

Szakmai beszámoló az
Elemi reakciók kinetikájának és dinamikájának elméleti vizsgálata
című

OTKA T049257 sz.kutatási projektről

Témavezető:

Lendvay György

A projektünk célja elemi reakciók dinamikai és kinetikai jellemzőinek federítése volt, elméleti módszerek alkalmazásával. A munka során együttműködtünk több elméleti és kísérleti csoporttal. A munka főbb eredményeit 6 konferencia-előadásban, 2 poszter, egy könyvfejezet és 14 folyóiratcikk formájában közöltük. Az alábbiakban a részterületek szerint mutatjuk be a legfontosabb eredményeinket.

Direkt reakciódinamikai számítások

A kémiai reakciók dinamikájának vizsgálatához szükséges, hogy ismerjük a reakcióban résztvevő atomokra ható erőket. Az atomokat ebben a közelítésben az atom tömegét hordozó pontszerű atommagok reprezentálják. A magmozgást meghatározó erőket a rendszer potenciálfelületének az atomok koordinátái szerinti deriváltjai adják meg. A potenciálfelületet a kvantumkémia Born-Oppenheimer közelítése alapján lehet meghatározni, úgy, hogy megoldjuk az elektronmozgás Schrödinger-egyenletét különböző molekulageometriáknál. A reakciódinamika gyakorlata szerint a potenciális energiát egy többé-kevésbé szisztematikus koordinátarács pontjaiban határozzuk meg, és inter- és extrapoláció céljából spline- vagy alkalmasan megválasztott analitikus függvényt illesztünk rá. Sokatomos rendszerekben ez a megoldás nem könnyű. Egyrészt nagyon nagy a koordinátatér dimenzióinak száma, és megbízható sokdimenziós spline-illesztéshez elegendő számú pontot nem praktikus kiszámítani, másrészt analitikus függvényeket sem egyszerű találni. Az utóbbi időben viszont viszonylag gyorsan megoldható a potenciálfelület egyedi pontjainak, sőt, a deriváltjainak kiszámítása. Ezzel lehetővé válik, hogy a potenciális energiát minden egyes alkalommal kiszámítsuk, amikor szükség van rá. Azokat a reakciódinamikai módszereket, amelyekben a potenciálfelületet nem előre számítjuk ki, hanem menet közben mindig megoldjuk az

elektron Schrödinger-egyenletet, amikor az energiára szükség van, direkt dinamikai módszereknek nevezzük.

A projekt során kifejlesztettünk egy direkt dinamikai trajektória-program csomagot. A csomag arra alkalmas, hogy kváziklasszikus trajektóriamódszerrel reakciók hatáskeresztmetszetét és sebességi együtthatóját valamint egyéb dinamikai paramétereit számítsuk ki úgy, hogy a trajektória integrálása során minden időlépésben a potenciális energiát és az erőket kvantumkémiai program meghívása útján számítjuk ki. A csomagot a Gaussian 03 és együttműködésben G.C. Schatz csoportjával (Northwestern University, Evanston, USA) a QCHEM csomaghoz csatoltuk. Az utóbbi változat segítségével tanulmányoztuk a $H + CD_4$ reakció dinamikai paramétereit. A munkát R.N. Zare csoportjának (Stanford University, USA) kísérleti vizsgálataival párhuzamosan, azok értelmezése végett folytattuk. A számításokkal megállapítottuk, hogy a H-atom és metán reakciójára 2006-ban rendelkezésre álló legjobb illesztett potenciálfelület nem alkalmas a kísérletileg megfigyelt differenciális hatáskeresztmetszetek reprodukciójára. Ezzel szemben egy viszonylag egyszerű kvantumkémiai módszeren (B3LYP/6-31G**) alapuló direkt dinamikai módszerrel sikerült a kísérleti eredményekhez nagyon hasonló differenciális hatáskeresztmetszeteket származtatni, sőt, a termékek kvantumállapot szerinti eloszlása is a jól egyezik a kísérletivel. Megállapítottuk, hogy az a kvantumkémiai módszer, amit alkalmaztunk, annak ellenére, hogy a potenciálgát magasságát nem jól adja meg, az ismert analitikus potenciálfelület függvényhez képest lényegesen helyesebben írja le a potenciálfelület alakját a nyeregponthoz közelében. Konkrétan ez abban áll, hogy ha a nyeregponthoz megfelelő kollineáris C-D-H elrendezést meghajlítjuk, az energia lassabban növekszik, mint ami az analitikus függvénnyel számítható, más szóval, nagyobb az „elfogadási szög” (cone of acceptance). A CCSD(T)/aug-cc-pVTZ módszerrel kapható potenciálfelülethez ebből a szempontból sokkal jobban hasonlít az, amit a B3LYP/6-31G** módszerrel kaphatunk, mint az, amit az korábbi analitikus módszerrel. Ezt a különbséget kihasználtuk a reakció dinamikájának megértésére. A nagyobb „elfogadási szög” következménye, hogy a nagy ütközési paraméterrel induló ütközések sokkal nagyobb arányban járulnak hozzá a reaktív szórás hatáskeresztmetszethez, mint a kis ütközési paraméterűek. Pontosan ez a tulajdonság felelős azért, hogy a differenciális hatáskeresztmetszet olyan alakú, amelyet a kísérletekben megfigyeltek. További részletek a publikációs lista 2. és 3. tételében találhatóak.

Lényegesen bonyolultabb az olyan reakciók dinamikája, amelyekben a reakció során a rendszer az egyik elektronállapotából a másikba lép át, nemadiabatikus átmenet történik az ütközés során. Kidolgoztunk egy olyan programot, amellyel sokatomos rendszerekben figyelembe lehet venni a szingulett-triplett átmeneteket. A trajektóriaszámítás során minden pontban párhuzamosan kiszámítjuk mind a szingulett, mind a tripllett energiát. A trajektóriát az egyik állapotban indítjuk, és figyeljük, hogy a két potenciálfelület milyen távol van egymástól. Ha a szingulett és a tripllett potenciálfelület keresztezi egymást, akkor a Landau-Zener-féle formulával kiszámítjuk, mekkora a valószínűsége annak, hogy a rendszer átlép a másik energiaállapotba (ami a kereszteződő potenciálfelületek meredekségétől és a mozgás sebességétől függ), és Monte Carlo módszerrel biztosítjuk, hogy az átlépés a megfelelő valószínűséggel meg is történjen. Ezután a trajektória vagy az eredeti, vagy az új elektronállapot potenciálfelületén folytatódik, amíg újra potenciálfelület-keresztezéshöz nem ér, vagy a termék határesetbe nem jut. Ez a modell viszonylag durva közelítés, de a direkt dinamika számára elérhető potenciálfelületek (esetünkben B3LYP/6-31G**) pontosságához képest nem rossz. Ezt a módszert alkalmaztuk az $O(^3P) + C_2H_4$ reakció dinamikájának vizsgálatára. A reakcióban a keresztezett molekulaszugár- és kinetikai mérések szerint számos termék keletkezik, amelyek közel fele a potenciálfelület ismerete alapján csak tripllett-szingulett átmenet következtében állhat elő. Megállapítottuk, hogy a reakció első fázisában keletkező biradikális (CH_2CH_2O) szingulett és tripllett potenciálfelülete olyan közel van egymáshoz, hogy már a molekula rezgési amplitúdóján belül is keresztezik egymást. Ennek következtében a trajektóriák közel 50%-a nemadiabatikus átmenet következtében a szingulett állapotból származtatható termékek képződésére vezet. Az eredményeket a publikációs lista 10. tételében közöltük.

A reaktánsok rezgési és forgási gerjesztésének hatása a reakció dinamikájára

Több olyan reakciót is vizsgáltunk, amelyhez analitikus potenciálfelület függvény állt rendelkezésünkre, a hagyományos reakciódinamikai megközelítésnek megfelelően. Ezek többsége az atom + kétatomos molekula reakciók családjába tartozik:





illetve a négy atomot magába foglaló rendszerek közül a



reakció.

Ezen reakciók dinamikáját kétféle szempontból vizsgáltuk: mi a hatása annak, ha a potenciálgát leküzdéséhez elegendő energiát a reaktánsok rezgési és/vagy forgási szabadsági fokainak gerjesztésével, illetve, ha a partnerek relatív kinetikus energiája (ütközési energia) formájában biztosítjuk.

Az (R1) és (R2) reakció vizsgálata során (mintegy 10 millió kváziklasszikus trajektória felhasználásával) megállapítottuk, hogy a reaktáns kétatomos molekula alacsony rezgési gerjesztettsége esetén a reaktív hatáskeresztmetszet (σ_r) nulla, ha az ütközési energia kicsi, és csak akkor kezd növekedni, ha az utóbbi viszonylag nagy (a potenciálgát magasságával összemérhető) érték, a küszöbenergia felett van. A reaktánsmolekula rezgési gerjesztettségének növelésével a küszöbenergia csökken. A várakozással ellentétben azonban, ahelyett, hogy a reaktív szóráskeresztmetszet zérus ütközési energiától kezdve nullából indulva növekedne, a σ_r igen nagy, ha az ütközési energia igen kicsi, kb. 10^{-5} eV (valójában σ_r divergál, ha az ütközési energia csökken). A jelenség magyarázata, hogy a nagyon nagy rezgési gerjesztés esetén a felszakadó kötés hosszú időt tölt erősen megnyúlt állapotban, és ha a támadó atom a rezgés ilyen stádiumában közeledik, a rendszer potenciális energiája csökken. A jelenség nemcsak a hidrogén-elvonási (R1a) és (R2a) reakciócsatornák esetén, hanem az (R1b) és (R2b) atomcsere-reakciónál is megfigyelhető. A forgási gerjesztés fokozatosan kioltja σ_r -nek a nagy rezgési gerjesztéskor megfigyelhető divergenciáját, viszont nagy forgási gerjesztettségénél az újra visszatér. A kapott adatok ismeretében kiszámítottuk, hogy milyen körülmények között várható, hogy a sebességi együttható a hőmérséklet

csökkentésével növekszik a σ_r divergenciája miatt. Azt találtuk, hogy várhatóan már szobahőmérsékleten negatív aktiválási energia mérhető, ha a rezgési gerjesztés magas. Igen alacsony gerjesztési energiáknál egy különleges reakciómechanizmust figyeltünk meg. Sok esetben megtörténik, hogy miután a H atom leszakította a H' atomot a H'X molekuláról, a keletkező HH' még hosszú ideig az X atom közelében marad, rezeg és forog. Ha a HH' a megfelelő rezgési fázisban fordul az X atom felé, az leszakítja vagy a H, vagy a H' atomot. Az előbbi esetben a két „lépés” eredménye, hogy (R1b) vagy (R2b) atomcsere játszódik le, az utóbbiban pedig, hogy végeredményben nem történik reakció. Az így végbemenő atomcsere-folyamat érdekessége, hogy olyankor is lejátszódik, amikor a reaktánsok számára rendelkezésre álló energia alacsonyabb, mint az atomcsere potenciálgátja (de magasabb, mint atomelvonási csatornáé). Az ilyen típusú reakciókról, amelyek tehát úgy játszódnak le, hogy a rendszer megkerüli a potenciálgátat, az utóbbi években számoltak be az irodalomban, és „roaming atom” vagy „roaming radical” („kóbor atom v. gyök”) néven váltak ismertté. Az eredményekről a publikációs lista 13. tételében számolunk be.

Az alacsonydimenziós rendszerekben megfigyelhető jelenségeket megpróbáljuk a többatomos molekulák reakciói esetén is detektálni. Már korábban megállapítottuk, hogy az (R5) reakcióban a felszakadó O-H kötés rezgési gerjesztése a reaktív hatáskeresztmetszetnek az (R1) és (R2) reakcióban tapasztalható hasonló divergenciáját okozza. Ebben a reakcióban azonban a reagáló molekulában nemcsak a felszakadó kötés nyújtási gerjesztése lehetséges, hanem a két nyújtási és egy hajlítási módus vegyesen is gerjeszthető. Számításokat végeztünk a „vegyesen” gerjesztett vízmolekula reaktivitásának felderítésére is. Érdekes módon, ha már elegendően nagy a nyújtási gerjesztettség, akkor majdnem mindegy, hogy a további gerjesztés a hajlítási vagy a nyújtási módusban történik-e. Megállapítottuk, hogy a reaktív hatáskeresztmetszet viselkedése majdnem ugyanolyan, ha az egyik O-H nyújtás 3 kvantummal történő gerjesztése helyett a nyújtás rezgési kvantumszáma csak 2, és mellette a hajlítási rezgés is 2. Két hajlítási kvantum energiája kb. ugyanakkora, mint egyetlen nyújtásié. A jelenség egyik magyarázata az lehet, hogy a hajlítási módus gerjesztésére fektetett energia a nyújtásiba konvertálódhat, de valószínűbb, hogy ha már a nyújtási gerjesztés elég nagy, akkor a nyújtási amplitúdó további növeléséhez hasonló effektus kapható úgy, hogy a megnövelt hajlítási amplitúdó kombinálódik a nyújtással. Az effektus részleteinek megértéséhez egyedi ütközések szemrevételezésén keresztül vezet az út, ami nagyon hosszadalmas. Ezek a vizsgálatok folyamatban vannak.

Az (R3) és (R4) reakciók közös tulajdonsága, hogy a potenciálfelületen mély gödör van, amely a két reakciópartner addíciójával keletkező O_3 illetve HO_2 molekuláknak felel meg. Mindkettő reakció potenciálminimuma stabil molekulának felel meg. Az $O + O_2$ illetve $H + O_2$ ütközésekben azonban a molekula metastabilis állapotban keletkezik (ezt jelzi a szögletes zárójel a fenti egyenletekben). Ezt az adduktumot komplexnek nevezzük. A komplex elbomlik, ha nincsen olyan molekula a környezetében, amely az energiafeleslegét elveszi. A reakció dinamikája szempontjából fontos tudni, milyen a komplex élettartam-eloszlása. Ha ugyanis ez az eloszlás exponenciális, akkor a reakció kinetikája és bizonyos dinamikai paraméterei jól számíthatók a statisztikus reakciósebességi elméletek unimolekulás reakciókra adaptált változatával, az RRKM elmélettel. Ilyenkor azt mondjuk, hogy a komplex statisztikus. Az (R3) reakcióval kapcsolatban H. Guo (University of New Mexico, Albuquerque) elméleti és K. A. Boering (Univ. Berkeley) valamint Yuan T. Lee (Acad. Sinica, Taiwan) kísérleti csoportjával együttműködve a partnerek kvantumdinamikai számításait illetve molekulásugár kísérleteit kiegészítve kváziklasszikus trajektóriaszámításokat végeztünk az $^{18}O + ^{16}O^{16}O \rightarrow ^{18}O^{16}O + ^{16}O$ izotópcseré reakció mechanizmusának felderítése végett. E kutatás hosszútávú célja, hogy megtaláljuk a troposzférában észlelt anomális izotóparány kialakulásának okát. A vizsgálatokban azt találtuk, hogy sem az RRKM, sem a statisztikus komplex képződését feltételező kvantumdinamikai módszer nem képes reprodukálni a kísérleti eredményeket, csak a klasszikus trajektória módszer, amely a reakció dinamikáját teljes mértékben figyelembe vevő. Megállapítottuk, hogy a komplex élettartam-eloszlása nem exponenciális, tehát a reakció leírására a kísérleteknek megfelelő körülmények között az RRKM elmélet nem alkalmazható. Az eredmények első részét a J. Am. Chem. Soc.-ban ismertettük (a lista 4. tétele), és várjuk, hogy a meglévő adatainkat a folyamatban levő újabb kísérletek eredményeivel összehasonlíthassuk.

Az (R4) reakció dinamikáját egy új potenciálfelület kidolgozóival (H. Guo és csoportja) közösen vizsgáltuk. A partnerek által viszonylag szűk tartományra kiszámított kvantumdinamikai eredményeit hasonlítottuk össze klasszikus trajektóriaszámításaink eredményeivel (mintegy 20 millió trajektória felhasználásával), és jó egyezést találtunk. Ez azt jelenti, hogy a klasszikus mechanikai módszer általunk alkalmazott változata, az ún. GW-QCT eljárás megbízhatóan írja le a reakció dinamikáját, és alkalmazható olyan körülmények esetén is, ahol a kvantummechanikai számítás nem kivitelezhető. Ennél a reakciónál is azt találtuk, hogy a komplex nem

statisztikus. Részletesen vizsgáltuk a reaktánsok rezgési és forgási gerjesztésének hatását a reaktivásra, Az utóbbi, ha jelentős, különösen fontos, hiszen az O₂ molekula már szobahőmérséklet alatt számottevő hányadban rotációsan gerjesztett állapotban van. Azt találtuk, hogy a forgási gerjesztés majdnem olyan hatékony a reaktivitás növelése szempontjából, mint a rezgési, ami a küszöbenergia csökkenésében nyilvánul meg. Ez szokatlan tulajdonság ilyen típusú reakcióknál. Az effektus vizsgálatát tovább folytatjuk. Az eddigi eredményeket a lista 5., 9., 11. és 15. tételében mutattuk be.

Kapcsolódó reakciókinetikai vizsgálatok

Vizsgálatokat terveztünk és kezdtünk annak felderítésére, hogy milyen mértékben növekszik sokatomos ionok rezgési gerjesztettsége nemesgáz-atomokkal történő ütközésekben. A számításokban az Amber erőterrel írjuk le protonált dipeptidek belső mozgását, és atom-atom Lennard-Jones potenciállal a molekula atomjai és a nemesgázatom (Ar) közti kölcsönhatást. Azt tapasztaltuk, hogy ha az ütköző partnerek relatív sebessége olyan nagy, amekkora a tömegspektrométerek ütközési kamrájában, akkor a relatív kinetikus energia több, mint fele rezgési energiává alakulhat. Ebben a témakörben még nincs publikáláshoz elegendő mennyiségű eredményünk.

További reakciókinetikai vizsgálatokat végeztünk kísérletező partnereink eredményeinek értelmezésére. Vizsgáltuk a CH₂C(O)CH₃ acetonilgyök és O₂ molekula reakciójának potenciálfelületét (Dóbé Sándorral, MTA KK). Tanulmányoztuk aromás szulfonsavak OH gyökkel iniciált bomlási reakcióinak mechanizmusát, valamint Hg(II) porfirin-komplexeinek fotokémiai bomlását (Horváth Ottóval és munkatársaival, Pannon Egyetem). Megvizsgáltuk néhány szubsztituált, tripllett elektronállapotú benzofenon-származék és alkoholok közti reakció potenciálfelületét és kinetikáját (Demeter Attilával, MTA KK). Jelenleg folyik a CH₃OOH + OH és a HOOH + OH reakció potenciálfelületének és a reakció kinetikájának modellezése az RRKM elmélet segítségével. Ezeknek a vizsgálatoknak az eredményeiről illetve rész-eredményeiről számoltunk be a publikációs lista 6., 7., 12. és 14. tételében.