

Projekt zárójelentés**OTKA K 77938****Theoretical studies of chemical reactions of ground- and excited-state reactants****Alap- és gerjesztett állapotú reaktánsok kémiai reakcióinak elméleti vizsgálata**

A projekt célja módszerek fejlesztése és alkalmazása volt mind alapállapotú, mind elektron- vagy vibrációsan gerjesztett reaktánsok reakcióinak leírására. A vizsgálatok kiterjedtek alapállapotú háromatomos rendszerek elemi reakcióitól kezdve elektron-gerjesztett molekulák reakciódinamikáján át sokatomos szerves molekulák valamint átmenetifém-komplexek fotokémiai viselkedésének elméleti tanulmányozásáig. A projekt során több hazai és külföldi kísérleti kutatócsoporttal folytattunk együttműködést.

A zárójelentésben az eredményeket a következő csoportosításban mutatjuk be:

1. Atom + kétatomos molekula rendszerek elemi reakcióinak dinamikája (részben publikálva)
2. Az elektrongerjesztett metánmolekula unimolekulás reakcióinak vizsgálata (publikálva)
3. A metil-hidroperoxid és atomok ill. gyökök reakciói (közlésre előkészítés alatt)
4. Poliéterek viselkedése tömegspektrométerben (publikálva)
5. A benzofenon fotokémiájának vizsgálata (publikálva)
6. Ruténium-komplexek fotofizikája (publikálva)
7. Porfirinkomplexek fotokémiája (publikálva)
8. Módszertani fejlesztések és vizsgálatok (részben publikálva)

A projektben résztvevő munkatársak a következő vizsgálat-csoportok eredményeihez járultak hozzá:

Bencsura Ákos: 1, 2 (és a számítógépes háttér menedzselése)

Szabó Péter (MSc, majd PhD hallgató): 1,8

Vikár Anna (BSc, majd MSc, majd PhD hallgató): 2, 8

Kosztju Róbert (MSc, majd PhD hallgató): 3,8

Lendvay György témavezető: 1,2,3,4,5,6,7,8

1.a. A vibrációsan gerjesztett hidrogénhalogenidek és H atom reakciójának**vizsgálata**

A HF molekula és H atom reakciója erősen endoterm és magas a potenciálgátja, ezért a reakció nagyon lassú. A reakciót a reaktánsok rezgési gerjesztésével gyorsíthatjuk. A HCl hasonló reakciója viszont közel termoneutrális, a reakció potenciálgátja alacsony, ezért a reakció viszonylag gyors. A két reakció összehasonlító vizsgálata során megállapítottuk, hogy mindkét reakció sebességi együtthatója több nagyságrenddel megnő, ha a HF mole-

kula a reakció előtt három vagy négy, a HCl molekula pedig egy vagy két rezgési kvantumra tesz szert. A rezgési gerjesztés növelésével mechanizmusváltás történik, aktivált viselkedésből vonzó potenciálfelületnek megfelelő befogásra utaló gerjesztési függvényrel. Alacsony ütközési energiák esetén kóborlást (roaming) figyeltünk meg: a kétatomos HX molekula és a H' atom ütközésében először megtörténik a H-atomabsztrakció (HH' keletkezik), de a termékek kinetikus energiája kicsi, ezért miközben eltávolodnának egymástól, a köztük ható gyenge van der Waals erők miatt visszafordulnak, és újra találkozással visszaképződhet a két reaktáns, vagy újabb atomelvonással a kicserélődési reakció H'X terméke keletkezik. Az eredményeket egy külföldi konferencián meghívott előadás, egy másikon poszter formájában, továbbá egy cikkben mutattuk be.

1.b. Az elektrongerjesztett O₂ molekula reakciója H atommal

Mivel a H + O₂ reakció kulcsfontosságú elágazási lépés az égéskémiában, az égés sebességét alapvetően befolyásolhatja, ha az alapállapotú triplett oxigénmolekulák mellett elektrongerjesztett O₂(¹Δ_g) is előfordul lángokban, ha a reakció elegendően gyors. Az O₂(¹Δ_g) + H(²S) → O(³P) + OH(²Π_g) reakció dinamikáját az együttműködő partnerünk (Prof. Hua Guo, Albuquerque, NM, USA) által kifejlesztett potenciálfelületen végeztük kváziklasszikus trajektória módszerrel. A gerjesztett oxigénmolekula reakciója lángok hőmérsékletén két nagyságrenddel gyorsabbnak bizonyult, mint az alapállapotú molekuláé, azaz 1 %-nyi gerjesztett O₂ jelenléte megduplázza a lánclágazási lépés sebességét. A reakció dinamikájának különlegessége, hogy ütközés nyomán a rendszer áthalad egy korai nyeregpontra és az elektrongerjesztett HO₂ gyöknek megfelelő potenciálgödörbe jut. Sok esetben a gödörből nemcsak a termékek, hanem az ütközések számottevő hányadában reaktánsok irányába is kijut a rendszer, amihez a korábbihoz képest ellenkező irányban kell áthaladnia. Emiatt a bimolekulás reakciók átmenetiállapot-elméletének egyik alapfeltevése nem teljesül. A HO₂ komplexekre viszont az unimolekulás reakciók statisztikus elmélete nem alkalmazható, mert nem keletkezik hosszú élettartamú komplex. Ez azt jelenti, hogy csak dinamikai úton lehet megbízható sebességi együtthatót számítani erre a reakcióra. A mikroszkopikus mechanizmus felderítésekor azt találtuk, hogy az esetek többségében a H atom először az egyik O atomhoz kapcsolódik, majd legalább egyszer átlép a másikhoz, és az utóbbival távozik.

Az eredményeket két külföldi konferencián egy-egy meghívott előadás és egy poszter, a Budapesten rendezett ISTCP konferencián egy meghívott előadás és egy poszter formájában mutattuk be, és a Journal of Chemical Physics-be szánt kézirat összeállítás alatt van (ezt a Közleményjegyzékben egy konferencia előadás-kivonattal jeleztük).

1.c. Az $O'+O_2 \rightarrow O'O + O$ izotópcseré reakció dinamikája

A reakció nagyon nagy (ú.n. "tömegfüggetlen") izotópeffektust mutat, és felelős lehet azért, hogy a sztratoszferikus ózon nehéz oxigénizotópokban dúsabb a „természetes” izotópeloszláshoz képest. Ezért dinamikáját több kísérleti csoport is vizsgálja. Közülük kettő laboratórium (Jim Lin és Yuan T. Lee, Taiwan valamint T. Minton, USA) kezdeményezett együttműködést, amelynek során a kísérleteknek megfelelő körülmények közt vizsgáltuk a reakcióban keletkező termékek kinetikus-energia valamint szög szerinti eloszlását. A szög szerinti eloszlás nemcsak nagy, hanem kis ütközési energiánál sem szimmetrikus, hanem az előreszóródás dominál. Ez leszakító mechanizmusra utal, ami azt jelenti, hogy az ózonmolekula mint komplex nem él elegendően sokáig ahhoz, hogy az energia kiegyenlítődjön a szabadsági fokok között, és a statisztikus elmélet (RRKM) alkalmazható legyen a bomlására. Alacsony ütközési energiánál nincs jele nemadiabaticus átmeneteknek, magasabb energiánál (3 eV) a kísérlet-elmélet diszkrépancia magyarázatára a nemadiabaticitás feltételezése lehet az egyik megoldás. Mindkét partnerrel folyamatban van kézirat előkészítése publikációra.

2. Az elektrongerjesztett metánmolekula disszociációja

A metán fotodisszociációját sokan vizsgálták kísérletileg, és a $H + CH_3$, $H_2 + CH_2$, $H + H + CH_2$, valamint $H + H_2 + CH$ bomlási folyamatok lejátszódását figyelték meg. Elektrongerjesztett metánmolekula a belső égésű motorokban is keletkezik a gyújtószikra hatására, és a robbanás megindítása szempontjából fontos, hogy milyen arányban keletkeznek a fenti termékek (mivel a H atom és a metilgyök láncvivők, a metilén nem). A metán elektronállapotait vizsgálva azt találtuk, hogy kb. 17 eV gerjesztési energiáig nincs a metánmolekulának sem szingulett, sem triplett kötött állapota. A szingulett állapotból induló reakció vizsgálatát – a hozzátartozó programfejlesztéssel együtt – G. C. Schatz csoportjával közösen végeztük, a legalacsonyabb triplett szintről induló reakciót

magunk tanulmányoztuk. Ha a metánmolekula negyedik szingulett állapotát gerjesztjük, a molekula relaxál és lépésről lépésre a legalacsonyabb gerjesztett szingulett állapotba kerül, és a disszociáció gyakorlatilag úgy folyik, mintha eleve ebbe az állapotba gerjesztődött volna a molekula. A gerjesztett szingulett molekulák metilén és H_2 , vagy $CH_3 + H$ keletkezik, vagy a molekula belső konverzióval az alapállapotba jut, amely főleg metilgyökre és H atomra bomlik. A kísérleti eredményekkel való összehasonlításból kiderült, hogy a fotodisszociációban a triplett állapotnak nincsen szerepe. Más a helyzet elektronbecsapódás indukálta disszociáció esetén: ilyenkor a metán elsősorban triplett gerjesztett állapotok valamelyikébe kerül, melyek a legalacsonyabb triplett állapotba relaxálva csak CH_3 -ra és H atomra bomlanak. Ezért arra számíthatunk, hogy szikragyújtás nyomán a disszociáció domináns termékei a CH_3 gyök és a H atom. Az eredményekről két cikkben számoltunk be. A projekt folytatásaként megkezdjük a metán legalacsonyabb 15 potenciálfelületének számítását EOM-CCSD módszerrel. A számított pontokra analitikus függvényt fogunk illeszteni, és a nemadiabatikus dinamikát azok segítségével követjük. Ezen potenciálfelületek kidolgozását az is motiválta, hogy ha elkészülnek, lehetővé válik a $CH_2 + H_2$ ütközések nemadiabatikus vonatkozásainak tanulmányozása is. Ilyen vizsgálatok szerepeltek a projekt-tervünkben, de az eddig kipróbált potenciálfelületek minősége nem biztosította, hogy elegendően pontos számításokat végezzünk.

3. A metil-hidroperoxid és atomok ill. gyökök reakciói

A metil-hidroperoxid meglepően nagy mennyiségben fordul elő a légkörben. A reakciója a fő légköri oxidánssal, az OH gyökkel kétsatornás: a gyök H-atomot tud leszakítani a szénatomról illetve az egyik O atomról. A kísérleti vizsgálatok ellentmondóak, és felmerül annak a lehetősége is, hogy a reakcióban nemadiabatikus átmenet történik. Megvizsgáltuk a reakció potenciálfelületét a ma elérhető legnagyobb pontosságot megközelítő színvonalú ab initio számításokkal. A reakció sebességét a variációs átmenetiállapot-elmélet illetve a reaktánsok által képzett komplex ütközéses stabilizációjának lehetősége miatt az ütközéses energiaátadást is leíró vezéregyenlet megoldásával számítottuk. A reakcióban nemadiabatikus átmenetek szerepe minimálisnak bizonyult. A légköri körülmények közti és a kísérleti sebesség-mérésekben beállított

nyomásoknál a reakció a nagynyomású határesetben van. A számítások reprodukálták a kísérletileg megfigyelt negatív aktiválási energiát, de annak nagyságát túlbecsülik. Az anyag közlésre való előkészítése közben megjelent egy cikk, amely hasonló, bár kevésbé részletes és gondos vizsgálatokat mutat be. Ahhoz, hogy a mi vizsgálataink eredményei közölhetővé váljanak, megvizsgáltuk a CH_3OOH és halogénatomok reakcióinak potenciálfelületét és kinetikáját is, és a termékcsatornák relatív szerepének nagymértékű eltolódását figyeltük meg a sorozatban. Az összesített eredmények közlésre való előkészítése folyamatban van.

4. Poliéterek viselkedése tömegspektrométerben

A kutatóközpontunk a Tömegspektrometriai Osztályon (Vékey Károly vezetése alatt) az alkálifém-ionokkal ionizált poliéterek szerkezetének és a tömegspektrométerben lehetséges disszociációjának elméleti vizsgálata iránt merült fel igény. A vizsgálatokat azért vettük fel a projekt témái közé, mert az egyik tervbe vett reakció, az acetone fotodisszociációjának vizsgálatáról még a számításaink kezdetén kimerítő alaposágú cikk jelent meg az irodalomban. A polietilén-glikol ionizációjával kapcsolatos számításokat Antony Memboeuf francia PhD hallgató végezte. Az elméleti vizsgálatokban megállapítottuk, hogy az alkálifém-ion kötési energiája az ionizált glikol monomertől a heptadekamerig terjedő sorozatban a tetramerig növekszik, afelett állandó. Az energiaadatokból megállapítottuk, hogy tömegspektrometriai szerkezetvizsgálatra csak a Li-ion és kis mértékben a Na-ion-addícióval történő ionizáció alkalmas. A K- és Rb-ionnal történő ionizációval nem lehet szerkezeti információt kapni, mert a komplex a szerves molekula fragmentációjához szükséges energiaszint alatt elbomlik. Sikertelenül megállapítani, hogy a monomeresztés koncertáló, de nem szinkron folyamat (egyetlen potenciálgát van, de a kötések egy része a potenciálgát reaktáns-oldalán túljut a nagyobb változásokon, mások csak a termékoldalán). A vizsgálatok eredményeit két dolgozatban közzétettük, és azok Dr. Memboeuf PhD dolgozatának gerincét alkották.

5. A benzofenon fotokémiája

Az egyik első kísérletileg megfigyelt fotokémiai reakció a benzofenon alkoholokkal történő fotoredukciója volt. A reakciót az Osztályunkon Kísérleti munkát végző Demeter

Attilával együttműködve tanulmányoztuk, a projektjavaslatban tervezett $O + C_2H_2$ reakció helyett (melynek dinamikájáról időközben más szerzőktől megjelent egy cikk). Erősen elektronküldő illetve –szívó csoportokkal szubsztituált benzofenonok sorozatában az alap- és tripllett gerjesztett állapotú reakciókat vizsgáltuk. A sorozatban a szekunder fotoredukció (a primer lépésben keletkező alifás ketil-gyök reakciója a szubsztituált benzofenonnal) kinetikáját és potenciálfelületét a benzofenon, és valamennyi kísérletileg mért szubsztituált származék esetére részletesen feltérképeztük. Kiderült, hogy a kísérletileg mérhető aktiválási energia erősen függ a szubsztituens természetétől, és a $CF_3 - OCH_3$ irányban kb. 4-ről 16 kJ-mol-nyira növekszik. Az elméleti vizsgálatokban hasonló tendenciát találtunk, de a gátmagasságok jóval nagyobbak voltak. A rendszer kinetikájának részletes vizsgálata alapján megállapítottuk, hogy az eltérés oka az, hogy a reakcióban többféle H-hidas komplexnek van fontos szerepe. Ilyenek képzésében a keton és a ketilgyök mellett az oldószer (CH_3CN) és a primer redukáló ágens, az alifás alkohol részt vehet, szinte minden kombinációban. A kinetikai rendszer analízisével, a komplexek kötési energiáinak kiszámítása segítségével kvantitatív kapcsolatot kaptunk a számított és a mért aktiválási energiák között. A kiszámítottuk a vizsgált aromás ketonok spektroszkópiai adatait is, és jó egyezést kaptunk a mérések eredményeivel. Megmutattuk, hogy a szubsztitúcióval szabályozható a tripllett keton reaktivitása, és található olyan szubsztituált benzofenon, amely alkalmas arra, hogy viszonylag kevésbé reaktív H-atom donorok (például a γ -valerolakton) reakcióinak vizsgálatára is alkalmas (az utóbbi reakciókra a potenciálgátakat is kiszámítottuk). Az eredmények első részéről készült cikk ASAP formában megjelent.

6. Ruténium-komplexek fotofizikája

A Pannon Egyetemen (Horváth Attila és munkatársai) folyó kísérleti vizsgálatok kiegészítéseként ruténium-komplexek fotofizikai vizsgálatához járultunk hozzá elméleti kémiai számításokkal. A kétmagvú $[(bpy)_2Ru(l-dpp)Ru(CN)_4]$ és $[(bpy)_2Ru(l-dpp)Ru(CNCH_3)_4]^{4+}$ spektroszkópiai és fotofizikai viselkedése számottevő különbségeket mutat. Sűrűségfüggő elméleti módszerrel kiszámítottuk a két komplex lehetséges sztereoizomerjeinek szerkezetét és a reaktivitást befolyásoló tulajdonságait. A 2,3-bis(piridil)pirazin hídligandum fenilcsoportjainak a pirazingyűrűhöz képesti fent-lent

illetve lent-fent elrendeződése közt lényeges a molekula geometriájának eltérése, mert a gyűrűhöz kapcsolódó két fémion helyzete látványosan különbözik. Ennek ellenére mind az NMR-spektroszkópiái, mind a kvantumkémiai vizsgálatok szerint a két izomer energiakülönbsége jelentéktelen. A kvantumkémiai úton kapott adatok segítségével értelmezni lehetett az NMR eltolódások helyzetét, és kiderült, hogy a két izomer dinamikus egyensúlyban van már alacsony hőmérsékleteken is. A szerkezetkülönbség a triplett gerjesztett tetraciano komplex két izomerjének fotofizikai tulajdonságaiban is megnyilvánul. Az anyagot egy cikkben publikáltuk.

7. Porfirinkomplexek fotokémiája

Az átmenetifém-ionok porfirinekkal képzett komplexei a fotokémiai viselkedésük alapján két csoportba oszthatók. Az eddigi tapasztalatok szerint a komplex fotofizikai és fotokémiai tulajdonságainak meghatározásában alapvető fontosságú a fémion mérete, magának a porfirinyűrűnek a torzultsága (ez utóbbit a gyűrű szubsztituálásával lehet szabályozni) és az esetleges axiális szubsztituens jelenléte. A porfirinkomplexek kétféle fotofizikai viselkedését az eddigi tapasztalatok szerint arra lehet visszavezetni, hogy a fémion a porfirin gyűrű síkjában helyezkedik-e el, vagy a síkon kívül. Az utóbbi esetben a porfirinyűrű nyereg- vagy kúpos torzulása és a fémion viszonylagosan külső elhelyezkedése miatt a komplex mind alapállapotban, mind gerjesztett állapotban labilisabb, és jellegzetes sáveltolódások tapasztalhatók. A Pannon Egyetemen olyan Cd-porfirin komplexeket állítottak elő, amelyekben a gyűrűtorzulást fenil- és Br-szubsztitúcióval változtatták. Az elméleti vizsgálatainkban meghatározott molekulageometriák és a spektrális adatok segítségével a kísérleti eredmények értelmezhetők voltak, és alátámasztották a fémion síkon kívüli elhelyezkedésének szerepét a fotokémiai tulajdonságokban. Az eredményeket egy cikk formájában közöltük. A kapcsolódó anyagból készült összefoglaló dolgozatunkban (Coord. Chem. Rev.) sajnos elmaradt az OTKA támogatást megköszönő passzus, amit szükség esetén Erratum formájában pótolunk.

8. Módszertani fejlesztések és vizsgálatok

A projektben többféle számítógépes program kifejlesztését és közelítő dinamikai módszerek jóságának ellenőrzését terveztük. Ezek közül a következőket valósítottuk meg:

1. A sebességi együtthatók számítására kidolgozott programunkat, amely az átmenetiállapot-elmélet formuláin alapszik, alkalmassá tettük arra, hogy nemadiabatikus folyamatok sebességi együtthatóját is meg lehessen kapni vele. Az ezzel a programmal kapott eredményeket szeretnénk volna összehasonlítani a nemadiabatikus dinamikai számításokban kapottakkal. Erre nem volt szükség és lehetőség, mert azokban a reakciókban, amelyekről azt feltételeztük, nem voltak dinamikailag modellezendő nemadiabatikus effektusok. Terven felül a programot a variációs átmenetiállapot-elmélet használatára is továbbfejlesztettük.
2. Készítettünk egy olyan kváziklasszikus trajektória programot, amellyel a tripllett állapotú metán fotodisszociációját lehet szimulálni direkt dinamikai úton.
3. Kidolgoztunk egy programot (beleértve a klasszikus mechanikai mozgásegyenletek levezetését), amellyel metán + atom típusú reakciók redukált-dimenziós dinamikai számítását lehet elvégezni 11 dimenzió explicit kezelésével, és egy olyat, amelyben a dimenziók száma 2. A redukált-dimenziós modellek összehasonlítása a teljes dimenziós modellel folyamatban van. A jelenlegi állapot szerint a 2-dimenziós modell nagymértékben, a 11-dimenziós modell kisebb, de még mindig jelentős mértékben túlbecsli a reaktív hatáskeresztmetszeteket.
4. A tervezett együttműködésnek megfelelően implementáltuk a Bowman és munkatársai által kifejlesztett korszerű $\text{CH}_4 + \text{H}$ potenciálisenergia-felületet Gunnar Nyman (University of Göteborg) redukáltdimenziós kvantumszórás programjába, és megkezdtük a program alkalmazását.

A projekttervezetben felkészültünk arra, hogy – alapkutatásról lévén szó – egyes tervezett részfeladatok elvégzése időszerűtlenné válhat, ha az irodalomban a feladat megoldásáról jelenik meg hír. Az emiatt a tervekhez képest bekövetkezett változásokat a részjelentésekben jeleztük a KM1 zsűri felé, és a fentiekben utaltunk rájuk, és egyben arra is,

hogy az így elmaradt részfeladatok helyett milyen más, rokon problémákat oldottunk meg.

A jelentésben felsorolt eredményeket és a tervekhez képesti változásokat figyelembe véve úgy gondoljuk, hogy a projekt célkitűzéseit teljesítettük. Megmlítjük, hogy nem minden eredmény publikálása fejeződött be. Amennyiben a zárójelentés minősítéséhez szükséges és arra lehetőséget kapunk, a késve megjelenő publikációkat benyújtjuk az OTKA Irodának.