

**PANNON EGYETEM**



**Molekuláris ütközések dinamikájának vizsgálata  
kváziklasszikus trajektóriaszámításokkal:**

**a  $H + O_2 \rightarrow O + OH$  reakció dinamikája**

DOI:10.18136/PE.2016.635

**DOKTORI (PhD) ÉRTEKEZÉS**

**Készítette:**

**Szabó Péter**

**okleveles vegyész**

**Témavezető:**

**Dr. Lendvay György**

**egyetemi tanár**

**Pannon Egyetem Kémiai és Környezettudományi Doktori Iskola**

**Kémia Intézet, Általános és Szervetlen Kémia Intézeti Tanszék**

**Veszprém**

**2016**

**Molekuláris ütközések dinamikájának vizsgálata  
kváziklasszikus trajektóriaszámításokkal:**

**a  $H + O_2 \rightarrow O + OH$  reakció dinamikája**

Értekezés doktori (PhD) fokozat elnyerése érdekében

írta: Szabó Péter

a Pannon Egyetem Kémiai és Környezettudományi

Doktori Iskolájához tartozóan

Témavezető: Dr. Lendvay György

Elfogadásra javasolom (igen / nem)

.....

(aláírás)

A jelölt a doktori szigorlaton .....%-ot ért el,

Az értekezést bírálóként elfogadásra javasolom:

Bíráló neve: ..... igen /nem

.....

(aláírás)

Bíráló neve: ..... igen /nem

.....

(aláírás)

Bíráló neve: ..... igen /nem

.....

(aláírás)

A jelölt az értekezés nyilvános vitáján .....%-ot ért el.

Veszprém,

.....

a Bíráló Bizottság elnöke

A doktori (PhD) oklevél minősítése.....

.....

Az EDHT elnök

# Tartalomjegyzék

Kivonat.....	5
Abstract.....	7
Zusammenfassung.....	8
1. Bevezetés.....	9
2. Irodalmi összefoglaló.....	11
2.1. Reakciódinamika.....	11
2.1.1. A Born-Oppenheimer közelítés.....	13
2.2.2. A potenciális energia felület tulajdonságai.....	14
2.2.3. A reakciók dinamikáját meghatározó paraméterek.....	16
2.2.4. A termikus sebességi együttható kapcsolata a szórási hatáskeresztmetszettel.....	21
2.2.5. A reakciódinamika Polanyi-féle szabályai.....	22
2.3. A szórási folyamatok klasszikus kezelése: a trajektória módszer.....	24
2.3.1. A kezdeti feltételek mintázása.....	24
2.3.2. A reaktánsok belső szabadsági fokainak mintázása.....	25
2.3.3. Az ütközések végállapotának analízise.....	26
2.4. A $H + O_2(^1\Delta_g)$ reakció kinetikájának és dinamikájának irodalmi összefoglalója.....	27
2.4.1. A $H + O_2(^3\Sigma_g^-)$ reakció kinetikája.....	28
2.4.2. A $H + O_2(^1\Delta_g)$ reakció kinetikája.....	30
2.4.3. A $H + O_2(^3\Sigma_g^-)$ és a $H + O_2(^1\Delta_g)$ reakció potenciálfelülete.....	32
2.4.4. A H atom és a triplett valamint szingulett $O_2$ ütközésének dinamikája.....	34
3. A $H + O_2(^1\Delta_g)$ reakció kinetikájának és dinamikájának elméleti vizsgálata.....	37
3.1. A dinamikai számítások részletei.....	38
3.2. A QCT számítások „hitelesítése”.....	39
3.3. Integrális szórási hatáskeresztmetszetek és az $O_2(^1\Delta_g)$ rezgési és forgási gerjesztésének hatása a reaktivitásra.....	42
3.4. A termikus sebességi együttható.....	45
3.4.1. A kvantummechanikai effektusok kinetikára gyakorolt hatásának figyelembevétele.....	46
3.4.2. A számított és a kísérleti úton meghatározott termikus sebességi együtthatók összehasonlítása.....	48

3.6. A potenciálfelület tulajdonságainak és a reakció dinamikájának a kapcsolata.....	51
3.6.1. A Polanyi-szabályok érvényessége.....	51
3.6.2. A potenciálgödör szerepe a reakció dinamikájában.....	52
4. A $H + O_2(^1\Delta_g)$ és $H + O_2(^3\Sigma_g^-)$ reakció dinamikájának összehasonlítása.....	59
4.1. Az $O_2(^1\Delta_g)$ és $O_2(^3\Sigma_g^-)$ rotációs gerjesztésének a hatásának a reaktivitásra.....	60
4.2. A $HO_2$ komplex képződésének dinamikája.....	61
4.3. Energiatranszfer a $HO_2$ ütközési komplexben.....	64
4.4. A $HO_2$ komplex élettartam-eloszlása.....	67
4.5. A $HO_2$ komplex belső dinamikája.....	70
4.6. A $H + O_2$ ütközések sztereodinamikája.....	77
5. Összefoglalás.....	89
6. Summary.....	93
Függelék.....	96
F1. A Born-Oppenheimer közelítés egyenleteinek a levezetése.....	96
F2. A klasszikus mozgásegyenletek integrálása.....	97
F3. Monte Carlo integrálás: sokdimenziós integrálok hatékony becslése.....	99
F3.1. Fontosság szerinti mintavételezés (importance sampling).....	101
F3.2. Többdimenziós integrálok számítása.....	102
F4. Szemiklasszikus kvantálás.....	102
F5. Kétatomos molekulák szemiklasszikus forgási és rezgési állapotának preparálása ..	104
F6. A reaktánsok relatív helyzetének mintázása.....	107
F7. Az ütközések végállapotának analízise.....	110
F8. A szórási hatáskeresztmetszet és az opacitásfüggvény Monte Carlo becslése.....	114
F9. Az ütközési komplexek élettartamának számítása.....	116
F10. Általános kváziklasszikus trajektória kód fejlesztése.....	116
F11. Az $O_2$ rezgési és forgási energiaszintjei.....	117
F12. A QCT módszerrel számított sebességi együttható alkalmazása az égéskémiai szimulációkban és újabb mérési eredmények.....	119
Publikációs lista.....	121
Irodalomjegyzék.....	123

## Kivonat

A dolgozatban a hidrogénatom és dioxidmolekula reakcióit vizsgáltam az alap és az első gerjesztett elektronállapothoz tartozó potenciálfelületen. A hidrogénatom és oxigén molekula reakciójára úgy szokás hivatkozni, hogy ez az égéskémia legfontosabb reakciója. Az alapállapotú oxigénnel történő elemi reakció kinetikája jól ismert, míg a szingulett oxigén reakciójáról ellentmondó kísérleti eredmények állnak rendelkezésünkre. Egyik esetben sem ismerjük azonban a reakció mikroszkopikus mechanizmusát. Annak mélyebb megértése a reakció dinamikájának vizsgálatán keresztül lehetséges. Az értekezés alapját képező elméleti vizsgálataim célja egyrészt a gerjesztett állapotú oxigénmolekula és H atom közti reakció dinamikájának felderítése, másrészt a gerjesztett és az alapállapotú oxigén reaktivitásának és a reakció dinamikájának az összevetése.

A két reakciónak a magas szintű *ab initio* számításokkal készült globális potenciális energia felülete birtokában kváziklasszikus trajektóriaszámításokat végeztem, melyek eredményeként meghatároztam az elektrongerjesztett oxigén és hidrogénatom reakciójának termikus sebességi együtthatóját és megbecsültem az ütközés következtében lejátszódó kioltási folyamat sebességi együtthatóját is. A reakció dinamikájának felderítése alapján egyértelmű utalást kaptunk arra, hogy a reakció nemstatisztikus viselkedést mutat, annak ellenére, hogy a potenciálfelületen egy mély gödör ( $\text{HO}_2$  komplex) található. Megállapítottam, hogy a potenciálgödörbe lépést akadályozó potenciálgátat a trajektóriák nagy többsége (~80%) többször átlépi. Ez az eredmény megkérdőjelezhetővé teszi a statisztikus elméletek alkalmazhatóságát erre a rendszerre.

Annak ellenére, hogy az alapállapotú felületen lejátszódó reakció dinamikájának számos részlete ismert, jelen munka során új effektusokra is fény derült az alap- és gerjesztett állapotú  $\text{O}_2$  reakciójának összehasonlításakor, melyek döntő jelentőséggel bírnak a dinamika mély megértését illetően. Mind az alap, mind a gerjesztett elektronállapotú oxigén reakciójában erőteljes nemstatisztikus viselkedés tapasztalható, mely tisztán megmutatkozik a reakció

sztereodinamikájában is. Sikerült rámutatni arra, hogy a mindkét esetben az elemi reakció két részlépcsre bontható: i.) HO<sub>2</sub> komplex képződése, ii.) a HO<sub>2</sub> komplex disszociációja. A komplex termékké való alakulását annak belső dinamikája, mégpedig egy izomerizációs folyamat segíti elő.

## Abstract

In this thesis the results of the study of the molecular collisions of H atom and O<sub>2</sub> molecules are presented. The reaction of H atom with dioxygen has been termed “the single most important” elementary step in combustion. From the theoretical point of view, the unique feature of the reaction of triplet and singlet oxygen with H-atoms is that they are similar to each other and reliable ab initio potential surfaces are available for both, with clearly characterized differences in their topology. Both potential surfaces involve a deep potential well corresponding to the HO<sub>2</sub> radical. One of the purposes of my work was to utilize this advantageous situation and figure out how some specific differences in the PES are manifested in the dynamics of the reaction, considering them as models of general complex-forming bimolecular reactions. I performed detailed reaction dynamical calculations on the available PES's of the reactions to get a deep insight into the detailed mechanism of these reactions at the atomic level. I analyzed the connection between the topology of the PESs and the observed dynamical features. The validity of the assumptions of the statistical rate theories have also been tested. Furthermore, the thermal rate constant for the reaction of singlet O<sub>2</sub> was obtained from the QCT calculations. The results presented in my thesis have been obtained in quasiclassical trajectory (QCT) calculations.

# Zusammenfassung

In dieser Doktorarbeit habe ich die molekulare Kollisionen von dem H-Atom und dem Sauerstoffmolekül in dem Grund- und ersten Energiezustand untersucht. Die  $H + O_2$  Reaktion ist der wichtigste elementarste Schritt in der Verbrennungschemie. Die Potentialflächen von der Reaktion von der Triplett- und Singulett- $O_2$  mit Wasserstoffatom sind gleichartig: auf beiden Potentialflächen ist eine tiefe Grube, was dem  $HO_2$ -Molekül entspricht. So können diese zwei Reaktionen als Modelle für komplexbildende bimolekulare Reaktionen betrachtet werden. Die Dynamik komplexbildender bimolekularer Reaktionen ist wenig bekannt.

Ich habe dynamische Berechnungen mit der quasiklassischen Trajektoriemethode auf der verfügbaren Potentialfläche durchgeführt. Ich analysierte die Beziehung zwischen der Topologie der Potentialfläche und den beobachteten dynamischen Phänomenen. Ich untersuchte auch die Gültigkeit der statistischen Reaktionsgeschwindigkeitstheorien. Sowie ich die thermische Reaktionsgeschwindigkeitskonstante der Reaktion des Singulett- $O_2$  mit H-Atom angegeben habe.

# 1. Bevezetés

A dolgozatban a hidrogénatom és oxigén molekula ütközéseit vizsgáltam kváziklasszikus trajektória módszerrel<sup>1,2,3</sup>. A vizsgált reakció az égéskémia legfontosabb reakciója<sup>4</sup>, ugyanis a H<sub>2</sub> és minden szénhidrogén égésénél ez az elemi folyamat a legfontosabb láncelágazási lépés, ez határozza meg a bruttó gyökkoncentrációt és ezzel együtt az égési folyamat sebességét is. Nemcsak az alapállapotú, hanem az első elektrongerjesztett állapotú oxigén reakcióját is vizsgáltam, ugyanis plazmához közeli hőmérsékleteken előfordulhat szingulett oxigén, illetve mesterségesen könnyen generálható lángokban. Korábbi kísérletek azt mutatják, hogy az oxigénmolekula elektrongerjesztése jelentősen gyorsíthatja a hidrogén és a szénhidrogének égését<sup>5</sup>.

Mindkét elemi reakcióhoz rendelkezésemre állt magas szintű kvantumkémia módszerrel készített globális potenciális energia felület<sup>6,7</sup>. A két reakció potenciálfelületének topológiája hasonló, egy mély gödör található rajta, mely a HO<sub>2</sub> komplexnek fel meg, azonban különbség köztük, hogy alapállapotú esetben endoterm a reakció és nincs gát a komplex és a reaktánsok között, míg elektrongerjesztett esetben exoterm a reakció és egy potenciálgát akadályozza a komplex képződését. Mivel a komplexképző reakciók dinamikájáról nem rendelkezünk sok információval, így fontos lehet a két reakció dinamikájának az összevetése, a komplex és a potenciálfelületeken található különbség szerepének a megértése. E két elemi reakcióra a komplexképző reakciók modelljeként tekinthetünk.

A potenciális energia felületek birtokában részletes dinamikai számításokat végeztem mindkét reakcióra. A dinamika számításoknak köszönhetően sikerült tesztelni, hogy a statisztikus sebességi együttható elméletek alapfeltevései teljesülnek-e ezekben a reakciókban. A dinamikai részleteken túl meghatároztam a elektrongerjesztett oxigén és hidrogén reakciójának termikus sebességi együtthatóját

is. Ez azért fontos, mert kevés kísérleti adat áll rendelkezésre erről a reakcióról és a meglévő adatok megbízhatósága is megkérdőjelezhető.

A dolgozatban először a reakciódinamika alapfogalmait és az alkalmazott módszereket mutatom be, ugyanis ezeknek az ismerete szükséges ahhoz, hogy a vizsgált rendszerek irodalomból ismert tulajdonságait ki tudjam fejteni. Ezt követi a  $H+O_2$  reakció kinetikájának és dinamikájának irodalmi összefoglalása. Ezután az eredményeket és az azokból levont következtetéseket ismertetem, majd összehasonlítom az alap és elektrongerjesztett potenciálfelületen lejátszódó reakciók dinamikáját és sztereodinamikáját, értelmezem a komplexképző jelleg és a potenciálfelület különbségeinek hatását.

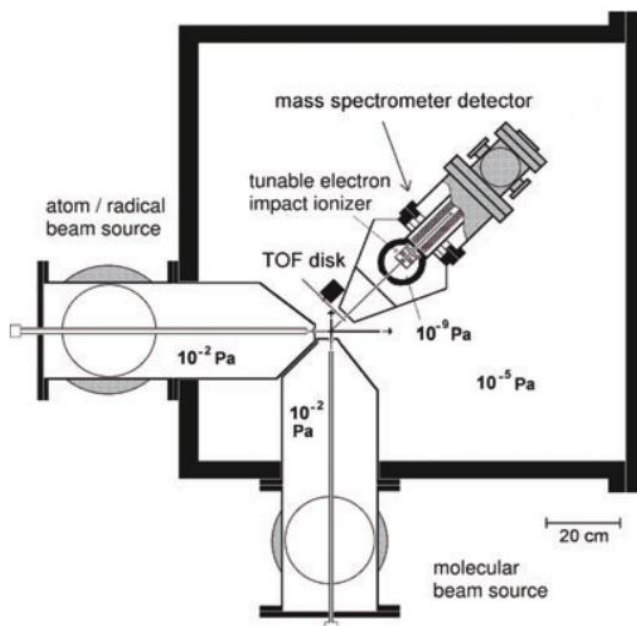
## 2. Irodalmi összefoglaló

### 2.1. Reakciódinamika

A kémia fő célja, hogy az anyagok szerkezetét, tulajdonságait és a köztük lejátszódó reakciók természetét feltárja. De valójában mit jelent egy kémiai reakció? Hogyan lesz egy adott molekulából egy másik? A reakciódinamika ezekre a kérdésekre keresi a választ, a kémiai reakciók legmélyebb szinten történő megértésével foglalkozik. A reakciók dinamikájának felderítésén keresztül betekintést kaphatunk az elemi reakciók atomi szintű mechanizmusába. A molekuláris folyamatok részleteinek felderítésével kapcsolatot teremthetünk a makroszkopikus kinetikai paraméterek és a mikroszkopikus, atomi szintű jelenségek között<sup>8</sup>. Fontos megemlíteni, hogy a reakciódinamikában a kísérletekhez szorosan kapcsolódnak az elméleti vizsgálatok. Az elemi folyamatok dinamikájáról ugyanis a kísérletek ritkán adnak átfogó információt, értelmezésük sokszor csak modellezésen segítségével lehetséges. A dinamikai számítások célja a mérésekből kapott paraméterek modellezése, és ha az eredmények megegyeznek a kísérletiekkel, akkor lehetővé válik a megfigyelt jelenségek és méréssel hozzá nem férhető paraméterek közti kapcsolatok felderítése.

Egy bimolekuláris reakció esetén ahhoz, hogy egy reakció lejátszódjon, a reaktánsoknak kölcsönhatásba kell lépniük. A kémiai reakciók tulajdonképpen molekuláris ütközések következményei. Az ütközések egy része reakcióra vezet, míg a többi esetben csak energiacsere történik az ütköző partnerek között, vagy rugalmas az ütközés. A reakciódinamikai kísérletekben az ütközés során bekövetkező szórás folyamatokat követik nyomon, akár csak a részecskefizikában<sup>8,9,10</sup>. A különböző molekuláris folyamatok szórás hatáskeresztmetszetét mérve meghatározható a rendszer egyes szabadsági fokainak reakció előtti és utáni szerepe. Egyedi ütközések azonban nem figyelhetőek meg, a kísérletek is csak a mikroszkopikus szórás folyamatok statisztikus sokaságáról adnak számot. A reakciódinamika legtöbb információt nyújtó kísérleti módszere a keresztezett molekulásugár technika<sup>11,12,13</sup> (1. ábra). A módszer lényege, hogy vákuumban ismert állapotú molekulákból álló

molekulasugarakat kereszteznek. Egy detektor, általában tömegspektrométer méri a különböző térirányokba szóródó részecskeintenzitást. A kísérletekben ma már akár különböző kvantumállapotú reaktánsokat is ütköztethetünk, illetve termékeket detektálhatunk, ezáltal részletgazdag információt, kvantumállapot felbontott (state-to-state) szórási hatáskeresztmetszeteket kaphatunk a vizsgált rendszerről.



**1. ábra** Keresztezett molekulasugaras berendezés elvi vázlatja Prof. P. Casavecchia (University of Perugia, Olaszország) szíveségéből

Az elemi reakciók dinamikájának modellezéséhez a reaktánsok alkotta molekuláris rendszer időtől függő Schrödinger-egyenletét kellene megoldani<sup>8,14</sup>. Ennek a megoldása csak közelítés árán lehetséges. A közelítések hierarchiájában legfontosabb a Born-Oppenheimer<sup>15,16</sup> közelítés, melyben függetlenül kezeljük az elektronok és atommagok mozgását. Ez a modell lehetővé teszi, hogy a kémiai szemléletünknek megfelelően a reakciót atomok mozgásaként definiáljuk. Érdeemes megjegyezni, hogy ha meg tudnánk oldani a teljes molekuláris Schrödinger-egyenletet az atommag-elektron mozgás közelítő szétválasztása nélkül, akkor fel sem merülne a molekuláris rendszerben az önálló atomok és a köztük ható erők fogalma.

A következő fejezetben részletesen tárgyalom ezt a közelítést, és bemutatom, hogyan teszi lehetővé az atomok közt ható erők számítását.

### 2.1.1. A Born-Oppenheimer közelítés

A kémia reakciók során atomok, atomcsoportok rendeződnek át, így az uni- és a bimolekulás reakciókra is tekinthetünk úgy, mint az összes atom alkotta szupermolekula átrendeződésére. Atomi szinten kívánjuk leírni az elemi kémiai folyamatot, a molekuláris ütközések kimenetele még a reakció előtti dinamikai paraméterektől is függ, elsősorban a reaktánsok kvantumállapotától és relatív sebességétől valamint az atomok tömegétől. Így elsősorban a molekuláris erők feltárása az elsődleges az elemi folyamatok dinamikájának megértéséhez. Vajon létezik-e egy olyan energiafüggvény, amelynek negatív gradienseként előállíthatók a molekulák mozgását meghatározó erők? Ha létezik olyan potenciális energia, amely a rendszer atomjainak koordinátáitól függ, de az időtől explicite nem, akkor az erők egyszerűen számíthatóak a molekuláris rendszer kölcsönhatási energiájából<sup>17</sup>. Ilyen energiafüggvény létezésének feltételeit a következő megfontolások alapján deríthetjük fel: a reagáló rendszerünk elektronokból és atommagokból áll, az atommag tömege sokkal nagyobb, mint az elektroné, ennek megfelelően az elektronok mozgása sokkal gyorsabb az atommagokéhoz képest. Így várható, hogy a két mozgás különválasztható. A magok az aktuális elektroneloszlás és a többi mag által képzett Coulomb-térben mozognak, az elektronok pedig nagyon gyorsan követik a magkonfiguráció változását, az elektronfelhő azonnal adaptálódik az új magelrendezéshez. Ezt a potenciális energiát, melynek gradienseként az atomok mozgását megszabó erők számíthatók, hívjuk potenciális energia felületnek (PES). A potenciális energia felület fogalmának szigorúan véve csak akkor van értelme, ha a Born-Oppenheimer közelítés feltételei fennállnak, azaz ha a különböző elektronállapotok közti csatolás elhanyagolható. (lásd a Függelék F1. fejezetében szereplő F-7 és F-8 egyenleteket). Ebben a közelítésben tömegfüggetlen lesz a PES, így ugyanazon felülettel a tömegeffektusokat (különböző izotópok hatását) is vizsgálhatjuk. Tehát összefoglalva az BO közelítést: egy rendszer különböző elektronállapottaihoz különböző potenciálfelületek tartoznak. Az atommagok

mozgása során nem következik be az elektronállapot változása, elektron-gerjesztődés vagy dezaktiváció. Alapvetően akkor teljesülnek a BO közelítés alapfeltevései, ha a rendszer elektronállapotai távol vannak egymástól. Ez legtöbb esetben a molekuláris rendszer elektronikus alapállapotában az egyensúlyi geometria környezetében igaz, attól távolodva már egyre valószínűbb, hogy több felület közel kerül egymáshoz, esetleg keresztezik is egymást. Ekkor már nem hanyagolhatóak el a nemadiabatikus csatolások. Az ilyen esetek kezelése kifejezetten bonyolult. Az utóbbi időben egyre több tanulmány foglalkozik az ilyen rendszerek úgynevezett nemadiabatikus dinamikájának vizsgálatával, amikor egyszerre több potenciálfelület is szerepet játszik a kérdéses molekuláris folyamatban.<sup>18</sup>

### 2.2.2. A potenciális energia felület tulajdonságai

Részletes dinamikai vizsgálat nélkül is hasznos információkat kaphatunk az elemi reakciókról csupán azok potenciális energia felületének tanulmányozásával. A potenciál-felület globális topológiája mellett a stacionárius pontok tulajdonságainak tanulmányozása is elég ahhoz, ahhoz hogy a reakciók mechanizmusát megértsük<sup>19</sup>. A stacionárius pontok azok a molekulageometriák, melyeknél a potenciális energia gradiense nulla. Ez akkor fordulhat elő, ha a függvénynek minimuma, maximuma, vagy pedig nyeregpontja van. A stacionárius pontok természetét a potenciális energia második deriváltja alapján lehet meghatározni<sup>20,21</sup>. A második deriváltak tulajdonképpen egy mátrixot alkotnak. Az így kapott szimmetrikus  $3N \times 3N$  vagy  $(3N-6) \times (3N-6)$  dimenziós mátrixot szokás Hesse-mátrixnak nevezni. A Hesse-mátrix sajátértékei adnak információt a stacionárius pontok jellegéről. Ha a mátrix minden sajátértéke negatív, akkor a felület egy lokális maximumában vagyunk. Kémia szempontból a másik két eset érdekesebb. Ha minden sajátérték pozitív, akkor a PES egy lokális minimumát találtuk meg. Ez számunkra azt jelenti, hogy energetikai szempontból egy stabil képződménnyel állunk szemben. A minimumok az atom-együttes egy-egy stabil állapotának, egy molekula adott izomerjeinek felelnek meg. A minimumokban harmonikusan közelítve a potenciális energia felületet, kiszámíthatók az adott izomer rezgési frekvenciái, ezekből pedig a rezgési spektruma<sup>20</sup>. A minimumok relatív energiaértéke megadja az izomerek relatív

stabilitását, ebből pedig már becsülhető egy reakció termodinamikai hajtóereje, egyensúlyi állandója<sup>20</sup>. A potenciálfelületünk tulajdonképpen olyan, mint egy  $3N$  illetve  $3N-6$  dimenziós domborzati térkép. A reakciók során az egyik minimumból kell eljutni egy másikba. A reakció dinamikájának megismerésével választ kaphatunk arra, hogy ez milyen úton és hogyan történik.

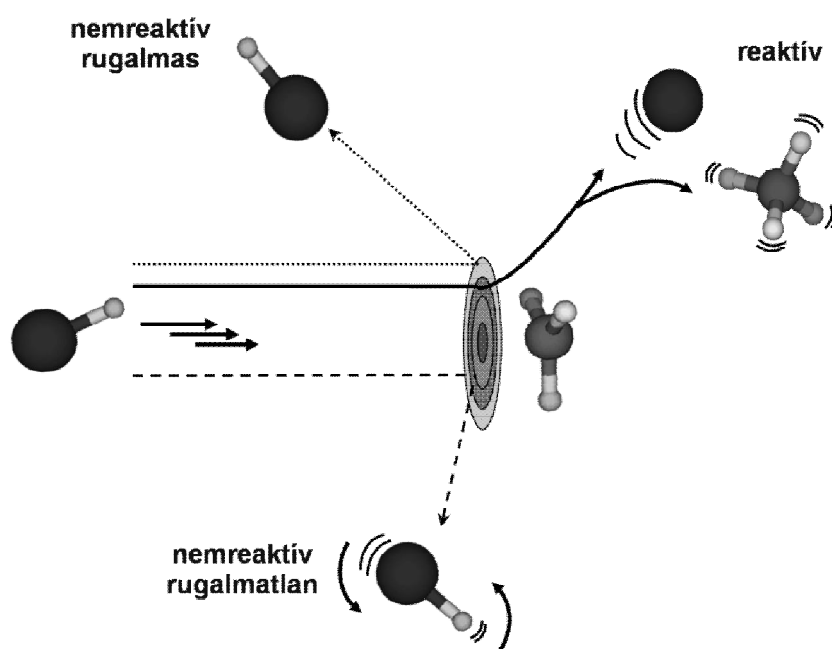
A reakciók szempontjából legfontosabb a stacionárius pont harmadik típusa, az, amikor a Hesse-mátrixnak egy sajátértéke negatív, míg a többi pozitív. Az ilyen geometriai elrendeződést nyeregpontra hívjuk. A nyeregpont elnevezés találó, ugyanis a felület ebben a pontban nyereg alakú (két dimenzió esetén). A felület topológiáját tekintve egy kitüntetett irány mentén elmozdulva csökken az energia, míg bármely más, erre merőleges tengely mentén mozdulva növekszik az energia. Azaz egy irányból nézve maximum, míg az összes többi irányt tekintve minimum a nyeregpont. Tulajdonképpen a domborzati analógiával élve, a nyeregpont felel meg a hágónak, ha egyik völgyből a másikba akarunk jutni. Léteznek még további esetek is, amikor a Hesse-mátrix sajátértékei közül  $n$  darab negatív, ezek az  $n$ -ed rendű nyeregponatok, azonban ezek kémiai szempontból kevésbé relevánsak. A reakciók szempontjából a nyeregpont kritikus, mivel ez a legalacsonyabb energiájú pont, amin keresztül az egyik izomerből (reaktáns) a másikba (termék) eljuthatunk<sup>19,20,21</sup>. A kémiai intuíciónk is azt sugallja, hogy ha nyeregpontot átlépi a rendszer, akkor onnantól kezdve termék lesz a reaktánsból. Hasonló feltevésen alapul a legelterjedtebb statisztikus reakciósebességi elmélet, az átmeneti állapot elmélet is (Transition State Theory, TST)<sup>19</sup>. Az elmélet a reakciósebességét úgy definiálja, mint a reaktánsokat és termékeket elválasztó felületen áthaladó fluxust. Ezt az elválasztó felületet nevezzük átmeneti állapotnak. Érdemes megemlíteni, hogy a nyeregpontot és az átmeneti állapotot nem szabad összekeverni, ugyanis az előbbi egy topológiai, míg az utóbbi dinamikai fogalom. Az átmeneti állapot nem feltétlenül a nyeregpontnál található. Emellett átmeneti állapot akkor is létezik, ha nem található nyeregpont, egy gát, mely útját állja a reaktánsoknak, vagy van ugyan, de a reaktánsokhoz viszonyítva negatív az energiája. Ha reaktánsokat a termékektől egy magas potenciálgát választja el, akkor várható, hogy rendszer a legkisebb energiájú út környezetében fog átlépni az reaktánsokból a termékekbe. Tehát az elválasztó felület a nyeregpont közelében helyezkedik el. Első közelítésben feltételezhetjük,

hogy az átmeneti állapot a nyeregponiban a minimális energiájú reakcióútra (Minimum Energy Path, MEP) merőleges felület<sup>19</sup>.

Az elméleti mechanizmuskutatás alapját egy reakció rendszer potenciális energia felületéhez tartozó stacionárius pontok megkeresése jelenti. Ezt ma már a rutinszerűen alkalmazható kvantumkémia eljárások segítik. Azonban ha a reakció dinamikáját akarjuk megérteni, akkor az egész potenciálfelület ismerni kell<sup>8,10</sup>. Globális potenciál felületet manapság már 8-10 atomos rendszerek esetén is megkapható kvantumkémiai számítások segítségével<sup>22,23,24</sup>. Ilyen méretű rendszerek esetén legalább több tízezer pontban kell kiszámolni az energiát pontos kvantumkémiai módszerrel. Ennél nagyobb rendszerek esetén egyelőre a direkt dinamikai számítások kivitelezhetők, amikor is az atomok propagáltatása során „on the fly” számoljuk az erőket<sup>25,26,27</sup>. Azonban itt kompromisszumot kell kötni az alkalmazott kvantumkémia módszer pontossága és a számítás időigénye között.

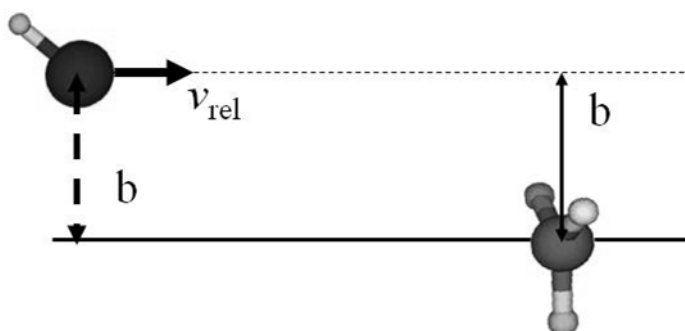
### **2.2.3. A reakciók dinamikáját meghatározó paraméterek**

Ahogy már korábban is említettem, a bimolekuláris reakciók lejátszódásának feltétele, hogy a reaktánsok ütközzenek<sup>9</sup>. Az ütközés kimenetele egyértelműen meghatározható, ha ismerjük a rendszer ütközés előtti kiindulási állapotát: i.) az ütköző partnerek relatív helyzetét, ii.) relatív sebességét, iii.) kvantumállapotát, iv.) az atomok tömegét (izotópok). Az ütközést követően többféle szórás folyamat valósulhat meg (2. ábra): 1) a partnerek rugalmasan ütköznek, lepattannak egymásról, 2) az ütközést követően megváltozik a kvantumállapotuk, energiacsere történik, azaz az ütközés rugalmatlan, 3) az ütköző felek szerkezete is megváltozhat, más molekulák távoznak a szórás folyamatból, mint amik közeledtek egymáshoz. Ekkor reaktív ütközésről beszélünk.



**2. ábra** Molekuláris ütközések lehetséges kimenetelének a szemléltetése a HBr + CH<sub>3</sub> rendszer példáján

Az ütközés feltétele, hogy a molekulák elég közel kerüljenek egymáshoz, eljussanak a kölcsönhatási zónába. Az ütközések egyik legfőbb jellemzője az ütközési paraméter ( $b$ ): megadja azt a legkisebb távolságot, amelyre a támadó partner tömegközéppontja megközelítené a célmolekulát, ha nem lenne köztük kölcsönhatás<sup>8</sup> (3. ábra).



**3. ábra** Az ütközési paraméter definíciója

A szórás az adott potenciálfelületnek megfelelően történik, tehát különböző ütközési paraméterek esetén különböző lesz a szóródó részecskék pályája.

A szórás folyamatok legfontosabb paramétere a szórás hatáskeresztmetszet ( $\sigma$ ), ami megadja, hogy mekkora az az effektív célterület a célmolekula tömegközéppontja körül, melyet a támadó részecskének el kell találnia, hogy a kérdéses folyamat lejátszódjon (reakció, energiatranszfer)<sup>8,9</sup>. A hatáskeresztmetszet terület dimenziójú. A kémiai reakciókat a reaktív szórás hatáskeresztmetszet jellemzi. Nagysága jellemzi a reaktivitás mértékét, mérhető mennyiség. A szórás hatáskeresztmetszet azt adja meg, hogy a megfigyelni kívánt termék-nyaláb részecskeárama ( $I_{\text{scatt}}$ ) hányad része a beeső részecskefluxusnak ( $J_{\text{in}}$ )<sup>28,29</sup>:

$$\sigma = \frac{I_{\text{scatt}}}{J_{\text{in}}} \quad (1)$$

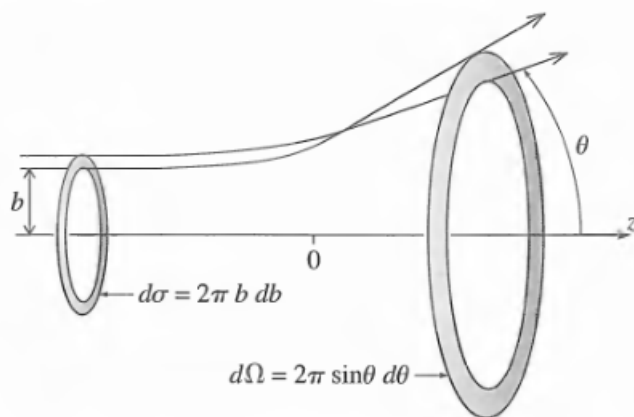
Mérni valójában a differenciális szórás hatáskeresztmetszetet tudjuk, amely a szóródó részecskék szög szerinti eloszlását adja meg. A szórás szög definíció szerint a reaktánsok relatív impulzusa és a termékek relatív impulzus vektorai által bezárt szög. Az adott térszög ( $\Omega(\varphi, \theta)$ ) alatt szóródó részecskeáram alapján a differenciális szórás hatáskeresztmetszet<sup>28,29,30</sup>:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{I_{\text{scatt}}(\varphi, \theta)}{J_{\text{in}}} \quad (2)$$

A teljes (integrális) szórás hatáskeresztmetszet ennek a teljes szórás térszögre történő integrálással számolható:

$$\int \frac{d\sigma}{d\Omega} d\Omega = \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} \sin(\theta) \frac{d\sigma}{d\Omega} d\varphi d\theta \quad (3)$$

A hatáskeresztmetszetet a szórás folyamat (reakció) valószínűségén keresztül is definiálhatjuk. Vizsgáljuk a részecskéknek egy nyalábját, mely a célmolekula felé tart (4. ábra)! A megfontolások során azt is érdemes figyelembe venni, hogy az ideális szórás kísérlet hengerszimmetriát mutat, ugyanis a reaktánsok orientációját általában nem tudjuk kontrollálni. Emiatt elég egy adott körgyűrűből ( $b, b+db$ ) érkező részecskeáramot vizsgálni.



4. ábra A szórás hatáskeresztmetszet geometriai szemléltetése

Jelöljük  $N_{\text{tot}}(b)$ -tal a  $db$ -impaktparaméter által körülhatárolt körgyűrűbe érkező összes molekulák számát és  $N_{\text{react}}(b)$ -tal azoknak a termékmolekuláknak a számát, amelyek ugyanaból a tartományból érkeztek. Ekkor a reakció valószínűsége:

$$P(b) = \frac{N_{\text{react}}(b)}{N_{\text{tot}}(b)} \quad (4)$$

A 4. képletben megadott reakcióvalószínűség az ütközési paraméter függvényében, más néven az opacitásfüggvény, az ütközési folyamatok fontos jellemző mennyisége. Az opacitásfüggvény alakja a kölcsönhatások természetéről adhat információt. Például, ha nagy ütközési paraméter esetén is tapasztalunk reaktív szórást, akkor ez utal a potenciálfelület vonzó jellegére.  $N_{\text{tot}}(b)$  arányos a körgyűrű területével. A körgyűrű területének nagysága:  $2\pi b db$ . Az infinitezimális  $d\sigma$  reaktív szórás hatáskeresztmetszet nagysága úgy viszonyul a körgyűrű területéhez, mint a reaktív ütközések  $N_{\text{react}}(b)$  száma  $N_{\text{tot}}(b)$ -hoz. Ennek segítségével a reakcióvalószínűség:

$$P(b) = \frac{N_{\text{react}}(b)}{N_{\text{tot}}(b)} = \frac{d\sigma(b)}{2\pi b db} \quad (5)$$

Rendezzük ki a hatáskeresztmetszetre a képletet és integráljunk  $b$  szerint:

$$\sigma = 2\pi \int_0^{b_{\text{max}}} b P(b) db \quad (6)$$

Az 5. képletben megadott reakcióvalószínűség két szerkezet nélküli tömegközéppont ütközésére vonatkozik. Abban az esetben, ha molekulákat

ütköztetünk, akkor a reaktánsok rezgéseinek és forgásainak különböző fázisai különböző mértékben járulnak hozzá a reakció lejátszódásához. Jelöljük  $P(b, \mathbf{v}, \mathbf{j}, E_{\text{coll}}, \boldsymbol{\eta}, \boldsymbol{\chi})$ -vel egy ilyen kezdeti állapothoz tartozó reakcióvalószínűséget, ahol  $b$ -vel az impaktparamétert,  $\mathbf{v}$ -vel és  $\mathbf{j}$ -vel a reaktánsok rezgési és forgási kvantumszámait tartalmazó vektorokat,  $E_{\text{coll}}$ -al az ütközési energiát,  $\boldsymbol{\eta}$ -val és  $\boldsymbol{\chi}$ -vel a reaktánsok rezgési és forgási fázisait tartalmazó vektorokat jelöltem. Többatomos reaktánsokat tartalmazó rendszer esetén az egyedi fázisokhoz tartozó reakcióvalószínűséget nem lehet megfigyelni, így reaktánsok lehetséges rezgési és forgási fázisai szerint átlagolni kell<sup>31,32,33,34</sup>.

$$P(b, \mathbf{v}, \mathbf{j}, E_{\text{coll}}) = 2\pi \int_0^{2\pi} \cdots \int_0^{2\pi} P(b, \mathbf{v}, \mathbf{j}, E_{\text{coll}}, \boldsymbol{\eta}, \boldsymbol{\chi}) d\boldsymbol{\eta} d\boldsymbol{\chi} \quad (7)$$

Látható, hogy ez egy meglehetősen sokdimenziós integrál. Már egy atom és egy kétatomos molekula ütközésének esetén is az adott rezgési és forgási kvantumszámhoz tartozó reakcióvalószínűséghez négy-, a szórás hatáskeresztmetszet meghatározáshoz pedig egy ötdimenziós integrált kell kiszámolni.

Az atomok mozgását kvantummechanikai úton kell leírni, azonban a probléma klasszikus mechanikai kezelése is sokszor kielégítő eredményre vezet. A klasszikus mechanikán alapuló eljárást trajektória módszernek nevezzük<sup>8,31,32</sup>, ezt jelen dolgozatban való fontosságára tekintettel külön fejezetben (A szórás folyamatok klasszikus kezelése) tárgyalom. A kvantummechanikai szórásszámítás során a beeső részecskék nyalábját síkhullámok, míg a szórócentrumon való kölcsönhatás után távozó, megváltozott minőségű és állapotú részecskéket pedig gömbhullámok sokasága reprezentálja. A hatáskeresztmetszet a beeső és az adott távozó terméknek megfelelő állapotfüggvény átfedésének az abszolútérték négyzetének segítségével származtatható<sup>14,28</sup>.

## 2.2.4. A termikus sebességi együttható kapcsolata a szórási hatáskeresztmetszettel

A termikus sebességi együttható meghatározható a szórási hatáskeresztmetszet alapján. Az időegység alatt lejátszódó események száma arányos a reaktánsok koncentrációjával és az ütköző partnerek relatív sebességével ( $v_{rel}$ )<sup>19,30-35</sup>.

$$\frac{dN}{dt} = \sigma v_{rel} c_A c_B \quad (8)$$

ahol  $\sigma v_{rel}$  arányossági tényező az  $E_{rel} = 0.5mv_{rel}^2$  relatív kinetikus energiához tartozó sebességi együttható:

$$k(v_{rel}) = \sigma v_{rel} \quad (9)$$

Azonban a gázelegyben egymáshoz képest nemcsak  $v_{rel}$  sebességgel mozgó részecskék vannak, hanem sokféle relatív sebességgel történnek ütközések, amelyek az adott hőmérsékletnek megfelelő eloszlással jellemezhetőek (Maxwell-Boltzmann eloszlás):

$$B(T, v_{rel}) = \left(\frac{2}{\pi}\right)^{1/2} \left(\frac{\mu}{k_B T}\right)^{3/2} v_{rel}^2 \exp\left[-\frac{\mu v_{rel}^2}{2k_B T}\right] \quad (10)$$

Ezt felhasználva és a  $v_{rel}$  szerint integrálva megkaphatjuk a termikus sebességi együtthatót:

$$k(T) = \int k(v_{rel}) B(T, v_{rel}) dv_{rel} \quad (11)$$

A sebesség eloszlását leíró képletből (10. egyenlet) behelyettesítve:

$$k(T) = \left(\frac{2}{\pi}\right)^{1/2} \left(\frac{\mu}{k_B T}\right)^{3/2} \int_0^{\infty} v_{rel}^3 \sigma(v_{rel}) \exp\left[-\frac{\mu v_{rel}^2}{2k_B T}\right] dv_{rel} \quad (12)$$

Áttérve relatív kinetikus energiára, mint integrálási változóra (a változó csere Jacobi-determinánsa:  $dv_{rel} = dE_{rel}/(2\mu E_{rel})^{1/2}$ ) az alábbi kifejezést kapjuk:

$$k(T) = \left(\frac{8}{\pi\mu}\right)^{1/2} \left(\frac{1}{k_B T}\right)^{3/2} \int_0^{\infty} \sigma(E_{rel}) E_{rel} \exp\left[-\frac{E_{rel}}{k_B T}\right] dE_{rel} \quad (13)$$

Ennek a kifejezésnek a segítségével tudjuk számítani a szórási hatáskeresztmetszet alapján a termikus sebességi együtthatót.

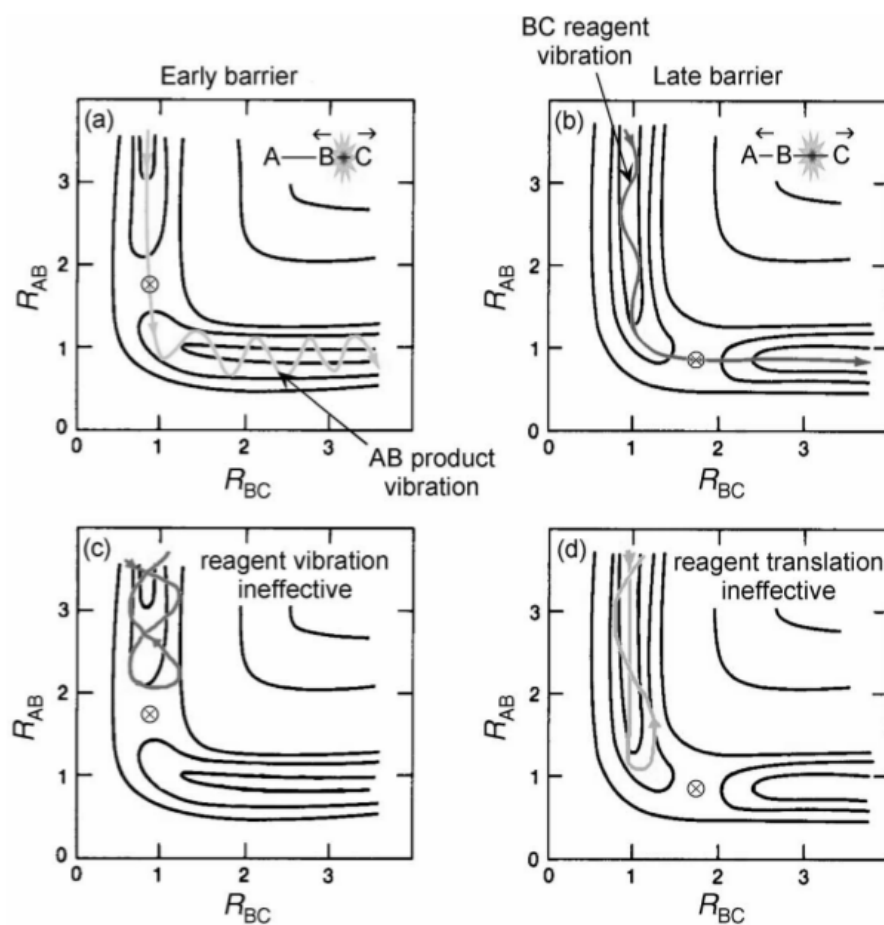
Egyes esetekben, mikor kvantumállapot felbontott hatás keresztmezeteket határozunk meg, akkor minden egyes kezdeti kvantumállapot szerint felbontott gerjesztési függvényhez megfeleltethetünk egy kvantumállapot-specifikus „state-to-all” sebességi együtthatót ( $k(T, \nu, j)$ ) a 13. képletnek megfelelően. Ezeknek a termikus átlaga adja meg a mérésekkel összehasonlítható sebességi együtthatót:

$$k(T) = \sum_{\nu} P_{\nu}(T) \sum_j P_j(T) k(T, \nu, j) \quad (14)$$

ahol  $P_{\nu}(T)$  és  $P_j(T)$  az adott rezgési és forgási kvantumállapotokhoz tartozó Boltzmann-súlyok.

### 2.2.5. A reakciódinamika Polanyi-féle szabályai

A XX. század második felének elejétől számos háromatomos rendszeren végeztek reakciódinamikai számításokat. John Polanyinak sikerült olyan szabályszerűségeket megfigyelnie, melyek a különböző jellegű potenciálfelületen lejátszódó folyamatok dinamikájára jellemzőek. Ezek alapján előre jósolható számos háromatomos rendszer viselkedése pusztán a potenciálfelület topológiájának ismeretében<sup>9,35</sup>. Megállapítható, hogy mikor mely szabadsági fokok gerjesztése segíti az adott reakciót, illetve milyen formában szabadul fel az energia a termékekben. Polanyi és munkatársai olyan háromatomos reakciókat vizsgáltak, amelyek potenciálfelületén a reaktáns- és termékoldalt egy potenciálgát választja el. Ilyen reakciók esetén két fontos szélső esetet különíthetünk el: i.) reakciók, melyek korai (reaktáns oldali) gáttal rendelkeznek, ii.) reakciók, melyek kései (termékoldali) gáttal rendelkeznek. Ilyen fiktív reakciók potenciálfelület metszete látható az 5. ábrán.



5. ábra A Polanyi-szabályok értelmezése különböző típusú potenciális energia felületek esetében<sup>9</sup>

A hasonló rendszereken végzett számos trajektória számítás hozadékként megállapítható, hogy korai gát esetén a translációs energia növelése hatékonyabban segíti elő a reakció lejátszódását, mint a kétatomos molekula azonos energiával történő rezgési gerjesztése. Kései gát esetén ehhez képest fordított a transláció és a rezgési szabadsági fok szerepe. Polanyi és munkatársai azt is megállapították, hogy korai gát esetén a termékek rezgési szabadsági fokában, míg kései gát esetén a translációs módusban szabadul fel az energia.

## **2.3. A szórási folyamatok klasszikus kezelése: a trajektória módszer**

A klasszikus trajektóriaszámításokat széles körben alkalmazzák az elemi folyamatok dinamikájának felderítésében, kísérleti adatok értelmezésében, dinamikai modellek validálásában, és nem utolsó sorban a dinamikai folyamatok vizualizációjában<sup>32,31,33,34,35,36,37,38</sup>. A módszer alapfeltevése, hogy a molekulákat alkotó atomok a klasszikus mechanika törvényeit követik az ütközési folyamatok során. Az atomok mozgását meghatározó erők a potenciális energia felület negatív gradienseként számíthatók. Tehát, ha a PES-t az összes lehetséges atomi elrendeződés esetén ismerjük, akkor a klasszikus mechanikai mozgásegyenleteket numerikusan megoldva szimulálhatjuk az ütközési folyamatokat, azonosítjuk kimenetelüket. A szórási hatáskeresztmetszet illetve reakcióvalószínűségek számításához a reaktánsok minél több kezdeti állapota esetén meg kell oldani a mozgásegyenleteket, végigkövetni a trajektóriákat. A trajektóriák sokasága felett átlagolva pedig becsülhető a szórási hatáskeresztmetszet illetve a reakcióvalószínűség. Mivel ezek a mennyiségek sokdimenziós integrálok, értéküket leghatékonyabban Monte Carlo módszerrel tudjuk becsülni<sup>31,32,39</sup>. A Monte Carlo módszer lényege, hogy a kezdeti feltételeket jól definiált szabályok szerint véletlenszerűen választjuk meg. A mozgásegyenletek numerikus megoldásának módszereit és a Monte Carlo integrálás részleteit a Függelék F2. és F3. fejezetében mutatom be.

### **2.3.1. A kezdeti feltételek mintázása**

A kiszámítandó mennyiségek, melyek a rendszer dinamikáját jellemzik, átlagmennyiségek, többdimenziós integrálok. A kezdeti feltételek megválasztásakor arra is ügyelni kell, hogy ezeket a sokdimenziós integrálokat hatékonyan tudjuk számolni. A fázisteret többdimenziós ráccsal is feloszthatjuk, azonban ez meglehetősen sok kezdeti feltétel kombinációjához vezetne, ugyanis már háromatomos esetben is legalább ötdimenziós integrálként kellene számolni a

reakcióvalószínűséget<sup>31,32,33,40</sup>. Így már háromatomosnál nagyobb rendszerek esetén a Monte Carlo módszer jelenti az ésszerű utat. Ekkor a kezdeti feltételeket véletlenszerűen mintázzuk. A kísérleti körülmények szerint kétféle körülményt különböztethetünk meg a reaktánsok kezdeti állapota szerint: i.) molekulásugaras kísérletek, melyekben az ütköző partnereket fix relatív sebességgel preparálják ii.) sebességi együttható mérések, melyekben a relatív sebesség termikus eloszlást követ. Az első esetben fix relatív ütközési és belső energia valamint a partnerek fix nagyságú impulzusmomentuma és rezgési kvantumszáma mellett mintázzuk a rendszer szabadsági fokaihoz tartozó fázisokat. A második esetben adott hőmérsékletre tartozó Boltzmann-eloszlás szerint mintázzuk az ütközőpartnerek relatív kinetikus energiáját és a rezgési és forgási kvantumszámokat, majd a belső szabadsági fokok fázisait. Az első esetben a dinamikai szimulációból a részletgazdag, kvantumállapot szerint felbontott szórási hatáskeresztmetszetet kapjuk meg, melyekből a termikus sebességi együttható is származtatható az ütközési elméletből ismert módon (2.24. fejezet). Ha csupán a sebességi együttható számítása a cél és nem a hatáskeresztmetszeteké, célszerű a kezdeti feltételeket már eleve termikus sokaságból mintázni. Viszont ebben az esetben az adott szimuláció csak egyetlen hőmérsékletre vonatkozik, ezért a sebességi együttható hőmérsékletfüggésének meghatározásához több hőmérsékleten szükséges elvégezni a dinamikai számításokat. Azonban ez még mindig kisebb feladat lehet, mint az első esetnek megfelelő mintázásból számolni. A dolgozat témáját tekintve csak a molekulásugaras kísérleteknek megfelelő mintázás részleteit tárgyalom a Függelék F5 és F6 fejezetében. A doktori munkám során fejlesztett általános QCT programba a többatomos molekulák kezelését és adott kanonikus sokaságnak megfelelő kezdeti feltételek mintázást is beépítettem. A dolgozatban bemutatott reakciók vizsgálatához ezeket nem használtam fel, ezért ezek elvi részleteit itt nem mutatom be.

### **2.3.2. A reaktánsok belső szabadsági fokainak mintázása**

Mivel atomi méretskálán játszódnak le a reakciók, így a kvantummechanika biztosítaná a molekuláris ütközés helyes leírását. A reaktánsokat a megfelelő kvantumállapotban kell preparálni, ugyanis ezek jellemzik a reaktánsok állapotát.

Azonban a klasszikus mechanikában ismeretlen a kvantumállapot fogalma, ezért szemiklasszikus közelítés segítségével szimuláljuk azokat (a szemiklasszikus közelítés tárgyalása a Függelék F4. fejezetében található). A reaktánsok szabadsági fokainak szemiklasszikus mintázásával kapott kezdeti állapotokkal végrehajtott trajektóriaszámítást nevezük kváziklasszikus trajektória módszernek<sup>31,32,33,34</sup>. Ebben a módszerben a szimuláció bemeneti paraméterei a kvantumszámok.

A reaktánsok típusa szerint háromféle esetet különböztethetünk meg a kezdeti feltételek mintázása szerint: i.) egy atom, ii.) kétatomos molekula, iii.) többatomos molekula. Ha az egyik reaktáns atom, akkor annak csak a relatív helyzetével és impulzusának mintázásával kell törődnünk. A kétatomos molekulák rezgésének és forgásának szemiklasszikus mintázására vonatkozó részletek a Függelék F5 fejezetében találhatóak. Továbbá a Függelék F6 fejezetében mutatom be a reaktánsok relatív helyzetének mintázására vonatkozó részleteket.

### **2.3.3. Az ütközések végállapotának analízise**

Az egyedi trajektóriák szimulálásakor a mozgásegyenletek integrálását célszerűen megválasztott feltételek teljesülése esetén fejezzük be. Az ütközést befejezettnek tekintjük, amikor már a termékek között elhanyagolható a kölcsönhatás, amit például az mutat, hogy a tömegközéppontok távolsága egy előre megadott értéknél nagyobb lesz. Az ütközések végén a képződött termékek állapotának gondos analizálásával részletgazdag információt kaphatunk az ütközések dinamikájáról. Meghatározathatjuk az ütközésekben keletkezett fragmensek relatív helyzetét jellemző paramétereket (relatív sebesség, szórási szög és egyéb sztereodinamikai paraméterek), a fragmensek belső állapotát jellemző mennyiségeket (rezgési, forgási energia és kvantumszámok) és akár az ütközési komplex élettartamát is. Ezen mennyiségek számítására vonatkozó részletek a Függelék F7., F8. és F9. fejezetében találhatóak meg.

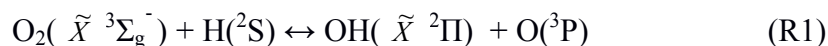
Ahogy a 2.3.1. fejezetben már említettem, a szórási hatáskeresztmetszetek és reakcióvalószínűségek számítása többnyire Monte Carlo módszerrel történik, ezért a kezdeti feltételek mintázása véletlenszerű. Ennek megfelelően az említett mennyiségek számítása a megfelelő Monte Carlo képletek kiértékelésével végezhető

el. Az opacitásfüggvény és a szórási hatáskeresztmetszet Monte Carlo becslésére vonatkozó részleteket a Függelék F8. fejezetében foglaltam össze.

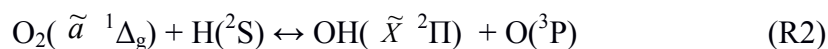
## 2.4. A $\text{H} + \text{O}_2(^1\Delta_g)$ reakció kinetikájának és dinamikájának irodalmi összefoglalója

A  $\text{H} + \text{O}_2$  reakció az égéskémia legfontosabb elemi reakciója<sup>4</sup>, emiatt kinetikáját alaposan tanulmányozták. A reakció mikroszkopikus mechanizmusáról a kinetika ismerete nem sokat árul el, arról a reakció dinamikája szolgáltat információt. A dinamikai paraméterek birtokában képesek lehetünk nagyobb prediktív erejű kinetikai modellek megalkotására, és akár a kinetikai mérések hibái miatt fellépő bizonytalanság csökkentésére. Az elméleti vizsgálataim célja az oxigénmolekula és hidrogénatom közti reakció dinamikája, valamint a potenciálfelület és a dinamika közötti kapcsolat felderítése.

A reakcióban résztvevő oxigén molekulának a tripllett alapállapota mellett van egy viszonylag hosszú élettartamú, alacsonyán fekvő szingulett elektronállapota is. Az eddigi kísérleti és elméleti tanulmányok majdnem mind az alapállapotú oxigén reakciójára szorítkoztak<sup>41-64</sup>:



Az alapállapotú oxigénmolekula reakciójában képződő tranziens részecske ( $\text{HO}_2$ ) is alapállapotú ( $\tilde{X}^2\text{A}''$ ), azonban az égéskémiai folyamatok szempontjából fontos lehet a gerjesztett állapotú oxigén reakciója is<sup>5,63-71</sup>:

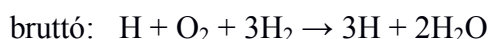
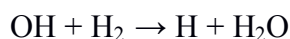
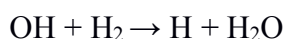
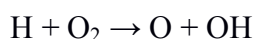


E folyamatban a  $\text{HO}_2$  első gerjesztett állapotában képződik ( $\tilde{A}^2\text{A}'$ ). A gerjesztett állapotú oxigén reakciójáról sokkal kevesebb kísérleti és elméleti információ áll rendelkezésre, mint az alapállapotú reakcióról. A két reakció potenciálfelülete hasonló, ami lehetővé teszi, hogy megértsük a mély potenciálgödör szerepét a reakció dinamikájában. Ezért választottam e két reakciót a dinamikai vizsgálataim tárgyául. A következő fejezetekben bemutatom az R1 és R2 reakció kinetikájáról és dinamikájáról eddig összegyűlt információkat.

### 2.4.1. A $\text{H} + \text{O}_2(^3\Sigma_g^-)$ reakció kinetikája

A szénhidrogének égése az égéskémia legjelentősebb területe. A mindennapi életre kiterjedő közvetlen vonatkozásokkal bír: energiatermelés, fűtés, motorok, környezetvédelem, stb. Ennek megfelelően alapvető fontosságú az égési reakciók mechanizmusának megismerése. A szénhidrogének égésekor a reakciósebesség meghatározásában néhány reakciónak kritikus szerepe van, ezek egyike sem függ a tüzelőanyag anyagi minőségétől<sup>70,71</sup>. A fő lebomlási utakat itt a H- és OH-gyökök reakciói alkotják, azonban ezek a lépések láncfolytatók, így a gyökök koncentrációját nem változtatják meg. A legfontosabb láncelágazási lépés a  $\text{H} + \text{O}_2(^3\Sigma_g^-)$  reakció, tehát ennek megfelelően legnagyobb mértékben ő szabályozza a bruttó gyökkoncentrációt és ezzel együtt az égési folyamat sebességét is<sup>4,70,71</sup>.

Az égési reakciók közül a hidrogén égésének mechanizmusa ismert a legjobban. Kísérleti tanulmányozása alapvető fontosságú adatokat szolgáltatott az elágazó láncreakciók elméletének kidolgozásához. Ugyanakkor mechanizmusának főbb jellegzetességei alkalmazhatóak egyéb gázok égési reakciójára is. Ezért a hidrogén oxidációjára úgy tekinthetünk, mint az égési folyamatok általános modellreakciójára. Legfőképp a  $\text{H} + \text{O}_2$  reakció szabja meg a hidrogén égésének, mint láncreakciónak a bruttó reakciósebességét. Ennek okát könnyen megérthetjük az alábbi reakcióséma alapján<sup>4,70,71</sup>:



Egyetlen H atom lép be a ciklusba, és néhány reakciót követően három H atom távozik a ciklusból. A ciklus tehát nem csupán fenntartja a láncvivő közbülső terméket, hanem újabb láncvivőt termel, és a reakciólánc elágazik.

A reakciókinetikai kísérleti technika fejlődésének köszönhetően az elemi reakciók sebességi együtthatóiról az 1950-es évektől kezdve állnak rendelkezésünkre

egzakt mérési adatok. Kísérleti adatok gyűjtésére általában háromfajta módszert alkalmaztak az elmúlt évtizedek folyamán, hogy felderítsék a  $\text{H}_2/\text{O}_2$  rendszer reakciómechanizmusát: i) statikus mérések, amelyekben a sztöchiometrikus  $\text{H}_2/\text{O}_2$  elegyekben mérik a termékképződés sebességét ii) lökéshullámcső kísérletek híg  $\text{H}_2/\text{O}_2$  elegyben magas hőmérsékleten, és iii) magas hőmérsékleten gyors áramlások módszerrel végzett kísérletek<sup>41</sup>. A legrégebbi hiteles eredmény 1945-ből Szemjonovtól származik. Az általa meghatározott sebességi együttható az R1 reakcióra:  $k = 8.3 \times 10^{-15}$  és  $1.12 \times 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  758 és 793 K hőmérsékleten<sup>72</sup>. Szinte hihetetlen, hogy Szemjonov eredménye kevesebb, mint 10%-kal tér el a ma elfogadott értéktől. A ma legelfogadottabb sebességi együttható és hőmérsékletfüggése a 800-3500 K-es tartományban Baulch és munkatársai által az irodalmi adatok kritikai elemzése alapján javasolt kifejezésből kapható<sup>42,73</sup>. A Baulch-féle sebességi együtthatón kívül még jelenleg használatosak a Pirraglia<sup>74</sup> valamint Du és Hessler által<sup>75</sup> meghatározott sebességi együtthatók (1. táblázat). A mai napig folynak kísérletek a  $\text{H} + \text{O}_2 \rightarrow \text{O} + \text{OH}$  reakció sebességi állandójának kísérleti meghatározására. 2005-ben Hwang és munkatársai<sup>76</sup> az OH gyök UV abszorpció mérésén keresztül lökéshullám technikával 950-3100 K hőmérséklet-tartományban az 1. táblázatban található eredményre jutottak. A legújabb mérési eredmény Hong-tól és munkatársaitól származik, akik Hwang és munkatársainak módszerével megegyező technikával határozták meg a sebességi együtthatót a 1100-3370 K hőmérséklet tartományra<sup>77</sup>. Turányi és munkatársai<sup>78</sup> az elérhető direkt és indirekt mérésekből származó adatok gondos statisztikai elemzése alapján javaslatot tettek a  $\text{H} + \text{O}_2 \rightarrow \text{O} + \text{OH}$  reakció sebességi együtthatójára, az erre vonatkozó Arrhenius-paraméterek az 1. táblázatban találhatóak.

**1. táblázat** A  $\text{H} + \text{O}_2(^3\Sigma_g^-) \rightarrow \text{O} + \text{OH}$  reakció égéskémia modellezésben használatos termikus sebességi együtthatóit jellemző az Arrhenius-paraméterei

<i>A</i> $\text{cm}^3\text{molekula}^{-1}\text{s}^{-1}$	<i>E/</i> <i>kJ/mol</i>	<i>n</i>	<i>T</i> /K	Kutatócsoport	Ref.
$3.34 \times 10^{-10}$	62.9	-0.097	800-3500	Baulch	[73]
$3.18 \times 10^{-10}$	68.8	0.000	962-2577	Pirraglia	[74]
$1.62 \times 10^{-10}$	62.1	0.000	960-5300	Du és Hessler	[75]
$11.11 \times 10^{-9}$	69.8	-0.500	950-3100	Hwang	[76]
$1.73 \times 10^{-10}$	64.1	0.000	1100-3370	Hong	[77]
$4.99 \times 10^{-13}$	51.2	0.965	950-3550	Turányi	[78]

#### 2.4.2. A $\text{H} + \text{O}_2(^1\Delta_g)$ reakció kinetikája

Már a 60-as években javasolták, hogy égési folyamatok gyorsítására alkalmas lehet, hogy az oxigénmolekulát szingulett állapotba gerjesztjük<sup>5</sup>. A szingulett oxigén könnyen generálható oxigént tartalmazó plazmákban (például elektromos plazma kisüléssel). Az alapállapotú oxigén gerjesztéséhez viszonylag kis energia szükséges (94,5 kJ/mol), továbbá a szingulett oxigén élettartama meglehetősen hosszú (>3800 s)<sup>79</sup>. Ennek megfelelően az elektrongerjesztett oxigén kellő reaktivitás esetén jelentős befolyással bírhat az égési folyamatok kinetikájára. A közelmúltban néhány kísérletben és a hozzájuk kötődő égéskémiai szimulációkban ezt sikerült is igazolni<sup>65,66,68</sup>: a reakcióelegyet átvezették elektromos kisülésen, így szingulett oxigént generáltak, melynek hatására megnövekedett lángsebességet tapasztaltak.

A szingulett oxigén hidrogénnel történő elemi reakciójáról sokkal kevesebb mérési eredmény áll rendelkezésre, mint a triplett oxigénnel történő reakcióról. A korai mérésekben csupán becsülték a sebességi együttható nagyságát. Schmidt és Schiff a szingulett oxigén koncentrációjának mérésén keresztül a sebességi együtthatóra szobahőmérsékleten  $2.5 \times 10^{-14} \text{ cm}^3\text{molekula}^{-1}\text{s}^{-1}$  értéket határoztak meg<sup>80</sup>. Mivel csak az elektrongerjesztett oxigén koncentrációját követték nyomon, így nem volt lehetséges, hogy a kémiai reakciót és a kioltási folyamatot (az

elektrongerjesztett állapot alapállapotba való visszatérését) elkülönítsék. Cupitt és munkatársai<sup>81</sup> valamint Basevich és Vedeneev<sup>82</sup> is hasonlóan csak a szingulett oxigén koncentrációját követték nyomon méréseikben, azonban ők több hőmérsékletre határozták meg a sebességi együtthatót. Cupitt és mtsai érvelése szerint ez a technika kielégítő a reakció sebességi együtthatójának meghatározásához, mivel a kémiai reakció sokkal gyorsabb, mint a kioltási folyamat<sup>81</sup>. A két kutatócsoport két különböző hőmérsékleti tartományban végzett méréséből származó Arrhenius-adatok látszólag eltérnek, ugyanis Basevich és Vedeneev által a mérési pontokra végzett illesztésből kapott aktiválási energia körülbelül 50%-kal, a preexponenciális faktor pedig több, mint egy nagyságrenddel nagyobb, mint Cupitt és mtsai illesztett paraméterei (2. táblázat).

**2. táblázat**  $\text{A H} + \text{O}_2(^1\Delta_g) \rightarrow \text{OH} + \text{O}$  reakció kísérleti úton meghatározott termikus sebességi együtthatói

reakció	$A$ $\text{cm}^3 \text{molekula}^{-1} \text{s}^{-1}$	$E_a$ kJ/mol	$T$ K	Kutatócsoport	ref
R2 + kioltás	$1.46 \times 10^{-11}$	16.75	300-423	Cupitt	[81]
R2 + kioltás	$1.82 \times 10^{-10}$	26.30	520-933	Basevich és Vedeneev	[82]
R2 + kioltás	$6.55 \times 10^{-11}$	21.03	300-933	Popov	[64]
R2	$1.83 \times 10^{-13}$	13.00	299-423	Hack és Kurzke	[83]

Később Popov megmutatta<sup>64</sup>, hogy a két csoport mérési adatai jól kiegészítik egymást (amint az a 14. ábrán jól látható), ha azokat együtt ábrázoljuk és úgy illesztjük rájuk az Arrhenius-féle egyenletet. A Popov által illesztett Arrhenius-paramétereket széles körben használták a legutóbbi időkig az olyan égéskémiai szimulációkban<sup>65,66,68,69,84</sup>, melyekben figyelembe veszik az elektrongerjesztett oxigén szerepét. Hangsúlyozni kell azonban, hogy szingulett oxigén fogyásának méréséből származtatható sebességi együttható csak akkor egyezik az R2 reakcióéval, ha a kioltási folyamat sebessége elhanyagolható. A legutóbbi kísérleti munkában Hack és Kurzke<sup>83</sup> rávilágítottak, hogy csupán a reaktánsok koncentrációjának nyomon követésével nem lehet elkülönítve mérni a kioltás és a kémiai reakció sebességét. Munkájukban a hidrogén- és oxigén atom koncentrációján kívül az OH gyökök koncentrációját is nyomon követték. A mérési adatokból a

reakció sebességi együtthatója közvetlenül nem kapható meg. Egy komplex, közel 20 paramétert tartalmazó modellhez való illesztéssel határozták meg az R2 reakció sebességi együtthatóját 299-433 K hőmérséklet-tartományban (2. táblázat). Az általuk kapott sebességi együttható egy nagyságrenddel kisebb a Cupitt és a Basevich csoport által meghatározottnál. Ennek alapján megállapítható, hogy a kioltás sebessége majdnem egy nagyságrenddel nagyobb a kémiai reakciónál. Ez azt jelenti, hogy a Popov által javasolt Arrhenius-paraméterek felhasználásával végzett szimulációk jelentősen túlbecslik az elektrongerjesztett oxigén égésgyorsító hatását. Érdeemes megjegyezni, hogy a szakirodalomban Hack és Kurzke adataira ritkán hivatkoznak, pedig munkájukban igen precízen, kritikusan tárgyalják ezen reakcióhoz tartozó sebességi együttható meghatározásának menetét és annak buktatóit.

### 2.4.3. A $\text{H} + \text{O}_2(^3\Sigma_g^-)$ és a $\text{H} + \text{O}_2(^1\Delta_g)$ reakció potenciálfelülete

Az elmúlt néhány évtized során az alap elektronállapotú  $\text{HO}_2$  ( $X^2A''$ ) molekula számos, különböző szintű, ab initio számításon alapuló potenciális-energia felület függvényét közölték különböző kutatócsoportok. Egyes potenciálfelületeket a spektroszkópiai paraméterek meghatározására, míg másokat a reakciódinamikai vizsgálatokra fejlesztettek ki. A reakciódinamikai tanulmányok során ezek közül három fajtát használtak a leggyakrabban: a korai időszakban a Melius-Blint-féle felületet<sup>85</sup>, az úgynevezett DMBE IV (double many-body expansion) függvényt, melyet Varandas és munkatársai fejlesztettek ki 1990-ben<sup>47</sup>, végül pedig a Kendrick és Pack által készített DIM (diatomics in molecules) felületet<sup>86</sup>. A DMBE IV felületről elmondható, hogy a dinamikai tulajdonságokat kielégítő módon reprezentálja, azonban a  $\text{HO}_2$  számított vibrációs frekvenciái jelentősen eltérnek a kísérleti értékektől. E pontatlanság annak köszönhető, hogy nem elegendő számú ab initio pontból készült.

2007-ben Guo és munkatársai kifejlesztettek egy új, globális  $\text{HO}_2(X^2A'')$  potenciálfelületet (XXZLG)<sup>50</sup>. A potenciálfelület 15000 pontját számították ki Davidson-korrekcióval kiegészített multireferenciás CI módszerrel, aug-cc-pVQZ bázissal. Az ab initio pontokra többféle spline interpolációs illesztési módszert is

alkalmaztak<sup>50</sup>. Az így kapott felületek egyike a dinamikai tulajdonságokat írja le jól, míg a másik a HO<sub>2</sub>(X<sup>2</sup>A'') gyök spektroszkópiai jellemzőit.

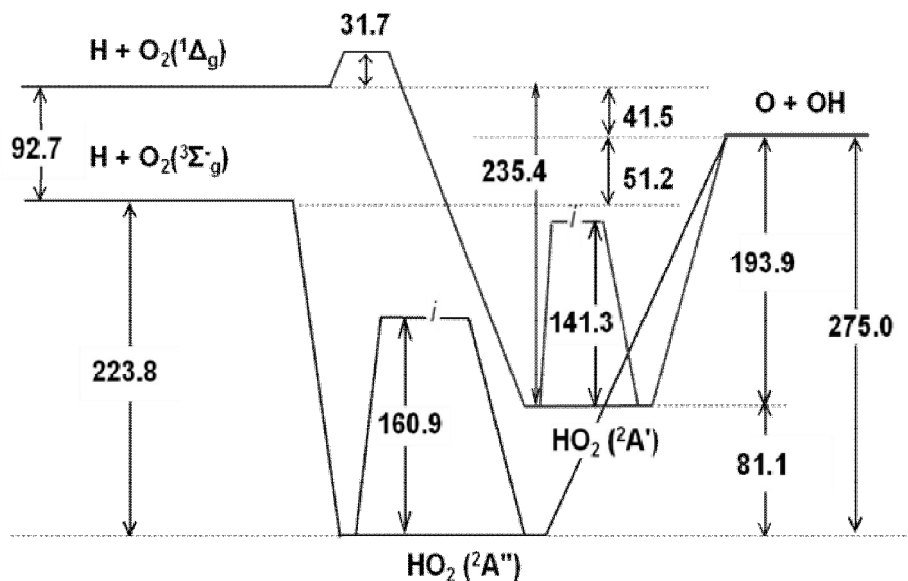
A elektron gerjesztett oxigénnek megfelelő potenciálfelületet Guo és munkatársai<sup>87</sup> ugyanazzal a módszerrel határozták meg, mint az alapállapotút. A potenciálfelületet 17000 ab initio pontra történő spline illesztéssel reprezentálták.

A gerjesztett HO<sub>2</sub> molekula potenciálminimumának környezetében a potenciálfelület topográfiája nem sokban tér el az alapállapotútétól (XXZLG). A HO<sub>2</sub> molekula egyensúlyi koordinátái alap és elektrongerjesztett állapotában a 3. táblázatban találhatóak. Mindkét állapotban az egyensúlyi geometria egy mély potenciálgödörnek felel meg és a molekula erősen hajlítot<sup>50,87</sup>. A két potenciálfelület aszimptotikusan degenerált az O + OH termékoldalon.

**3. táblázat** A HO<sub>2</sub> alapállapotú és első elektrongerjesztett potenciálfelületének stacionárius pontjai a kötéshosszakkal és az O-O-H szöggel megadva. A Eq-val az egyensúlyi, Sp-vel a nyeregponti geometriákat jelöltem

Stac. pont PES	R(O-H) / Å	R(O-O) / Å	Θ / °
Eq[HO <sub>2</sub> (X <sup>2</sup> A'')]	0.972	1.334	104.3
Eq[HO <sub>2</sub> ( $\tilde{A}$ <sup>2</sup> A')]	0.967	1.389	101.1
Sp[HO <sub>2</sub> ( $\tilde{A}$ <sup>2</sup> A')]	1.685	1.24	112.4

A hasonlóságok ellenére számos különbség van a két felület között (6. ábra). A tripllett oxigénnel lejátszódó reakció endoterm, és nem találunk gátat se a bemeneti, se a termék oldalon, míg a gerjesztett oxigén esetén a reakció exoterm, azonban itt egy gát akadályozza az ütköző partnerek találkozását a reaktáns oldalon. A termékoldalon itt sem találunk gátat.



**6. ábra** A  $\text{H} + \text{O}_2(^3\Sigma_g^-)$  és a  $\text{H} + \text{O}_2(^1\Delta_g)$  reakció potenciálfelületének szemantikuss ábrázolása. Az *i*-vel jelezett energiaszintek a komplexben az izomerizációs gátakat jelölik. Az energiaértékek kJ/mol egységben vannak megadva.

#### 2.4.4. A H atom és a triplétt valamint szingulett $\text{O}_2$ ütközésének dinamikája

A  $\text{O}_2(^3\Sigma_g^-) + \text{H} \rightarrow \text{OH} + \text{O}$  reakció dinamikájának kísérleti úton történő vizsgálata nehéz feladat, ugyanis a reakció hatáskeresztmetszete nagyon kicsi<sup>88</sup>. A  $\text{O}_2(^1\Delta_g) + \text{H} \rightarrow \text{OH} + \text{O}$  reakció tanulmányozása még ennél is nagyobb kihívást jelent, ugyanis egyszerre két reaktív részecskét kellene generálni, így e reakció a kísérleti vizsgálatára eddig még nem került sor. Ezért az elméleti reakciódinamikai vizsgálatok rendkívül fontos információkat szolgáltathatnak.

Az XXZLG potenciálfelület dinamikai célokra illesztett változatát alkalmazva Guo és munkatársai i) kvantummechanikai szórás- (QM), ii) kvantummechanikai statisztikus modellen alapuló és iii) kváziklasszikus trajektória (QCT) számításokat végeztek, hogy felderítsék a triplétt oxigén reakciójának dinamikáját<sup>50,56,57</sup>. A QM és QCT eredmények azt mutatják, hogy a reakció szórási hatáskeresztmetszete igen kicsi, ami egyezik a kísérleti eredményekkel<sup>88</sup>. A

küszöbenergia 50.2 kJ/mol, ugyanakkora, mint a reakció endotermicitása (13. ábra). Ez összhangban van azzal, hogy a potenciálfelületen nincsen gát a kimenő csatornában: mihelyt a termékek energiaszintjét meghaladó energia van a reaktánsokban, a termékképződés meg is kezdődik.

Az  $O_2(^3\Sigma_g^-) + H \rightarrow OH + O$  reakcióról nagyon sokáig úgy tartották, hogy a statisztikus módszerek alkalmasak a leírására. A potenciálfelületen mély gödör van, melyet nagy távolságból vonzó tartomány övez<sup>50,87</sup>. A H atomot az  $O_2$  molekula befogja, komplex képződik. Várható, hogy mivel a potenciálgödör mély, a komplex élettartama nagy, és van idő arra, hogy „elfelejtse”, hogyan képződött<sup>59</sup>. Ezért a viselkedése nem függ a korábbi állapotától. Az ilyen rendszerek leírására alkalmasak a statisztikus módszerek. A statisztikus modell szerint az, hogy a komplex milyen kémiai minőségű és kvantumállapotú termékekre esik szét, a lehetőségek statisztikus súlyán múlik (ahol a statisztikus súly azt jelenti hogy, az adott kvantumállapotú termék hány csatornán keresztül keletkezhet)<sup>59</sup>. A hosszú élettartamú komplexek több forgási periódust is megélnek és a forgás közben a tér minden irányában azonos valószínűséggel repülhetnek szét a termékek. A tömegközépponti koordinátarendszerben szimmetrikus előre-hátra szórást mutatnak az ilyen ütközések. Azokat a reakciókat, amelyeket ezzel a modellel jól le lehet írni, statisztikus természetűnek vagy statisztikus viselkedésűnek, a reakcióban keletkező komplexet pedig statisztikus komplexnek nevezük<sup>56,59</sup>. Annak ellenére, hogy  $HO_2$  potenciálfelületen mély gödör van, a reakciódinamikai számítások nem igazolják a statisztikus modell alkalmazhatóságát az R1 reakcióra<sup>56,57,59</sup>. A termékek szög szerinti eloszlásában az előre és hátraszórás súlya nem azonos, a hátraszóródás jelentősége nagyobb. A differenciális hatáskeresztmetszet aszimmetriája arra utal, hogy a bomlási folyamatot nem a statisztikus szabályok határozzák meg. Ezt alátámasztják a termékek rotációs állapoteloszlására különböző módszerekkel kapott adatok is. A statisztikus modell kivételével az összes elméleti és kísérleti úton nyert eredmény jó egyezést mutat egymással<sup>57,62</sup>. A  $HO_2$  komplex élettartama meghatározható a QCT módszerrel (lásd a Függelék F9. fejezetében). A kapott eredmények szerint az intermedier részecske élettartama túl rövid ahhoz, hogy a bomlása statisztikussá váljon<sup>56</sup>.

Guo és munkatársai az elektrongerjesztett potenciálfelületen is végeztek szimulációkat a kvantumdinamikai és statisztikus modell alkalmazásával<sup>89</sup>. Ezek a számítások azonban csak rezgési és forgási alapállapotban lévő oxigénmolekula reakciójára szorítkoztak. A dinamikai számításokban az R1 reakcióhoz képest megnövekedett reaktivitást tapasztaltak. A termékek szög szerinti eloszlása hasonló az alapállapotú oxigén reakciójáéhoz. A képződő termékeket forgásilag erősen gerjesztettek voltak. Az alkalmazott statisztikus modell ez utóbbi jelenséget reprodukálta, azonban jelentősen túlbecsülte a dinamikai számításokból kapott szórási hatáskeresztmetszeteket. Ez arra utal, hogy a statisztikus modell alkalmazhatóságának feltételei ebben a reakcióban sem teljesülnek.

### 3. A $\text{H} + \text{O}_2(^1\Delta_g)$ reakció kinetikájának és dinamikájának elméleti vizsgálata

A korábbi fejezetekben láthattuk, hogy a szingulett oxigén és a hidrogénatom reakciójáról kevés mérési adat áll rendelkezésre. Az égéskémia szimulációkban azt a sebességi együtthatót használják<sup>64,81,82,84</sup> (lásd 2.4.2 pont), amely a kémiai reakció mellett az elektrongerjesztett állapot kioltását is tartalmazhatja. Egyetlen olyan mérésorozat adatai állnak csak rendelkezésre, amelyben sikerült elkülönítve mérni a kémia reakciót<sup>83</sup>, azonban ebben a munkában az R2 reakció sebességi együtthatóját csak egy sokparaméteres modellre való illesztésből tudták meghatározni. Tehát a kísérleti adatok bizonytalanok, ezért fontos, hogy elméleti úton is származtassuk az R2 reakció sebességi együtthatóját. A dinamikai számítások segítségével a kvantummechanikai (kvantummechanikai szórásszámítás) vagy klasszikus mechanikai (QCT módszer) egzakt sebességi együtthatót származathatjuk (lásd 13. és 14. egyenletet) az adott potenciálfelületnek megfelelően.

Ebben a fejezetben az R2 reakció kinetikájára vonatkozó, kváziklasszikus trajektória módszerrel kapott eredményeimet mutatom be. A QCT módszerrel kiszámoltam a termikus sebességi együtthatót a 200-3000 K tartományban, továbbá a meglévő kvantummechanikai szórásszámítások alapján bevezetett alagútkorrekcióval korrigáltam a QCT számításokból származó sebességi együtthatót<sup>1</sup>. Az így kapott eredmények jó egyezést mutatnak Hack és Kurzke<sup>83</sup> munkájával, amelyben sikerült elkülönítve mérni a kémia reakciót (R2) a kioltástól. A kinetikára vonatkozó eredményeim<sup>1</sup> publikálása óta eltelt két évben négy független kutatócsoport<sup>90,91,92,93</sup> is az általam meghatározott sebességi együtthatót használta és ajánlja az  $\text{O}_2(^1\Delta_g)$ -t tartalmazó égéskémia szimulációkhoz. Az erre vonatkozó részleteket, valamint az [1]-es publikáció benyújtása óta az R2 reakcióra újonnan közölt sebességi együtthatókat a Függelék F12. fejeztében mutatom be.

A reakciónak a kinetikáján túlmenően a dinamikájának az ismerete is fontos. Guo és munkatársai végeztek előzetes kvantumszórás számításokat<sup>89</sup>, azonban ezek csak a rezgési és forgási alapállapotú oxigén reakciójára terjedtek ki. A Függelék F11. fejezete alapján azonban látható, hogy a forgásilag erősen gerjesztett

oxigénmolekula populációja dominál a termikus sokaságban már közepes lánghőmérsékleteken is. Ezért a sebességi együttható származtatáshoz elengedhetetlen a forgásilag gerjesztett oxigénmolekulák reaktivitásának az ismerete. Magas lánghőmérsékleteken emellett a rezgésileg gerjesztett O<sub>2</sub>-nek lehet szerepe. Ebből adódóan a reakció kinetikáján túl azt is megvizsgáltam, hogy hogyan befolyásolja az oxigénmolekula forgási és rezgési gerjesztése a reakció részletes dinamikáját.<sup>1</sup>

### 3.1. A dinamikai számítások részletei

Az alábbiakban trajektóriaszámítások technikai részleteit mutatom be, amelyek nemcsak az elektrongerjesztett O<sub>2</sub> reakciójának 3. fejezetben bemutatott vizsgálatában, hanem a 4. fejezetben szereplő, az alap elektronállapotú O<sub>2</sub>reakciójával kapcsolatos számításokban is használtam. A trajektóriaszámítások kivitelezéséhez két programot használtam: a VENUS nevű program<sup>94</sup> jelentősen módosított változatát, valamint azt az univerzális trajektória programot, amit a doktori munkám során fejlesztettem ki. A QCT számításokban a Guo és munkatársai által kifejlesztett potenciálfelület függvényeket használtam<sup>50,87</sup>. Különböző ütközési, rezgési és forgási energiáknál külön-külön  $2 \times 10^5$  trajektóriát futtattam. A mozgásegyenletek integrálásához hatodrendű Adams-Moulton prediktor-korrektor eljárást használtam, melyet negyedrendű Runge-Kutta integrátorral inicializáltam. Az integrálás pontosságát az energia-megmaradás mértékével jellemeztem. Az integráláshoz 0.1 fs-os időlépést alkalmaztam, ezzel az összenergia változása az egyes trajektóriák mentén nem haladja meg a 0.05 kJ/mol-t. A maximális ütközési paraméter nagyságának kiválasztása céljából több ütközési energiánál kiszámítottam az opacitásfüggvényt, és ennek alapján azt találtam, hogy  $b_{\max}=3.0 \text{ \AA}$  beállításával az összes lehetséges reaktív trajektóriát figyelembe vehetjük. A hidrogén-oxigén kezdeti szeparációt 9.0 Å távolságra állítottam be, ahol már a két reaktáns között elhanyagolható a kölcsönhatás. Az ütközési paramétert a Függelék F6. fejezetében található F-48-as képletnek megfelelően mintáztam, a szórási hatáskeresztmetszeteket pedig az F8. fejezetben található F-66. képlettel számítottam.

A Monte-Carlo hibákat a trajektória módszernél megszokott hibabecslő képlettel<sup>31</sup> számoltam. A kapott adatokat az ábrákon nem tüntettem fel, mert a hibakorlátok a jelölőpontok méretével összemérhetőek, illetve kisebbek azoknál.

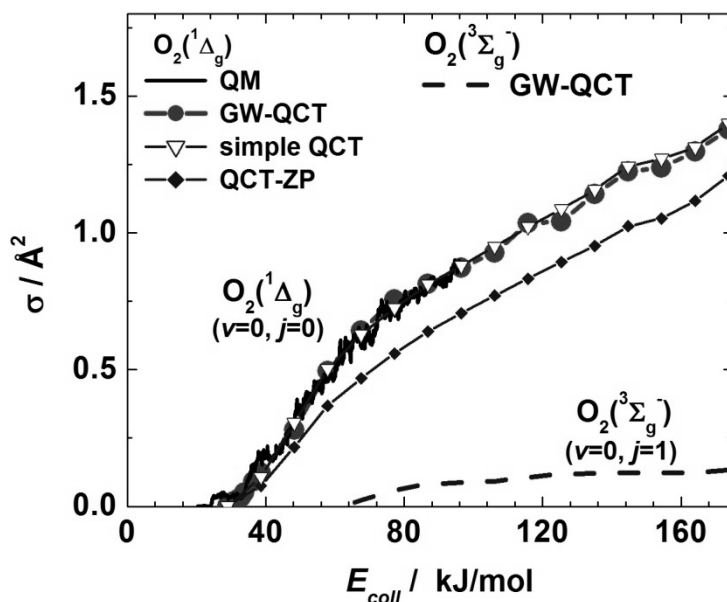
A trajektóriákban keletkező termékmolekulák kvantumállapot elemzéséhez három módszert is teszteltem: i.) minden trajektóriát azonos súllyal vesszünk figyelembe a hatáskeresztmetszet számításakor, ezt egyszerű QCT módszernek neveztük és QCT-vel jelöljük, ii.) azokat a trajektóriákat nem vesszük figyelembe a hatáskeresztmetszet számításnál, ahol az OH molekula rezgési energiája kisebb a zérusponti energiájánál, ezt zérusponti-energiaszűrés módszernek hívom (QCT-ZP), iii.) a különböző (nem-egész) kvantumszámú OH-t eredményező trajektóriákat az egész kvantumszámokon centrált, 0.05 varianciájú Gauss-függvény szerinti súllyal vettem figyelembe az átlagoskor (a Függelék F7. fejezetének megfelelően).

A dinamikai részletek felderítésének érdekében a nemreaktív ütközések sorsát is nyomon követtem. Hasznos információval szolgálhatnak azok a nemreaktív ütközések, melyek esetén komplexképződés történt. Azt, hogy a reagáló rendszer belépett a potenciálgödörbe, azaz komplex képződött, úgy detektáltam, hogy a minden trajektória mentén követtem a potenciális energia változását, és a gerjesztett állapotú O<sub>2</sub> reakciójában azt tekintettem a gödörbeesés pillanatának, amikor a potenciális energia legalább a HO<sub>2</sub> termékoldali disszociációs energiája felénél lejjebb került. Az alap elektronállapotú O<sub>2</sub> endoterm reakciója esetén az energiaküszöböt a HO<sub>2</sub> reaktánsoldali disszociációs energiája felénél szabtam meg. Ezzel egy viszonylag konzervatív becslését adhatjuk a komplexképződési folyamatnak, továbbá biztosak lehetünk benne, hogy ha egy trajektória átlépi ezt az energiaértéket, akkor már biztosan átjutott az R2 reakció potenciálfelületén található reaktánsoldali gáton.

### **3.2. A QCT számítások „hitelesítése”**

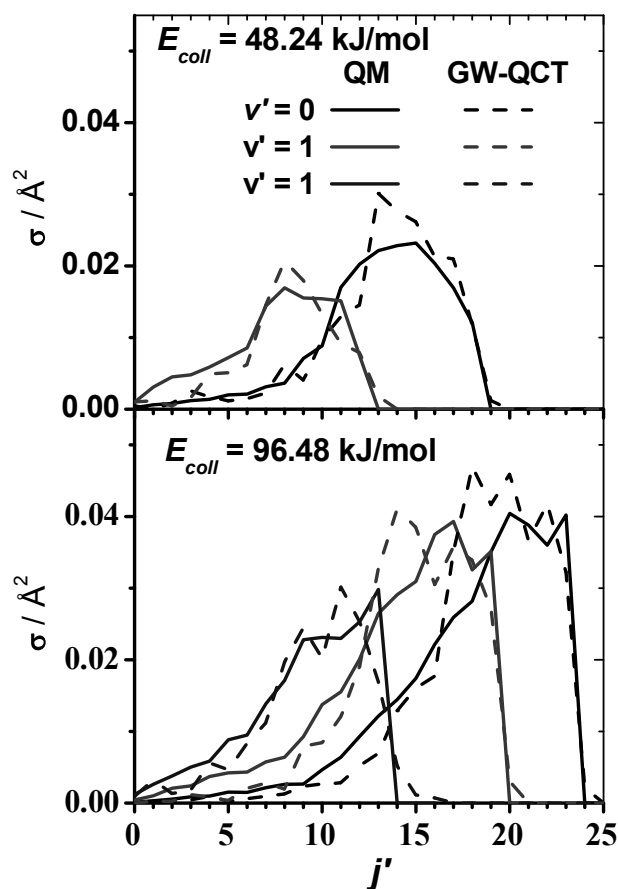
Guo és munkatársai kvantumszórásai számításainak<sup>89</sup> köszönhetően lehetőségünk nyílt a QCT számítások jóságának tesztelésére, a megfelelő kváziklasszikus trajektória módszer kiválasztására. Érdeemes megjegyezni, hogy erre csak nagyon ritkán van lehetőség. Az R2 reakcióra vonatkozó kvantumszórásai számításokban

csak a rezgési és forgási alapállapotban lévő oxigén reakcióját vizsgálták 96.5 kJ/mol-nál kisebb ütközési energiák esetén. A 7. ábrán a kvantummechanikai és a QCT módszerrel kapott szórási hatáskeresztmetszetek láthatók az ütközési energia függvényében. Az ábra alapján a QCT-ZP módszer alulbecsli a QM hatáskeresztmetszeteket. Ezzel szemben az egyszerű QCT és a GW-QCT módszer kitűnően reprodukálja az egzakt kvantummechanikai gerjesztési függvényt a klasszikus küszöbenergiánál nagyobb energiájú tartományokon. A QM módszer a klasszikus küszöbenergiánál kisebb energiáknál is mutat reaktivitást, amit az alagúteffektus következményének tekinthetünk.



7. ábra Az R1 és R2 reakció szórási hatáskeresztmetszetei az ütközési energia függvényében az egzakt kvantumszórás számítások<sup>89</sup> és a három különböző módon kiértékelt QCT módszerrel végzett számítások alapján

Mind a kvantummechanikai, mind a QCT módszerrel meg tudjuk adni a kvantumállapot szerint felbontott hatáskeresztmetszeteket. Az 8. ábrán az OH gyökök vibrációs kvantumszám szerint felbontott rotációs kvantumállapot-eloszlása látható. Ez egyértelműen mutatja, hogy a GW-QCT módszer a QM-hez viszonyítva nemcsak az átlagolt reaktivitási paramétereket képes reprodukálni, hanem mélyre menő részleteiben is szinte tökéletesen visszaadja azokat.



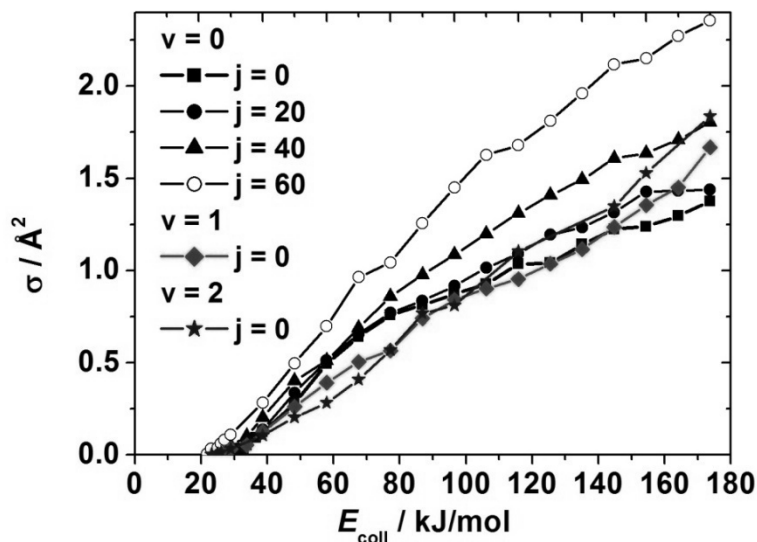
**8. ábra** Vibrációsan felbontott rotációs kvantumállapot eloszlása az R2 reakciójában képződött OH gyököknek két ütközési energiánál. Az ábrán a statisztikus, az egzakt kvantumszórás számítások<sup>89</sup> és a GW-QCT módszer eredményei is összehasonlításra kerülnek

Ezen eredmények alapján feltételezhetjük, hogy a QCT módszer e rendszer további dinamikai részleteiről is megbízható eredményeket szolgáltat, olyan körülmények között is, ahol a QM számításokat már nem tudták kivitelezni. Azt találtam, hogy az egyszerű QCT és a GW-QCT módszerek gyakorlatilag azonos eredményeket adnak, ezért a továbbiakban csak az utóbbi módszerrel kapott dinamikai paramétereket mutatom be.

### 3.3. Integrális szórási hatáskeresztmetszetek és az $O_2(^1\Delta_g)$ rezgési és forgási gerjesztésének hatása a reaktivításra

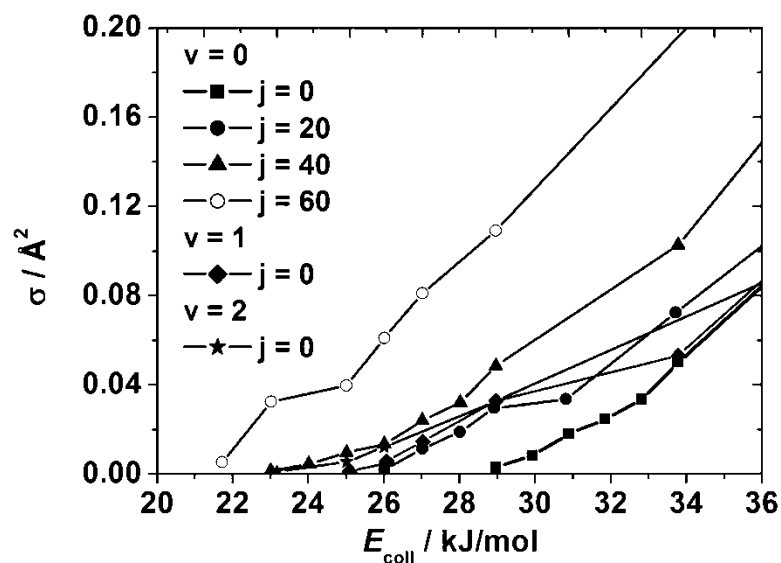
Az 9. ábrán az  $O_2(^1\Delta_g)$  különböző rezgési és forgási állapotából kiinduló reakciók gerjesztési függvényei láthatóak. Minden esetben az ütközési energiával monoton növekszik a gerjesztési függvény, azaz a nagyobb ütközési energia kedvező a reakció szempontjából. Ez a megállapítás összhangban áll a Polanyi-szabályokkal<sup>35</sup> (ugyanis korai gáttal rendelkezik a reakciónk), annak ellenére, hogy ez egy komplexképző reakció. A klasszikus küszöbenergia 28.9 kJ/mol-nál található abban az esetben, ha a reaktánsok forgási-rezgési alapállapotban vannak. Ehhez hozzáadva az oxigénmolekula zéruspontri energiáját (9.2 kJ/mol), megkapjuk, hogy mekkora összenergia áll a rendszer rendelkezésére (38.1 kJ/mol). Ezen érték 6.4 kJ/mol-lal nagyobb a gát energiájánál (31.7 kJ/mol). Ezen energetikai viszonyok összehasonlítása és számos egyedi ütközés időbeli nyomon követése alapján elmondható, hogy a trajektóriák felhasználják  $O_2$  zéruspontri energiájának kb. a 30%-t a gáton való átjutásra a küszöbenergiához közeli ütközési energiáknál. A QM számítások alapján kapott gerjesztési függvényen 21.2 kJ/mol a rezgési-forgási alapállapotú oxigénnel lejátszódó reakció küszöbenergiája. A hatáskeresztmetszetek azonban körülbelül 33 kJ/mol-ig nagyon kicsik, utána pedig kvantitatíve megegyeznek a QCT eredményekkel. Ebből arra következtethetünk, hogy az  $E_{\text{coll}} < 33$  kJ/mol tartományban az alagúteffektus teszi lehetővé a reakciót. Ezt a tényt később fel fogjuk használni a sebességi együttható alagútkorrekciójának származtatásában. Az oxigénmolekula vibrációs gerjesztésének hatására csak kismértékben csúszik lejjebb a küszöbenergia:  $\nu = 1$  esetén 3 kJ/mol-lal, míg  $\nu = 2$  esetén további 1 kJ/mol-lal, annak ellenére, hogy minden rezgési kvantummal 9.2 kJ/mol energiátöbblet áll a reaktánsok rendelkezésére. A  $\sigma(E_{\text{coll}})$  görbe alakja számottevő mértékben nem változik a rezgési gerjesztés hatására, azonban meglepő, hogy az  $E_{\text{coll}} < 110$  kJ/mol tartományban valamivel kisebb a reaktivitás a ( $\nu = 0, j = 0$ ) esethez képest. Az oxigén rotációs gerjesztéseit egészen  $j = 60$  -ig vizsgáltam, ugyanis magas láng, illetve plazma közeli hőmérsékleteken az oxigén magasan fekvő forgási állapotainak populációja is jelentős a molekula nagy forgási állandójának köszönhetően (lásd a Függelék F11. fejezetének F3. ábráját). Érdemes megjegyezni,

hogy a szingulett oxigénnek csak páros, míg a triplettnak csak páratlan forgási kvantumállapotai lehetnek<sup>95</sup>. Ennek oka az oxigén magspin statisztikája és a hullámfüggvény antiszimetriája, amit a Pauli-elv megkíván, csak a forgási kvantumszámok páros ill. páratlan értékeinél teljesül<sup>95</sup>.



9. ábra Az  $O_2(^1\Delta_g)$  különböző mértékű rezgési és forgási gerjesztettségének a hatása az R2 reakció gerjesztési függvényére

$j = 20$  ( $E_{rot}=7.1$  kJ/mol) esetén a küszöbenergia csupán kevesebb, mint 1.0 kJ/mol-lal csökken, és a görbe alakja sem változik (10. ábra). (Az adott  $j$  kvantumállapotnak megfelelő forgási energiákat a Függelék F11. fejeztében adtam meg.) Az  $O_2$  rotációs gerjesztésének számottevő hatása  $j = 20$ -tól kezdve észlelhető. Nagyobb forgási gerjesztés hatására a küszöbenergia egyre kisebb energiák felé tolódik el a forgási alapállapotú esethez képest.  $j = 40$  ( $E_{rot}=27.8$  kJ/mol) esetén 5 kJ/mol-al,  $j = 60$  ( $E_{rot}=62.0$  kJ/mol) esetén pedig már 8 kJ/mol-al csökken a reakció küszöbenergiája (10. ábra). A küszöbenergia csökkenése mindössze körülbelül 10-20%-a forgási energiának, tehát a forgás energiája nem hasznosul teljes mértékben a potenciálgáton való áthaladáskor. A küszöbenergia csökkenése mellett a forgásilag gerjesztett oxigénhez tartozó hatáskeresztmetszetek minden ütközési energia esetén nagyobbak a forgási alapállapotú oxigénhez képest. Tehát a forgási gerjesztés a reaktivitást két okból növeli: csökkenti küszöbenergiát és megnöveli a hatáskeresztmetszetet minden ütközési energiánál.



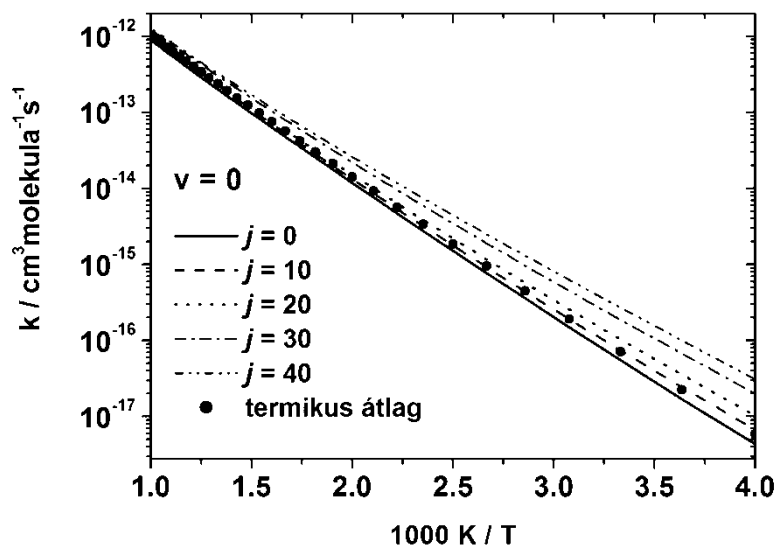
10. ábra A 9. ábra kinagyított része a reakció küszöbenergiájához közeli tartományban

A reakció küszöbenergiájának az ismerete nagyon fontos a termikus sebességi együttható származtatásához, ugyanis alacsonyabb hőmérsékleteken a kis ütközési energiás tartomány járuléka a sebességi együtthatóhoz jelentős (lásd 13. egyenlet).

Összehasonlítva a triplétt és a szingulett potenciálfelületen lejátszódó reakciók gerjesztési függvényét (7. ábra) az R2 reakció esetén jelentősen megnövekedett reaktivitást tapasztalunk. A megnövekedett reaktivitás egyik oka, hogy a két reakció küszöbenergiája jelentős mértékben eltér. A triplétt oxigén esetén 57.8 kJ/mol a reakció klasszikus küszöbenergiája, ellentétben a szingulett oxigénnél talált 28.9 kJ/mol értékkel. Ezen felül szingulett reakció szórási hatáskeresztmetszetei minden ütközési energiánál majdnem egy nagyságrenddel nagyobbak. Ezek alapján várható, hogy a termikus sebességi együtthatóban is tükröződik a szingulett oxigén megnövekedett reaktivitása.

### 3.4. A termikus sebességi együttható

A termikus sebességi együtthatót a szórási hatáskeresztmetszetekből származtattam a 21. és 22. képlet alapján. Az 11. ábrán az oxigén  $\nu = 0$  és különböző forgási állapotaihoz tartozó sebességi együtthatók hőmérsékletfüggése látható Arrhenius-reprezentációban. A gerjesztési függvényekben tapasztalt reaktivitásbeli különbség a sebességi együtthatókban is megjelenik. A forgási alapállapothoz képest a  $j = 40$ -es forgási gerjesztés a reakció sebességét 5.6-szorosára gyorsítja alacsony hőmérsékleteken, míg 1000K-en a gyorsítás már csak 1.6-szoros. Mivel az oxigén rotációs állapotai már alacsony hőmérséklet (300 K) esetén is jelentősen betöltöttek, a  $j$ -függő sebességi együtthatók termikus átlaga a  $\nu = 0$  rezgési kvantum állapot esetén körülbelül a  $j = 10$ -es forgási állapotéval esik egybe, míg magasabb hőmérsékleteknél eltolódik nagyobb  $j$ -k felé. 300 K-en 1.6-szor, míg 1000 K-en 1.2-szer gyorsabb a termikus reakció, mint a forgási alapállapotú oxigénnel.

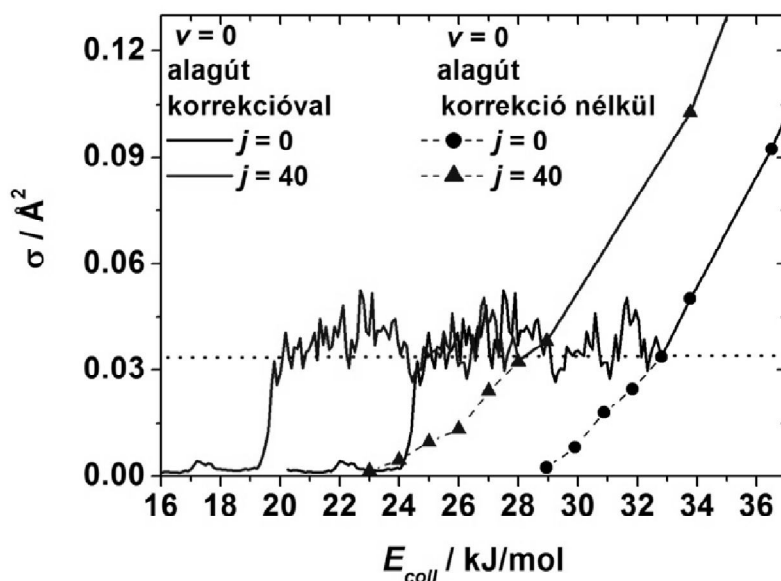


11. ábra Az R2 reakciónak az  $O_2(^1\Delta_g, \nu=0)$  rotációs kvantumállapotai szerint felbontott termikus sebességi együtthatói a reciprok-hőmérséklet függvényében

### 3.4.1. A kvantummechanikai effektusok kinetikára gyakorolt hatásának figyelembevétele

A hidrogénatom-transzfer reakciókban (mint az R2 reakció) fontosak lehetnek a kvantummechanikai effektusok: alagúteffektus, gát feletti visszaverődés, rezonancia, zérusponthi energia. Azt, hogy ezek valóban fontosak az R2 reakcióban, mutatja, hogy a kvantummechanikai számításokban a gátmagasságnál alacsonyabb energiáknál is tapasztalunk termékképződést. Ahhoz, hogy valóságban termikus sebességi együtthatót tudjunk származtatni, fontos, hogy a kvantumeffektusokat is figyelembe vegyük. Általában csak a gáton való áthaladást módosító alagúteffektust szokás figyelembe venni különböző modellek segítségével, melyeknek teljesítőképesége bizonytalan<sup>19</sup>. Esetünkben fizikailag megalapozottabb módon tudjuk kezelni a kvantummechanikai effektusokat, mivel rendelkezésünkre áll az egzakt kvantummechanikai számításból származó gerjesztési függvény a  $v = 0, j = 0$  esetre.

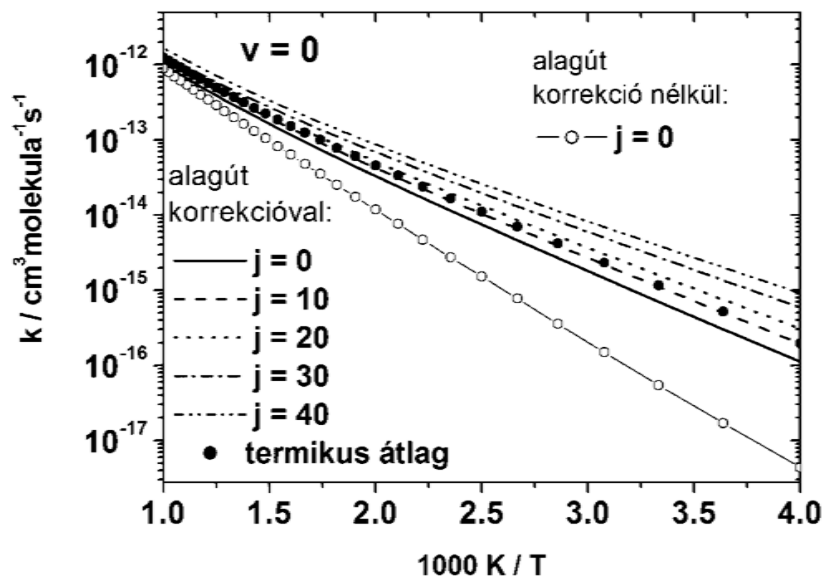
A klasszikus és a kvantummechanikai gerjesztési függvény ismeretében el tudjuk különíteni a hatáskeresztmetszetek tisztán kvantummechanikai járulékát a rezgési-forgási alapállapotú szingulett  $O_2$  reakciójára. Az alagúteffektus hatását első közelítésben a kvantummechanikai gerjesztési függvény klasszikus küszöbenergia alatti része írja le (nagyobb ütközési energiáknál pedig a két görbe egybeesik). Feltételezhetjük, hogy magasabb forgási és rezgési gerjesztett állapotok esetén is ugyanez a függvény jellemzi a kvantummechanikai korrekciót. Ekkor az alagúteffektust úgy vehetjük figyelembe, hogy a QCT gerjesztési függvényhez hozzacsatoljuk a QM gerjesztési függvénynek a klasszikus küszöbenergia alatti részét. Pontosabban, mivel kicsivel a küszöb felett is tapasztalható kvantumeffektus (eltér a QCT és a QM görbe), ezért a teljes kvantumeffektust úgy vettem figyelembe, hogy megkerestem az első pontot, ahol megegyezik a két görbe (ez  $\sigma = 0.00335 \text{ \AA}^2$ -nél található az 12. ábra alapján). Ezen érték alatti tartományt illesztettem a  $j > 0$  forgási állapotokhoz tartozó klasszikus gerjesztési függvényekhez (helyettesítve a QCT hatáskeresztmetszetek  $\sigma = 0.00335 \text{ \AA}^2$  alatti tartományát a QM hatáskeresztmetszetekkel).



**12. ábra** Az R2 reakció termikus sebességi együtthatójának kvantummechanikai korrekciójához használt QM és QCT gerjesztési függvényei. A szaggatott vízszintes vonallal azokat a pontokat jelöltem, ahol a QM görbe metszi a QCT görbét ( $\sigma = 0.0335 \text{ \AA}^2$ )

A QM és QCT görbe különbsége nem csak a gáton való áthaladás alagútjárulékát tartalmazza, hanem a többi kvantumeffektust is. A javasolt módszerrel kvantitatíve figyelembe tudtam venni a termikus sebességi együttható számításakor az összes kvantummechanikai effektust, ami nagyon ritkán tehető meg ilyen pontossággal.

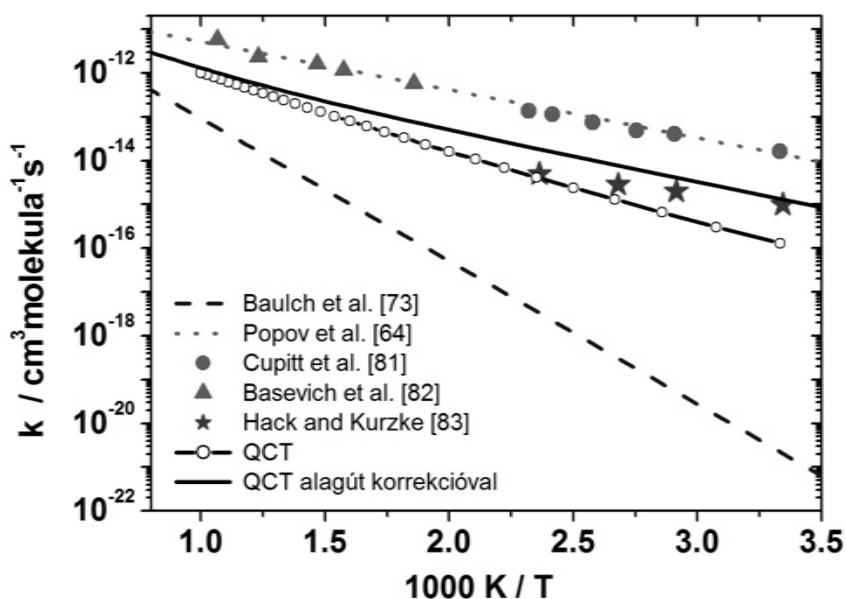
Ezzel a korrekcióval kiszámítottam a különböző kezdeti  $\text{O}_2$  állapotokhoz tartozó sebességi együtthatókat, majd a termikus sebességi együtthatót is. A forgási állapot szerint felbontott, kvantumkorrekcióval számított sebességi együtthatók  $j$ -függését mutatja be a 13. ábra. Összehasonlításképp feltüntettem a  $j = 0$ -hoz tartozó kvantumkorrekció nélkül sebességi együtthatót is. Szignifikáns különbséget jelent a kvantumkorrekció használata, főleg alacsony hőmérsékleteken: például 300 K-en a kvantumkorrekció figyelembevételével több, mint egy nagyságrenddel nagyobb sebességi együttható adódik a  $v = 0, j = 0$ -hoz tartozó reakcióra. A kvantumkorrekció hatása még közepes lánghőmérsékleteken (600-700 K) sem elhanyagolható, itt is legalább négy-ötösörös gyorsítást jelent a tisztán klasszikus eredményekhez képest.



13. ábra Az R2 reakciónak az  $O_2(^1\Delta_g, v=0)$  rotációs kvantumállapotai szerint felbontott termikus sebességi együtthatói az reciprokhőmérséklet függvényében a kvantummechanikai korrekció figyelembe vétele után

### 3.4.2. A számított és a kísérleti úton meghatározott termikus sebességi együtthatók összehasonlítása

A kvantummechanikai effektusokkal korrigált „state-to-all” sebességi együtthatókat termikusan átlagolva az oxigén kezdeti rezgési állapota szerint, megkapjuk a reakció termikus sebességi együtthatóját, melyet a 14. ábrán összehasonlítok a kísérleti adatokkal és az oxigén tripllett állapotából végbemenő reakcióéval. Látható, hogy a termikus átlagolás után is jelentős eltérés tapasztalható a tisztán klasszikus és a korrigált sebességi együttható között. A kvantummechanikai effektusokból származó gyorsításnak köszönhetően 300 K-en 9.3-szor, 1000 K-en 1.3-szor nagyobb a sebességi együttható a tisztán kváziklasszikushoz képest.



14. ábra Az R1 kísérleti és az R2 reakciónak a kísérleti és a QCT módszerrel számított termikus sebességi együtthatói Arrhenius-reprezentációban.

A kísérleti adatokkal való összehasonlításból kitűnik, hogy a kvantummechanikai korrekcióval ellátott QCT sebességi együttható Hack és Kurzke<sup>83</sup> méréseivel mutat jó egyezést. Az ő adataiknál csak 1.2 és 3 közötti faktorial nagyobbak a kvantumkorrigált QCT számítással kapott sebességi együtthatók, míg a Popov<sup>64</sup> által illesztett görbéhez képest egy nagyságrenddel alacsonyabbak.

A kvantummechanikai korrekciókkal kiegészített QCT számításokkal kapott sebességi együtthatók hőmérsékletfüggését a kiterjesztett Arrhenius-görbével illesztettem 200-3000 K tartományban:

$$k(T) = 5.81 \times 10^{-16} T^{1.45} \exp(-2270/T)$$

A kétparaméteres Arrhenius-összefüggés illesztésével definiálható az adott hőmérséklet-tartományra egy átlagos aktiválási energia, mely a szingulett oxigén és a hidrogén reakciójára 24.4 kJ/mol-nak adódik. Ez az érték nagyobb a Hack és Kurzke által illesztettnél, azonban jó egyezést mutat a Popov által származtatott aktiválási energiával. Összességben elmondható, hogy az kvantummechanikai korrekcióval kibővített QCT módszerrel kapott eredmények a megbízható kísérleti adatokkal (Hack és Kurzke) összhangban vannak.

Amennyiben elfogadjuk, hogy a Cupitt és munkatársai<sup>81</sup> valamint a Basevich

és Vedeenev<sup>82</sup> által mért, majd Popov által újraillesztett adatok mind a kioltás, mind a kémiai reakció sebességi együtthatóját tartalmazzák, akkor a kioltás sebességét is megbecsülhetjük. Az említett kísérleti adatokat és a dinamikai számításból kapottakkal összehasonlítva a kioltás sebessége alacsonyabb hőmérsékleten (300 K) 10-szer, magasabb láng hőmérsékleten (1000 K) 3-szor nagyobb, mint a kémiai reakció sebessége. Ezek alapján feltételezhetjük, hogy Basevich és Vedeenev és Cupitt és mtsai méréseiben, valamint Popov-féle illesztéssel kapott sebességi együtthatókban a kioltás járuléka dominál. Ez azt jelenti, hogy a  $\text{H}+\text{O}_2(^1\Delta_g)$  reakciónak a lángszimulációkban eddig használt sebességi együtthatója (Popov-féle illesztés) egy nagyságrenddel nagyobb a valódinál, emiatt a modellek jelentősen túlbecslik a szingulett oxigén égésgyorsító hatását<sup>65,66,68,69</sup>.

A szingulett és tripllett oxigén hidrogénatommal szembeni reaktivitása közti különbség már a szórási hatáskeresztmetszetek alapján is szembetűnő volt, és ez a sebességi együtthatókban is megmutatkozik. Alacsony láng hőmérsékleteken 4–5 nagyságrenddel, 1000 K-en 13-szor és 2000 K-en 3-szor gyorsabb a szingulett állapotból történő reakció. Ez a megállapítás a kísérleti eredményekkel összhangban van, melyek szerint a lángokban jelenlevő szingulett oxigénmolekula megnöveli a láncélágazási reakció sebességét, ezzel együtt növelve az egész égési folyamat sebességét<sup>5,69,68,66</sup>.

Feltételezhetjük, hogy termikus egyensúly áll fenn a szingulett és tripllett oxigén között, még 2000 K-en is csak 0.6%-ban lehet jelen a szingulett oxigén. Kiszámítva a két elektronállapotban végbemenő reakció sebességének termikus átlagát, azt találjuk, hogy az elektrongerjesztett oxigén reakciójának járuléka még 2000 K-en is csak 1.9%. Ez az érték jócskán a mérési hibahatáron belül van, tehát termikus körülmények között elhanyagolható a szingulett oxigén hatása a tripllett oxigén és hidrogén reakciójának a kinetikájában. A tripllett oxigén reakciójának aktiválási energiája nagyobb, mint a szingulett oxigén reakciójáé, ezért előfordulhatna, hogy a két reakció Arrhenius-görbéje keresztezi egymást. A számított és a mért adatok extrapolációja alapján megállapíthatjuk, hogy ez nem történik meg, és még igen magas hőmérsékleteken is a szingulett reakció a gyorsabb.

## 3.6. A potenciálfelület tulajdonságainak és a reakció dinamikájának a kapcsolata

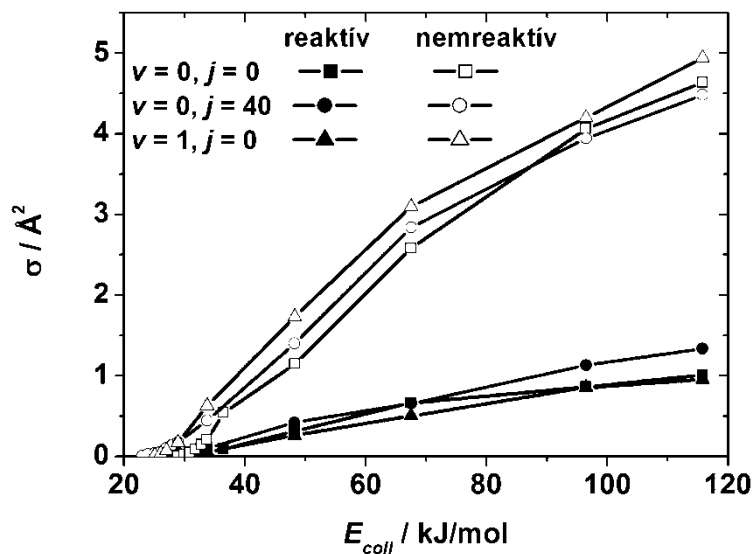
### 3.6.1. A Polanyi-szabályok érvényessége

A Polanyi-szabályok<sup>35</sup> alapján a reaktáns völgyben található gát esetén azt várjuk, hogy a rezgési gerjesztés kevésbé hatékony a potenciálgát átlépése szempontjából, mint az azonos nagyságú translációs energia, és a reakcióban felszabaduló energia a termékmolekula rezgési szabadsági fokában rakódik le.

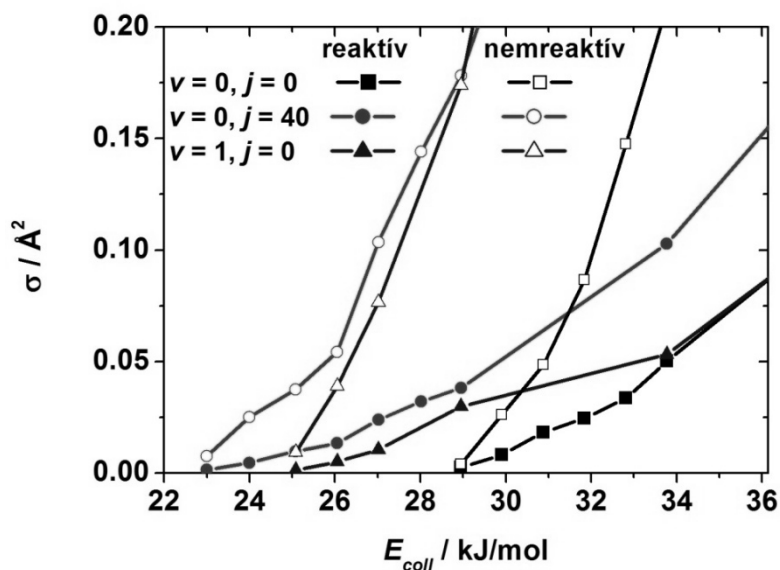
A számítási eredmények szerint a szingulett oxigén rezgési gerjesztése valóban nem segíti elő a reakciót számottevő mértékben: a küszöbenergia szinte változatlan marad és a hatáskeresztmetszetek is csak nagy ütközési energia esetén növekednek meg kis mértékben (110 kJ/mol felett) (lásd 9. és 10. ábra). Sőt, 110 kJ/mol alatti ütközési energiáknál a rezgési gerjesztés csökkenti a reaktivitást. A translációs energia valóban segíti a reakciót, a hatáskeresztmetszet monoton növekvő függvénye az ütközési energiának. A reakcióban felszabaduló energia nagy része azonban nem a rezgési módusban rakódik le, ahogy a Polanyi szabályok alapján várnánk. A létrejövő OH termékmolekulák rezgésileg hidegek és inkább a rotációs szabadsági fokban rakódik le az energia számottevő része. Ez azonban nem kérdőjelezi meg a szabályok érvényességét, ugyanis ebben a reakcióban az, hogy a reakcióenergia mely szabadsági fokba kerül, nem a gáton történő áthaladáskor dől el, hiszen akkor az O atom és az OH gyök nem válik el egymástól, hanem hosszabb-rövidebb időt együtt töltenek el a potenciálgödörben, ahol a kölcsönhatás erős. Ezalatt a szabadsági fokok közt számottevő energiacsere történhet. Emiatt a termékek rezgési állapot eloszlása szempontjából nem számíthatunk a Polanyi-szabályoknak megfelelő viselkedésre, hiszen azok direkt reakciókra érvényesek, komplexképzőkre nem.

### 3.6.2. A potenciálgödör szerepe a reakció dinamikájában

A potenciálfelületen egy mély gödör található, mely a HO<sub>2</sub> komplexnek felel meg. Ezért arra számíthatunk, hogy a reagáló rendszer sok időt tölthet el a potenciálgödörben az ütközés alatt, és közben a kezdeti állapotát „elfelejti”, azaz viselkedése statisztikus. Ilyen esetek leírására alkalmasak a reakciókinetika statisztikus elméletei<sup>19</sup> (pl.: RRKM, phase space theory: PST). Guo és mtsai. az egzakt dinamikai számítások mellett kidolgoztak egy statisztikus modellt a reakció statisztikus viselkedésének vizsgálatára<sup>50,57,58,59,60</sup>. A modell feltételezi, hogy a képződő HO<sub>2</sub> komplex statisztikusan fog viselkedni. Ezért e modell használatánál elég csak a beeső fluxus komplexképző hányadát kiszámolni, utána pedig azt már statisztikusan kezelik. A komplexképző (befogódó) hányad számítása úgy történt, hogy a reaktánsokat reprezentáló hullámcsomagot csak addig propagáltatták, amíg az egy előre megadott feltételnek megfelelően bele nem esett a potenciálgödörbe. A számításaimban a befogódás ezen modelljének a klasszikus analógiát alkalmaztam. A komplexképződést az 3.1. fejezetben leírtaknak megfelelően a potenciális energia reakció közbeni változása alapján definiáltam. A trajektóriaszámítások a kvantummechanikai statisztikus modellhez képest lényegesen több információt szolgáltatnak, mivel én a komplex képződését követően is nyomon követtem a trajektória sorsát.



15. ábra A  $(v=0, j=0)$ , a  $(v=0, j=40)$  és a  $(v=1, j=0)$  állapotú  $O_2(^1\Delta_g)$  reakciójának és a nemreaktív komplexképző ütközéseinek gerjesztési függvényei



16. ábra A 15. ábra kinagyított része a reakció küszöbenergiájához közeli tartományban

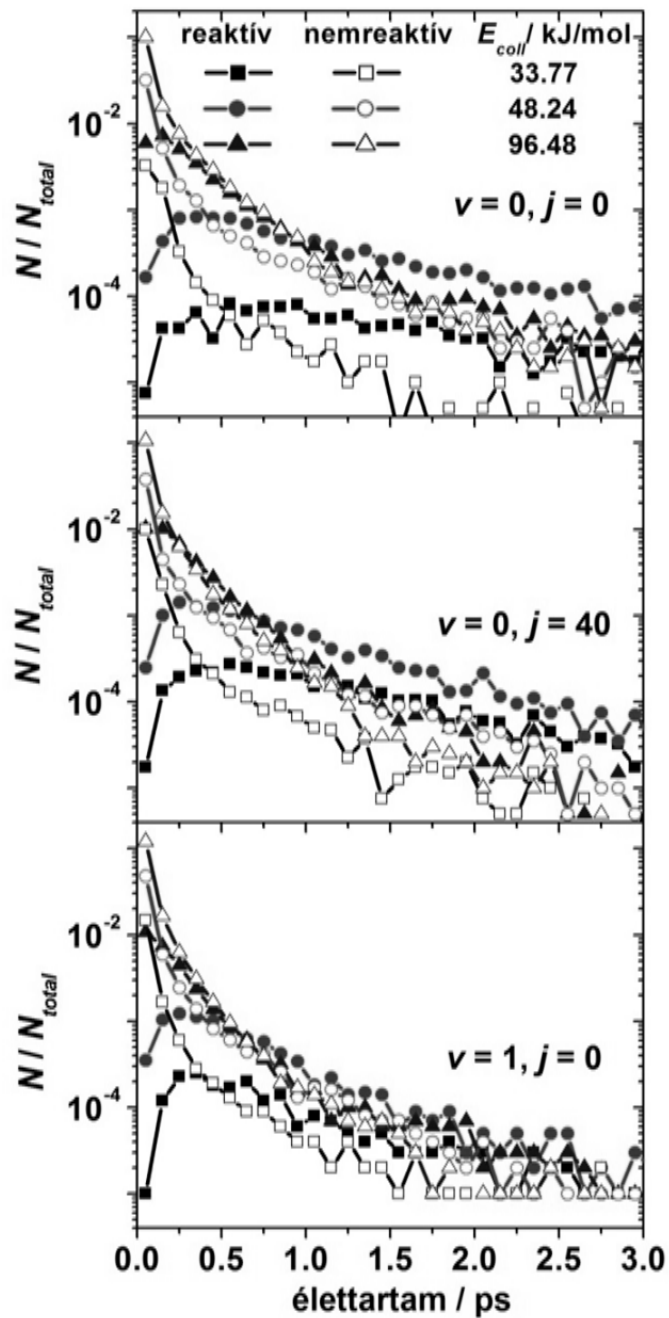
A reaktív trajektóriák esetén azt találtam, hogy kivétel nélkül minden egyes reaktív ütközésben képződik komplex, azaz a reagáló rendszer bekerül a potenciálgödör mély részébe, függetlenül attól, hogy az oxigén rotációs-vibrációs

alapállapotban van, vagy gerjesztjük-e valamelyik szabadsági fokát, vagy nagy az ütközési energia. Ez az utóbbi esetben fontos, hiszen olyankor nagyon kevés időt töltenek együtt az atomok, és elképzelhető lenne, hogy a támadó H-atom magával ragadja valamelyik oxigénatomot, anélkül, hogy egyszerre létezen az O-H és O-O kötés. További érdekes megállapításokat tehetünk, ha a nemreaktív trajektóriákat is megvizsgáljuk a komplexképződés szempontjából. Ugyanis ha egy trajektória komplexképző és ennek ellenére nemreaktívra vált, akkor biztosak lehetünk benne, hogy kétszer lépte át a bemenő oldalon elhelyezkedő gátat. Az 15. és 16. ábrán a reaktív és nemreaktív komplexképző folyamatok gerjesztési függvényeit tüntettem fel a reaktáns molekula különböző forgási és rezgési gerjesztettsége esetén. Szembetűnő, hogy a gödörbe esett trajektóriák közül négyszer többen távoznak a reaktánsoldalon, mint a termékoldalra függetlenül az  $O_2$  gerjesztettségétől. Ez azt jelenti, hogy a komplexképző trajektóriáknak körülbelül a 80% kétszer lépi át a gátat. Ezzel sérül az átmeneti állapot elmélet (TST) egyik alapfeltevése, az, amely szerint az átmeneti állapotban csak egyszer lépnek át a trajektóriák, ha átlépték, akkor onnantól már biztosan terméké válnak<sup>19</sup>. Még a nagyon kis ütközési energiák esetén sem tudunk találni olyan elválasztó felületet (átmeneti állapotot), amelyet a trajektóriák csak egyszer lépnek át.

Az előbbieken láttuk, hogy a komplexképződés szükséges, de nem elégséges feltétele a reakció lejátszódásának. További kérdés, hogy a komplex vajon statisztikus viselkedést mutat-e, vagy a komplexben lejátszódó folyamatok véges sebessége szabja-e meg a folyamat kimenetelét. Már a legprimitívebb statisztikus feltételezés szerint is, melyben csupán azt vesszük figyelembe, hogy mekkora energia szükséges a termék illetve reaktánsoldalra való kijutáshoz, a trajektóriáknak nagyobb hányadában kellene kijutnia az alacsonyabb energiaszinten fekvő termékoldalra, mint a reaktáns oldalra. Az 15. és 16. ábrán látható hatáskeresztmetszetek szerint pontosan az ellenkezője történik: a reaktáns oldalra sokkal nagyobb valószínűséggel kerül vissza a komplex, mint a termékoldalra. A potenciálgödörben időlegesen csapdázódott trajektóriák tehát közel sem viselkednek statisztikusan.

A komplex statisztikus viselkedésének mértékét megmutatja az élettartam-eloszlás, melyet az 17. ábrán mutatnak be az oxigén különböző rezgési és forgási

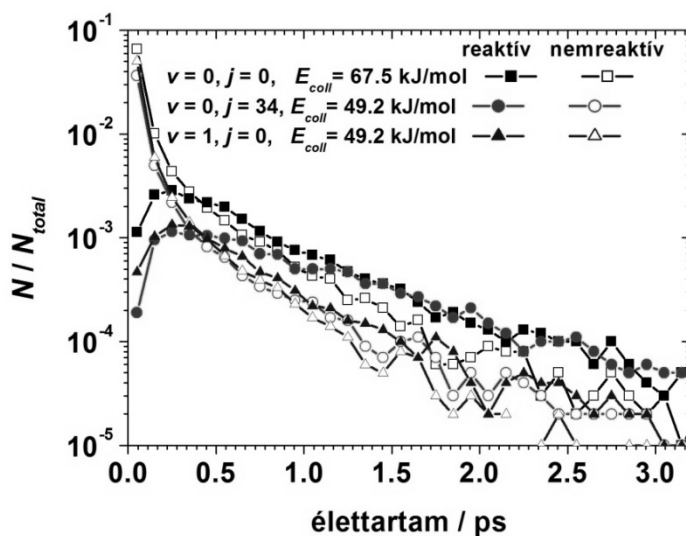
állapotai és különböző a ütközési energiák esetére. Az élettartam számítását a Smith-féle élettartam mátrix klasszikus analógja alapján végeztem (Függelék F9. fejezet).



**17. ábra** A  $(v=0, j=0)$ , a  $(v=0, j=40)$  és a  $(v=1, j=0)$  állapotú  $O_2(^1\Delta_g)$  reakciójának és nemreaktív komplexképző ütközéseinek az élettartam-eloszlásai három különböző ütközési energiánál

Amennyiben a komplex statisztikus viselkedést mutat, akkor a bomlásának az időbeli eloszlása exponenciális viselkedést kell, hogy mutasson. Ez a szemilogaritmikus ábrán egy egyenesként kellene, hogy megjelenjen. Ilyen viselkedést valóban láthatunk, ha az ütközési energia alig, vagy nem sokkal haladja meg a reakcióhoz szükséges küszöbenergiát (33.77 illetve 48.24 kJ/mol). Ilyen kis ütközési energiáknál 0.1 ps-nál rövidebb élettartam esetén alig tapasztalunk reaktív trajektóriákat, aminek oka a mély potenciálgödör késleltető hatása, ugyanis minden reaktív trajektória beleesik a potenciálgödörbe, és az onnan való kijutás pedig időbe kerül.

A 0.5 ps-nál tovább élő komplexek élettartam-eloszlása viszont exponenciális, ami a statisztikus viselkedés jele lehet. Az ütközések többségében kellően sok időt eltölt a rendszer a potenciálgödörben, és az alatt a HO<sub>2</sub> komplex sok (50-100) rezgési és forgási periódust is megél. Ezzel összhangban az OH gyök szög szerinti eloszlása szimmetrikus előre-hátra szórási mintázatot mutat (29. ábra), ami szintén a statisztikus viselkedés jellemzője. Ahogy egyre több energia áll a reaktánsok rendelkezésére, akár transláció, akár rotáció vagy vibráció formájában, az élettartam-eloszlás lecsengése egyre gyorsabb lesz, és az exponenciális jellege kezd eltűnni. Ahhoz, hogy összehasonlíthassuk a különböző szabadsági fokok gerjesztésének hatékonyságát, olyan számításokat is végeztem, ahol azonos összenergia mellett a relatív kinetikus energia egy részét a rezgési vagy forgási energia formájában helyeztem el az O<sub>2</sub> molekulában. Az így kapott élettartam-eloszlásokat az 18. ábrán hasonlítom össze. A forgási gerjesztés esetén a komplex átlagos élettartama kicsivel hosszabbodik, rezgési gerjesztés hatására pedig némileg lecsökken. A HO<sub>2</sub> terméké disszociálása az O-O kötésfelszakadással jár, ezért arra számíthatunk, hogy a reaktánsban ennek a szabadsági foknak a gerjesztése meggyorsítja a komplex disszociációját. A hosszabb élettartamú tartományba eső ütközések lecsengése valóban gyorsabb, de a pillanatszerű ütközések aránya mégsem növekszik, sőt a teljes hatáskeresztmetszet kisebb.



**18. ábra** A  $O_2(^1\Delta_g)$  reakciójának és nemreaktív komplexképző ütközéseinek az élettartam-eloszlása a rendszer azonos összenergiája mellett

A potenciálgödör szerepének felderítése szempontjából igen sok információt kapunk, ha a nemreaktív trajektóriák viselkedését is megvizsgáljuk. Az ilyen nemreaktív ütközések élettartam-eloszlását is feltüntettem az 17. és 18. ábraszorozaton. A komplexképződéssel járó nemreaktív ütközések az esetek túlnyomó részében nagyon gyorsan, pillanatszerűen zajlanak le. A trajektóriák több mint 90%-a az első időablakba esik. Alacsony ütközési energiák esetén az élettartam-eloszlásuk szignifikánsan eltér a reaktív párjukétól. 0.5 ps alatt kevés reaktív trajektória születik, ezzel szemben szinte az összes nemreaktív ütközés már véget is ért ez az idő alatt. Azonban érdekes, ha egyre több energiát adunk a rendszernek, főleg transláció formájában, akkor 0.5 ps-nál hosszabb élettartamoknál teljesen együtt fut a reaktív és nemreaktív ütközések élettartam-eloszlása, azaz azonos sebességgel alakulhat reaktánsá és terméké is a  $HO_2$  tranziens részecske. Ennek a jelenségnek a részletesebb tárgyalására az 4.4 és 4.5 fejezetben térek vissza.

Összességében elmondható, hogy a komplexképződés nem feltétlenül vezet statisztikus viselkedésre, hiszen a nemreaktív ütközések élettartam-eloszlása nem mutatja ennek jelét, márpedig ezek alkotják a gödörbe eső trajektóriák 80 %-át. Ezzel szemben, a reaktív trajektóriák kis ütközési energiáknál és alacsony rezgési-forgási gerjesztettség esetén a statisztikus viselkedés vonásait mutatják. Tehát csupán a

befogódásból nem következik, hogy a rendszer fázistér-pontjai azonos valószínűséggel válnak elérhetővé, hiszen a komplexképződés többnyire nemstatisztikus viselkedést eredményez.

## 4. $\text{H} + \text{O}_2(^1\Delta_g)$ és $\text{H} + \text{O}_2(^3\Sigma_g^-)$ reakció dinamikájának összehasonlítása

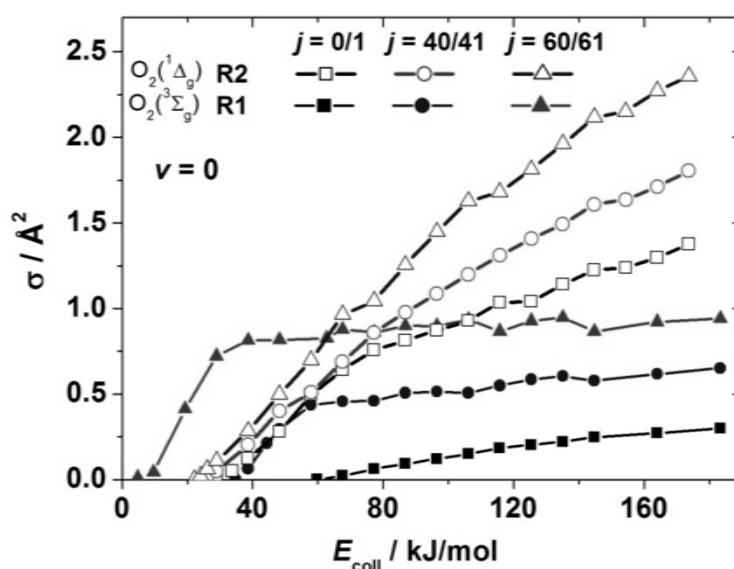
Az alap és elektrongerjesztett potenciálfelületen végzett számítások ismeretében lehetőségem nyílt, hogy összehasonlítsam, hogy a két felület tulajdonságai hogyan nyilvánulnak meg a két reakció dinamikájában. Mindkét felület alapvető jellemzője a mély potenciálgödör, azaz a komplexképzés lehetősége. A potenciálfelületek közt azonban fontos különbségek is vannak: az R1 reakció exoterm, az R2 endoterm, a gerjesztett állapot potenciálfelületén pedig egy potenciálgát van a reaktáns csatornában, ami a gödörbe jutást akadályozza (az alapállapotú felületen ilyen akadály nincsen). A dinamikai számításaink egyik fő célja, hogy kapcsolatot teremtsük a potenciálfelület topológiája és az észlelt dinamikai jelenségek között, ahogy azt annak idején Polanyi és munkatársai is tették<sup>35</sup>. Ezért a két felület összehasonlításával általános érvényű következtetéseket is levonhatunk a komplexképző reakciók dinamikájára vonatkozóan.

Bár az alapállapotú felületen lejátszódó reakció dinamikájának számos részletét felderítették a korábbi számítások, olyan új effektusokra derült fény a gerjesztett állapotú potenciálfelületen végzett számításaimban, melyek az R1 reakcióban is fontosak lehetnek. Ezért nemcsak a gerjesztett oxigénnel végbemenő reakcióra végeztem további részletes vizsgálatokat, hanem az alapállapotú potenciálfelületen is számos trajektória sereget futtattam és elemeztem.

A korábbi fejezetekből már fény derült a reaktivásbeli különbségekre a két reakciónál. A gerjesztett állapotú oxigén molekula sokkal reaktívabb az alapállapotúhoz képest. Ez egyrészt annak köszönhető, hogy az elektrongerjesztett esetben a küszöbenergia jóval alacsonyabb, másrésztől a hatáskeresztmetszetek minden ütközési energia esetén majdnem egy nagyságrenddel nagyobbak. Ez a reaktivásbeli különbség a sebességi együtthatóban is megnyilvánul, hiszen alacsony hőmérsékleteken 4-5 nagyságrenddel, míg magasabbakon is 1-2 nagyságrenddel gyorsabb a gerjesztett oxigén reakciója. A dinamikára vonatkozó eredményekben pedig további érdekes különbségek és hasonlóságok fedezhetők fel<sup>2</sup>.

## 4.1. Az $O_2(^1\Delta_g)$ és $O_2(^3\Sigma_g^-)$ rotációs gerjesztésének a hatásának a reaktivitásra

A korábbi vizsgálatokból már kiderült, az oxigén vibrációs gerjesztésének nincs számottevő hatása a reaktivitásra, szemben a rotációs szabadsági fok gerjesztésével. Szembetűnő különbségeket fedezhetünk fel az rotációs gerjesztés hatásában a két potenciálfelületen (6. ábra) (emlékeztetőül: a forgási kvantumszámok szingulett oxigén esetén csak párosak, míg tripllett esetén csak páratlanok lehetnek, lásd 3.3. fejezet).



19. ábra Különböző forgási gerjesztettségű  $O_2(^3\Sigma_g^-)$  valamint  $O_2(^1\Delta_g)$  hidrogénnel történő reakciójának a gerjesztési függvényei

Ahogy az előző fejezetekben már említettem, a szingulett oxigén forgási gerjesztése csak mérsékelten növeli a reaktivitást. A küszöbenergia csak néhány kJ/mol-lal tolódik lejjebb (még  $j = 60$  esetén is csak 9 kJ/mol-lal, pedig a forgási energia  $\sim 60$  kJ/mol), a hatáskeresztmetszetek is csak viszonylag kismértékben növekednek (19. ábra). A rotációs energia csak kis mértékben fordítódik a gáton való átjutásra (a küszöbenergia csökkenésére). Ezzel szemben az alapállapotú oxigén reakciójában sokkal jelentősebb a rotációs gerjesztés hatása: a forgási energia körülbelül 75%-a

felhasználódik a küszöbenergia csökkenésére, továbbá a hatáskeresztmetszetek jelentős mértékben megnőnek (19. ábra).

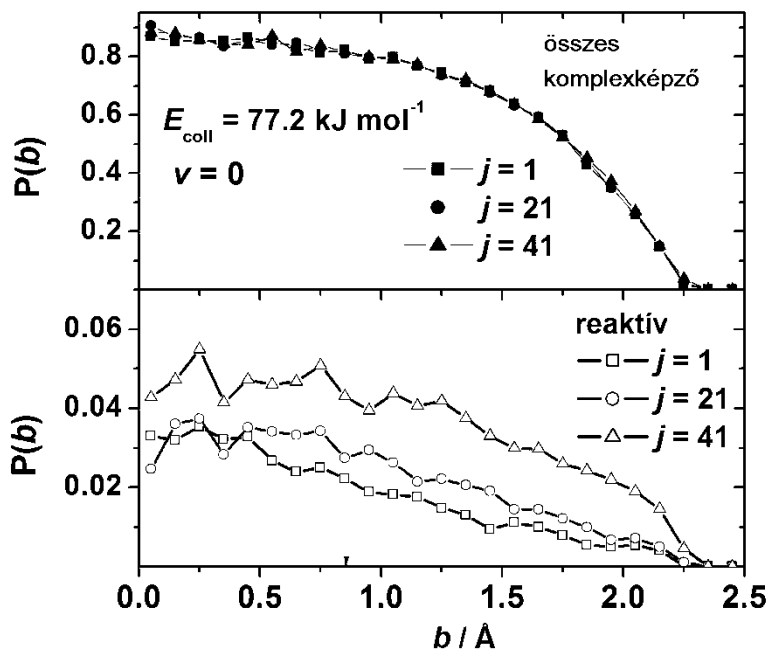
A kvantumszórás számításokat általában  $J = 0$  esetén végzik<sup>96</sup> (ahol  $J$  a rendszer összes impulzusmomentumát jelöli).  $J > 0$  eseteket csak igen ritkán vizsgálják, ugyanis ekkor számítástechnikailag igen nagy kihívást jelent a kvantumszórás probléma numerikus megoldása<sup>10,8,14,58,59</sup>. Jelen reakciók esetén azonban látható, hogy elengedhetetlen a forgási effektusok figyelembevétele a sebességi együttható számításához. E szempontból a QCT módszer előnyösebb, ugyanis kvantumszórás módszerek alkalmazásakor közelítésekkel kell élni az említett számítástechnikai nehézségek miatt. Ilyen közelítés pl. a „ $J$ -shifting”<sup>97,98</sup>, ami azon a feltételezésen alapszik, hogy a reaktánsokba beletett forgási energia teljes mértékben hasznosul, csökkentve ezzel a küszöbenergiát. Ez a feltevés alapállapotú oxigén esetén közelítőleg teljesül, azonban a szingulett oxigén reakciójában a „ $J$ -shifting”-közelítés már egyáltalán nem használható. Tehát mindezt figyelembe véve, nemcsak a sokatomos, hanem már háromatomos rendszerek esetén is hatékonyabb és pontosabb lehet a QCT módszer a sebességi együttható származtatásában, főleg, ha lehetőségünk nyílik megfelelő módon figyelembe venni a kvantumkorrekciókat.

## 4.2. A HO<sub>2</sub> komplex képződésének dinamikája

A gerjesztett potenciálfelület esetén már szó esett a komplexképződés jelentőségéről. Ott minden egyes reaktív esemény a komplexképződésen keresztül valósult meg. A triplétt oxigénnel lejátszódó reakciónál is sikerült ugyanezt a viselkedést kimutatni. A reaktív trajektóriák itt is kivétel nélkül komplexképzőek. A komplexképződés szükséges, de nem elégséges feltétele a reakció lejátszódásának. Ennek tudatában formálisan szétbonthatjuk az elemi reakcióinkat két lépésre: i.) komplexképződés, ii.) a komplex bomlása. A folyamatok dinamikáját érdemes eszerint is vizsgálni.

A 20. ábrán a reakció és a komplexképződés opacitásfüggvényeit mutatom be különböző ütközési energiáknál és az oxigénmolekula különböző forgási gerjesztése esetén mindkét elektronállapotra. Az alapállapotú potenciálfelületen (20. ábra felső része) a befogás valószínűsége egyáltalán nem érzékeny az oxigén forgási állapotára.

Tehát a befogódás szempontjából irreleváns, hogy gyorsan vagy lassan forog-e az oxigénmolekula. Mivel a komplexképző trajektóriák többsége nemreaktív, így ez az állítás a nemreaktív komplexképzőkre is igaz.

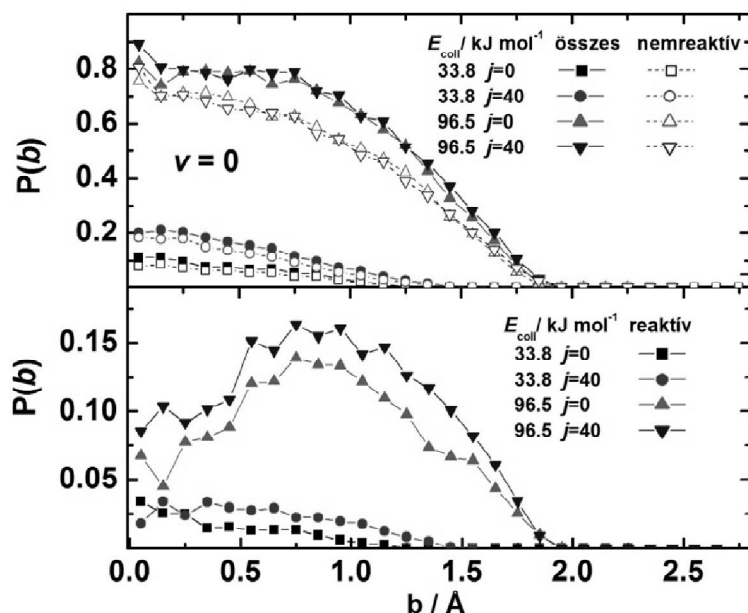


20. ábra Különböző forgási gerjeszttségű  $\text{O}_2(^3\Sigma_g^-)$  hidrogénnel történő reakciójának és komplexképző ütközéseinek az opacitásfüggvénye

Mivel azt tapasztaltuk, hogy a forgási gerjesztés jelentősen növeli a reakció esélyét (lásd 19. ábra), arra következtethetünk, hogy csak a kialakult komplex belső dinamikája lehet a felelős a reaktivitás növekedésért. Amint fentebb megállapítottuk, a rotációs energia majdnem olyan hatékony az R1 reakció szempontjából, mint az ütközési energia: a küszöbenergia majdnem annyival csökken, amennyi a rotációs gerjesztés energiája. A küszöbenergia csökkenése mellett a szórási hatáskeresztmetszetek is egyre nagyobbak a forgási energia növelésével. A komplex reaktív bomlásához az O-O nyújtás a kritikus szabadsági fok. A rotációs energiának ebbe a módusba kell áramlania, hogy segítse a reakciót. Abból, hogy a rotációs energia szinte maradéktalanul felhasználódik, arra következtethetünk, hogy a rotációból-vibrációba energiatranszfer nagyon hatékony a kialakult komplexben.

Az elektrongerjesztett oxigénnel történő reakciónál a gerjesztési függvényekből láttuk, hogy a rotációs energia kevésbé hasznosul, mint a triplet

oxigénnél (19 ábra). Ez a különbség az opacitásfüggvényekben is megmutatkozik (21. ábra). Kis ütközési energiáknál az oxigén forgása segíti a rendszer átjutását a gáton, ugyanakkor a reakció valószínűségét is növeli. Ezzel szemben nagy ütközési energiáknál a komplexképződés szempontjából nem hatékony a forgási gerjesztés, viszont a kialakult komplexnek a reaktív csatornába való terelődését segíti. Azaz ebben az esetben is a HO<sub>2</sub> belső dinamikája, a rotációból vibrációba történő energiatranszfer határozza meg az ütközés kimenetelét. Az energiatranszferről további információkat sikerült nyerni a komplexképző, de nemreaktív trajektóriák vizsgálatával is, melyek eredményei a következő (4.3) fejezetben kerülnek bemutatásra.



21. ábra Különböző forgási gerjesztettségű O<sub>2</sub>(<sup>1</sup>Δ<sub>g</sub>) hidrogénnel történő reakciójának és nemreaktív komplexképző ütközéseinek az opacitásfüggvénye két ütközési energiánál

Az opacitásfüggvények alakjából is fontos, a dinamikára vonatkozó információkat vonhatunk le. A komplexképződési folyamatok opacitásfüggvénye mindkét felületnél monoton csökkenő függvény, melynek a maximuma a  $b = 0$  Å-nél van. A maximális impaktparaméterek nagysága a centrifugális potenciállal magyarázható és függ az ütközési energiától. A centrifugális potenciál egy formális potenciális energia, ami az impulzusmomentum megmaradás miatt lép fel kétrészecske

ütközésekben. Az ütközési paramétertől ( $b$ ) és az ütközési energiától ( $E_{coll}$ ) való függése az alábbi alakban adható meg:

$$V_{cf} = E_{coll} \frac{b^2}{R^2} \quad (15)$$

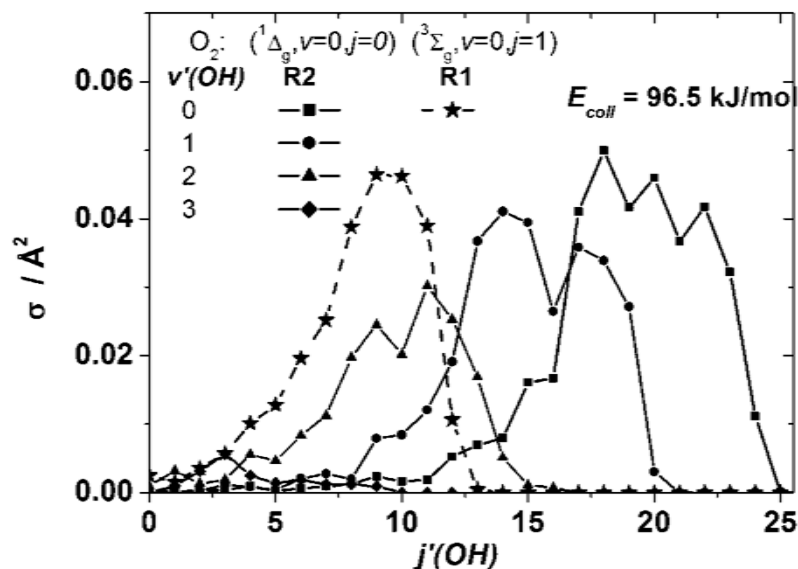
ahol  $R$  a két ütköző partner tömegközéppontjának a távolsága. Az, hogy a befogódás valószínűsége monoton csökkenő függvény és  $b = 0$  Å-nél található maximumától indul mindkét potenciálfelületen, összhangban van a centrifugális potenciál alakjával.

A reaktív ütközések opacitásfüggvénye mindkét potenciálfelület esetén hasonló alakú, mint a komplexképzőké, ha kicsi az ütközési energia. A gerjesztett oxigénnel történő reakcióban a translációs energia növelésével a gerjesztési függvény maximumgörbe alakot vesz fel,  $E_{coll} = 96.5$  kJ/mol ütközési energiánál a maximum  $b = 0.9$  Å-nél van. A reakció szempontjából nem mindegy, hogy milyen impaktparaméterrel jutunk a gödörbe, azaz a képződött komplex „emlékszik” a korábbi állapotára. Tehát ismét a komplex belső dinamikája a meghatározó. Ezen effektus a HO<sub>2</sub> komplex izomerizációjával hozható kapcsolatba, ennek a részletes magyarázatára a későbbiekben (a 4.5 fejezetben) fogok visszatérni.

### 4.3. Energiatranszfer a HO<sub>2</sub> ütközési komplexben

Az előzőekben már bemutattam, hogy a különböző szabadsági fokok gerjesztése alig befolyásolja a potenciálgödörbe jutás valószínűségét, viszont a reakcióét nagyon. Ennek az oka a komplex belső dinamikájában keresendő. Ezért érdemes külön megvizsgálni a reaktív trajektóriákban képződő termékek és a komplexképző nemreaktív trajektóriák kvantumállapot-eloszlását.

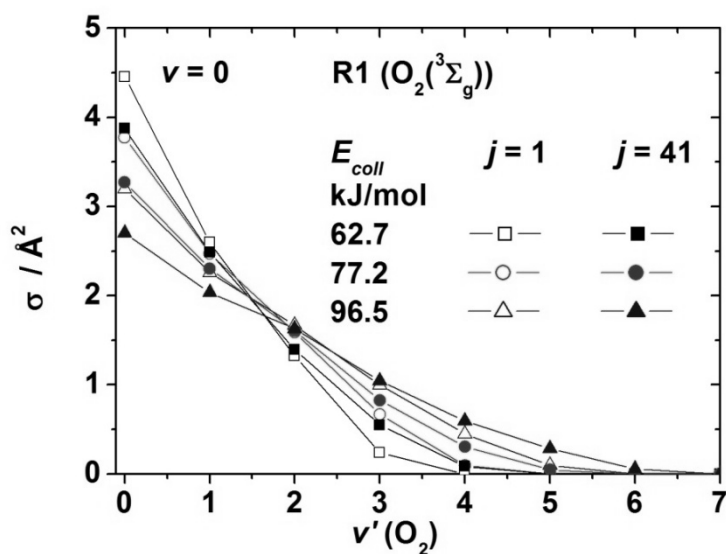
A 22. ábrán a termék OH gyök különböző vibrációs állapotaira kapott rotációs eloszlások láthatók a triplett illetve a szingulett oxigén reakciójában. Az alapállapotú potenciálfelületen a termékmolekulák csak rezgési alapállapotban képződnek, azonban a forgási energiájuk meglehetősen nagy. A kis vibrációs energia a reakció endoterm jellegéből adódik, ugyanis a gödörből való kijutáskor nincs annyi energiája a rendszernek, mely legalább egy rezgési kvantumra is elég lenne, még viszonylag nagy ütközési energiáknál sem.



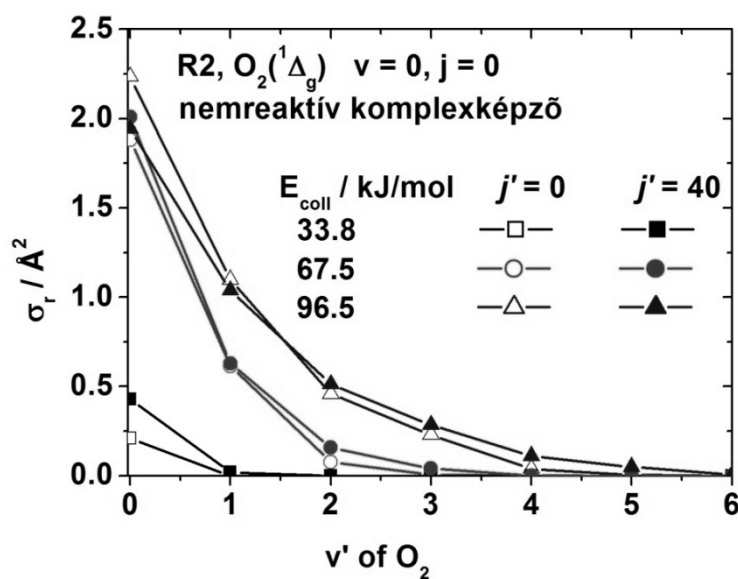
22. ábra Rezgési és forgási alapállapotú  $O_2(^3\Sigma_g^-)$  valamint  $O_2(^1\Delta_g)$  hidrogénnel történő reakciójában képződő OH gyökök vibrációsan felbontott forgási kvantumállapot-eloszlásai

Az elektrongerjesztett potenciálfelület ezzel szemben teljesen más eloszlást indukál. A reakció exoterm jellegének köszönhetően kellően sok energia áll az OH gyökök rendelkezésére ahhoz, hogy a termék gyök rezgési szabadsági foka is több kvantummal gerjesztődjön. Ennek ellenére a reakció után legnagyobb mennyiségben vibrációsan „hideg” és rotációsan „forró” gyököket kapunk, ekkor a rendszer energiájának a nagyobb része az OH gyök forgási szabadsági fokába kerül. A reaktív trajektóriák kisebb hányadánál fordított a helyzet, ugyanis azok rezgése erősen gerjesztett, forgásuk kevésbé. Mindkét reakció esetén igen jelentős a termékek rotációs és vibrációs szabadsági fokainak a gerjesztettsége, és a rendelkezésre álló energia kisebb része kerül a relatív translációba.

A komplexen belül történő energiatranszfer jellegéről még a reaktív trajektóriáknál is több információval szolgálhatnak azon nemreaktív ütközések, amelyekben a rendszer bejutott a mély gödörbe és mégis a reaktáns oldalra tért vissza. Az 23. és 24. ábrák mutatják az ilyen ütközésekben keletkezett  $O_2$  molekulák rezgési kvantumállapot-eloszlását az R1 és R2 reakcióra.



23. ábra Az  $O_2$  molekula vibrációs kvantumállapot-eloszlásai nemreaktív komplexképző  $H + O_2(^3\Sigma_g^-)$  ütközésekben



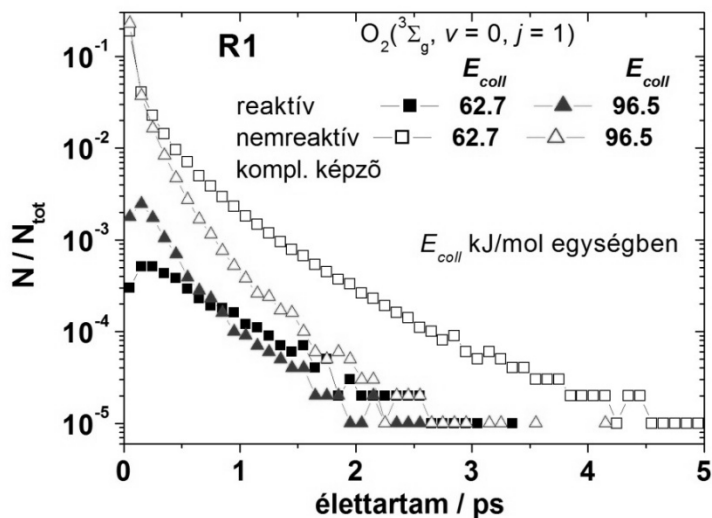
24. ábra Az  $O_2$  molekula vibrációs kvantumállapot-eloszlásai nemreaktív komplexképző  $H + O_2(^1\Delta_g)$  ütközésekben

Mindkét potenciálfelület esetén az oxigén molekulák vibrációsan erősen gerjesztetté válnak, annak ellenére, hogy nemreaktív komplexképző trajektóriák többsége nagyon kevés időt töltenek a potenciálgödörben (25. és 26. ábra). Fontos megjegyezni, hogy a potenciálgödörbe nem eső trajektóriák esetén (melyek mind nemreaktívak)

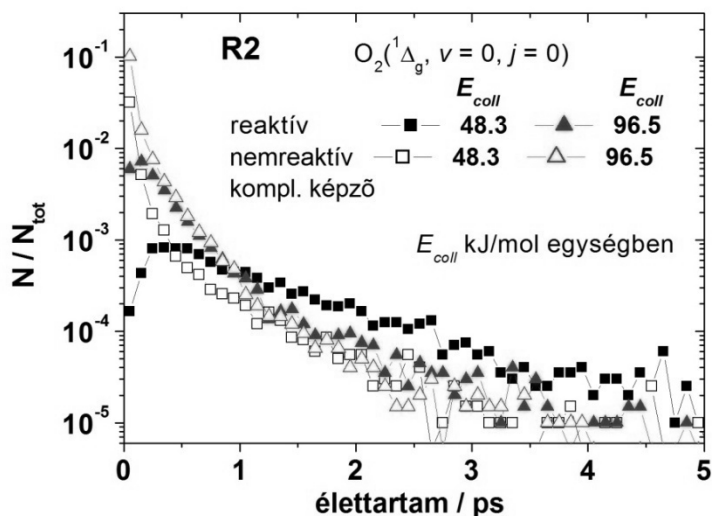
elhanyagolható a rezgési gerjesztődés. Az alapállapotú potenciálfelület esetén intenzívebb a rezgési gerjesztés a elektrongerjesztett felülethez képest. Az alapállapotú potenciálfelületnél a gödörbeeső trajektóriák közül sokkal több lesz nemreaktív, hiszen endoterm a reakció. Azonban ami meglepő, az az, hogy ez a gerjesztett felület esetén is így történik, pedig a HO<sub>2</sub> részecskének energetikailag sokkal kedvezőbb volna a terméké alakulást választania. A nemreaktív komplexképző ütközések többsége pillanatszerű: a trajektória belép a gödörbe, és a taszító falról azonnal vissza is pattan. Megjegyzendő, hogy vannak olyan trajektóriák is, amelyekben a komplex élettartama viszonylag hosszú, de az energiaátadás hatékonysága ezekben is hasonló, mint a rövid élettartamúakban.

#### **4.4. A HO<sub>2</sub> komplex élettartam-eloszlása**

Az 25. és 26. ábrán a két potenciálfelülethez tartozó élettartam-eloszlásokat ábrázoltam reaktív és komplexképző nemreaktív ütközésekre is két ütközési energia esetén. Az egyik ütközési energia a reakciók küszöbenergiájához közeli érték, míg a másik viszonylag nagy. Az ütközések élettartamát a Függelék F9. fejezetében bemutatottak alapján számoltam. A nemreaktív trajektóriák közül ismét csak a komplexképzőket tüntettem fel, ugyanis azon nemreaktív ütközéseknek, melyek nem lépnek a gödörbe, az élettartama annyira rövid, hogy az első hisztogram-rekeszbe esnének. A komplexképző nemreaktív trajektóriák többsége (> 80%) nagyon gyors, az élettartamuk kevesebb, mint 0.5 ps. A trajektóriák kétharmada felmászik a potenciálgödör taszító falára és egyből visszaalakul reaktánsá. Az impulzív ütközés következtében a hidrogénatom csak az egyik oxigénatommal lép kölcsönhatásba, gyorsan távozik, és ez idő nem elegendő, hogy a hajlítási és még kevésbé a forgási szabadsági fok gerjesztődjön. Ez pedig azt jelenti, hogy az energia nem tud statisztikus módon elosztódni a szabadsági fokok között, azaz a statisztikus sebességi együttható elméletek (TST, RRKM, PST) egyik fő feltevése nem teljesül. Azon nemreaktív trajektóriák esetén, ahol az atomok 0.5 ps-nál több időt töltenek együtt, ott az élettartam-eloszlás közelítőleg exponenciális jellegű kisebb ütközési energiáknál, azonban az ilyen ütközések csupán kis hányadát teszik ki a sokaságnak.



25. ábra Az  $O_2(^3\Sigma_g^-)$  hidrogénnel történő reaktív és komplexképző nemreaktív ütközéseinek az élettartam-eloszlása



26. ábra Az  $O_2(^1\Delta_g)$  hidrogénnel történő reaktív és komplexképző nemreaktív ütközéseinek az élettartam-eloszlása

A várakozásnak megfelelően az ütközési energia növelése jelentősen csökkenti a tranziens részecske élettartamát mind a reaktív, mind a nemreaktív esetben mindkét potenciálfelületen. Az alapállapotú oxigén reakciójában a reaktív ütközések élettartam- eloszlásának lecsengése gyorsabb, mint a gerjesztett

potenciálfelületen. Ez azért is meglepő, mert az energetikát tekintve (6. ábra) az alapállapotú felületen sokkal nehezebb kijutni a reaktív csatornába. Az élettartam-eloszlások eltérő viselkedése a két potenciálfelületen szintén a nemstatisztikus viselkedést támasztja alá.

Az alapállapotú felületen végbemenő reakciónál feltűnő, hogy a reaktív és nemreaktív komplexképző ütközések élettartam-eloszlás görbéje kb. 0.3-0.4 ps-tól kezdve párhuzamos. Ez azt jelenti, hogy a HO<sub>2</sub> azonos sebességgel disszociál termékere és reaktánsokra is: a reaktív és nemreaktív bomlás sebessége azonos, ha az ütköző partnerek már elég időt töltöttek együtt. Ez a jelenség minden ütközési energiánál fennáll. Ez ellentmond egy statisztikus komplextől elvárt viselkedésnek, mivel az ütközési energia növelésével a két csatorna sebességének különbözőképpen kellene változnia.

Az elektrongerjesztett felülethez tartozó reakciónál egészen más jelenséget tapasztalhatunk, ha összehasonlítjuk a reaktív és nemreaktív trajektóriák élettartam eloszlásait (26. ábra). Kis időknél (kevesebb, mint 0.3 ps) sokkal több a nemreaktív trajektória és sokkal gyorsabb a lecsengésük, mint a reaktívaké. Ennek dinamikai oka van: mint fentebb említettem, az impulzív ütközésekben csaknem pillanatszerűek a nemreaktív találkozások. Hosszabb élettartamoknál (több, mint 0.3 ps) a reaktív görbék lecsengése lassabb, mint a nemreaktívaké. Ez ismét ellentmondásban van a statisztikus elmélet alapján várttal: az exoterm reaktív csatorna energetikailag könnyebben elérhető, ezért gyorsabbnak kellene lennie. Ha a potenciálfelületen kívül az impulzusmomentum-megmaradást is figyelembe vennénk, konzervatív becslés alapján akkor sem várható, hogy az esetlegesen fellépő centrifugális gát kompenzálja az óriási energiakülönbséget (73 kJ/mol) a két csatorna között.

Az élettartam-eloszlások mindkét reakció esetén megerősítik azt a megállapítást, hogy a HO<sub>2</sub> komplex viselkedése nemstatisztikus még kis ütközési energiák esetén is, annak ellenére, hogy az élettartamok exponenciális lecsengését tapasztaljuk hosszabb időt megélő (nagyobb, mint 0.5 ps) komplexeknél.

## 4.5. A HO<sub>2</sub> komplex belső dinamikája

Az előző fejezetekben már számos bizonyítéka előkerült annak, hogy a rendszernek „memóriája” van: a komplex sorsát befolyásolja az, hogy hogyan keletkezett. Nem statisztikus a HO<sub>2</sub> részecske viselkedése, hanem a komplex belső dinamikája az, ami döntően befolyásolja az ütközés kimenetelét mindkét potenciálfelület esetén.

A 32. ábrán bemutatott potenciálfelületek szembevethető tulajdonsága a HO<sub>2</sub> rendszer szimmetriája. A két oxigénatomot két ekvivalens potenciálgödör (két gyűrű az oxigén-oxigén tengely körül) veszi körül, amelyek a HO<sub>2</sub> izomerjei. Ezeket egy potenciálgát választja el egymástól, mely jóval a HO<sub>2</sub> disszociációs energia szint alatt helyezkedik el (6. ábra). Amikor az ütközéskor a rendszer bejut valamelyik potenciálgödörbe, akkor a rendelkezésre álló energia mennyisége igen nagy az izomerizációs gáthoz képest. A hidrogénatom átugorhat az egyik oxigénatomról a másikra. Ez a nagy amplitúdójú mozgás (az izomerizáció) mind az alap, mind a gerjesztett állapotú oxigén reakciójában megfigyelhető. A komplex izomerizációjának részletes vizsgálata rámutat arra, hogy ez az a folyamat, melynek fontos szerepe van a reaktív trajektóriáknál észlelt dinamikai jelenségekért, például a termékek vibrációs és nagy rotációs gerjesztettségéért.

A korábbiakban már láttuk, hogy a reakció szükséges feltétele a hidrogénatom befogódása (a reaktív ütközések kivétel nélkül komplexképződésen keresztül játszódnak le). Ezért a mikroszkopikus mechanizmus részletes felderítése érdekében érdemes az alábbi csoportokba osztani az ütközéseket:

- komplexképző trajektóriák (függetlenül attól, hogy reaktív vagy nemreaktív a kimenetelük), ezeket jelöljük C-vel;
- olyan trajektóriák, melyes során izomerizáció történik (függetlenül a trajektória kimenetelétől), ezeket I-vel jelöltem;
- nem izomerizálódott trajektóriák (non-I);
- olyan reaktív trajektóriák, amelyekben az izomerizáció közvetlenül az O-O kötés felszakadása előtt történik (L);

- olyan reaktív trajektóriák, amelyek izomerizálódtak, de az utolsó izomerizáció követően nem történt azonnal reakció (non-L);
- olyan L-típusú ütközések, amelyeknél az utolsó izomerizációkor nyúlási fázisban volt az oxigén-oxigén kötés (S).

A továbbiakban ezeket a jelöléseket kiegészítem aszerint, hogy reaktív (R) illetve nemreaktív (NR) trajektóriákról van-e szó.

Az 4. táblázatban az előbbi felsorolás szerint csoportosítom a trajektóriákat a szingulett és triplett oxigén reakciójára. A táblázatból látszik, hogy a „gödörbeesett” trajektóriák egy jelentős hányadában ( $[I(R)+I(NR)]/[C(R)+C(NR)]$ ) a HO<sub>2</sub> izomerizálódik: ~35% triplett és 19-44% szingulett oxigén esetén. A két reakció viselkedése között itt is tapasztalhatunk különbségeket. Az alapállapotú esetben az ütközési energiától függetlenül a komplexképző trajektóriák ~35%-ában izomerizáció történik. Ezzel szemben az elektrongerjesztett felületen az ütközési energia növelésével egyre nagyobb az izomerizáció valószínűsége: míg közel a küszöbenergiához (33.8 kJ/mol) csak alig 20% az izomerizálódott hányad, addig 96.5 kJ/mol esetén már közel 45%. Az I(R)/C(R) arány azt mutatja, hogy a reaktív ütközések ~90%-a mindkét potenciálfelületen izomerizációval jár. Számlálva az izomerizációk számát, illetve animálva az ilyen ütközéseket, megállapítható, hogy a hidrogénatom általában nemcsak egy alkalommal cserél gazdát, hanem ezt akár 8-10-szer is megteszi egy közepes élettartamú trajektória esetén.

**4. táblázat** Rezgési és forgási alapállapotú  $O_2(^3\Sigma_g^-)$ , valamint  $O_2(^1\Delta_g)$  hidrogénnel történő reaktív és nemreaktív ütközéseinek a komplexképző és izomerizációban résztvevő hányada különböző ütközési energiáknál

$O_2(^3\Sigma_g^-)$ $\nu = 0, j = 1$	$E_{\text{coll}} / \text{kJ/mol}$			
	<b>57.9</b>	<b>62.7</b>	<b>77.2</b>	<b>96.5</b>
C(R) / [C(R)+C(NR)]	0.01	0.01	0.02	0.03
[I(R) + I(NR)] / [C(R)+C(NR)]	0.37	0.36	0.35	0.36
I(NR) / C(NR)	0.36	0.35	0.34	0.35
I(R) / C(R)	0.90	0.88	0.85	0.81
I(R) / [I(R)+I(NR)]	0.02	0.02	0.05	0.07
L(R) / I(R)	0.21	0.25	0.33	0.48
S(R) / L(R)	0.93	0.93	0.95	0.95

---

$O_2(^1\Delta_g)$ $\nu = 0, j = 0$	$E_{\text{coll}} / \text{kJ/mol}$			
	<b>33.8</b>	<b>48.2</b>	<b>67.5</b>	<b>96.5</b>
C(R) / [C(R)+C(NR)]	0.20	0.20	0.20	0.18
[I(R) + I(NR)] / [C(R)+C(NR)]	0.19	0.24	0.36	0.44
I(NR) / C(NR)	0.01	0.08	0.22	0.33
I(R) / C(R)	0.87	0.91	0.93	0.91
I(R) / [I(R)+I(NR)]	0.96	0.74	0.52	0.38
L(R) / I(R)	0.61	0.65	0.71	0.79
S(R) / L(R)	0.89	0.85	0.85	0.88

Nagy különbség van a két reakció között abban, hogy milyen arányban lesznek az izomerizálódott trajektóriák reaktívak ( $I(R)/(I(R)+I(NR))$ ). A triplett oxigén reakciójában az izomerizációt elszenvedők közül csak 2% lesz reaktív kis  $E_{\text{coll}}$ -nál, de ez az arány nagyobb energiák esetén is csak 7%. Szingulett oxigénnél az izomerizáció sokkal jelentősebbnek tűnik, ugyanis kis ütközési energiánál (33.8 kJ/mol) az izomerizációt elszenvedő trajektóriáknak 96%-a reaktív. Ez az arány nagyobb ütközési energiák esetén jelentősen csökken: 96.5 kJ/mol ütközési energiánál már csak 40%. Ezt összevetve a  $[I(R)+I(NR)]/[C(R)+C(NR)]$  arányokkal, elmondható, hogy az izomerizáció egyre gyakoribb az ütközési energia növelésével, de látszólag egyre kevésbé segíti a reakció lejátszódását.

A két reakció különböző viselkedése a potenciálfelületek eltérő topológiájának tulajdonítható. A triplett oxigénnél nem akadályozza gát a komplexképződést és a potenciálgödör nagyon mély, a reakció endoterm. Az endotermicitás miatt a komplexképző ütközéseknek csak nagyon kis hányada ( $C(R)/[C(R)+C(NR)]=1-3\%$ ) vezet reakcióra. Még a legkisebb ütközési energiáknál is (sőt a reakció küszöbenergiájánál kisebb energiákon is) gyakori jelenség az izomerizáció ( $[I(R)+I(NR)]/[C(R)+C(NR)] \sim 35\%$ ). Mivel a termékoldalra való kijutás sokkal több energiát igényel, mint a reaktánsoldalra történő, így az izomerizálódó trajektóriáknak még viszonylag nagy ütközési energiák esetén is csak kis hányada reaktív ( $I(R)/[I(R)+I(NR)]=2-7\%$ ).

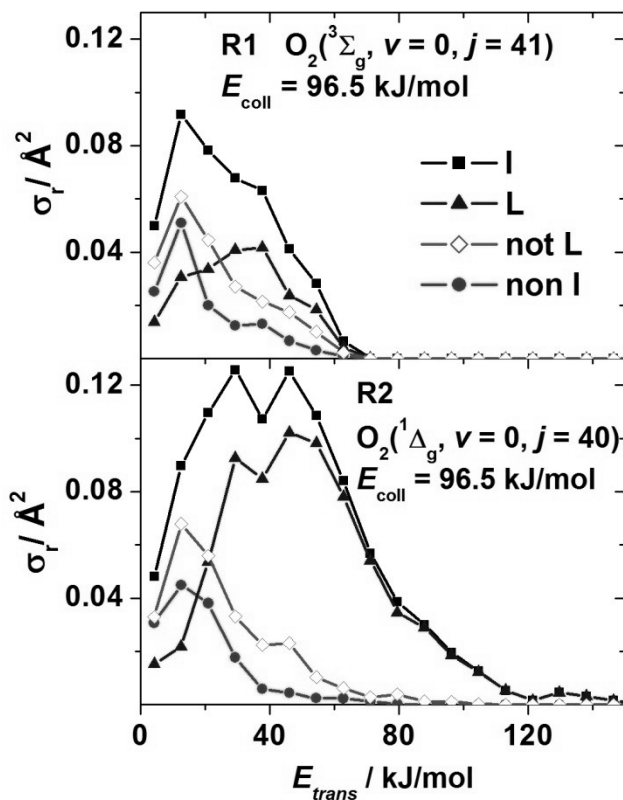
A szingulett potenciálfelületen egy bemenő gát akadályozza a komplex képződést, viszont a reakció exoterm. A komplexképző trajektóriáknak körülbelül csak az egyötöde válik reaktívvá ( $C(R)/[C(R)+C(NR)]=20\%$ ) függetlenül az ütközési energiától. Ha növeljük az ütközési energiát, átlagosan több trajektória fog izomerizálódni ( $[I(R)+I(NR)]/[C(R)+C(NR)]=19\% \rightarrow 44\%$ ), mert nagyobb a rendszer rendelkezésére álló energia mennyisége. Eközben azonban a rendszer nagy energiataralmának köszönhetően rövidebb az ütközések élettartama, így az egyedi trajektóriák átlagosan kevesebbszer izomerizálódnak. Ennek a következményeként látjuk, hogy az ütközési energiával az  $I(R)/[I(R)+I(NR)]$  arány csökken. A két hatás következtében az izomerizálódás hatására bekövetkező reaktív bomlás ( $I(R)/[C(R)+C(NR)]$ ) aránya közel konstans marad az ütközési energia növelésekor. Ennek ellenére azt tapasztaljuk, hogy a reaktivitás növekszik az ütközési energiával.

Ennek magyarázata az, hogy a gödörbejutás valószínűsége egyre nagyobb az ütközési energia növelésével, ahogy korábban már láttuk a komplexképzés gerjesztési függvényén (15. ábra). Ebből következőleg egyre több komplex képződik, amelyek konstans valószínűséggel választják a reaktív csatornát.

További érdekességet találhatunk, ha részletesen szemügyre veszünk néhány animált trajektóriát. Gyakran láthatunk olyan eseteket, amikor közvetlenül az után szakad fel az O-O kötés, hogy a H-atom átlép egyik O atomról a másikra (L trajektóriák). Megszámolva az ilyen események számát, megállapítható, hogy a tripllett oxigénhez tartozó potenciálfelületen az izomerizálódott reaktív trajektóriák  $L(R)/I(R)=20-50\%$ -a tartozik ebbe a csoportba. Az elektrongerjesztett felületen ez az arány sokkal nagyobb (60-80%). Az előzőekben láttuk, hogy az izomerizáció közel szükséges, de nem elegendő feltétele az O-O kötés felszakadásának. Vajon miben különbözhetnek ezek az izomerizációk a többitől? Az ilyen izomerizációk nagy többségénél  $S(R)/L(R)=85-95\%$ , lásd 4. táblázat) az O-O rezgés nyúlási fázisban volt az izomerizációs gáton való áthaladáskor mindkét potenciálfelületen. Az O-O kötés megnyúlásakor a potenciálgödör sekélyebb lesz, és az O-O tengellyel közel párhuzamosan haladó hidrogénatom tulajdonképpen magával rántja az amúgy is távolodó oxigénatomot. Tehát ha az O-O rezgés nyújtó fázisában történik az izomerizáció, és még reakcióhoz is vezet, akkor a hidrogénnek és a távozó oxigénnek az együttes impulzusa számottevően nagy lehet. Azt várhatjuk, hogy ebben az esetben az OH gyököknek nagy translációs energiával kell képződniük. Arra is számíthatunk, hogy az izomerizáció (legfőképp, ha közvetlenül az O-O kötés felszakadása előtt történik) rotációsan gerjesztett OH molekulák képződését idézi elő, mivel az izomerizáció tulajdonképpen egy gátolt rotáció az O-O tengely középpontja körül, melynek impulzusmomentuma az OH gyök forgási gerjesztettségében jelenhet meg.

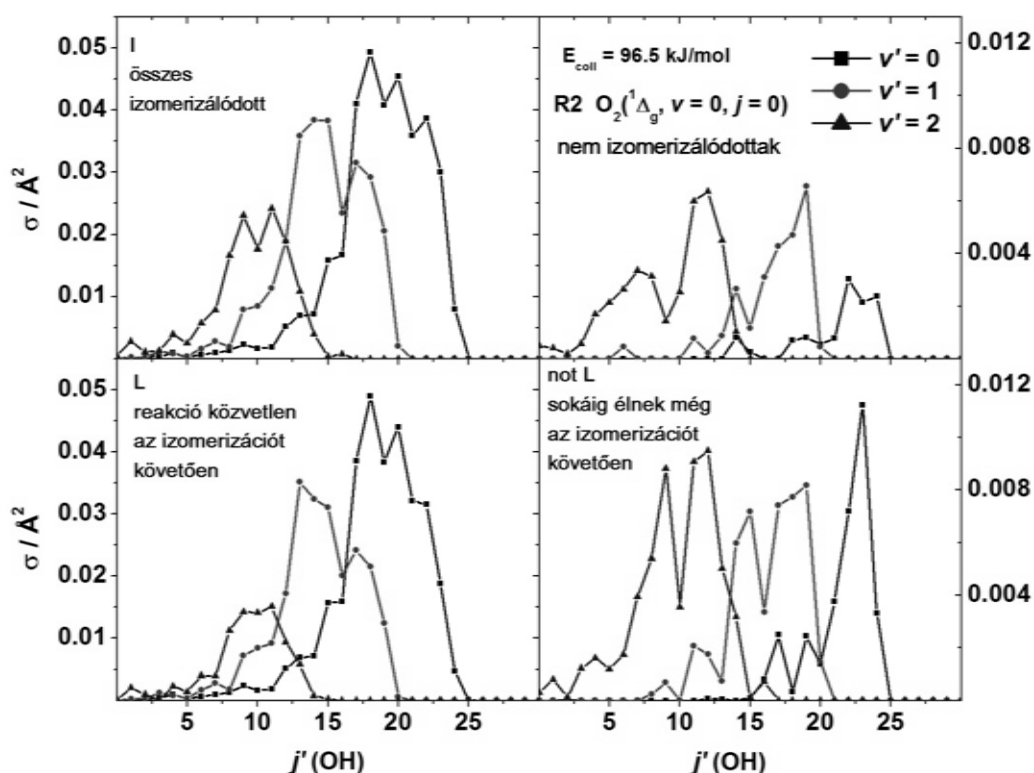
Tehát az izomerizáció jelensége a reaktivitáson túl a termékek kvantumállapot eloszlását is nagymértékben meghatározhatja. A fentebb vázolt sejtések igazolására a reaktív trajektóriák izomerizáció szerint felbontott translációs (27. ábra) és ro-vibrációs (28. ábra) eloszlásait is ábrázoltam. A translációs eloszlásokat tekintve, szembetűnő a különbség a közvetlenül a kötésfelszakadás előtti izomerizáció (L) és a nem-izomerizálódottak, illetve non-L csoportba

sorolhatók között. L-típusú ütközésekben átlagosan nagyobb sebességgel távozik az OH gyök, mint a másik két esetben. Ez a megfigyelés mindkét potenciálfelület esetén érvényes.



**27. ábra** A  $j=41/40$  kvantumállapotú  $O_2(^3\Sigma_g^-)$  valamint  $O_2(^1\Delta_g)$  hidrogénnel történő reakciójában képződő OH gyökök relatív transzlációs energia eloszlása szétbontva az izomerizáció jelensége szerint

Az 28. ábrán a szingulett oxigén reaktív ütközéseiben születő OH-gyökök vibrációs állapota szerint felbontott rotációs kvantumállapot eloszlásait mutatom. Ismét azt láthatjuk, hogy az L-típusú trajektóriák viselkedése teljesen elüt a többitől, és mivel ezekből van a legtöbb, ezek fogják meghatározni a bruttó eloszlást is.



**28. ábra** A forgási és rezgési alapállapotú  $O_2(^1\Delta_g)$  hidrogénnel történő reakciójában képződő OH gyökök vibráció szerint felbontott rotációs kvantumállapot eloszlása az izomerizáció jelensége szerint szétbontva

A közvetlen kötésfelhasadás előtt izomerizálódtak (L) esetén nagyon nagy perdülettel születnek az OH-gyökök, ahogyan azt korábban feltételeztük. A non-L típusúak is rotációsan erősen gerjesztettek lesznek, köszönhetően az izomerizáció meglétének, de vibrációsan gerjesztett termékek hányada is jelentős. Ez annak köszönhető, hogy sokkal több időt töltenek a gödörben, mint az L típusúak. Azt pedig már korábban láttuk, hogy csupán a potenciálgödör megléte is elegendő, ahhoz hogy az oxigén-oxigén rezgés (a reaktív szabadsági fok) gerjesztődése megtörténjen, csak elég időt kell eltölteni benne. A nem-izomerizáló trajektóriák eloszlása fordított az izomerizálódtakhoz képest: a termékek rotációsan „hidegebbek” és vibrációsan „forróbbak” lesznek. Az előbbi okfejtés alapján ez nem csoda, hiszen ha nincs izomerizáció, akkor az ezzel járó impulzusmomentum effektus sem jelentkezik.

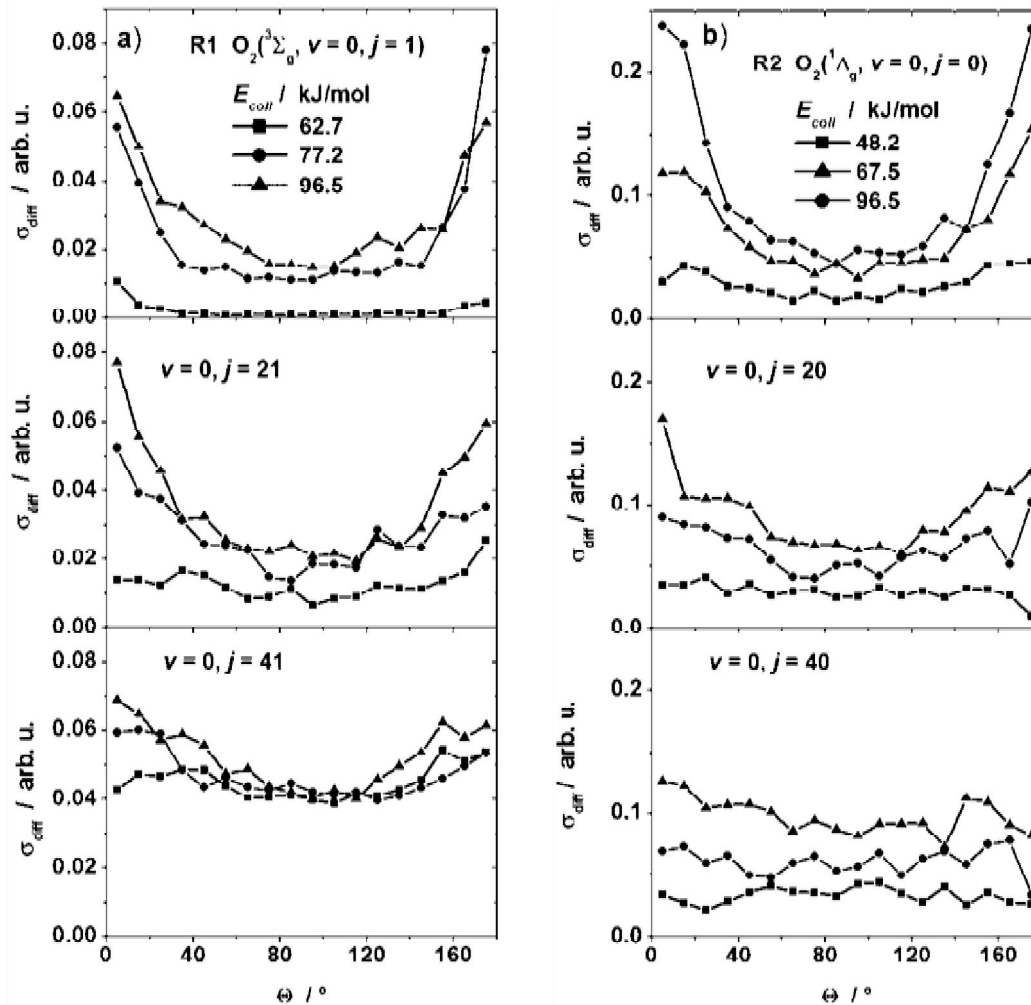
Tehát összességében az izomerizáció nagyon fontos a dinamikai paraméterek meghatározásakor, és az is lényeges, hogy hogyan történik: a reakció szempontjából akkor hatékony, ha a hidrogénatom az izomerizációs gátról az O-O kötés nyújtó fázisában gurul le. Ekkor nagy impulzus és impulzusmomentum halmozódik fel az OH fragmensben, következésképp relatíve gyorsan távozik az OH gyök és gyorsan is fog forogni.

## 4.6 A $H + O_2$ ütközések sztereodinamikája

Az eddig bemutatott információk alapján már sok részletet megismerhettünk a reakció dinamikájáról. Ennél is mélyebb betekintést nyerhetünk a reakció részleteibe, ha az opacitásfüggvényeken, élettartamokon és energiatranszfer jellegén túlmenően a szórási folyamat térbeli anizotrópiáját (sztereodinamikáját) is megvizsgáljuk. Jelen reakció esetén a mély potenciálgödör statisztikus viselkedést indukálhatna, ezért nem várnánk semmiféle irányfüggést, hiszen ha a rendszer elég időt tölt a komplexben, akkor a termékek a tér minden irányába azonos valószínűséggel szóródnak. E várakozás miatt a komplexképző reakciók sztereodinamikáját nem szokták vizsgálni<sup>59</sup>. A korábbi fejezetekben bemutatott eredmények azt mutatják, hogy az ütközésekben képződött  $HO_2$  komplexek viselkedése nemstatisztikus mindkét potenciálfelület esetén. Ezért érdemesnek tartottam, hogy megvizsgáljam a reakciók sztereodinamikáját.

A sztereodinamikában a dinamikai paraméterek irányfüggését a következő vektorok korrelációival jellemezzük<sup>8,9</sup>: i.) a relatív sebesség vektor ( $\mathbf{k}$ ), ii.) a diatom impulzusmomentuma ( $\mathbf{j}$ ) és iii.) a pályamomentum vektor ( $\mathbf{l}$ ) a reakció előtt ( $\mathbf{k}, \mathbf{j}, \mathbf{l}$ ) és a reakció után ( $\mathbf{k}', \mathbf{j}', \mathbf{l}'$ ). Legegyszerűbb esetben csak a két-vektor korrelációkat alkalmazzák a fellépő jelenségek anizotrópiájának a jellemzésére. A legelterjedtebb vektorkorreláció a  $\mathbf{k}-\mathbf{k}'$  korreláció, mely a termékek szög szerinti eloszlását adja meg az eredeti ütközési irányhoz képest. A tripllett és szingulett oxigén reakciójára az 29. ábra mutatja a termékek szög szerinti eloszlását tömegközépponti koordinátarendszerben. Ekkor az előreszórásnak a  $180^\circ$  felel meg, míg a visszaszóródásnak (hátraszórásnak) a  $0^\circ$ . A 29. ábrán különböző ütközési energiák és az oxigén különböző forgási állapota esetén is feltüntettem a szög szerinti

eloszlásokat.



**29. ábra** Különböző rotációs kvantumállapotú  $\text{O}_2(^3\Sigma_g^-)$  (a) panel) valamint  $\text{O}_2(^1\Delta_g)$  (b) panel) hidrogénnel történő reakciójában képződő OH gyökök szórási szög szerinti eloszlása (differenciális szórási hatáskeresztmetszete)

Először vizsgáljuk meg a forgási alapállapotú oxigén reakcióját! Kis ütközési energiák esetén szimmetrikus előre-hátra szórást tapasztalunk mindkét felület esetén. Ez nem meglepő, hiszen ez a jele a reakció statisztikus viselkedésének. Ahogy azt már sokszor előkerült a korábbi fejezetekben, ha a rendszer sok időt tölt el a potenciálgödörben, akkor elfelejti a múltját, minden térirány azonos valószínűséggel lesz elérhető, azaz szimmetrikus előre-hátra szórást kell tapasztalunk egy tömegközépponti koordináta-rendszerben. Nagyon alacsony ütközési energiáknál az élettartam-eloszlás is megerősíti ezt a statisztikus viselkedést. Nagyobb ütközési

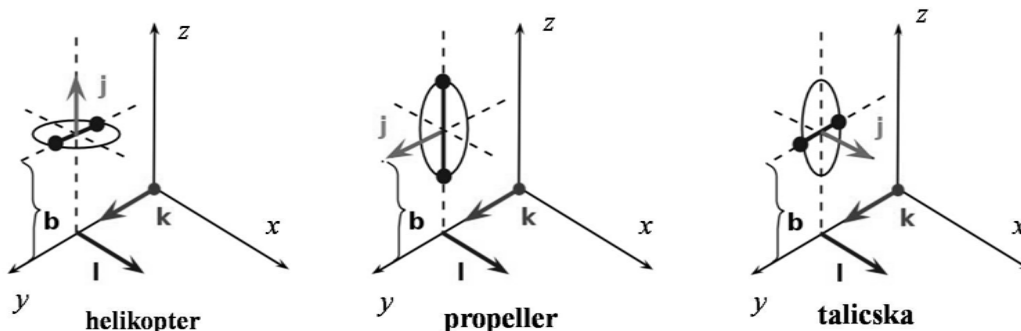
energiák esetén is többnyire az előre-hátra szórás dominál, azonban itt már megjelenik egy aszimmetria az előre és hátra irány között. Ez már a dinamikai effektusok jele. Érdekes, hogy az előre-hátra szimmetria nagyobb ütközési energiák esetén is részlegesen megmarad, annak ellenére, hogy itt már semmiképpen sem beszélhetünk statisztikus komplexről. Ezt az élettartam eloszlások is teljes mértékben alátámasztják. Akkor mégis mitől lehet ez a szimmetria? Lendvay és munkatársai megmutatták<sup>56</sup> a triplett oxigén reakciója esetén, hogy ez annak a következménye, hogy az O<sub>2</sub> molekula véletlenszerűen orientálódhat az ütközés során. Ekkor a termékek eloszlása még nagy ütközési energiáknál is izotróp, amikor pedig nagyon kevés időt töltenek el az ütköző partnerek. A trajektóriák animálása alapján megállapítottam, hogy a jelenség oka ugyanez a szingulett oxigén reakciójában.

A dinamika dominanciája sokkal jobban megmutatkozik, ha az oxigén forgásának a hatását vizsgáljuk a szög szerinti eloszlásokra. A hatás mindkét potenciálfelület esetén azonos: ahogy egyre jobban pörög az oxigénmolekula, a szög szerinti eloszlás egyre anizotrópabb lesz: egyre jelentősebb az oldaraszórás (90° környékén). Ez abban mutatkozik meg, hogy az eloszlásgörbe kilapul. Fontos, hogy ugyanezt a jelenséget figyelhetjük meg a komplexképző nemreaktív trajektóriák esetén is. Ebből arra következtettem, hogy a jelenségnek a komplexképződéssel kell kapcsolatban állnia.

Az oldaraszórás okának a feltárása végett három speciális vektorkorrelációs esetre osztottam fel az ütközéseket. E három szélső esetnek tekinthető orientációt a 30. ábra segítségével szemléltetem. A háromfajta orientációt a **k**, **j**, és **l** vektorok kezdeti beállásai szerint terveztem meg, aszerint, hogy az oxigén molekula forgása hogyan történhet a **k** és **l** vektorhoz képest.

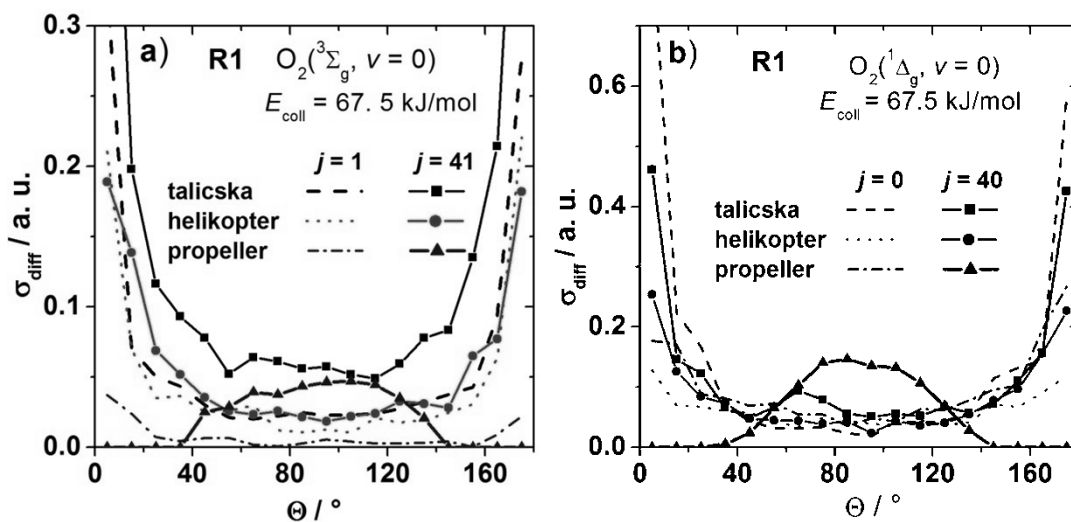
1. **helikopter:** ebben az esetben az oxigén impulzusmomentuma (**j**) merőleges a másik két vektorra, tehát a forgás síkja párhuzamos a **k** és **l** vektor által kifeszített síkkal
2. **propeller:** az oxigén impulzusmomentuma párhuzamos a relatív sebesség vektorral, de merőleges a pályamomentum vektorra. Ekkor az oxigén pörgésének a síkja merőleges a **k** vektorra.
3. **talicska:** az oxigén impulzusmomentuma merőleges a

sebességvektorral, de párhuzamos a pályamomentum vektorral.



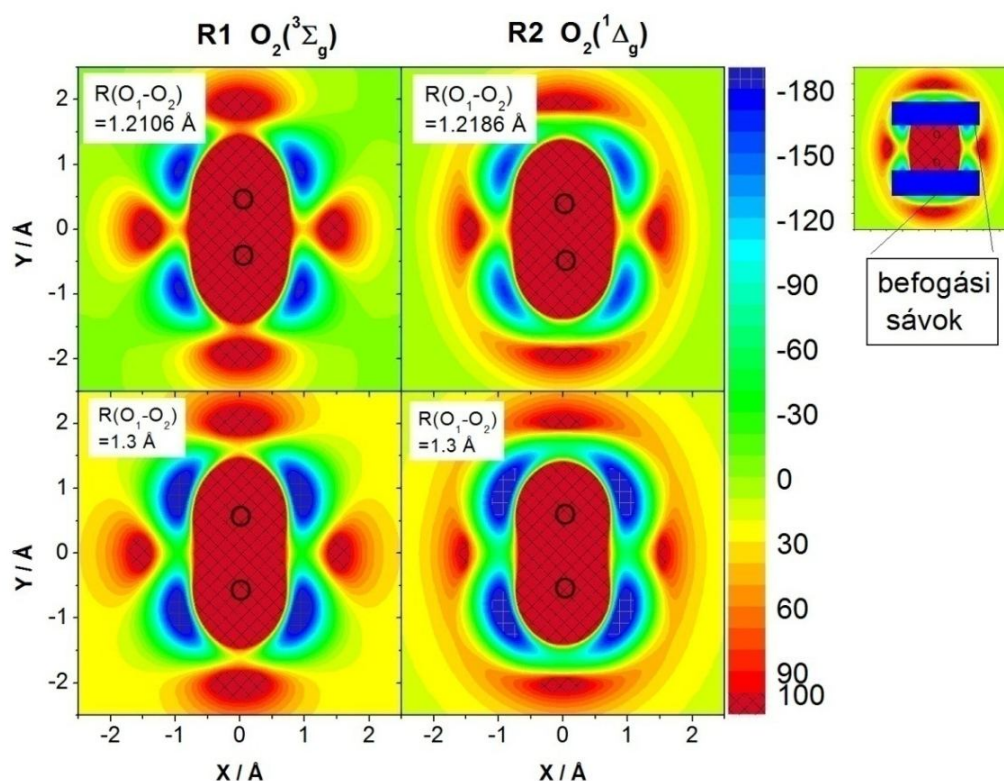
**30. ábra** A három lehetséges sztereodinamikai beállítás (helikopter, propeller, talicska) grafikus értelmezése a reakciót jellemző három vektor ( $\mathbf{k}$ ,  $\mathbf{l}$ ,  $\mathbf{j}$ ) és impaktparaméter ( $b$ ) segítségével. A Descartes-féle koordinátarendszer origójában a H-atom helyezkedik el, az  $\text{O}_2$  molekulát pedig az  $y$ -tengelyen eltolva pöttyökkel jelöltem.

Mindhárom elrendezés esetén különböző ütközési energiáknál és forgási kvantumszámok esetén kétszáz ezer trajektóriát futtattam és elemeztem. Az orientációkat megadó paramétereken kívül minden mászt véletlenszerűen mintáztam: ütközési paraméter, az O-O rezgés fázisa, az oxigén molekula impulzusmomentumának előjele és a forgásának a fázisa.



**31. ábra** Különböző forgási gerjesztettségű és különböző sztereodinamikai beállítású (helikopter, propeller, talicska)  $\text{O}_2(^3\Sigma_g^-)$  (a) panel) valamint  $\text{O}_2(^1\Delta_g)$  (b) panel) hidrogénnel történő reakciójában képződő OH gyökök szögszerinti eloszlása

E három elrendeződésre az 31. ábra mutatja be a szögyszerinti eloszlásokat. Abban az esetben, ha a reakció előtt az oxigén molekula alig forog, akkor semmi különbség nem jelentkezik a szórás irányában a három orientációnál. Ugyanolyan alakú eloszlást kapunk, mint az eredeti, fel nem bontott esetben. Az anizotrópia akkor kezd el megmutatkozni, amikor egyre nagyobb impulzusmomentumot adunk az O<sub>2</sub>-nek. Ez megfelel a várakozásnak, hiszen csak a forgásilag gerjesztett esetben láttuk az oldalra szórás jelenségét. A három beállítás közül a helikopter és a talicska elrendeződés továbbra is a szokásos előre-hátra szimmetrikus szórást mutatja. A propeller beállítás esetén ettől teljesen eltérő szórási képet kapunk. Egyedül ebben az esetben jelentkezik a jelentős oldalra szórás mindkét potenciálfelület esetében. Az eloszlás, habár diffúz 90° körül egyáltalán nem mutat előre vagy hátraszórást, szigorúan csak oldalra szóródás történik a forgó propeller beállású trajektóriákban. Ez azt jelenti, hogy a megszorításmentes esetben is a propeller-szerű beállású ütközésekből származik az oldalra szórás. Továbbá valószínűsíthetően ez az orientáció járul legnagyobb mértékben hozzá a forgó O<sub>2</sub> molekula esetén a reaktivitáshoz, ugyanis legnagyobb mértékben az oldalraszóró ütközések aránya változik meg a forgási gerjesztés hatására. A szórás folyamatát végiggondolva, nem meglepő a propeller beállítás esetében tapasztalható eltérés a többitől. E beállásnál az oxigén impulzusmomentuma párhuzamos a támadás irányával. A reakcióban keletkező OH gyök tömege nem sokkal különbözik az őt alkotó oxigénatométól, tehát az O-O kötés felszakadásakor annak az O<sub>2</sub> molekula pörgéséből származó sebességkomponensét viszi magával, ami pedig pontosan 90°-ot zárt be a támadás irányával, azaz oldalra szórást kell, hogy tapasztaljunk.



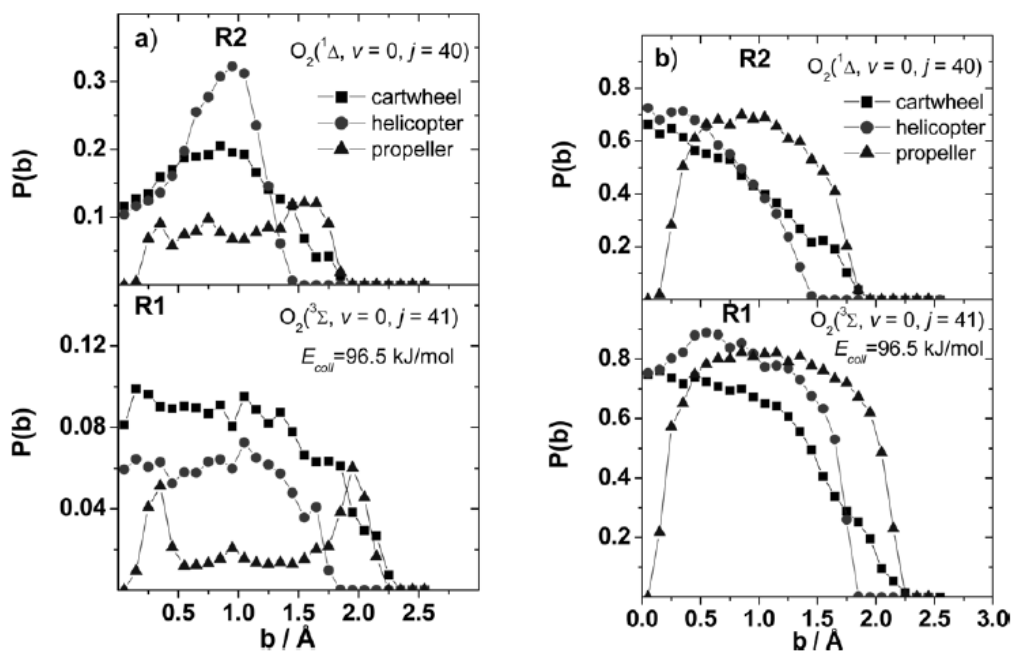
**32. ábra** A  $\text{O}_2(^3\Sigma_g^-)$  (baloldali ábrák) valamint  $\text{O}_2(^1\Delta_g)$  (jobboldali ábrák) és a H-atom közti reakció potenciális energia felületének metszete a H-O-O síkban fix  $\text{O}_2$  kötэшosszknál. A PES-metszet különböző pontjai a H-atom különböző elhelyezkedésének felelnek meg az  $\text{O}_2$  tömegközéppontja körül, ami az origóban helyezkedik el, az O-O tengely pedig az Y-tengellyel párhuzamos. Az energia kJ/mol egységben van megadva. A felső ábrákon az O-O kötэшossz egyensúlyi, míg az alsókon meg van nyúlva O-O kötэшnél. A jobb felső kis ábra a „befogási sávok” elhelyezkedését mutatja.

Mivel mindkét reakcióban ugyanazt a jelenséget tapasztaljuk, így nyilvánvaló, hogy a magyarázat a két reakció a közös tulajdonságaiban keresendő: egyrésztől mindkét esetben egy könnyű atom transzferéről van szó, másrésztől a potenciálfelületeken egy mély potenciálgödör található. Az első közös tulajdonsággal kapcsolatban: ahogy a fenti bekezdésben is említettem már, az oxigénmolekula forgása konvertálódik az OH gyök translációjává. Ebben egyik tényező lehet, hogy a hidrogénatom sokkal kisebb tömegű, mint az oxigén. A lehetséges tömegeffektus felderítésére végeztem olyan trajektóriaszámításokat is, ahol a hidrogén tömegét 16

g/mol-nak állítottam be. Ekkor már nem volt tapasztalható a propeller beállítás esetén az oldalra szórás, ugyanis az oxigénatom és a  $^1\text{H}$  impulzusának az eredője már közel sem párhuzamos az oxigén forgásából adódó sebességével.

A könnyű atom transzfer mellett a két reakció másik közös tulajdonsága, a potenciálfelületen levő mély gödör is fontos lehet a reakció sztereodinamikáját tekintve, ugyanis láttuk, hogy a reakció feltétele a  $\text{HO}_2$  komplex képződése. Az 32. ábrán látható, hogy mindkét PES esetében szimmetrikusan két bejárat veszi körbe az oxigén molekulát (az ábrán ez négy potenciálgödörnek tűnhet, azonban ne feledjük, hogy a potenciálfelület hengerszimmetrikus az O-O tengely körül). A hidrogénnek  $120^\circ$ -nál nagyobb, de  $150^\circ$ -nál kisebb szög tartományban levő sávban kell közeledni az oxigén tömegközéppontjához képest, hogy bejuthasson a gödörbe. A továbbiakban a két oxigénatom körüli sávokra „befogási sávként” fogok hivatkozni.

Akkor várhatunk reakciót, ha a hidrogénatom eltalálja ezeket a sávokat. Azért, hogy megvizsgáljam a befogási sávok elhelyezkedése és a komplexképződés, illetve a reakció közti kapcsolatot, mindhárom sztereodinamikai orientációra mindkét potenciálfelületen kiszámítottam a nemreaktív komplexképződés és a reakció opacitásfüggvényeit is, melyeket a 33. a) és b) ábrákon mutatok be  $j = 40$  illetve 41 forgási gerjesztettségű oxigénre. Ismét a propeller orientáció tér el jelentősen a többi beállástól, és a görbe alakja ugyanolyan mindkét reakcióban. A komplexképződés valószínűsége jól jellemezhető a nemreaktív komplexképző ütközések opacitásfüggvényével, ugyanis a komplexképző trajektóriák nagy hányada nemreaktív (15., 20., 21. ábra és 4. táblázat). Az 33. b) ábra alapján látható, hogy a komplexképződés akkor nagy mindkét reakcióban a helikopter és talicska orientációknál, ha az ütközési paraméter kicsi, és ha növeljük  $b$ -t, akkor a befogódás valószínűsége lecsökken. A propeller beálláshoz tartozó opacitásfüggvények jelentősen különböznek ettől a függvényalaktól:  $b = 0 \text{ \AA}$ -nél a komplexképződés valószínűsége nulla, majd a görbe meredeken emelkedik a görbe a  $b = 0\text{-}0.5 \text{ \AA}$  tartományban, ezután a  $P(b)$  érték kb.  $b = 2 \text{ \AA}$ -ig közel konstans marad, majd hirtelen megint nullává válik.



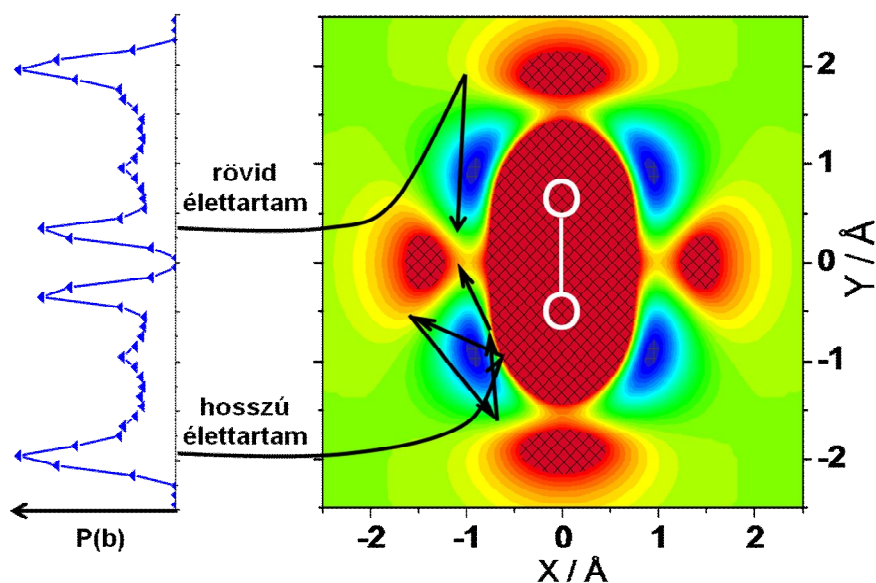
**33. ábra**  $j=40/41$  forgási gerjesztettségű és különböző sztereodinamikai beállású (helikopter, propeller, talicska)  $O_2$  molekulák hidrogénatommal történő ütközéseinek az opacitásfüggvényei. Az a) ábra a reaktív, a b) ábra a komplexképző nemreaktív ütközések opacitásfüggvényeit mutatja. Az ábrák felső panelén az  $O_2(^3\Sigma_g^-)$ , a felsőn pedig az  $O_2(^1\Delta_g)$  molekulára vonatkozó adatok láthatóak.

A három orientációnak a komplexképződésben mutatott különböző viselkedése megérthető a szélső sztereodinamikai eseteket definiáló 30. ábra alapján. A talicska elrendeződésnél, ha az  $O_2$  molekula forog az  $X$ -tengely körül, akkor a H-atom támadása az  $Y$ - $Z$  síkban történik párhuzamosan az  $Y$ -tengellyel. Ekkor  $b < 2$  \AA esetén szinte mindig található olyan beállítás, amikor a H-atom támadási vonala egybeesik a befogási sávval, azaz szabad az út a hidrogénatom befogódása előtt. Hasonló a helyzet a helikopter beállással, ahol az  $O_2$  molekula impulzusmomentuma párhuzamos a  $Z$ -tengellyel. Ezekben az esetekben sokkal valószínűbb, hogy kis ütközési paraméternél essen egybe a befogási sáv és a hidrogén támadásának vonala. Propeller beállásnál a H-atom támadásának vonala merőleges az oxigén forgási síkjára. Az  $O_2$  tömegközéppontja a forgás során egy helyben marad, a befogási sáv soha nem fog átfedésbe kerülni vele a forgás során. Mivel az O-O tengely közepénél a tengelyre merőleges irányba haladva egy meredek taszító potenciállal (34. ábra)

található, amelyről a kis impaktparaméterű ütközésekben a hidrogénatom lepattan, így, ha  $b = 0 \text{ \AA}$ , akkor soha sem történik komplexképződés sem reakció. Ha  $b$  növekszik akkor kb. a  $0.1 \text{ \AA} < b < 2.0\text{-}2.2 \text{ \AA}$  tartományban a hidrogénatom beletalál a befogási sávba, efelett az érték felett már megint megszűnik a propeller beállású ütközések komplexképződésének a lehetősége.

A reaktív ütközések opacitásfüggvényének alakja jelentősen különbözik a komplexképzőekétől. A helikopter és a talicska beállítás ismét hasonlóan viselkedik. Az R1 reakcióban hasonló a függvény alakja a megfelelő komplexképzőkéhez:  $b = 0 \text{ \AA}$ -nél maximummal rendelkezik, majd monoton lecseng nagyobb  $b$ -knél. Az R2 reakcióban a reakcióvalószínűségnek  $b = 1 \text{ \AA}$ -nél maximuma van, és értéke  $b = 1.5 \text{ \AA}$ -ig nagy marad, ennél nagyobb impaktparamétereknél gyorsan elkezd csökkenni. A propeller orientáció ismét jelentősen eltér a másik kettőtől. A reakcióvalószínűség  $b = 0 \text{ \AA}$ -nél zérus, mivel ilyenkor a komplex sem képződhet a taszító potenciállal miatt. A reakció opacitásfüggvénye ennél a beállásnál még jobban eltér a komplexképző ütközésektől, mint a másik két esetben. A  $P(b)$ -görbén mindkét reakcióban két nagyobb és egy kisebb maximumot találunk: az R1 reakciónál rendre  $b = 0.3, 0.9, 2.0 \text{ \AA}$ -nél, míg R2 reakcióra  $b = 0.3, 0.7, 1.75 \text{ \AA}$ -nél. A komplexképző ütközésektől való ilyen mértékű különbség ismét a reakció nemstatisztikus természetét mutatja, ugyanis nem mindegy, hogy hogyan esik bele a rendszer a potenciálgödörbe (a rendszer nem felejt el a korábbi állapotát).

Mivel a reakció kimenetelét erősen a dinamikai effektusok befolyásolják, ezért hogy ennek az eredetét, az opacitásfüggvények alakját jobban megértsem, tovább elemeztem a reaktív ütközéseket ezen három egyedi orientációra. A helikopter beállításnál a reakcióvalószínűség  $b = 1 \text{ \AA}$ -nél található maximuma megmagyarázható, ha ismét az 34. ábrát hívjuk segítségül. Ilyen  $b$  érték körüli tartományból indított H-atomok mindig oldalról (az oxigén forgásának síkjával párhuzamosan) találják el a befogási sávot. Ekkor, ha képződik a komplex, azaz a hidrogén kialakítja a kötését az egyik oxigénnel, akkor az  $O_2$  forgása következtében a hidrogén átkerülhet az egyik oxigénatomról a másikra, azaz a komplex izomerizálódhat.



**34. ábra** Sematikus ábrázolása hidrogén és oxigénmolekula ütközések mechanizmusának a megváltozása az ütközési paraméter függvényében. A bal panelen a 33. a) ábra alsó panelén már korábban bemutatott propeller beálláshoz tartozó reakciót jellemző opacitásfüggvény szerepel, a jobb panelen pedig a 32. ábra bal felső ábráján már bemutatott PES metszet.

Az izomerizációról pedig már beláttuk, hogy kedvező a reakció szempontjából. Talicska elrendeződés esetén a magyarázat hasonló. A propeller beállásnál tapasztalt opacitásfüggvény alakjának dinamikai magyarázata sokkal érdekesebb. Ha a hidrogénatom kicsi ( $b = 0.3 \text{ \AA}$ ) vagy nagy ( $b = 2.0 \text{ \AA}$ ) ütközési paraméterrel érkezik a propellerként forgó oxigénatom felé, akkor taszító potenciálfalakkal találkozik (30. ábra, ahol az  $O_2$  az  $X$ -tengely körül forog). Ennek ellenére éppen ebben a két tartományban kiugróan nagy a reakció valószínűsége. A jelenség megértéséhez számos ilyen trajektóriát animáltam és a trajektória kötegeket az ütközési paraméter-tartományok szerint statisztikailag elemeztem. E vizsgálatokból kiderült, hogy az ezeknél a  $b$  értékeknél a H-atom pályája elhajlik az eredeti irányhoz képest, és ahogy a 34. ábrán látható, a potenciálfalak a potenciálgödörbe terelik a rendszert. A komplex képződése azonban nem elég ehhez a kitüntetett reakcióvalószínűséghez, hiszen akkor  $0.3 \text{ \AA} < b < 2.0 \text{ \AA}$  között is megnövekedett reaktivitás kellene tapasztalni, ahol a komplexképző propeller ütközések opacitásfüggvényének

maximuma van e tartományban.

Az animációkat részletesebben megfigyelve kiderült, hogy azért hatékonyak a  $b = 0.3 \text{ \AA}$  és  $b = 2.0 \text{ \AA}$  -nél támadó ütközések, mert csak ebből a tartományból terelődik be a rendszer a komplexbe úgy, hogy a hidrogénatom nagy valószínűséggel át tudjon jutni az izomerizációs gáton (lásd az 5. táblázatban az  $[I(R)+I(NR)]/[C(R)+C(NR)]$  arányt). Az izomerizáció következtében pedig nagyobb a reakció esélye.  $b = 0.3 \text{ \AA}$  esetén az  $O_2$  tömegközéppontja körüli potenciálfal a hidrogénatomot a külső potenciálfal irányába tereli a 34. ábrán látható módon, amiről visszaverődve az az izomerizációs gát irányába repül tovább. Az ilyen ütközések szinte mind pillanatszerűek. A nagy impaktparaméternél lévő  $b = 2.0 \text{ \AA}$  csúcs esetén a külső potenciálfal a hidrogént az O-O tengely közepénél levő potenciálfalra tereli. Erre felfutva visszaverődik, de általában nem pontosan az izomerizációs gát irányába. A  $HO_2$  rendszer többször oszcillál a gödör különböző részein lévő potenciálfal között, mígnem a megfelelő fázisban eléri az izomerizációs gátat és lejátszódik a reakció. Ennek a „bolyongó” mechanizmusnak köszönhetően hosszabb az ilyen típusú trajektóriák élettartama, mint az előzőekben tárgyalt esetben. Amennyiben a  $0.3 \text{ \AA} < b < 2.0 \text{ \AA}$  közti tartományból származó trajektóriák lépnek a gödörbe, akkor azok pályája nem, vagy csak kevésbé kanyarodik el, mert a gödörbejutásnak alig van akadálya. Ilyenkor azonban a H-atom sebessége közel merőleges az O-O tengelyre, a gödör belső potenciálfaláról verődik vissza, így könnyen tud távozni a gödörből, majdnem ugyanazon az úton, amin keresztül bejött. Amennyiben mégis bent reked a gödörben, az impulzus kedvezőtlen iránya miatt kevés esélye van az izomerizációra, ugyanis az impulzusának alig van a gát irányába mutató (az O-O tengellyel párhuzamos) komponense. A különböző tartományokból érkező propeller ütközések izomerizációs arányait az 5. táblázatban mutatom be. Az izomerizációs hányadok (5. táblázat) jó összhangban vannak a trajektóriák animációja alapján levont következtetésekkel: az opacitásfüggvények maximumához tartozó trajektóriák sokkal nagyobb arányban izomerizálódnak mind a komplexképző, mind a reaktív ütközésekben.

**5. táblázat** Propeller sztereodinamikai beállítású, forgásilag gerjesztett ( $j=41/40$ )  $O_2(^3\Sigma_g^-)$  valamint  $O_2(^1\Delta_g)$  hidrogénnel való ütközésekben izomerizációs folyamatok arányai ütközési paraméter tartományok szerint felbontva.  $E_{\text{coll}}=96.5$  kJ/mol mindkét esetben.

$O_2(^3\Sigma_g^-)$ $v = 0, j = 41$	$b < 0.4 \text{ \AA}$	$0.5 \text{ \AA} < b < 1.3 \text{ \AA}$	$1.4 \text{ \AA} < b$
$[I(R)+I(NR)] / [C(R)+C(NR)]$	40.5	21.5	48.7
$I(R) / C(R)$	83.4	43.5	91.7

$O_2(^1\Delta_g)$ $v = 0, j = 40$	$b < 0.5 \text{ \AA}$	$0.6 \text{ \AA} < b < 1.6 \text{ \AA}$	$1.6 \text{ \AA} < b$
$[I(R)+I(NR)] / [C(R)+C(NR)]$	62.1	11.4	40.6
$I(R) / C(R)$	95.2	41.8	85.3

## 5. Összefoglalás

A dolgozatban a hidrogénatom és dioxidmolekula molekularis ütközéseit vizsgáltam az alap és az első gerjesztett állapothoz tartozó potenciálfelületen. A molekularis ütközések szimulációjához a kváziklasszikus trajektória módszert alkalmaztam, melynek segítségével meghatározható a reakció termikus sebességi együtthatója. Ezenfelül az ütközések dinamikáját, az elemi reakció mikroszkopikus mechanizmusát is jellemeztem a kvantumállapot-felbontott szórás hatáskeresztmetszeteket kiszámításával. Tudományos eredményeimet az alábbi tézispontokban foglalom össze:

- Meghatároztam a  $\text{H} + \text{O}_2(^1\Delta_g) \rightarrow \text{OH} + \text{O}$  reakció termikus sebességi együtthatóját a 200-3000 K hőmérséklet-tartományban és megbecsültem a kioltási folyamat sebességi együtthatóját is. A QCT számításokból származó sebességi együtthatókat kvantummechanikai korrekcióval is kiegészítettem, mellyel figyelembe tudtam venni a termikus sebességi együttható számításakor az összes kvantummechanikai effektust (nemcsak az alagútjárulékot). Az így kapott sebességi együtthatók hőmérsékletfüggését a kiterjesztett Arrhenius-formulával illesztettem, melynek alakja a 200-3000 K tartományban érvényes paraméterértékekkel:  $k(T) = 5.81 \times 10^{-16} T^{1.45} \exp(-2270/T)$ . A kísérleti adatokkal összehasonlítva látható, hogy az alagútkorrekcióval kiegészített QCT módszerrel számított sebességi együtthatók jó egyezést mutatnak azon mérések eredményeivel, amelyek csupán a kémiai reakció sebességét tartalmazzák (Hack és Kurzke<sup>83</sup>). Az elméleti úton kapott sebességi együtthatók a Cupitt<sup>81</sup> és munkatársai, valamint a Basevich és Vedeenev<sup>82</sup> által mért, majd Popov<sup>64</sup> által újrainlesztett adatokhoz képest egy nagyságrenddel kisebbek a közös hőmérséklettartományban. Ezek a mérések valószínűleg nem voltak alkalmasak a kémiai reakció, és a szingulett állapotú  $\text{O}_2$  fizikai kioltásának elkülönítésére, és az ott kapott sebességi együttható e két folyamat sebességi együtthatójának összege. E feltételezés alapján a kioltási folyamat sebességi

együtthatóját a Popov-féle és az általam számított sebességi együtthatók különbségeként becsültem. A kioltás sebessége az alacsonyabb hőmérsékleten (300 K) tízszer, láng hőmérsékleten (1000 K) háromszor nagyobb, mint a kémiai reakcióé. A kapott eredményeim alapján a  $H + O_2(^1\Delta_g)$  reakciónak a lángszimulációkban eddig használt sebességi együtthatója (a Popov-féle illesztés) egy nagyságrenddel nagyobb lehet a valódinál, emiatt a modellek jelentősen túlbecslik a szingulett oxigén égésgyorsító hatását.

- A QCT számítások segítségével sikerült betekintést nyernem mindkét elemi folyamat atomi szintű mechanizmusába, megérteni a potenciálfelület topológiájának és a különböző szabadsági fokok gerjesztésének (transzláció, rezgés és forgás) a szerepét. Megállapítottam, hogy a reakcióhatáskeresztmetszet mindkét reakcióban monoton nő a transzlációs energia növelésével. A számítások azt mutatják, hogy az oxigénmolekula rezgésének hatása kevésbé befolyásolja a reaktivitást, azonban a forgási gerjesztés hatása jelentős és eltérő a két reakcióban. A triplett oxigén reakciójában a forgási gerjesztés csökkenti a reakció küszöbenergiáját és növeli a szórási hatáskeresztmetszet értékét. A szingulett oxigén reakciójában viszont mindkét effektus sokkal kisebb mértékű, mint a triplett  $O_2$  esetében. Mindkét reakcióra áll, hogy a termék OH gyökök forgása erősen, rezgése mérsékelten gerjesztett lesz, és a termékek átlagos relatív transzlációs energiája is nagy lesz. A reakciók atomi szintű mechanizmusát illetően sikerült rámutatni arra, hogy minden reaktív ütközésben képződik a  $HO_2$  komplex. Az elemi reakció formálisan két részlépésre bontható: i.)  $HO_2$  komplex képződése, ii.) a komplex disszociációja. A disszociációhoz szükségesnél több energiát tartalmazó  $HO_2$  komplex termékké alakulását a belső dinamikája, mégpedig az izomerizációs folyamat – a H-atom átlépése egyik O-atomról a másikra – segíti elő. Megállapítottam, hogy a reaktív ütközések nagy hányadában (~90%) lejátszódik az izomerizáció. Ez utóbbi különösen akkor hatékony, ha az O-O kötés nyúlási fázisában történik. Az izomerizációs folyamat dinamikája okozza a termék OH-gyökök nagy forgási gerjesztettségét.

- A reakciók dinamikájának részletesebb megértése végett a szórási folyamat térbeli anizotrópiáját (sztereodinamikáját) is vizsgáltam. A mély potenciálgödör, amely mindkét reakció potenciálfelületén megtalálható, elvben lehetővé tenné, hogy a HO<sub>2</sub> komplex statisztikusan viselkedjen, azaz „elfelejtse”, hogyan képződött. Ezesetben a termékek a tér minden irányába azonos valószínűséggel szóródnának. Egyik reakcióban sem tapasztaltam ennek jelét (tömegközépponti rendszerben szimmetrikus előre-hátra szórást). Ha a reaktáns O<sub>2</sub> molekula forgása gerjesztett, jelentős mértékű oldalraszórás tapasztalható, amely egyre jelentősebbé vált a forgási gerjesztés növelésével. Megmutattam, hogy jelentős oldalraszórás olyan ütközésekben jelentkezik, ahol a támadó H-atom sebessége merőleges az O<sub>2</sub> forgási síkjára. Ennek alapján megállapítottam, hogy a forgásilag gerjesztett O<sub>2</sub> reakciójában ez a sztereodinamikai beállítás járul hozzá legnagyobb mértékben a reakcióhoz. Nagy reakcióvalószínűség akkor figyelhető meg, ha a H-atom olyan impulzuskomponensre tesz szert, amelynek jelentős az O–O tengellyel párhuzamos komponense. Nagyszámú trajektória időbeli lefutásának elemzése alapján rámutattam arra, hogy a reakcióvalószínűség és a potenciálfelület alakja között nagyon szoros összefüggés van: olyan komplexképző ütközések fognak nagy valószínűséggel reakcióra vezetni, amelyekben a HO<sub>2</sub> komplexnek lehetősége van izomerizációra, azaz, ha a H-atom át tud lépni az egyik O-atom melletti potenciálgödörből a másik mellé. Ez pedig akkor történhet meg, ha a komplexbe jutáskor a H-atomnak van az O-O tengellyel párhuzamos impulzuskomponense.
- Megmutattam, hogy a statisztikus sebességi együttható elméletek (RRKM, TST, PST) alapfeltevései nem teljesülnek ezekben a reakciókban, annak ellenére, hogy a potenciálfelületükön egy mély gödör (HO<sub>2</sub> komplex) található. Az ilyen elméletek egyik alapfeltevése, hogy létezik olyan, a reaktánsokat a termékektől elválasztó felület (az átmeneti állapot), hogy azt a reaktáns irányból átlépő trajektóriák mind reaktívvá válnak. A statisztikus reakciósebességi elméletek másik alapfeltevése az, hogy a reaktánsok, illetve jelen esetben a HO<sub>2</sub> komplex szabadsági fokai közti energiacsere igen hatékony, a reakció időskálájához képest pillanatszerű. Az első feltevés

teljesülésével kapcsolatban megállapítottam, hogy a potenciálgödörbe lépést akadályozó potenciálgátat a szingulett oxigén reakciójában a trajektóriák nagy többsége (~80%) kétszer is átlépi. Ez azt jelenti, hogy nem teljesül az átmeneti állapotra vonatkozó feltevés. A gyors energiacserét illetően a számításaim alapján megállapítható, hogy a hidrogénatom befogódását követően képződő komplex élettartam-eloszlása egyik reakció esetén sem exponenciális, sőt, a komplexek többsége (~80%) szinte azonnal az ütközés után reaktánsokká disszociál, ami azt mutatja, hogy nagyon sokszor nincs idő a molekulán belüli energiacserére azalatt, amíg a partnerek közel vannak egymáshoz. Tehát abból, hogy egy potenciálfelületen mély gödör van, ami lehetővé teszi komplex képződését, nem következik, hogy a rendszer fázistér-pontjai azonos valószínűséggel érhetők el, más szóval a komplex belső fázistere nem ergodikus. A H-atom és szingulett O<sub>2</sub> molekula reakciójában tehát a statisztikus elméletek egyik alapfeltevése sem teljesül, a triplett O<sub>2</sub> reakciójában pedig a fázistér ergodicitására vonatkozó feltétel sérül, így nem számíthatunk arra, hogy az ilyen elméletekkel megbízható sebességi együtthatót lehet származtatni ezekre a reakciókra.

## 6. Summary

In this thesis the results of the study of the molecular collisions of H atom and O<sub>2</sub> molecules are presented. The results presented in my thesis have been obtained in quasiclassical trajectory (QCT) calculations. I performed detailed reaction dynamical calculations on the available PES's of the reactions to get a deep insight into the detailed mechanism of these reactions at the atomic level. I analyzed the connection between the topology of the PESs and the observed dynamical features. The validity of the assumptions of the statistical rate theories has also been tested. Furthermore, the thermal rate constant for the reaction of singlet O<sub>2</sub> was obtained from the QCT calculations. The results of my thesis are summarized in the following points:

- The thermal rate coefficient for the reaction of  $\text{H} + \text{O}_2(^1\Delta_g) \rightarrow \text{OH} + \text{O}$  was obtained over the range of 200-3000 K; furthermore, the rate coefficient of the electronic quenching of O<sub>2</sub>(<sup>1</sup>Δ<sub>g</sub>) was estimated, too. The rate coefficients obtained from QCT calculations were combined with a quantum mechanical correction, in order to take into account all of the quantum mechanical effects, including tunneling. The thermal rate coefficient calculated from cross sections (taking quantum mechanical corrections into account) agrees well with the measured data of Hack and Kurzke (that contain only the rate of the chemical reaction) and can be described by the extended Arrhenius form  $k(T) = 5.81 \times 10^{-16} T^{1.45} \exp(-2270/T) \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$  over the temperature range of 200–3000 K. Taking into account the fact that the experiments of Cupitt et al. and Basevich and Vedeneev determined the rate of both the reactive and nonreactive quenching of O<sub>2</sub>(<sup>1</sup>Δ<sub>g</sub>) and obtained almost an order of magnitude larger rate coefficients, one can estimate that the nonreactive quenching is between 10 times (at 300 K) and about 3 times (at 1000 K) faster than reaction. It should be noted that in combustion modeling, the rate coefficient derived by Popov from the Cupitt et al. and Basevich-Vedeneev data is in general use. The current calculations show that these rate coefficients are too large by about an order of magnitude, in

agreement with the work of Hack and Kurzke. This means that the simulations applying the rate coefficients including both reaction and electronic quenching in lieu of reaction R2 may overestimate the effect of singlet molecular oxygen on the rate of combustion.

- With the analysis of the results of the dynamical calculations I got a deeper insight into the mechanism of the R1 and R2 reactions at the atomic level. The results allow us to understand the role of topology of the PES and how the translation, vibration and rotation influences the reactivity and dynamics of R1 and R2: In both reactions i) the reactive cross sections are monotonic functions of the collision energy, ii) the reactivity is only slightly affected by the excitation of O-O vibration, but iii) the rotational excitation has a remarkable effect on reactivity, but it is different in R1 and R2. In the reaction of triplet O<sub>2</sub> the rotational excitation significantly enhances the reactivity: it increases the cross sections at all collisions energies and reduces the threshold of the reaction significantly. In the case of singlet O<sub>2</sub> both effects can be observed but their magnitude is moderate. The OH molecules formed in both reactions are rotationally hot and vibrationally mildly excited and the average products translational energies are high.
- To get the deepest insight into the dynamics of the H + O<sub>2</sub>(<sup>3</sup>Σ<sub>g</sub><sup>-</sup>, <sup>1</sup>Δ<sub>g</sub>) collisions I investigated the stereodynamics of the reactions. The HO<sub>2</sub> complex may be expected to behave statistically because of the presence of the deep potential well on the PES's of both reactions. In this case an isotropic scattering of products should be detected. This phenomenon has not been observed in either case. An additional observation is that if the O<sub>2</sub> molecules rotate, then the products angular distribution has a strong sideways component. The more the rotation of O<sub>2</sub> is excited the stronger sideways scattering appears. I have demonstrated that sideways scattering can appear when the velocity of the attacking H-atom has a dominant component perpendicular to the plane of the rotating O<sub>2</sub>. In addition, such a stereodynamical configuration of atoms has the greatest contribution to the reaction of rotationally hot O<sub>2</sub> molecules. The origin of the effect and its dynamical details were studied in trajectory calculations at fixed impact parameters and fixed orientations of the O<sub>2</sub>

molecular and the initial angular momenta. A strong correlation was found between the shape of the PES and reaction probability by the analysis of a large batch of individual trajectories: the reaction probability is high when trajectories hit the inner side of the repulsive potential walls surrounding the entrance to the HO<sub>2</sub> well (Fig 34). In this case, the trajectories are driven into the potential well by the repulsive walls, and the H-atom gains momentum parallel to the O-O axis during the capture (Fig. 34). This facilitates the crossing of the isomerization barrier. As shown before, the isomerization is favorable for the reaction, so this kind of collisions will lead to reaction with a large probability.

- I studied whether the conditions of applicability of statistical rate theories are fulfilled in reactions R1 and R2 for which formation of a long-lived complex is possible because of the presence of the deep potential well on their PESs. The two main assumptions of statistical rate theories are: i) the existence of a dividing surface (transition state, “the point of no return”) in configuration space that separates the reactants and products regions from each other, ii) the energy exchange between the degrees of freedom is a very efficient and so prompt process which means that the lifetime distribution of the complex is exponential. The first assumption is not fulfilled in the majority of collisions of singlet O<sub>2</sub> and H-atoms, the system, after entering the potential well, crosses the potential barrier twice (80%), once on the way in, once on the way back to reactants. The second assumption is not fulfilled in either reaction R1 or R2: the lifetime distributions of the complexes are not exponential. A large fraction of collisions (~80 % on both PES) are impulsive, there is no time to exchange energy between the degrees of freedom. Thus, the existence of the deep potential well is not enough guarantee that the HO<sub>2</sub> complexes formed in H+O<sub>2</sub> collisions behave statistically. Based on my results, the applicability of statistical rate theories is questionable for reactions similar to H+O<sub>2</sub>.

# Függelék

## F1. A Born-Oppenheimer közelítés egyenleteinek a levezetése

A molekuláris rendszer energiájának származtatásához írjuk fel a rendszerünk Hamilton-operátorát<sup>16,17,99</sup>! Ezt bontunk szét magokat ( $n$ -index) és elektronokat ( $e$ -index) tartalmazó részre:

$$\hat{H} = \hat{T}_n + \hat{V}_{nn} + \hat{T}_e + \hat{V}_{en} + \hat{V}_{ee} = \hat{H}_n(R) + \hat{H}_e(r, R) \quad (\text{F-1})$$

ahol  $T$ -vel a kinetikus,  $V$ -vel pedig a potenciális energia operátorokat jelöltem, míg  $R$  az összes mag és  $r$  az összes elektron koordinátáit jelöli. Célunk a teljes Hamilton-operátor sajátérték-problémájának a közelítő megoldása:

$$\hat{H}\Phi(r, R) = E\Phi(r, R) \quad (\text{F-2})$$

A megoldáshoz elengedhetetlen segítséget nyújt, ha a mag- és az elektronmozgást szétválasztva kezeljük. Megoldva a csak az elektronokra vonatkozó energiasajátérték problémát egy tetszőleges, de rögzített magkonfigurációra:

$$\hat{H}_e\varphi_\lambda(r, R) = \varepsilon_\lambda\varphi_\lambda(r, R) \quad (\text{F-3})$$

olyan hullámfüggvényeket kapunk, melyekben a magkoordináták paraméterként szerepelnek. Az (F-3) egyenlet megoldásaként kapott elektronállapotok teljes bázist alkotnak, így a molekuláris rendszer  $\Phi(r, R)$  állapotfüggvénye a tetszőleges  $R$  magkonfiguráció esetében sorba fejthető ezen a bázison:

$$\Phi(r, R) = \sum_{\lambda} \xi_{\lambda}(R)\varphi_{\lambda}(r, R) \quad (\text{F-4})$$

Ha a sorfejtést minden  $R$  magkonfigurációra elvégezzük, megkapjuk a magok mozgását leíró  $\xi_{\lambda}(R)$  függvényeket, ezzel együtt a teljes hullámfüggvényt is.  $\xi_{\lambda}(R)$  meghatározásához helyettesítsük be a (F-4)–es kifejezést a (F-2) energia sajátérték egyenletbe:

$$\left[\hat{H}_n(R) + \hat{H}_e(r, R)\right] \sum_{\lambda} \xi_{\lambda}(R)\varphi_{\lambda}(r, R) = E \sum_{\lambda} \xi_{\lambda}(R)\varphi_{\lambda}(r, R) \quad (\text{F-5})$$

Kifejtve a magokat és az elektronokat tartalmazó Hamilton-operátorokat és felhasználva a

$$\nabla^2(\xi\varphi) = \varphi\nabla^2(\xi) + \xi\nabla^2(\varphi) + 2\nabla(\xi)\nabla(\varphi) \quad (\text{F-6})$$

azonosságot, majd megszorozva  $\langle\varphi_\kappa|$ -val a magok állapotfüggvényére a következő kifejezést kapjuk:

$$E\xi_\kappa = \hat{T}_n\xi_\kappa + \varepsilon_\kappa\xi_\kappa + \sum_\lambda B_{\kappa\lambda}\xi_\lambda \quad (\text{F-7})$$

ahol  $B_{\kappa\lambda}$  mátrix a magkoordináták szerinti deriválást tartalmazó operátorrészek mátrixelemeit tartalmazza. Különválasztva  $\kappa = \lambda$  tagot az összegzésben:

$$E\xi_\kappa = \left(\hat{T}_n + \varepsilon_\kappa + B_{\kappa\kappa}\right)\xi_\kappa + \sum_{\lambda \neq \kappa} B_{\kappa\lambda}\xi_\lambda \quad (\text{F-8})$$

Az egyenlet utolsó tagja összezsugorolja a magmozgásból eredően a különböző elektronállapotokat. Ha ezt elhanyagoljuk, akkor az egyenletrendszer már nem lesz csatolt. Ez az úgy nevezett adiabatikus közelítés. Ennek egy speciális esete a Born-Oppenheimer-közelítés, melyben a nemdiagonális elemek mellett  $B_{\kappa\lambda}$  diagonális elemeit is elhanyagoljuk:

$$E\xi_\kappa = \left(\hat{T}_n + \varepsilon_\kappa\right)\xi_\kappa \quad (\text{F-9})$$

Ekkor a (F-9) egyenlet a magmozgásra vonatkozó Schrödinger egyenlet, ahol  $\varepsilon_\kappa(R)$  a magok koordinátájától függő elektronenergia, mely a potenciális energia szerepét játssza.

## F2. A klasszikus mozgásegyenletek integrálása

Tételezzük fel, hogy a rendszerünkre vonatkozó kezdeti feltételeket, hely és impulzus koordinátákat ismerjük. A trajektóriaszámítás feladata a molekuláris rendszer időfejlődésének leírása. Ehhez ki kell választanunk egy megfelelő numerikus eljárást a mozgásegyenletek megoldására. Először is választanunk kell egy koordinátarendszert, melyben felírjuk a mozgásegyenleteket. Belső koordináták használatával kiküszöbölhetjük a redundáns koordinátákat, csökkenthetjük a integrálni kívánt mozgásegyenletek számát. Ez háromatomos rendszerek esetén még könnyen kivitelezhető, azonban nagyobb rendszereknél már gondot jelenthet a megfelelő mozgásegyenletek levezetése. Ezért minden rendszer egyedi problémát jelent, így érdemes a mozgásegyenleteket Descartes-koordinátákban felírni és integrálni, annak ellenére, hogy azok redundánsak. Descartes-koordináták

használatával minden rendszert ugyanazzal az általános metodikával kezelhetünk és univerzális program írható ennek a végrehajtására<sup>94</sup>. A propagáltatást a Newton- vagy Hamilton-féle mozgásegyenletek szerint is végezhetjük. A szerző a Hamiltoni formalizmus mellett foglalt állást, ugyanis az másodrendű Newton-egyenletek helyett két elsőrendű csatolt differenciálegyenlet rendszert kell megoldani, amelyekhez az alkalmazható módszerek száma jóval bővebb. Másrészt a Hamiltoni formalizmus tükrözi a rendszer szimplektikus struktúráját, melynek kihasználásával hatékony integrálási formulák vezethetők le.

Írjuk fel az  $N$  atomot tartalmazó rendszerünk Hamilton-függvényét Descartes koordinátákban:

$$H = \sum_{i=1}^{3N} \frac{p_i^2}{2m_i} + V_{PES}(q_1, \dots, q_{3N}) \quad (\text{F-10})$$

Ennek felhasználásával a  $3N$  darab Hamilton-féle mozgásegyenlet<sup>100</sup>:

$$\frac{dq_i}{dt} = \frac{\partial H}{\partial p_i} \quad \text{és} \quad \frac{dp_i}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial q_i} \quad (\text{F-11})$$

Mivel a potenciális energia felületünk időfüggetlen, érdemes egyszerűbb alakba átírni a mozgásegyenleteket:

$$\frac{dq_i}{dt} = \frac{p_i}{m_i} \quad \text{és} \quad \frac{dp_i}{dt} = -\frac{\partial V}{\partial q_i} \quad (\text{F-12})$$

A trajektóriák számításához szükséges idő tetemes részét az mozgásegyenletek integrálása teszi ki, ugyanis akármelyik propagáltatási módszert is választjuk, az erőkomponenseket minden egyes diszkrét időlépésnél ki kell számítani, egyes módszerek esetén akár többször is<sup>31,32,33,34</sup>. Az esetek többségében nem áll rendelkezésre analitikus gradiens, így numerikus úton kell számolnunk az erőkomponenseket. Ebből következőleg érdemes hatékony, de még kellően pontos numerikus deriváló algoritmust használni.

Az integráló módszereket alapvetően négy típusba sorolhatjuk<sup>32,33,34</sup>: i.) egylépéses, ii.) többlelépéses, iii.) adaptív és iv.) szimplektikus integrátorok<sup>101</sup>. Az egylépéses módszerek esetén minden egyes diszkrét időlépésnél kiszámítjuk az erőkomponenseket, majd a fázistérben léptetjük a részecskéinket az erő irányába egy megfelelően választott  $\tau$  időlépésnek megfelelően. Ekkor az új pontban újra megismételjük a procedúrát. Az integrálás pontossága természetesen egyre javul az

időlépték csökkentésével, cserébe több pontban kell kiszámolni a trajektória görbét. Az egylépéses módszer pontosságát javíthatjuk, hogy nem csupán egy pontból próbáljuk megbecsülni a lépés irányát és nagyságát, hanem több fázistér pontból extrapoláljuk azt, akár csak a többpontos deriváló formulák esetén. Ezek az úgynevezett többlépéses vagy más néven prediktor-korrektor integrátorok. Természetesen sokkal pontosabbak az egylépéses módszereknél, cserébe adott időlépés mellett jóval több a számítási igényük, ugyanis az erőkomponenseket az extrapoláláshoz használt minden pontban ki kell számítani. Viszont nagyobb időlépést használatával érhetünk ugyanakkora vagy nagyobb pontosságot, mint egy egylépéses módszerrel. A trajektóriák propagáltatásának pontosságát és hatékonyságát az adaptív, azaz változó időlépést alkalmazó módszerekkel is lehet fokozni. Az időlépés hossza dinamikusan változtatjuk a propagáltatás során, úgy, hogy a numerikus hiba adott hibahatár alatt maradjon. Ebből következőleg a fázistér egyes részein gyorsabb az integrálás a nagyobb időléptéknek köszönhetően, míg a kritikus részekben kisebb időléptékkel történik az integrálás, így az integrálás pontossága is megnő. Az integrátoroknak ilyen típusa egy és több lépéses módszerekre is létezik. A említett negyedik típusa az integrátorok családjának a szimplektikus propagátorok. Ezeket a fajta módszereket kifejezetten a Hamilton-féle mozgásegyenletekre fejlesztették ki még a 80-as évek közepén. Azóta egyre jobban kezdenek elterjedni, ugyanis ezek egylépéses módszerek. Ennek ellenére nagyon nagy a pontosságuk és robusztusságuk, köszönhetően, hogy kihasználják a Hamiltoni mechanika szimplektikus struktúráját<sup>101</sup>.

### **F3. Monte Carlo integrálás: sokdimenziós integrálok hatékony becslése**

A határozott integrálok numerikus számítására számos jól alkalmazható módszer létezik. Egy dimenzióban rutin feladatnak számít ezek numerikus számítása, azonban több dimenziós esetben a megszokott kvadratúra képletek már nem hatékonyak, sőt belátható időn belül néha megoldhatatlan az integrál rácson való számítása. Erre a problémára kínál egy rettentő elegáns és egyszerű megoldást a Monte-Carlo módszer, mely ugyanolyan egyszerűen használható egy dimenzióban,

mint akár több dimenzió esetén is.<sup>102,103</sup> Sőt, sokdimenziós problémáknál a Monte-Carlo módszer jelenti az egyetlen megoldást.

Lássuk egy egydimenziós példán keresztül, mi is a módszer alapötlete! Legyen az

$[a,b]$  intervallumon meghatározni kívánt integrálunk:

$$I = \int_a^b f(x) dx \quad (\text{F-13})$$

Ha esetleg improprius integrálról van szó, akkor feltételezzük, hogy konvergens. (Ebben az esetben véges integrállá át lehet alakítani változócserevel). Bevezetve egy tetszőleges  $p(x) \neq 0$  függvényt írjuk át egy kicsit más alakra az integrálunkat:

$$I = \int_a^b \frac{f(x)}{p(x)} p(x) dx = \int_a^b \eta(x) p(x) dx \quad (\text{F-14})$$

Ha  $\eta$ -ról feltesszük, hogy egy  $\zeta$  valószínűségi változó eloszlássűrűsége az  $[a,b]$  intervallumon, akkor az integrálunkra úgy tekinthetünk mint  $\eta(\zeta)$  várható értékére:

$$I = M[\eta] = \int_a^b \eta(\xi) p(\xi) d\xi \quad (\text{F-15})$$

ahol a valószínűségi változó:

$$\eta = \frac{f(\zeta)}{p(\zeta)} \quad (\text{F-16})$$

A centrális határeloszlás-tételt alkalmazva<sup>102,103</sup> a várható érték (jelen esetben a határozott integrálunk) kellően nagy mintaszám ( $N$ ) esetén jó közelítéssel  $\eta(\zeta)$  átlagaként számítható:

$$I = M[\eta] \approx \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \frac{f(\xi_i)}{p(\xi_i)} \quad (\text{F-17})$$

Ez az Monte-Carlo integrálközelítés képlete. Ennek közvetlen beprogramozásával számítható az integrál. A centrális határeloszlás-tétel alapján elég nagy mintaszám esetén  $\eta_i$  valószínűségi változók várható értéke közelítőleg normális eloszlású. Ezzel a becslés hibája nem lépi túl a

$$3 \sqrt{\left( \frac{D[\eta]}{N} \right)} \quad (\text{F-18})$$

értéket, ahol  $D[\eta]$  az  $\eta$  változó varianciája. Ez tulajdonképpen a jól ismert 3-sigma szabály), melyből az látszik, hogy a közelítés pontosság a mintaszámmal gyökösen változik:

$$P\left\{\left|\frac{1}{N}\sum_{i=1}^N\eta_i - M[\eta]\right| < 3\sqrt{\left(\frac{D[\eta]}{N}\right)}\right\} \approx 0,997 \quad (\text{F-19})$$

### F3.1. Fontosság szerinti mintavételezés (importance sampling)

Az előbb semmit sem tételeztünk fel az eloszlássűrűség,  $p(x)$  alakjáról. Valójában akármilyen típusú eloszlást használhatunk, ugyanis kellően nagy mintaszám esetén minden esetben az integrálnak egy kielégítő közelítését kapjuk. Azonban a gyakorlatban nem mindegy, hogy hány próbálkozás, hány véletlen szám szükséges a kellő pontosság eléréséhez. Tehát a módszer varianciája  $D[\eta]$  és ezzel együtt a módszer hibabecslése (a közelítés pontossága) erősen függ az alkalmazni kívánt  $p(x)$  eloszlássűrűségtől.

Meg lehet mutatni, hogy  $D[\eta]$  variancia abban az esetben minimális, ha az eloszlássűrűség a kiintegrálni kívánt függvény abszolút értékével arányos:

$$p(x) = \beta |f(x)| \quad (\text{F-20})$$

ahol az arányossági tényező:

$$\beta = \frac{1}{\int_a^b |f(x)| dx} \quad (\text{F-21})$$

A megfelelő  $p(x)$  megtalálása szinte lehetetlen, ugyanis  $\beta$  számítása legalább annyira, vagy általában nehezebb mint az eredeti integrál meghatározása. Ezért a gyakorlatban olyan  $p(x)$ -et próbálunk keresni, ami legalább arányos  $|f(x)|$ -el. Azonban még ez sem teljesíthető sokszor, ugyanis ha  $p(x)$  alakja túl bonyolult, akkor a neki megfelelő eloszlású  $\zeta$  véletlen számok generálása igen csak problémássá válhat. Ezért legtöbbször kompromisszumot kell kötnünk: olyan  $p(x)$  eloszlássűrűséget próbálunk keresni, amely közelítőleg arányos  $|f(x)|$ -el, de még kellően egyszerű alakú. Az így választott  $p(x)$ -el történő Monte-Carlo közelítést hívjuk importance sampling-nek.

### F3.2. Többdimenziós integrálok számítása

Több dimenziós integrálok becslése hasonlóan végezhető el akár csak az egy dimenziós esetben. Ekkor egy sokváltozós sűrűségfüggvény szerint kell mintáznunk a fázisteret, azonban itt kihasználhatjuk azt a tényt, hogy az integrál becslése kellően nagy mintaszám esetén független a sűrűségfüggvény alakjától. Így élünk azzal a közelítéssel, hogy a változótér/fázistér egyes koordinátái függetlenek egymástól, azaz a sűrűségfüggvény felírható egydimenziós sűrűségek szorzataként! Ebben az esetben elegendő független, egydimenziós eloszlások alapján mintázni a fázisteret, így az Monte Carlo becslés hasonlóan egyszerű lesz akár csak az egydimenziós esetben:

$$I = M[\eta] \approx \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \frac{f(\xi_i^1, \xi_i^2, \dots, \xi_i^m)}{p(\xi_i^1, \xi_i^2, \dots, \xi_i^m)} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \frac{f(\xi_i^1, \xi_i^2, \dots, \xi_i^m)}{p_1(\xi_i^1) p_2(\xi_i^2) \dots p_m(\xi_i^m)} \quad (\text{F-22})$$

Természetesen a fázistérváltozók korrelációkat tartalmazhatnak, amelyek figyelembevételével megfelelő importance sampling formulákat vezethetnénk be, azonban ezeket a korrelációkat általában nem ismerjük, továbbá a többváltozós, korrelációkat tartalmazó sűrűségfüggvény véletlen mintázása nem könnyű feladat.

### F4. Szemiklasszikus kvantálás

A szemiklasszikus kvantáláskor a klasszikus periodikus pályák és a kvantummechanikai energiaállapotok között egy-egyértelmű megfeleltetést létesítünk<sup>104,105,106,107</sup>. A szemiklasszikus kvantálás elődjét, a Bohr-Sommerfeld módszert a régi kvantumelméletben ad hoc módon alkalmazták. A Bohr-Sommerfeld kvantálási feltétel szerint azok a trajektóriák felelnek meg egy kvantumállapotnak, melyeknél a klasszikus hatás egész számú többszöröse a Planck-féle hatáskvantumnak ( $\hbar$ ):

$$S = \oint pdq = n\hbar \quad (\text{F-23})$$

Azonban a Bohr-Sommerfeld kvantálási feltétel nem működik jól minden rendszerre, például a harmonikus oszcillátor esetén sem ad számot a zérusponti energia

meglétéről. A szemiklasszikus kvantálás egzaktabb elméletét, a WKB kvantálást (Wentzel (1926), Kramers (1926), Brillouin (1926)) a Schrödinger-egyenlet felfedezése után dolgozták ki. A Schrödinger-egyenlet rövidhullámhosszú asszimptotikus viselkedésének a vizsgálatával felderítették a klasszikus trajektóriák és a hullámfüggvény közötti kapcsolatot. A WKB kvantáláskor a hullámfüggvényt az alábbi alakban keressük:

$$\Psi = A(q,t)e^{-\frac{i}{\hbar}S(q,t)} \quad (\text{F-24})$$

Itt  $S(q,t)$  nem a klasszikus hatás, tulajdonképpen kvantummechanikai hatásként tekinthetünk rá, mely a hullámfüggvény fázisának szerepét játssza. Ezt a próbafüggvényt az időfüggő Schrödinger-egyenletbe helyettesítve a fázisra és az amplitúdóra egy csatolt egyenletrendszert kapunk:

$$\frac{\partial S}{\partial t} = \frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\nabla^2 A}{A} - \frac{(\nabla S)^2}{2\mu} - V \quad (\text{F-25})$$

$$\frac{\partial A^2}{\partial t} = -\nabla \cdot \left[ A^2 \frac{\nabla S}{\hbar} \right] \quad (\text{F-26})$$

az utóbbinak megoldása stacionárius esetben az alábbi egyszerű alakot ölti:

$$A = \frac{\text{konst}}{\sqrt{\nabla S}} \quad (\text{F-27})$$

A fázisra vonatkozó egyenletből a  $\hbar^2$ -tel arányos tagot elhanyagolhatjuk, ha a fázis gyorsabban változik, mint az amplitúdó. Ez akkor áll fenn, ha a potenciális energia lassan változó függvény, a kinetikus energia pedig mindig pozitív. Ezt a közelítést hívjuk a rövidhullámhosszú közelítésnek. Ekkor a  $\hbar^2$ -tel arányos tag elhagyásával a klasszikus hatásra vonatkozó Hamilton-Jacobi egyenletet kapjuk. Ekkor a fázis szerepét játszó hatás-szerű mennyiséget a klasszikus hatásfüggvénnyel közelíthetjük, ha elhanyagoljuk a fázisra és amplitúdóra kapott egyenletek csatolását. Potenciáltérben történő periodikus mozgás esetén azonban nem teljesül, hogy a kinetikus energia mindig pozitív, ugyanis a fordulópontokban zérussá válik. Ekkor a WKB közelítés nem alkalmazható. A probléma megoldásához a fordulópontokban közelítjük az adott potenciált (általában lineáris függvénnyel) és ezzel megoldjuk a Schrödinger egyenletet, majd ezt a megoldást hozzáillesztjük a fordulópontoktól távol lévő rövidhullámhosszú megoldáshoz (figyelembe véve, hogy a teljes megoldás

folytonos maradjon). Ekkor a kötött, stacionárius állapotokra, melyek  $\kappa$  fordulóponttal rendelkeznek, az alábbi kvantálási feltételt kapjuk a hatásfüggvényre:

$$S = \oint pdq = 2\pi\hbar\left(n + \frac{\kappa}{4}\right) \quad (\text{F-28})$$

Szembetűnő a különbség a Bohr-Sommerfeld kvantáláshoz képest: a fordulópontokban a hullámfüggvény  $\pi/2$  fázisugrást szenved el, ez pedig a kvantálási feltételben is megjelenik. A zérus ponti energia megjelenése a hullámfüggvény fordulópontokban való viselkedésével magyarázható, tisztán kvantummechanikai jelenség. A képletben megjelenő  $n$  kvantumszám a klasszikus periodikus pályához rendelhető kvantumszám,  $\kappa$  pedig az úgynevezett Maslov-index (a klasszikus fordulópontok száma), melynek értéke a harmonikus, vagy Morse-oszcillátor esetén  $\kappa = 2$ .

## F5. Kéttomos molekulák szemiklasszikus forgási és rezgési állapotának preparálása

A kéttomos molekula szabadsági fokait, a rezgést és a forgást első közelítésben függetlenül kezelhetjük. A forgási szabadsági fokot merev rotátorként kezelve a rendszer impulzuszómomentumának várható értéke:

$$J = \hbar\sqrt{j(j+1)} \quad (\text{F-29})$$

ahol  $j$  a forgási kvantumszám.

Nem túl nagy rezgési gerjesztettség esetén a potenciális energiát harmonikusan közelíthetjük, azaz egy harmonikus oszcillátorként közelíthetjük a kéttomos molekula rezgését, melynek a klasszikus mozgásegyenlete:

$$r(t) = A\cos(\omega t + \varphi) \quad (\text{F-30})$$

ahol,  $r$ -rel a molekula kötészósszát jelöltem,  $A$ -val a rezgés amplitúdóját,  $\delta$ -vel pedig a rezgés fázisát. A szemiklasszikus kvantáláshoz szükségünk van az  $\omega$  körfrekvenciájú oszcillátor energiájának kifejezésére, mely a kvantummechanika szerint:

$$E_{vib} = \hbar\omega\left(n + \frac{1}{2}\right) \quad (\text{F-31})$$

ahol a képletben  $n$ -nel jelöltem a rezgési kvantumszámot. Ennek a segítségével megadható a rezgés amplitúdója, mint a rezgési kvantumszám függvénye. Ehhez használjuk fel, hogy a fordulópontokban, azaz ahol maximális a kitérés, az oszcillátor összes energiája potenciális energiaként van jelen:

$$\hbar\omega\left(n + \frac{1}{2}\right) = \frac{1}{2}\mu\omega^2 A^2 \quad (\text{F-32})$$

ahol  $\mu$ -vel az oszcillátor redukált tömegét jelöltem. Ebből már kifejezhetjük az amplitúdót, mint a rezgési kvantumszám függvényét:

$$A = \sqrt{\frac{2\hbar}{\mu\omega}\left(n + \frac{1}{2}\right)}$$

Tehát a kötэшossz és a hozzá tartozó impulzus szemiklasszikus alakja:

$$r = \sqrt{\frac{2\hbar}{\mu\omega}\left(n + \frac{1}{2}\right)}\cos(\omega t + \delta) \quad (\text{F-33})$$

$$p_r = -\sqrt{2\hbar\mu\omega\left(n + \frac{1}{2}\right)}\sin(\omega t + \delta) \quad (\text{F-34})$$

Néha azonban szükséges a magasabban gerjesztett rezgési állapotok tanulmányozása is, ekkor figyelembe kell vennünk a potenciálfelület anharmonicitását. Az anharmonikus jelleg közelítésére a Morse-potenciál az egyik legjobban bevált modell, emellett további erénye, hogy fizikai értelemmel bíró parametrizálást tartalmaz. Forgásilag gerjesztett molekulák esetén a rezgés és a forgás csatolásáról sem szabad megfeledkezni. Így a fent bemutatott harmonikus oszcillátor - merev rotátor modellnél sokkal valóságosabb leírását adja a rendszernek a forgó Morse-oszcillátorként való kezelése, melynek Hamilton-függvénye a következő:

$$H = \frac{p_r^2}{2\mu} + \frac{L^2}{2\mu r^2} + D\left(1 - e^{-\alpha(r-r_e)}\right)^2 \quad (\text{F-35})$$

A képletben  $p_r$ -rel a radiális impulzusát jelöltem a kétatomos forgó-rezgő molekulának,  $\mu$ -vel a redukált tömegét,  $r$  a két atom közti távolság,  $L$  az impulzusmomentum,  $D$  a disszociációs energiája,  $r_e$  az egyensúlyi kötéstávolsága,  $\alpha$  pedig a Morse-potenciál merevségére jellemző paraméter. Habár a független Morse-oszcillátor az egzaktul megoldható kvantummechanikai problémák közé tartozik, a

forgó Morse-oszcillátor problémája klasszikusan sem integrálható rendszer, így a kvantummechanikai kezelés sem vezet egzakt analitikus megoldásra. Ezért közelítéssel kell élnünk, ha az energia kvantummechanikai várható értékére analitikus függvényt keresünk. Porter, Raff és Miller a forgó Morse-oszcillátor problémáját perturbációs számítás segítségével oldotta meg, majd WKB-kvantálást (lásd F4. fejezet) alkalmazva megadták az energia várható értékét<sup>108</sup>. Porter, Raff és Miller munkáját követve vezessünk be egy új változót (Morse-változó):

$$\xi = e^{-\alpha(r-r_e)} \quad (\text{F-36})$$

A rezgés és forgás csatolását okozó tagot az egyensúlyi kötéstávolság  $r = r_e$  körül sorba fejthetjük:

$$\frac{1}{r^2} = \frac{1}{r_e^2} + \frac{1}{\alpha r_e^3}(\xi - 1) + \frac{1}{\alpha r_e^3} \left(1 - \frac{3}{\alpha r_e}\right) (\xi - 1)^2 + O(\xi^3) \quad (\text{F-37})$$

a sorfejtésből a kvadratikusnál magasabb rendű tagokat elhagyva a csonkolt Hamilton-függvény:

$$H = \frac{p_r^2}{2\mu} + \frac{L^2}{2\mu r_e^2} + \frac{L^2}{\alpha \mu r_e^5}(\xi - 1) + \left[ D - \frac{L^2}{2\alpha \mu r_e^5} \left(1 - \frac{3}{\alpha r_e}\right) \right] (\xi - 1)^2 \quad (\text{F-38})$$

Az így kapott közelítő rendszer mozgásegyenletei szög-hatás változókra áttérve már integrálhatóak (hosszas levezetést követően). Ezzel analitikus megoldás kapható a kötэшosszra és az impulzusra:

$$r = r_e - \frac{1}{\alpha} \ln \left\{ -2a \left[ b + \sin(\omega t + \delta) \sqrt{b^2 - 4ac} \right]^{\frac{1}{2}} \right\} \quad (\text{F-39})$$

$$p_r = \mu \dot{r} = \pm \sqrt{2\mu} (a + b\xi + c\xi^2) \quad (\text{F-40})$$

ahol a képletekben szereplő konstansok:

$$a = E - D - AL^2$$

$$b = 2D - BL^2$$

$$c = -D + CL^2$$

$$\begin{aligned} A &= \frac{1}{2\mu r_e^2} \left[ 1 - \frac{3}{\alpha r_e} \left( 1 - \frac{3}{\alpha r_e} \right) \right] \\ B &= \frac{1}{\alpha \mu r_e^3} \left( 1 - \frac{3}{2\alpha r_e} \right) \\ C &= \frac{1}{2\alpha \mu r_e^3} \left( 1 - \frac{3}{\alpha r_e} \right) \end{aligned} \quad (\text{F-41})$$

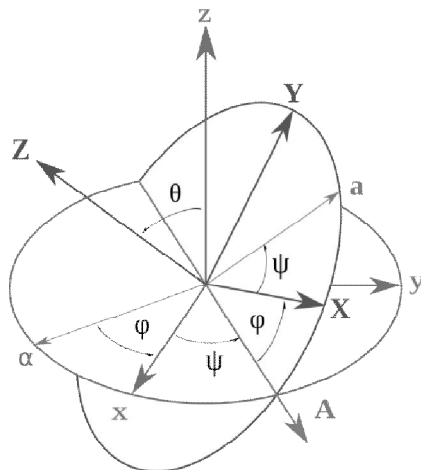
WKB kvantálást (lásd Függelék F4. fejezetében) alkalmazva a klasszikus perturbációszámítás során kapott eredményekre megadhatjuk analitikusan a forgó Morse-oszcillátor energiaszintjeit, mint a rezgési és forgási kvantumszám függvényét:

$$E_{nJ} = \frac{\hbar^2}{2\mu r_e^2} J(J+1) + \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2}\right) - \frac{\hbar^2 \omega^2}{4D} \left(n + \frac{1}{2}\right)^2 - \frac{\hbar^4}{4\mu^2 \alpha^2 r_e^6 D} [J(J+1)]^2 - \frac{3[1 - (\alpha r_e)^{-1}] \hbar\omega}{4\mu \alpha r_e^3 D} \left(n + \frac{1}{2}\right) J(J+1) \quad (\text{F-42})$$

A fenti képletben szereplő tagoknak nagyon szemléletes jelentése van. Az első tag a merev rotátor, a második a harmonikus oszcillátor energiajáruléka. A harmadik tag az anharmonikusságból eredő járuléka, míg a negyedik a rotátor nem merevségéből ered, míg az utolsó tag a forgás és rezgés csatolásából származik. Ennek segítségével a kétatomos molekula kezdeti feltételei, kötéhossza és impulzusa már szemiklasszikusan mintázhatóak, megadhatóak, mint a rezgési és forgási kvantumszámok függvényei. A kezdeti feltételek mintázásánál adott rezgési és forgási kvantumszám mellett a rezgés és forgás fázisát kell véletlenszerűen mintázni.

## F6. A reaktánsok relatív helyzetének mintázása

Ha a molekulák belső állapotát (rezgés, forgás) leíró hely és impulzus koordinátákat definiáltuk, akkor még a molekulák lehetséges orientációjának mintázásáról is gondoskodni kell. Mivel a reaktánsok tetszőlegesen helyezkedhetnek el egymáshoz képest, így a tömegközéppontjuk körüli relatív helyzetüket véletlenszerűen kell mintáznunk, azaz véletlenszerűen kell elforgatnunk őket a térben. Ezt legegyszerűbben egy rotációs mátrix segítségével tudjuk megoldani. A háromdimenziós térben való forgásokat, a forgató mátrixot az Euler-szögeken keresztül definiálhatjuk<sup>100</sup> (F1. ábra). A tér tetszőleges vektorát beszorozva a forgató mátrixszal megkapjuk az Euler-szögeknek megfelelően elforgatott vektort. E szögek bevezetésére többfajta konvenció is létezik<sup>109</sup>. Minden konvenció esetén a tetszőleges térbeli orientáció beállítása három egymás után történő, különböző tengely körüli forgatás eredménye. Jelen dolgozatban az elméleti spektroszkópiában elterjedt  $z$ - $x'$ - $z'$  konvenciót<sup>109</sup> mutatom be.



**F1. ábra** Az Euler-szögek értelmezése térbeli forgatásokban

E szerint a konvenció szerint először a  $z$ -tengely körül forgatjuk el  $\psi$  szöggel a molekulánkat annak tömegközéppontja körül. Második lépésben az elfordult  $x$ -tengely ( $x'$ ) körül forgatjuk el a rendszert  $\theta$  szöggel. Végül pedig az előző lépésben elfordult  $z$ -tengely ( $z'$ ) körül forgatjuk el a molekulánkat  $\varphi$  szöggel. A három tengely körüli forgatás mátrixát összeszorozva megkapjuk a térbeli forgatásokat definiáló mátrixot:

$$\mathbf{R} = (\psi, \theta, \varphi) = \mathbf{R}_z(\psi)\mathbf{R}_{x'}(\theta)\mathbf{R}_{z'}(\varphi) \quad (\text{F-43})$$

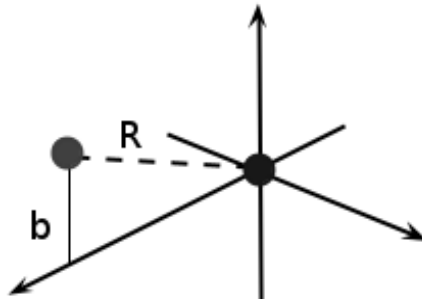
Kiírva az egyes tengelyek körül forgató mátrixok konkrét alakját:

$$\mathbf{R}_z = \begin{bmatrix} \cos \psi & \sin \psi & 0 \\ -\sin \psi & \cos \psi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}, \quad \mathbf{R}_{x'} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos \theta & \sin \theta \\ 0 & -\sin \theta & \cos \theta \end{bmatrix}, \quad \mathbf{R}_{z'} = \begin{bmatrix} \cos \varphi & \sin \varphi & 0 \\ -\sin \varphi & \cos \varphi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (\text{F-44})$$

Az Euler-szögek véletlenszerű mintázásán keresztül a reaktánsok lehetséges orientációját akarjuk egyenletesen mintázni. Fontos, hogy nemcsak a helykoordinátáit kell a reaktánsoknak megszorozni a forgató-mátrixszal, hanem azoknak rezgését és forgását leíró impulzusait is.

Ha a reaktánsok belső állapotát és egymáshoz képesti orientációját definiáltuk, akkor már csak az ütköző partnerek relatív helyzetét és impulzusát kell beállítani. Először a két reaktáns tömegközéppontját kell elhelyezni az általunk

választott koordináta-rendszerben. Ha általános trajektóriakódot akarunk írni, akkor a legcélravezetőbb a Descartes-koordináták alkalmazása. Ekkor a legegyszerűbb, ha az egyik reaktáns tömegközéppontját az origóban helyezzük el (F2. ábra).



**F2. ábra** Az ütközési paraméter ( $b$ ) és a kezdeti tömegközéppontok távolsága ( $R$ ) közti kapcsolat szemléltetése a reaktánsok relatív helyzetének beállításakor

A másik reaktánst egy tetszőlegesen választott tengely mentén eltoljuk az ütközési paraméternek megfelelően, míg egy másik tengely mentén az adott kezdeti szeparációnak megfelelően választjuk meg a koordinátát. Ezzel a tömegközéppontok relatív helyzetét már teljes mértékben definiáltuk, már csak a relatív impulzust kell megadni:

$$E_{\text{coll}} = \frac{p_{\text{rel}}^2}{2\mu} \quad (\text{F-45})$$

Ezzel kijelöltük a rendszerünkben lévő összes energia nagyságát, mivel a rotációs és vibrációs szabadsági fokokat már definiáltuk. (A képletben  $\mu$ -vel a két ütköző partner redukált tömegét jelöltem). A fent vázolt képnek megfelelően a relatív impulzusnak az ütközési paraméternek megfelelő irányba kell mutatnia, azaz ugyanazon tengely mentén kell, hogy elhelyezkedjen, amely mentén a kezdeti szeparációt felmértük, és az origóban lévő tömegközéppont irányába kell, hogy mutasson.

Most már csak az ütközési paraméter mintázásáról kell gondoskodni. Az ütközési paramétert is lehet egyenletesen mintázni, azonban praktikusabb, ha a következőben bemutatottak alapján mintázzuk, ugyanis ekkor a szórási hatáskeresztmetszetet becsülő képlet (F-55) meglehetősen egyszerű alakot fog ölteni. Elképzelve egy céltáblát (a bemenő nyíl keresztmetszetét), növelve az

impaktparaméter nagyságát találunk egy olyan  $b_{\max}$  értéket, hogy  $b > b_{\max}$  esetén már nem tapasztalunk reakciót. Adott  $[b, b+db]$  tartományba eső impaktparaméterrel indítva az ütközést a céltáblán egy  $db$  szélességű körgyűrűt találunk el. Ennek a körgyűrűnek a területe:  $2\pi b db$ . Annak a geometriai valószínűsége, hogy a  $b_{\max}$  sugarú céltáblán beletalálunk a  $[b, b+db]$  tartomány által határolt körgyűrűbe:

$$p(b)db = \frac{2\pi b db}{\pi b_{\max}^2} = \frac{2db}{b_{\max}^2} \quad (\text{F-46})$$

Ha ennek a sűrűségfüggvények megfelelően akarjuk mintázni az impaktparamétert, akkor képezzük a kumulatív valószínűséget:

$$\Gamma(b) = \int p(b)db = \frac{2}{b_{\max}^2} \int b db = \frac{b^2}{b_{\max}^2} \quad (\text{F-47})$$

aminek értékei a  $[0,1]$  intervallumba esnek. A mintázás úgy történik, hogy generálunk egy  $[0,1]$  intervallumba eső  $R$  véletlen számot, mely a  $\Gamma(b)$  értékének felel meg, és a kiválasztandó  $b$  érték az ennek megfelelő argumentum lesz (ezt az eljárást Inverz-függvények módszerének nevezik):

$$b = b_{\max} \sqrt{R} \quad (\text{F-48})$$

## F7. Az ütközések végállapotának analízise

A következőkben a termékek végállapotát jellemző fizikai mennyiségek számítását tekintem át. Alapvetően két csoportba sorolhatjuk ezeket a mennyiségeket: i.) a termékek relatív tulajdonságai, ii.) a termékmolekulák belső szabadsági fokait jellemző mennyiségek. Az első csoportba tartozó legfontosabb mennyiség a relatív kinetikus energia. Ennek a számításához meg kell határoznunk a két fragmens tömegközéppontjának  $\dot{\mathbf{R}}$  relatív sebességét. Ezzel a relatív kinetikus energia:

$$E_{rel} = \frac{1}{2} \mu \dot{\mathbf{R}}^2 \quad (\text{F-49})$$

ahol  $\mu$  a két termékmolekula redukált tömege.  $\dot{\mathbf{R}}$  és az  $\mathbf{R}$  relatív helyvektor ismeretében az ütközés utáni pályamomentum vektort is tudjuk számolni:

$$l = \mu \mathbf{R} \times \dot{\mathbf{R}} \quad (\text{F-50})$$

valamint a kezdeti relatív sebesség vektor ( $\dot{\mathbf{R}}_{\text{mi}}$ ) ismeretében a szórási szöget is:

$$\theta = \arccos \left( \frac{\dot{\mathbf{R}}_{in}^T \dot{\mathbf{R}}}{\|\dot{\mathbf{R}}_{in}\| \|\dot{\mathbf{R}}\|} \right) \quad (\text{F-51})$$

Ahhoz, hogy a termékek belső rotációs és vibrációs energiáját kiszámíthassuk, ismernünk kell a fragmens minden atomjának a  $\mathbf{r}_i$  hely- és  $\dot{\mathbf{r}}_i$  sebességvektorai a molekula tömegközépponti koordinátarendszerében. A fragmens összenergiája a tömegközépponti sebességek és az adott molekulageometriának megfelelő potenciális energia ismeretében:

$$E_{tot} = \frac{1}{2} \sum_i m_i (\dot{x}_i^2 + \dot{y}_i^2 + \dot{z}_i^2) + V(x_1, y_1, z_1, \dots, x_n, y_n, z_n) \quad (\text{F-52})$$

A molekula impulzusmomentumát meg tudjuk adni mint az atomjaihoz rendelhető egyedi impulzusmomentumok ( $\mathbf{J}_i$ ) összegeként:

$$\mathbf{J} = \sum_i \mathbf{J}_i \quad (\text{F-53})$$

ahol az atomokhoz tartozó egyedi impulzusmomentumok számíthatók az  $\mathbf{r}_i$  és  $\dot{\mathbf{r}}_i$  vektorok alapján:

$$\mathbf{J}_i = m_i \mathbf{r}_i \times \dot{\mathbf{r}}_i \quad (\text{F-54})$$

Ezek ismeretében már megadhatjuk egy tetszőleges, többatomos molekula pillanatnyi rotációs energiáját:

$$E_{rot} = \frac{1}{2} \mathbf{J}^T \mathbf{I}^{-1} \mathbf{J} \quad (\text{F-55})$$

ahol  $\mathbf{I}^{-1}$ -gyel a tehetlenségi tenzor inverzét jelöltem. Kéttomos molekula esetén az energiaképlet a megszokott kifejezéssé egyszerűsödik:

$$E_{rot} = \frac{1}{2\mu r^2} \mathbf{J}^T \mathbf{J} \quad (\text{F-56})$$

A vibrációs energia megadható mint az összenergia és a rotációs energia különbsége:

$$E_{vib} = E_{tot} - E_{rot} \quad (\text{F-57})$$

A fent bemutatott mennyiségek mind klasszikusak. A reaktánsokhoz hasonlóan a termékmolekulák kvantumállapotát a szemiklasszikus kvantálás módszerével határozzuk meg. Ennek eredményeként kvantumszámokkal jellemezhetjük az ütközés utáni fragmensek állapotát. Kéttomos molekulák mozgásának legdurvább közelítése, hogy a molekulát merev rotátorként és harmonikus oszcillátorként

kezeljük. A molekula impulzusmomentumának nagysága ( $J$ ) az F-29. képlet invertálása alapján a forgási kvantumszám ( $j_{rot}$ ):

$$j_{rot} = \frac{-1 + \sqrt{1 + \frac{4J}{\hbar}}}{2} \quad (\text{F-58})$$

Ez a képlet gömbi pörgettyű típusú többatomos molekulák esetén is alkalmazható. A kétatomos molekula rezgési kvantumszáma a rezgési energiából számolható az F-21. képlet alapján:

$$n_{vib} = \frac{E_{vib}}{\hbar\omega} - \frac{1}{2} \quad (\text{F-59})$$

A rezgési kvantumszám precízebb meghatározásához a WKB-kvantáláskor a kétatomos molekulát forgó és -anharmonikus oszcillátorként kell kezelni. Ehhez a Függelék F4. fejezetében bemutatott F-28. képletet használjuk fel. A kétatomos molekula tömegközépponti koordináta-rendszerben felírt impulzusa ( $p_r$ ) kifejezhető a rezgő-forgó rendszer teljes energiájának képletéből:

$$E_{tot} = \frac{p_r^2}{2\mu} + \frac{J^2}{2\mu r^2} + V(r) \quad (\text{F-60})$$

amiből

$$p_r = \sqrt{2\mu} \left( E_{tot} - \frac{J^2}{2\mu r^2} - V(r) \right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{F-61})$$

Ezt behelyettesítve a hatásintegrálba (F-20. képlet), majd egy fél rezgési periódusra integrálva kapjuk:

$$S = 2\sqrt{2\mu} \int_{r_{min}}^{r_{max}} \left( E_{tot} - \frac{J^2}{2\mu r^2} - V(r) \right)^{\frac{1}{2}} dr \quad (\text{F-62})$$

Elég fél rezgési periódusra integrálni (azaz  $r_{max}$ -tól  $r_{min}$ -ig), mert a hatásgörbe szimmetrikus a nyújtási és az összehúzózási fázisban. Az integrálás elvégzéséhez már csak a  $r_{max}$  és  $r_{min}$  fordulópontok értékére van szükség. A fordulópontokat az egyedi trajektóriák végén határozzuk meg, melyek ismeretében már numerikusan számíthatjuk minden trajektóriára a hatásintegrált, ezzel a rezgési kvantumszám (az F-28. képlet alapján):

$$n = \frac{\pi}{\hbar} \sqrt{2\mu} \int_{r_{\min}}^{r_{\max}} \left( E_{\text{tot}} - \frac{J^2}{2\mu r} - V(r) \right)^{\frac{1}{2}} dr - \frac{1}{2} \quad (\text{F-63})$$

Fontos megjegyezni, hogy a szemiklasszikus kvantálás eredményeként kapott kvantumszámok értéke nem egész szám. Ennek következtében nem egyértelmű, hogy az ilyen végállapotú trajektóriák milyen statisztikai súllyal járulnak hozzá az adott kvantummechanikai (egész kvantumszámmal jellemezhető) állapotnak megfelelő szórási hatáskeresztmetszethez. Ennek meghatározására többféle modell is született. Általában csak a rezgési kvantumszámok szerinti súlyozást szoktuk figyelembe venni. A nem egész (szemiklasszikus) forgási kvantumszámokat a legközelebbi egész értékre kerekítjük. A forgási kvantumszámoknál ez a módszer még indokolható, ugyanis a molekula forgási energiaállapotai sűrűn helyezkednek el. A vibrációs kvantumszámokkal is hasonlóan járhatunk el: a legközelebbi rezgési kvantumszámhoz kerekítjük azokat és azonos súllyal kezelünk minden trajektóriát. Ezt standard vagy hisztogram módszernek hívjuk (SB-jelölést alkalmazok rá a továbbiakban). A rotációs állapotokkal ellentétben a vibrációs állapotok messze helyezkednek el egymástól, így a kerekítés miatt a molekulát a valóditól lényegesen eltérő energiaszintüként kezeljük. Bonnet és Rayez a szemiklasszikus S-mátrix elmélet alkalmazásával megmutatták<sup>110,111,112</sup>, hogy ha a kvantum interferenciákat elhanyagoljuk, akkor az adott kvantumállapot kialakításához csupán az egész kvantumszámmal jellemezhető trajektóriák adnak járulékot, ha a reakció közben a mozgás statisztikus. Azaz klasszikus állapotok hozzájárulása egy Dirac-deltával írható le az adott kvantumállapot körül. Bonnet és Rayez javaslata szerint a Dirac-deltát egy keskeny Gauss-eloszlással közelíthetjük. Minél közelebb van egy molekula szemiklasszikus rezgési kvantumszáma egy egész számhoz, annál nagyobb súllyal járul a trajektória az e kvantumszámmal jellemzett kvantumállapothoz tartozó reakcióvalószínűséghez. A módszert Gauss-súlyozásnak nevezik, továbbiakban GW jelölést használok rá. A Gauss-súly alkalmazásával lényegében minden trajektória hozzájárul minden kvantumállapothoz, azonban gyakorlatilag olyan keskeny Gauss-eloszlást szoktak alkalmazni, mely csupán a valódi kvantumállapot közvetlen közelében levő trajektóriákhoz rendel számottevő súlyt.

Érdemes megjegyezni, hogy ezen „dobozolási” technikák csupán ad hoc módszerek, érvényességi körük nem definiálható. Az adott rendszertől függ, hogy melyik módszer teljesít jobban. Ennek megfelelően érdemes a saját rendszerünkre validálni az alkalmazandó kvantálási módszert (SB, GW, stb...). Ezt megtehetjük, ha rendelkezünk ugyanazon potenciálfelületen végzett kvantumszórás számításból származó adatokkal.

## **F8. A szórási hatáskeresztmetszet és az opacitásfüggvény Monte Carlo becslése**

Az 2.3.3. fejezetben már láthattuk, hogy a szórási hatáskeresztmetszet és a reakcióvalószínűség kapcsolatát az alábbi képlet adja meg:

$$\sigma(E) = 2\pi \int_0^{b_{\max}} bP(E, b)db \quad (\text{F-64})$$

A képletben szereplő  $P(E, b)$  már ki van átlagolva a többi változó szerint (rezgési, forgási fázisok, Euler-szögek). Azonban figyelembe véve, hogy az impaktparaméter szerinti integrálás is egy átlagolás a fázistér alacsonyabb dimenziós tartományai felett, így a szórási hatáskeresztmetszet számítása csak egy dimenzióval több integrálást jelent, mint az opacitásfüggvényé. Így érdemes egyszerre elvégezni az integrálást az egész fázistér felett. Az ütközési paraméteren kívül az összes többi fázistér-változót egyenletes eloszlás szerint mintázzuk, így a Monte Carlo integrálbecslő formulában egyedül az ütközési paraméter szerinti integrálás jelent kisebb bonyodalmat. A Monte Carlo integrálást bemutató fejezet alapján (Függelék F3. fejezete) használjuk fel, hogy az F6. fejezetben az ütközési paraméter mintázásához bevezetett valószínűségi sűrűségfüggvény a következő (az F-46 képlet alapján):

$$p(b) = \frac{2b}{b_{\max}^2} \quad (\text{F-65})$$

A Függelék F3. Monte Carlo fejezete alapján, felhasználva ezt a sűrűségfüggvényt közelíthetjük várható értéként az integrált:

$$\begin{aligned}
\sigma(E) &= 2\pi \int_0^{b_{\max}} bP(E,b)db = 2\pi \int_0^{b_{\max}} p(b) \frac{bP(E,b)}{p(b)} db = \\
&= \pi b_{\max}^2 \int_0^{b_{\max}} p(b)P(E,b)db \approx \pi b_{\max}^2 \langle P_{\text{react}} \rangle = \pi b_{\max}^2 \frac{N_{\text{react}}}{N_{\text{tot}}}
\end{aligned} \tag{F-66}$$

ahol  $N_{\text{react}}$  a reaktív,  $N_{\text{tot}}$  pedig az összes ütközések száma. Az F6. fejezetben azért választottuk így az F-46-os valószínűségi sűrűségfüggvény alakját, mert ezzel egyszerű lett a szórási hatáskeresztmetszet becslő formulánk.

Az opacitásfüggvényt fix impaktparaméter értékeknél futtatott trajektória sokaságból szokás származtatni, azonban akár vissza is számolhatjuk, ha az ütközési paramétert az F-54 eloszlásból mintáztuk az adott  $b_{\max}$  értéknek megfelelően. Az opacitásfüggvény indirekt számításhoz induljunk ki a szórási hatáskeresztmetszet F-55 képletéből és a Monte Carlo közelítő formulából, majd a reaktív trajektória számot bontsuk fel a különböző impaktparaméterek szerinti járulékok összegére:

$$\sigma(E) = 2\pi \int_0^{b_{\max}} bP(E,b)db \approx \pi b_{\max}^2 \frac{N_{\text{react}}}{N_{\text{tot}}} = \frac{\pi b_{\max}^2}{N_{\text{tot}}} \int_0^{b_{\max}} dN(b) \tag{F-67}$$

a szumma mögött  $dN$  jelenik meg, ugyanis az adott  $b$  és  $b+db$  közé eső trajektóriákra válogatjuk szét a sokaságot. A jobb oldali integrálásnál változócsere-t hajtunk végre, hogy az egyenlőség mindkét oldalán  $b$  szerint integráljunk:

$$2 \int_0^{b_{\max}} bP(E,b)db = \frac{b_{\max}^2}{N_{\text{tot}}} \int_0^{b_{\max}} \frac{dN(b)}{db} db \tag{F-68}$$

Az egyenlőség csak akkor állhat fenn, ha az integrálok argumentumai megegyeznek. Ebből pedig már következik, hogy az F-54. eloszlás alapján mintázott sokaságból az opacitásfüggvény az alábbi módon számolható vissza:

$$P(E,b) = \frac{b_{\max}^2}{2bN_{\text{tot}}} \frac{dN(b)}{db} \approx \frac{b_{\max}^2}{2bN_{\text{tot}}} \frac{\Delta N(b)}{\Delta b} \tag{F-69}$$

Véges közelítésben az opacitásfüggvény függ a hisztogram  $b$  szerinti rekeszméretétől.  $b_{\max}$  meghatározását követően nem szükséges minden dinamikailag érdekes esetenél fix ütközési paraméterenként kiszámolni a reakcióvalószínűséget, hanem azt akár vissza is számolhatjuk a már meglévő trajektória-készletből kellően nagy mintaszám esetén.

## F9. Az ütközési komplexek élettartamának számítása

Az ütközési „komplexek” élettartamának egy módja, hogy a Smith-féle élettartam mátrix<sup>113</sup> klasszikus megfelelőjét használjuk. Smith definícióját követve az ütközési komplex élettartamát annak az időtartamnak tekintjük, amennyivel a részecskék repülési ideje a köztük lévő kölcsönhatások miatt megváltozik a kölcsönhatásmentes (rugalmas, merevgömbi) ütközéshez képest. A trajektória teljes integrálási idejét, a reaktánsok illetve termékek relatív sebességét is ismerjük a szimulációkból, azaz a berepülési és kirepülési sebességet. A be- és kirepülési időn azt az időtartamot értjük, amíg a kölcsönhatásmentes állapotnak megfelelő sebességgel repülnek:

$$t_{\text{flight}} = \frac{R_{\text{ini}} - R_{\text{zone}}}{v_{\text{rel}}^{\text{ini}}} + \frac{R_{\text{final}} - R_{\text{zone}}}{v_{\text{rel}}^{\text{final}}} \quad (\text{F-70})$$

ahol  $R_{\text{zone}}$  egy effektív merevgömbi sugár nagyságát jelöli.  $R_{\text{zone}}$  nagyságát úgy választjuk meg, hogy lehetőleg ne legyen negatív élettartamú trajektória. Tehát az ütközési folyamat bruttó idejéből levonva a repülési időt, megkapjuk az élettartamot:

$$\tau_{\text{coll}} = t_{\text{traj}} - t_{\text{flight}} \quad (\text{F-71})$$

## F10. Általános kváziklasszikus trajektória kód fejlesztése

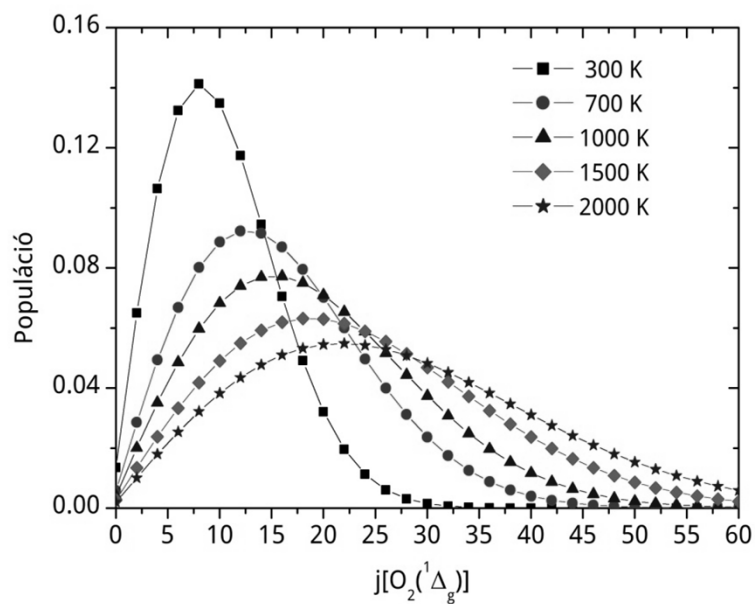
Doktori munkám során egy általános kváziklasszikus trajektória programot is készítettem Fortran90 nyelven, melynek segítségével tetszőleges bimolekuláris ütközés vizsgálható. A kód egyetlen rutinját kivéve az összeset saját kezűleg programoztam, beleértve a numerikus részprogramokat is (deriváló, sajátérték egyenlet megoldó, normálmódus számító és integrátor rutinok). Egyedül a véletlen szám-generátort vettem át más fejlesztőtől<sup>114</sup>. A szimulációban használt reaktánsok a megfelelő szemiklasszikus állapotban preparálhatóak: a kétatomos molekulák merev rotátor – harmonikus oszcillátor közelítésben, illetve forgó Morse-oszcillátorként, a többatomos molekulák normálmódus mintázással modellezhetőek. A rögzített kvantumállapotú szimulációk mellett a programmal olyan számítások is kivitelezhetőek, melyekben a rendszer egyes szabadsági fokai (transzláció, rezgések,

forgások) akár külön-külön is egy-egy termikus sokaságnak megfelelően mintázhatók.

A mozgásegyenletek integrálásához szükséges erőkomponensek és a többatomos molekulák normálmódus analíziséhez szükséges Hesse-mátrix számítására több fajta differenciál formula is választható: 2-, 4-, 6-od rendű centrális differenciál formulák. A mozgásegyenletek integrálásához több fajta eljárást is beprogramoztam: velocity-Verlet, 4-ed és 7-ed Runge-Kutta, Adams-Moulton (4,5), 4-, 6-, 8-ad rendű szimplektikus integrátorok. A numerikus eljárásokat az előző fejezetekben bemutatottak alapján programoztam.

## **F11. Az O<sub>2</sub> rezgési és forgási energiaszintjei**

A triplett és a szingulett O<sub>2</sub> forgási állandója csak kismértékben tér el egymástól, ugyanis a triplett esetben az O-O egyensúlyi kötéhossz:  $r_e=1.210 \text{ \AA}$ , míg szingulett esetben:  $r_e=1.219 \text{ \AA}$ . Ezért az adott  $j$ -nek megfelelő forgási energia közel ugyanannyi mindkét molekulánál. F1. táblázatban néhány forgási kvantumállapot esetén megadtam a forgási energiákat szingulett oxigénre. A kétfajta oxigén rezgési frekvenciája is csak kismértékben tér el, ezért a rezgési kvantumok is körülbelül ugyanannyi energiát jelentenek mind a két esetben. Egy harmonikus rezgési kvantum 18.4 kJ/mol energiának felel meg. Az F3. ábrán a forgási energiaszintek termikus betöltöttségét is feltüntettem különböző hőmérsékleteken.



**F3. ábra** A szingulett O<sub>2</sub> forgási állapotainak a betöltöttsége különböző hőmérsékleteken

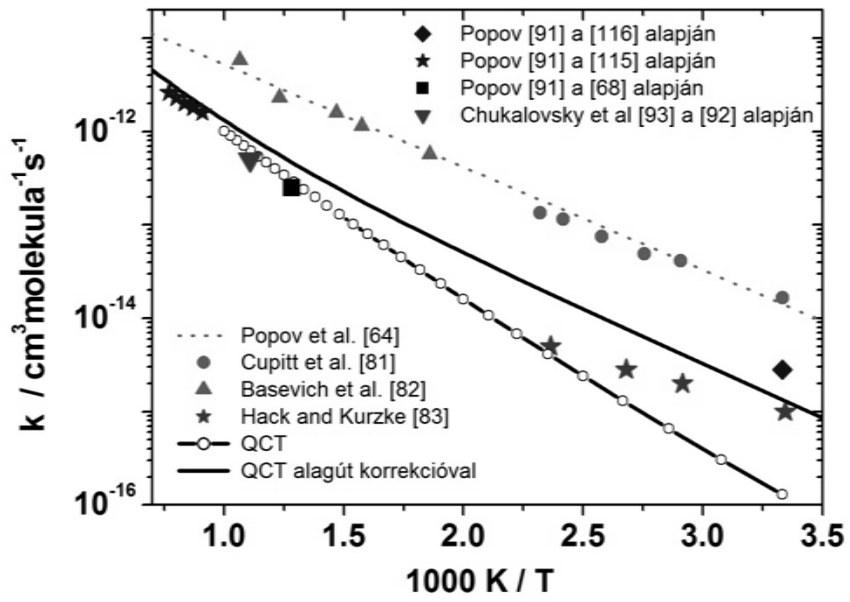
**F1. táblázat** A szingulett oxigén forgási energiája merev rotátor közelítésben néhány kvantumállapot esetén

O <sub>2</sub> ( <sup>1</sup> Δ <sub>g</sub> ), $r_e=1.219 \text{ \AA}$	
$j$	$E_{\text{rot}} / \text{kJmol}^{-1}$
2	0.10
10	1.86
20	7.11
30	15.74
40	27.76
50	43.17
60	61.96
70	84.14

## **F12. A QCT módszerrel számított sebességi együttható alkalmazása az égéskémiai szimulációkban és újabb mérési eredmények**

A doktori munkám alapját képező egyik publikáció<sup>1</sup> közzlése óta eltelt két évben négy független kutatócsoport<sup>90,91,92,93</sup> is az általam meghatározott sebességi együtthatót használta és ajánlja a szingulett oxigént tartalmazó lángok szimulációjához, szemben a korábban Popov<sup>64</sup> által javasolt. Vagin és munkatársai<sup>92</sup> kísérleti úton igazolták, hogy 3-7% szingulett oxigén jelenléte jelentősen gyorsítja a H<sub>2</sub> égését. Továbbá megmutatták, hogy amennyiben az általam meghatározott sebességi együtthatót alkalmazzák a kísérletük szimulációjára, úgy csupán ~15%-os eltérést tapasztalnak a kísérleti és a számolt gyulladási idő között. Ezzel szemben, ha a korábban használatban levő Popov-féle<sup>64</sup> sebességi együtthatót alkalmazzák, akkor lánghőmérsékleteken az eltérés 100-150%.

Az égéskémia szimulációkon túl az [1]-es publikáció benyújtása óta új sebességi együttható adatokat is közöltek az irodalomban<sup>91,93</sup> az R2 reakcióra. Ezek mind közvetett mérési eredményekre való sokparaméteres kinetikai modell illesztéséből származnak. Chukalovsky és munkatársai<sup>93</sup> a Vagin-féle<sup>92</sup> mérések újraelemzésével adták meg a R2 reakció sebességi együtthatóját 903 K-re (F4. ábra). Popov<sup>91</sup> saját korábbi munkáinak<sup>115,116,117</sup> az újraelemzésével (szintén közvetett mérések eredményeire való sokparaméteres kinetikai modell illesztésével) hat különböző hőmérsékleten adta meg az R2 reakció sebességi együtthatóját (F4. ábra). Ebből két munkában<sup>115,117</sup> a szingulett oxigén hatását vizsgálták a H<sub>2</sub>, míg a harmadikban publikációban pedig az etilén<sup>116</sup> égésére. Az újonnan meghatározott sebességi együtthatók jó egyezést mutatnak az általam QCT módszerrel meghatározott görbével (F4. ábra).



**F4. ábra** A 14. ábrán látható sebességi együtthatók kiegészítve az [1] publikáció benyújtása óta újonnan közölt sebességi együtthatókkal.

# Publikációs lista

## A disszertáció alapját képező közlemények:

1. Péter Szabó, György Lendvay, *J. Phys. Chem. A*, 2015, 119, 7180, A Quasiclassical Trajectory Study of the Reaction of H Atoms with O<sub>2</sub>(<sup>1</sup>Δ<sub>g</sub>)
2. Péter Szabó, György Lendvay, *J. Phys. Chem. A*, 2015, 119, 12485, Dynamics of Complex-Forming Bimolecular Reactions: A Comparative Theoretical Study of the Reactions of H Atoms with O<sub>2</sub>(<sup>3</sup>Σ<sub>g</sub><sup>-</sup>) and O<sub>2</sub>(<sup>1</sup>Δ<sub>g</sub>)
3. Péter Szabó, György Lendvay, *Proceedings of the European Combustion Meeting*, 2015, 1, A comparative study of the kinetics and dynamics of the reaction of H atoms with ground-state and excited O<sub>2</sub>

## Egyéb tudományos közlemények

4. Péter Szabó, György Lendvay, Attila Horváth, Margit Kovács, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2011,13, 16033, The effect of the position of methyl substituents on photophysical and photochemical properties of [Ru(x,x'-dmb)(CN)<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> complexes: Experimental confirmation of theoretical predictions
5. Máté Papp, Péter Szabó, Dávid Srankó, Rita Skoda-Földes, *RSC Advances*, 2016, 6, 45349, Solvent-free aminocarbonylation of iodobenzene in the presence of SILP-palladium catalysts
6. Balázs Zsirka, Erzsébet Horváth, Péter Szabó, Tatjana Juzsakova, Róbert K. Szilagyi, Dávid Fertig, Éva Makó, Tamás Varga, Zoltán Kónya, Ákos Kukovec, János Kristóf, *Applied Surface Science*, 2016, 399, 245, Thin-walled nanoscrolls from multi-step intercalation from tubular halloysite-10Å and it's rearrangement upon peroxide treatment
7. Péter Hegedűs, Erzsébet Szabó-Bárdos, Ottó Horváth, Péter Szabó, Krisztián Horváth, *Catalysis Today*, 2016, (közlésre elfogadva) Investigation of a TiO<sub>2</sub> photocatalyst immobilized with poly-vinyl-alcohol
8. András Gergely, Roland Locskai, Péter Szabó, Antal Krójer, Tamás Kristóf, *Hung. J. Ind. Chem.*, 2016, 55, Hydrogen Sulphide Corrosion of Carbon and Stainless Steel Alloys Immersed in Mixtures of Renewable Fuel Sources and Tested under Co-processing Conditions

9. **Péter Szabó**, Balázs Zsirka, Erzsébet Horváth, Dávid Fertig, János Kristóf, Delaminated kaolinites as potential photocatalysts: degradation of N-benzenesulfonate test compound on the surface of kaolinite nanostructures (közlésre beküldve, *Catalysis Today*, 2016)
10. Balázs Zsirka, Attila Táborosi, **Péter Szabó**, Erzsébet Horváth, Robert K. Szilagyi, Tatjana Juzsakova, Dávid Fertig, János Kristóf, Surface Characterization of Mechanochemically Modified Exfoliated Halloysite Nanoscrolls (közlésre beküldve: *Langmuir*, 2016)
11. András Gergely, **Péter Szabó**, Antal Krójer, Bence Nagy, Tamás Kristóf, Hydrogen sulphide corrosion of carbon and stainless steel alloys in mixtures of renewable fuel sources under co-processing conditions (közlésre beküldve: *Materials & Design*, 2017)
12. **Péter Szabó**, Gábor Czakó, György Lendvay, The origin of the curved Arrhenius plot in the reaction of  $\text{HBr} + \text{CH}_3 \rightarrow \text{Br} + \text{CH}_4$  (előkészületben, *Proc. Nat. Acad. Sci. USA*, 2017)
13. Melinda A. Fodor, **Péter Szabó**, Ottó Horváth, György Lendvay, Multiple effects on the luminescence of water-soluble manganese(III)-porphyrins, (kézirat, megcélzott folyóirat: *J. Phys. Chem. A*, 2017)

# Irodalomjegyzék

- 
- <sup>1</sup> P. Szabó, G. Lendvay, *J. Phys. Chem. A*, **2015**, 119, 7180
- <sup>2</sup> P. Szabó, G. Lendvay, *J. Phys. Chem. A*, **2015**, 119, 12485
- <sup>3</sup> P. Szabó, G. Lendvay, *Proc. Eu. Comb. M.*, **2015**, 1
- <sup>4</sup> J. A. Miller, R. J. Kee, C. K. Westbrook, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **1990**, 41, 345
- <sup>5</sup> V. Ya. Basevich, S. M. Kogaro, *Kinet. Katal.* **1966**, 7, 393.
- <sup>6</sup> S. Y. Lin, H. Guo, P. Honvault, D. Xie, *J. Phys. Chem. B*. **2006**, 110, 23641.
- <sup>7</sup> A. Li, D. Xie, R. Dawes, A. W. Jasper, J. Ma, H. Guo, *J. Chem. Phys.* **2010**, 133, 144306.
- <sup>8</sup> R. D. Levine, *Molecular Reaction Dynamics*, **2005**, Cambridge University Press
- <sup>9</sup> A. J. Alexander, R. N. Zare, *J. Chem. Edu.* **1998**, 75, 1105
- <sup>10</sup> F. Fleming Crim, *Proc. Nat. Ac. Sci.*, **2008**, 105, 12647
- <sup>11</sup> N. Balucani, G. Capozza, F. Leonori, E. Segoloni, P. Casavecchia, *Int. Rev. Phys. Chem.* **2006**, 25, 1
- <sup>12</sup> P. Casavecchia, M. Brouard, M. Costes, D. Nesbitt, E. Bieske, S. Kable, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2001**, 13, 8073
- <sup>13</sup> N. Balucani, F. Leonori, P. Casavecchia, *Energy*, **2012**, 43, 47
- <sup>14</sup> D. C. Clary, *Proc. Nat. Ac. Sci.*, **2008**, 105, 12649
- <sup>15</sup> M. Born; J. R. Oppenheimer, *Annalen der Physik*, **1927**, 389, 457
- <sup>16</sup> M. Born and K. Huang, *Dynamical Theory of Crystal Lattices*, **1954**, Oxford University Press
- <sup>17</sup> P. W. Atkins, R. S. Friedman, *Molecular Quantum Mechanics*, **2010**, Oxford University Press
- <sup>18</sup> M. Baer, *Beyond Born–Oppenheimer: Electronic non-Adiabatic Coupling Terms and Conical Intersections*, **2006**, Wiley and Sons,
- <sup>19</sup> A. Fernández-Ramos, J. A. Miller, S. J. Klippenstein, D. G. Truhlar, *Chem. Rev.*, **2006**, 106, 4518
- <sup>20</sup> F. Jensen, *Introduction to Computational Chemistry*, **2007**, Wiley and Sons
- <sup>21</sup> T. Veszprémi, M. Fehér, *Quantum Chemistry: Fundamentals to Applications*, **1999**, Springer

- 
- <sup>22</sup> J. M. Bowman, B. J. Braams, S. Carter, C. Chen, G. Czako, B. Fu, X. Huang, E. Kamarchik, A. R. Sharma, B. C. Shepler, Y. Wang, Z. Xie, *J. Phys. Chem. Letters*, **2010**, 1, 1866
- <sup>23</sup> J. M. Bowman, B. J. Braams, *Int. Rev. Phys. Chem*, **2009**, 28, 577
- <sup>24</sup> M. A. *Theor. Chem. Acc*, **2002**, 108, 313
- <sup>25</sup> H. Tachikawa, *J. Phys. Chem. A*, **1999**, 107, 497
- <sup>26</sup> J. Xie, R. Sun, M. R. Siebert, R. Otto, R. Wester, W. L. Hase, *J. Phys. Chem. A*, **2013**, 117, 7162
- <sup>27</sup> J. Xie, M. McClellan, R. Sun, S. C. Kohale, N. Govind, W. L. Hase, *J. Phys. Chem. A*, **2015**, 119, 817
- <sup>28</sup> J. R. Taylor, *Scattering Theory: The Quantum Theory of Nonrelativistic Collisions*, **2006**, Dover Publications
- <sup>29</sup> H. Goldstein, *Classical Mechanics*, **2001**, Addison Wesley Publishing Company
- <sup>30</sup> E. F. Greene A. Kuppermann, *J. Chem. Edu.* **1968**, 45, 361
- <sup>31</sup> D. J. Truhlar, J. T. Muckerman, *Atom-Molecule Collision Theory: A Guide For The Experimentalist*, **1979**, Plenum Press
- <sup>32</sup> W. L. Hase, *Encyclopedia of Computational Chemistry*, **1998**, Wiley: New York, 399
- <sup>33</sup> W. H. Miller, *Dynamics of Molecular Collisions Part B*, **1976**, Plenum Press
- <sup>34</sup> M. Baer, *Theory of Chemical Reaction Dynamics Vol. III*, **1985**, CRC Press
- <sup>35</sup> J. C. Polanyi, *Acc. Chem. Res.* **1972**, 5, 161
- <sup>36</sup> P. Manikandan, J. Zhang, W. L. Hase, *J. Phys. Chem. A*, **2012**, 116, 3061
- <sup>37</sup> D. Troya, *J. Chem. Phys.*, **2005**, 123, 214305
- <sup>38</sup> J. C. Corchado, J. Espinosa-García, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2009**, 11, 10157
- <sup>39</sup> J. T. Muckerman, M. B. Faist, *J. Phys. Chem.* **1979**, 83, 79
- <sup>40</sup> J. M. Bowman, A. Kuppermann, G. C. Schatz, *Chem. Phys. Lett.* **1973**, 19, 21
- <sup>41</sup> J. A. Miller, M. J. Pilling, J. Troe, *J. Proc. Combust. Inst.* **2005**, 30, 48
- <sup>42</sup> D. L. Baulch, C. T. Bowman, C. J. Cobos, R. A. Cox, Th. Just, J. A. Kerr, M. J. Pilling, D. Stocker, J. Troe, W. Tsang, *Phys. Chem. Ref. Data*, **2005**, 34, 757
- <sup>43</sup> P. Frank, Th. Just, *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.* **1985**, 89, 181
- <sup>44</sup> D. A. Masten, R. K. Hanson, C. T. Bowman, *J. Phys. Chem.* **1990**, 94, 7119

- 
- <sup>45</sup> T. Yuan, C. Wang, C.-L. Yu, M. Frenklach, M. J. Rabinowitz, *J. Phys. Chem.* **1991**, 95, 1258
- <sup>46</sup> K. S. Shin, J. V. Michael, *J. Chem. Phys.* **1991**, 95, 262
- <sup>47</sup> A. J. C. Varandas, J. Brandao, L. A. M. Quintales, *J. Phys. Chem.* **1988**, 92, 3732
- <sup>48</sup> L. A. M. Quintales, A. J. C. Varandas, J. M. Alvarino, *J. Phys. Chem.* **1988**, 92, 4552
- <sup>49</sup> A. J. C. Varandas, *J. Chem. Phys.* 1993, 99, 1076
- <sup>50</sup> D. Xie, C. Xu, T.-S. Ho, H. Rabitz, G. Lendvay, S. Y. Lin, H. Guo, *J. Chem. Phys.* **2007**, 126, 74315
- <sup>51</sup> L. B. Harding, A. I. Maergoiz, J. Troe, V. G. Ushakov, *J. Chem. Phys.* **2000**, 113, 11019
- <sup>52</sup> J. Troe, V. G. Ushakov, *J. Chem. Phys.* **2001**, 115, 3621
- <sup>53</sup> L. B. Harding, J. Troe, V. G. Ushakov, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1999**, 2, 631
- <sup>54</sup> J. V. Michael, J. W. Sutherland, L. B. Harding, A. F. Wagner, *Proc. Combust. Inst.* **2000**, 28, 1471
- <sup>55</sup> J. Troe, *Z. Phys. Chem.* **2003**, 217, 1303
- <sup>56</sup> G. Lendvay, D. Xie, H. Guo, *Chem. Phys.* **2008**, 349, 181
- <sup>57</sup> Z. Sun, D. H. Zhang, C. Xu, S. Zhou, D. Xie, G. Lendvay, S.-Y. Lee, S. Y. Lin, H. Guo, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 14962
- <sup>58</sup> S. Y. Lin, D. Xie, H. Guo, *J. Chem. Phys.* **2006**, 125, 91103
- <sup>59</sup> H. Guo, *Int. Rev. Phys. Chem.* **2012**, 31, 1
- <sup>60</sup> S. Y. Lin, H. Guo, P. Honvault, D. Xie, *J. Phys. Chem. B* **2006**, 110, 23641
- <sup>61</sup> P. Honvault, S. Y. Lin, D. Xie, H. Guo, *J. Phys. Chem. A* **2007**, 111, 5349
- <sup>62</sup> S. Y. Lin, Z. Sun, H. Guo, D. H. Zhang, P. Honvault, D. Xie, S.-Y. Lee, *J. Phys. Chem. A* **2008**, 112, 602
- <sup>63</sup> B. J. Sandor, R. T. Clancy, D. W. Rusch, C. E. Randall, R. S. Eckman, D. S. Siskind, D. O. Muhleman, *J. Geophys. Res.: Atmos.* **1997**, 102, 9013
- <sup>64</sup> N. A. Popov, *High Temp.* **2007**, 45, 261
- <sup>65</sup> A. Bourig, D. Thevenin, J.-P. Martin, G. Janiga,; K. Zähringer, *Proc. Combust. Inst.* **2000**, 28, 1471
- <sup>66</sup> T. Ombrello, S. H. Wona, Y. Jua, *Combust. Flame* **2010**, 157, 1906
- <sup>67</sup> V. Ya. Basevich, A. A. Belyaev, *Khim. Fiz.* **1989**, 8, 1124

- 
- <sup>68</sup> A. A. Chukalovsky, T. V Rakhimova, K. S. Klopovsky, N. A. Popov, Yu. A. Mankelevich, O. V. Proshina, *Plasma Phys. Rep.* **2014**, 40, 34
- <sup>69</sup> V. V. Smirnov, O. M. Stelmakh, V. I. Fabelinsky, D. N. Kzolov, A. M. Starik, N. S. Titova, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2008**, 41, 192001
- <sup>70</sup> V.N. Kondratyev, Gázok Kémiai Reakcióinak Kinetikája, **1966**, Akadémiai Kiadó
- <sup>71</sup> M.J. Pilling, P.W. Seakins, Reakciókinetika, **1997**, Nemzeti Tankönyvkiadó
- <sup>72</sup> N.N. Semenov, *Acta Physicochim.* **1945**, URSS 20, 291
- <sup>73</sup> D. L. Baulch, D. D. Drysdale, D. G. Horne, A.C. Lloyd, *Evaluated Kinetic Data for High Temperature Reactions*, vol. 1, **1972**, Butterworths, London
- <sup>74</sup> A. N. Pirraglia, J. V. Michael, J. W. Sutherland, R. B. Klemm, *J. Phys. Chem.* **1989**, 93 282
- <sup>75</sup> H. Du, J. P. Hessler, *J. Chem. Phys.* **1992**, 96, 1077
- <sup>76</sup> S. M Hwang, S.-O. Ryu, K. J. Witt, M. J. Rabinowitz, *Chem. Phys. Lett.* **2005**, 408, 107
- <sup>77</sup> Z. Hong, D. F. Davidson, R. K. Hanson, *Combust Flame* **2011**, 158, 633
- <sup>78</sup> T. Turányi, T. Nagy, I. Gy. Zsély, M. Cserhádi, T. Varga, B. T. Szabó, I. Sedyó, P. T. Kiss, A. Zempléni, H. J. Curran, *Int. J. Chem. Kin.* **2012**, 44, 284
- <sup>79</sup> R. L. Brown, *J. Geophys. Res.: Space Phys.* **1970**, 75, 3935
- <sup>80</sup> C. Schmidt, H. I. Schiff, *Chem. Phys. Lett.* **1973**, 23, 339
- <sup>81</sup> L. T. Cupitt, G. A. Takacs, G. P. Glass, *Int. J. Chem. Kinet.* **1982**, 14, 487
- <sup>82</sup> V. Ya. Basevich, V. I. Vedeneev, *Khim. Fiz.* **1985**, 4, 1102
- <sup>83</sup> W. Hack, H. Kurzke, *J. Phys. Chem.* **1986**, 90, 1900
- <sup>84</sup> A. M. Starik, N. S. Titova, *Combust., Explos. Shock Waves* **2004**, 40, 499
- <sup>85</sup> C. F. Melius and R. J. Blint, *Chem. Phys. Lett.* **1979**, 64, 183
- <sup>86</sup> B. Kendrick and R. T Pack, *J. Chem. Phys.* **1995**, 102, 1994
- <sup>87</sup> A. Li, D. Xie, R. Dawes, A. W. Jasper, J. Ma, H. Guo, *J. Chem. Phys.* **2010**, 133, 144306.
- <sup>88</sup> M. A. Bajeh, E. M. Goldfield, A. Hanf, C. Kappel, A. J. H. M. Meijer, H.-R. Volpp, J. Wolfrum, *J. Phys. Chem. A* **2001**, 105, 3359
- <sup>89</sup> J. Ma, H. Guo, C. Xie, A. Li, D. Xie, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, 13, 8407
- <sup>90</sup> A. A. Konnov, *Combustion and Flame*, **2015**, 162, 3755
- <sup>91</sup> N. A. Popov, *Plas. Sour. Sci. Tech.* **2016**, 25, 043002

- 
- <sup>92</sup> N. P. Vagin, I. V. Kochetov, A. P. Napartovich, N. N. Yuryshev, *J. Phys. D: App. Phys.* **2016**, 49, 055505
- <sup>93</sup> A. A. Chukalovsky, K. S. Klopovsky, A. P. Palov, Yu. A. Mankelevich, T. V. Rakhimova, *J. Phys. D: App. Phys.* **2016**, 49, 485202
- <sup>94</sup> W. L. Hase, R. J. Duchovic, D.-H. Lu, K. N. Swamy, S. R. Vande, S. R. Linde, R. J. Wolf; VENUS, a General Chemical Dynamics Computer Program; **1988**
- <sup>95</sup> K. P. Huber, G. Herzberg Molecular Spectra and Molecular Structure IV: Constants of Diatomic Molecules, **1979**, Van Nostrand Reinhold New York,
- <sup>96</sup> J. M. Bowman, *J. Phys. Chem.* **1991**, 95, 4960.
- <sup>97</sup> K. Nobusada, H. Nakamura, *J. Phys. Chem. A* **1999**, 103, 6715
- <sup>98</sup> A. Ohsaki, H. Nakamura, *Phys. Rep.* **1990**, 187, 1
- <sup>99</sup> E. Kapuy, F. Török, Az Atomok és Molekulák Kvantumelmélete, **1975**, Akadémiai Kiadó
- <sup>100</sup> L. D. Landau E. M. Lifschitz, Elméleti Fizika I. Mechanika, **1984**, Tankönyvkiadó
- <sup>101</sup> K. Feng, M. Qin, Symplectic Geometric Algorithm for Hamiltonian Systems, **2009**, Springer
- <sup>102</sup> W. Kraut, Statistical Mechanics: Algorithms and Computations, **2011**, Oxford University Press
- <sup>103</sup> I. M. Sobol Primer for the Monte Carlo Method, **1994**, CRC Press
- <sup>104</sup> M. S. Child, Semiclassical Mechanics With Molecular Applications, Second Edition, **2014**, Oxford University Press
- <sup>105</sup> J. B. Keller, *SIAM Review*, **1985**, 27, 485
- <sup>106</sup> M. Tabor, Chaos and Integrability in Nonlinear Dynamics, **1988**, Wiley
- <sup>107</sup> T. Geszti, Kvantummechanika, **2014**, Typotex
- <sup>108</sup> R. N. Porter, L. M. Raff, W. H. Miller, *J. Chem. Phys.* **1975**, 63, 2214
- <sup>109</sup> C. J. H. Schütte, The Theory of Molecular Spectroscopy, **1976**, North Holland/American Elsevier
- <sup>110</sup> L. Bonnet, J. -C. rayez, *Chem. Phys. Lett*, **1997**, 277, 183
- <sup>111</sup> L. Bonnet, J. -C. rayez, *Chem. Phys. Lett*, **2004**, 397, 106
- <sup>112</sup> M. L. González-Martínez, L. Bonnet, P. Larrégaray, and J.-C. Rayez, *J. Chem. Phys.* **2007**, 126, 41102

---

<sup>113</sup> F. T. Smith, *Phys. Rev.* **1960**, 118, 349

<sup>114</sup> Richard Chandler, Paul Northrop ZBQL: Random number generator,  
(richard@stats.ucl.ac.uk), (northrop@stats.ox.ac.uk)

<sup>115</sup> N. A. Popov, *Plasma Sour. Sci. tech.* **2011**, 20, 045002

<sup>116</sup> T. Ombrello, N. A. Popov, *J. Aerospace Lab.* **2015**, 10, 1007

<sup>117</sup> A. A. Chukalovsky, *Combust. Sci. Tech.* **2012**, 184, 1768