Pannon Egyetem
Intézményi Tudományos Diákköri
Konferencia
2017

A HBr + OH → H_2O + Br reakció sebességének meghatározása elméleti módszerekkel

Készítette: Góger Szabolcs

Témavezető: Dr. Lendvay György

Mérnöki Kar, Kémia Intézet, Általános és Szervetlen Kémia Intézeti Tanszék

A pályamunka lezárásának dátuma: 2017. november 5.

Tartalomjegyzék

1. Irodalmi áttekintés 1

1.1. A vizsgált reakció szerepe 1

1.1.1. A bróm légköri kémiája 1

1.1.2. Égéskémiai mechanizmusok 2

1.2. A vizsgált reakció ismert kinetikai és dinamikai tulajdonságai 3

1.3. Reakciósebességi együtthatók elméleti meghatározásának lehetőségei 7

2. Célkitűzés 10

3. Vizsgálati módszerek 11

3.1. Potenciálisenergia-felületek 11

3.2. A kváziklasszikus trajektóriamódszer 12

3.2.1. A trajektóriák kezdeti paramétereinek számítása 12

3.2.2. A használt program jellemzői 15

3.3. Ring polimer molekuladinamika módszer 15

3.4. A reakció potenciálisenergia-felülete 17

4. Eredmények 19

4.1. Kváziklasszikus trajektóriamódszer 19

4.1.1. A reakció sebességi együtthatójának meghatározása QCT módszerrel 19

4.1.2. Gátátlépések száma 21

4.2. Ring polimer molekuladinamika eredmények 23

4.2.1. A rendszer jellemzése az RPMD módszeren belül 23

4.2.2.Ring polimer molekuladinamika módszerrel kapott sebességi együtthatók 27

4.3. Lánghőmérsékleten használható módosított Arrhenius-paraméterek 29

5. Összefoglalás 31

Irodalomjegyzék 32

1. Irodalmi áttekintés

Dolgozatom tárgya a hidrogén-bromid és hidroxilgyök között lejátszódó elemi reakció sebességi együtthatójának számításos úton történő meghatározása. A reakció amellett, hogy sztratoszféra alsó felében a bróm speciációját nagymértékben meghatározza, égéskémiai mechanizmusokban is megtalálható. Gyakorlati jelentősége mellett azonban tudományos szempontból is érdekes folyamatról van szó, hiszen ez a reakció a gát nélküli, komplexképző reakciók egy jól ismert példája.

1.1. A vizsgált reakció szerepe

1.1.1. A bróm légköri kémiája

A munkám témáját adó két részecske jelentős szerepet játszik a légkör kémiájában. A légköri hidroxilgyök elsősorban az ózon fotokémiai bomlásából keletkező $O(^1D)$ atom, valamint vízmolekula reakciójában képződik. Koncentrációja a légkörben 10^6 részecske / cm^3 nagyságrendű [1], így a nyomnyi mennyiségű alkotók közé tartozik.

A nagyon kis koncentráció alapján azt is gondolhatnánk, hogy a hidroxilgyök nem meghatározó összetevője a légkörnek, valójában azonban kulcsszerepe van az itt lejátszódó folyamatokban. A gyöknek különösképpen a troposzféra öntisztításban rendkívül nagy a jelentősége [2]. Az OH, bár reaktív, az atmoszféra legfontosabb összetevőivel (nitrogén, oxigén, argon, stb.) nem reagál, ellenben szinte az összes, hozzá hasonlóan nyomnyi mennyiségben jelen lévő szennyezést (főleg szerves vegyületeket) képes megbontani. Ezek a molekulák a folyamatban oxidálódva gyakran vízoldhatóvá válnak, így az esővízzel kimosódhatnak. A hidroxilgyök koncentrációjától függő öntisztítási kapacitást oxidációs kapacitásnak is nevezik.

A sztratoszféra ózontartalmát, mint ma már jól ismert, a halogénatomok katalitikusan bontják. Minden olyan reakció, mely a légkör atomos halogéntartalmát csökkenti, az ózonréteg stabilitását növeli. Brómatom esetén egy ilyen jellegzetes nyelő reakció:

$$\mathrm{Br} + \mathrm{HO_2} \rightarrow \mathrm{HBr} + \mathrm{O_2}$$

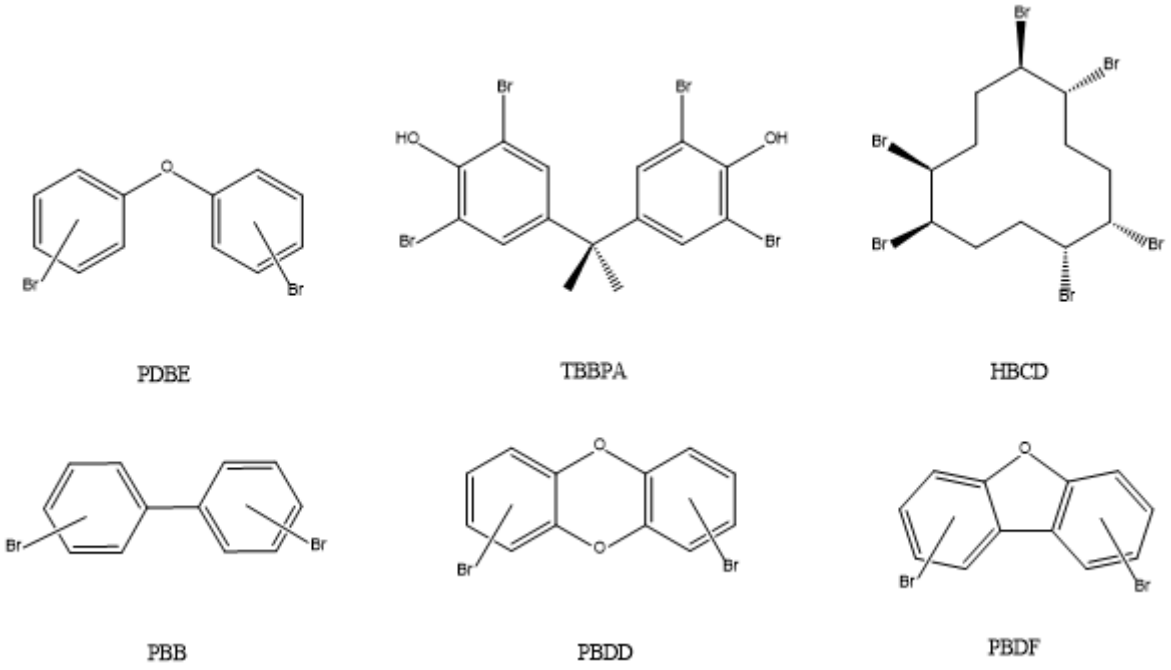
Vannak olyan modellek, amik feltételezik, hogy a légkör alsó részeiben a bróm fő speciációja – a fenti reakció következményében – a HBr molekula [3]. Azonban ha jelentős mennyiségben van jelen hidroxilgyök is, akkor a brómatomok felszabadulhatnak:

$$HBr + OH \rightarrow Br + H_2O$$

Ez a reakció tehát kétszeresen is hátrányos a légkör összetételére nézve. Nem csak az öntisztító kapacitást biztosító hidroxilgyök fogy ugyanis, hanem az ózonréteg bomlását katalizáló elemi bróm is keletkezik. A reakció részletes kinetikájának, illetve dinamikájának felderítése így a légkör modellezésének (illetve esetleges befolyásolásának) szempontjából rendkívül fontos.

1.1.2. Égéskémiai mechanizmusok

Igen sok, gyakran használt égésgátló tartalmaz brómatomot. A leggyakrabban használt brómtartalmú égésgátló anyagok szerkezetét az **1. ábra** mutatja be:



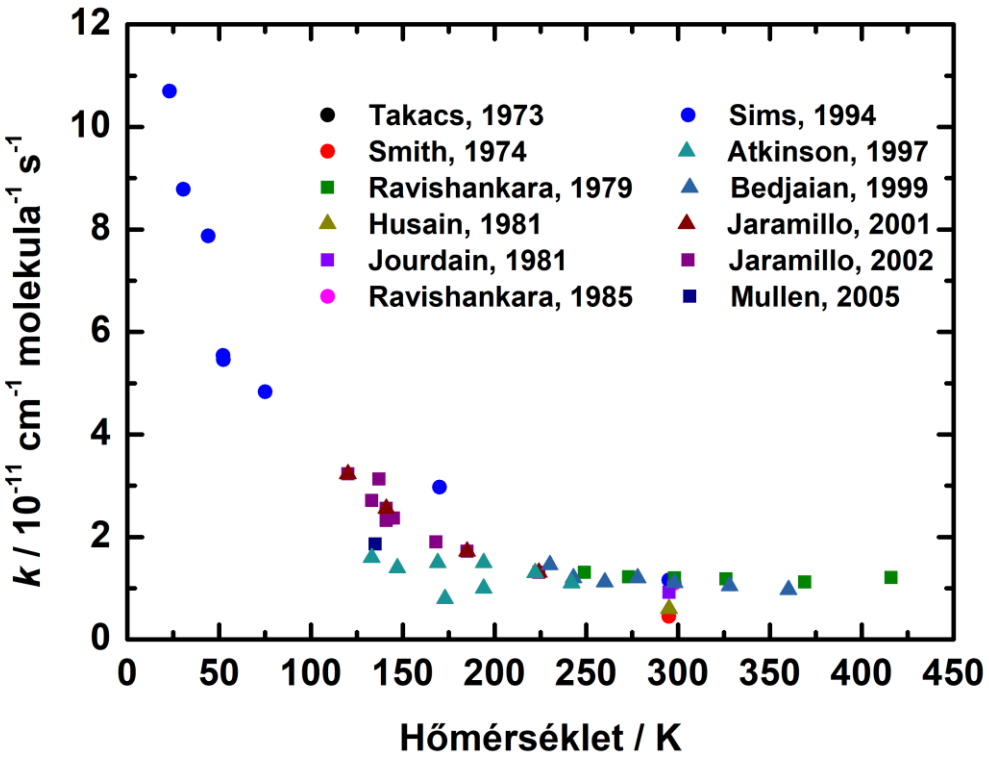
1. ábra. Gyakran használt brómtartalmú égésgátló anyagok szerkezete és nevük irodalomban elterjedt rövidítése.

Az **1. ábra** égésgátlói közül a leggyakrabban használt anyagok tetrabróm-biszfenol A (TBBPA), a hexabromo-ciklododekán (HBCD) és a polibrómozott difenil-éterek (PBDE) – ez utóbbiból a deka-, az okta-, és a pentabromo származékok keveréke az elterjedt. A polibrómozott biszfenil (PBB), a polibrómozott difenil-dioxin (PBDD) és a polibrómozott difenil-furán (PBDF) helyett gyakran ezek vegyesen klórozott-brómozott, illetve brómatom helyett klóratomot tartalmazó változatait is használják [4].

A tűzoltószerek is gyakran tartalmaztak brómatomokat. A legjobb tulajdonságokkal rendelkező oltószerek az úgynevezett halonok voltak, melyek közül a halon-1211 (CF_2ClBr) és a halon-1301 (CF_3Br) voltak a legelterjedtebbek. Ezen vegyületek tűzoltó hatása nagyrészt a hidrogéngyökök csapdázásán keresztül valósul meg, mellyel a gyökös égési mechanizmus gátlása valósul meg. Ezen hidrogéncsapdázó reakciókat halon-1301 esetén jól le lehet írni a $H + CH_3Br \rightarrow CH_3 + HBr$; $OH + HBr \rightarrow H_2O + Br$ és a $Br + HO_2 \rightarrow HBr + O_2$ egyenletekkel [5]. Ezen egyenletekben látszik a HBr molekula központi szerepe. Mivel a lángokban a hidroxilgyök koncentrációja nagy, ebből következik, hogy a hidroxilgyök és a hidrogén-bromid reakciója a halonok oltási mechanizmusának leírásában is fontos.

1.2. A vizsgált reakció ismert kinetikai és dinamikai tulajdonságai

A hidrogén-bromid és hidroxilgyök reakcióját a légkörkémiában betöltött központi szerepe miatt több évtizede vizsgálják. A kutatások elsődleges célja (ami a légkörmodellezés és az égéskémia szempontjából a leginkább szükséges paraméter) a hőmérsékletfüggő reakciósebességi együttható meghatározása volt. Ezt több kutatócsoport is megmérte:



2. ábra. A vizsgált reakció sebességi együtthatójának hőmérsékletfüggése.

Az ábrán különböző jelölőkkel különböző szerzők eredményei szerepelnek. Ha megnézzük egy-egy szerző kísérleti adatpontjait, láthatjuk, hogy miért nem volt hosszú ideig egyetértés a sebességi együttható hőmérsékletfüggését illetően. Voltak olyan csoportok, akik arra következtettek, hogy a reakciónak erősen negatív aktiválási energiája van. Találni olyan pontsort is, ahol a kísérleti eredmények hőmérséklettől független aktiválási energiát mutatnak. A **2. ábra** kísérleti pontjainak forrásai:

I. táblázat. A HBr + OH reakció sebességi együtthatójára vonatkozó kísérleti eredmények.

Szerző	**Hőmérséklet**	**Szerző**	**Hőmérséklet**
Takacs 1973 [6]	295 K	Jourdain, 1981 [12]	298 K
Smith, 1974 [7]	210-460 K	Jaramillo, 2002 [13]	48-224 K
Sims, 1994 [8]	23-295 K	Jaramillo, 2001 [14]	120-360 K
Ravishankara, 1985 [9]	298 K	Husain, 1981 [15]	295 K
Ravishankara, 1979 [10]	249-416 K	Bedjaian, 1999 [16]	230-360 K
Mullen, 2005 [11]	53-135 K	Atkinson, 1997 [17]	76-242 K

A reakciósebességi együttható hőmérsékletfüggésére a brómtartalmú vegyületek égésének modellezésekor az utóbbi néhány évben az alábbi módosított Arrhenius-egyenlet használatos [18]:

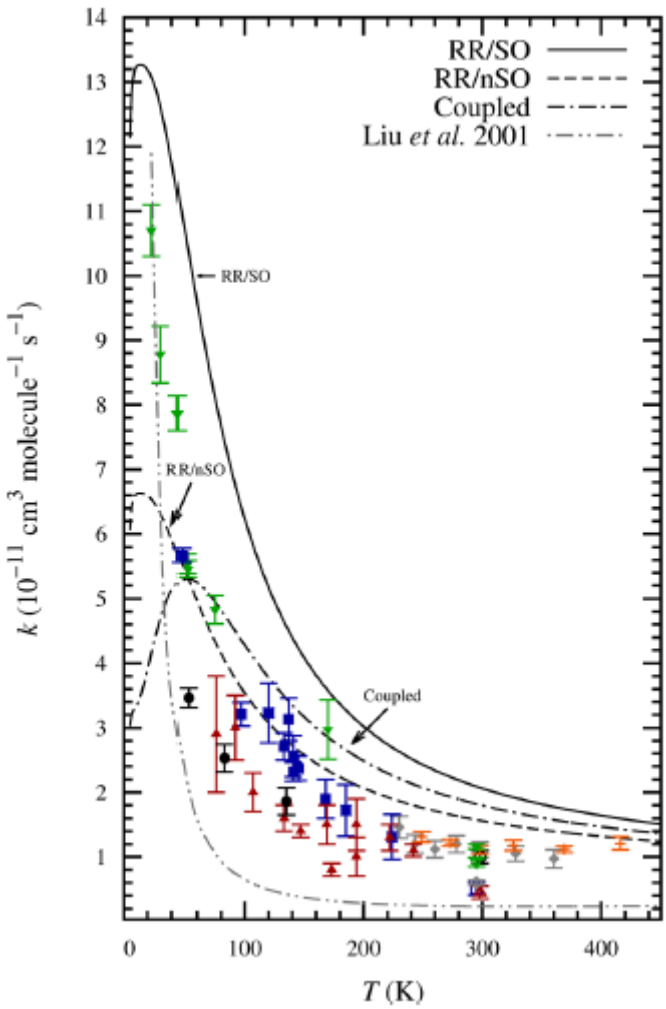
$$k = A\,T^n \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)$$
$$A = 4{,}0\ \cdot 10^{12}\ \mathrm{cm^3 mol^{-1} s^{-1}}$$
$$n = 0$$
$$E = -1{,}3\ \mathrm{kJ\ mol^{-1}}$$

A fenti paraméterek egy légkörkémiai összefoglaló cikkre [19] vezethetőek vissza. A szerzők a 2007 előtti kísérleti eredményekre (lényegében az **I. táblázat** tartalma) illesztették a hőmérsékletfüggő modelljüket. Látható azonban, hogy a kísérleti pontok a 23-460 K-es hőmérséklettartományban helyezkednek el. Az atmoszféra leírására ez a hőmérséklettartomány kiválóan alkalmas, azonban a láng hőmérsékletére sajnos csak extrapolálni lehet.

Az elmúlt évtizedben a reakciót magas szintű *ab initio* számításokkal is vizsgálni kezdték. Liu és társai [20] számítási úton megkeresték a potenciálisenergia-felület stacionárius pontjait, majd az átmenetiállapot-elmélet segítségével meghatározták a reakciósebességi együttható

hőmérsékletfüggését. A kísérleti eredményekkel megegyező hőmérséklettartományon (vagyis 500 K alatt) jó egyezést kaptak a mért értékekkel. Számításaik során néhány magasabb hőmérsékletre is megadták a sebességi együttható értékét, és ezen értékekből arra következtettek, hogy az aktiválási energia 500 K felett közel állandó.

Dolgozatom tekintetében a legfontosabb információk a de Oliveira-Filho és munkatársai által 2014-ben megjelentetett cikkekben találhatók [21][22]. Ezen publikációkban mutatják be azt a globális potenciálisenergia-felületet, melyet a munkám során én is használok (ennek részleteit a **3.** fejezetben ismertetem). A felület bemutatásán kívül céljuk, hogy kváziklasszikus trajektóriamódszer segítségével vizsgálják a hőmérsékletfüggő sebességi együtthatót, valamint a termékoldali energiaeloszlási jellemzőket. A sebesség hőmérsékletfüggésének tekintetében a fő megállapításaik a Liu-csoportéival azonosak, ám a trajektóriamódszer néhány kelvines hőmérsékleten alacsony reakciósebességet becsül. Mivel a munka az alacsony hőmérsékleti tartományt célozta meg (elsősorban a kísérleti adatokkal való összevethetőség érdekében), így az 500 K feletti tulajdonságokról a cikk nem tesz megállapítást.



3. ábra. A reakciósebességi együttható hőmérsékletfüggésére vonatkozó elméleti (vonalak) és kísérleti (jelölők) eredmények összevetése [21].

A trajektóriamódszer alkalmazásával de Oliveira-Filho és társai vizsgálják, hogy az ütközés során felszabaduló energia (körülbelül 80 kJ mol^{-1}) hogyan oszlik el a termékek belső energiaszintjei között. Kitérnek arra is, hogy a kinetikus izotópeffektus hogyan befolyásolja a reakció dinamikai tulajdonságait. Munkájuk célja azonban a reaktív ütközések jellemzése volt, így a nemreaktív ütközésekről, a reakció részletes dinamikájáról, valamint az ütközési komplexekről nem találhatóak eredmények a cikkben.

Trajektóriamódszerrel vizsgálták a reakcióit Ree és társai [23] is. Az általuk használt felület a fentebb említett, és általam is használt felülethez képest kevésbé pontosnak mondható, mivel nem kvantumkémiai módszerekkel, hanem kétatom-potenciálok kombinációjával, vagyis a molekulamechanika módszereivel készült. Ennek ellenére azonban főbb megállapításaik megegyeznek a már hivatkozott cikkekkel. Kiemelni azért lényeges ezt a munkát, mert ők az

első elméleti témájú szerzők, akik felvetik azt a kérdést, hogy 500 K felett vajon hogy viselkedik a reakció sebességi együtthatója. Becsléseik szerint ez a hőmérséklet növelésével növekedésbe kezd. A sebességi együttható minimumát 300 K körülire teszik, bár a magas hőmérsékletű számítási eredmények kis száma és a potenciálfelület pontatlansága miatt a minimumhely meghatározásának pontossága megkérdőjelezhető.

A reakcióra vonatkozó legújabb eredményeket egy dinamikai számításokat bemutató cikk tartalmazza [24]. A munkában adott hőmérsékletű rendszert reprezentáló kezdeti sokaságot generáltak, majd direkt dinamikai módon minden egyes időpillanatban kiszámították az adott elrendezéshez tartozó potenciálisenergia-felületet (ún. *„on the fly”* módszer). Céljuk sztereodinamikai hatások vizsgálata volt. Többek között kimutatták azt, hogy a legnagyobb eséllyel reakcióra vezető orientáció függ a hőmérséklettől. Foglalkoztak azzal is, hogy a reakcióban megjelenhet „roaming” is, vagyis olyan folyamat, melyben a rendszer nem követi a legalacsonyabb potenciálgáton át vezető minimális energiájú reakcióutat, hanem a találkozás során először keletkező termékek eltávolodnak, de még a trajektória folyamán újra egymás közelébe kerülve egyéb úton termékekké alakulnak.

1.3. Reakciósebességi együtthatók elméleti meghatározásának lehetőségei

Ha egy elemi reakció sebességi együtthatóját kívánjuk meghatározni, akkor sokszor a kísérleti munkát célszerű elméleti modellszámításokkal is kiegészíteni. A megkívánt pontosságtól, a rendszer méretétől és a rendelkezésre álló számítási kapacitástól függően több megközelítést használhatunk.

Égéskémiai mechanizmusok jellemzéséhez az egyik legfontosabb paraméter az aktiválási energia, melyet becsülhetünk a potenciálfelületen a reaktánsoknak és termékeknek megfelelő tartományokat elválasztó nyeregponti energiájával, a gátmagassággal. Ehhez csak a reaktánsok és a nyeregpont energiájának ismerete szükséges, melyet nagyobb rendszerekre is meghatározhatunk kvantumkémiai számításokkal (a gyakran használt számítási módszerek azonban 5-10 kJ mol^{-1} hibával „dolgoznak” [25]). A gátmagasság egy fix érték, így ezzel a módszerrel nem tudjuk leírni az aktiválási energia hőmérsékletfüggését. Ez a módszer inkább hasonló reakciók összehasonlítására alkalmas, sebességi együttható számítására nem.

Ha ismerjük a reaktánsoknak és a nyeregpontnak megfelelő geometriák környezetében a potenciális energiát, akkor ki tudjuk számítani a normálrezgési frekvenciákat és a rotációs

állandót, ami lehetővé teszi, hogy a harmonikus oszcillátor és a merev pörgettyű közelítése mellett statisztikus mechanikai módszerekkel megkapjuk a két szerkezet állapotösszegét, és alkalmazzuk az átmenetiállapot-elméletet (transition state theory, TST) az aktiválási energia meghatározására. Az átmenetiállapot-elmélet sok közelítést tartalmaz, melyek igen gyakran nem teljesülnek. Az elmélet három feltevésre épül. Az egyik, hogy a rendszer statisztikusan viselkedik, vagyis a rendelkezésére álló fázisteret a mikrokanonikus eloszlásnak megfelelően, egyenletesen foglalja el. A második feltételezés, hogy a reakció során van egy átmeneti állapot, amelyen a reaktáns → termék irányban áthaladó fluxus adja meg a reakció sebességét, ami azt jelenti, hogy az átmeneti állapot átlépése után a rendszer nem fordul vissza. A konvencionális TST használata esetén az átmeneti állapotot a konfigurációs térben a minimális energiájú reakcióútra merőlegesen helyezzük el a nyeregpontban. Az elmélet levezetése teljes mértékben klasszikus mechanikai alapon történik, ezért a harmadik feltevés az, hogy a kvantummechanikai hatásokat csak az állapotösszeg számításakor kell figyelembe venni. A TST segítségével nagyobb molekulák reakcióinak sebességi együtthatója nagyságrendi pontossággal meghatározható, mivel az elmélet hibái gyakran kiejtik egymást.

Ha megbízhatóbb eredményt szeretnénk kapni, akkor a reakció potenciálisenergia-felületéből nem elég a kritikus pontokat meghatározni. Az átmenetiállapot-elmélet egy általánosabb változata az úgynevezett variációs átmenetiállapot-elmélet (VTST), amely nem a nyeregpontban helyezi el az átmeneti állapotot a következő meggondolások alapján. Az átmeneti állapot definíció szerint egy elválasztó felület a fázistérben a termékek és a reaktánsok között, melyen csak termékirányba halad át fluxus. Ha egy N-atomos rendszer fázisterében egy tetszőleges N-7-dimenziós felületet választunk átmeneti állapotnak (pl. a nyeregpontnál), akkor a visszairányú fluxus miatt a számított reakciósebességi együttható a valósat túlbecsli. Az átmeneti állapot helyét változatható paraméterként kezelve a számított reakciósebességi együttható minimumát meghatározva jobb közelítést kapunk a valós értékre [26].

Az átmenetiállapot-elméletnek létezik kvantummechanikai alapokon történő megfogalmazása is [27]. Ez az eljárás nem keresi meg az átmeneti állapot pontos helyét, hanem egy – a választott felület helyétől függő – reakciófluxus-operátort vezet be, melynek a kvantummechanikai Boltzmann-átlaga adja a kanonikus reakciósebességet. Ezt a fluxusoperátort gyakran közelítik különböző úgynevezett szemiklasszikus módszerekkel,

melyek közül egyet – a ring polimer molekuladinamika eljárást – a későbbiekben részletesen bemutatok.

A fentebb leírt módszerek mind feltételezik, hogy a rendszer leírható a statisztikus mechanika törvényei szerint. Jól ismert azonban, hogy a legtöbb reaktív rendszer nem tekinthető ergodikusnak, statisztikusan nem kezelhető [28]. A rendszer potenciális energiájának pontos, *ab initio* meghatározása mellett azonban az atomok klasszikus vagy kvantummechanikai mozgásegyenletei megoldhatóak, így klasszikus trajektóriákat vagy a kvantummechanikai szórási mátrixot elvileg egzaktul lehetséges számítani.

2. Célkitűzés

A hidrogén-bromid és a hidroxilgyök között lejátszódó reakció nemcsak az atmoszféra kémiájában, hanem különböző brómtartalmú égésgátló adalékanyagok égésének hatásmechanizmusában is kulcsszerepet tölt be. Ennek ellenére kísérleti méréseket csak 500 K alatt végeztek, illetve az eddigi elméleti számítások is erre a hőmérséklettartományra koncentrálnak. Ezzel a probléma az, hogy a lánghőmérsékletű sebességi együtthatóról közvetlen adatunk nincsen, csak extrapolálni tudunk. Munkám célja az, hogy a hidrogén-bromid és a hidroxilgyök reakciójának sebességi együtthatóját kváziklasszikus trajektóriamódszerrel és ring polimer molekuladinamika módszerrel széles hőmérséklettartományban meghatározzam.

A kváziklasszikus trajektóriamódszer során – bár a kezdeti állapotok kvantumszámoknak felelnek meg – klasszikus mechanikai mozgásegyenleteket oldunk meg. Ennek megfelelően kvantummechanikai hatásokról csak részben képes számot adni. Ezért szükséges összevetni a ring polimer molekuladinamika módszerrel. Az összevetésből meg lehet állapítani, hogy a kvantummechanikai hatások mennyiben befolyásolják a reakció sebességét. Mivel a reakció során hidrogénatom-átmenet történik, ezért jelentős lehet mind az alagúthatás, mind pedig a gát fölötti visszaverődés még úgy is, hogy a reakció potenciálgátja szinte egybeesik a reaktánsok energiaszintjével, emiatt fontos a kvantummechanikai hatásokról számot adni. A kváziklasszikus trajektóriamódszer viszont arra alkalmas, hogy az ütközések részletes dinamikáját megfigyeljük, illetve lehetőségünk van állapotfelbontott sebességi együtthatók meghatározására is.

Dolgozatom célkitűzése az, hogy a reakciósebesség különböző módszerekkel való meghatározásával vizsgáljam azt, hogy a sebességi együttható értékét milyen hatások befolyásolják. A sebességi együttható széles hőmérséklettartományban való meghatározásával új módosított Arrhenius-paramétereket szeretnék javasolni, mely az irodalomban eddig használt értékekkel ellentétben a láng hőmérsékletén megbízható sebességi együtthatókat szolgáltat.

3. Vizsgálati módszerek

A következő fejezetben bemutatom a két használt számítási módszert, illetve a használt potenciálisenergia-felület jellemzőit. A potenciálisenergia-felületekről általánosan szóló **3.1.**, a kváziklasszikus trajektóriamódszert (quasiclassical trajectory method, QCT) bemutató **3.2.** és a használt felületet ismertető **3.4.** fejezetet az OTDK dolgozatomból kevés módosítással vettem át.

3.1. Potenciálisenergia-felületek

A reakciódinamikában trajektóriamódszerek alatt olyan számítási eljárásokat értünk, melyek során a klasszikus mechanika segítségével egyedi molekuláris ütközéseket szimulálunk. Ezen módszerek előnye, hogy a trajektória egészét megfigyelhetjük, így nem csak a termékek állapotát, hanem az ütközés közben történteket (pl. komplexképzés) is vizsgálhatjuk. Ennek a módszernek az alapja a Born-Oppenheimer-közelítés, mely szerint a Schrödinger-egyenlet megoldásának keresése közben a hullámfüggvényt két függvény szorzataként írhatjuk fel; az egyik tényező az atommagok, a másik az elektronok mozgására vonatkozik. Ez azt jelenti, hogy a molekulák mozgását úgy írjuk le, hogy az atommagok és az elektronok mozgását egymástól eltérő időskálán kezeljük. Ennek következménye, hogy adott elektrontulajdonságok mellett megadható a rendszer potenciális energiája az atommagok relatív helyzetének függvényében. Ezt a $3N$-6-dimenziós függvényt potenciálisenergia-függvénynek (vagy potenciálisenergia-felültnek, potential energy surface, PES) hívjuk.

Ha érvényes a Born-Oppenheimer-közelítés, vagyis megadható egy potenciálisenergia-függvény, akkor a potenciális energia negatív gradiensét erőnek tekintve megoldhatjuk a rendszer klasszikus mozgásegyenleteit. Potenciálisenergia-felületeket régebben félempirikus módszerekkel adtak meg. Gyakran használt eljárás volt például a London-Eyring-Polányi-Sato-módszer (LEPS), mely a háromatomos rendszerekre vonatkozó VB-módszer energiakifejezésének tagjait kötéshosszfüggő paraméterekkel módosította. A számítástechnika mai fejlettsége lehetővé teszi, hogy kb. 10-atomosnál kisebb rendszerek esetén ab initio kvantumkémiai módszerekkel kiszámítsuk a különböző magelrendezések energiáit. Ezt megtehetjük a trajektória minden lépése során, illetve számíthatunk a trajektória előtt nagyszámú elrendeződést, melyre függvényt illesztünk. Előbbi esetben csak viszonylag alacsony szintű *ab initio* módszert használhatunk, míg az utóbbi megengedi magasszintű

elektronszerkezet-számítási módszerek alkalmazását, de a megfelelő illesztőeljárás kidolgozása gyakran nem egyszerű.

3.2. A kváziklasszikus trajektóriamódszer

A kváziklasszikus trajektóriamódszer (QCT) lényege, hogy kvantummechanikai hatásokat csak a kezdeti állapotok meghatározásakor vesszük figyelembe, a trajektória mozgását kizárólag klasszikus mechanikai egyenletekkel írjuk le. A kezdeti belső állapot (feltételezve, hogy egy elektronállapotot vizsgálunk) a rezgési-forgási kvantumállapotot jelenti. Egy-egy kvantumállapot kiválasztása még nem adja meg a klasszikus mechanikai állapot, az atomok kezdeti koordinátái és impulzusai értékét. Az utóbbiakat úgy kapjuk meg, hogy megkeressük a kiválasztott kvantumállapotnak megfelelő klasszikusállapot-sokaságot. Ez az úgynevezett szemiklasszikus módszerrel történik. A termékek kvantumállapotát is meg lehet határozni szemiklasszikus módszerrel. Ilyenkor azoban nemegész kvantumszámokat kapunk, ezeket az állapotokat csak közelítőleg lehet valódi kvantumállapotokhoz rendelni.

Bizonyos reakciók esetén nem tekinthetünk el nemadiabatikus hatásoktól. Ha a reakció során az alapállapot és egy gerjesztett állapot potenciálisenergia-felület közel kerül egymáshoz, akkor a módszer nehezen használható. Ilyen esetekre kidolgoztak modelleket, melyek tudják a felületek közötti „átlépéseket” is kezelni. A módszer nem alkalmas a reakció során fellépő alagúthatás leírására. Ha az alagúthatás jelentős, bizonyos esetekben megfelelő korrekciókkal mégis használható a módszer.

3.2.1. A trajektóriák kezdeti paramétereinek számítása

A trajektóriák indításához szükség van az atomok kezdeti koordinátáira és impulzusaira. A kiválasztott kvantumállapotokat olyan klasszikus mechanikai sokaságokkal szimuláljuk, amelyek eleget tesznek a kvantumfeltételeknek, vagyis a hatás típusú változók $\hbar$ egész- vagy félegész számú többszörösei.

Az általam vizsgált kétatomos molekulák esetén ilyen sokaságokat a forgó-rezgő Morse oszcillátorra levezetett analitikus képletből kaphatjuk meg [29], amely megadja a rezgés és forgás fázisának függvényében adott (v,J) párra a relatív mozgásnak megfelelő koordinátát és impulzust. A reakcióvalószínűséget és a reakció-hatáskeresztmetszetet a molekula rezgésének

egy teljes periódusa felett képzett átlag adja meg. Esetemben két ilyen molekula kezdeti paramétereit kellett meghatározni.

A reaktánsok atomjainak kezdeti helyzetét a belső szabadsági fokok mellett befolyásolja a molekulák orientációja, kezdeti távolságuk, az ütközési paraméter, impulzusaikat pedig az ütközőpartnerek relatív sebessége is. A relatív kinetikus energiát és a kezdeti távolságot egy-egy szórási hatáskeresztmetszet számítás során fixen tartjuk. A többi paraméter lehetséges értékei közül mindegyik felett átlagot kell képezni. Esetemben ez 5 periodikus változót jelent. Az átlagképzés tulajdonképpen egy sokdimenziós integrál kiszámításával ekvivalens. Ilyen sokdimenziós integrál trapéz-szabállyal vagy akár kvadratúrákkal történő kiszámítása igen sok trajektória lefuttatását igényelné. Ennél sokkal hatékonyabb a Monte Carlo módszer, amelyben a változók lehetséges értékeiből egy választott eloszlásnak megfelelő véletlen mintákat veszünk. Minél több trajektóriát számítunk ki, annál pontosabb átlagértékeket fogunk kapni. A pontosság tehát folyamatosan növelhető a korábbi futtatások eredményeinek felhasználásával.

A molekulák térbeli orientációját a molekulához rögzített koordinátarendszer tengelyeinek egy, a „laboratóriumi" térben rögzített koordinátarendszer tengelyeivel bezárt szögei (α, β, γ) adják meg. Ha a térbeli koordinátarendszerben elhelyezett molekulát ezekkel az ún. Euler-szögekkel elforgatjuk, megkapjuk a molekula térbeli beállását. A forgatás egy mátrixszal való szorzásra vezethető vissza. Erre több konvenció is létezik. Munkám során a spektroszkópiában elterjedt, úgynevezett z-x'-z' eljárást használtam. A módszer során egy vektor adott tengelyek körüli elforgatását (mely tengelyek pontos meghatározása a véletlen mintázás tekintetében elhagyható) az alábbi mátrixszal való szorzata adja

$$R = \begin{bmatrix} \cos\alpha\cos\gamma - \sin\alpha\cos\beta\cos\gamma & -\cos\alpha\sin\gamma - \sin\alpha\cos\beta\cos\gamma & \sin\beta\sin\alpha \\ \sin\alpha\cos\gamma + \cos\alpha\cos\beta\sin\gamma & -\sin\alpha\sin\gamma + \cos\alpha\cos\beta\cos\gamma & -\sin\beta\cos\alpha \\ \sin\beta\sin\gamma & \sin\beta\cos\gamma & \cos\beta \end{bmatrix} \quad (1)$$

A mintázás úgy történik, hogy kettő, 0 és 1 közötti véletlen számot 2π-vel (α, γ) egy harmadikat pedig π–vel (β) megszorozva három, uniform eloszlású szög típusú mennyiséget kapunk. Ebből a három szögből a fenti R mátrix képezhető, mellyel egy tetszőleges elrendezést beszorozva véletlen orientáció adódik.

Az ütközési paraméter mintázása egy, a trajektóriaszámítás elején megadott b_{max} paraméter segítségével történik. Ezt úgy kell beállítani, hogy ennél nagyobb ütközési paraméternél ne

legyen olyan trajektória, melyben a vizsgált folyamat megtörténhet. Munkám során az irodalomban meghatározott értékeket használtam [21]. Ha választottunk $b_{\max}$ értéket, akkor ezt a véletlen szám négyzetgyökével megszorozva (0; $b_{\max}$) intervallumon értelmezett eloszlást kaphatunk. Ennek az eloszlásnak az előnye, hogy a hatáskeresztmetszet, illetve a sebességi együttható meghatározása egyszerű hányadosképzésre vezethető vissza. A sebességi együttható mellett a hatáskeresztmetszet számítása is nagyban egyszerűsödik:

$$\sigma(E_{rel}) = \frac{N_{\text{reaktív}}}{N_{\text{összes}}} b_{\max}^2 \pi \tag{2}$$

Amikor reakcióvalószínűséget vagy hatáskeresztmetszetet számítunk, akkor a kezdeti relatív sebességet fix értéken kell tartani. Ha azonban termikus sebességi együtthatót kívánunk számolni, akkor E_{rel} mintázása a kanonikus sokaságból kell, hogy történjen. A *(3)* egyenlet szerint a hatáskeresztmetszetből a Maxwell-Boltzmann-eloszlás és a relatív kinetikus energia szorzata adja azt a sűrűségfüggvényt, amivel ezt megtehetjük:

$$P(E_{\text{rel}}) = (kT)^{-2} E_{\text{rel}} \exp\left(\frac{-E_{\text{rel}}}{kT}\right) \tag{3}$$

Ennek mintázása az inverztranszform-mintázásnak megfelelően történik, melynek során egy R (0;1) véletlen számot választva megoldjuk a Γ(x)=R egyenletet, ahol Γ(x) a mintázandó eloszlásfüggvény. Ezt az egyenletet megoldva a kapott x eloszlása Γ(x)-nek megfelelő. A fent felírt sűrűségfüggvénynek megfelelő eloszlásfüggvény analitikusan megadható, de a mintázáshoz a *(7)* egyenletet numerikusan meg kell oldani:

$$R = -\beta \exp(-\beta E_{\text{rel}})\,(E_{\text{rel}} + kT) + 1 \tag{4}$$

Ha a b_{max} értékét négyzetesen, a relatív kinetikus energiát pedig (3) szerint mintázzuk, akkor a reakciósebességre kapott képlet:

$$k(T) = \sqrt{\frac{8kT}{\pi\mu}}\, \pi b_{\max}^2 \frac{N_{\text{reaktív}}}{N_{\text{összes}}} \tag{5}$$

3.2.2. A használt program jellemzői

Az általam használt algoritmust a kutatócsoportunkban fejlesztették [30]. A programban szereplő eljárásokat az irodalomban általánosan használják, a VENUS nevű hasonló programot [31] széles körben alkalmazzák dinamikai modellezésre.

Amint fentebb leírtam, az általam használt trajektóriamódszer Monte Carlo integráláson alapszik. A módszer használatának alapvető feltétele, hogy a kezdeti állapotok mintázása megfelelően véletlenszerű legyen, amit egy jó minőségű pszeudovéletlenszám-generátor algoritmussal lehet biztosítani. Munkám során egy úgynevezett „substract-with-borrow”-típusú [32] algoritmust használok, melynek ciklusa 2^{1376} iteráció. Az algoritmus FORTRAN szubrutinok formájában nyíltan hozzáférhető [33].

A mozgásegyenleteket a Hamilton-formalizmusnak megfelelően írtam fel. Megoldásuk a sebesség-Verlet módszerrel történt. Ez a módszer gyakran használt a molekuláris szimulációkban, mert egyrészt nem tartalmaz kivonást (így kisebb a relatív hiba terjedése), másrészt önindító.

A program legnagyobb részét a kezdeti állapotok generálása teszi ki, melyet a ***3.2.1.*** részben részletesen leírtam. A trajektória integrálását akkor állítottam le, amikor a nem kötésben lévő atomok távolsága meghaladt egy előre beállított fix értéket, mely általában a kezdeti szeparációnál éppen hogy csak nagyobb volt. A végállapotok részletes vizsgálatát nem végeztem el, ezt a jövőben tervezem megtenni.

3.3. Ring polimer molekuladinamika módszer

A kváziklasszikus trajektóriamódszer hátránya, hogy a trajektória során nem tud számot adni a kvantummechanikai hatásokról. A zéruspont-energiát a QCT a kezdeti állapotok kiválasztásakor figyelembe tudja venni, így az ebből eredő hatásokat (pl. izotópeffektus) részben figyelembe tudja venni, ám a trajektória során a zéruspont-energia nem feltétlenül marad meg az adott szabadsági fokban [34]. A kvantummechanikai alagúthatás, illetve a gát fölötti visszaverődés is jelentős lehet, különösen hidrogénatom-átmenetnél. Ezen problémákra ismert több, módszeren belüli korrekció, de hogy igazán kezelni tudjuk a kvantummechanikai hatásokat, praktikus egy másik módszerrel kiegészítve használni.

Egy ilyen módszer az úgynevezett ring polimer molekuladinamika (ring polymer molecular dynamics, RPMD) eljárás. A módszer alapötlete az, hogy a Feynman-féle pályaintegrál-formalizmusban felírt kvantummechanikai állapotösszeg izomorf egy klasszikus statisztikus mechanikai úgynevezett ring polimer állapotösszegével [35]:

$$Z = tr\left[e^{-\beta\hat{H}}\right] = \lim_{n\to\infty} \frac{1}{(2\pi\hbar)^n} \int d\boldsymbol{p} \int d\boldsymbol{x}\, e^{-\beta_n H_n(\boldsymbol{p},\boldsymbol{x})} \tag{6}$$

$$H_n(\boldsymbol{p},\boldsymbol{x}) = \sum_{j=1}^{n} \frac{p_j^2}{2m} + \frac{m}{2\beta_n^2\hbar^2} \sum_{j=1}^{n} \left(x_j - x_{j-1}\right)^2 + \sum_{j=1}^{n} V(x_j) \tag{7}$$

A ring polimer gyűrűje az $x_0=x_n$ ciklikus peremfeltétellel alakul ki. A gyűrűt az angol nyelvű irodalomban „necklace”, vagyis nyaklánc névvel illetik, míg az alkotóinak neve „bead”, vagyis gyöngy. Igaz az is, hogy véges számú gyöngy használata esetén a kapott állapotösszeg a kvantummechanikai egzakt értéket felülről közelíti.

A kvantummechanikai állapotösszeg ilyen módon való számításával egyensúlyi tulajdonságok, illetve $t\to 0^+$ határértékben kinetikai paraméterek is egzaktul közelíthetőek. Bár a kémiai reakciók leírása ebből nem következik, azonban bizonyított, hogy nagyhőmérsékletű határesetben, illetve parabolikus gát vagy szimmetrikus Eckart-gát esetén a reakciósebességi együttható pontosan megkapható [36]. Ezen tulajdonságok ismeretében az RPMD módszert az utóbbi néhány évben elkezdték használni reakciósebességek leírására, általában igen jó eredménnyel.

Az általam használt programot Yury V. Suleimanov és társai fejlesztették 2013-ban [37]. A program segítségével ismert potenciálisenergia-felületű reakció termikus sebességi együtthatóját lehet kiszámítani. A program a sebességi együtthatót két tényező szorzataként adja meg:

$$k_{\mathrm{RPMD}}(T) = k_{\mathrm{QTST}}\left(T, \xi^{\ddagger}\right)\kappa(t \to t_p, \xi^{\ddagger}) \tag{8}$$

Az egyenletben az első tényező a nyaklánc tömegközéppontjára (ún. centroid) vonatkozó kvantummechanikai átmenetiállapot-elméletből adódó sebességi együttható, míg a második tényező a dinamikát tartalmazó transzmissziós koefficiens. Ez a transzmissziós tényező tartalmazza a ring polimerek többszöri gátátlépéséből adódó korrekciót, és a k_{QTST} sebességi

együtthatóval való szorzata nem függ az átmeneti állapot helyének megválasztásától. A program számítási idejének nagy részét a k_{QTST} tényező meghatározásával tölti. Ezt az általunk definiált nyeregponti geometria és a végtelen távolságban lévő reaktánsok között interpolált ξ reakciókoordinátára számított termikus átlagerő-potenciál, a szabadenergia (potential of mean force, PMF) $W(\xi^{\ddagger})$ maximából lehet számítani:

$$k_{\mathrm{QTST}}(T,\xi^{\ddagger}) = 4\,\pi R_{\infty}^{2}\left(\frac{m_a+m_b}{2\pi\beta m_a m_b}\right)^{1/2} e^{-\beta[W(\xi^{\ddagger})-W(0)]} \tag{9}$$

3.4. A reakció potenciálisenergia-felülete

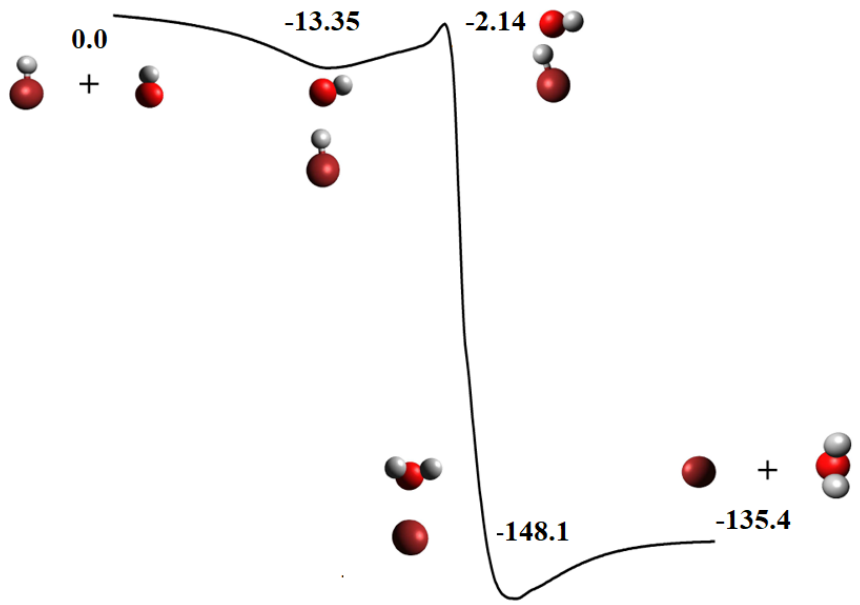
Munkám során a de Oliveira-Filho és társai által 2014-ben publikált [21], a kutatócsoportunk számára rendelkezésre bocsátott potenciálisenergia-felületet használtam. Jellemzőit az alábbiakban foglalom össze.

A felületet 26 121 geometriánál magas szintű kompozit ab initio módszerrel kapott pontra illesztették. Ezen pontok számítása CCSD(T)-F12a/cc-pVDZ-F12 explicit korrelációs módszerrel történt. A kapott energiaértékekre legkisebb négyzetek módszerével egy 502 paraméteres szimmetrikus polinomot illesztettek. A rendszer stacionárius pontjainak energiáit CBS-extrapolációval és skaláris relativisztikus és spin-pálya hatások figyelembevételével is kiszámították; ezzel ellenőrizték a fenti módszer pontosságát. Az illesztett felület stacionárius pontjaihoz tartozó geometriák, illetve energiák az alábbi táblázatban szerepelnek:

II. táblázat. A használt potenciálisenergia-felület stacionárius pontjainak energiaértékei, kötéshosszértékei, kötésszögértékei, illetve a diéderes szög. Az energiaértékek kJ mol^{-1}, a kötéshosszak Å egységben vannak feltüntetve.

	E / kJ mol^{-1}	**r(OH')**	**r(OH)**	**r(HBr)**	**θ(H'OH)**	**θ(OHBr)**	**φ(H'OHBr)**
Reaktánsok	0	0,971		1,415			
HO – HBr	-13,35	0,972	2,316	1,421	116,5	173,1	0
OH – BrH	-8,33	0,973	3,954	1,418	20,8	66,3	0
Nyeregpont	-2,18	0,973	1,551	1,487	105,7	143,7	73,7
H_2O – Br	-148,07	0,960	0,960	3,070	104,8	61,9	-103,5
Termékek	-135,39	0,965	0,965		107,3		

A reakció vázlatos energiadiagramja:



4. ábra. A HBr + OH → H_2O + Br reakció vázlatos energiadiagramja [21]. Az ábrán feltüntetett értékek a kritikus pontokhoz tartozó potenciális energiák, kJ mol^{-1} egységben megadva.

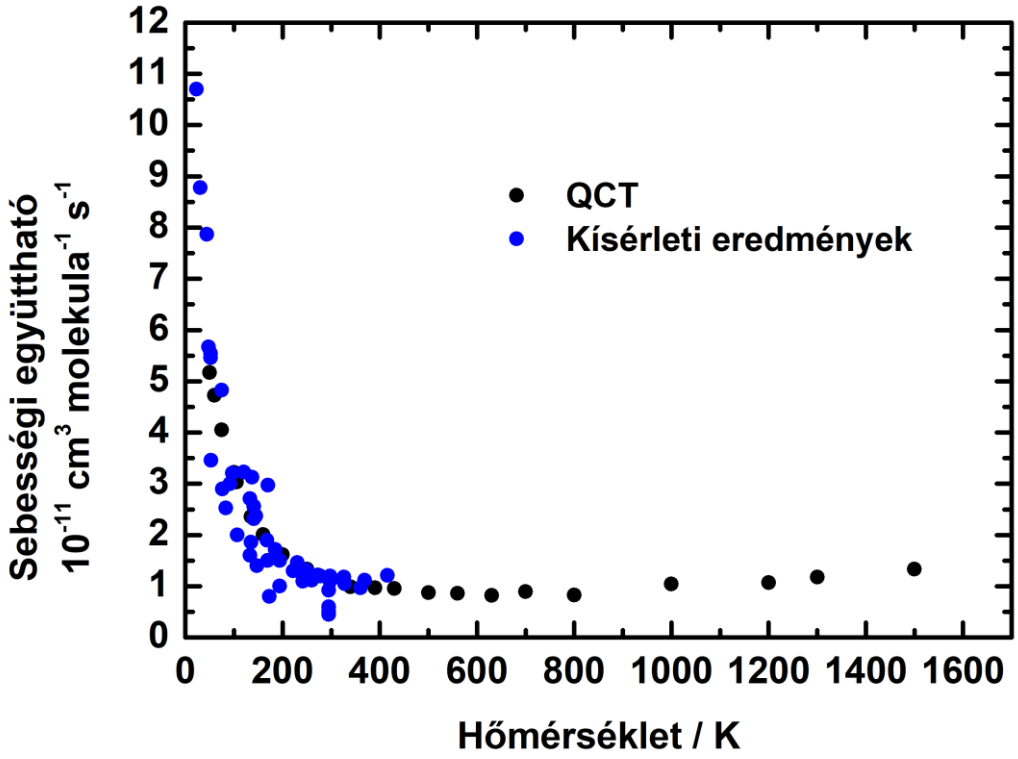
A **4. ábra** energiadiagramján láthatóak a folyamat érdekességei. Megállapítható, hogy a potenciálgát energiája a reaktánsok energiaszintje alatt található, a reakciónak gyakorlatilag nincsen potenciálgátja. Emellett megfigyelhető, hogy a nyeregpont előtt, illetve utána is található egy lokális minimum. Ezeket a tranziens szerkezeteket nevezzük ütközési komplexeknek (gyakran csak komplexeknek). Az ilyen potenciálisenergia-felülettel rendelkező, vagyis gát nélküli komplexképző bimolekulás reakciók dinamikája még nem teljesen megértett, vizsgálatuk fontos feladat. A hidrogén-bromid és a hidroxilgyök között lejátszódó reakció ezen folyamatoknak egy jó mintareakciója, mivel légkörkémiai és égéskémiai szerepe miatt irodalma jelentős.

4. Eredmények

4.1. Kváziklasszikus trajektóriamódszer

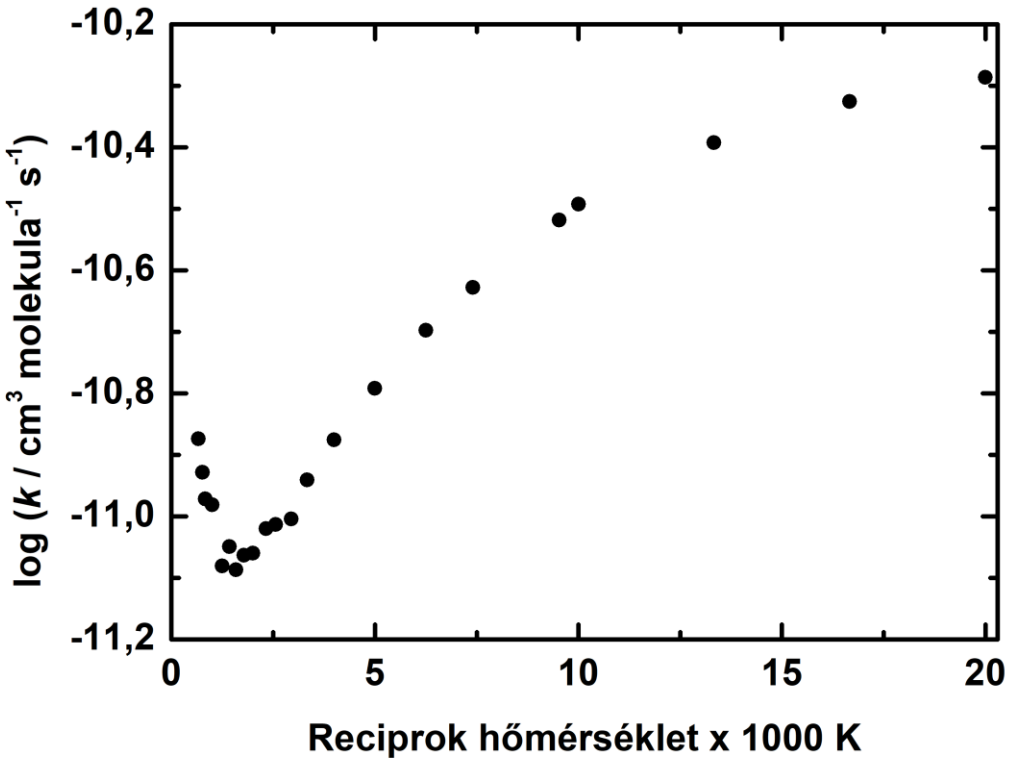
4.1.1. A reakció sebességi együtthatójának meghatározása QCT módszerrel

A kváziklasszikus trajektóriamódszer (QCT) segítségével kiszámítottam a reakció termikus sebességi együtthatóját 50 K és 1500 K között. Mivel a reakció potenciálisenergia-felülete egy elektronállapotra vonatkozik, a $^2\Pi$ OH gyökmolekula degeneráltsága miatt a sebességi együtthatókat ezzel korrigálni kell, ugyanis nem minden elektronállapot reaktív. Az irodalomban használt korrekciós módszerek közül a legegyszerűbbet használtam, vagyis a QCT-ből (majd később az RPMD-ből) adódó együtthatók számértékét elosztottam néggyel. Az így kapott eredményeket a kísérleti értékekkel együtt a tartalmazza:



5. ábra. A kváziklasszikus trajektóriamódszerrel kapott sebességi együtthatók és a már bemutatott (**2. ábra**) kísérleti eredmények – a különböző kutatócsoportok által mért pontokat egységes jelölővel feltüntetve.

Megállapítható, hogy a QCT számolások eredményei – még ezzel az egyszerű elektronállapot-korrekcióval is – igen jó egyezést mutatnak a kísérletekkel. A reakciósebességi együttható hőmérsékletfüggését leíró görbe alacsony hőmérsékleten jellegzetes, több gátnélküli reakciónál is megfigyelt módon gyors csökkenést mutat. Ami figyelemre méltó, az az, hogy a görbe 600 K körüli értéknél egy minimumon megy át. Ez a minimum nem túl szembetűnő, viszont ha Arrnehius-ábrát készítünk, akkor jól látszik, milyen élesen vált előjelet az aktiválási energia:



6. ábra. A termikus sebességi együttható logaritmusa a hőmérséklet reciprokának függvényében.

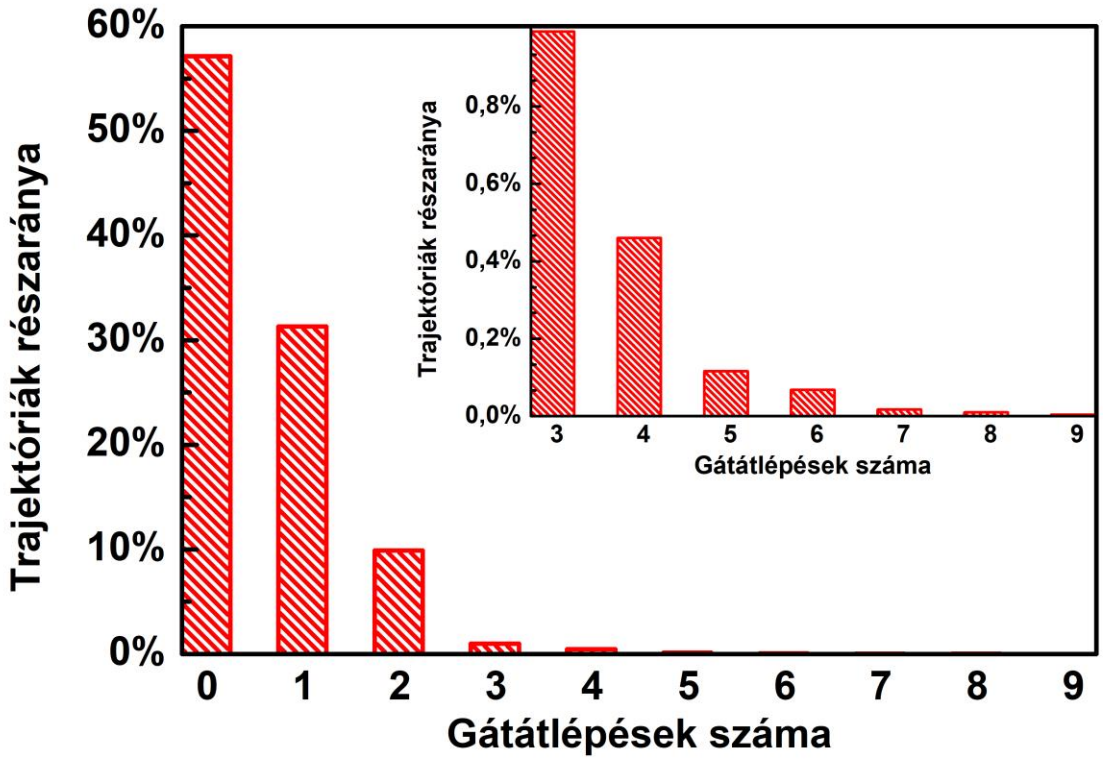
A reakciósebességi együttható minimumhelyének megjelenése nem kötelező,de több olyan, gát nélküli komplexképző bimolekulás reakció ismert, melyre a sebességi együttható hőmérsékletfüggése nem monoton. A magyarázatára több statisztikus modell is ismert az irodalomban. Ezen modellek lényege, hogy külön kezelik a komplexképző lépéshez tartozó gátat a reakció gátjától. A hőmérséklet emelésével, illetve a rendszerben található teljes impulzusmomentum függvényében a két gát energiája változik, és ezek kompetíciója adja az aktiválási energia előjelváltását (ez a Klippenstein-féle külső-belső átmenetiállapot-elmélet

[38]). A nemmonotonitás magyarázható dinamikai alapon is: a komplex képződésének, vagy a képződött komplex reaktivitásának valószínűsége változhat a különböző szabadsági fokokban lévő kinetikus energia függvényében. A jelenség teljes megértéséhez még további vizsgálatok szükségesek.

4.1.2. Gátátlépések száma

A kiszámított trajektóriák elemzésével lehetőség van megvizsgálni azt, hogy a konvencionális átmenetiállapot-elmélet használható-e a reakcióra. Ehhez megvizsgáltam, hogy a „recrossing" jelensége milyen arányban fordul elő a trajektóriák között. A reakció nyeregponti szerkezetének pontos geometriáját a **II. táblázat** tartalmazta. A trajektóriák elemzése során azonban egy felületre van szükségünk, amit át lehet lépni. Első közelítésként a következőképpen definiáltam a potenciálgát átlépését: a reaktánsoldalról történő gátátlépést akkor vettem megtörténtnek, ha a képződő O-H kötés hossza 1,6 Å-nél rövidebb; termékoldalról történő gátátlépés feltételeül azt szabtam, hogy a képződött O-H kötés hossza nőjön 2,5 Å fölé úgy, hogy a felszakadt (újraképződő) H-Br kötés 2,0 Å-nél rövidebb. Ezen paraméterek kiválasztásakor a legfőbb szempont az volt, hogy a reagáló partnerek rezgése során ne teljesülhessenek a feltételek, csak akkor, ha valóban hidrogéntranszfer történt.

1 kJ mol^{-1} ütközési energiára, 10 Å-ig mintázott ütközési paraméterre, 100 000 trajektóriát kiértékelve a gátátlépések számára az alábbi hisztogramot kaptam:



7. ábra. A gátátlépések számából készített hisztogram 1 kJ mol^{-1} ütközési energia esetén, rezgési-forgási alapállapotban.

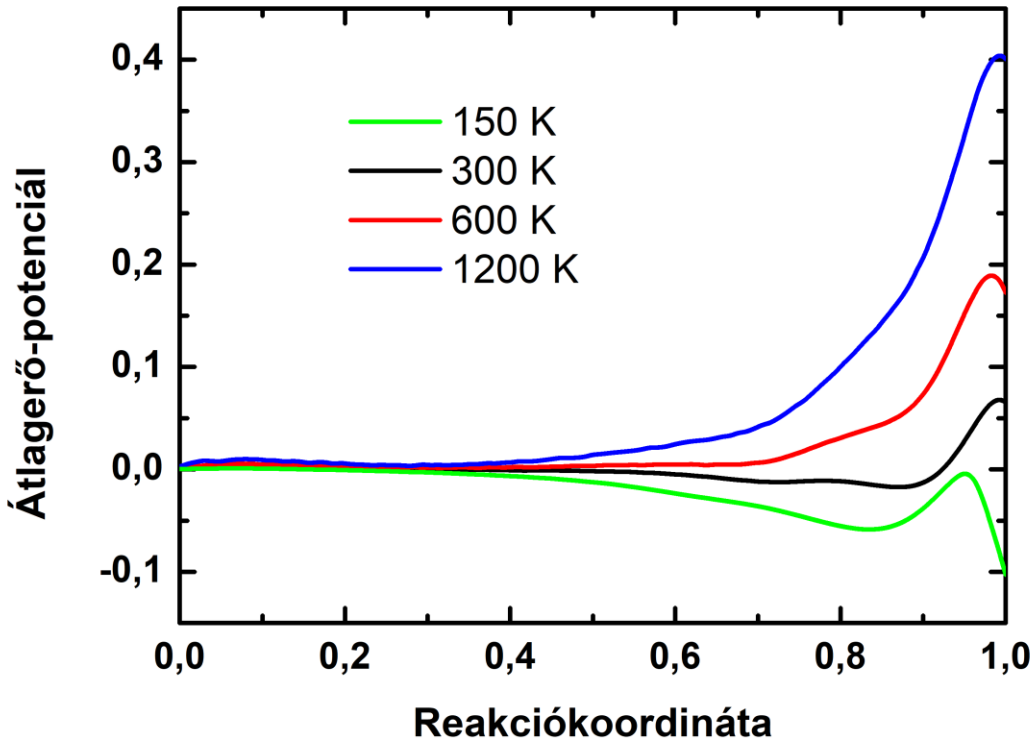
Látható a hisztogramon, hogy bár csekély részarányban, mégis kilencszeri gátátlépést is meg lehet figyelni. Az is látszik, hogy azon trajektóriák vannak túlsúlyban, amik nem lépték át a gátat – ez a nemreaktív esetnek felel meg. Azok a trajektóriák, melyek egyszer lépték át a gátat, körülbelül 30%-ban vannak jelen. Az egyszeri gátátlépés felel meg az klasszikus átmenetiállapot-elméletben felételezett átmeneti állapotnak. Mivel a későbbi páratlan számú átlépések (3, 5, stb…) részaránya alacsony, elmondható, hogy a reaktív trajektóriák túlnyomó részben csak egyszer jutnak át a gáton. Nagy a részaránya viszont a kétszeri gátátlépésnek, vagyis annak az esetnek, amikor a trajektória már a termékoldalról fordult vissza. Ezek azok a trajektóriák, melyek a konvencionális átmenetiállapot-elmélet hibáját okozzák. Az arányok alapján megállapítható, hogy minden három reaktív kimenetelű trajektóriára jut egy, a termékoldalról visszaforduló trajektória. Ezek alapján a konvencionális átmenetiállapot-elmélet használatával 20-25%-ban becsüljük túl a trajektóriákkal kapott sebességi együtthatót, ami azt mutatja, hogy az elmélet alapfeltevése nem sérül lényegesen.

Érdemes megnézni, hogy az egyszeri és a kétszeri gátátlépések aránya hogyan viszonyul egymáshoz az ütközési energia függvényében. 1 kJ mol^{-1} energiánál az egyszeri gátátlépések mennyisége 3,2-szerese a kétszeresnek, míg 20 kJ mol^{-1} energiánál ez az érték 3,0, 30 kJ mol^{-1} energiánál pedig 2,8. Elmondható, hogy minél nagyobb a rendszer kinetikus energiája, annál nagyobb a többszöri gátátlépések aránya. Ez egy nem várt, meglepő eredmény, ugyanis arra számíthatnánk, hogy a kinetikus energia növelésével a termékoldalon az eltávolodás gyorsabb, így kevesebb esély van a „recrossingra". A jelenség egy lehetséges magyarázata, hogy a potenciálfelület olyan alakú, hogy a gát után egy olyan potenciálfal helyezkedik el, amelyet a rendszer a lassan közeledő trajektóriák esetén könnyebben el tud kerülni, mint amikor nagy sebességgel lép át a gáton. Ennek megértése végett tovább vizsgálom a potenciálfelület topográfiáját.

4.2. Ring polimer molekuladinamika eredmények

4.2.1. A rendszer jellemzése az RPMD módszeren belül

A ring polimer molekuladinamika számítás köztes eredményeiből az átlagerő-potenciál – ami lényegében a szabadenergiának feletethető meg –igen informatív. Ez elvileg egyetlen, 0 K hőmérsékletű gyöngy használata esetén vissza kell, hogy adja a potenciálisenergia-felületet. 64 gyöngy használata és adott hőmérsékletre termosztált számításokból adódó átlagerőpotenciál-görbéket mutat be a **8. ábra**:

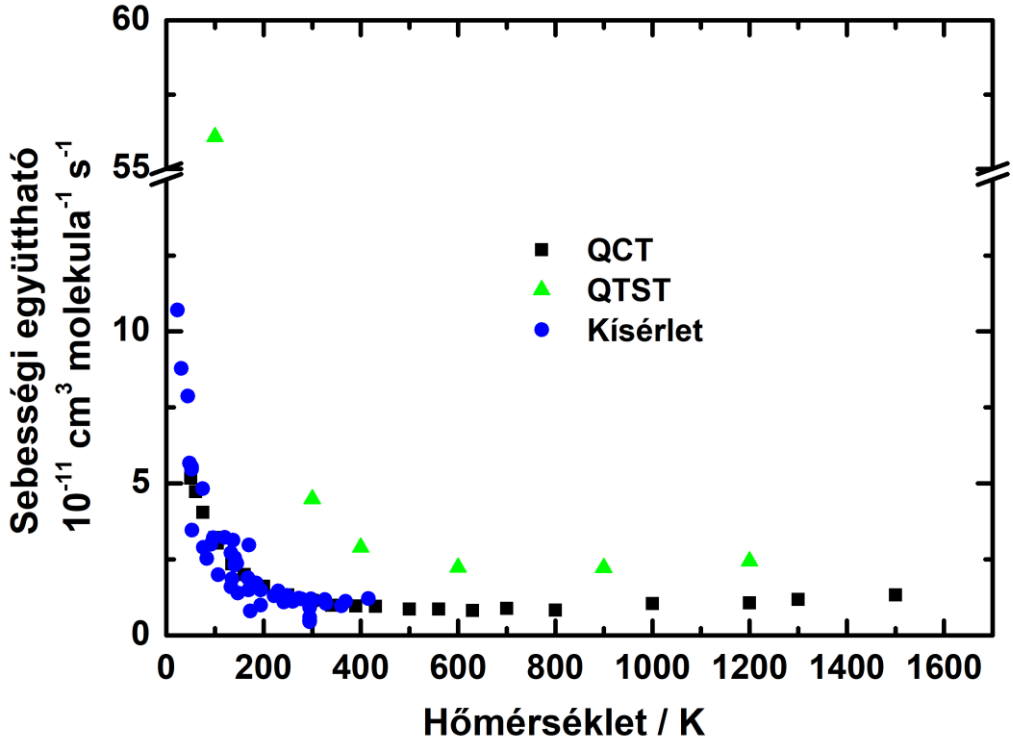


8. ábra. Adott hőmérsékleten 64 gyönggyel számolt átlagerő-potenciálok.

A **8. ábra** görbéin jól látható a hőmérséklet hatása a reakció potenciálgátjára. Magas hőmérsékleten egyértelműen a belső ($\xi=1$-hez közeli, a termékképződéshez közvetlenül vezető) gát a szűk keresztmetszet. Alacsonyabb hőmérsékleteken ezzel szemben a belső szabadenergia-gát magassága egyre csökken, 150 K-en a komplexképződés előtt található plató energiaszintje alá süllyed, megjelenik a komplexképződésnek megfelelő szabadenergia-mélyedés, és a komplexképződést akadályozó, 0,1-es reakciókoordinátánál kirajzolódó gát tűnik sebességmeghatározónak. Ez összhangban van a már említett Klippenstein-féle külső-belső átmenetiállapot-elmélettel [38]. Magyarázható ezzel az aktiválási energia előjelváltása is – alacsony hőmérsékleten a reakciónak gyakorlatilag nincsen potenciálgátja, növekvő hőmérséklettel a sebességi együttható csökken. A hőmérséklet további emelésével azonban a reakciónak megfelelő gát magassága rohamosan megnő, így a sebességi együttható csökkenése először lelassul, majd a gáttal rendelkező reakciókra jellemző hőmérsékleti koefficiensű tartományba megy át.

Az átlagerő-potenciálok ismeretében a már bemutatott 9. egyenlet szerint a kvantumátmenetiállapot-elméletből adódó reakciósebességi együttható megkapható. Az így

kapott k_{QTST} értékeket a már bemutatott mért és QCT eredményekkel együtt a **9. ábra** tartalmazza.

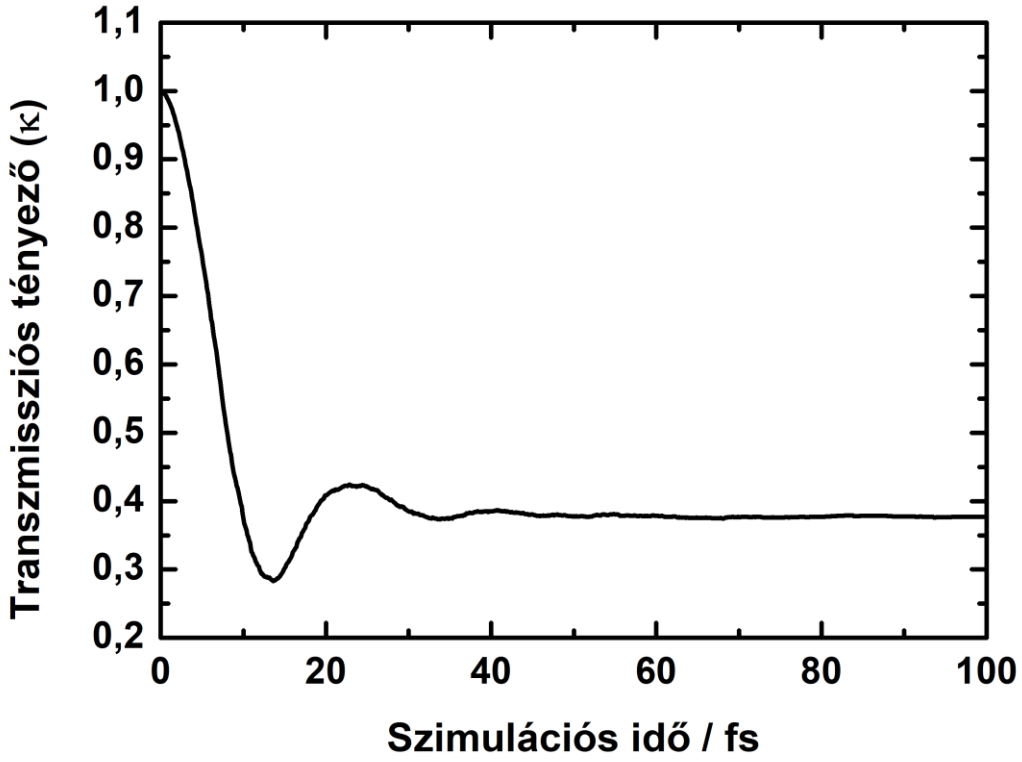


9. ábra. A reakciósebességi együttható értékei a kvantumátmenetiállapot-elmélettel számítva, összevetve a kísérleti és a QCT eredményekkel.

Látható, hogy a QTST eredményekkel kapott számítások is visszaadják a hőmérsékletfüggés nemmonotonitását. Ez a tény arra utal, hogy a jelenség eredete statisztikus, nem dinamikai eredetű, mivel a statisztikus sebességi együtthatók is mutatják ezt. Azt is észre lehet venni, hogy a QTST sebességi együttható minden hőmérsékleten nagyobbnak adódik, mint a QCT-vel kapott, vagy akár a kísérleti érték. Ez összhangban van azzal, amit a **4.1.2.** fejezetben megállapítottam, vagyis hogy a reakcióban a többszöri gátátlépések száma jelentős. Ebből adódik, hogy az átmenetiállapot-elmélettel kapott sebességi együttható jelentősen túlbecsli a valós értéket – még kvantummechanikai esetben is. A 100 K-es pont értéke igen kiugró. Ennek magyarázata az, hogy – mint ahogy a **8. ábra** is mutatja – alacsony hőmérsékleten nem található a szabadenergia-függvényen egyértelmű gát. Az RPMD eredmény akkor a legpontosabb, ha a görbe maximumán vesszük fel az átmeneti állapotot. Arra azonban semmi garancia, hogy valóban ez lenne a legjobb elválasztó felület. A 100 K-es számítás során a

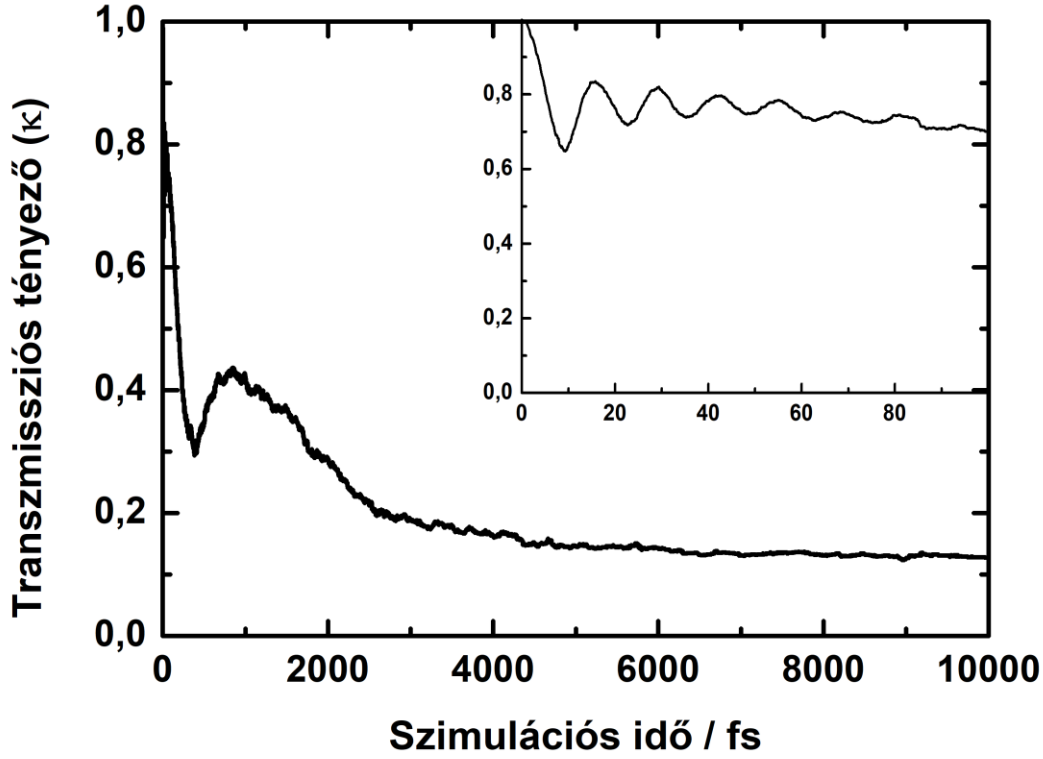
görbe maximuma valahol a komplex előtti platón van, nincs jól meghatározott helye, így a QTST módszertől nem is számíthatunk jó eredményre.

A 8. egyenlettel összhangban a számítás következő lépése a transzmissziós együttható meghatározása. Az RPMD algoritmus ezt úgy végzi, hogy a szabadenergia-profil maximumhelyén felvett elválasztó felületre kényszerítve ring polimer nyakláncokat termosztál, majd az így kapott termikus konfigurációk mindegyikéből a kényszert megszüntetve trajektóriákat futtat, és megszámolja, hogy a szimulációs időn belül mennyi kerül a termékoldalra, és mennyi tér vissza reaktánsoldalra. Egy ilyen jellegzetes „recrossing" görbét mutat a **10. ábra**:



10. ábra. A 300 K-es sebességi együtthatóra vonatkozó transzmissziós együttható meghatározása.

A számítások futtatásakor különös figyelmet kell fordítani arra, hogy ez a görbe megfelelően konvergáljon. Ha a potenciálfüggvénynek jól meghatározott maximuma van, akkor általában 100 fs szimulációs idő elég, hogy megbízható értéket kapjunk. Azonban az általam vizsgált kisebb hőmérsékleten ez nem teljesül, ezt mutatja a **11. ábra**:

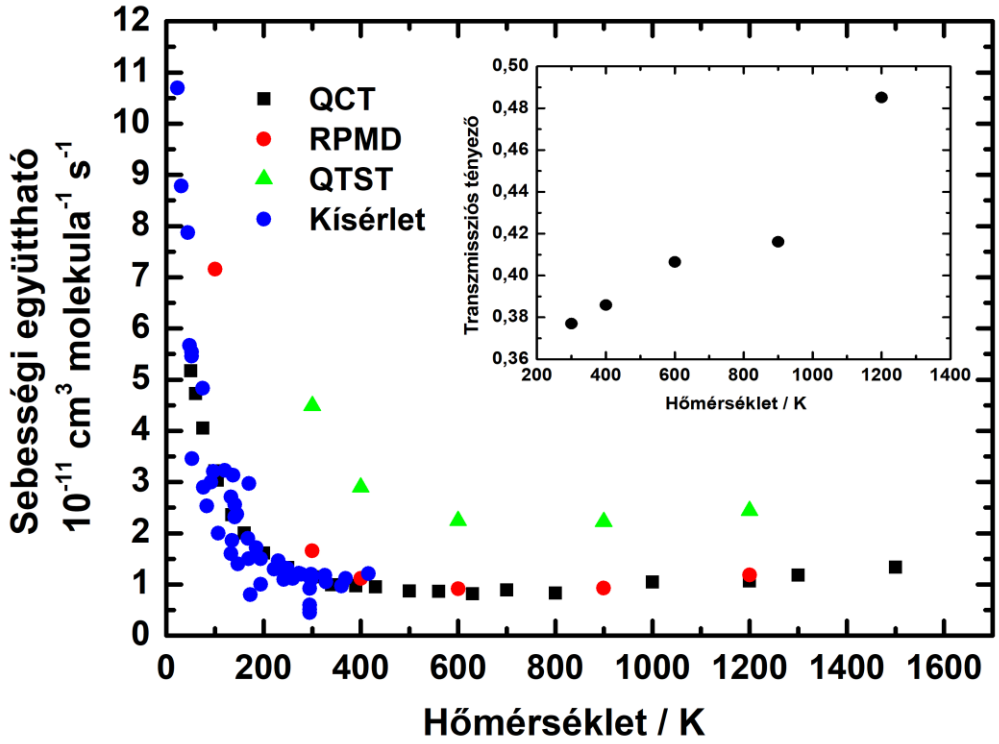


11. ábra. Megfelelően konvergáltatott transzmissziós tényező a 100 K-es számításban, illetve jobboldalt felül a görbe 100 fs-ig tartó szakasza kinagyítva.

Látható, hogy ha a számítást ugyanúgy 100 fs-ig végezzük, mint ahogyan a többi esetben, akkor egy látszólag konvergált görbét kapunk (**11. ábra** beillesztett diagramja), azonban ha jóval tovább relaxáltatjuk a rendszert, akkor elérhető egy valós konvergencia is. A görbe láthatóan két szakaszból tevődik össze: először a komplexképződéshez tartozó, rövid ideig tartó platót figyelhetjük meg $\kappa=0,3$ értéknél, majd tovább konvergáltatva azt megkapjuk a reakció lépését is, ahol a transzmissziós együttható értéke nagyjából 0,13.

4.2.2.Ring polimer molekuladinamika módszerrel kapott sebességi együtthatók

A k_{QTST} értékeket megszorozva a megfelelően konvergált transzmissziós együtthatóval megkapjuk a ring polimer molekuladinamika sebességi együtthatókat (**12. ábra**):



12. ábra. A HBr + OH → H_2O + Br reakció kísérletileg, illetve három elméleti kémiai úton meghatározott sebességi együtthatóinak hőmérsékletfüggése. Az ábrán feltüntettem az RPMD számításokhoz tartozó transzmissziós együttható értékeit is ott, ahol ezt a reakciógáton határoztam meg.

A **12. ábra** első tanulsága, hogy míg a k_{QTST} pontok jelentősen nagyobb sebességi együtthatót mutatnak, mint a k_{QCT} vagy a kísérletek, addig a k_{RPMD} értékek ismét jól egyeznek e kettő eredményeivel. Ez alapján ki lehet jelenteni, hogy a kváziklasszikus trajektóriamódszer és a ring polimer molekuladinamika módszer jól használható a reakció sebességi együtthatóinak meghatározására, míg az átmenetiállapot-elmélet – a már említett, többszöri gátátlépés következtében – nem alkalmas erre. A számértékek megbízhatóságán túl azonban mindegyik számítási módszer leírja a görbe jellegzetességét, vagyis azt, hogy a sebességi együttható 600 K hőmérsékletig csökken, utána tovább emelve a hőmérsékletet viszont nő.

Érdemes megfigyelni, hogy a transzmissziós tényező a hőmérséklet emelésével (egy kilógó ponttól eltekintve) közel lineárisan nő az egységnyi értékhez. Az egységnyi érték azt jelenti, hogy az átmeneti állapotból elindított minden trajektória termék lesz, és nem lépi át reaktánsirányba újra az átmeneti állapotot. Érthető, hogy ez a gát magasságával van

összefüggésben – nagyobb gátat nehezebb kétszer átlépni. A **8. ábra** már illusztrálta, hogy a hőmérséklet emelésével nő a gát relatív magassága. A κ értékekben is ez köszön vissza.

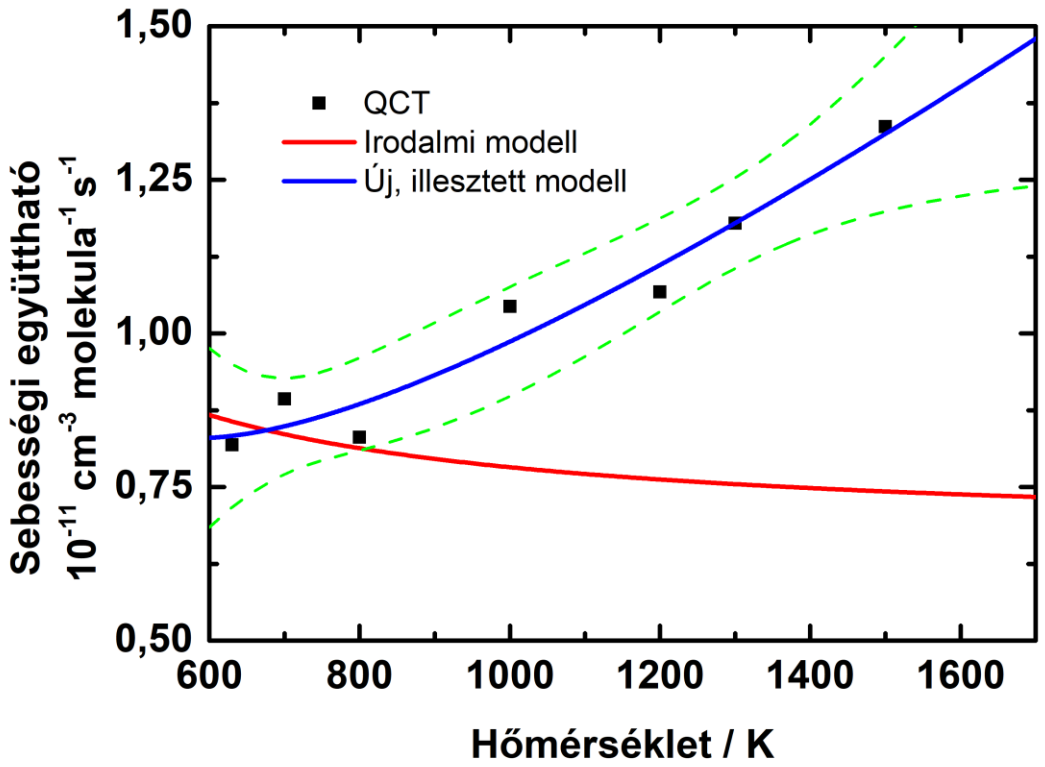
A QCT módszerrel és az RPMD módszerrel számolt sebességi együtthatók kvalitatívan jól egyeznek egymással minden hőmérsékleten, viszont számértékben kis hőmérsékleten már jelentősebb eltérést találunk. Az, hogy magasabb hőmérsékleten a klasszikus és a kvantummechanikai módszer jól egyezik, az arra utal, hogy a kvantummechanikai interferenciahatások (pl. alagúthatás) elhanyagolhatóak. Ez nagy hőmérsékleten sokszor így van. Kis hőmérsékleten az eltérés származhat abból, hogy itt már jelentősebb az alagúthatás, azonban ez azért lenne meglepő, mert a reakciónak gyakorlatilag nincsen gátja, amin az alagúthatás gyorsítaná az áthaladást. Feltehetően inkább arról van szó, hogy kis hőmérsékleten nemstatisztikusan viselkedik a rendszer, melyet egy trajektóriamódszer le tud írni, míg az RPMD nem. Ennek igazolása további vizsgálatokat igényel.

4.3. Lánghőmérsékleten használható módosított Arrhenius-paraméterek

Az előző fejezetekben láthattuk, hogy a számítási módszerek nagy hőmérsékleten konzisztensek egymással, míg a kísérletek hőmérsékletén jól leírják a kísérletek eredményeit is. Ez alapján valószínűsíthető, hogy – bár 450 K felett nincsenek kísérletek – a számított sebességi együtthatók nagy hőmérsékleten is megbízhatónak mondhatóak.

Az irodalmi részben bemutatott, jelenleg az irodalomban elterjedt modell a 450 K alatti kísérleti adatokra lett illesztve. Mivel a kísérleti sebességi együtthatók a hőmérséklet emelésével monoton csökkennek, ebből adódik, hogy a modell is ezt a viselkedést tartalmazza. Láthattuk azonban, hogy a különböző számításos módszerek mindegyike azt mutatja, hogy a sebességi együttható 600 K környékén minimális értéket vesz fel, tovább növelve a hőmérsékletet pedig növekedni kezd. A kishőmérsékletű pontokra illesztett modell az atmoszféra kémiáját kielégítően le tudja írni, az égésgátló és oltóanyagok által tapasztalt lánghőmérsékleten viszont kvalitatívan rossz eredményt tartalmaz.

A QCT számításaimból kapott sebességi együtthatókra elvégeztem a $k = A\ T^n\ exp(-E/kT)$ alakú módosított Arrhenius-egyenlet illesztését a 600-1500 K tartományban. Az irodalomban aktuálisan használt, illetve az általam javasolt modellt és annak 95%-os konfidenciaintervallumát mutatja a **13. ábra**:



13. ábra. A sebességi együttható modelljeinek viselkedése lánghőmérsékleten.

Az illesztésből adódó paraméterek és azok 95%-os megbízhatósága:

$$A = 3{,}03 \cdot 10^{-16} \pm 0{,}13 \cdot 10^{-16}\ \mathrm{cm}^{-3}\ \mathrm{molekula}^{-1}\ \mathrm{s}^{-1}$$
$$n = 1{,}39 \pm 0{,}53$$
$$E = -6{,}68 \pm 4{,}47\ \mathrm{kJ\ mol}^{-1}$$

Fontos kiemelni, hogy az illesztést csak a **13. ábra** által mutatott pontokra végeztem el, így ezek a paraméterek csak a nagyhőmérsékletű tartományra alkalmazhatóak. Az atmoszférikus modellekben továbbra is az elterjedten használt függvényt javaslom.

Látható azonban, hogy a jelenleg használt modell 600 K fölött kvalitatívan is rossz eredményt mutat, a sebességi együttható hőmérsékletfüggését nem kezeli jól. Bár a számszerű értékek nem térnek el lényegesen egymástól, a különbség a hőmérséklet emelésével nő. Emiatt fontos lehet, hogy – különösen nagyhőmérsékletű lángok leírásakor – a megfelelő hőmérsékletfüggést szolgáltató egyenletet használjuk.

5. Összefoglalás

Az OH + HBr → H_2O + Br reakció központi szerepet tölt be mind az atmoszféra kémiájában, mind pedig a brómtartalmú égésgátlók és oltószerek kémiájában. Központi szerepe miatt több évtizednyi kísérleti munkával alaposan felderítették a reakciósebességi együtthatót, ám ezt csak 450 K-nél kisebb hőmérsékleten tették meg. Ebben a hőmérséklettartományban leírhatjuk az atmoszféra kémiáját, ám a lángok hőmérsékletére csak extrapolálni lehet ezekből az adatokból.

A magas hőmérsékletű adatok hiánya, illetve az elemi reakció elméleti érdekessége miatt elméleti módszerekkel kiszámítottam a sebességi együtthatót szélesebb hőmérséklettartományra. A két választott számítási módszer a kváziklasszikus trajektóriamódszer (QCT) és a ring polimer molekuladinamika módszer (RPMD), ez utóbbi eljárás köztes lépéseként pedig a kvantummechanikai átmenetiállapot-elmélet (QTST) eredményeit is megkaptam. A QCT és az RPMD módszer eredményei jól egyeznek egymással és a kísérlettel, míg a QTST számítások jelentősen túlbecsli a sebességi együtthatókat. Ezt a megfigyelést a trajektóriaszámításban látott többszöri gátátlépésekkel jól lehet magyarázni, és megnyilvánul abban, hogy a transzmissziós tényező értéke jelentősen kisebbe egynél. A QCT és az RPMD módszerrel kapott sebességi együtthatók gyakorlatilag azonos értékéből arra lehet következtetni, hogy nagy hőmérsékleten biztosan elhanyagolható a kvantummechanika hatása a sebességre, a klasszikus mechanika azt kielégítően írja le.

Mindhárom számítási módszer alapján azt lehet mondani, hogy a sebességi együttható kis hőmérsékleten a hőmérséklet növelésével csökken, 600 K környékén minimumot vesz fel, majd a hőmérséklet további emelésére növekedni kezd. A vizsgált folyamathoz hasonló komplexképző, gát nélküli reakciókra az irodalomban ezt a jelenséget egy külső és egy belső átmeneti állapot hőmérsékletfüggő kompetíciójával magyarázzák, ezt az RPMD számítások részeredményeiben is látni lehet.

A sebességi együttható szélsőértékét a jelenlegi kinetikai modellek nem tartalmazzák, így a QCT számításaimra nagy hőmérsékleten módosított Arrhenius-görbét illesztettem, így az optimális paramétereket meghatároztam. Az így kapott hőmérsékletfüggő görbe a várakozásaim szerint megbízhatóbb lesz az égéskémiai modellekben, mint amit jelenleg használnak.

Irodalomjegyzék

1. **Comes, F. J.** (1994); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl*. 33, 1816-1826
2. **Thompson, A. M.** (1992); *Science* 256, 1157-1165
3. **Wofsy, S. C., McElroy, M. B., Yung, Y. L.** (1975); *Geophys. Res. Lett.* 2, 215–218
4. **Shaw. S. D., Blum, A., Weber, R., Kannan, K., Rich, D., Lucas, D., Koshland, C. P., Dobraca, D., Hanson, S., Birnbaum, L. S.** (2010); *Rev. Environ. Health.* 4, 261-305
5. **Casias, C. R., McKinnon, J. T.** (1998); *Symp. Int. Combust. Proc.* 27, 2731-2739
6. **Takacs, G. A., Glass, G. P.** (1973); *J. Phys. Chem.* 77, 1060-1064
7. **Smith, I. W. M., Zellner, R.** (1974); *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2* 70, 1045-1056
8. **Sims, I. R., Smith, I. W. M., Clary, D. C., Bocherel, P., Rowe, B. R.** (1994); *J. Chem. Phys.* 101, 1748-1751
9. **Ravishankara, A. R., Wine, P. H., Wells, J. R.** (1985); *J. Chem. Phys.* 83, 447-448
10. **Ravinshankara, A. R., Wine, P. H., Langford, A. O.** (1979); *Chem. Phys. Lett.* 63, 479-484
11. **Mullen, C., Smith, M. A.** (2005); *J. Phys. Chem. A* 109, 3893-3902
12. **Jourdain, J. L., Le Bras, G., Combourieu, J.** (1981) *Chem. Phys. Lett.* 78, 483-487
13. **Jaramillo, V. I., Gougeon, S., Le Picard, S. D.** (2002) *Int. J. Chem. Kinet.* 34, 339–344.
14. **Jaramillo, V. I., Smith, M. A.** (2001), *J. Phys. Chem. A* 105, 5854-5859
15. **Husain, D., Plane, J. M. C.** (1981), *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2* 77, 1949-1962
16. **Bedjanian, Y., Riffault, V.** (1999), *J. Photochem. Photobiol. A* 128, 15-25
17. **Atkinson, D. B., Jaramillo, V. I., Smith, M. A.** (1997); *J. Phys. Chem. A* 101, 3356-3359
18. **Babushok, V. I., Linteris, G. T., Burgess Jr., D. R., Baker, P. T.** (2015); *Combust Flame* 162, 1104-1112
19. **Atkinson, R., Baulch, D. L., Cox, R. A., Crowley, J. N., Hampson, R. F., Hynes, R. G., Jenkin, M. E., Rossi, M. J., Troe, J.** (2007); *Atmos. Chem. Phys.* 7, 981-1191
20. **Liu, J., Li, Z., Dai, Z., Huang, X., Sun, C.** (2001); *J. Phys. Chem. A* 105, 7707-7712
21. **de Oliveira-Filho, A. G. S., Ornellas, F. R., Bowman, J. M.** (2014); *J. Phys. Chem. Lett.* 5, 706-712
22. **de Oliveira-Filho, A. G. S., Ornellas, F. R., Bowman, J. M.** (2014*); J. Phys. Chem. Lett.* 118, 12080-12088
23. **Ree, J., Kim, Y. H., Shin, H. K.** (2015) *J. Phys. Chem. A* 119, 3147-3160

24. **Coutinho, N. D., Aquilanti, V., Silva, V. H. C., Camargo, A. J., Mundim, K. C., de Oliveria, H. C. B.** (2016); *J. Phys. Chem. A* 120, 5408-5417
25. **Lynch, B. J., Truhlar, D. G.** (2001); *J. Phys. Chem. A* 105, 2936-2941
26. **Truhlar, D. G., Garrett, B. C.** (1980); *Acc. Chem. Res.* 13, 440-448
27. **Miller, W. H.** (1975); *J. Chem. Phys.* 61, 1823-1834
28. **Hänggi, P., Talkner, P., Borkovec, M. (**1990); *Rev. Mod. Phys.* 62, 251-341
29. **Porter, R. N., Raff, L. M., Miller, W. H.** (1976); *J. Chem. Phys.* 63, 2214-2218
30. **Szabó, P., Lendvay, Gy.** (2015); *J. Phys. Chem. A* 119, 12485-12497
31. **Hase, W. L., Duchovic, R. J., Lu, D. H., Swamy, K. N., Vande Linde, S. R., Wolf, R. J.** (1988); VENUS, A General Chemical Dynamics Computer Program
32. **Marsaglia, G., Zaman, A.** (1991); *Ann. Appl. Probab*. 3, 462-480
33. https://svn.mcs.anl.gov/repos/NEKLBM/trunk/src/randgen.F (2016.10.21.-i állapot)
34. **Miller, W. H., Hase, W. L., Darling, C. L.** (1989); *J. Chem. Phys.* 91, 2863-2868
35. **Craig, I. R., Manolopoulos, D. E.** (2004); *J. Chem. Phys.* 121, 3368-3373
36. **Collepardo-Guevara, R., Suleimanov, Y. V., Manolopoulos, D. E.** (2009); *J. Chem. Phys.* 130, 174713 1-14
37. **Suleimanov, Y. V., Allen, J. W., Green, W. H.** (2013); *Comp. Phys. Comm.* 184, 833-840
38. **Georgievskii, Y., Klippenstein, S. J.** (2007); *J. Phys. Chem. A* 3802-3811