálfelület számítási módszert, amely a BSBL eljáráson alapszik, és felhasználható hidrogénatom lehasítási reakciók potenciálfelületeinek gyors meghatározására.

II. SEBESSÉGI EGYÜTTTHATÓK, ARRHENIUS PARAMÉTEREK ÉS ÁTME- NETI KOMPLEX SAJÁTSÁGOK MEGHATÁROZÁSA

Bármely empirikus és félempirikus eljárás alátámasztása, teljesítőképességének ellenőrzése és végső fokon indoklása is csak a számításoknak a kísérleti eredményekkel történő összevetésével adható meg. Ezért elvégeztük az értékezésben tárgyalt BSBL, BEBO és MOD eljárásokkal nagyszámu hidrogénatom lehasítási reakció kinetikai sajátosságának számítását [26, 36], és az eredményeket ebben a fejezetben mutatjuk be. A vizsgálatok összesen 150 különféle típusu hidrogénatom lehasítási reakcióval foglalkoztak és kiterjedtek gyakorlatilag mindazokra a reakciókra, amelyekre megbízható kísérleti adatok állnak rendelkezésre.

A fejezetben bemutatott számításokban felhasznált kötéstávolság, kötéserősség, frekvencia stb. táblázatokból vettük, de néhány esetben a keresett sajátosságokat analóg molekulák ismert sajátosságai alapján becsültük. A nemesgáz "molekula" sajátosságok újabb szóródási kísérletek eredményein alapuló értékeit a 2. táblázatban már megadtuk, az un. régi értékeket Johnston könyvéből [9] vettük.

II. 1. A H-H-H komplex sajátosságainak számítása

A hidrogénatom lehasítási reakciók között különleges helyet foglal el a $H+H_2 \rightarrow H_2+H$ reakció egyrészt mivel ez a legegyszerűbb $A+BC \rightarrow AB+C$ típusu atom lehasítási folyamat, másrészt mivel az elmúlt évtizedekben végzett kiterjedt elméleti kutatások eredményeként az aktiválás potenciális

energiája és azt átmeneti állapot sajátosságai kielégítő pontossággal ismertek. Ez indokolja, hogy a különféle módszerekkel végzett számítások eredményeit részletesen összevessük. Az 5. táblázatban a H_3 komplex sajátosságainak "ab initio" kvantummechanikai, félempirikus kvantummechanikai, valamint a BSBL, BEBO és MOD módszerekkel nyert eredményeit mutatjuk be. Az "ab initio" eredmények csoportjában "L" Liu [12], "SSMK" Shavitt és munkatársai [13], "CB" Conroy és Bruner [37], míg "BS" Boys és Shavitt [38] elméleti munkáira utal. A második csoportban "PK" Porter és Karplus [5], "PP" Pedersen és Porter [39], "CH" Cashion és Herschbach [40], "S" Salomon [41], és "DIM" az Ellison és munkatársai által végzett diatomics-in-molecules [42] félempirikus kvantummechanikai számítások eredményeit jelöli.

A különféle "ab initio" módszerekkel nyert átmeneti komplex sajátosságok kielégítően egyeznek. A táblázatban hivatkozott munkák közül Liunak a CI módszerrel végzett vizsgálatai [12] szolgáltatották a legjobb H_3 felületet /és egyben a ma rendelkezésünkre álló legmegbízhatóbb potenciál-felületet/, amely teljesen megfelel a kémiai kinetikában támasztható pontossági igényeknek.

5. táblázat: A H-H-H átmeneti komplex különféle módszerekkel számított sajátságainak összevetése. /Jelmagyarázatot l. a szövegben./

		$R_{AB}^{\ddagger}=R_{BC}^{\ddagger}$	$V^{\ddagger}$	$F_{AB}^{\ddagger}=F_{BC}^{\ddagger}$	$F_{AC}^{\ddagger}$	$10^{11}F_b^{\ddagger}$	ω^*	$\omega_s^{\ddagger}$	$\omega_b^{\ddagger}$
L	L	0.930	9.8	1.020	1.471		1514i	2055	
SSMK		0.933	11.0	1.444	0.969	0.082	1554i	2023	979
CB		0.931	7.7	1.246	1.246	0.088		2055	1016
BS		0.942	14.8	0.94	1.31	0.090	1361i	1945	952
PK		0.900	9.1	1.899	0.934	0.082	2191i	2215	1015
PP		0.932	7.4	1.892	0.950	0.127	2189i	2195	1219
CH		0.963	8.9	0.76	1.97	0.067	2464i	2144	823
S		0.899	8.6	1.212	1.314	0.081	720i	2069	1012
DIM		0.939	13.0	0.712	1.841	0.070	2396i	2080	899
BSBL		0.921	9.9	1.094	1.493	0.074	1426i	2094	944
BEBO		0.922	6.6	1.455	1.808	0.045	1338i	2352	734
BEBO*		0.922	10.6	1.300	1.963	0.045	1837i	2352	734
MOD		0.928	5.3						

A H_3 komplexnek a BSBL módszerrel meghatározott energiája, kötéstávolságai, erőállandói és frekvenciái igen jól egyeznek a Liu-féle felület nyeregponájának sajátságaiával. Az egyezés feltétlenül jobb a kvantummechanikai számítások valószínű hibáinál, és ezért az egyezés mértékét részben véletlennek kell tekinteni.

A különféle félempirikus kvantummechanikai módszerekkel nyert eredmények nagyobb eltéréseket mutatnak. A legjobbnak tartott PK és PP felületek nyeregpont sajátosságai /különösen az erőállandók és a frekvenciák/ mind a Liu-féle mind pedig a BSBL eljárással számított adatoktól eltérnek.

A BEBO módszer teljesítőképességét vizsgálva megállapítható, hogy a kétatomos nemesgáz "molekula" sajátosságok régi értékeinek felhasználásával /BEBO* eljárás/ elfogadható eredmények nyerhetők a H_3 átmeneti komplex jellemzőire, bár az egyezés a legjobb "ab initio" számításokkal lényegesen szerényebb mint a BSBL eljárás esetén. Az újabb - Lee és munkatársai által végzett korszerű szóródási kísérletekből származtatott - nemesgáz intermolekuláris potenciálok és atomtávolságok alapján számított /BEBO eljárás/ átmeneti komplex sajátosságok azonban ellentmondásban vannak mind a legjobb kvantummechanikai mind pedig a BSBL eredményekkel. Az ellentmondást nem oldják fel a BEBO módszernek azok a módosításai sem, amelyeket a MOD eljárás kifejlesztésénél bevezettünk /l. a táblázat utolsó sorát/. Mivel az újabb és fejlettebb kísérleti módszerrel nyert nemesgáz "molekula" sajátosságok feltétlenül megbízhatóbbak a régieknél, ez a megállapítás indokolja a BEBO eljárásban alkalmazott alapfeltevések felülvizsgálatát /l. I./

II.2. A BSBL, BEBO és MOD eljárással számított Arrhenius paraméterek összevetése a kísérleti adatokkal

Ebben a fejezetben atom lehasítási reakciók félempirikus módszerrel /BSBL, BEBO*, BEBO és MOD számított Arrhenius paraméterét mutatjuk be és vetjük össze a legjobbnak tarott kísérleti adatokkal. A tárgyalat - néhány halogénatom-transzfer reakciótól eltekintve - hidrogénatom lehasítási reakciók és a táblázatok megközelítőleg tartalmazzák mindazokat a reakciókat, amelyekre megbízható kinetikai paramétereket a szakirodalomban 1972-ig közöltek. Mind a kísérleti mind a számított kinetikai paraméterek a hőmérséklet függvényei. A táblázatokban természetesen csak egyetlen hőmérsékletnél végzett számítások eredményeit mutathattuk be. A hőmérsékletek megválasztása úgy történt, hogy az megközelítse az adott reakciócsoport kísérleti vizsgálatának középhőmérsékletét.

Az Arrhenius paraméterek számítása az I. fejezetben leírt módszerekkel történt. Mint az I.6.1. fejezetben kifejtettük, a fejezetben megadott kifejezések csak a /182/ és /183/ feltételek teljesülése esetén alkalmazhatók. Ellenkező esetben a megfelelő ütközési elméleti kifejezéseket alkalmaztuk, és ezt a körülményt az alábbi táblázatokban c betűjelzéssel tüntettük fel.

A táblázatokban a számított Arrhenius paramétereknek általában két értéke található. A reakcióval azonos sorban az alagutkorrekció nélkül nyert adatokat, míg a második sorokban az alagutkorrekció alkalmazásával számított értékeket tüntettük fel. Az alagutkorrekciót a /168/ Bell-féle közelítés szerint határoztuk meg. Azokban az esetekben amikor a /169/ feltételek nem teljesültek alagutkorrekció alkalmazásával számított Arrhenius paramétereket a táblázatokban nem tüntettünk fel.

A számítási eredmények helyességének elbírálásánál a kísérleti eredményekkel való egyezés szolgált alapul. Ennek megítéléséhez ismernünk kell a kísérleti eredmények bizonytalanságát. A legtöbb hidrogénatom lehasítási reakció esetében az aktiválási energia nem ismeretesebb pontosabban $1.5 \text{ kcal mol}^{-1}$ -nél, a preexponenciális faktor pedig 0.6 egységnél. A számított és kísérleti eredmények határozott eltéréséről általában csak akkor beszéltünk ha az E_A eltérése nagyobb 2 kcal mol^{-1} -nél, a $\log A$ eltérése pedig meghaladja a 0.78 egységet. Ennek megfelelően az alábbiakban azt vizsgáltuk, hogy egy-egy reakciócsoporton belül egy adott módszerrel számított Arrhenius paraméterek hány százaléka esik az alábbi kategóriákba:

a kategória:	$\Delta E_A \leq 1.5$	$\Delta \lg A \leq 0.60$
b kategória:	$1.5 < \Delta E_A \leq 2.0$	$0.60 < \Delta \lg A \leq 0.78$
c kategória:	$2.0 < \Delta E_A \leq 2.5$	$0.78 < \Delta \lg A \leq 1.00$
d kategória:	$2.5 < \Delta E_A$	$1.00 < \Delta \lg A$

A hidrogénatom reakciói:

A táblázatban bemutatjuk a hidrogénatom 23 legfontosabb hidrogénatom lehasítási reakciójának számított és kísérleti Arrhenius paraméterét.

A BSBL módszerrel számított Arrhenius paraméterek általában igen jól egyeznek a kísérleti adatokkal. A kísérleti hibahatárokat meghaladó eltérés csak kivételesen fordul elő. Ilyen pl. a $H + C_2H_4$ reakció, ahol a számított Arrhenius paraméterek lényegesen magasabbak a kísérletiekénél. A megadott kísérleti értékek nem látszanak reálisaknak, valószínűleg mind E_A mind $\log A$ hibás. A BSBL módszerrel számított értékek és kísérleti adatok eltérését vizsgálva a következő megállapítások tehetők. E_A : a kategória 82 %, b kategória 9 %, c kategória 4 %, d kategória 4 %; $\log A$: a kategória 77 %, b kategória 12 %, c kategória 5 %, d kategória 5 %.

A BEBC* módszerrel számított Arrhenius paraméterek egyezése a kísérleti adatokkal általában kielégítő és csak kissé gyengébb mint a BSBL módszer esetén. A BEBC* módszer szerényebb teljesítőképessége elsősorban a $\log A$ értékek meghatározásában tűnik ki.

Jelentős eltérések a $H + C_2H_4$ reakció tárgyalásánál tapasztalhatók /1. fent/, ahol a számított aktiválási energia kétszerese a kísérleti értékeknek. A számított és kísérleti eredményeket összevetve a következő megállapítások tehetők.

6. táblázat: A hidrogénatom reakcióinak kísérleti és számított /750K/ Arrhenius paraméterei

Reakció	Kísérleti		BSBL		BEBO*		BEBO	
	E _A	lgA	E _A	lgA	E _A	lgA	E _A	lgA
H + H-H	8.0	11.05	9.74 8.67	11.03 10.86	10.51	11.19	6.43 5.51	11.19 11.05
H + H-CH ₃	11.60	10.80	10.47 9.52	11.21 11.06	12.65	11.45	7.54 6.68	11.45 11.32
H + H-C ₂ H ₅	9.1	10.89	7.93 6.63	11.38 11.18	8.78 7.05	11.63 11.35	4.59 4.04	11.61 11.52
H + H-CH/CH ₃ /2	7.8	10.73	6.84 5.70	10.93 10.75	6.86 5.63	11.16 10.97	3.82c	11.13c
H + H-C/CH ₃ /3	7.25	11.12	5.36 5.27	10.62 10.44	6.13 5.07	10.84 10.68	3.49c	10.83c
H + H-CH ₂ C/CH ₃ /3	9.2		8.63 7.33	11.68 11.47	9.94	11.92	5.35 4.63	11.90 11.79
H + H-cC ₃ H ₅	9.3		9.63 8.47	11.41 11.23	10.78 9.10	11.69 11.41	5.91 5.11	11.65 11.53
H + H-cC ₄ H ₇	7.7		7.58 6.31	11.52 11.32	8.21 6.59	11.77 11.51	4.73c	11.73c
H + H-cC ₆ H ₁₁	7.2		7.23 6.00	11.68 11.49	7.75 6.26	11.93 11.69	4.49c	11.91c
H + H-CH:CH ₂	7.2	9.93	11.36 11.04	11.25 11.20	15.63 14.08	11.51 11.26	10.80 10.25	11.53 11.45
H + H-CH ₂ CH:CH ₂	5.0	10.7	4.99 4.29	11.18 11.08	4.64 4.12	11.38 11.30	2.43c	11.31c



Reakció	Kísérleti		BSBL		BEBO*		BEBO	
	E _A	lgA	E _A	lgA	E _A	lgA	E _A	lgA
H + H-CH ₂ OH	7.1	10.12	7.17 5.96	11.09 10.90	7.52 6.06	11.32 11.09	4.34c	11.31c
H + H-OCH ₃			7.93 7.12	10.66 10.53	6.20 5.19	10.98 10.82	3.57c	10.77c
H + H-CHO	3.49	10.46	4.83 4.20	11.01 10.91	5.18 4.56	11.19 11.09	2.76c	11.18c
H + H-CH ₂ /CO/CH ₃	8.39	10.66	7.98 6.68	11.39 11.18	8.66	11.64	7.09 6.39	11.67 11.56
H + H-CF ₃	11.2	9.51	9.95 9.29	10.61 10.51	13.73	10.84	8.62 7.87	10.84 10.72
H + H-F	35.0	10.0	37.66 37.39	10.79 10.75	36.53 36.45	11.08 11.07	33.38c	10.75c
H + H-Cl	5.2	10.4	7.43 6.86	10.53 10.45	6.78 6.04	10.74 10.62	3.87c	10.91c
H + H-Br	2.2	10.79	3.74c	10.96c	3.27c	10.96c	2.09c	10.97c
H + H-I	0.7	10.70	2.10c	11.04c	1.97c	11.04c	1.50c	11.04c
H + H-NH ₂	13.7	10.61	13.06 12.55	11.17 11.09	13.57 12.64	11.46 11.32	9.39 9.18	11.56 11.53
H + H-OH	20.10	10.92	20.67 20.25	11.12 11.06	19.40 19.12	11.50 11.46	16.93 16.90	12.32 12.32
D + H-H	7.73	10.70	8.97 8.05	10.94 10.80	9.70	11.11	5.67 4.82	11.11 10.98

E_A : a kategória 79 %, b kategória 19 %, c kategória 0 %, d kategória 10 %; log A: a kategória 47 %, b kategória 24 %, c kategória 12 %, d kategória 18 %.

A BEBO módszerrel nyert log A értékek hasonlóak a BEBO* módszerrel számítottakhoz, míg az E_A értékek rendre alacsonyabbak 3-5 kcal mól^{-1} -gyel a BEBO* aktiválási energiáknál. Ennek következtében a BEBO módszerrel nyert aktiválási energiák általában erősen hibásak, kivéve azokat a reakciókat, amelyekre a BEBO* eljárás túl magas értékeket szolgáltat. E_A : a kategória 24 %, b kategória 9 %, c kategória 5 %, d kategória 62 %; log A: a kategória 39 %, b kategória 5 %, d kategória 28 %.

Az I.4.3. fejezetben mondottak szerint a MOD eljárás nem alkalmazható atomok reakciói esetén, ezért számítási eredményeket a 6. táblázatban nem közöltünk. Megjegyezzük azonban, hogy az elvégzett számítások eredményei szerint a H-atom reakciók MOD eljárással számított $V^\ddagger$ értékei hasonlóak a BEBO módszerrel meghatározott aktiválási energiákhoz.

A halogénatomok reakciói:

A 7. táblázatban bemutatjuk a halogénatomok 28 hidrogénatom lehasítási reakciójának számított és kísérleti Arrhenius paraméterét.

A legmegbízhatóbb kinetikai adatok a halogénatomok és H_2 közötti reakciókra állnak rendelkezésre. A BSBL módszerrel számított eredmények egyezése a kísérleti adatokkal jobb mint a valószínű kísérleti hiba.

A $Cl + HCl$ reakció aktiválási energiája kielégítő pontossággal csak a BSBL eljárással számítható. A reakciócsoportról általában a következő megállapítások tehetők. E_A : a kategória 61 %, b kategória 25 %, c kategória 7 %, d kategória 7 %; $\log A$: a kategória 56 %, b kategória 18 %, c kategória 22 %, d kategória 4 %.

A BEBO* módszerrel számított preexponenciális tényezők egyezése a kísérleti eredményekkel általában jó, míg az aktiválási energiák esetében a kép ellentmondásos. A halogénatomok és H_2 közötti reakciók számított E_A értékei jól egyeznek a kísérleti adatokkal. Ezzel szemben a F és Cl atomok szénhidrogénekkel lejátszódó reakcióinak számított aktiválási energiáinak eltérése a kísérleti adatoktól egyes esetekben jelentősen meghaladja a valószínű kísérleti hibákat. A $F + H_2$, $F + CH_4$, $F + C_2H_6$ sorban a számított E_A értékek változásának iránya ellentétes a várható és kísérletileg talált menettel. A $Cl + HCl$ reakció BEBO* módszerrel számított aktiválási energiája irreális. Az említett problémák a /42/ egyenleten alapuló valamennyi módszerrel /tehát a BEBO* mellett a BEBO és MOD eljárásnál is/ felmerülnek és a BEBO típusú eljárások alapvető feltevéseinek

Reakció	Kísérleti		BSBL		BEBO*		BEBO	
	E _A	lgA	E _A	lgA	E _A	lgA	E _A	lgA
F + H-H	2.47	10.69	3.60c	10.44c	2.38c	10.44c	0.76c	10.44c
F + H-CH ₃	1.85	10.60	2.34c	10.57c	4.39 4.27	10.03 9.99	2.66c	10.57c
F + H-C ₂ H ₅	0.48	10.0	0.86c	10.68c	6.05 5.96	10.06 10.03	4.45c	10.68c
Cl + H-H	5.25	10.68	6.51	10.49	5.75	10.63	5.55c	10.60c
Cl + H-CH ₃	3.85	10.42	3.18 3.06	10.01 9.97	8.53	10.30	4.78 4.56	10.29 10.22
Cl + H-C ₂ H ₅	1.04	10.95	3.27c	11.06c	5.38	10.41	1.12	10.39
Cl + H-CH/CH ₃ / ₂	0.66	10.87	2.37c	10.23c	3.85	9.80	4.00c	10.23
Cl + H-C/CH ₃ / ₃	0.02	10.24	1.79c	9.91c	3.88 3.30	9.34 9.14	2.80 2.79	9.24 9.24
Cl + H-CH ₂ DI	3.3	10.5	2.19 2.13	9.57 9.56	6.02	10.14	2.05 1.85	10.03 9.97
Cl + H-CHCl ₂	3.0	10.43	3.81c	10.17c	3.72	9.97	3.44c	10.17c
Cl + H-CCl ₃	3.35	9.84	1.90c	9.85c	3.23	9.53	3.65c	9.85c
Cl + H-Cl	6.57		4.86 4.74	9.78 9.75	0.65c	10.02c	0.47c	10.02c
Br + H-H	19.7	11.43	19.38	10.73	19.00 18.66	11.00 10.89	18.04 17.92	11.24 11.20
Br + H-CH ₃	18.58	10.99	17.10 17.05	10.42 10.40	20.14 20.05	10.65 10.62	18.09 18.07	11.09 11.08
Br + H-C ₂ H ₅	13.2	11.05	11.49 11.45	10.36 10.35	14.94 14.87	10.63 10.60	12.88 12.87	11.04 11.03
Br + H-CH/CH ₃ / ₂	10.15	10.71	7.66 7.66	9.76 9.75	11.78 11.69	10.04 10.01	6.67 9.66	10.41 10.40

Reakció	Kísérleti		BSBL		BSEB*		BEBO	
	E _A	lgA	E _A	lgA	E _A	lgA	E _A	lgA
Br + H-C/CH ₃ / ₃	7.51	10.30	5.94	9.39	10.23	9.58	8.16	9.90
			5.92	9.29	10.12	9.54	8.15	9.89
Br + N-CH ₂ Br	16.31	11.0	14.71	10.09	18.49	10.30	16.56	10.74
			14.70	10.08	18.46	10.29	16.56	10.74
Br + H-CBr ₃	10.8	10.00	7.97	9.58	14.53	9.68	12.53	10.08
			7.96	9.58	14.50	9.67	12.52	10.08
I + H-H	33.5	11.20	34.19	11.03	34.15	11.45	35.98c	10.73c
			33.76	10.88	34.03	11.41		
I + H-CH ₃	34.1	11.70	32.22	10.89	33.80	11.41	32.76	11.98
			32.20	10.89	33.78	11.40	32.75	11.98
I + H-C ₂ H ₅	26.4	11.10	26.46	10.85	28.87	11.31	27.69	11.84
			26.45	10.85	28.85	11.31	27.68	11.84
I + H-CH/CH ₃ / ₂	23.8	11.0	22.89	10.23	24.77	10.86	23.65	11.42
			22.88	10.22	24.76	10.85	23.65	11.42
I + H-C/CH ₃ / ₂	22.6	11.3	21.26	9.75	22.69	10.47	21.66	11.07
			21.25	9.74	22.68	10.47	21.65	11.07
I + H-CH ₂ CH:CH ₂	18.04	10.25	16.77	10.30	17.24	11.14	16.35	11.89
			16.75	10.29	17.23	11.14	16.35	11.89
I + H-C ₆ H ₅	41.8	11.82	38.00	11.31	40.52	11.55	39.53	12.08
			38.00	11.21	40.52	11.55	39.52	12.08
I + H-C/O/CH ₃	15.7	10.3	15.01	10.01	17.21	10.42	15.96	10.99
			15.00	10.00	17.19	10.42	15.95	10.99
I + H-CH ₂ I	31.2	11.40	31.30	10.53	32.86	11.13	31.95	11.72
			31.29	10.53	32.85	11.13	31.95	11.73

elégtelenségét tükrözik. E_A : a kategória 41 %, b kategória 13 %, c kategória 7 %, d kategória 38 %; $\log A$: a kategória 68 %, b kategória 14 %, c kategória 11 %, d kategória 7 %.

A BEBO módszerrel számított preexponenciális tényezők hasonlóak a BEBO^{*} eredményekhez, míg az E_A értékek rendre alacsonyabbak. Az aktiválási energiák alacsonyabb értékeinek következményeként javul az egyezés a kísérleti eredményekkel azoknál a reakcióknál, amelyekre a BEBO^{*} eljárás túl magas eredményeket adott /l. pl. a halogén+szénhidrogén reakciókat/, míg a fennmaradó reakcióknál a BEBO E_A értékek túl alacsonyak. E_A : a kategória 61 %, b kategória 14 %, c kategória 7 %, d kategória 18 %, $\log A$: a kategória 70 %, b kategória 15 %, c kategória 7,5 %, d kategória 7,5 %.

A metilgyök reakciói:

A metilgyök 26 reakciójának számított és kísérleti Arrhenius paraméterét a 8. táblázatban mutatjuk be.

A BSBL módszerrel számított Arrhenius paraméterek jól egyeznek a kísérleti eredményekkel. A módszerrel megbízhatóan számíthatók olyan reakciók aktiválási energiái is, amelyeknél más eljárások irreális eredményeket adnak /l. pl. a $\text{CH}_3 + \text{C}_2\text{H}_4$, $\text{CH}_3 + \text{C}_6\text{H}_6$, $\text{CH}_3 + \text{CF}_3\text{H}$, $\text{CH}_3 + \text{HCl}$ és $\text{CH}_3 + \text{HBr}$ reakciókat/. A számított és kísérleti adatok el-

térését vizsgálva a következő eloszlás állapítható meg.

E_A : a kategória 64 %, b kategória 12 %, c kategória 16 %, d kategória 8 %; log A: a kategória 63 %, b kategória 17 %, c kategória 17 %, d kategória 4 %.

A BEBO* módszerrel számított preexponenciális tényezők a legtöbb esetben négyes faktoron belül egyeznek a kísérleti eredményekkel, míg az aktiválási energiáknál több esetben a hibahatárokat jelentősen meghaladó eltérések tapasztalhatók. Különösen nagyok az eltérések a kettőskötésű szénatomról történő hidrogénatom lehasításoknál /kb. 10 kcal mól⁻¹/ és a $\text{CH}_3 + \text{CF}_3\text{H}$ illetve a $\text{CH}_3 +$ hidrogénhalogénid reakcióknál /5-8 kcal mól⁻¹/. E_A : a kategória 46 %, b kategória 15 %, c kategória 12 %, d kategória 27 %; log A: a kategória 73 %, b kategória 0 %, c kategória 11 %, d kategória 16 %.

A BEBO módszerrel nyert log A értékek hasonlóak a BEBO* eredményekhez. A BEBO aktiválási energiák irreálisak; a 4-5 kcal mól⁻¹ eltérés tipikus. E_A : a kategória 18,5 %, b kategória 3,5 %, c kategória 0 %, d kategória 78 %; log A: a kategória 61,5 %, b kategória 15,5 %, c kategória 4 %, d kategória 19 %.

A MOD eljárással nyert $V^\ddagger$ értékek általában közel fekszenek a BEBO* eljárással számított aktiválási energiákhoz. A BEBO* módszerhez hasonlóan a MOD eljárással is túl magas értékek adódnak a $\text{CH}_3 + \text{C}_2\text{H}_4$, $\text{CH}_3 + \text{C}_6\text{H}_6$, $\text{CH}_3 + \text{CF}_3\text{H}$, $\text{CH}_3 + \text{HCl}$ és $\text{CH}_3 + \text{HBr}$ reakcióknál. Ez az eltérés a két mód-

Reakció	Kísérleti		BSBL		BEBO*		BEBO		MOD
	E _A	lgA	E _A	lgA	E _A	lgA	E _A	lgA	V
H ₃ C + H-H	12.2	9.52	12.04	9.30	14.17	9.52	9.06	9.52	10.67
H ₃ C + H-CH ₃	14.3	8.5	13.87	8.48	15.13	8.77	8.93	8.77	15.40
H ₃ C + H-C ₂ H ₅	11.5	8.90	11.14	8.60	11.91	8.94	6.33 5.88	8.86 8.77	12.01
H ₃ C + H-CH/CH ₃ / ₂	11.6	8.85	10.48	8.08	10.88	8.45	6.24 6.12	8.34 8.32	11.47
H ₃ C + H-C/CH ₃ / ₃	9.5	7.3	9.20 8.18	7.72 7.50	9.49 8.30	8.10 7.84	5.40 5.33	8.04 8.02	9.96
H ₃ C + H-CH ₂ C/CH ₃ / ₃	12.01	9.33	12.88	8.54	13.13	9.23	7.25 6.40	9.19 9.01	13.89
H ₃ C + H-cC ₃ H ₅	12.9	9.18	13.97	8.64	14.66	8.96	8.67	8.96	14.14
H ₃ C + H-cC ₄ H ₇	10.1	9.18	10.89	8.73	11.71	9.08	6.37 6.10	8.96 8.91	11.77
H ₃ C + H-cC ₆ H ₁₁	9.5	9.47	10.85	8.86	11.55	9.22	6.41 6.21	9.08 9.04	12.31
H ₃ C + H-CH:CH ₂	10.0	8.3	11.11 10.88	8.27 8.23	20.84	8.77	14.77 13.57	8.75 8.49	22.28
H ₃ C + H-CH ₂ CH:CH ₂	7.2	7.3	5.83 5.71	8.22 8.20	7.03 6.71	8.61 8.54	4.01c	9.66c	5.43
H ₃ C + H-C ₆ H ₅	9.3	7.8	12.47 12.31	8.40 8.38	20.54	8.96	14.54 13.74	8.92 8.75	20.79
H ₃ C + H-CH ₂ OH	10.4	8.38	10.30	8.27	10.98	8.61	5.90 5.69	8.51 8.47	11.15
H ₃ C + H-OCH ₃	9.0	7.46	8.32 7.31	7.78 7.56	9.40	8.21	3.69 3.11	8.17 8.05	3.65

Reakció	Kisérleti		BSBL		BEBO*		BEBO		MCD V
	E _A	lgA	E _A	lgA	E _A	lgA	E _A	lgA	
H ₃ C + H-CH ₂ OCH ₃	10.0	8.62	9.38 8.28	8.54 8.30	9.90	8.90	5.36 5.26	8.30 8.78	10.00
H ₃ C + H-CHO	6.2	8.06	4.96 4.87	8.26 8.24	5.55 5.29	8.51 8.46	2.56c	9.52c	2.79
H ₃ C + H-COCH ₃	6.8	8.50	4.70 4.64	7.97 7.96	6.61 6.38	8.20 8.15	3.31c	9.19c	4.36
H ₃ C + H-CH ₂ C/O/CH ₃	9.64	8.50	11.55	8.60	12.14	8.94	6.57 6.08	8.86 8.76	12.29
H ₃ C + H-C/O/OCH ₃	9.89	8.23	7.43 7.12	7.63 7.57	14.22	8.11	8.91 8.56	8.00 7.93	16.71
H ₃ C + H-CF ₃	10.4	7.0	12.13 10.90	7.80 7.53	17.94	8.07	11.77	8.06	18.58
H ₃ C + H-Cl	4.51	9.1	6.32 6.25	8.43 8.42	11.97 10.88	8.87 8.64	8.12 7.98	8.82 8.79	9.30
H ₃ C + H-Br	2.9	8.95	2.70c	9.69c	7.90 7.85	9.11 9.10	3.93c	9.74c	5.78
H ₃ C + H-I	2.3	9.5	1.85c	8.74c	3.40c	8.74c	2.26c	9.74c	2.66
H ₃ C + H-NH ₂	10.0	7.9	13.56 12.84	8.31 8.16	15.72	8.72	10.29 10.07	8.65 8.61	10.56
H ₃ C + H-OH	22.56	10.10	20.51 20.26	8.02 7.97	21.41 21.00	8.43 8.34	18.19 18.17	8.81 8.81	16.02
H ₃ C + H-SH	3.6	9.1	5.73 5.63	8.22 8.20	5.22 5.14	8.61 8.60	2.17c	9.59c	-

szerben közös alapegyenlet elégtelenségét tükrözi. $V^\ddagger$: a kategória 38 %, b kategória 17 %, c kategória 4 %, c kategória 41 %.

Tanulmányoztuk még a OH-RO- és OOH-gyökök reakcióit.

A 9. táblázat második részében bemutatjuk néhány halogénatom lehasítási reakció számított és kísérleti Arrhenius paraméterét. A BSBL módszerrel számított értékek kielégítően egyeznek a kísérleti adatokkal; az eltérés megfelel a kísérleti eredmények várható hibájának. Ez az egyezés azt mutatja, hogy a BSBL módszer alkalmazhatósága nem korlátozódik a hidrogénatom lehasítási reakciókra. Az összes többi módszer alkalmazhatatlannak tűnik a vizsgált reakcióknál. Az esetek többségében a számított potenciális energiák a reakcióút mentén mindenütt negatívak /a kiindulási állapot energiájához képest/ és V az RC függvényében nem mutat maximumot.

A 6-9 táblázatokban bemutatott számítási eredmények értékeléséből kitűnik, hogy a BSBL módszer lényegesen jobb eredményeket ad valamennyi megvizsgált reakciócsoport esetében mint a BEBO alapegyenleten /a /42/ egyenleten/ alapuló egyéb eljárások. A tanulmányozott 137 reakcióra végzett BSBL számítások eredményének értékelésével megállapítható, hogy a reakciók 85 %-ánál az eltérés kisebb mint a kísérleti adatok bizonytalansága:

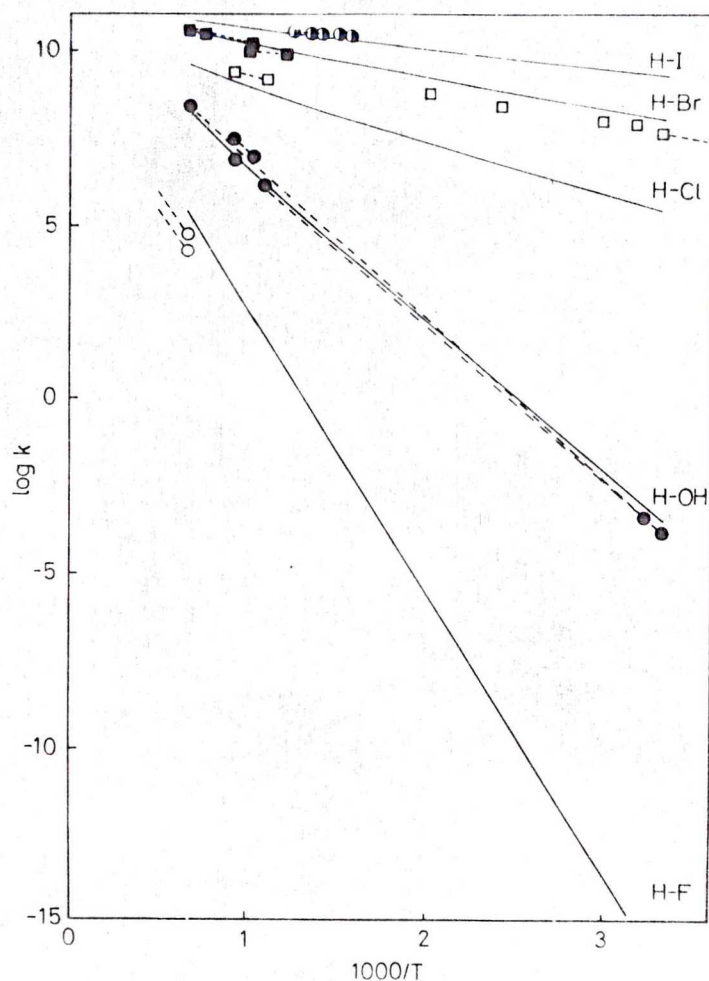
9. táblázat: H-atomok halogénatom lehasítási reakcióinak
kísérleti és számított /550 K/ Arrhenius
paraméterei

Reakció	Kísérleti		BSBL		BEBO*		BEBO	
	E _A	lgA	E _A	lgA	E _A	lgA	E _A	lgA
<u>Halogénatom transzfer</u>								
H + F-H	nagy		12.03 11.22	10.68 10.51	6.96 6.37	10.89 10.77		
H + F-F	2.4	11.08	0.67c	11.29c	0.56c	11.29c		$V^\ddagger < 0$
H + Cl-Cl	1.8	11.57	1.38c	11.56c	0.55c	11.56c		$V^\ddagger < 0$
H + Br-Br	3.7	11.97	1.10c	11.67c	$V^\ddagger < 0$			$V^\ddagger < 0$
H + I-I	0.0	11.6	0.96c	11.94c	$V^\ddagger < 0$			$V^\ddagger < 0$
I + I-CH ₃	20.5	11.4	21.81c	10.38c	$V^\ddagger < 0$			$V^\ddagger < 0$

	$\Delta E_A \leq 1.5$	70.5 %	$\Delta \log A \leq 0.60$	62.5 %
1.5	$< \Delta E_A \leq 2.0$	14.5 %	$0.60 < \Delta \log A \leq 0.78$	23 %
2.0	$< \Delta E_A \leq 2.5$	6.5 %	$0.78 < \Delta \log A \leq 1.00$	9 %
2.5	$< \Delta E_A$	8,5 %	$1.00 < \Delta \log A$	5,5 %

II.3. A sebességi együttható és Arrhenius paraméterek hőmérsékletfüggése

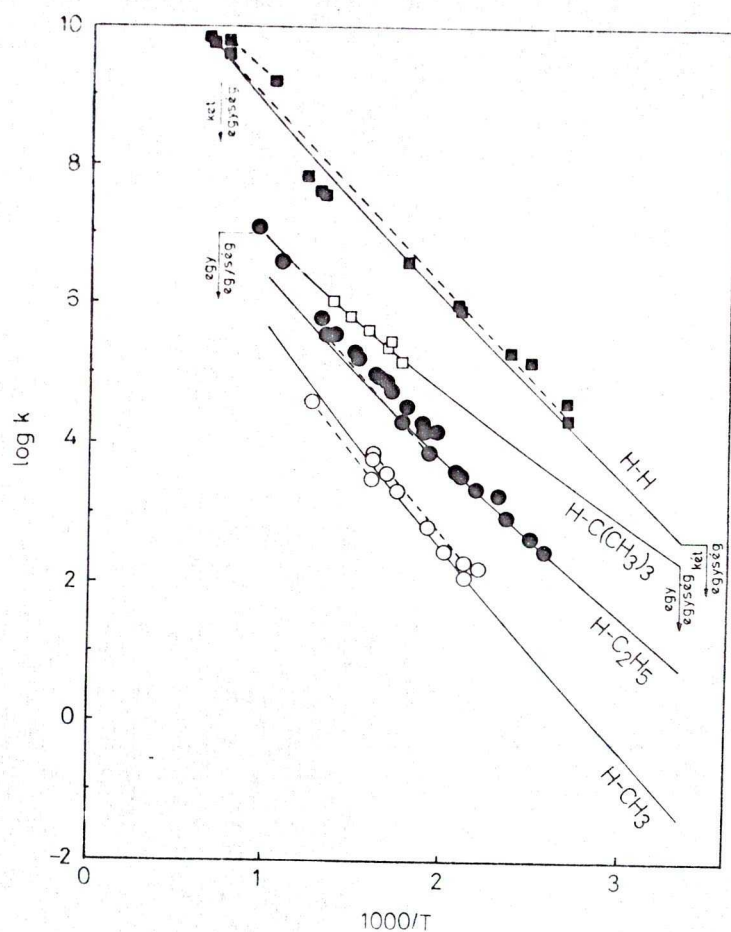
A kinetikai számítási eljárás mélyrehatóbb ellenőrzése végezhető el akkor ha az Arrhenius paraméterek ellenőrzése helyett a számított sebességi együtthatókat vetjük össze a kísérleti adatokkal meghatározott /lehetőleg minél szélesebb/ hőmérséklettartományban. A 9-11. ábrákon néhány fontosabb hidrogénatom lehasítási reakció BSBL módszerrel számított Arrhenius görbéjét mutatjuk be. A számítási eredmények mellett feltüntettük a szakirodalomban található kísérleti adatokat. Általában egyes pontokat adtunk; néhány esetben azonban - amikor az eredeti közlemények csak Arrhenius paramétereket tartalmaztak - a kísérleti eredményeket az átfogott hőmérséklettartományra kiterjedő szaggatott egyenes vonallal jelöltük. Az ábrák jobb áttekinthetősége érdekében néhány reakció számított és kísérleti $\log k$ értékeit egy vagy két egységgel /a nagyobb ordináta értékek felé/ eltolva ábrázoltuk.



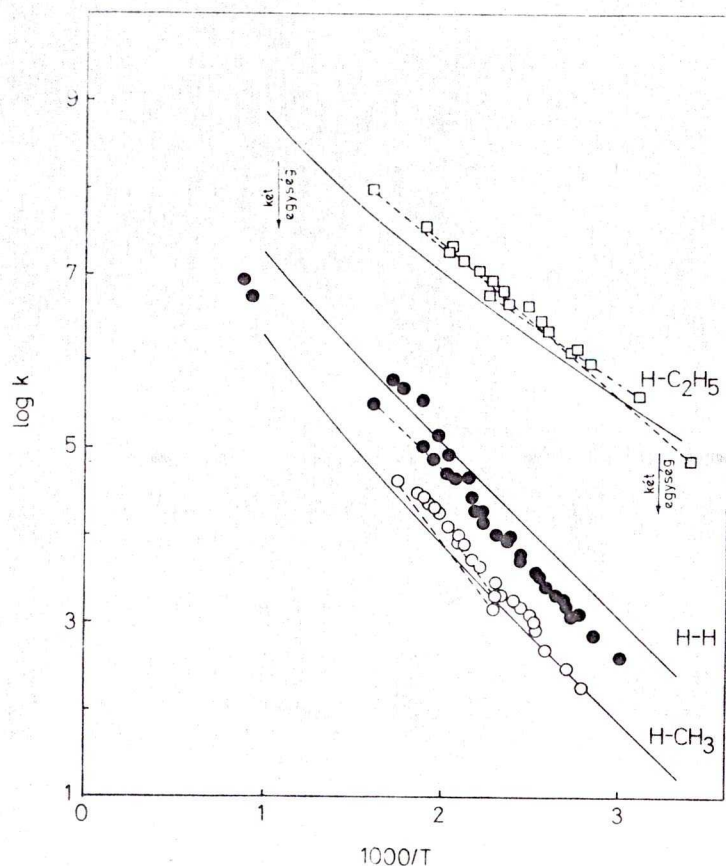
9. ábra: A hidrogénatom reakciói hidrogén-halogenidekkel és vízzel, —, számított; $\circ$, $\text{H} + \text{H} - \text{F}$ kísérleti; $\square$, $\text{H} + \text{H} - \text{Cl}$ kísérleti; $\blacksquare$, $\text{H} + \text{H} - \text{Br}$ kísérleti; $\circ$, $\text{H} + \text{H} - \text{I}$ kísérleti; $\bullet$, $\text{H} + \text{H} - \text{OH}$ kísérleti.

Az atomok reakciói közül a 9. ábrán a hidrogénatomok és hidrogén-halogenidek Arrhenius ábrázolásait tüntettük fel. A számított görbék illeszkedése a kísérleti pontokhoz általá-

ban igen jó, a teljes hőmérséklettartományban az eltérés nem haladja meg a kísérleti adatok szórását. Nagyobb eltérés csak két esetben, a $\text{H} + \text{H} - \text{Cl}$ és a $\text{I} + \text{H} - \text{C}/\text{CH}_3/3$ reakcióknál észlelhető. A rokon reakcióknál talált jó egyezés alapján indokoltnak tűnik e két reakció kísérleti adatainak hibás voltát felvetni.



10. ábra: A metilgyök reakciói H_2 és szénhidrogénekkel. —, számított; ■, $\text{H}_3\text{C} + \text{H} - \text{H}$ kísérleti; ○, $\text{H}_3\text{C} + \text{H} - \text{CH}_3$ kísérleti; ●, $\text{H}_3\text{C} + \text{H} - \text{C}_2\text{H}_5$ kísérleti; □, $\text{H}_3\text{C} + \text{H} - \text{C}/\text{CH}_3/3$ kísérleti.



11. ábra: A trifluor-metilgyök reakciói H_2 és szénhidrogé-
nekkal. —, számított; $\bullet$, $F_3C + H - H$ kísérleti;
 $\circ$, $F_3C + H-CH_3$ kísérleti; $\square$, $F_3 + H-C_2H_5$
kísérleti.

A többatomos szabad gyökök reakciói közül a 10. ábrán a metilgyök és H_2 illetve a szénhidrogének között végbemenő reakciók adatait, míg a 11. ábrán a trifluor-metilgyök és H_2 illetve szénhidrogének részvételével végbemenő folyamatok adatait mutatjuk be. Arrhenius ábrázolásban. Ezek a reakciók képezik a hidrogénatom lehasítási folyamatok legtöbbet vizsgált és kinetikai szempontból valószínűleg legjobban felde-

ritott csoportját. Fel lehet tételezni, hogy a kísérleti vizsgálatok alapján a sebességi együttható értéke 300-1000 K hőmérséklettartományban, két-, hármás faktor pontossággal megadható. A BSBL módszerrel számított k értékek a hibahatárokon belül egyeznek a kísérleti adatokkal a vizsgált szőles hőmérséklettartományban.

A 10. és 11. ábrákból kitűnik, hogy a BSBL módszer illesztő paraméter bevezetése nélkül kb. kettes faktor pontossággal reprodukálni képes a legalaposabban tanulmányozott hidrogénatom lehasítási reakciók sebességi együtthatóinak abszolút értékeit. Emellett a módszer helyesen írja le a sebességi együtthatók hőmérsékletfüggését. Néhány reakció kinetikai adatai elég pontosan ismertek ma már ahhoz, hogy kísérletileg igazoltank tekinthessük az Arrhenius típusu hőmérsékletfüggéstől való eltéréseket. Ezek közé tartoznak a 10. ábrán bemutatott $\text{H}_3\text{C} + \text{H} - \text{H}$ és $\text{H}_3\text{C} + \text{H} - \text{C}_2\text{H}_5$ reakciók. A kísérleti tapasztalatokkal összhangban, a BSBL módszer alapján a sebességi együttható hőmérsékletfüggésére nem-Arrhenius típusu összefüggés adódik. A módszer elemzésével felderíthetők az Arrhenius egyenlettől való eltéréseknek, az ábrázolások görbültségének okai.

II. 4. A reakciósebességet meghatározó alapvető tényezők;
a reakciósebesség és szerkezet kapcsolata

II.4.1. Az átmeneti komplex sajátságok; az Arrhenius paraméterek értékét és hőmérsékletfüggőségét meghatározó tényezők

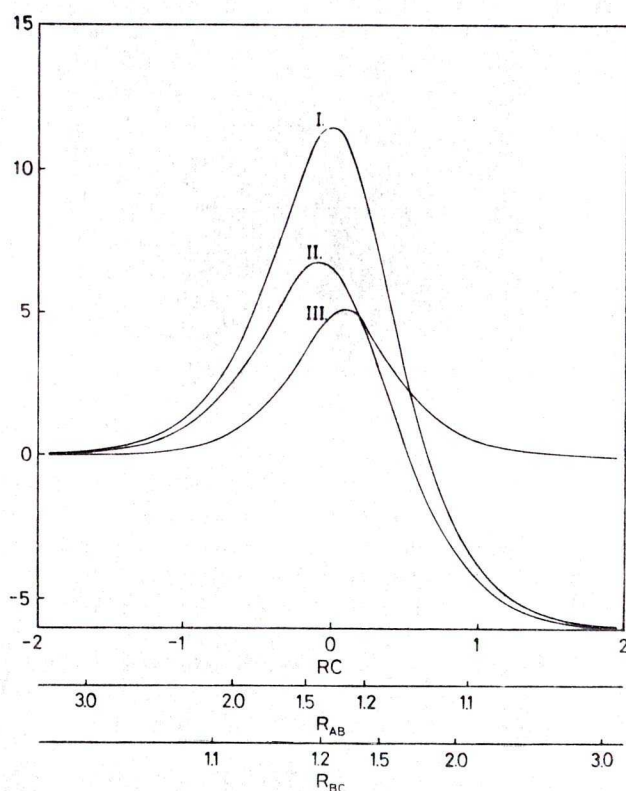
A BSDL eljárás nemcsak az Arrhenius paraméterek és sebességi együtthatók numerikus értékeinek meghatározására alkalmas, hanem részletes adatokat szolgáltat a nyeregpont helyzetére, a potenciálgát magasságára, alakjára és vastagságára, az átmeneti komplex kötéseire, erőállandóira és rezgési frekvenciáira. Ezek segítségével tanulmányozható és értékelhető a reakciókinetika néhány alapvető jelentőségű kérdése, úgymint az Arrhenius paraméterek értékeit meghatározó tényezők, a kinetikai paraméterek hőmérsékletfüggése, a reakciókészség és molekulaszervezet kapcsolata stb.

Természetesen a számított átmeneti komplex sajátságok alapján levont következtetések helyessége a számítási eredmények megbízhatóságának függvénye. Az átmeneti komplex sajátságok ellenőrzésének lehetőségei korlátozottak. Megbízható eredményeket tulajdonképpen csak a $H + H_2$ reakcióra végzett "ab initio" kvantummechanikai számítások szolgáltattak. Egyéb esetekben csak közvetett ellenőrzésre van lehetőség; a BSDL módszerrel számított átmeneti komplex sajátságok felhasználásával meghatározott Arrhenius paraméterek és sebességi együtthatók vethetők össze a kísérleti eredményekkel.

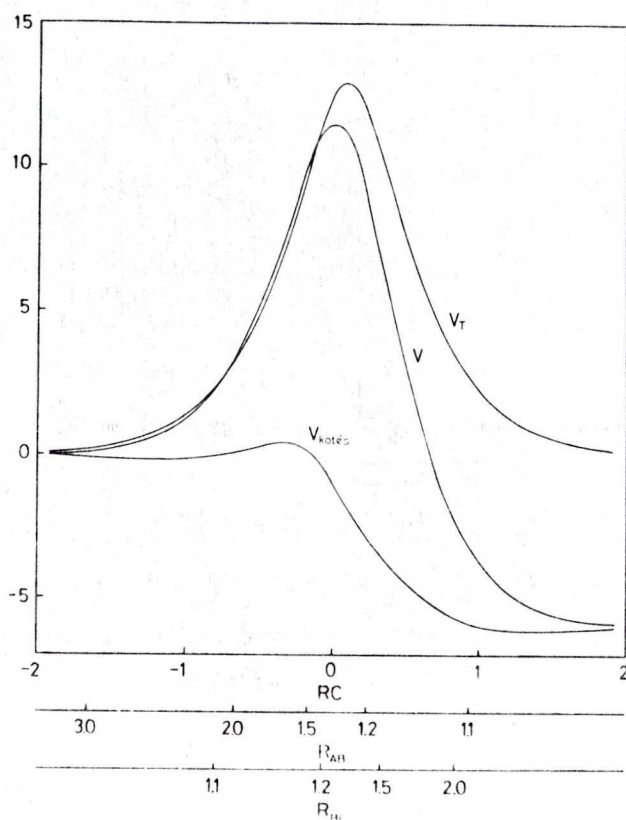
A II.1. fejezetben a H_3 átmeneti komplex BSBL módszerrel meghatározott sajátságait hasonlítottuk össze egyéb módszerekkel nyert eredményekkel, és kimutattuk, hogy a BSBL sajátságok igen jól egyeznek a legjobb kvantummechanikai eredményekkel. A II.2. és II.3. fejezetben 137 atomlehasítási reakció kísérleti és számított kinetikai paramétereinek elemzésével kimutattuk, hogy a sebességi együttható és Arrhenius paraméterek értéke a kísérleti eredmények pontosságával összemérhető pontossággal számítható a BSBL eljárással. Ezek a közvetlen és közvetett ellenőrzések egyértelműen nem bizonyítják ugyan, de nagyban alátámasztják a BSBL módszerrel nyert átmeneti komplex sajátságok megbízhatóságát.

Mindenekelőtt felmerül a kérdés, hogy milyen tényező vagy tényezők játszanak meghatározó szerepet a hidrogénatom lehasítási reakciók aktiválási potenciális energiáinak meghatározásában. A BSBL eljárás /51/ alapegyenlete szerint a reagáló rendszer potenciális energiájának változása a reakcióuton a /43/ komplex határszerkezetek hozzájárulásaiból, valamint az elektron delokalizációs és triplett taszítási energiákat magában foglaló energiahozzájárulásból számítható. Ezeknek a hozzájárulásoknak a szerepét a potenciálprofil kialakításában, a $CH_3 + C_2H_6$ reakció példáján, a 12. ábrán mutatjuk be. A BSBL számítási eljárásban figyelembe vett energiák - jellegüket tekintve - kötési és triplett taszítási energiák. Ha tehát a V_T taszítási hozzájárulások közelítő

értékeit pl. a /40/ triplett energia függvénnel meghatározzuk, a BSBL reakcióprofil felhasználásával a $V_{\text{kötési}} = V - V_{\text{T-kötési}}$ energia hozzájárulások külön is meghatározhatók. A 13. ábrán - ismét a $\text{CH}_3 + \text{C}_2\text{H}_6$ reakció példáján - bemutatjuk a reakcióprofil kötési és tasztitási energia összetevőit a reakciók függvényében.



12. ábra: A $\text{H}_3\dot{\text{C}} + \text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{CH}_4 + \dot{\text{C}}_2\text{H}_5$ reakció potenciálprofiljának /51/ egyenlet szerint számított energia-összetevői. I, V ; II, $V_{\text{BC}}^0 - g_{\text{BC}}V_{\text{BC}} - g_{\text{AB}}V_{\text{AB}}$; III, $A_{\text{AC}}g_{\text{AC}}V_{\text{AC}}/g_{\text{AC}}$



13. ábra: A kötési és taszítási energiák szerepe a $\text{H}_3\text{C} + \text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{C}_2\text{H}_5$ reakció potenciálprofiljának kialakításában.

A 13. ábráról látható, hogy a $\text{H}_3\text{C} + \text{C}_2\text{H}_6$ reakció aktiválási potenciális energiájának meghatározásában a végcsoportok taszítása játszik döntő szerepet, sőt az aktiválási gát gyakorlatilag csak a végcsoport kölcsönhatás következménye. A bemutatott eredmények vizsgálatából kitűnik, hogy a hidrogénatom lehasítási reakciók többségénél az aktiválási potenciális energiát a végcsoportok taszítási kölcsönhatása

meghatározza. Kivételt képeznek pl. a halogénatomok reakciói, amelyeknél a kötési kölcsönhatások játszanak döntő szerepet. A végcsoport tasztási energiák meghatározó szerepét figyelembe véve bizonyos mértékig indokolható Bensonnak azaz intuitív alapokon nyugvó állítása [43], hogy az atomlehasítási reakciók aktiválási energiáinak közclítő értékei megbecsülhetők a végcsoportok empirikusan meghatározott hozzájárulásai alapján.

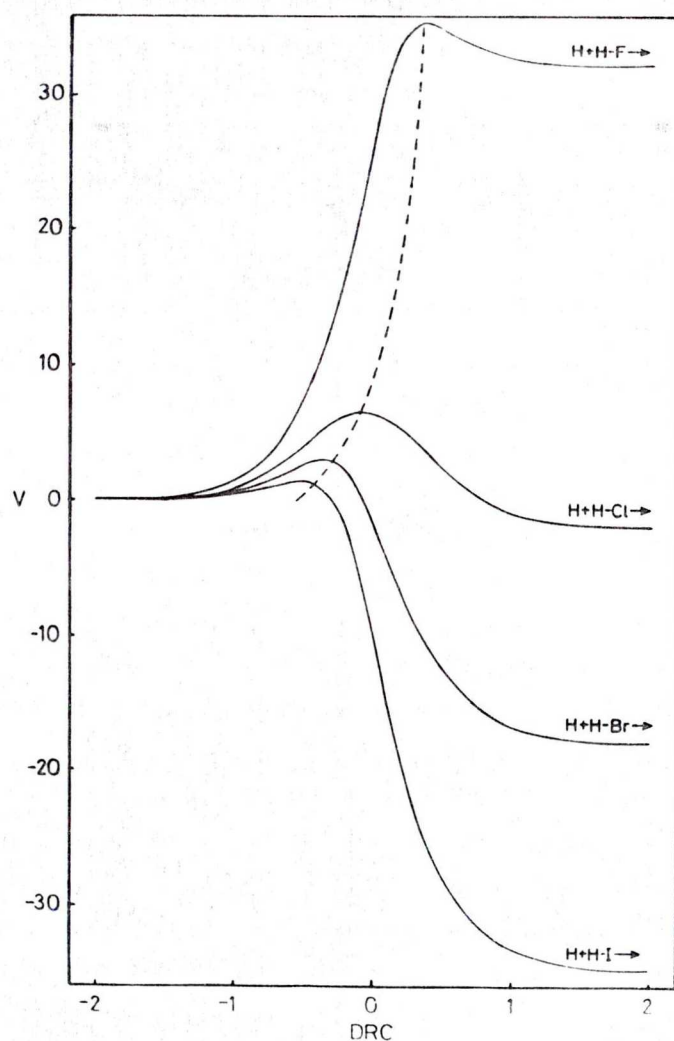
II.4.2. Reakciókészség és molekulaszervezet

A számítási eredmények vizsgálatából kitűnik, hogy egy-egy homológ reakciósorban az aktiválási energiák, sebességi együtthatók, erőállandók, rezgési frekvenciák és egyéb sajátságok rendszeres menetet mutatnak, ami a reakciókészség és kémiai szerkezet szoros kapcsolatát tükrözi. A molekulaszervezet és reakciókészség kapcsolatának tanulmányozása a kinetikai kutatások legalapvetőbb feladatai közé tartozik, ezért a kérdés alaposabb vizsgálata céljából külön számításokat is végeztünk olyan reakció- olyan reakciósorokra, amelyekkel a hidrogénatom és szénhidrogének,



reakcióit kívántuk modellezni. A modellszámításokban az R-H kötédisszociációs potenciális energiákat 115 és 85 kcal mól⁻¹

Között változtattuk, figyelembe vettük az R-H egyensúlyi kötéstávolságok változását a kötéserőségekkel, és az R csoport tömegét a propilcsoport tömegével megegyezőnek választottuk.



14. ábra: A $H + H-Hlg \rightarrow H_2 + Hlg$ reakciók BSBL eljárással számított reakcióprofiljai. /Hlg=hidrogénatom/

A 14. ábrán a hidrogénatom és hidrogén-halogenidek közötti reakciók közötti reakciók számított potenciálprofiljait mutatjuk be. A szemléletes összehasonlítás érdekében az abszcisszán nem a /8/ és /9/ egyenletekkel definiált reakciókoordinátát vettük fel /amelynek $RC=0$ helyét a /8/ és /9/ definíciókkal a nyeregpontnál választottuk meg, hanem DRC -t, a reakciót $S=-1$ meredekségű helyétől mért ívhosszat tüntettük fel. /Az $S=-1$ hely a potenciálfelület "reaktáns völgyének" találkozási pontja, ahol $DRC=0$; és előjel konvenciónk szerint $DRC < 0$ a reaktáns-oldalon, illetve $DRC > 0$ a termék-oldalon./

A 14. ábráról fontos következtetés vonható le és az aktiválási potenciális energiájának a felhasadó kötés kötés-erősségétől illetve a reakciót kísérő ΔV^0 potenciális energia változástól való függésére vonatkozóan. Ezek a következtetések a reakciókészség és molekulaszervezet kapcsolatát tükrözik, és a BSBL módszerrel végzett számítások eredményei szerint általánosan érvényesek a hidrogénatom lehasítási reakciók egy-egy homológ reakciósorában.

A reakciót kísérő potenciális energia változás negatív értékének növekedésével a nyeregpont helyzete negatívabb DRC értékek felé tolódik el, azaz a nyeregpont, amely

$\Delta V^0 > 0$ reakció potenciális energiákkal jellemzett folyamatoknál a "termék-völgyben" található, átkerül a "reaktáns-völgybe" /ha $\Delta V^0 < 0$ / és mindinkább a kezdeti állapot felé tolódik el. Másként fogalmazva ez azt jelenti, hogy endoterm

reakciók /pontosabban azok a reakciók amelyekre $\Delta V^0 < 0$ /
esetében a reagáló rendszer az átmeneti állapotot az át-
alakulás "korábbi fázisában" eléri, amikor az új kötés ki-
alakulása és a megszűnő kötés felhasadása még csak kismér-
téken előrehaladott. Ezzel szemben endoterm reakciók
/pontosabban azok a reakciók amelyekre $\Delta V^0 > 0$ / eseté-
ben a reagáló rendszer az átmeneti állapotot az átalakulás
"későbbi fázisában" éri el, amikor az új kötés kialakulása
és a megszűnő kötés felhasadása már nagyrészt megtörtént.
Erősen exoterm reakciók átmeneti állapota a kiindulási ál-
lapothoz, endoterm reakciók átmeneti állapota pedig inkább
a végállapothoz hasonló.

III. POTENCIÁLFELÜLET SZÁMITÁS

A keresztezett molekulásugár kísérletek és kemilumi-
neszcenciás vizsgálatok gyors fejlődése az utolsó két évti-
zedben alapvető jelentőségű kísérleti eredményekhez vezetett
a kémiai reakciók dinamikájának megismerése terén. A kísér-
leti módszerek fejlődése szükségszerűen megkövetelte a meg-
felelő elméleti eljárások kifejlesztését. A kémiai reakciók
elméleti tárgyalásának természetes menetében két szakaszt
lehet megkülönböztetni; ezek a/ a potenciálfelület kvantum-
mechanikai számítása és b/ a potenciálfelület ismeretében a
reakció dinamikájának vizsgálata. Nagyon jelentős eredménye-

ket sikerült elérni a reakciók dinamikai tárgyalása /az atomoknak a potenciálfelületen való mozgásának leírása/ terén és biztató eredmények születtek egyszerű rendszerek potenciálfelületeinek számításában. A kémiai reakciók elméleti tárgyalásának eredményessége ma kétségtelenül elsősorban megbízható potenciálfelületek meghatározásán múlik.

Pontos "ab initio" potenciálfelületek csak a legegyszerűbb háromatomos rendszerekre /pl. H_3 és FH_2 / ismertek és a "kémiai pontosság" igényeit megközelítő felületek csak kis-számu magból és kevés elektronból álló rendszerekre állnak rendelkezésre. A potenciálfelületek számítása területén végzett kutatások legfontosabb területe változatlanul a háromatomos rendszerek megbízható felületeinek meghatározása, amint ez a potenciálfelületekkel foglalkozó legutóbbi nemzetközi szimpózium előadásaiból és vitájából is kitűnik. Háromnál több atomos rendszerek potenciálfelületeinek pontossága általában nem éri el az elméleti és kísérleti kinetikai kutatásban támasztott ún. "kémiai pontossági" igényeket.

Ebben a fejezetben egy egyszerű, empirikus potenciálfelület számítási eljárást ismertetünk. A ESBL reakcióprofil számítási módszeren alapuló új felület-meghatározás az A-B-C három-tömegpontos közelítés szintjén történik és illesztő paraméter bevezetését nem igényli.

A ESBL eljárás szerint a kiindulási állapotból a végállapot felé haladva a reakcióuton pontról-pontra kiszámítható

a rendszer potenciális energiája /a kiindulási állapot energiájához képest/, és megszerkeszthető a reakcióprofil. Az eredeti BSBL eljárás csak a reakciót mentén vett felületmetszet számítására alkalmas. Ahhoz, hogy potenciális energiákat határozhassunk meg a reakcióúton kívül, az eredeti reakcióprofil számítási eljárás továbbfejlesztése és új, független ismeretek alkalmazása szükséges. A továbbfejlesztés érdekében nem kell új posztulátumot bevezetni, mivel a keresett új ismeretek a teljes BSBL módszer keretein belül eleve rendelkezésre állnak.

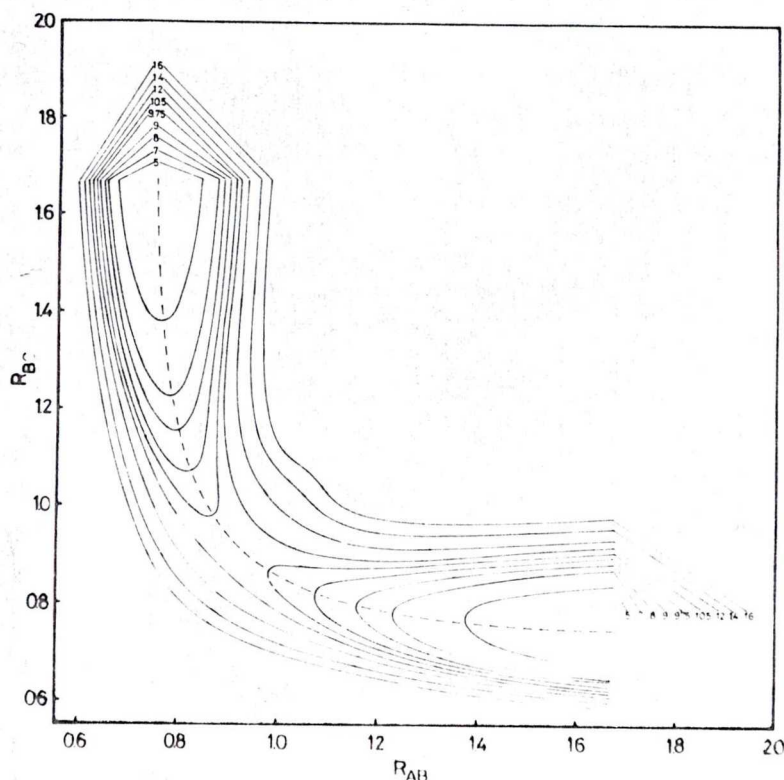
Az F_2 erőállandó meghatározása céljából bevezettük a V_2 potenciális energia függvényt /l. a /109/ és /125/ egyenletet/.

$$V = V^p + \sqrt{V_{BC}^0 - V^p} \left[1 - \exp \left\{ - \frac{S_p^2}{1 + S_p^2} \beta_{AB/R_{AB} - R_{AB}^p} - \frac{1}{1 + C_p^2} \beta_{BC/R_{BC} - R_{BC}^p} \right\} \right]^2.$$

/186/

amellyel a reakcióút bármely $p/R_{AB}^p, R_{BC}^p$ pontjában a reakcióútra merőleges felület metszet meghatározható. Az /186/ egyenletben V^p a potenciális energia a reakcióút p -pontjában; egyéb jelölések az eddigiekben használtakal megögyeznek.

A javasolt új potenciálfelület számítási eljárás szerint a /51/ BSBL alapegyenlet alapján meghatározzuk a reakcióprofilt, majd az /186/ egyenlet alapján a reakcióút elég sok pontjánál meghatározzuk a reakcióútra merőleges potenciálprofilokat. Végül a számítási eredmények felhasználásával megszerkesztjük a teljes potenciálfelületet.



15. ábra: A BSBL eljárás alapján empirikus potenciálfelület meghatározási módszerrel nyert H-H-H felület

A 15. ábrán bemutatjuk a H-H-H rendszer potenciálfelületét /szintvonalas ábrázolásban/, amelyet a javasolt empirikus módszerrel számítottunk. A módszer ellenőrzése céljából a számítási eredményeket összevetettük az "ab initio" felülettel [12]. A bemutatott szintvonalakon alkalmasan megválasztott 690 pontnál elvégezve az összehasonlítást, a standard deviáció értéke $0.36 \text{ kcal mol}^{-1}$ -nek adódott. Össze-

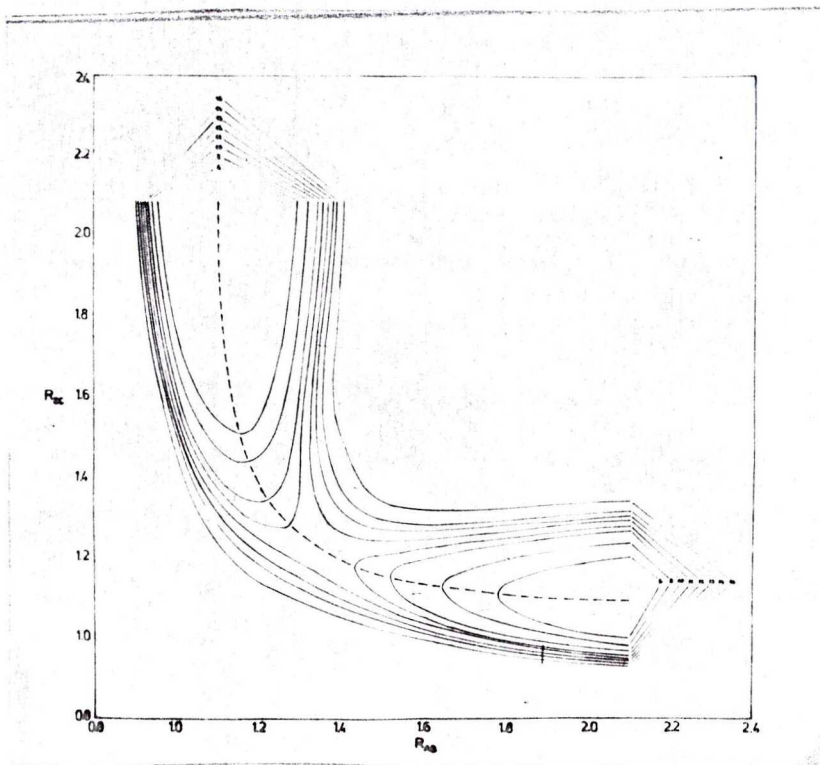
hasonlíttásképpen a táblázatban megadtuk néhány más, közismert félempirikus és empirikus felület eltérést a H_3 rendszer legjobb "ab initio" potenciálfelületétől. Az összehasonlítás itt is a Liu-féle felülettel történt, és a standard deviáció számítás alapjául a kollineáris felület 137 pontja és a nem-kollineáris felület 115 pontja szolgált. /A megadott standard deviációkat a 44 irodalomból vettük át./ Míg más közismert módszerek alkalmazása esetén a standard deviáció értéke $1.5 \text{ kcal mol}^{-1}$ körül volt, a BSEL felület eltérése a legjobb kvantummechanikai potenciálfelülettől nem haladta meg az "ab initio" potenciálfelület számítás valószínű hibahatárait.

10. táblázat: A H_3 rendszer néhány félempirikus és empirikus potenciálfelületének eltérése a Liu-féle "ab initio" felülettől /standard deviációk, kcal mol^{-1} /

BSEL ^{a/}	Porter-Karplus ^{b/}	javitott LEPS ^{c/}	Kefri-Berry ^{d/}
0.36	1.83	1.12	1.52

a/ 1. a szöveget; b/ a Porter-Karplus felület legismertebb változata [45]; c/ a LEPS módszer javított változata, "ab initio" triplett energiák felhasználásával; d/ 1. [44].

A 16. ábrán a javasolt empirikus potenciálfelület számítási eljárással meghatározott $H_3C-H-C_2H_5$ felületet mutatjuk be. Ennél és más rendszereknél - kellően pontos kvantummechanikai felületek hiányában - nem végezhető el a BSEL felületek megbízhatóságának ellenőrzése. Ezért a BSEL felületek felhasználásával dinamikai számításokat tervezünk, amelyek eredményei alapján a javasolt empirikus felület számítási eljárás pontossága, alkalmazhatóságának köre és érvényességi tartománya megítélhető.



16. ábra: A BSBL eljárás alapján empirikus potenciálfelület számítási módszerrel nyert $\text{H}_3\text{C}-\text{H}-\text{C}_2\text{H}_5$ felület.

Ha a H_3 -nál bonyolultabb rendszerek empirikus BSBL felületeinek rendszeres és teljes ellenőrzése nem is végezhető el, néhány általános megállapítás megfogalmazható:

1/ Szimmetrikus reakciók esetén az empirikus BSBL felület a

$$V/R_{AB}, R_{BC}/ \equiv V/R_{BC}, R_{AB}/ \quad /187/$$

szimmetria sajátságokkal rendelkezik;

2/ Az empirikus felület a megfelelő aszimptota sajátságokkal rendelkezik:

$$V/\infty, R_{BC}^0/ = 0$$

$$V/R_{BC}^0, \infty / = V^0$$

$$V/\infty, \infty / = V_{BC}^0 ;$$

/188/

3/ A BSBL eljárással számított Arrhenius paraméterek és sebességi együtthatók jó egyezése a kísérleti eredményekkel közvetett alátámasztását jelenti annak, hogy az empirikus felület nyeregpontra sajátosságai /az $R_{AB}^\ddagger$ és $R_{EC}^\ddagger$ kötéstávolságok, a potenciálgát magassága és a felületből számítható erő-állandók/ nem irreálisak;

4/ Kimutatható, hogy az empirikus BSBL felület számítási eljárás csak a reakcióút meghatározott környezetében ad egyértelmű felületet. A reakcióút egy adott pontjánál a reakció-utra merőleges D távolság - amelyen belül a javasolt módszer egyértelmű felületet ad - a reakcióút mentén változik. D értéke megadható a reakcióúthoz simuló kör görbületi sugarával. Szimmetrikus reakciók esetén /amikor $\beta_{AB} = \beta_{EC} = \beta$ / $D = 1/(2\beta)$ az $S_p = -1$ helyen /ahol D értéke a legkisebb/ és $D = \infty$ az $S_p = -0$ és $S_p = -\infty$ helyeken /ahol D értéke a legnagyobb/. Ismeretes, hogy a termikus reakciók dinamikáját és a sebességi együtthatók értékét elsősorban a reakcióút viszonylag kis környezetének potenciálfelület-sajátosságai befolyásolják.

Az ismertetett empirikus eljárás alapján atomlehasítási reakciók potenciálfelületei egyszerű eszközökkel számíthatók. Az empirikus és az "ab initio" felület-meghatározások a potenciálfelület számítás két eltérő szintjén képviselik, amelyek közül utóbbiak feltétlenül előnyben részesítendők mindaddig, amíg az elért eredmények indokolják a kvantummechanikai módszerek nagyságrendekkel nagyobb munkaidő és számítógép-kapacitás ráfordításait. Meg kell azonban jegyezni, hogy az "ab initio" potenciálfelület számítás - még a nagyon egy-

szerű H_0 rendszernél is - sok óra számítógépidőt igényel a ma rendelkezésre álló leggyorsabb számítógépeken, míg az empirikus BCEL felület-meghatározás az NTA CDC 3300-as gépen 16 másodperc alatt elvégezhető.

IRODALOMJEGYZÉK

1. F. London, "Probleme der modernen Physik /Sommerfeld Festschrift/", s. 104 /1928/; Z. Electrochem. 35, 552 /1929/.
2. H. Eyring and M. Polanyi, Z. physik Chem., 912, 279 /1931/.
3. F.T. Wall, L. A. Hiller, Jr., and J. Nazur, J. Chem. Phys., 29, 255 /1958/; 35, 1284 /1961/.
4. S. Sato, J. Chem. Phys., 23, 592, 2465 /1955/.
5. R.N. Porter and M. Karplus, J. Chem. Phys., 40, 1105 /1964/.
6. M. G. Evans and M. Polanyi, Trans. Faraday Soc., 34, 11 /1938/.
7. M.N. Szemjonov, "A kémiai kinetika és a reakcióképesség néhány problémája", Akadémiai Kiadó, Budapest, 1961.
8. H.S. Johnston and C. Parr, J. Amer. Chem. Soc., 85, 2544 /1963/.
9. H.S. Johnston, "Gas Phase Reaction Rate Theory", Ronald Press Co., New York, 1966.
10. T. Bérces and J. Dombi, Reaction Kinet. and Catal. Letters, 5, 281 /1976/.
11. H.S. Johnston, Advan. Chem. Phys., 3, 131 /1960/.
12. B. Liu, J. Chem. Phys., 58, 1925 /1973/.
13. I. Shavitt, R.M. Stevens, F.L. Minn and M. Karplus, J. Chem. Phys., 48, 2700 /1968/.
14. C. F. Bender, P. K. Pearson, S. V. O'Neal and H. F. Schaefer, J. Chem. Phys., 56, 4626 /1972/.
15. C. F. Bender, S. V. O'Neil, P.K. Pearson, H. F. Schaefer, Science, 167, 1412 /1972/.
16. C. F. Bender, P. K. Pearson, S. V. O'Neil and H. F. Schaefer, J. Chem. Phys., 56, 4626 /1972/.

17. C. F. Bender, S. V. O'Neil, P. K. Pearson and H. F. Schaefer, *Schence*, 176, 1412 /1972/.
18. W. Kolos and L. Wolniewicz, *J. Chem. Phys.*, 43, 2429 /1965/.
19. W. Kolos and L. Wolniewicz, *Chem. Phys. Letters*, 24, 457 /1974/.
20. S. W. Benson, *J. Chem. Educ.*, 42, 502 /1965/.
21. T. Bércecs, *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.*,
Bércecs T., *Magy. Kém. Folyóirat*, 82, 585 /1976/.
22. J. M. Farrar and Y. T. Lee, *J. Chem. Phys.*, 56, 5801 /1972/;
C. H. Chen, P. E. Siska and Y. T. Lee, *J. Chem. Phys.*, 59,
601 /1973/; J. M. Farrar, Y. T. Lee, V. V. Goldman and
M. L. Klein, *Chem. Phys. Letters*, 19, 359 /1973/; C. Y. Ng,
A. T. Lee and J. A. Barker, *J. Chem. Phys.*, 61, 1996 /1974/;
J. M. Parson, P. E. Siska and Y. T. Lee, *J. Chem. Phys.*, 56,
1511 /1972/; J. A. Barker, R. O. Watts, J. K. Lee, T. P.
Schafer and Y. T. Lee, *J. Chem. Phys.*, 61, 3081 /1974/.
23. W. Kolos and L. Wolniewicz, *J. Chem. Phys.*, 43, 2429
/1965/.
24. L. M. Raff, L. Stivers, R. N. Porter, D. L. Thompson and
L. B. Sims, *J. Chem. Phys.*, 52, 3449 /1970/.
25. R. M. Jordan and F. Kaufman, *J. Chem. Phys.*, 63, 1691 /1975/.
26. T. Bércecs and J. Dombi, *Kinet. and Catal. Letters /köz-
lés alatt/*.
27. S. V. O'Neil, P. K. Pearson, H. F. Schaefer and C. F.
Bender, *J. Chem. Phys.*, 58, 1126 /1973/.
28. E. B. Wilson, Jr., J. C. Decius and P. C. Cross, "Mole-
cular Vibrations", McGraw-Hill Book Co. Inc., New
York, 1955.
29. H. S. Johnston and P. Goldfinger, *J. Chem. Phys.*, 37,
700 /1962/.
30. D. R. Herschbach and V. W. Laurie, *J. Chem. Phys.*, 35,
458 /1961/.

31. T.C. Clark and J.E. Dove, *Canad. J. Chem.*, 51, 2147 /1973/.
32. D.R. Herschbach, H.S. Johnston and D. Rapp, *J. Chem. Phys.*, 31, 1652 /1959/.
33. H.S. Johnston and D. Rapp, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83, 1 /1961/.
34. R.P. Bell, *Trans. Faraday Soc.*, 55, 1 /1959/.
35. T. Bérces and J. Dombi, *Int.J. Chem. Kinet.* /közlés alatt/.
36. T. Bérces and J. Dombi, *Int.J. Chem. Kinet.* /közlés alatt/.
37. H. Conroy and B.L. Bruner, *J.Chem.Phys.*, 42, 4047 /1965/.
38. S.F. Boys and I. Shavitt, University of Wisconsin Naval Research Laboratory Tech. Rept. WIS-AF-13, 1959; I. Shavitt, *J.Chem.Phys.*, 31, 1359 /1959/.
39. L. Pedersen and R.N. Porter, *J.Chem.Phys.*, 47, 4751 /1967/.
40. J.K. Gashon and D.R. Herschbach. *J.Chem.Phys.*, 40, 2358 /1964/.
41. M. Salomon, *J.Chem.Phys.*, 51, 2406 /1969/.
42. F.O. Ellison, *J.Amer.Chem.Soc.*, 85, 3540 /1963/; F.O. Ellison, N.T. Huff and J.C. Patel, *J. Amer.Chem. Soc.*, 85, 3544 /1963/; E. Steiner, P.R. Certain and P.J. Kuntz, *J. Chem.Phys.*, 59, 47 /1973/.
43. Z.B. Alfassi and S.W. Benson, *Int. J. Chem.Kinet.*, 5, 379 /1973/.
44. O. Kafri and M.J. Berry, *Faraday Disc.Chem.Soc.*, No. 62, 127 /1977/.
45. D.G. Truhlar and R.E. Wyatt, *Adv.Chem.Phys.*, 36, /1977/.
46. S. Glasstone, K.J. Laidler and H. Eyring: "The Theory of Rate Processes/ McGraw-Hill B.Co. New York 1941.

TARTALOMJEGYZÉK

I.	Sebességi együtthatók és Arrhenius paraméterek	1
I.1.	Az $A + BC \rightarrow AB + C$ típusu hidrogénatom lehasítási reakciók Arrhenius paramétereinek számításának lehetőségei	1
I.2.	Kinetikai sajátságok nem kvantummechanikai félempirikus számításának menete	6
I.3.	A reakcióút, reakcióút meredekség és reakciókoordináta	10
I.4.	Az aktiválási potenciális energia és potenciál profil	24
4.1.	Kötésszociációs potenciális energia	24
4.2.	Triplett taszítási energia	37
4.3.	Aktiválási potenciális energia és a potenciálprofil	43
I.5.	Erőállandók és rezgési frekvenciák	59
5.1.	A háromtömegpontos átmeneti komplex erőállandóinak és rezgési frekvenciáinak számítása	59
5.1.1.	A nyújtási erőállandók számítása	62
5.1.2.	Az F_S erőállandó számítása	65
5.1.3.	Az F erőállandó számítása	70
5.1.4.	Az F_b hajlítási erőállandó számítása	90
5.1.5.	A rezgési frekvenciák számítása	92
5.2.	Az öt tömegpontos átmeneti komplex erőállandóinak és rezgési frekvenciáinak meghatározása	93
I.6.	A sebességi együttható és Arrhenius paraméterek	102

6.1.	A sebességi együttható és Arrhenius paraméterek félempirikus számítási módszereinek korlátai	113
I.7.	A BSBL eljárás továbbfejlesztésének lehetőségei	114
II.	A sebességi együtthatók, Arrhenius paraméterek és átmeneti komplex sajátságok meghatározása	117
II.1.	A H-H-H komplex sajátságainak számítása	117
II.2.	BSBL BEBO és MOD eljárással számított Arrhenius paraméterek összevetése a kísérleti adatokkal	121
II.3.	A sebességi együttható és Arrhenius paraméterek hőmérsékletfüggése	136
II.4.	A reakciósebességet meghatározó alapvető tényezők	141
4.1.	Az átmeneti komplex sajátságok, az Arrhenius paraméterek értékét és hőmérsékletfüggését meghatározó tényezők	141
4.2.	Reakciókészség és molekulaszervezet	145
III.	Potenciálfelület számítás	148
	Irodalomjegyzék	156
	Tartalomjegyzék	159

