

Szakdolgozat

Sarka János

Alagúthatás karbénekben

Témavezető:

Prof. Dr. Császár Attila

egyetemi tanár,

ELTE TTK Kémiai Intézet

Fizikai Kémiai Tanszék

Molekulaspektroszkópai Laboratórium



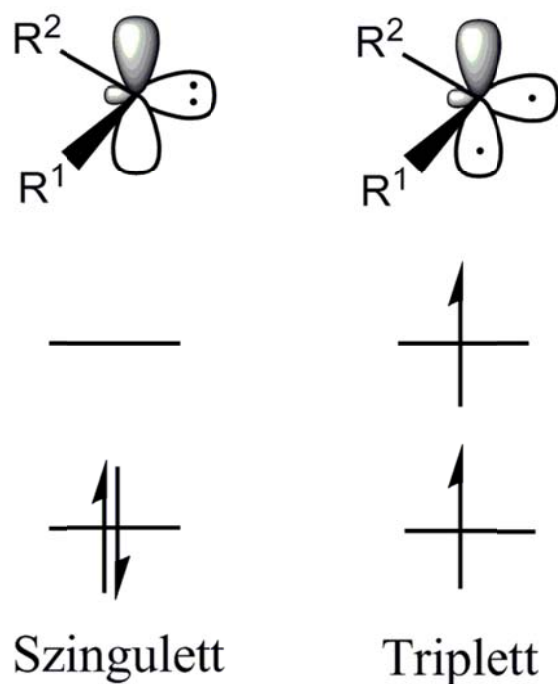
Tartalomjegyzék

1. Bevezetés.....	3
2. Karbének	4
2.1. Szerkezet	4
2.2. Karbén származékok	5
2.3. Reakciók.....	6
3. Alagúthatás molekuláris rendszerekben.....	7
3.1. Kinetikus izotópeffektus	9
3.2. Csoportosítás részecske típusa szerint.....	9
3.2.1. Elektron-alagúteffektus	9
3.2.2. Hidrogén-alagúteffektus.....	10
3.2.3. Nehézatom-alagúteffektus.....	11
3.3. Csoportosítás kémiai átalakulás szerint.....	11
3.3.1. Inverziós mozgás.....	11
3.3.2. Konformációs mozgás.....	11
3.3.3. Polimerizáció.....	12
3.3.4. 1,2-H-eltolódás	12
3.3.5. Forgási H-alagúthatás.....	12
4. Az alagúthatás elmélete.....	14
4.1. Az Eckart-gát.....	15
4.2. A Wentzel-Kramers-Brillouin (WKB) módszer	17
5. A [H,H,C,S] rendszer	18
6. A [H,H,C,Se] rendszer	20
7. Számítási részletek	22
8. Az eredmények kiértékelése.....	25
8.1. Szerkezetek.....	25
8.2. Energiák	28
8.3. Alagúthatás.....	34
8.4. Alagúthatás fél-quantitatív vizsgálata karbén vegyületekben.....	37
9.1. Összefoglalás.....	40
9.2. Summary	42
Köszönetnyilvánítás	44
Hivatkozások.....	44

1. Bevezetés

Az utóbbi évtizedekben egyre elfogadottabbá vált a kvantummechanika eszköztárának kémiai alkalmazása.¹ Az algoritmus- és módszerfejlesztések, valamint a számítógépes kapacitás látványos növekedése azt eredményezte, hogy a rutinszerűen elvégezhető kvantumkémiai számítások pontossága ma már több területen is megközelíti – egyes esetekben akár meg is haladhatja – a mérések pontosságát. A kvantumkémiai számítások komoly segítséget nyújtanak például spektroszkópiai,² termokémiai³ és szerkezeti kémiai⁴ problémák megoldásában, a vonatkozó, gyakran összetett és bonyolult mérések kiértékelésében, új mérések tervezésében. A kvantumkémiai számítások lehetőséget biztosítanak továbbá több olyan, ma még többnyire egzotikusnak tekintett kémiai „jelenség” vizsgálatára, mint a bimolekuláris asszociációs, illetve az unimolekuláris disszociációs reakciók lefutását befolyásoló kvázistacionárius rezonancia állapotok esete,⁵⁻⁷ valamint a jelen dolgozat tárgyát képező molekuláris alagúteffektus.⁸

Szakedolgozati tevékenységem során céлом volt az alagúthatás jelenségének és a nagy pontosságú elektronszerkezet számítások használatának megismerése, a pontos relatív energiák FPA (*focal-point analysis*)⁹⁻¹¹ analízissel történő számításának, valamint az alagúthatás felezési idejének meghatározására alkalmazható egyszerűbb módszereknek az áttekintése és felhasználása különböző szempontokból érdekes modellrendszerekre. Kutatásaim egyik közvetlen célja a [H,H,C,S] és [H,H,C,Se] rendszerek potenciális energia hiperfelületének (PES) a fent említett nagy pontosságú elektronszerkezet számításokkal történő feltérképezése és a *transz*-HCOH → H₂CO reakcióval¹² analóg *transz*-HCSH → H₂CS és a *transz*-HCS_eH → H₂CSe unimolekuláris izomerizációs reakciók felezési idejének 0 K-hez közeli hőmérsékleten történő meghatározása volt. Ez a hőmérséklet tartomány azért érdekes számunkra, mert egy kísérleti csoporttal történő együttműködés keretében az alagúthatás mátrixizolációs infravörös spektroszkópiai detektálására kellene megtalálni a megfelelő rendszereket. A kísérleti technika néhány percestől néhány órás felezési idővel rendelkező alagúthatás észlelését teszi lehetővé. A szakedolgozati munkám során a [H,H,C,S] és a [H,H,C,Se] rendszerre kapott eredmények egy része már publikálásra került.¹³



1. ábra A karbének formális kötésviszonyai

2. Karbének

A karbének és vegyületeik különleges szerkezeti sajátosságaik és katalitikus reakciókban meglévő szerepük miatt a közelmúltban ismételten a figyelem középpontjába kerültek. Ez elsősorban a karbén-fém komplexek sokféleségének köszönhető.¹⁴⁻¹⁶

2.1. Szerkezet

A karbének olyan molekulák, melyek kétvegyértékű szénatomot tartalmaznak, amihez két másik atom kapcsolódik egyszeres kötéssel (1. ábra). A szénatomon tehát a két kötő elektronpáron kívül van két nemkötő elektron is. A molekula elektronszerkezete nem felel meg az oktett szabálynak.¹⁷ Az itt megadott képnek megfelelően a karbéneknek két elektron alapállapota lehetséges: a szingulett illetve a triplett állapot. A szingulett karbénekben a nemkötő elektronok ellentétes spinnel ugyanazon a térbeli pályán helyezkednek el („párosítottak”), elektronpárt alkotnak, így a VSEPR elmélet szerint a szénatom sp^2 hibridállapotú. A triplett karbénekben a nemkötő elektronok azonos spinnel rendelkeznek („párosítatlanok”) és különböző térbeli szerkezettel rendelkező molekulapályákon helyezkednek el.

Az előbb felvázolt szerkezeti tulajdonságok teszik a karbénket különösen reaktívvá és nehezen stabilizálhatóvá. Emiatt a karbének többségét eddig túl rövid életűnek tartották az izoláláshoz és a közvetlen jellemzéshez. Ez a helyzet akkor változott meg, amikor

elektronküldő szubsztituenseket kapcsolnak az R^1 , illetve R^2 helyekre, ezáltal stabilabbá és izolálhatóvá téve ezeket a nagyon reaktív vegyületeket.

2.2. Karbén származékok

A karbének legegyszerűbb képviselője a metilén (CH_2), amiben a szénhez két hidrogénatom kapcsolódik ($R^1 = R^2 = H$). A metilén elektron alapállapota a triplett állapot. Ha az egyik hidrogént lecseréljük hidroxilcsoportra, akkor a hidroxikarbént ($H-C-OH$) kapjuk. A hidroxikarbénnek – a legtöbb karbénhez hasonlóan – az elektron alapállapota a szingulett állapot. Ezért ha stabil szingulett karbéneket szeretnénk előállítani,¹⁸ akkor a szingulett állapot stabilizálása a cél. Ezt a molekula HOMO-LUMO energiakülönbségének növelésével érhetjük el: vagy a HOMO energiáját csökkentjük, vagy a LUMO energiáját növeljük. A HOMO energiájának csökkentésére szigma vagy pi elektronszívó, míg a LUMO energiájának növelésére pi elektronküldő ligandumok alkalmazhatók. A leghatásosabb stabilizációt vagy két pi elektronküldő, vagy egy pi elektronküldő és egy pi elektronszívó szubsztituens kapcsolásával lehet elérni. A karbének üres pályájának aromás rendszerbe történő beépítésével szintén növelhető a stabilitás.

Az oxigén-donor karbének normál körülmények között instabilak, emiatt eddig kevésbé sikerült őket kísérletileg tanulmányozni. Ezzel szemben az N-heterociklusos karbének stabilak, és ebből a stabilitásból következően széles körben használták őket korábban.¹⁹ Az első stabil karbén vegyület a foszfino-szilil-karbén volt.²⁰ Nem sokkal ezután állították elő az 1,3-di-l-adamantil-imidazol-2-ilidént.²¹ Ez a vegyület az N-heterociklusos karbének családjába tartozik. Azért különleges, mert a karbének között kiemelkedő stabilitással rendelkezik: bomlás nélkül megolvasható, szobahőmérsékleten levegőtől elzártan évekig is eláll. Az egyik származéka, az 1,3-dimezitol-4,5-diklórimidazol-2-ilidén szobahőmérsékleten, még levegőn is bomlás nélkül eláll.²²

A hidroxikarbén (HCOH) formálisan a formaldehid tautomerizációjával állítható elő. A hidroxilcsoport alkilezésével az alkoxikarbénekhez jutunk. Ezek a vegyületek az átmenetifém-karbén kémia számára különösen fontosak. Ezeket a molekulákat sokáig nem sikerült kísérletileg megfigyelni, bár az elmélet azt mutatta, hogy izolálhatóknak kell lenniük.

A transz-hidroxiemetilént több mint 80 év után először 2008-ban sikerült előállítani.¹² A reakció során glioxálsavat pirolízisnek („high vacuum flash pyrolysis”, röviden HVFP) alávetve (2. ábra) CO_2 molekula távozása mellett transz-hidroxiemetilén keletkezett. A kapott vegyületet 11 K-en argon mátrixba fagyasztva sikerült izolálni. A *transz*-hidroxiemetilén a rendkívül alacsony hőmérséklet és az elmélet által előre jelzett óriási energiagátak ellenére

nem bizonyult stabilnak, mintegy két órás felezési idővel - tisztán alagúteffektus révén - formaldehiddé alakult át. A deuterált változat ezzel szemben - a kinetikus izotópeffektus miatt - stabil, a meglepő kísérleti eredményt követő számítások szerint 1200 év az alagúthatás felezési ideje. A HCOH és HCOD molekulát infravörös és UV spektrumuk alapján is sikerült azonosítani, a kísérleti csúcsok asszignálását pontos kvantumkémiai számítások segítették.¹² A mért adatok majdnem teljesen pontos egyezést mutattak a számított eredményekkel.

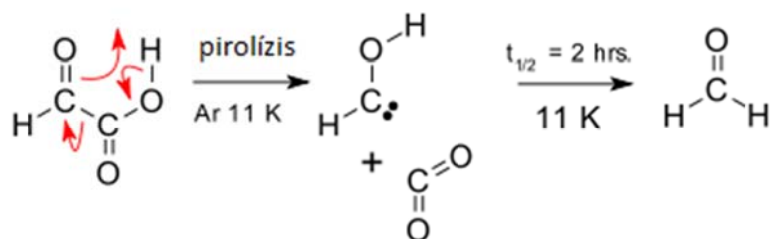
Ha a hidroximetilén előállításának és formaldehiddé történő átalakulásának teljes potenciális energia felületét megvizsgáljuk, akkor azt láthatjuk, hogy azon több minimum és ennek megfelelően több átmeneti állapot található. A *transz*-hidroximetilénél a *cisz* származéknak mintegy 4 kcal mol⁻¹-al nagyobb az energiája,¹² de ennek az izomernek a létezésére mindeddig nem találtak kísérleti bizonyítékot (a glioxálsavból CO₂ eliminációval történő előállítás során csak a *transz* származék keletkezik).

Ha hidroximetilén molekulában az oxigént kénnel illetve szelénnel helyettesítjük, akkor a merkaptó-, illetve a szelenokarbént kapjuk. Ezen vegyületek előállítására sikeres kísérlet még nem történt, az összes mátrixizolációs kísérlet negatív eredménnyel zárult.

2.3. Reakciók

A karbének egyik legjellemzőbb és kiemelt fontosságú reakciója a dimerizáció. Még sok, stabil karbén is meglehetősen reaktív, egy másik karbén molekulával találkozva dimerizációs reakcióban olefinszármazékot képez.

A karbénekre értelmezhető a sav-bázis tulajdonság is. A két pi-elektronküldő ligandumot tartalmazó, úgynevezett „push-push” karbének extrém bázikus tulajdonságot mutatnak. Karbének bázicitását a sók kettes helyzetű hidrogénjének deutériumra való lecserélésével lehet megbecsülni. Az imidazol-2-ildén pK értéke a 4-es és 5-ös szénatomhoz kapcsolódó szubsztituensek függvényében 21 és 24 között van!²³ (Az egy pi elektronküldő és egy pi elektronszívó szubsztituenset tartalmazó, úgynevezett „push-pull” karbénekre nem ismertek mérési adatok.)



2. ábra A *transz*-hidroximetilént előállítása HVFP-vel

3. Alagúthatás molekuláris rendszerekben

Az alagúthatás vagy alagúteffektus egy klasszikus mechanikai analógia nélküli, tisztán kvantummechanikai jelenség. Az alagúteffektus során a részecske „áthalad” egy olyan potenciálgáton, amit klasszikus értelemben nem tudna átlépni, mivel a részecske teljes (potenciális és kinetikus) energiája kisebb a potenciálgát csúcsa és a minimum közötti energiakülönbségnél. Ez azzal magyarázható, hogy a kvantummechanika törvényei szerint nem nulla (csak esetleg nagyon-nagyon kicsi) annak a valószínűsége, hogy az elemi részecskék a gát nem csak egyik, hanem másik oldalán is tartózkodhatnak. Azaz nem nulla annak a valószínűsége sem, hogy a gát egyik oldaláról a másik oldalára átjussanak (ehhez hasonló „jelenség” már a kvantummechanikai harmonikus oszcillátor tárgyalása során is fellép).

Az alagúthatás az anyag részecske-hullám kettős természetének a következménye és gyakran a Heisenberg féle határozatlansági relációval magyarázzák. Mivel a kvantummechanikán alapuló elgondolások állnak a jelenség értelmezésének központjában, az alagúthatás az egyik a kvantummechanikával és a részecske-hullám kettősséggel is könnyen megmagyarázható észlelések közül. Az alagúthatás kísérleti megfigyelése egyik bizonyítéka a kvantumelmélet helyességének, de minimum hasznosságának.

Gyakorlati jelentősége miatt az alagúthatás egy sokat tanulmányozott jelenség a fizika és a kémia egyes területein. Az alagúthatás a természetben széles körben előfordul, jelentősége van különböző biológiai rendszerekben,²⁴ valamint megtalálható a radioaktív bomlásnál: az alfa-bomlás alagúthatással magyarázható.²⁵ Az alagúthatás jelenségét használják fel pásztázó-alagútmikroszkópnál is, valamint az ammónia kísérleti szinképeinek egyes „finomabb” részleteit is az alagúthatással lehet megmagyarázni.²⁶

Sok esetben az alagúthatás egydimenziós modellek segítségével is értelmezhető. Ezen egydimenziós modellek segítségével az alagúthatás egyszerűen vizsgálható. Az egydimenziós modellek kiterjesztése több dimenzióra nem egyszerű feladat. Ugyanakkor léteznek effektusok, melyek egy dimenzióban nem, csak a két- és háromdimenziós modelleknél jelennek meg.²⁷

Az alagúthatásnak alacsony hőmérsékletű reakcióknál van nagyobb jelentősége, amikor a molekuláknak nincs elég kinetikus energiájuk ahhoz, hogy a klasszikus értelemben „megmásszák” a potenciálgátakat. Ilyenkor csak alagúthatással tudnak átmenni a gát egyik oldaláról a gát másik oldalára. Az alagúthatás alacsony hőmérsékleten könnyebben kimutatható és tanulmányozható jelenség. Az eddig tapasztalt legmagasabb gát, amin atomi részecske – jelen esetben egy H-atom – alagúthatással áthaladt, a *transz*-hidroxikarbén formaldehidé történő átalakulásánál volt megfigyelhető: a gát magassága meghaladja a 30 kcal mol^{-1} -t.¹²

Az alagúthatás – kvantummechanikai eredete miatt – a részecskék de Broglie hullámhosszától függ, ennek következtében fordítottan arányos a részecskék tömegével. Az elektron – kisebb tömege miatt – az alagúthatásra sokkal hajlamosabb az atommagoknál, míg a hidrogénnél nehezebb atomokra az alagúthatást egyelőre csak kevés esetben sikerült kísérletileg kimutatni.²⁸

Az alagúthatást először az alfa sugárzás tanulmányozásakor figyelte meg párhuzamosan és egymástól függetlenül Gamow,²⁵ illetve Gurney és Condon.^{29,30} Az alagúthatás (3. ábra) reakciókinetikai következményeit Bell tanulmányozta részletesen.⁸ Ő vezette be a Q faktort (a kvantumkémiai alagúthatás korrekciós faktorát) az Arrhenius-egyenletben:

$$k = QA \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right), \quad (1)$$

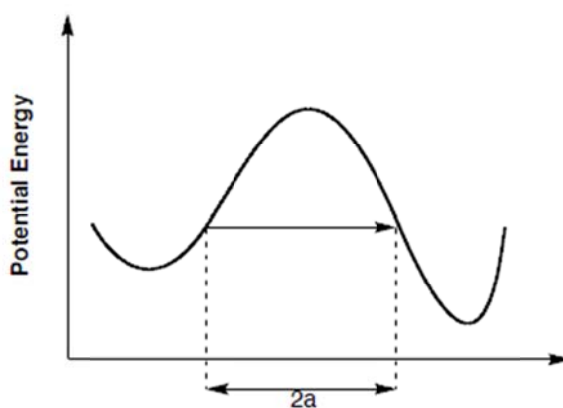
ahol

$$Q = \frac{e^\alpha}{\beta - \alpha} (\beta e^{-\alpha} - \alpha e^{-\beta}) \quad (2)$$

és

$$\alpha = \frac{E_a}{RT}; \quad \beta = \frac{2a\pi^2\sqrt{2mE_a}}{h}. \quad (3)$$

Kísérleti megfigyelések során alagúthatásra következtethetünk, amennyiben rendkívül nagy a kinetikus izotópeffektus, a reakciósebesség egy meghatározott tartományban „független” a hőmérséklettől, valamint ha abnormális A és E_a értékek jelennek meg az Arrhenius-egyenletben (ld. (1) egyenlet).



3. ábra Alagúthatást mutató rendszer aszimmetrikus potenciális energia felületének egy dimenziós metszete.

3.1. Kinetikus izotópeffektus

A kinetikus izotópeffektus a kémiai reakciók sebességének függése a kiindulási anyagokban lévő atomok izotópminőségétől. A kinetikus izotópeffektus mértéke a különböző izotópokkal elvégzett reakciók reakciósebességi állandójának egymáshoz viszonyított aránya. Az izotópcseré főleg akkor befolyásolja a reakció sebességét, ha az olyan helyen történik, ahol a reakció során kötés hasad fel vagy új kötés keletkezik. Ez az elsődleges izotópeffektus. Ha az izotópcseré nem érinti a reakcióban részt vevő kötések, akkor kisebb reakciósebesség változásról, másodlagos izotópeffektusról beszélünk. A kinetikus izotópeffektus nagyságából következtethetünk a reakció mechanizmusára. Az effektus elsősorban a hidrogénnél jelentős, mert a hidrogén deutériumra történő cseréjével nagyjából 100%-kal növekszik az atom tömege. Vannak olyan reakciók, ahol látszólag a deuterált változat reagál gyorsabban. Ezt inverz kinetikus izotópeffektusnak nevezzük. Ez a jelenség figyelhető meg az alkil-fémhidridek redukív eliminációjakor.

A kinetikus izotópeffektus jól használható az alagúthatás kimutatására, mivel alacsony hőmérsékleten a nagyobb tömeg és a tömegtől való exponenciális függés miatt – legnagyobb mértékben a hidrogén deutériumra történő cseréje esetén – sokszorosára nő a felezési idő, és emiatt a deuterált származék sokkal stabilabb. Ez a hatás figyelhető meg a transz-hidroxikarbén esetén is, ahol a felezési idő két órától 1200 évre nő, amennyiben a hidroxilcsoport hidrogénjét deutériumra cseréljük.¹²

3.2. Csoportosítás a részecske típusa szerint

Az alagúthatásban fő szerepet vállaló részecskék alapján megkülönböztetünk elektron, hidrogén és „nehéz-atom” alagúteffektust.

3.2.1. Elektron-alagúteffektus

Egy intenzív lézer impulzus által keltett erős elektromos tér hatására az elektronok alagúteffektussal egy attoszekundum alatt eltávolodhatnak az atomtól. Az elektronok – kis méretüknél fogva – elég nagy, akár 30 Å távolságot is meg tudnak tenni az alagúteffektus során. Ezt a jelenséget használják fel félvezetőkben, szupravezetőkben és szigetelő anyagok gyártásakor, továbbá ezen a jelenségen alapul a pásztázó elektronmikroszkóp is.^{31,32}

Biológiai folyamatokban is jelentős szerepet játszhat az elektron-alagúteffektus: a citokróm-c oxidációjában, sejtlégzésbeli biológiai töltésátviteli folyamatokban, valamint egyéb biológiai rendszerekben³³ is lehet számolni a fellépésével.

Az elektron-alagúthatás első valós idejű kísérleti megfigyelésére 2007-ben került sor, amikor Krausz Ferenc és munkatársai³⁴ két különböző hullámhosszú, pontosan időzített lézerefény impulzust használva vizsgálták az atomokat, hogy pillanatképeket készítsenek az elektron-alagúthatásról. A két lézerefényt néhány attoszekundumon belül hangolták egymáshoz. Ez az új technika utat nyithat olyan új alkalmazások felé, melyekkel az atomok és molekulák rövid élettartamú állapotait, reakciók átmeneti állapotait vizsgálhatjuk, közvetlen betekintést nyerve az elektron-alagúteffektus dinamikájába és a természet más fontos, ultragyors folyamataiba.

3.2.2. Hidrogén-alagúteffektus

A H atomnak az elektronnál három nagyságrenddel nagyobb a tömege, emiatt sokkal kisebb mértékben képes alagúthatásban részt venni. Ennek ellenére kísérletekkel és számításokkal igazolták, hogy a hidrogén-alagúteffektusnak sok kémiai reakcióban van fontos szerepe. Ilyenek a szénhidrogének szigmatróp átrendeződései, a fémorganikus vegyületek oxidatív addíciós és redukív eliminációs reakciói, sok enzim katalizált átrendeződése, továbbá szerephez juthat egyszerű szerves kémiai reakcióknál is.

A szerves kémiában az első kísérleti bizonyítéka a hidrogén-alagúteffektusnak Francon Williams kísérlete volt. A kísérlet során³⁵ Williams acetonitril kristály gammasugárással történő fotolitikus bontásával metilgyököket állított elő, amit ezután látható fénnel megvilágítva szolvatált elektronokat kapott, amiket elektron paramágneses rezonancia (EPR) mérésekkel vizsgált.

A hidrogén-alagúthatás fontos szerepet játszik az E2 mechanizmusú bimolekuláris eliminációs reakciókban. Saunders³⁶ szén izotópeffektusos mérésekkel tárta fel az alagúthatás szerepét a hidroxidion kiváltotta reakciókban.

A hidrogén-alagúthatás játszik szerepet a *transz*-hidroximetilén formaldehiddé történő izomerizációjakor, valamint a *cisz*-hangyasav *transz*-hangyasavvá történő átalakulásakor.³⁷

A hidrogén-alagúteffektus a természetben is megtalálható, különböző enzim-katalizált reakciókban.²⁴ Annak a felismerésnek, hogy a hidrogénszállítás végbemehet alagúthatás segítségével, messzemenő következményei vannak a proton-, hidrid-, és hidrogén-transzfer enzim katalízisének megértésében. Részben ennek következményeként enzimkinetikai modellezésekben is egyre elterjedtebbek a kvantumkémiai számolások.³⁸

3.2.3. Nehézatomban alagúteffektus

Ahogy növeljük az atommag méretét, az alagúthatásnak a tömegtől való inverz exponenciális függése miatt egyre csökken az alagúthatásos reakciók sebessége. Bár a nehézatomban alagúteffektus sokkal ritkábban fordul elő az elektron-alagúteffektusnál, mégis fontos szerepet játszik egyes kémiai reakciókban.

A szénnek 12-szer nagyobb a tömege a hidrogénénél, ezért várhatóan az alagúteffektus a szén esetében a hidrogénhez képest sokkal nehezebben figyelhető meg. A szén-alagúteffektus elsősorban gyűrűátrendeződéses és gyűrűkiterjesztéses reakciókban játszik szerepet, ilyen például az 1,3-ciklobutadién pi kötésének átrendeződése,³⁹ az 1-metilciklobutilfluorokarbén⁴⁰ és a noradamantil-karbén⁴¹ gyűrűkiterjesztéssel járó reakciója, valamint a ciklopropil-karbil gyök gyűrűfelnyílással járó reakciója.⁴² Ezen reakciók vizsgálatánál a kinetikus izotópeffektusnak is fontos szerepe van.⁴³

A szén-alagúteffektus mellett a fluor atom alagúthatásának megállapítására is végeztek már számításokat.⁴⁴

3.3. Csoportosítás kémiai átalakulás szerint

Lehetséges egy olyan csoportosítás is, amikor a kémiai átalakulás alapján osztályozzuk az alagúthatást mutató rendszereket.

3.3.1. Inverziós mozgás

Az ammónia molekula egyensúlyi szerkezete az elektron alapállapotban trigonális piramis alakú.⁴⁵ Ha megvizsgáljuk a molekula potenciális energia felületének egy-dimenziós metszetét az inverziós koordináta mentén, akkor azt tapasztaljuk, hogy az két szimmetrikus minimummal rendelkezik. Ha pedig megvizsgáljuk az NH₃ molekula nagyfelbontású rezgési-forgási szinképét, akkor abban különböző mértékű „felhasadásokat” tapasztalunk. Az XY₃ típusú molekulák esetében tapasztalható felhasadások mértéke függ az inverziós gát magasságától és azok fellépte alagúthatással magyarázható.

3.3.2. Konformációs mozgás

A konformációs alagúthatás jelensége tapasztalható például a diketopiperazin esetében.⁴⁶ A mérési adatok síkszerkezetet mutatnak, míg az elméleti számítások hajlítottnak alakú egyensúlyi szerkezetet jósolnak. Godfrey és munkatársai megállapították, hogy a diketopiperazin mikrohullámú spektruma dublettek sorozatára hasad fel, ami a konformerek közötti alagúthatást mutatja.⁴⁶ A mért adatokra sikerült egy megfelelő elméleti modellt illesz-

teni, így megkapták a diketopiperazin potenciális energiafelületét. A molekula két hajlított kád konformerét (melyek egymással enantiomer viszonyban állnak) egy nagy energiájú székes konformer választja el. Számításokkal meghatározták a két hajlított kád konformer közötti energiagátat és a székes konformer energiáját is.

3.3.3. Polimerizáció

1976-ban Gondanskii⁴⁷ mutatta ki, hogy a formaldehid polimerizációja alagúthatással lejátszódó folyamat. A jelenség kinetikus izotófeffektussal vizsgálta, és azt tapasztalta, hogy $k_H/k_D=1$, azaz a D_2CO esetén is ugyanakkora a reakció sebességi állandója, mint a H_2CO esetén. Ez a tapasztalat azzal magyarázható, hogy az alagúthatásban nem csak egy H-atom, hanem a teljes formaldehid molekula részt vesz, s a polimer láncnövekedési idő (10^{-2} s) alatt tesz meg 0.4-0.5 Å távolságot.

3.3.4. 1,2-H-eltolódás

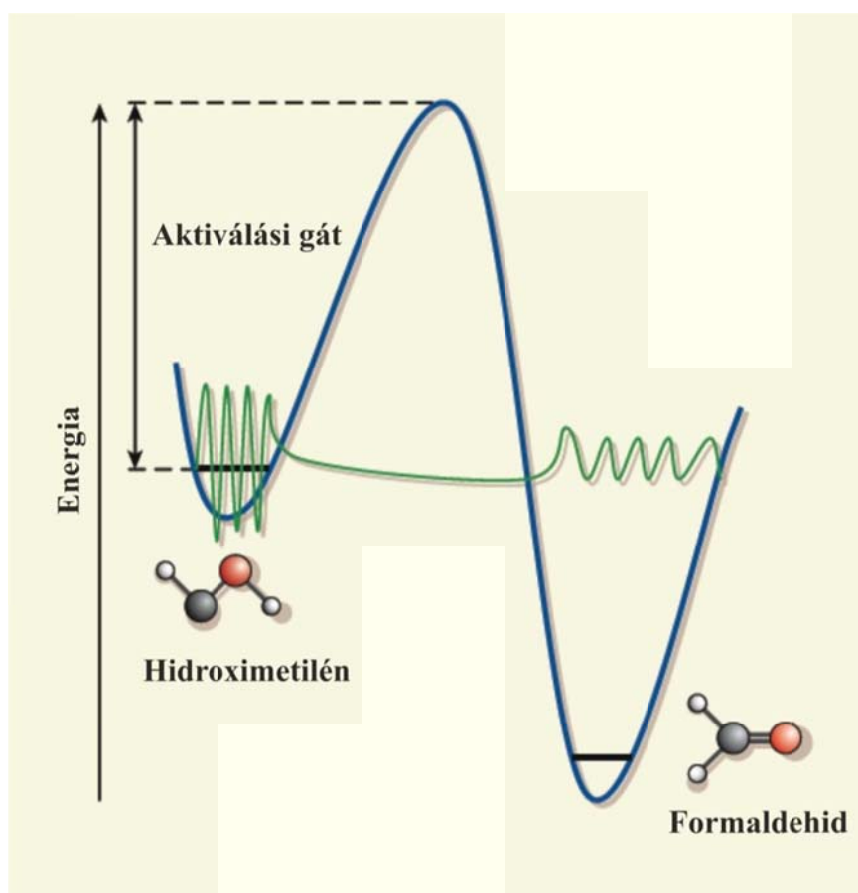
Egyes, többnyire párosítatlan elektront tartalmazó molekulákkal előfordulhat, hogy úgy stabilizálódnak, hogy a párosítatlan elektront tartalmazó atom (2) melletti atomról (1) a 2-es atomra vándorol a hidrogén, míg a két atom között kettős kötés alakul ki. A *transz*-hidroximetilén molekula például H-alagúthatással formaldehiddé alakul (4. ábra).¹² Az átalakulás során az oxigénhez tartozó hidrogén alagúthatással a szénatomra kerül át, míg a szén és az oxigén között kettőskötés alakul ki. Ezt a fajta átrendeződést nevezik 1,2-H-eltolódásnak.

A *transz*-metil-hidroximetilén molekulában a szénen és az oxigéneken lévő hidrogéneknek is van lehetősége alagúthatással a központi szénre kerülni. Kiszámítható, hogy a C-H átvitel aktiválási gátja kb. 5 kcal mol⁻¹-al kisebb, mint az O-H-é. Ennek ellenére az O-H átvitel lejátszódik, míg a C-H nem. Ennek magyarázata a gátak alakjának a különbözősége, mely az alagúthatás szempontjából meghatározó jelentőséggel bír.

3.3.5. Forgási H-alagúthatás

Ha egy molekulának konformációs enantiomerje(i) van(nak), akkor azok szobahőmérsékleten az egyszeres kötések menti forgással egymásba tudnak alakulni. Alacsony hőmérsékleten a belső forgás gátolttá válik, mivel a molekulának nem lesz elég energiája az aktiválási gát „megmászásához”. Azonban egyes esetekben mégis azt tapasztaljuk, hogy a magasabb energiájú konformerek az alacsonyabb energiájúakká alakulnak. Ezt a forgási alagúthatással magyarázhatjuk.

A karbonsav molekuláknak két konformációs izomere létezik: *cisz*- és *transz*-karbonsav. Normál körülmények között a *transz* forma fordul elő, mert az a stabilabb. Ha az alacsonyabb energiájú *transz* szerkezetet infravörös besugárzással egy magasabb rezgési szintre gerjesztjük, akkor a molekulák jelentős része relaxációval eljut a *cisz* szerkezethez. Ha mindez néhány kelvinre lehűtve, argon mátrixba befagyasztva történik, akkor előbb-utóbb az összes *transz* molekulát átalakíthatjuk *cisz* szerkezetűvé, mivel a molekulák rotációs gátoltsága miatt a *transz* szerkezetbe nem tudnak „visszaforogni”. A kísérlet elvégzésekor mégis azt tapasztalták, hogy a *cisz* izomer jele egy idő után eltűnt a spektrumból. Ez a megfigyelés azzal magyarázható, hogy a *cisz* molekula alagúthatással *transz*sá alakul.³⁷



4. ábra A *transz*-HCOH → H₂CO izomerizációs reakció 1,2-H-eltolódás mechanizmusú alagúthatással történő lejátszódása.

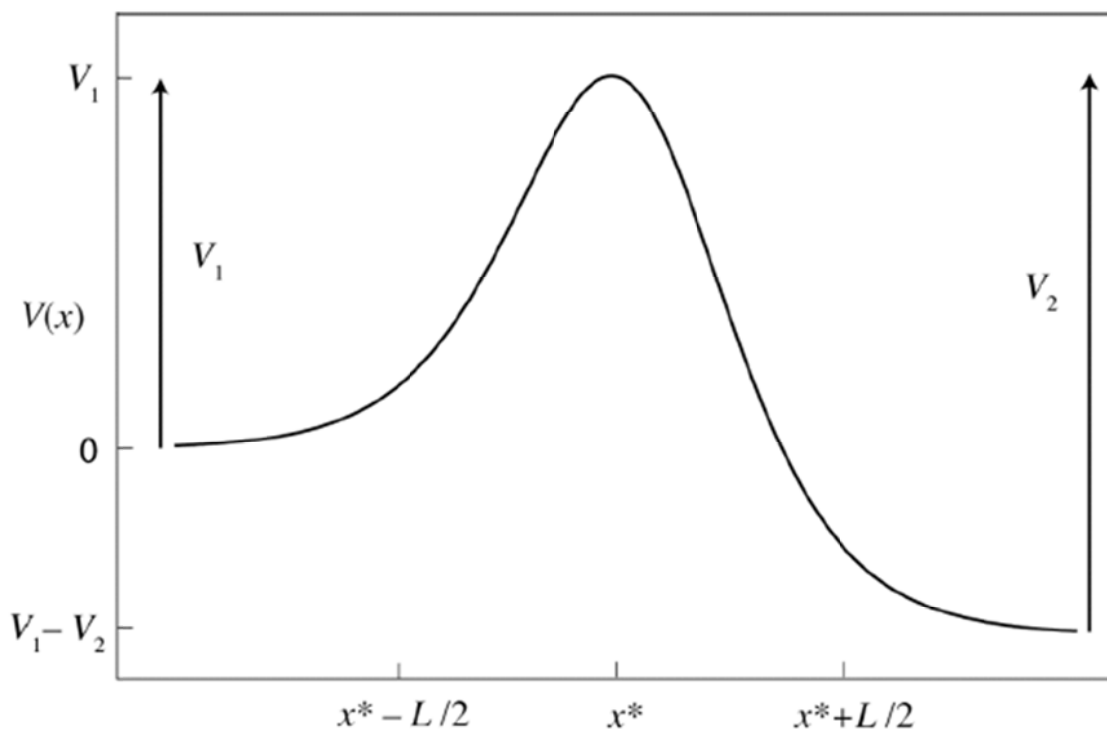
4. Az alagúthatás elmélete

Egyszerű kémiai rendszerekre rutinszerűen számolhatunk nagy pontosságú *ab initio* potenciális energia felületeket és végezhetünk segítségükkel például kvantummechanikai szórási számításokat. A reakciókinetikai vizsgálatokban a közelmúltig a statisztikai becsléseken alapuló elméletek álltak a középpontban, elsősorban az átmenetiállapot-elmélet (TST) vagy más néven aktivált komplex elmélet (ACT). Az átmenetiállapot-elmélet szerint a reakciósebességi együttható

$$k_{\text{cl}}(T) = \frac{k_{\text{B}}T}{h} \exp\left(\frac{-\Delta\varepsilon_0^\ddagger}{k_{\text{B}}T}\right) \frac{(Q^\ddagger/V)}{\prod_i(Q_i/V)}, \quad (4)$$

ahol Q^\ddagger/V az átmeneti állapot egységnyi térfogatra vonatkozó partíciós függvénye (állapotösszege), a Q_i/V -k a reaktánsok egységnyi térfogatra vonatkozó partíciós függvényei, míg $\Delta\varepsilon_0^\ddagger$ a zéruspont-energiával korrigált gátmagasság. Fontos feltételezés, hogy a reakciókoordináta mentén történő elmozdulás adiabatikusan leválasztható és klasszikusan kezelhető. Kvantummechanikai hatások okozhatnak eltérést ettől a képlettől.

Egy tipikus egy-dimenziós, aszimmetrikus potenciálgát látható az 5. ábrán. Ismert, hogy a potenciálgátat az $x = -\infty$ felől közelítve, amennyiben a kvantummechanikai részecske energiája $E < V_1$, akkor kicsi, de nem-nulla a $\kappa(E)$ áthaladási valószínűség, míg az $E > V_1$ esetben kicsi, de nem nulla a $\rho(E) = 1 - \kappa(E)$ visszaverődési valószínűség.



Az alagúthatás becslésére bevezethetjük a Γ „alagúthatási tényezőt”, ami a kvantummechanikai és a klasszikus mechanikai reakciósebességi együtthatók hányadosa:

$$\Gamma(T) = \frac{k_{\text{qu}}(T)}{k_{\text{cl}}(T)}. \quad (5)$$

Egy-dimenziós potenciált feltételezve Γ kiszámítható mind az Eckart,^{48,49} mind a Wentzel–Kramers–Brillouin (WKB) módszerrel.^{27,50} A Boltzmann-átlagolt áthaladási valószínűségek hányadosa:

$$\Gamma = \frac{1}{k_{\text{BT}}} \exp\left(\frac{V_1}{k_{\text{BT}}}\right) \int_0^\infty \kappa(E) \exp\left(\frac{-E}{k_{\text{BT}}}\right) dE. \quad (6)$$

4.1. Az Eckart-gát

1930-ban Eckart⁴⁸ javasolt egy sima függvényt (4. ábra), amire az időtől független Schrödinger-egyenlet analitikusan megoldható és a $\kappa(E)$ kifejezés meghatározható. Az Eckart-közelítésben a potenciált a 4. ábrán feltüntetett három stacionárius pontra – az $x = x^*$ átmeneti állapotra és az $x = \pm\infty$ minimumokra – illesztjük.

Az Eckart-potenciál általános alakja:

$$V(y) = \frac{Ay}{1-y} - \frac{By}{(1-y)^2}, \quad (7)$$

ahol

$$y = \exp\left(\frac{2\pi x}{L}\right). \quad (8)$$

Az egyenletben szereplő 3 paraméter (A , B és L) a gát V_1 és V_2 magasságainak és a maximumban levő görbületének a függvényében kiszámítható (ω az átmeneti állapot képzetes frekvenciájának az abszolút értéke):

$$A = V_2 - V_1 \quad (9)$$

$$B = (\sqrt{V_1} + \sqrt{V_2})^2 \quad (10)$$

$$L = 2\pi \sqrt{\frac{2}{m\omega^2}} \left(\frac{1}{\sqrt{V_1}} + \frac{1}{\sqrt{V_2}}\right)^{-1} \quad (11)$$

Az időtől független Schrödinger-egyenlet ezzel a potenciállal a következő alakban írható fel:

$$y^2 \frac{\partial^2 \Psi}{\partial y^2} + y \frac{\partial \Psi}{\partial y} + \left(\frac{A'y}{1-y} + \frac{B'y}{(1-y)^2} + E'\right) \Psi = 0 \quad (12)$$

ahol $A' = -r^2 A$, $B' = r^2 B$, $E' = r^2 E$, és $r = h^{-1} \sqrt{2mL}$.

A (12) Schrödinger-egyenlet egzaktul megoldható, a megoldás menete ugyanakkor nem egyszerű. Végeredményként az alábbi áthaladási valószínűséget kapjuk az energia függvényében:

$$P(E) = \frac{\cosh(\alpha+\beta) - \cosh(\alpha-\beta)}{\cosh(\alpha+\beta) + \cosh(\delta)}, \quad (13)$$

ahol

$$\alpha = \frac{4\pi}{\hbar\omega} \left(\frac{1}{\sqrt{V_1}} + \frac{1}{\sqrt{V_2}} \right)^{-1} \sqrt{E}, \quad (14)$$

$$\beta = \frac{4\pi}{\hbar\omega} \left(\frac{1}{\sqrt{V_1}} + \frac{1}{\sqrt{V_2}} \right)^{-1} \sqrt{E - V_2 + V_1}, \quad (15)$$

$$\delta = 4\pi \sqrt{\frac{V_2 V_1}{(\hbar\omega)^2} - \frac{1}{16}}. \quad (16)$$

Ennek megfelelően a reakciósebességi állandó

$$k_{\text{Eck}}(E) = \frac{\omega_0}{2\pi} P(E) = \frac{\omega_0}{2\pi} \frac{\cosh(\alpha+\beta) - \cosh(\alpha-\beta)}{\cosh(\alpha+\beta) + \cosh(\delta)}, \quad (17)$$

ahol ω_0 a potenciálgödörben való mozgás frekvenciája.

4.2. A Wentzel-Kramers-Brillouin (WKB) módszer

A WKB-módszer^{27,50} egy közelítő megoldása a lineáris, másodrendű differenciálegyenleteknek. A megoldás során fél-klasszikus közelítést alkalmazunk, a függvényeket a \hbar hatványsorában írjuk fel. A potenciált egy speciális belső koordináta, az IRC (*intrinsic reaction coordinate*) mentén történő számítással kapjuk. Az illesztés így egy pontosan meghatározott egy-dimenziós pontsorozatra történik, ezáltal az Eckart-modellnél pontosabb eredményt kapunk a reakciósebességi állandóra. A pontsorozat felhasználása miatt a WKB-módszernek sokkal jelentősebb a számítási időigénye, mivel itt kb. 80-100 pont kiszámolása történik, szemben az Eckart-módszerrel, ahol három pontra illesztjük a közelítő potenciált.

Ahhoz, hogy a fél-klasszikus WKB módszerrel megbecsüljük a sebességi állandót, ki kell számolni a következő „gát penetrációs integrált”:

$$\theta(E) = \frac{1}{\hbar} \int_{s_1}^{s_2} \sqrt{2\mu(U(s) - E)} ds, \quad (18)$$

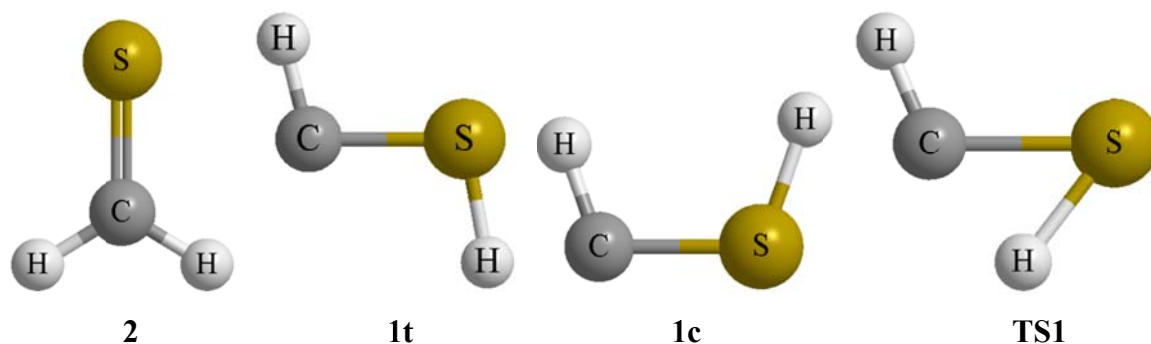
ahol s a reakciókoordináta, $U(s)$ a potenciális energia (esetlegesen beleértve az ortogonális normálrezgések zéruspont-energiáját), μ pedig a redukált tömeg. Az áthaladási valószínűség megadható, mint

$$P(E) = \exp(-2\theta(E)). \quad (19)$$

Az alagúthatás sebességi állandója

$$k_{\text{WKB}}(E) = \frac{\omega_0}{2\pi} P(E) = \frac{\omega_0}{2\pi} \exp\left(-\frac{2}{\hbar} \int_{s_1}^{s_2} \sqrt{2\mu(U(s) - E)} ds\right). \quad (20)$$

Az egyenlet fizikai jelentése világos: a reakciósebességi együttható az áthaladási valószínűség és a potenciálgödörben való mozgás frekvenciájának a szorzata.



6. ábra A [H,H,C,S] rendszer stacionárius pontjai: **2**, **1t**, **1c** és **TS1**

5. A [H,H,C,S] rendszer

A tioformaldehid (\tilde{X}^1A_1-2 , lásd 6. ábra) a globális minimum a [H,H,C,S] specieszek elektron alapállapotának megfelelő potenciális energia hiperfelületen. Spektroszkópiái^{51,52} és kvantumkémiai^{53,54} vizsgálatok alapján megállapítható, hogy az egyensúlyi szingulett-triplett energia szeparáció erre az izomerre nagy, nagyjából 40 kcal mol⁻¹. Amint azt *ab initio* elektronszerkezet számítások mutatják,⁵³ a *transz*- és a *cisz*-merkaptokarbén, a *t*-HCSH (**1t**) és a *c*-HCSH (**1c**) esetén a szingulett állapotok jóval alacsonyabb energiájúak, mint a legalacsonyabb energiájú tripllett állapotok. Az energia különbség mindkét esetben nagy, mintegy 17 kcal mol⁻¹.

Ezen irodalmi adatoknak megfelelően jelen dolgozatban a [H,H,C,S] rendszer legalacsonyabb energiájú szingulett PES-ét vizsgáltam csupán. Megjegyzem továbbá, hogy Ochsenfeld és mtsai⁵⁴ szimmetria-sérülést észleltek a szingulett [H,H,C,S] izomerek esetében Hartree–Fock (HF)⁵⁵ és Møller–Plesset (MP2)⁵⁶ szinteken (a TZP bázis alkalmazása mellett). Ez a hatás „eltűnt” a coupled cluster (CC)^{57,58} szintű elektronszerkezet számítások esetében. Tachibana és mtsai⁵⁹ nem síkalkatú átmeneti állapotot kaptak a merkaptokarbén izomerizációs reakciójában HF/6-31G** szinten. Az átmeneti állapot nem síkalkatú volta a szimmetria-sérüléshez hasonló okokra vezethető vissza. Ezen megfigyelések értelmében a [H,H,C,S] potenciális energia felületének stacionárius pontjaiban csak magasabb elméleti szinten érdemes számításokat végezni. Egyes alacsonyabb rendű, HF és MP2 számításokban én is felfedezni véltem a szimmetria-sérülés hatását.

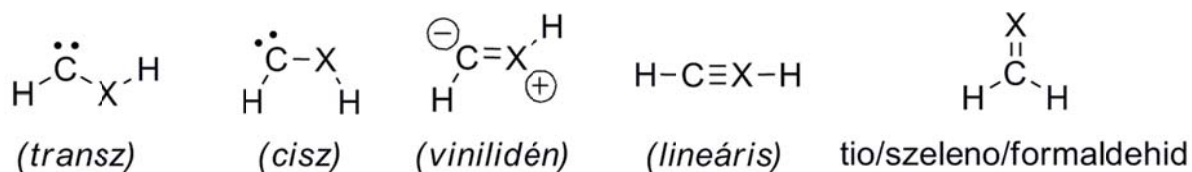
A tioformaldehid szinképét többen is vizsgálták mind a mikrohullámú,⁶⁰⁻⁶³ mind a milliméterhullámú,⁶⁴ mind az infravörös tartományokban.^{63,65-68} A H₂CS szerkezete felettébb hasonló a formaldehid (H₂CO) szerkezetéhez, az $r(\text{C-H})$ szignifikánsan rövidebb, az $r(\text{C=S}) = 1.611 \text{ \AA}$.⁶⁹ A H₂CS *a*-típusú aszimmetrikus pörgettyű, dipólus nyomatéka jelentős,

1.6491(4) D.⁷⁰ A tioformaldehid negyedrendű, belső koordinátákban kifejezett erőterét Martin és mtsai⁷¹ számították ki először a CCSD(T)_FC/cc-pVTZ szinten. Ezt az erőteret finomította Carter és Handy⁷² variációs magmozgás számítások segítségével, ekkor sor került mind az egyensúlyi szerkezet, mind az erőállandók finomítására. **2**-re egy dipólus momentum felület (DMS) is kifejlesztésre került.⁷³

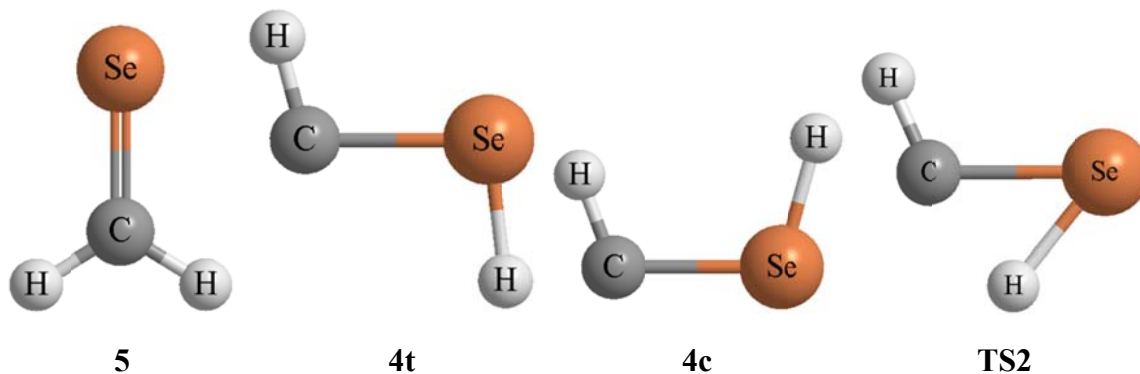
A merkaptokarbén szerkezetének és tulajdonságai felderítésének sokkal kevesebb figyelmet szenteltek. Ez annak ellenére is igaz, hogy ennek a molekulának komoly asztrofizikai szerepet tulajdonítanak,⁵³ hiszen ez a legkisebb kéntartalmú szerves vegyület.

A H–CS–OH (**3**) speciesz nemrég elvégzett mátrix izolációs és spektroszkópai, valamint kvantumkémiai jellemzése érdekes kötéselméleti kérdéseket vet fel a CS formális adduktumai kapcsán (**1** = CS + H₂; **3** = CS + H₂O).^{74,75} A kötéshosszak, a rezgési frekvenciák, valamint a megfelelő erőállandók összehasonlítása alapján **3** egy erős kettős vagy egy gyenge hármas kötéssel jellemezhető. Bár a rezonancia szerkezetek közül az egyik leginkább egy karbénre jellemző (H– \ddot{C} –S–OH), ez a rezonancia szerkezet gyakorlatilag nem játszik szerepet a valódi térszerkezet kialakításában. Ezek alapján megvizsgálandó, hogy milyen kötés jellemző a merkaptokarbénre (X = S, 7. ábra): karbén típusú (**1t** és **1c**), vinilidén szerű (**1v**), vagy lineáris szerkezet hármas kötéssel (**1l**), illetve hogy milyen faktorok határozzák meg a kötéstípust.

A merkaptokarbén kötésének elemzése, a [H,H,C,S] izomerek szerkezeti és energetikai vizsgálatával kiegészítve, jelen szakdolgozatnak szerves részét képezi.



7. ábra A hidroxikarbén (X = O), a merkaptokarbén (X = S), a szelenokarbén (X = Se), valamint a formaldehid és analógjai lehetséges kvalitatív szerkezetei



8. ábra A [H,H,C,Se] rendszer stacionárius pontjai: **5**, **4t**, **4c** és **TS2**.

6. A [H,H,C,Se] rendszer

A szelenoformaldehid (\tilde{X}^1A_1 -**5**, 8. ábra) a globális minimum a [H,H,C,Se] specieszek elektron alapállapotának megfelelő PES-en. Dacára a nagyszámú kísérleti vizsgálatnak⁷⁶⁻⁸⁰ és *ab initio* számításnak,⁸⁰⁻⁸⁵ ennek a PES-nek a meghatározására a [H,H,C,S] rendszerénél sokkal kevesebb figyelmet szenteltek. A szelenoformaldehid (H₂CSe) első sikeres gázfázisú előállítását⁸⁶ követően Collins és mtsai⁸¹ HF és alacsony szintű elektronkorrelációs számításokat végeztek a H₂CSe szerkezetének meghatározására. Megállapították, hogy a pályabetöltés sorrendje a H₂CSe molekulában teljesen analóg a H₂CO-val és a H₂CS-sel, valamint az egyensúlyi szingulett-triplett energia szeparáció erre az izomerre – a H₂CS-hez hasonlóan – nagy,⁸⁷ kb. 33 kcal mol⁻¹. A *transz*- és *cisz*-szelenokarbén, a *t*-HCS₂H (**4t**) és a *c*-HCS₂H (**4c**) esetében nem áll rendelkezésre irodalmi adat, de az analóg [H,H,C,S] rendszerhez hasonlóan a szingulett állapotok várhatóan jóval alacsonyabb energiájúak, mint a legalacsonyabb energiájú tripllett állapotok (ezt kisebb saját számítások is megerősítették). Ezeknek a megfontolásoknak megfelelően jelen dolgozatban – a [H,H,C,S] rendszerhez hasonlóan – a [H,H,C,Se] rendszer esetén is csak a legalacsonyabb energiájú szingulett PES vizsgálatával foglalkoztam.

Leszczynski és mtsai⁸⁵ poszt-HF elektronszerkezet számítások segítségével pontosították a H₂CO, a H₂CS, és a H₂CSe molekulák geometriáját és harmonikus rezgési frekvenciáit. A H₂CSe mikrohullámú szinképének felvétele⁷⁶ a molekula effektív szerkezetének a megállapítását eredményezte: az $r(\text{C}=\text{Se})$ kötéstávolság 1.759 Å, míg a HCH kötésszög valószínűtlenül nagy, 120.4° (összehasonlításképp a HCH kötésszög a CH₂O-ben⁶⁹ 116.6°, míg a CH₂S-ben⁶⁰ 116.3°). A szelenoformaldehid dipólusmomentuma a formaldehidhez képest kisebb, 1.41(1) D a H₂CSe-ben, míg 2.33 D a H₂CO-ban. Beckers és mtsai,⁸⁰ megmérve a mátrixba fagyasztott szelenoformaldehid infravörös spektrumát, meghatározták a molekula hat alap- és két kombinációs rezgését. Cox és mtsai⁷⁷ felvették a szelenoformaldehid fotoelektron-

spektrumát, Giese és mtsai⁸⁸ megvizsgálták a H₂CSe színeképét az UV tartományban, míg Clouthier és mtsai⁸⁹ tanulmányozták a szelenoformaldehid kemilumineszcencia és a lézer gerjesztési spektrumát is.

A korábbi elméleti vizsgálatokból – az 59. hivatkozást kivéve – teljesen hiányzott a *transz*-HCXH → H₂CX (X = S vagy X = Se) izomerizációs reakció termikus illetve alagúthattással kapcsolatos vizsgálata. Az X = S rendszerre egyetlen átmeneti állapot vizsgálatára került csupán sor,⁹⁰ mely viszont nem az izomerizációs reakcióra, hanem a *cisz*-*transz* izomerek egymásba alakulására vonatkozik, míg az X = Se rendszerre semmilyen korábbi számítást nem végeztek.

Jelen dolgozat fő témája az 1,2-H-eltolódás mechanizmussal történő alagúthatás vizsgálata. Minden más szerkezeti és relatív energiára vonatkozó eredmény annak érdekében került kiszámításra, hogy az alagúthatás vizsgálata minél pontosabb adatokon alapuljon.

7. Számítási részletek

Az elektronszerkezet számítások során felhasznált atom-centrál Gauss báziskészletek tartalmaztak polarizációs, diffúz és törzs függvényeket. Ezek mindegyike szükséges pontos molekulaserkezetek, energiák és más tulajdonságok meghatározásához.⁹¹ A számítások során mindvégig a Dunning és munkatársai által kifejlesztett⁹²⁻⁹⁵ korreláció-konzisztens, polarizált, törzs-vegyérték aug-cc-pCVnZ és aug-cc-pwCVnZ, $n = 2(D), 3(T), 4(Q), 5$ báziskészleteket alkalmaztam. A bővített (*augmented*, röviden: aug) báziskészletek diffúz függvényeket tartalmaznak, míg a „tight” függvények a törzs korreláció kezeléséhez szükségesek, ezt a C betű („core”) jelzi a bázis nevében. Ezen „tight” függvények egyfajta súlyozásával kapjuk a „weighted core” függvényeket (wC jelölés). A hagyományos elektronszerkezet számítások során ezek a báziskészletek szisztematikusan közelítenek a teljes báziskészletnek (CBS) megfelelő határhoz és kiváló extrapolációs tulajdonságokkal rendelkeznek. A [H,H,C,S] izomereire az {aug-cc-pCVDZ, aug-cc-pCVTZ, aug-cc-pCVQZ, aug-cc-pCV5Z} báziskészletek rendre {81, 180, 335, 558} kontrahált Gaussian függvényt (CGF), míg a [H,H,C,Se] izomereire az {aug-cc-pwCVDZ, aug-cc-pwCVTZ, aug-cc-pwCVQZ, aug-cc-pwCV5Z} báziskészletek rendre {97, 205, 371, 604} CGF-et tartalmaznak. Az összes báziskészletben csak tiszta gömbharmonikus függvényeket alkalmaztam. Az előzetes geometria optimálásokat kisebb bázisokon (cc-pVDZ és cc-pVTZ ill. cc-pV(T+d)Z a kénre) végeztem.

Az elektronikus hullámfüggvények számítását RHF (*restricted Hartree–Fock*) módszerrel és CC (*coupled cluster*) módszerekkel^{57,58,96} végeztem: az összes egyszeres és kétszeres gerjesztést tartalmazó CCSD,⁹⁷ az összes egyszeres, kétszeres és háromszoros gerjesztést tartalmazó CCSDT,⁹⁸ valamint a perturbatív korrekciókat a háromszoros, illetve négyszeres gerjesztésekre figyelembe vevő CCSD(T)⁹⁹ ill. CCSDT(Q)^{100,101} módszereket használtam.

A geometria optimálással meghatározott stacionárius pontokban a pontos relatív energiák meghatározásához a FPA⁹⁻¹¹ (focal-point analysis) közelítést alkalmaztam. Ezt a módszert korábban már több karbénre is alkalmazták,¹⁰²⁻¹⁰⁴ mivel az FPA energiák egyértelmű és pontos energiasorrendet adnak a vizsgált specieszek relatív energiájára. Az FPA analízis részeként az energiákat a teljes báziskészletre (CBS) extrapoláltuk. Az RHF módszer esetén a teljes energia extrapolációját három-paraméteres exponenciális alakkal végeztem: $E_n = E_{\text{CBS}} + A \exp(-Bn)$ ahol $n \in \{3,4,5\}$. Az egyenletben szereplő A és B illeszthető paraméterek, az E_n a korreláció-konzisztens aug-cc-p(w)CVnZ báziskészleten kapott RHF teljes energia, és E_{CBS} a Hartree–Fock limit. A CCSD és CCSD(T) módszerrel kapott elektronkorrelációs energiákat (ε_n) két-paraméteres, inverz köbös polinomiális alak $\varepsilon_n = \varepsilon_{\text{CBS}} + Cn^{-3}$,

ahol C illeszthető paraméter – segítségével végeztem. A magasabb szintű energiakorrekciókat – feltételezve hogy nem változnak jelentősen a bázis méretének növekedésével – additívan kezeltem. Az FPA analízis részét képezi az ún. „kis korrekcióknak” a figyelembe vétele. Mivel az összes elektront korreláltattuk (a kén esetén az 1s, a szelén esetén az 1s, 2s és 2p kivételével, ezt a bázisok helyes alkalmazása kívánta meg), a törzselektron korrekciót nem kellett figyelembe venni. A relativisztikus korrekciókat MVD1^{105,106} szinten vettem figyelembe és CCSD(T) módszerrel, aug-cc-p(w)CVTZ bázison számoltam (a kénre C, a szelénre wC core függvényekkel). A diagonális Born–Oppenheimer korrekciót (DBOC) elhanyagolhatónak tekintettem, ezért nem számoltam.

A [H,H,C,S] és [H,H,C,Se] izomerek szerkezetének és negyedrendű erőterének a meghatározását analitikus deriváltak¹⁰⁷⁻¹⁰⁹ segítségével végeztem. A [H,H,C,S] izomereinek és a *transz*-HCSH (**1t**) és H₂CS (**2**) minimumokat összekötő átmeneti állapot (**TS1**) geometriáját és kvadratikus erőterét CCSD(T)_AE/ aug-cc-pCVQZ szinten, míg a [H,H,C,Se] izomereinek és a *transz*-HCS_eH (**4t**) és H₂CSe (**5**) minimumokat összekötő átmeneti állapot (**TS2**) geometriáját és kvadratikus erőterét CCSD(T)_AE/ aug-cc-pwCVQZ szinten határoztam meg (az elméleti szint melletti AE jelölés az „all-electron” számítást jelenti). Az így kapott stacionárius pontokban második derivált számításokat végeztem részben annak ellenőrzésére, hogy a kapott stacionárius pontok megfelelnek-e az elvárt minimumok illetve átmeneti állapotok által diktált feltételeknek. Ezek a második derivált számítások a harmonikus közelítés keretén belül megadják a specieszek rezgési színeképét. A színeképek ismeretében javaslatot lehet tenni a specieszeknek az infravörös (IR) spektroszkópia segítségével történő detektálására, amennyiben a specieszek előállítása megvalósítható. A geometria optimalások a merev rotátor modell keretén belül megadják a specieszek forgási színeképét jellemző forgási állandókat. Az anharmonikus erőter számításokból (VPT2) jövő rezgési-forgási paraméterek segítségével az egyensúlyi magkonfigurációhoz tartozó egyensúlyi (B_e) forgási állandókból számíthatóak az effektív, zérusponthoz tartozó, mérésekből származtatható B_0 állandók. A geometria optimalás során kapott stacionárius pontokat használtam fel az FPA analízishez is.

A molekulák elektronszerkezetének, a vizsgált specieszek optimált geometriáinak, az anharmonikus erőtereknek, valamint az IRC reakcióútnak a számítását a CFOUR¹¹⁰ elnevezésű elektronszerkezet-számító program, valamint a hozzá kapcsolódó MRCC program^{96,111} és saját script-ek segítségével végeztem.

Következő lépésként a magmozgás számításokra került sor. Az alagúthatás felezési idejének számításához két módszer áll rendelkezésre. Az egyszerűbb és kisebb számításigényű Eckart-gát becsléssel történő számításhoz az FPA analízis végeredményeként kapott három

stacionárius pont (a két minimum és a közöttük lévő átmeneti állapot) energiái és harmonikus frekvenciái szükségesek, míg a bonyolultabb és nagyobb számításigényű WKB közelítés^{27,50} használata megköveteli egy egy-dimenziós belső reakció koordináta (IRC) mentén történő belső reakcióúton (IRP)¹¹² a potenciális energiafelület kiszámítását. A WKB-módszer alkalmazása a következő lépésekből áll:

(a) Az átmeneti állapotból kiindulva lépésenként kiszámítjuk az átmeneti állapotot a reaktánszal (pozitív) és a termékkel (negatív) összekötő reakcióutat, majd az így kapott IRC pontokhoz tartozó energiaértékekre polinomot illesztünk.

(b) Kiszámoljuk az energiafüggő ún. „barrier penetration” (gátáthatolási) integrált, majd meghatározzuk az ún. gát átmeneti valószínűségeket.

(c) Meghatározzuk az alagúthatás reakciósebességi együtthatóját, majd elsőrendű kinetikát feltételezve kiszámítjuk az alagúthatás felezési idejét.

A belső reakcióút számítását egy a CFOUR programot használó script segítségével a 113-es hivatkozásnak megfelelően végeztem. A reakcióút Hamilton-operátor¹¹⁴ alkalmazása az IRP mentén megköveteli a reakcióútra ortogonális módusok rezgési frekvenciájának számolását. Ez a feladat számos apró hatás figyelembevételét igényli.¹¹⁵

Az időfüggő Schrödinger-egyenlet az Eckart-potenciálra⁴⁸ analitikusan megoldható, ezáltal az átmeneti valószínűségekre és így az alagúthatás felezési idejére egyszerű analitikus formula alkalmazható. Az Eckart-gát és a WKB közelítésen alapuló alagúthatás számításához egy-egy, a *Mathematica* számítógépes algebra szoftver¹¹⁶ lehetőségeit kihasználó rövid programot használtam. Megjegyzendő, hogy az alagúthatás felezési ideje mindkét modellben az átmeneti valószínűségnek és a reakciómódus frekvenciájának szorzata. Az alagúthatás felezési idejének hőmérsékletfüggése Boltzmann átlagolással becsülhető.

1. táblázat Az X = O és S rendszerre CCSD(T)_AE/aug-cc-pCVQZ szinten, az X = Se rendszerre CCSD(T)/aug-cc-pwCVQZ szinten számolt és kísérleti CX (X = O, S, Se) kötэшosszak (Å).

Kötéstípusok	C–O	C–S	C–Se
Egyszeres (H ₃ C–XH)	1.418(1.421 ^a)	1.811(1.819 ^b)	1.950(1.97 ^c)
Kétszeres (H ₂ C=X)	1.205(1.206 ^d)	1.610(1.611 ^e)	1.752(1.759 ^f)
Háromszoros (CX)	1.129(1.128 ^g)	1.537(1.535 ^h)	1.680(1.676 ⁱ)
(<i>t</i> -HCXH)	1.311	1.650	1.800

^a 128. hivatkozás (*r_s* szerkezet). A 125-ös hivatkozás szerint 1.43 Å. ^b 117. hivatkozás (*r₀* szerkezet). ^c 125. hivatkozás. ^d 120. hivatkozás. ^e 69. hivatkozás. ^f 76. hivatkozás. A 125-ös hivatkozás szerint 1.71 Å. ^g 129. hivatkozás. ^h 126. hivatkozás. ⁱ 126. hivatkozás.

8. Az eredmények kiértékelése

A munkám során kapott eredményeket három alfejezetben tárgyalom, a szerkezetekre, az energiákra és az alagúthatásra kapott eredményeket külön-külön ismertetem.

8.1. A szerkezetek

Az egyensúlyi Born-Oppenheimer¹¹⁸ $r_e^{\text{BO}}(\text{CH})$ kötэшossz nem változik jelentősen a formaldehidtől a szelenoformaldehid felé haladva. A legnagyobb értéket a kötэшossz a formaldehidben veszi fel, $r_e^{\text{BO}}(\text{CH}) = 1.101 \text{ \AA}$, majd csökken 1.086 \AA -re a tioformaldehid, illetve 1.083 \AA -re a szelenoformaldehid esetében. Az egyensúlyi HCH kötэшszög szintén a VSEPR elméletnek¹¹⁹ megfelelően alakul, $116.3(3)^\circ$ a $\text{H}_2\text{C}=\text{O}$,¹²⁰ $117.2(4)^\circ$ a $\text{H}_2\text{C}=\text{S}$,⁶⁶ és 117.1° a $\text{H}_2\text{C}=\text{Se}$ molekulában (a H_2CS -re számolt r_z -típusú¹¹⁸ és az r_e -típusú kötэшszög különbsége kisebb, mint 0.1°). Megállapíthatjuk, hogy a tioformaldehid szerkezete nagyon hasonló a formaldehid szerkezetéhez, ez a hasonlóság a CH kötэшhosszban és a HCH kötэшszögben, valamint a CS kettős kötэш hosszában ($r_e^{\text{BO}}(\text{CS}) = 1.610 \text{ \AA}$) is megnyilvánul (1. és 2. táblázat és 9. ábra), ami az egyensúlyi Born-Oppenheimer C=S kettős kötэш mintapéldánya. A CS kötэш a *cisz*- és *transz*-merkaptokarbén molekulában (1. és 2. táblázat) egy 1.64 \AA hosszú, kissé megnyúlt kettős kötэшként értelmezhető (a *cisz* származék esetén a kötэшhossz egy kicsit kisebb, 1.63 \AA). Így kizárólag a kötэшhossz adatok alapján arra következtethetünk, hogy a merkaptokarbént a legésszerűbben a vinil formával tudjuk jellemezni (7. ábra). Ebben a szerkezetben a kénatom könnyen polarizálható és pozitív töltés található rajta.

Ha ezeket a szerkezeti tulajdonságokat összehasonlítjuk az analóg *transz*-HCOH molekulára CCSD(T)_AE/cc-pCVQZ szinten végzett számítási eredményekkel, a CO kötэшhossz 1.31 \AA , míg a tipikus egyensúlyi egyszeres és kétszeres kötэшtávolságok (r_e^{BO}) 1.42 és 1.21 \AA (1. táblázat), megállapítható, hogy a HCSH molekula CS kötэш a normál CS kettős kötэшnél gyengébb, de nem annyira gyenge, mint az a CO kötэш esetén a HCOH molekulában tapasztalható. Azaz a HCOH-ban lévő karbén-szerű szénatommal szemben a sokkal polárosabb *cisz*- és *transz*-HCSH molekulában sokkal inkább ilides szerkezet fog kialakulni. Ezen megfigyelések azt sugallják, hogy a H-alagúteffektus a HCSH molekulában a HCOH molekulánál sokkal lassabban fog megtörténni.

A kén köztudottan szeret többszörös kötéseket kialakítani.¹²¹ Schreiner és mtsai⁷⁴ a közelmúltban vizsgálták meg a H–CS–OH molekulát, és azt javasolták, hogy a CS kötэшt egy gyenge hármas vagy egy erős kettős kötэшként kell figyelembe venni. Ennek alapján megvizsgálható a H–C≡O–OH mint rokon vegyület szerkezete.

2. táblázat A H₂CS izomerekre (**2**, **1t**, **1c**) és az **1t** → **2** unimolekuláris izomerizációs reakció átmeneti állapotára (**TS1**) vonatkozó egyensúlyi szerkezeti paraméterek (távolság, $r_e/\text{Å}$ és szög, \angle_e/fok), egyensúlyi forgási állandók (A_e , B_e , és C_e , MHz-ben), dipólus nyomatékok (μ , D-ben), és relatív energiák (kcal mol⁻¹). Az eredmények CCSD(T)_AE/aug-cc-pCVQZ elméleti szinten lettek kiszámolva. A relatív energiák az FPA analízisből származnak (4. táblázat). P.Cs. = pontcsoport.

Szerkezet (P.Cs.)	Szerkezeti adatok ^a (egyensúlyi)	Forgási állandók ^b	Dipólus nyomatékok	Relatív energiák
H ₂ CS (2 , C _{2v})	$r_e(\text{CS}) = 1.6101$ $r_e(\text{CH}) = 1.0856$ $\angle_e(\text{SCH}) = 121.82$	$A_e = 294637.8$ $B_e = 17748.6$ $C_e = 16740.2$	$\mu_{\text{tot}} = 1.694$	0.00
<i>t</i> -HCSH (1t , C _s)	$r_e(\text{CS}) = 1.6496$ $r_e(\text{CH}) = 1.1036$ $r_e(\text{SH}) = 1.3474$ $\angle_e(\text{SCH}) = 102.71$ $\angle_e(\text{CSH}) = 100.18$	$A_e = 188779.6$ $B_e = 19022.2$ $C_e = 17280.9$	$\mu_{\text{tot}} = 1.838$ $\mu_a = 1.743$ $\mu_b = 0.582$ $\mu_c = 0.000$	43.93(20)
<i>c</i> -HCSH (1c , C _s)	$r_e(\text{CS}) = 1.6324$ $r_e(\text{CH}) = 1.0958$ $r_e(\text{SH}) = 1.3674$ $\angle_e(\text{SCH}) = 111.03$ $\angle_e(\text{CSH}) = 109.58$	$A_e = 194237.8$ $B_e = 19007.5$ $C_e = 17313.2$	$\mu_{\text{tot}} = 2.640$ $\mu_a = 1.552$ $\mu_b = 2.136$ $\mu_c = 0.000$	44.93(21)
TS (TS1 , C _s)	$r_e(\text{CS}) = 1.7028$ $r_e(\text{CH}) = 1.0982$ $r_e(\text{SH}) = 1.4490$ $\angle_e(\text{SCH}) = 113.75$ $\angle_e(\text{CSH}) = 53.15$			77.09(36)

^a A H₂CS molekulára CCSD(T)/aug-cc-pwCVQZ szinten számolt szerkezeti paraméterek szinte teljesen megegyeznek a táblázatban szereplőkkel, az egyetlen különbség az $r_e(\text{CS})$, ami ezen a szinten 1.6095 Å. A H₂CS molekula empirikus egyensúlyi geometriai paraméterei⁷² a következők: $r_e(\text{CS}) = 1.6110$ Å, $r_e(\text{CH}) = 1.0856$ Å, $\angle_e(\text{SCH}) = 121.88^\circ$.

^b A H₂¹²C³²S kísérleti alapállapotú forgási állandói: $A_0 = 291\,710(23)$, $B_0 = 17\,698.87(44)$, és $C_0 = 16\,652.98(48)$ MHz.⁶² A H₂¹²C³²S táblázatban lévő egyensúlyi forgási állandóhoz kapcsolódó, az elsőrendű rezgési-forgási kölcsönhatási állandókat CCSD(T)_FC/cc-pVTZ szinten a másodrendű rezgési perturbáció számítás (VPT2) segítségével figyelembe vevő, alapállapotú forgási állandói: $A_0 = 292\,703.5$, $B_0 = 17\,671.3$, és $C_0 = 16\,630.0$ MHz.

3. táblázat A H₂CSe izomerekre (**5**, **4t**, **4c**) és az **4t** → **5** unimolekuláris izomerizációs reakció átmeneti állapotára (**TS2**) vonatkozó egyensúlyi szerkezeti paraméterek (távolság, $r_e/\text{Å}$ és szög, \angle_e/fok), egyensúlyi forgási állandók (A_e , B_e , és C_e , MHz-ben), dipólus nyomatékok (μ , D-ben), és relatív energiák (kcal mol⁻¹). Az eredmények CCSD(T)_AE/aug-cc-pwCVQZ elméleti szinten lettek kiszámolva. A relatív energiák az FPA analízisből származnak (6. táblázat). P.Cs. = pontcsoport.

Szerkezet (P.Cs.)	Szerkezeti adatok ^a (egyensúlyi)	Forgási állandók	Dipólus nyomatékok	Relatív energiák
H ₂ CSe (5 , C _{2v})	$r_e(\text{CSe}) = 1.7519$ $r_e(\text{CH}) = 1.0831$ $\angle_e(\text{SeCH}) = 121.46$	$A_e = 293754.6$ $B_e = 12439.9$ $C_e = 11934.5$	$\mu_{\text{tot}} = 1.509$	0.00
<i>t</i> -HCSeH (4t , C _s)	$r_e(\text{CSe}) = 1.8000$ $r_e(\text{CH}) = 1.1065$ $r_e(\text{SeH}) = 1.4732$ $\angle_e(\text{SeCH}) = 101.39$ $\angle_e(\text{CSeH}) = 97.73$	$A_e = 161229.2$ $B_e = 13521.8$ $C_e = 12475.5$	$\mu_{\text{tot}} = 1.976$ $\mu_a = 1.851$ $\mu_b = 0.691$ $\mu_c = 0.000$	47.60(30)
<i>c</i> -HCSeH (4c , C _s)	$r_e(\text{CSe}) = 1.7842$ $r_e(\text{CH}) = 1.0992$ $r_e(\text{SeH}) = 1.4931$ $\angle_e(\text{SeCH}) = 108.22$ $\angle_e(\text{CSeH}) = 107.76$	$A_e = 166080.3$ $B_e = 13540.9$ $C_e = 12520.1$	$\mu_{\text{tot}} = 2.525$ $\mu_a = 1.693$ $\mu_b = 1.874$ $\mu_c = 0.000$	48.19(32)
TS (TS2 , C _s)	$r_e(\text{CSe}) = 1.8648$ $r_e(\text{CH}) = 1.0990$ $r_e(\text{SeH}) = 1.5554$ $\angle_e(\text{SeCH}) = 110.78$ $\angle_e(\text{CSeH}) = 50.75$			77.34(50)

^a A H₂¹²C⁸⁰Se kísérleti alapállapotú forgási állandói: $A_0 = 294\,803(1870)$, $B_0 = 12\,404.01(4)$, és $C_0 = 11\,878.393(4)$.⁷⁶ A H₂¹²C⁸⁰Se táblázatban lévő egyensúlyi forgási állandóikhoz kapcsolódó, az elsőrendű rezgési-forgási kölcsönhatási állandókat CCSD(T)_FC/cc-pVTZ szinten a másodrendű rezgési perturbáció számítás (VPT2) segítségével figyelembe vevő, alapállapotú forgási állandói: $A_0 = 292\,017.3$, $B_0 = 12\,383.5$, és $C_0 = 11\,860.6$ MHz.

B3LYP/6-311+G(d,p) szinten végzett számítások^{122,123} azt bizonyították, hogy a CO kötéshossz a H–CO–OH molekulában 1.16 Å mind a *transz*, mind a *cisz* alak esetén. Ez a kötés sokkal erősebb a CO kettős kötésnél ($r_e^{\text{BO}} = 1.206 \text{ Å}$ a H₂CO-ben), de sokkal gyengébb a CO hármass kötésnél ($r_e^{\text{BO}} = 1.13 \text{ Å}$ a CO-ban). Valójában a H–CO–OH molekulában csak a CO kötéshossz alapján meghatározott kötésrend 2.5, ami megegyezik a H–C≡S–OH molekulában meghatározott értékkel. Ez a megfigyelés azzal magyarázható, hogy az OH csoport elektronvonzó csoportként elszív elektronokat a formálisan karbén-szerű szénatomról és ezáltal jelentékeny mértékben megnöveli a CO kötés erősségét. Így – csakúgy, mint a H–CS–OH – a H–CO–OH sem nevezhető karbénnek.

A tipikus egyensúlyi C=Se kötéshossz a H₂CSe molekulában $r_e^{\text{BO}} = 1.75 \text{ Å}$ (3. táblázat és 11. ábra). A CSe kötés a *cisz*- és *transz*-szelenokarbénben (1. és 3. táblázat) a merkaptokarbénhez hasonlóan egy 1.80 Å hosszú, kissé megnyúlt kettős kötésként értelmezhető (a *cisz* származék esetén a kötéshossz egy kicsit kisebb, 1.78 Å). Vagyis a [H,H,C,S] és [H,H,C,Se] rendszerek fontosabb izomereinek kötésviszonyai nagyon hasonlóak. Mint ahogy az a különböző kötésrendű számított és mért C – X (X = O, S, Se) kötések összehasonlítása^{68,75,124-129} alapján megállapítható, a HCSeH molekula a HCSH-hoz hasonlóan szintén nem tekinthető tipikus karbénnek.

8.2. Energiák

Az FPA analízis során kapott energiakülönbségek az elvárásoknak megfelelőek, egyedül a H₂CX, mint globális minimum és a *transz*-HCXH (X = S, Se) között lévő energiakülönbségre vonatkozó $\delta[\text{CCSDT}]$ korrekció értéke kiugróan magas. Ennek az oka nem teljesen világos, de mivel az energia számításokat CCSDT(Q) szinten is elvégeztem, ennek nincs jelentős hatása az FPA analízissel meghatározott relatív energiák pontosságára, bár növeli azok bizonytalanságát. A *t*-HCSH → H₂CS és a *t*-HCSeH → H₂CSe izomerizációs reakciók effektív gátja majdnem teljesen azonos a *t*-HCOH → H₂CO reakcióéval.

Az FPA becslésből kapott reaktáns-oldali gátmagasság értéke a S és a Se analógra $33.15 \pm 0.30 \text{ kcal mol}^{-1}$ és $29.74 \pm 0.40 \text{ kcal mol}^{-1}$. A [H,H,C,S] rendszer globális minimuma (H₂CS) és a *transz*-HCSH között számított energiakülönbség $43.93 \pm 0.20 \text{ kcal mol}^{-1}$ (4. táblázat és 9. ábra). Ez az érték valamivel kisebb, mint az analóg *transz*-HCOH és H₂CO közötti 52 kcal mol^{-1} .¹² A [H,H,C,Se] rendszer esetén a *transz*-HCSeH és a H₂CSe között különbség az előbbi két rendszer között van, $47.60 \pm 0.30 \text{ kcal mol}^{-1}$.

4. táblázat Az energiakülönbségek (kcal mol⁻¹) FPA analízise a *t*-HCSH és H₂CS, a *c*-HCSH és *t*-HCSH, valamint a *t*-HCSH és H₂CS közötti átmeneti állapot (**TS1**) és a *t*-HCSH között^a

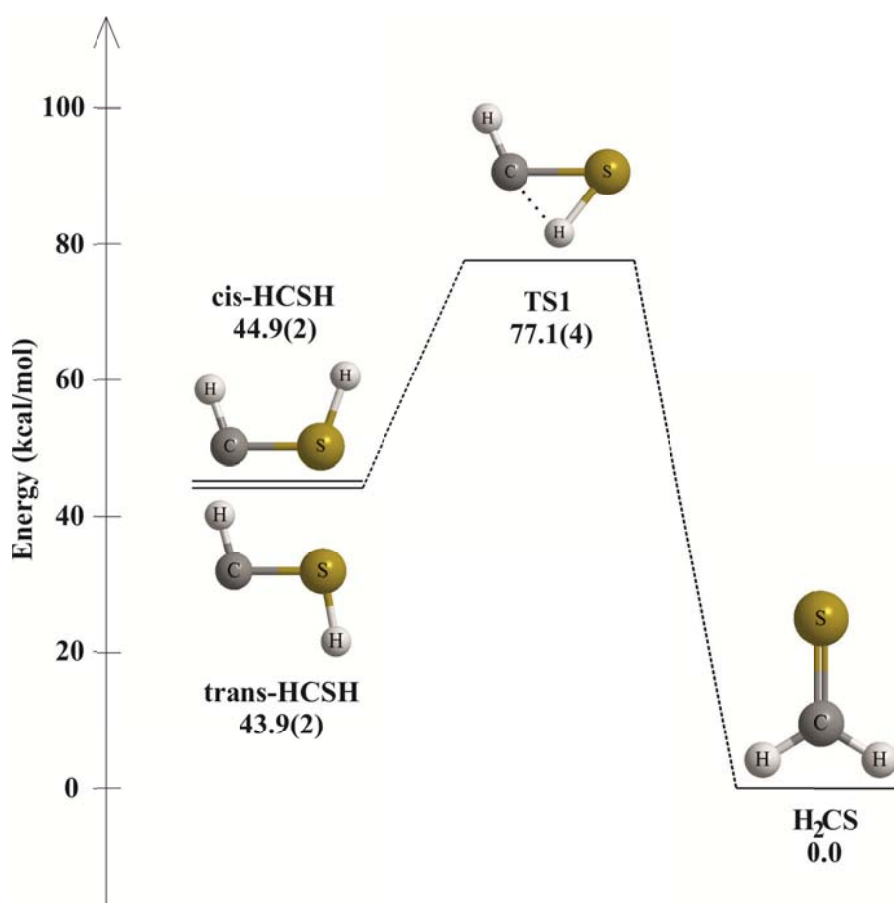
	$\Delta E_e(\text{HF})$	$\delta[\text{CCSD}]$	$\delta[\text{CCSD(T)}]$	$\delta[\text{CCSDT}]$	$\delta[\text{CCSDT(Q)}]$	$\Delta E_e(\text{FCI})$
<i>t</i> -HCSH – H ₂ CS						
aug-cc-pCVDZ(81)	42.23	3.73	0.25	-0.31	0.08	
aug-cc-pCVTZ(180)	41.53	3.84	0.43	-0.32		
aug-cc-pCVQZ(335)	41.38	4.00	0.45			
aug-cc-pCV5Z(558)	41.39	4.04	0.46			
Extrapoláció	exp	pol3	pol3	add	add	
CBS	41.39	4.08	0.47	-0.32	0.08	45.70
Relativisztikus						+0.03
ZPVE						-1.80
Végső becslés						43.93(20)
<i>c</i> -HCSH – <i>t</i> -HCSH						
aug-cc-pCVDZ	2.43	-0.31	-0.08	0.00	-0.02	
aug-cc-pCVTZ	2.08	-0.32	-0.09	0.00		
aug-cc-pCVQZ	2.02	-0.38	-0.09			
aug-cc-pCV5Z	2.02	-0.40	-0.09			
Extrapoláció	exp	pol3	pol3	add	add	
CBS	2.02	-0.42	-0.09	0.00	-0.02	1.49
Relativisztikus						-0.05
ZPVE						-0.44
Végső becslés						1.00(5)
TS1 – <i>t</i> -HCSH						
aug-cc-pCVDZ	47.97	-11.17	-2.59	0.07	-0.39	
aug-cc-pCVTZ	49.46	-11.59	-3.02	0.17		
aug-cc-pCVQZ	49.70	-11.63	-3.11			
aug-cc-pCV5Z	49.72	-11.59	-3.13			
Extrapoláció	exp	pol3	pol3	add	add	
CBS	49.72	-11.56	-3.16	0.17	-0.39	34.78
Relativisztikus						-0.12
ZPVE						-1.51
Végső becslés						33.15(30)

^a Az FPA analízis során alkalmazott fix referencia szerkezetek CCSD(T)_AE/aug-cc-pCVQZ szinten kerültek meghatározásra (ld. 1. táblázatot az aktuális szerkezeti paraméterekért). A harmonikus zérus-ponti rezgési energiák (ZPVE) CCSD(T)_AE/aug-cc-pCVQZ szinten 15.52, 13.72 és 13.28 kcal mol⁻¹ a minimumra (**2**), a transz (**1t**) illetve a cisz (**1c**) alakra. A **TS1** ZPVE-je, az imaginárius mód kizárása mellett, 10.85 kcal mol⁻¹. Ugyanezen rezgés kizárásával kapott ZPVE becslés **1t**-re 12.36 kcal mol⁻¹. exp = 3-paraméteres exponenciális extrapoláció. pol3 = extrapoláció a 2-paraméteres inverz köbös polinomiális alakkal. add = additivitás feltételezése mellett a legnagyobb bázissal kapott eredmény.

5. táblázat Harmonikus rezgési hullámszámok, ω_i/cm^{-1} , és rezgési intenzitások (zárójelben), km mol^{-1} , a CCSD(T)_AE/aug-cc-pCVQZ szinten számítva a [H,H,C,S] rendszer szingulett specieszeire, valamint a *transz*-HCSH és H₂CS közötti átmeneti állapotra (**TS1**).

No.	H ₂ CS ^a	<i>t</i> -HCSH	<i>c</i> -HCSH	TS1
ω_1	A ₁ 3089.4(24.4)	A' 2992.0(22.4)	A' 3058.1(14.9)	A' 2989.4
ω_2	A ₁ 1496.4(2.3)	A' 2604.1(6.9)	A' 2433.2(86.0)	A' 2199.0
ω_3	A ₁ 1077.8(8.0)	A' 1177.3(11.4)	A' 1107.7(3.8)	A' 1083.1
ω_4	B ₁ 1006.2(39.8)	A' 954.4(7.8)	A' 965.6(19.9)	A' 841.4
ω_5	B ₂ 3181.2(24.4)	A' 885.1(29.8)	A' 790.1(33.8)	A' 1869.0 <i>i</i>
ω_6	B ₂ 1004.0(1.8)	A'' 984.3(20.3)	A'' 935.8(6.2)	A'' 477.8

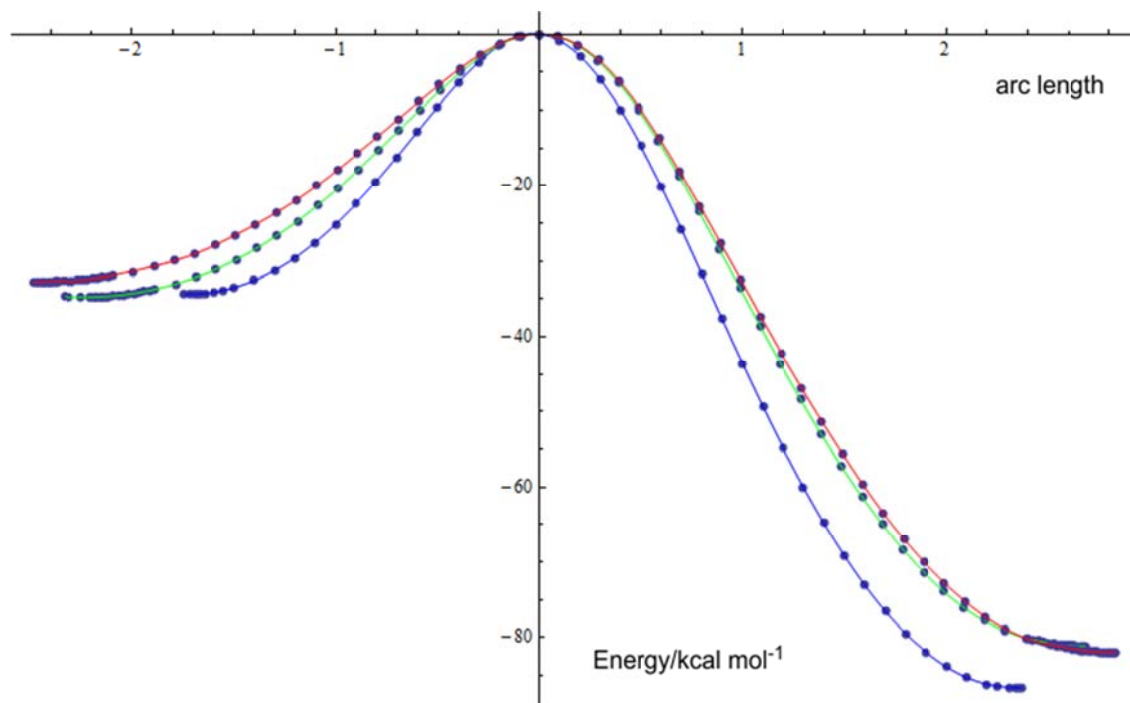
^a A gáz fázisban mért rezgési hullámszámok: $\nu_1 = 2971.0$, $\nu_2 = 1457.3$, $\nu_3 = 1059.2$, $\nu_4 = 990.2$, $\nu_5 = 3024.6$, és $\nu_6 = 991.0 \text{ cm}^{-1}$.⁶⁶ A táblázatban lévő harmonikus frekvenciákhoz kapcsolódó, az anharmonikus rezgési korrekciókat CCSD(T)_FC/cc-pVTZ szinten a másodrendű rezgési perturbáció számítás (VPT2) segítségével figyelembe vevő, anharmonikus rezgési frekvenciák: $\nu_1 = 2975.4$, $\nu_2 = 1454.2$, $\nu_3 = 1062.4$, $\nu_4 = 992.0$, $\nu_5 = 3027.7$, és $\nu_6 = 990.9 \text{ cm}^{-1}$.



9. ábra A [H,H,C,S] rendszer potenciális energia hiperfelületének fontosabb stacionárius pontjainak egydimenziós metszete. A relatív energiák az FPA analízisből származnak.

A *cisz*- és a *transz*-HCSH közötti energiakülönbség az FPA analízis alapján elég kicsi, 1.00 ± 0.05 kcal mol⁻¹, a különbség ZPVE korrekciója ugyanakkor nagy, majdnem 0.5 kcal mol⁻¹. Ez az energiakülönbség jóval kisebb, mint a HCOH izomereinél észlelt 4.4 kcal mol⁻¹. Még kisebb -0.59 ± 0.10 kcal mol⁻¹ – energiakülönbség tapasztalható a HCSeH *cisz* és *transz* izomerei között. Az HCOH, valamint az analóg HCSH és HCSeH *cisz* és *transz* izomere között tapasztalható nagy energiakülönbségbeli eltérés hűen tükrözi a közöttük lévő kötésbeli különbözőséget.

Összegezve az eddigi eredményeket megállapíthatjuk, hogy jelentős hasonlóság van a [H,H,C,O], [H,H,C,S], és [H,H,C,Se] rendszerek szingulett elektron alapállapotú PES profilja és ezen PES-ek stacionárius pontjainak relatív energiái között. Ez a hasonlóság különösen jól látszik a 10. ábrán, ahol az 1,2-H-eltolódásra számolt belső reakcióutakat hasonlítottam össze. Az is egyértelműen látható, hogy a [H,H,C,S] és a [H,H,C,Se] görbe alakja az átmeneti állapothoz közeli régióban nagyon hasonló egymáshoz, míg a [H,H,C,O] görbéje szignifikánsan keskenyebb. Így azt várjuk, hogy az X = S és az X = Se rendszer esetén az alagúthatással lejátszódó unimolekuláris izomerizációs reakció felezési ideje nagyon hasonló egymáshoz, és sokkal nagyobb, mint az a *transz*-HCOH → H₂CO reakció esetén tapasztalható.



10. ábra A [H,H,C,O], [H,H,C,S] és [H,H,C,Se] rendszerekre (kék, zöld illetve piros) számolt egydimenziós belső reakcióutak a saját átmeneti állapothoz vonatkoztatott relatív energiákkal. Az abcissa negatív oldala a reaktáns, pozitív oldala a termék régióinak felel meg. Az illesztett függvények a függelékben megtalálhatóak.

6. táblázat Az energiakülönbségek (kcal mol⁻¹) FPA analízise a *t*-HCSeH és H₂CSe, a *c*-HCSeH és *t*-HCSeH, valamint a *t*-HCSeH és H₂CSe közötti átmeneti állapot (**TS2**) és a *t*-HCSeH között^a

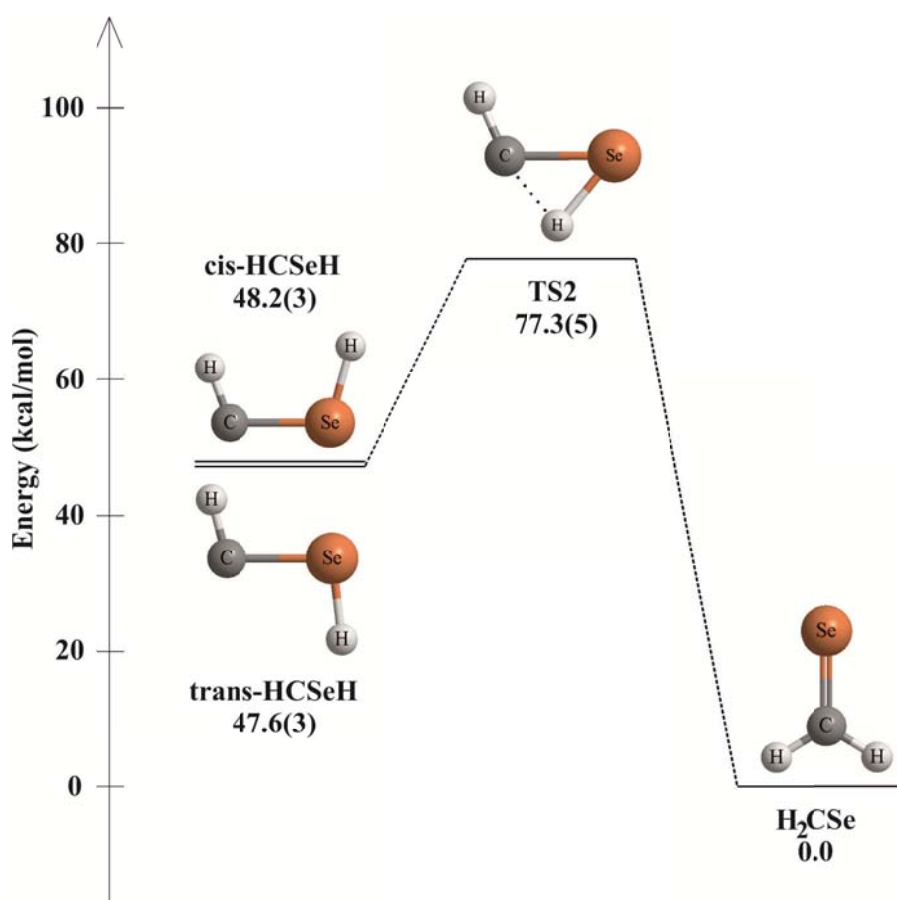
	$\Delta E_e(\text{HF})$	$\delta[\text{CCSD}]$	$\delta[\text{CCSD(T)}]$	$\delta[\text{CCSDT}]$	$\delta[\text{CCSDT(Q)}]$	$\Delta E_e(\text{FCI})$
<i>t</i> -HCSeH – H ₂ CSe						
aug-cc-pwCVDZ(97)	43.75	3.81	0.31	-0.40	0.09	
aug-cc-pwCVTZ(205)	44.84	3.96	0.49			
aug-cc-pwCVQZ(371)	44.87	4.32	0.53			
aug-cc-pwCV5Z(604)	44.89	4.40	0.54			
Extrapoláció	exp	pol3	pol3	add	add	
CBS	44.89	4.49	0.55	-0.40	0.09	49.62
Relativisztikus						+0.32
ZPVE						-2.34
Végső becslés						47.60(30)
<i>c</i> -HCSeH – <i>t</i> -HCSeH						
aug-cc-pwCVDZ(97)	1.57	-0.13	-0.08	0.00	-0.01	
aug-cc-pwCVTZ(205)	1.45	-0.12	-0.08			
aug-cc-pwCVQZ(371)	1.43	-0.15	-0.08			
aug-cc-pwCV5Z(604)	1.43	-0.16	-0.08			
Extrapoláció	exp	pol3	pol3	add	add	
CBS	1.43	-0.17	-0.08	0.00	-0.01	1.17
Relativisztikus						-0.19
ZPVE						-0.39
Végső becslés						0.59(10)
TS – <i>t</i> -HCSeH						
aug-cc-pwCVDZ(97)	47.04	-11.19	-2.86	0.11	-0.47	
aug-cc-pwCVTZ(205)	46.96	-11.41	-3.19			
aug-cc-pwCVQZ(371)	47.01	-11.51	-3.28			
aug-cc-pwCV5Z(604)	47.02	-11.52	-3.30			
Extrapoláció	exp	pol3	pol3	add	add	
CBS	47.02	-11.54	-3.33	0.11	-0.47	31.79
Relativisztikus						-0.64
ZPVE						-1.41
Végső becslés						29.74(40)

^a Az FPA analízis során alkalmazott fix referencia szerkezetek a CCSD(T)_AE/aug-cc-pwCVQZ szinten kerültek meghatározásra (ld. 2. táblázat az aktuális szerkezeti paraméterekért). A harmonikus zérusponthoz tartozó energiák (ZPVE) CCSD(T)_AE/aug-cc-pwCVQZ szinten, 15.07, 12.73 és 12.34 kcal mol⁻¹ a minimumra (**5**), a transz (**4t**) illetve a cisz (**4c**) alakra. A **TS2** ZPVE-je, az imaginárius mód kizárása mellett, 10.11 kcal mol⁻¹. Ugyanezen rezgés kizárásával kapott ZPVE becslés **4t**-re 11.52 kcal mol⁻¹. exp = 3-paraméteres exponenciális extrapoláció. pol3 = extrapoláció a 2-paraméteres inverz köbös polinomiális alakkal. add = additivitás feltételezése mellett a legnagyobb bázissal kapott eredmény.

7. táblázat Harmonikus rezgési hullámszámok, ω_i/cm^{-1} , és rezgési intenzitások (zárójelben), km mol^{-1} , a CCSD(T)_AE/aug-cc-pwCVQZ szinten számítva a [H,H,C,Se] rendszer szingulett specieszeire, valamint a *transz*-HCSeH és H₂CSe közötti átmeneti állapotra (**TS2**).

No.	H ₂ CSe ^a	<i>t</i> -HCSeH	<i>c</i> -HCSeH	TS2
ω_1	<i>A</i> ₁ 3114.7(13.7)	<i>A'</i> 2965.7(29.6)	<i>A'</i> 3030.5(17.4)	<i>A'</i> 2989.1
ω_2	<i>A</i> ₁ 1462.8(2.1)	<i>A'</i> 2354.8(19.8)	<i>A'</i> 2218.0(93.0)	<i>A'</i> 2050.7
ω_3	<i>A</i> ₁ 878.1(1.3)	<i>A'</i> 1108.7(12.3)	<i>A'</i> 1036.4(4.1)	<i>A'</i> 1008.6
ω_4	<i>B</i> ₁ 939.2(48.5)	<i>A'</i> 847.2(6.6)	<i>A'</i> 810.7(29.2)	<i>A'</i> 657.4
ω_5	<i>B</i> ₂ 3219.3(0.2)	<i>A'</i> 728.1(20.1)	<i>A'</i> 676.4(11.3)	<i>A'</i> 1772.5 <i>i</i>
ω_6	<i>B</i> ₂ 930.8(3.6)	<i>A''</i> 898.0(16.9)	<i>A''</i> 857.3(13.5)	<i>A''</i> 365.6

^a Az Ar mátrixban fagyasztva mért rezgési hullámszámok: $\nu_1 = 2972.5$, $\nu_2 = 1413.3$, $\nu_3 = 854.2$, $\nu_4 = 916.4$, $\nu_5 = 3052.9$, és $\nu_6 = 913.2$. A táblázatban lévő harmonikus frekvenciákhoz kapcsolódó, az anharmonikus rezgési korrekciókat CCSD(T)_FC/cc-pVTZ szinten másodrendű rezgési perturbáció számítás (VPT2) segítségével figyelembe vevő, anharmonikus rezgési frekvenciák: $\nu_1 = 2990.4$, $\nu_2 = 1419.5$, $\nu_3 = 865.7$, $\nu_4 = 924.2$, $\nu_5 = 3068.4$, és $\nu_6 = 918.8 \text{ cm}^{-1}$.



11. ábra A [H,H,C,Se] rendszer potenciális energia hiperfelületének fontosabb stacionárius pontjainak egydimenziós metszete. A feltüntetett relatív energiák az FPA analízisből származnak.

8.3. Alagúthatás

A legegyszerűbb módszer, amivel meghatározhatjuk a $t\text{-HCSH} \rightarrow \text{H}_2\text{CS}$ és a $t\text{-HCSeH} \rightarrow \text{H}_2\text{CSe}$ unimolekuláris reakcióra az alagúthatás felezési idejét, az Eckart-gát közelítés.⁴⁸ Ezen közelítésen belül az izomerizációs útra jellemző három stacionárius pont néhány tulajdonsága határozza meg a felezési időt.

A $t\text{-HCSH} \rightarrow \text{H}_2\text{CS}$ reakció esetén az Eckart-görbe alakját négy mennyiség határozza meg: az FPA becslésből származó gátmagasság a reaktáns és a termék oldalon ($V_1 = 33.2 \text{ kcal mol}^{-1}$, $V_2 = 77.1 \text{ kcal mol}^{-1}$), a **TS1** átmeneti állapot imaginárius frekvenciája ($\omega_{\text{TS}} = 1869i \text{ cm}^{-1}$), ami a gát csúcsgörbületének feleltethető meg, valamint a $t\text{-HCSH}$ molekula reakciómódhoz legközelebbi rezgési normál módjának a frekvenciája ($\nu_{\text{vib}} = 954.4 \text{ cm}^{-1}$) (lásd 4. és 5. táblázat). Megjegyzendő, hogy e látszólag egyszerű eset ellenére sem teljesen egyértelmű, hogy az $\omega_3 - \omega_4$ módusok közül melyik a reakciómódhoz legközelebbi rezgési mód. A normálkoordináta elmozdulások alapján az ω_4 -et választottam reakciómódnak. Az Eckart-gát számolást kiegészíti a stacionárius pontok ZPVE korrekciója, ami a reakciómód kizárása mellett történik (5. táblázat). A $t\text{-HCSeH} \rightarrow \text{H}_2\text{CSe}$ reakció esetén a felezési időt befolyásoló mennyiségek a következők: $V_1 = 29.7 \text{ kcal mol}^{-1}$, $V_2 = 77.3 \text{ kcal mol}^{-1}$, $\omega_{\text{TS}} = 1772i \text{ cm}^{-1}$, és $\nu_{\text{vib}} = 847.2 \text{ cm}^{-1}$ (lásd 6. és 7. táblázat), ahol V_1 és V_2 az FPA analízisből kapott eredmény.

Az alagúthatás felezési idejét a $[\text{H,H,C,S}]$ és a $[\text{H,H,C,Se}]$ rendszerekre és deuterált izotopológjaira több elméleti szinten is kiszámítottam (8. táblázat). A felezési idő a négy paraméter közül a V_1 és az ω_{TS} változtatására a legérzékenyebb. A $t\text{-HCSH}$ esetén az alagúthatás felezési ideje 0 K hőmérsékleten 2.4×10^6 óra, ami 11 K-en, a mátrixizolációs mérések tipikus hőmérsékletén 2.2×10^6 órára csökken. A gátmagasságnak az alagúthatás felezési idejére gyakorolt jelentős hatását láthatjuk, ha a V_1 értékét $33.2 \text{ kcal mol}^{-1}$ -ről az FPA analízis bizonytalanságának megfelelő legalacsonyabb értékre, $32.9 \text{ kcal mol}^{-1}$ -ra csökkentjük. A felezési idő ekkor 0 K hőmérsékleten 1.5×10^6 órára csökken. Manuálisan $32.0 \text{ kcal mol}^{-1}$ -ra csökkentve tovább a gátmagasságát 0 K-en 3.0×10^5 órára változik a felezési idő.

Még jelentősebb a felezési időre gyakorolt hatás, ha a gát görbületének a növelésével csökkentjük a gát szélességét. A **TS1** átmeneti állapot imaginárius frekvenciájának (ω_{TS}) 1.1 és 1.2 szorzófaktorokkal való növelése a V_1 gátmagasság $33.1 \text{ kcal mol}^{-1}$ értéken tartása mellett 1.5×10^4 illetve 284 órára csökkenti a felezési időt. Ezen utóbbi becslések „hibája”, hogy a magas szintű elektronszerkezet számításoknak köszönhetően az ω_{TS} értékének ilyen mértékű növelése a valóságot semmiképp sem tükrözi.

A kapott eredmények tükrében megállapíthatjuk, hogy a *t*-HCSH molekula esetén nem várható jelentős mértékű alagúthatás az egy-dimenziós Eckart-gát közelítésen belül. Mivel *t*-HCSeH Eckart-paraméterei az analóg *t*-HCSH-hez nagyon hasonlóak, a *t*-HCSeH-ra elvégezve ugyanazokat a számolásokat és becsléseket, a kapott eredmények is nagyon hasonlóak. Összegezve az eddigi tapasztalatokat elmondható, hogy a $t\text{-HCXH} \rightarrow \text{H}_2\text{CX}$ reakciókra az $X = \text{S}$ és $X = \text{Se}$ esetben az Eckart-közelítés nagyon nagy felezési időket ad eredményül, így nem várhatunk észlelhető alagúthatást a mátrixizolációs mérések alacsony hőmérsékletén.

Az alagúthatás felezési idejének az Eckart-módszernél jóval nagyobb számításigényű, bonyolultabb, de még mindig egy-dimenziós módon történő pontosabb meghatározására alkalmazható modell a WKB-közelítés. A WKB-közelítés során kapott eredményeket a 8. táblázatban foglaltam össze. A különböző elméleti szinteken számolt reakcióutakra kapott felezési idők nagyon hasonlóak. Habár a számolást bonyolítja, a ZPVE korrekciónak fontos szerepe van a WKB-módszer alkalmazása során. Fontos kiemelni, hogy az alagúthatás reakcióútjára merőleges mozgások figyelembe vétele az alagúthatás felezési idejét körülbelül egy nagyságrenddel csökkenti. Ha a cél a kísérlettel való kvantitatív egyezés elérése, akkor ez egy fontos tényező, amit figyelembe kell venni. Azonban előzetes becslésekhez fél-quantitatív, közelítő felezési idő számolásokat ezen meglehetősen drága korrekcióknak a figyelembe vétele nélkül is lehet végezni.

Az Eckart-közelítésből kapott felezési idők minden esetben nagyobbak, mint a WKB-közelítésben meghatározottak. Ez az egy-két nagyságrend eltérés annak köszönhető, hogy az illesztett Eckart-gátak a belső reakcióútnál (IRP) sokkal szélesebbek. Elmondható, hogy az Eckart-közelítés a felezési idők tekintetében felső korlátot szolgáltat, és a pontosabb eredményhez képest egy-két nagyságrenden belüli eredményt ad. Az Eckart-módszer közelítő pontossága sok gyakorlati probléma esetén kihasználható. Ezt úgy értem, hogy a korbének alagúthatással lejátszódó izomerizációs reakciójának a felezési ideje széles skálán változik, így azok a rendszerek, ahol jelentős mértékű alagúteffektus várható, ezzel a módszerrel egyértelműen azonosíthatóak.

A deuterált $t\text{-HCSD} \rightarrow \text{HDCS}$ és a $t\text{-HCSeD} \rightarrow \text{HDCSe}$ izomerizációs reakciók felezési ideje a $t\text{-HCOD} \rightarrow \text{HDCO}$ reakcióhoz hasonlóan a H-analóg rendszereknél kb. 10 nagyságrenddel nagyobb, bár ennek a S és a Se esetén nincs akkora jelentősége.

Magasabb hőmérsékleten az alagúthatás felezési ideje jelentősen lecsökken, de a két vizsgált rendszer esetén még szobahőmérsékleten is eléggé nagy marad.

8. táblázat A [H,H,C,S] és [H,H,C,Se] rendszerekre $T = 0$ K-en WKB-, és Eckart-módszerekkel különböző elméleti szinteken számolt felezési idők (óra) összefoglalása és a [H,H,C,O] irodalmi adataival¹² történő összehasonlítása.

	HCOH ^d	HCSH	HCSd	HCS _e H	HCS _e D
WKB					
(a) ZPE nélkül					
12.hivatkozás	13.6				
CCSD(T)_FC/cc-pVDZ		5.2×10^5		7.7×10^6	
CCSD(T)_FC/cc-pVTZ ^a		2.1×10^5		3.7×10^5	
(b) ZPE korrekcióval					
12.hivatkozás	2.1				
CCSD(T)/cc-pVDZ		7.6×10^4		1.7×10^6	
CCSD(T)/cc-pVTZ ^a		2.7×10^4		5.0×10^4	
Eckart-gát					
(a) skálázatlan					
12.hivatkozás	114.4				
CCSD(T)_FC/cc-pVDZ		2.2×10^6	2.8×10^{15}	7.6×10^6	2.3×10^{16}
CCSD(T)_FC/cc-pVTZ ^a		4.3×10^6	6.9×10^{15}	3.6×10^6	8.2×10^{15}
CCSD(T)_AE/aug-cc-pCVQZ		4.3×10^6	7.2×10^{15}		
CCSD(T)_AE/aug-cc-pwCVQZ				1.2×10^6	1.8×10^{15}
FPA ^b		2.4×10^6	9.5×10^{14}	1.6×10^5	3.9×10^{13}
(b) skálázott ^c					
12.hivatkozás	2.1				
CCSD(T)_FC/cc-pVDZ		1.7×10^4	3.5×10^{12}	5.4×10^4	2.4×10^{13}
CCSD(T)_FC/cc-pVTZ ^a		3.2×10^4	7.8×10^{12}	2.7×10^4	9.3×10^{12}
CCSD(T)_AE/aug-cc-pCVQZ		3.2×10^4	8.1×10^{12}		
CCSD(T)_AE/aug-cc-pwCVQZ				1.0×10^4	2.4×10^{12}
FPA ^b		1.9×10^4	1.3×10^{12}	1.6×10^3	7.1×10^{10}

^a A HCSH és HCSd rendszerekre cc-pV(T+d)Z bázist alkalmaztam.

^b A harmonikus frekvenciákat CCSD(T)/aug-cc-pCVQZ szinten számoltam, az energiákat a FPA analízisből kaptam.

^c A 12. hivatkozásnak megfelelően 1.0979-es skálafaktort alkalmaztam az ω_{TS} , vagyis a gát görbületének a skálázására. A HCOH esetén ezen skálafaktor használata az Eckart-gát segítségével számított felezési időt összhangba hozta a kísérleti eredménnyel.

^d A kísérletileg meghatározott felezési idő 2 óra 11 és 20 K között különböző nemesgáz mátrixokban.

8.4. Alagúthatás fél-kvantitatív vizsgálata karbén vegyületekben

A [H,H,C,S] és a [H,H,C,Se] rendszerekre az alagúteffektussal lejátszódó unimolekuláris izomerizációs reakció felezési idejének meghatározására alkalmazott Eckart- és WKB-módszerek összehasonlítása során kapott eredmények arra engednek következtetni, hogy - a legtöbb gyakorlati probléma esetén - alacsonyabb elméleti szinten végzett elektron-szerkezet számítás felhasználásával kapott paramétereket felhasználva az Eckart-módszerrel fél-kvantitatív becslés adható ezen rendszerekben lejátszódó unimolekuláris izomerizációs reakciók felezési idejére. A karbének alagúthatással lejátszódó izomerizációs reakciójának felezési ideje széles skálán (az általam vizsgált rendszereknél kb. 10^0 és 10^{20} h között) változik, így azok a rendszerek, ahol jelentős mértékű alagúteffektus várható, ezzel a módszerrel egyértelműen azonosíthatóak és aztán magasabb elméleti szinten vizsgálhatóak.

A vizsgálatokhoz a B3LYP/6-311++G(d,p) elméleti szintet választottam. Ezen a szinten az egyes rendszerek három stacionárius pontjára (két minimum és egy átmeneti állapot) végzett geometria optimalás és az ezt követő harmonikus frekvencia számítás bonyolultabb rendszerekre is pár óra alatt elkészül, gyors adatfeldolgozást követően pedig pillanatok alatt megkapható az izomerizációs reakciók felezési ideje. A B3LYP/6-311++G(d,p) szinten számított adatokat az FPA értékekkel összehasonlítva (9. táblázat) megállapítható, hogy az alacsonyabb elméleti szinten kapott eredmények az FPA eredményekhez képest egy-két nagyságrenden belüli eredményt adnak, tehát előzetes vizsgálódásokra kitűnően alkalmazhatóak.

9. táblázat A [H,H,C,O], [H,H,C,S] és [H,H,C,Se] rendszerekre B3LYP/6-311++G(d,p) szinten végzett számításoknak az FPA analízis végeredményeivel történő összehasonlítása. Az R_{HD} az izomerizációs reakcióban a hidrogént adó csoport („hydrogen donating group”), míg az R_{SG} az izomerizációs reakcióban részt nem vevő („spectator group”). A V_1 és a V_2 az FPA becslésből származó gátmagasság a reaktáns és a termék oldalon, ω_{TS} az átmeneti állapot imaginárius frekvenciája, a ν_{vib} a karbén molekula reakciómódhoz legközelebbi rezgési normál módjának a frekvenciája, a $\tau_{1/2}$ pedig az alagúthatással végbemenő unimolekuláris izomerizációs reakció felezési ideje.

R_{HD}	R_{SG}	Elméleti szint	$V_1/\text{kcal mol}^{-1}$	$V_2/\text{kcal mol}^{-1}$	$\omega_{TS}/\text{cm}^{-1}$	ν_{vib}/cm^{-1}	$\tau_{1/2}/\text{h}$
OH	H	B3LYP	32.4	85.5	2111	1216	3.0E+02
	H	FPA	31.6	83.7	2174	1220	1.1E+02
SH	H	B3LYP	33.3	79.0	1807	944	2.2E+07
	H	FPA	33.4	77.6	1870	955	2.4E+06
SeH	H	B3LYP	31.9	78.4	1729	847	3.6E+07
	H	FPA	30.5	77.7	1772	847	1.6E+05

10. táblázat A különböző R_{SG} csoportokat tartalmazó karbének vizsgálata. Az R_{HD} az izomerizációs reakcióban a hidrogént adó csoport („hydrogen donating group”), míg az R_{SG} az izomerizációs reakcióban részt nem vevő („spectator group”). A V_1 és a V_2 az FPA becslésből származó gátmagasság a reaktáns és a termék oldalon, ω_{TS} az átmeneti állapot imaginárius frekvenciája, a ν_{vib} a karbén molekula reakciómódhoz legközelebbi rezgési normál módjának a frekvenciája, a $\tau_{1/2}$ pedig az alagúthatással végbemenő unimolekuláris izomerizációs reakció felezési ideje.

R_{HD}	R_{SG}	$V_1/\text{kcal mol}^{-1}$	$V_2/\text{kcal mol}^{-1}$	$\omega_{TS}/\text{cm}^{-1}$	ν_{vib}/cm^{-1}	$\tau_{1/2}/\text{h}$
OH	H	32.4	85.5	2111	1216	3.0E+02
SH	H	33.3	79.0	1807	944	2.2E+07
SeH	H	31.9	78.4	1729	847	3.6E+07
NH ₂	H	48.6	82.4	2009	1698	2.0E+14
PH ₂	H	20.8	76.7	688	816	6.8E+21
CH ₃	H	1.9	76.6	771	471	9.6E-16
NH	imidazol	44.1	69.8	1625	1430	5.0E+18
	imidazolidin	45.3	65.2	1690	1350	8.3E+18
	tiazol	44.4	73.2	1713	1426	1.1E+17
	piridin	42.4	85.6	2023	1514	6.9E+09
PH	foszfidin	21.4	87.3	720	981	2.4E+20

A karbénéket felírhatjuk $R_{HD}-\ddot{C}-R_{SG}$ alakba, ahol R_{HD} a kétvegyértékű szénatomhoz kapcsolódó, az izomerizációs reakcióban a hidrogént adó csoport („hydrogen donating group”), míg R_{SG} a szénatomhoz kapcsolódó, az izomerizációs reakcióban részt nem vevő csoport („spectator group”). Ekkor az izomerizációs reakciót úgy foghatjuk fel, hogy a reakció során az R_{HD} csoportról egy H-atom alagúthatással a kétvegyértékű szénatomra vándorol. Ezért a karbénekben az alagúthatással végbemenő izomerizációs reakciókat az R_{HD} és az R_{SG} csoportok szerint csoportosíthatjuk.

Munkám során összesen 25 különböző szingulett karbén vizsgálatát végeztem el B3LYP/6-311++G(d,p) elméleti szinten végzett elektronszerkezet számítás és Eckart-módszerrel történő felezési idő becslés segítségével. Munkámat a hidroxikarbénból kiindulva az R_{HD} illetve az R_{SG} csoport változtatásával végeztem.

A kapott eredményeket összegezve megállapítható, hogy az R_{HD} csoport változtatásával (10. táblázat) nem találtam olyan vegyületet, amelynek vizsgálata eddig még nem került előtérbe és érdemes lenne rá további magasabb szintű számításokat végezni.

11. táblázat A különböző R_{SG} csoportokat tartalmazó karbének vizsgálata $R_{HD} = OH, SH$ és CH_3 csoportok esetén. A táblázatban szereplő jelölések magyarázata a 9. táblázatnál szerepel.

R_{HD}	R_{SG}	$V_1/\text{kcal mol}^{-1}$	$V_2/\text{kcal mol}^{-1}$	$\omega_{TS}/\text{cm}^{-1}$	ν_{vib}/cm^{-1}	$\tau_{1/2}/\text{h}$
OH	H	32.4	85.5	2111	1216	299
	CH ₃	30.5	81.4	2024	1336	50
	SH	33.6	77.3	2023	1306	9785
	Ph	30.5	81.4	2022	1365	45
	F	34.5	78.5	1924	1350	4.4E+05
	p-F-Ph	30.8	81.0	2022	1366	74
	p-MeO-Ph	30.6	80.7	2016	1375	58
	o-MeO-Ph	29.2	79.6	2013	1357	7
	o-CF ₃ O-Ph	30.5	79.4	2023	1358	48
	CH ₂ =CH	31.7	81.0	2036	1362	242
	CH≡C	34.3	79.4	2097	1367	3746
SH	H	33.3	79.0	1807	944	2.2E+07
	OH	31.5	31.5	1685	950	3.4E+07
	CH ₃	29.6	76.2	1703	1138	1.2E+05
CH ₃	H	1.9	76.6	771	471	9.6E-16
	OH	24.2	62.7	1401	1371	4.6E+03
	Cl	13.3	69.3	1228	1005	2.5E-05

Az $R_{HD} = OH$ esetén különböző R_{SG} csoportokat vizsgálva (11. táblázat) több olyan karbénvegyületet találtam, amely esetén valószínűsíthetően alagúthatás lesz tapasztalható, ezért érdemes lenne további magasabb szintű számolásokat végezni.

A fenilhidroxikarbént¹³⁰ már sikerült előállítani, és az alagúthatást kimutatni. A 10. táblázat adatai alapján a fenil-hidroxikarbén szubsztituált származékait is érdemes vizsgálni. Ez azért kifejezetten előnyös, mert nagy valószínűség szerint ezeknek a vegyületeknek az előállítása is megvalósítható. A metil-hidroxikarbént is sikerült előállítani és az alagúthatást kimutatni, de kísérleti és számítási adatok még nem kerültek publikálásra. Érdekes lehet továbbá a vinil-, és az acetilid-hidroxikarbének vizsgálata is.

Az $R_{HD} = SH$ és CH_3 esetén csak a metil-hidroxikarbén vizsgálata lehet az alagúthatás szempontjából érdekes, de itt az OH csoportról történő H-átadás mellett nem lehet kísérletileg kimutatni a CH_3 csoportról történő H-átadást. A nagyon alacsony felezési idő ellenére a metilkarbén és a klórmetilkarbén kísérleti vizsgálata nem végezhető el, mivel a kísérleti technika csak a néhány percestől a néhány órás felezési idővel rendelkező alagúthatás észlelését teszi lehetővé.

9.1. Összefoglalás

Szakedolgozatom célja a *transz*-HCOH \rightarrow H₂CO reakcióval analóg *transz*-HCSH \rightarrow H₂CS és a *transz*-HCSeH \rightarrow H₂CSe unimolekuláris izomerizációs reakciók felezési idejének 0 K-hez közeli hőmérsékleten történő meghatározása volt. Ehhez pontos elektronszerkezet számítások segítségével vizsgáltam a [H,H,C,S] és [H,H,C,Se] rendszerek legalacsonyabb szingulett potenciális energia hiperfelületének stacionárius pontjait. A kapott eredményeket FPA analízisnek alávetve pontos relatív energiákat kaptam. Az alagúthatás jelenségének időskáláját két kvantumkémiai módszerrel tanulmányoztam: az egyszerű egydimenziós Eckart-gát közelítéssel és a sokkal kifinomultabb, de még mindig egydimenziós Wentzel – Kramers – Brillouin (WKB) közelítéssel.

A *t*-HCSH előállítására a *t*-HCOH előállításához hasonló módszerekkel végzett számos kísérleti próbálkozás ellenére a [H,H,C,S] rendszer ezen izomerét mátrixizolációs körülmények között eddig nem sikerült előállítani. A C + H₂O reakcióval¹³¹ analóg C + H₂S reakció is sikertelen volt, csak a H₂CS molekula képződését tudták megfigyelni. Jelen dolgozat eredményei alapján úgy tűnik, hogy a *t*-HCSH molekula előállítására végzett kísérletek sikertelenségek egyik oka, hogy a *t*-HCOH-ban lévő karbén-szerű szén atommal szemben a polárosabb *transz*-HCSH molekulában inkább egy negatívan töltött szénatomot és egy pozitívan töltött kénatomot tartalmazó ilides szerkezet fog kialakulni. Ezáltal a *t*-HCOH formadehiddé történő izomerációjához képest (kb. 52 kcal mol⁻¹) csökken a *t*-HCSH tioformaldehiddé történő izomeráció hajtóereje (exoterm reakció, kb. 44 kcal mol⁻¹). A *t*-HCSeH molekulára *t*-HCSH-hez hasonlóan ugyanezen megállapítások elmondhatók.

Szakedolgozatom legfontosabb eredménye a *transz*-HCXH \rightarrow H₂CX (X = S és Se) unimolekuláris izomerizációs reakciók részletes kvantumkémiai vizsgálata. A *t*-HCXH \rightarrow H₂CX (X = O, S, Se) reakciók belső reakcióútját (IRC) összehasonlítva megállapítható, hogy azok energetikailag nagyon hasonlítanak egymáshoz. A FPA analízisből származó gátmagasságok a reaktáns oldalon az X = {O, S, Se} esetekre rendre {29.7, 33.2, 29.7} kcal mol⁻¹, míg a termék oldali gátmagasságok mindhárom esetben 75 kcal mol⁻¹-nél nagyobbak. A *cisz*- és a *transz*-HCXH molekulák közel azonos energiájúak, a *transz* forma mindhárom esetben stabillabb. A *cisz*-*transz* energiakülönbség az X = {O, S, Se} esetekre rendre {4.4, 1.0, 0.6} kcal mol⁻¹, az X = O és az X = S ill. Se izomerek közötti különbség az egyes specieszek különböző kötési jellegére vezethető vissza.

A számított eredmények egyértelművé teszik, hogy a *transz*-HCOH \rightarrow H₂CO rendszer esetében tapasztalt gyors izomerizációval ellentétben sem a *transz*-HCSH \rightarrow H₂CS, sem a

transz-HCSeH \rightarrow H₂CSe átalakulások esetében nem várhatunk észlelhető alagúthatást a mátrixizolációs mérések alacsony (10 K körüli) hőmérsékletén.

Az egydimenziós WKB-közelítés a *t*-HCOH \rightarrow H₂CO unimolekuláris izomerizációs reakcióhoz hasonlóan a *t*-HCXH \rightarrow H₂CX (X = S, Se) unimolekuláris izomerizációs reakciók hőmérsékletfüggő felezési idejére is megbízható eredményt ad, míg ehhez képest az Eckart-közelítés is egy-két nagyságrenden belül becsli a felezési időt. Mivel a karakterisztikus felezési idők széles skálán mozognak, így azok a rendszerek, ahol mátrixizolációs mérés során megfigyelhető alagúteffektus várható, ezzel az egyszerű, csak az alagúthatásos reakció stacionárius pontjainak a meghatározását igénylő módszerrel egyértelműen azonosíthatóak.

Az Eckart-módszert (és az azt megelőző B3LYP elektronszerkezet számítást) számos karbénre alkalmazva megállapítható, hogy a hidroxikarbénhez képest az R_{HD} csoport változtatásával nem, az R_{SG} csoport változtatásával viszont találhatók olyan vegyületek, amelyek esetén valószínűsíthetően alagúthatás lesz tapasztalható. Ezek a fenil-hidroxikarbén orto- és para-szubsztituált származékai, és a vinil-, valamint az acetilid-hidroxikarbén, melyek vizsgálatára eddig még nem került sor. Tapasztalataink alapján érdemes lenne rájuk további, magasabb szintű számításokat végezni. Az említett vegyületek a fenilhidroxikarbén előállítása¹³⁰ során megfigyeltek szerint mátrixizolációs körülmények között feltehetően előállíthatók. A kísérleti technika rövid mérésstartományának ellenére ezen rendszerekben az alagúthatás előreláthatóan detektálható lesz.

9.2. Summary

The principal purpose of this investigation is the determination of the tunneling half-lives of the *trans*-HCSH \rightarrow H₂CS and the *trans*-HCS₂H \rightarrow H₂CSe unimolecular isomerization reactions at temperatures close to 0 K. To aid these determinations, accurate electronic structure computations were performed, with electron correlation treatments as extensive as CCSDT(Q) and basis sets as large as aug-cc-pCV5Z, for the isomers of [H,H,C,S] and [H,H,C,Se] on their lowest singlet surfaces and for the appropriate transition states yielding structural data for key stationary points characterizing the isomerization reactions. The computational results were subjected to a focal-point analysis (FPA) that yields accurate relative energies with uncertainty estimates. The tunneling half-lives were determined by a simple Eckart-barrier approach and via the more sophisticated though still one-dimensional Wentzel – Kramers – Brillouin (WKB) approximation.

Despite numerous experimental attempts to synthesize *t*-HCSH via routes similar to those that resulted in the formation of the parent hydroxymethylene, this [H,H,C,S] isomer has thus far remained inaccessible under matrix isolation conditions. The reaction of carbon atoms with H₂S similar to the approach utilized for the C + H₂O reaction¹³¹ was equally unsuccessful and only the global minimum H₂CS could be observed. The structural results of the present study seem to indicate that part of the reason for not being able to synthesize *t*-HCSH is that it is not a true carbene and it is better represented as an ylide with a negatively charged carbon atom and a positively charged sulfur. This also reduces the driving force (exothermicity, ca. 44 kcal mol⁻¹) for the rearrangement to thioformaldehyde as compared to the rearrangement of *t*-HCOH to formaldehyde (ca. 52 kcal mol⁻¹). Similar arguments apply to *t*-HCS₂H.

The most important results of the present computational study concern the unimolecular isomerization reactions of *t*-HCXH to H₂CX (X = S and Se). Comparison of the intrinsic reaction paths of the reactions *t*-HCXH to H₂CX (X = O, S, Se) indicate that the energetic characteristics of the paths are very similar. For example, the best estimates, obtained via the FPA approach, for the barriers to isomerization on the reactant side are 29.7, 33.2, and 29.7 kcal mol⁻¹ for X = O, S, and Se, respectively. The barriers to isomerization on the product side are large, over 75 kcal mol⁻¹. The *cis*- and *trans*-HCXH forms are very similar in energy, the *trans* forms being more stable. The extra stabilities for X = {O, S, Se} are only {4.4, 1.0, 0.6} kcal mol⁻¹. The difference between the X = O and the X = S and Se numbers clearly reflect the different bonding characteristics of the species.

The computed results suggest unequivocally that tunneling is too slow for *t*-HCSH and *t*-HCS₂H to be observable in matrix isolation experiments. In this sense, these congeners of

hydroxymethylene are drastically different from the parent which is characterized by a fast tunneling process.

Similarly to what was observed for the $t\text{-HCOH} \rightarrow \text{H}_2\text{CO}$ unimolecular isomerization reaction,¹² the very simple Eckart-barrier approach is successful in predicting tunneling half-lives to within one to two orders of magnitude. Since the characteristic half-lives vary over many orders of magnitude, this means that this simple approach, requiring simple characterization of only the stationary points of the tunneling reaction, can be successfully employed for the screening of candidate molecules for tunneling observable at the time-scales of normal matrix isolation studies. The one-dimensional WKB approximation provides reliable estimates for the temperature-dependent tunneling half-lives of the unimolecular isomerization reactions $t\text{-HCSH} \rightarrow \text{H}_2\text{CS}$ and the $t\text{-HCSeH} \rightarrow \text{H}_2\text{CSe}$.

By applying the Eckart-barrier approximation (supplemented by B3LYP electronic structure computation) for numerous carbenes we could not find compounds in which tunneling would be observable by changing the R_{HD} group. Observable tunnelings can be found, however, by changing the R_{SG} group. The substances are worth investigating by high-level electronic structure treatments include the ortho- and para-substituted derivatives of the phenylhydroxycabene, the vinyl- and acetylide-hydroxycabene. These molecules have not been examined. The compounds mentioned probably can be synthesized under matrix isolation conditions according to the experience gained during the study of phenylhydroxycabene.¹³⁰ Despite the limited measuring timescale tunneling is expected to be detectable for these compounds.

Köszönetnyilvánítás

A szakdolgozatom során végzett munkámat a Császár Attila és Peter Schreiner által elnyert ERA Chemistry grant, az Országos Tudományos Kutatási Alapprogramok (OTKA) és az ESF segítette.

Szeretném megköszönni Prof. Dr. Császár Attila tanár úrnak a felkészítést, az elméleti és a számítási módszerekkel való megismertetést és a dolgozat megírása során nyújtott segítségét. Szeretném megköszönni Pós Eszter Saroltának az irodalmazás során nyújtott segítségét. Végül, de nem utolsósorban szeretném megköszönni szüleimnek és barátaimnak a tanulmányaim során nyújtott szeretetet és támogatást.

Függelék

A 10. ábrán megadott $t\text{-HCXH} \rightarrow \text{H}_2\text{CX}$ (ahol $X = \text{O}, \text{S}, \text{Se}$) unimolekuláris reakciók IRC görbéinek egyenletei:

$X = \text{O}$: $-62.8842 + 65.8252 \cos[x] - 18.2595 \cos[2x] + 21.0127 \cos[3x] - 8.52069 \cos[4x] + 2.89316 \cos[5x] + 0.423326 \cos[6x] - 0.939729 \cos[7x] + 0.649767 \cos[8x] - 0.234377 \cos[9x] + 0.0451329 \cos[10x] - 10.4899 \sin[x] - 7.06332 \sin[2x] + 17.0002 \sin[3x] - 15.2152 \sin[4x] + 11.0171 \sin[5x] - 6.15966 \sin[6x] + 2.69176 \sin[7x] - 0.870701 \sin[8x] + 0.17719 \sin[9x] - 0.0158624 \sin[10x]$;

$X = \text{S}$: $-39.0463 + 30.2293 \cos[x] + 6.27172 \cos[2x] + 2.73431 \cos[3x] - 0.975252 \cos[4x] + 1.19851 \cos[5x] - 0.70709 \cos[6x] + 0.447667 \cos[7x] - 0.22289 \cos[8x] + 0.0915541 \cos[9x] - 0.0249896 \cos[10x] - 16.9685 \sin[x] + 9.66946 \sin[2x] - 2.76897 \sin[3x] + 2.009 \sin[4x] - 0.825287 \sin[5x] + 0.450519 \sin[6x] - 0.145358 \sin[7x] + 0.0496016 \sin[8x] - 0.00530263 \sin[9x] - 0.00192189 \sin[10x]$;

$X = \text{Se}$: $-37.7913 + 30.3765 \cos[x] + 4.92309 \cos[2x] + 2.80322 \cos[3x] - 1.17426 \cos[4x] + 1.43368 \cos[5x] - 0.986103 \cos[6x] + 0.702098 \cos[7x] - 0.452469 \cos[8x] + 0.250845 \cos[9x] - 0.116907 \cos[10x] - 17.9695 \sin[x] + 10.1737 \sin[2x] - 3.2101 \sin[3x] + 2.44279 \sin[4x] - 1.10802 \sin[5x] + 0.713879 \sin[6x] - 0.288515 \sin[7x] + 0.127064 \sin[8x] - 0.0312082 \sin[9x] - 0.00449833 \sin[10x]$.

Az IRC görbék értelmezési tartománya ívhosszban kifejezve $X = \text{O}$ esetén $[-1.74, 2.37]$, $X = \text{S}$ esetén $[-2.24, +2.68]$, $X = \text{Se}$ esetén pedig $[-2.48, +2.83]$.

Hivatkozások

- ¹ P. v. R. Schleyer (ed.), *Encyclopedia for Computational Chemistry*, Wiley: New York, 1998.
- ² O. L. Polyansky, A. G. Császár, S. V. Shirin, N. F. Zobov, P. Barletta, J. Tennyson, D. W. Schwenke, P. J. Knowles, *Science*, **299**, 539 (2003).
- ³ A. G. Császár and T. Furtenbacher, *Chem. Eur. J.* **16**, 4826 (2010).
- ⁴ J. Demaison, J. E. Boggs, A. G. Császár (eds.), *Structures Averaged over Nuclear Motions*, in *Equilibrium Molecular Structures: From Spectroscopy to Quantum Chemistry*, CRC Press: Boca Raton, **2010**, in press.
- ⁵ F. Fernandez-Alonso, R. N. Zare, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **53**, 67 (2002).
- ⁶ S. A. Reid, H. Reisler, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **47**, 495 (1996).
- ⁷ A. E. Miroshnichenko, S. Flach, Y. S. Kivshar, *Rev. Mod. Phys.* **82**, 2257 (2010).
- ⁸ R. P. Bell, *The Tunnel Effect in Chemistry*, Chapman and Hall: London, 1980.
- ⁹ A. G. Császár, W. D. Allen, H. F. Schaefer, III, *J. Chem. Phys.* **108**, 9751 (1998).
- ¹⁰ W. D. Allen, A. L. L. East, A. G. Császár, *Structures and Conformations of Non-Rigid Molecules*, szerk. J. Laane, M. Dakkouri, B. van der Veken, H. Oberhammer, Kluwer: Dordrecht, 1993, 343 o.
- ¹¹ A. G. Császár, G. Tarczay, M. L. Leininger, O. L. Polyansky, J. Tennyson, W. D. Allen: In *Spectroscopy from Space*, J. Demaison, K. Sarka, Eds.; Kluwer: Dordrecht, 2001, pp. 317-339.
- ¹² P. R. Schreiner, H. P. Reisenauer, F. C. Pickard, A. C. Simmonett, W. D. Allen, E. Mátyus, A. G. Császár, *Nature* **453**, 906 (2008).
- ¹³ J. Sarka, A. G. Császár, P. R. Schreiner, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **76**, 645 (2011).
- ¹⁴ K. H. Dötz, J. Stendel, *Chem. Rev.* **109**, 3227 (2009).
- ¹⁵ M. A. Sierra, *Chem. Rev.* **100**, 3591 (2000).
- ¹⁶ K. Öfele, E. Tosh, C. Taubmann, W. A. Herrmann, *Chem. Rev.* **109**, 3408 (2009).
- ¹⁷ G. N. Lewis, *J. Am. Chem. Soc.* **38**, 762 (1916).
- ¹⁸ M. Albrecht, *ChemPhysChem* **9**, 1829 (2008).
- ¹⁹ S. P. Nolan, *N-Heterocyclic Carbenes in Synthesis*, Wiley-VCH, Weinheim, 2006.
- ²⁰ A. Igau, A. Baceiredo, G. Trinquier, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **101**, 617 (1989).
- ²¹ A. J. Arduengo III, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **113**, 361 (1991).
- ²² A. J. Arduengo, III, F. Davidson, H. V. R. Dias, J. R. Goerlich, D. Khasnis, W. J. Marshall, T. K. Prakasha, *J. Am. Chem. Soc.* **119**, 12742 (1997).
- ²³ T. L. Amyes, S. T. Diver, J. P. Richard, F. M. Rivas, K. Toth, *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 4366 (2004).
- ²⁴ Z.-X. Liang, J. P. Klinman, *Curr. Opin. Struct. Biol.* **14**, 648 (2004)
- ²⁵ G. Gamow, *Nature* **123**, 606 (1929).

-
- ²⁶ P. R. Bunker, P. Jensen, *Molecular Symmetry and Spectroscopy*, NRC Research Press, Ottawa, 1998.
- ²⁷ M. Razavy, *Quantum Theory of Tunneling*, World Scientific: London, 2003.
- ²⁸ D. Carrera, *Quantum Tunneling in Chemical Reactions*, MacMillan Group Meeting, 2007.
- ²⁹ R. W. Gurney, E. U. Condon, *Nature* **122**, 439 (1928).
- ³⁰ R. W. Gurney, E. U. Condon, *Phys. Rev.* **33**, 127 (1929).
- ³¹ L. Solymar, *Superconductive Tunneling and Applications*, Chapman and Hall: London, 1972.
- ³² C. B. Duke, *Tunneling Phenomena in Solids*, Plenum Press: New York, 1969.
- ³³ H. B. Gray, J. Halpen, *Proc. Nat. Acad. Sci.* **102**, 3533 (2005).
- ³⁴ M. Uiberacker, Th. Uphues, M. Schultze, A. J. Verhoef, V. Yakovlev, M. F. Kling, J. Rauschenberger, N. M. Kabachnik, H. Schröder, M. Lezius, K. L. Kompa, H.-G. Muller, M. J. J. Vrakking, S. Hendel, U. Kleineberg, U. Heinzmann, M. Drescher, F. Krausz, *Nature* **446**, 627 (2007).
- ³⁵ F. J. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 2325 (1980).
- ³⁶ W. H. Saunders, *J. Am. Chem. Soc.* **103**, 3519 (1981).
- ³⁷ E. M. S. Macoas, L. Khriachtchev, M. Pettersson, R. Fausto, M. Rasanen, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **7**, 743 (2005).
- ³⁸ D. G. Truhlar, J. Gao, C. Alhambra, M. Garcia-Viloca, J. Corchado, M. L. Sánchez, J. Villa, *Acc. Chem. Res.* **35**, 341 (2002).
- ³⁹ B. K. Carpenter, *J. Am. Chem. Soc.* **105**, 1700 (1983).
- ⁴⁰ P. S. Zuev, R. S. Sheridan, T. V. Albu, D. G. Truhlar, D. A. Hrovat, W. T. Borden, *Science* **299**, 867 (2003).
- ⁴¹ R. A. Moss, R. R. Sauers, R. S. Sheridan, J. Tian, P. S. Zuev, *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 10196 (2004).
- ⁴² A. Datta, D. A. Hrovat, and W. T. Borden, *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 6684 (2008).
- ⁴³ X. Zhang, A. Datta, D. A. Hrovat, W. T. Borden, *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 16002 (2009).
- ⁴⁴ P. F. Weck, N. Balakrishnan, *J. Chem. Phys.* **122**, 234310 (2005).
- ⁴⁵ G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure Vol. II., Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules*, Van Nostrand Reinhold: New York, 1945.
- ⁴⁶ P. D. Godfrey, *J. Am. Chem. Soc.* **122**, 5856 (2000).
- ⁴⁷ V. I. Goldanskii, *Ann. Rev. Phys. Chem.* **27**, 85, (1976).
- ⁴⁸ C. Eckart, *Phys. Rev.* **35**, 1303 (1930).
- ⁴⁹ H. S. Johnston, J. Heicklen, *J. Phys. Chem.* **66**, 532 (1962).
- ⁵⁰ R. L. Liboff, *Introductory Quantum Mechanics*, Addison-Wesley: Reading, Massachusetts, 2003.
- ⁵¹ R. H. Judge, D. C. Moule, G. W. King, *J. Mol. Spectrosc.* **81**, 37 (1980).
- ⁵² M. R. J. Hachey, F. Grein, *Chem. Phys.* **197**, 61 (1995).

-
- ⁵³ R. I. Kaiser, C. Ochsenfeld, M. Head-Gordon, Y. T. Lee, *Science* **279**, 1181 (1998).
- ⁵⁴ C. Ochsenfeld, R. I. Kaiser, Y. T. Lee, M. Head-Gordon, *J. Chem. Phys.* **110**, 9982 (1999).
- ⁵⁵ C. C. J. Roothaan, *Rev. Mod. Phys.* **23**, 69 (1951).
- ⁵⁶ C. Møller, M. S. Plesset, *Phys. Rev.* **46**, 618 (1934).
- ⁵⁷ J. Čížek, *J. Chem. Phys.* **45**, 4256 (1966)
- ⁵⁸ T. D. Crawford, H. F. Schaefer, *Rev. Comput. Chem.* **14**, 33 (2000).
- ⁵⁹ A. Tachibana, I. Okazaki, M. Koizumi, K. Hori, T. Yamabe, *J. Am. Chem. Soc.* **107**, 1190 (1985).
- ⁶⁰ A. P. Cox, S. D. Hubbard, H. Kato, *J. Mol. Spectrosc.* **93**, 196 (1982).
- ⁶¹ D. R. Johnson, F. X. Powell, *Science* **169**, 679 (1970).
- ⁶² D. R. Johnson, F. X. Powell, W. H. Kirchhoff, *J. Mol. Spectrosc.* **39**, 136 (1971).
- ⁶³ A. Maeda, I. R. Medvedev, M. Winnewisser, F. C. DeLucia, E. Herbst, H. S. P. Muller, M. Koerber, C. P. Endres, S. Schlemmer, *Astrophys. J. Suppl. Ser.* **176**, 543 (2008).
- ⁶⁴ Y. Beers, G. P. Klein, W. H. Kirchhoff, D. R. Johnson, *J. Mol. Spectrosc.* **44**, 553 (1972).
- ⁶⁵ J. W. C. Johns, W. B. Olson, *J. Mol. Spectrosc.* **39**, 479 (1971).
- ⁶⁶ P. H. Turner, L. Halonen, I. M. Mills, *J. Mol. Spectrosc.* **88**, 402 (1981).
- ⁶⁷ M. Torres, I. Safarik, A. Clement, O. P. Strausz, *Can. J. Chem.* **60**, 1187 (1982).
- ⁶⁸ J. M. Flaud, W. J. Lafferty, A. Perrin, Y. S. Kim, H. Beckers, H. Willner, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **109**, 995 (2008).
- ⁶⁹ M. D. Harmony, V. W. Laurie, R. L. Kuczkowski, R. H. Schwendeman, D. A. Ramsay, F. J. Lovas, W. J. Lafferty, A. G. Maki, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **8**, 619 (1979).
- ⁷⁰ B. Fabricant, D. Krieger, J. S. Muentzer, *J. Chem. Phys.* **67**, 1576 (1977).
- ⁷¹ J. M. L. Martin, J. P. Francois, R. Gijbels, *J. Mol. Spectrosc.* **168**, 363 (1994).
- ⁷² S. Carter and N. C. Handy, *J. Mol. Spectrosc.* **192**, 263 (1998).
- ⁷³ C. Léonard, G. Chambaud, P. Rosmus, S. Carter, N. C. Handy, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **3**, 508 (2001).
- ⁷⁴ P. R. Schreiner, H. P. Reisenauer, J. Romanski, G. Mloston, *Angew. Chem. Int. Ed.* **48**, 8133 (2009).
- ⁷⁵ H. Rzepa, *J. Chem. Theory Comput.* **7**, 97 (2010).
- ⁷⁶ R. D. Brown, P. D. Godfrey, D. McNaughton, *Chem. Phys. Lett.* **118**, 29-30 (1985).
- ⁷⁷ P. Cox, S. D. Hubbard, H. Kato, *J. Mol. Spectrosc.* **93**, 196 (1982).
- ⁷⁸ Bock H., Aygen S., Rosmus P., Solouki B., Weissflog E.: *Chem. Ber.* **117**, 187 (1984).
- ⁷⁹ R. J. Glinski, C. D. Taylor, H. R. Martin, *J. Phys. Chem.* **95**, 6159–6162 (1991).
- ⁸⁰ H. Beckers, Y. S. Kim, H. Willner, *Inorg. Chem.* **47**, 1693 (2008).

-
- ⁸¹ S Collins, T. G. Back, A. Rauk, *J. Am. Chem. Soc.* **107**, 6589 (1985).
- ⁸² V. K. Yadav, A. Yadav, R. A. Poirier, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* **186**, 101 (1986).
- ⁸³ R. D. Brown, P. D. Godfrey, D. McNaughton, *J. Mol. Spectrosc.* **120**, 292 (1986).
- ⁸⁴ J. S. Kwiatkowski, J. Leszczynski, *Mol. Phys.* **81**, 119 (1994).
- ⁸⁵ J. Leszczynski J., J. S. Kwiatkowski, D. Leszczynska, *Chem. Phys. Lett.*, **194**, 157 (1992).
- ⁸⁶ R. H. Judge, D. C. Moule, *J. Am. Chem. Soc.* **106**, 5407 (1984).
- ⁸⁷ D.C. Moule, L. Chantranupong, R. H. Judge, D. J. Clouthier, *Can. J. Chem.* **71**, 1706 (1993).
- ⁸⁸ M. W. Giese, R. H. Judge, *J. Mol. Spect.* **193**, 213–216 (1999).
- ⁸⁹ D. J. Clouthier, R. H. Judge, D. C. Moule, *Chem. Phys.*, **114**, 417-422 (1987).
- ⁹⁰ M. Yamada, Y. Osamura, R. I. Kaiser, *Astron. Astrophys.* **395**, 1031 (2002).
- ⁹¹ A. G. Császár, W. D. Allen, Y. Yamaguchi, H. F. Schaefer, In *Computational Molecular Spectroscopy*, Eds. P. Jensen, P. R. Bunker, Wiley: New York, 2000, pp. 15-68.
- ⁹² T. H. Dunning, *J. Chem. Phys.* **90**, 1007 (1989).
- ⁹³ R. A. Kendall, T. H. Dunning Jr., R. Harrison, *J. Chem. Phys.* **96**, 6796 (1992).
- ⁹⁴ K. A. Wilson, T. van Mourik, T. H. Dunning Jr., *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* **388**, 339 (1996).
- ⁹⁵ D. E. Woon, T. H. Dunning Jr., *J. Chem. Phys.* **103**, 4572 (1995).
- ⁹⁶ M. Kállay, P. R. Surján, *J. Chem. Phys.* **115**, 2945 (2001).
- ⁹⁷ G. D. Purvis, R. J. Bartlett, *J. Chem. Phys.* **76**, 1910 (1982).
- ⁹⁸ a) J. Noga, R. J. Bartlett, *J. Chem. Phys.* **86**, 7041 (1987). b) Erratum: *ibid.* **89**, 3401 (1988). c) G. E. Scuseria, H. F. Schaefer, *Chem. Phys. Lett.* **152**, 382 (1988).
- ⁹⁹ K. Raghavachari, G. W. Trucks, J. A. Pople, M. Head-Gordon, *Chem. Phys. Lett.* **157**, 479 (1989).
- ¹⁰⁰ M. Kállay, J. Gauss, *J. Chem. Phys.* **123**, 214105 (2005).
- ¹⁰¹ Y. Bomble, M. Kállay, J. Gauss, J. F. Stanton, *J. Chem. Phys.* **123**, 054101 (2005).
- ¹⁰² T. Furtenbacher, G. Czakó, B. T. Sutcliffe, A. G. Császár, V. Szalay, *J. Mol. Struct.* **780-781**, 283 (2006).
- ¹⁰³ B. Ruscic, J. E. Boggs, A. Burcat, A. G. Császár, J. Demaison, R. Janoschek, J. M. L. Martin, M. Morton, M. J. Rossi, J. F. Stanton, P. G. Szalay, P. R. Westmoreland, F. Zabel, T. Bérces, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **34**, 573 (2005).
- ¹⁰⁴ a) G. Tarczay, T. A. Miller, G. Czakó, A. G. Császár, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **7**, 2881 (2005). b) Erratum: *ibid.* **10**, 7324 (2008).
- ¹⁰⁵ R. D. Cowan, D. C. Griffin, *J. opt. Soc. Amer.* **66**, 1010 (1976).
- ¹⁰⁶ Tarczay G., Császár A. G., Klopper W., Quiney H. M.: *Mol. Phys.* **2001**, 99, 1769.
- ¹⁰⁷ G. E. Scuseria, *J. Chem. Phys.* **94**, 442 (1991).

-
- ¹⁰⁸ J. D. Watts, J. Gauss, R. J. Bartlett, *J. Chem. Phys.* **98**, 8718 (1993).
- ¹⁰⁹ J. Gauss, J. F. Stanton, *Chem. Phys. Lett.* **276**, 70 (1997).
- ¹¹⁰ CFOUR, a quantum chemical program package written by J. F. Stanton, J. Gauss, M.E. Harding, P. G. Szalay with contributions from A. A. Auer, R. J. Bartlett, U. Benedikt, C. Berger, D. E. Bernholdt, Y. J. Bomble, L. Cheng, O. Christiansen, M. Heckert, O. Heun, C. Huber, T.-C. Jagau, D. Jonsson, J. Jusélius, K. Klein, W. J. Lauderdale, D. A. Matthews, T. Metzroth, D. P. O'Neill, D. R. Price, E. Prochnow, K. Ruud, F. Schiffmann, W. Schwalbach, S. Stopkowicz, A. Tajti, J. Vázquez, F. Wang, J. D. Watts and the integral packages *MOLECULE* (J. Almlöf and P.R. Taylor), *PROPS* (P.R. Taylor), *ABACUS* (T. Helgaker, H.J. Aa. Jensen, P. Jørgensen, and J. Olsen), and ECP routines by A. V. Mitin and C. van Wüllen. For the current version, see <http://www.cfour.de>.
- ¹¹¹ MRCC, a string-based quantum chemical program suite written by M. Kállay. See www.mrcc.hu for the latest version.
- ¹¹² K. Fukui, *J. Phys. Chem.* **74**, 4161 (1970).
- ¹¹³ C. Gonzales, H. B. Schlegel, *J. Phys. Chem.* **94**, 5523 (1990).
- ¹¹⁴ W. H. Miller, N. C. Handy, J. E. Adams, *J. Chem. Phys.* **72**, 99 (1980).
- ¹¹⁵ W. D. Allen, A. Bödi, V. Szalay, A. G. Császár, *J. Chem. Phys.* **124**, 224310 (2006).
- ¹¹⁶ MATHEMATICA, Version 4 (Wolfram Research, Inc., Champaign, IL, 1999).
- ¹¹⁷ T. Kojima, T. Nishikawa, *J. Phys. Soc. Jpn.* **12**, 680 (1957).
- ¹¹⁸ J. Demaison, J. E. Boggs, A. G. Császár, *Equilibrium Molecular Structures*, CRC Press: Boca Raton, 2011.
- ¹¹⁹ R. J. Gillespie, R. S. Nyholm, *Quart. Rev.* **11**, 339 (1957).
- ¹²⁰ J. L. Duncan, *Mol. Phys.* **28**, 1177 (1974).
- ¹²¹ K. Seppelt, *Pure Appl. Chem.* **59**, 1057 (1987).
- ¹²² a) A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **98**, 5648 (1993). b) C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **37**, 785 (1988).
- ¹²³ a) R. Krishnan, J. S. Binkley, R. Seeger, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **72**, 650 (1980). b) T. Clark, J. Chandrasekhar, G. W. Spitznagel, P. v. R. Schleyer, *J. Comp. Chem.* **4**, 294 (1983).
- ¹²⁴ T. Kojima, T. Nishikawa, *J. Phys. Soc. Jpn.* **12**, 680 (1957).
- ¹²⁵ D. R. Lide. (Ed.): *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 88th ed., CRC Press Inc., Boca Raton, FL 2007.
- ¹²⁶ J. McGurk, H. L. Tigelaar, S. L. Rock, C. L. Norris, W. H. Flygare, *J. Chem. Phys.* **58**, 1420 (1973).
- ¹²⁷ G. Czako, B. Nagy, G. Tasi, A. Somogyi, J. Šimunek, J. Noga, B. J. Braams, J. M. Bowman, A. G. Császár, *Int. J. Quant. Chem.*, **109**, 2393 (2009) és az ottani hivatkozások.
- ¹²⁸ M. C. L. Gerry, R. M. Lees, G. Winnewisser, *J. Mol. Spectrosc.*, **61**, 231 (1976).
- ¹²⁹ K. P. Huber, G. Herzberg, *Constants of diatomic molecules*, Van Nostrand Reinhold, New York, 1979.
- ¹³⁰ D. Gerbig, H. P. Reisenauer, C. H. Wu, D. Ley, W. D. Allen, P. R. Schreiner, *J. Am. Chem. Soc.* **132**, 7273 (2010).
- ¹³¹ P. R. Schreiner, H. P. Reisenauer, *ChemPhysChem* **7**, 880 (2006).