

SZEGEDI TUDOMÁNYEGYETEM  
TERMÉSZETTUDOMÁNYI ÉS INFORMATIKAI KAR  
FIZIKAI KÉMIAI ÉS ANYAGTUDOMÁNYI TANSZÉK  
KÉMIA DOKTORI ISKOLA

TAJTI VIKTOR  
DOKTORI ÉRTEKEZÉS

Ion-molekula reakciók mechanizmusainak azonosítása és  
tanulmányozása elméleti módszerekkel

Témavezető:  
*Dr. Czakó Gábor*  
egyetemi docens

MTA-SZTE Lendület  
Elméleti Reakciódinamika Kutatócsoport

Szeged, 2023

# Tartalomjegyzék

<b>Bevezetés</b>	<b>1</b>
<b>Rövidítésjegyzék</b>	<b>4</b>
<b>Publikációs lista</b>	<b>6</b>
Doktori értekezés alapját képező közlemények listája . . . . .	6
Doktori értekezéshez kapcsolódó közlemények listája . . . . .	7
<b>1. Elméleti módszerek</b>	<b>8</b>
1.1. Potenciálisenergia-felületek fejlesztése . . . . .	8
1.1.1. Potenciálisenergia-felület . . . . .	8
1.1.2. Mononómszimmetrizációs megközelítés . . . . .	9
1.1.3. A ROBOSURFER programcsomag . . . . .	9
1.2. Elektronszerkezet-számolás röviden . . . . .	10
1.3. QCT termékelemzés . . . . .	11
1.3.1. Kvázi-klasszikus trajektória módszer . . . . .	11
1.3.2. Termékek és mechanizmusok megkülönböztetése . . . . .	11
1.3.2.1. Retenció és inverzió megkülönböztetése . . . . .	11
1.3.2.2. Elölről támadás és duplainverzió megkülönböztetése . .	13
1.3.2.3. Syn és anti eliminációs mechanizmusok megkülönböz- tetése . . . . .	13
1.3.3. Molekula dinamikai szimulációk jellemző eredményei . . . . .	14
1.3.4. Szögeloszlások . . . . .	15
1.3.5. Energiaeloszlások . . . . .	16
1.3.6. Zéruspontenergia-sértés . . . . .	18

1.3.7.	Módspecifikus rezgésienergia-eloszlás . . . . .	18
1.3.7.1.	Gauss-skatulyázás . . . . .	19
<b>2.</b>	<b>Az etil-klorid és a fluoridion reakciójához tartozó potenciálisenergia- felület feltérképezése</b>	<b>20</b>
2.1.	Motiváció . . . . .	20
2.2.	Eredmények . . . . .	20
2.3.	A PES feltérképezésének összegzése . . . . .	24
<b>3.</b>	<b>PES fejlesztés és dinamikai szimulációk az etil-klorid és a fluoridion reakció- jára</b>	<b>25</b>
3.1.	A reakció mélyebb megértésének kulcsa a dinamika . . . . .	25
3.2.	A PES fejlesztés kihívásai . . . . .	26
3.3.	Az eredmények értékelése . . . . .	28
3.4.	Összefoglalás . . . . .	33
<b>4.</b>	<b>Az etil-klorid és a fluoridion reakciójának rezgési módspecifikus dinamikája</b>	<b>34</b>
4.1.	Módspecifikus gerjesztés hatása . . . . .	34
4.2.	Dinamikai szimulációk paraméterei . . . . .	34
4.3.	Módspecifikus gerjesztés hatása . . . . .	36
4.4.	Módspecifikus eredmények összefoglalása . . . . .	45
<b>5.</b>	<b>Az előlről támadásos és a duplainverziós retenciós reakcióutak numerikus megkülönböztetése</b>	<b>46</b>
5.1.	Problémák merülnek fel a mechanizmusok megkülönböztetése során . .	46
5.2.	A megoldás két rendszeren demonstrálva . . . . .	46
5.3.	Összefoglalás . . . . .	52
<b>6.</b>	<b>A fluorid és metil-bromid reakció <i>ab initio</i> analitikus PES-en vizsgált részle- tes kváziklasszikus dinamikája</b>	<b>53</b>
6.1.	Mi a helyzet a duplainverzióval a fluorid és metil-bromid reakció esetén?	53
6.2.	Néhány részlet a trajektóriákkal kapcsolatban . . . . .	53
6.3.	A trajektóriaelemzés eredménye . . . . .	54

6.4. Az eredmények összegezve . . . . .	63
<b>Összefoglalás</b>	<b>65</b>
<b>Summary</b>	<b>68</b>
<b>Köszönetnyilvánítás</b>	<b>71</b>
<b>Irodalomjegyzék</b>	<b>72</b>

# Bevezetés

A civilizált XXI. századi emberek hétköznapjai elképzelhetetlenek a vegyipar termékei nélkül, amelyek létrejöttéhez eszenciális volt a kémia fejlődése. A szerveskémia, illetve a biokémia a molekuláris biológiai kutatások egyik alapköve, amely számtalan alapkutatói lehetőséget kínál még a jövőben. Egy ma még ismeretlen jelentőséggel bíró alapkutatói eredmény, akár már holnap is egy gyógyszerkutatás vagy egy vegyipari szintézis mérföldkövévé válhat. Egy kémia reakció irányított lebonyolításának tervezéséhez először minél jobban meg kell értenünk magát a reakciót. A reakciókinetika sok mindent meg tud válaszolni egy reakcióval kapcsolatban, de pl. a sztereospecifitás tanulmányozásához, amely jelentősége pl. a gyógyszerszintéziseknél sem hangsúlyozható eléggé, atomi szintű betekintésre van szükség, amelyre a reakciódinamika adhat rálátást.

Az elmúlt néhány évtizedben ugrásszerűen fejlődő számítástechnika egy új "kísérleti eszközt" szolgáltatott a kémiai reakciók vizsgálatához a számítógépes szimulációk formájában. A kémiai reakciók kísérleti megvalósítása és nyomonkövetése napjainkban is még sok esetben egy bizonyos mértékben limitált lehet. A reakció szimulációk révén történő tanulmányozása is rendelkezik korlátokkal, de ezek általában más jellegűek, így egy kísérletileg problémás reakció szimulációkkal hatékonyan tanulmányozható lehet és *vice versa*. Szerencsés esetben lehetőség adódhat a reakció kísérleti és elméleti vizsgálatából származó eredményeinek összehasonlítására, amely megerősítést adhat a módszerek és alkalmazásuk helyességéről.

A Schatz és Kuppermann 1975-ben publikálták a  $H + H_2$  reakció 3-dimenziós kvantummechanikai leírását,<sup>1</sup> ami a terület fejlődésének egyik alapköve lett. A következő lépcsőfok az atom és kétatomos molekulák reakciója lett,<sup>2,3</sup> amelyeket általánosan  $A + BC$  típusú reakcióknak nevezhetünk és az ún. ABC kód használható a leírásukra.<sup>4</sup> Ezeknek az egyszerű kvantummechanikai reaktív szórásoknak a tanulmányozása során észrevett kvalitatív szabályszerűségekre manapság az ún. Polanyi-szabályokként hivatkozhatunk.<sup>5</sup>

A következő nagy ugrást az atom és háromatomos molekula reakciók hozták magukkal. Számos kutatás fókuszált a víz és H-atom reakciójára vagy annak egyéb izotópos

variánsára.<sup>6-10</sup> 1984-ben Schatz és munkatársai az OH nyújtás 5 kvantumozott gerjesztésével elérték, hogy a  $\text{H} + \text{HDO} \rightarrow \text{H}_2 + \text{OD}$  reakció sebessége a 10–1000-szeresére növekedjen. A következő évtizedben Crim<sup>7,9</sup> és Zare<sup>8</sup> vezetésével zajló kutatások ezt az eredményt kísérletileg is igazolták, illetve Zhang és Light 1997-ben már kvantumdinamikailag is vizsgálta  $\text{H} + \text{HDO}$  rendszert. Ezek a kutatások megvilágították a szelektív kötésnyújtási gerjesztéssel elérhető szelektív reakció vezérlés alkalmazhatóságát.

A négyatomos rendszerekről hatatomosra ugrás megnyitotta az atom és metán reakciók előtt az utat a 2000-es évek elején. Ezek az egyszerű szerves reakciók dominánsan H-absztrakciót eredményeznek. Érdemes kiemelni Kopin Liu-nak a mód-specifikus dinamikai mérések területén végzett úttörő kísérleti munkásságát.<sup>11</sup>

A kutatásaim szempontjából fontosabb bimolekuláris nukleofil szubsztitúció ( $\text{S}_{\text{N}}2$ ) a szerveskémia egyik alapvető reakciója, amely történetének első mérföldköve<sup>12</sup> Walden nevéhez fűződik, aki optikai tulajdonságuk alapján eltérő kristályos enantiomereket választott szét. Hughes és munkatársai<sup>13,14</sup> az 1930-as évek közepén leírták az  $\text{S}_{\text{N}}2$  reakciók atomi szintű hátulról támadásos Walden-inverziós mechanizmusát, amely során a ligandum kicserélődés mellett egy konfigurációváltás is történik. Ingold később kiadott könyvében<sup>15</sup> az előlről támadásos retenciós mechanizmus is színrelépett. Már 1970-ben Bohme és Young<sup>16</sup>  $\text{S}_{\text{N}}2$  reakciókra végzett oldat mentes gázfázisú kinetikai kísérleteket. 1988-ban Merkel és munkatársai a gázfázisú  $\text{CH}_3\text{F} + \text{H}^-$  reakciót vizsgálták a stacionárius pontok feltérképezésével és kinetikai számolásokkal.<sup>17,18</sup> Az 1990-es évek végén a Hase-csoport a  $\text{Cl}^- + \text{CH}_3\text{Cl}$  reakciót potenciálisenergia-felületre (PES) épülő<sup>19</sup> és direkt dinamikai<sup>20</sup> trajektória szimulációkkal vizsgálta. 2012-ben az  $\text{X}^- + \text{CH}_3\text{Y} \rightarrow \text{XCH}_3 + \text{Y}^-$  reakciók direkt dinamikai vizsgálata<sup>21</sup> már MP2 módszerrel alkalmazásával valósult meg, amely nagy pontosságbeli ugrás volt a korábbi HF módszerhez képest. Egy évvel később Szabó és munkatársai már kompozit csatolt-klaszter módszerrel fejlesztett PES-t alkalmaztak az  $\text{F}^- + \text{CH}_3\text{Cl}$  reakció dinamikájának a vizsgálatához.<sup>22</sup>

Ezt követően az ismert  $\text{S}_{\text{N}}2$  reakció mechanizmusok további bővülésére 2015-ben került sor, amikor Szabó és Czakó QCT szimulációk elemzése alapján felfedezték a duplainverziós mechanizmust,<sup>23</sup> amely szintén retenciós  $\text{S}_{\text{N}}2$  termék képződésével jár együtt, viszont alacsonyabb gáttal rendelkezik, mint az előlről támadás. Ezt követően az összes lehetséges halogenid és metil-halogenid reakció esetén a duplainverziós és előlről támadásos átmeneti állapotokat feltérképezték, ami előrevetítette, hogy a duplainverzió egy általános  $\text{S}_{\text{N}}2$  mechanizmus.<sup>24</sup> Ezután 2016-ban Xie és Hase<sup>25</sup> összefoglalták a gázfázisú  $\text{S}_{\text{N}}2$  reakciók ismert atomi szintű mechanizmusait.

Ezenfelül számos  $\text{S}_{\text{N}}2$  publikáció jelent meg neves folyóiratokban (a Science-ben is) Wester és Hase csoportjainak kísérleti és elméleti együttműködéséből.<sup>26-30</sup>

A kutatócsoportunk 2015-ös megakaulását követően többségében halogenid és szén-központiatomú<sup>22-24,31-41</sup>  $S_N2$  reakciókat vizsgált meg, viszont a nitrogén<sup>42,43</sup> és a szilícium<sup>44</sup> centrumos, valamint a hidroxil és egyéb jellegzetesebb anionos reakciók tanulmányozására is fordítottunk figyelmet.<sup>45-52</sup> Az  $S_N2$  reakciók területén belül több kísérleti együttműködésre nyílt lehetőségünk.<sup>53-55</sup>

Egy másik gyakori szerveskémiai reakció a bázisindukált elimináció (E2), amely 1927-ből Ingold-tól<sup>56</sup> származtatható, viszont Hughes és Ingold eliminációs mechanizmusokat összefoglaló későbbi kidolgozottabb könyvéből<sup>57</sup> is olvashatunk róla. Az eliminációs mechanizmusok átmeneti állapotainak szerkezete alapján szokás megkülönböztetni egy syn-E2 és egy anti-E2 mechanizmust. A Wester-csoport az E2 mechanizmusok atomi szintű kísérleti tanulmányozásában is élen halad.<sup>58-60</sup>

A kutatómunkám első projektje az  $S_N2$  és E2 mechanizmusok versengését lehetővé tevő 9-atomos etil-klorid és fluoridion reakció potenciálisenergia-felületének nagy pontosságú feltérképezése<sup>61</sup> (2. fejezet), amelynek jódos rokonreakcióját a Hase csoport vizsgálta.<sup>62</sup> Hasonló 9-atomos rendszerekre már 2008-ban is jelent meg sűrűségfüggvény-elmélet alapú tanulmány.<sup>63</sup>

A PES-feltérképezésre szorosan épül az azt követő 21-dimenziós analitikus globális PES fejlesztése (a ROBOSURFER programcsomag segítségével<sup>64</sup>) és a dinamika vizsgálata<sup>65</sup> (3. fejezet), amelyet a mód-specifikus dinamika részletesebb tanulmányozása követ<sup>66</sup> (4. fejezet).

Az  $S_N2$  trajektóriák inverziós, retenciós mechanizmusainak megkülönböztetésére egy egyszerű hatékony módszert dolgoztam ki, amelyet az 1. fejezetben az elméleti módszerek között tárgyalok. A módszereket két rendszeren teszteltük, amelynek eredményeit az 5. fejezetben részleteztem.<sup>67</sup> A fluorid és metil-bromid ugyancsak  $S_N2$  reakciójára végzett QCT szimulációk részletes elemzéséről<sup>68</sup> a 6. fejezetben írok.

Eddigi kutatómunkám során a közreműködésemmel létrejött 12 publikáció közül hétre nem terjed ki a jelen diszertáció.<sup>69-75</sup>

# Rövidítésjegyzék

- 1GB:** egy-dimenziós GB (ang. *one-dimensional GB*)
- aug-cc-pCVnZ:** diffúz függvényekkel bővített korreláció-konzisztens polarizált törzsvegyérték *n*-zeta (ang. *augmented correlation-consistent polarized-Core-Valence-n-Zeta*)
- BO:** Born–Oppenheimer
- CC:** csatolt klaszter (ang. *coupled-cluster*)
- CCSD:** csatolt klaszter egyszeres, kétszres gerjesztésekkel (ang. *coupled-cluster with singles, doubles*)
- CCSDT:** csatolt klaszter egyszeres, kétszres és háromszoros gerjesztésekkel (ang. *coupled-cluster with singles, doubles, and triples*)
- CCSD(T):** csatolt klaszter egyszeres, kétszres és perturbatív háromszoros gerjesztésekkel (ang. *coupled-cluster with singles, doubles, and perturbative triples*)
- CCSD(T)-F12a/b:** explicit-korrelált CCSD(T) (ang. *explicitly correlated CCSD(T)*)
- CI:** konfigurációs kölcsönhatás (ang. *configuration interaction*)
- DCS:** differenciális hatáskeresztmetszet (ang. *differential cross section*)
- DFT:** sűrűségfunkcionál-elmélet (ang. *density-functional theory*)
- E2:** bimolekuláris elimináció (ang. *bimolecular elimination*)
- GB:** Gauss-skatulyázás (ang. *Gaussian binning*)
- HF:** Hartree–Fock
- MP2:** másodrendű Møller–Plesset (ang. *second-order Møller–Plesset*)
- MP2-F12:** explicit-korrelált MP2 (ang. *explicitly correlated MP2*)
- MSA:** mononómszimmetrizációs megközelítés (ang. *monomial symmetrization approach*)



**NMA:** normál mód analízis (ang. *normal mode analysis*)

**PES:** potenciálisenergia-felület (ang. *potential energy surface*)

**PIP:** (atomok) permutáció(já)ra invariáns polinóm (ang. *permutation(ally) invariant polynomial*)

**QCT:** kvázi-klasszikus trajektória (ang. *quasi-classical trajectory*)

**S<sub>N</sub>2:** bimolekuláris nukleofil szubsztitúció (ang. *bimolecular nucleophilic substitution*)

**TS:** átmeneti állapot (ang. *transition state*)

**ZPE:** zérusponti energia (ang. *zero-point energy*)

# Publikációs lista

## Doktori értekezés alapját képező közlemények listája

- Tajti, V. & Czakó, G. Benchmark *ab initio* characterization of the complex potential energy surface of the  $F^- + CH_3CH_2Cl$  reaction. *The Journal of Physical Chemistry A* 121. köt., 2847–2854. old. <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.7b01572> (2017. ápr.)
- Meyer, J., Tajti, V., Carrascosa, E., Győri, T., Stei, M., Michaelsen, T., Bastian, B., Czakó, G. & Wester, R. Atomistic dynamics of elimination and nucleophilic substitution disentangled for the  $F^- + CH_3CH_2Cl$  reaction. *Nature Chemistry* 13. köt., 977–981. old. <https://doi.org/10.1038/s41557-021-00753-8> (2021. aug.)  
(az első három szerő megosztott elsőszerző)
- Tajti, V. & Czakó, G. Vibrational mode-specific dynamics of the  $F^- + CH_3CH_2Cl$  multi-channel reaction. *Physical Chemistry Chemical Physics* 24. köt., 8166–8181. old. <https://doi.org/10.1039/d2cp00685e> (2022. ápr.)
- Papp, P., Tajti, V. & Czakó, G. Numerical separation of the front-side attack and double-inversion retention pathways of  $S_N2$  reactions. *Chemical Physics Letters* 755. köt. 137780. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2020.137780> (2020. szept.)
- Tajti, V., Győri, T. & Czakó, G. Detailed quasiclassical dynamics of the  $F^- + CH_3Br$  reaction on an *ab initio* analytical potential energy surface. *The Journal of Chemical Physics* 155. köt. 124301. <https://doi.org/10.1063/5.0065209> (2021. szept.)

## Doktori értekezéshez kapcsolódó közlemények listája

- Czakó, G., Győri, T., Olasz, B., Papp, D., Szabó, I., Tajti, V. & Tasi, D. A. Benchmark *ab initio* and dynamical characterization of the stationary points of reactive atom + alkane and  $S_N2$  potential energy surfaces. *Physical Chemistry Chemical Physics* 22. köt., 4298–4312. old. <https://doi.org/10.1039/c9cp04944d> (2020. febr.)
- Papp, D., Tajti, V., Győri, T. & Czakó, G. Theory finally agrees with experiment for the dynamics of the  $Cl + C_2H_6$  reaction. *The Journal of Physical Chemistry Letters* 11. köt., 4762–4767. old. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.0c01263> (2020. máj.)
- Czakó, G., Győri, T., Papp, D., Tajti, V. & Tasi, D. A. First-principles reaction dynamics beyond six-atom systems. *The Journal of Physical Chemistry A* 125. köt., 2385–2393. old. <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.0c11531> (2021. febr.)
- Gruber, B., Tajti, V. & Czakó, G. Full-dimensional automated potential energy surface development and dynamics for the  $OH + C_2H_6$  reaction. *The Journal of Chemical Physics* 157. köt. 074307. <https://doi.org/10.1063/5.0104889> (2022. aug.)
- Papp, D., Tajti, V., Avila, G., Mátyus, E. & Czakó, G.  $CH_4 \cdot F^-$  revisited: full-dimensional *ab initio* potential energy surface and variational vibrational states. *Molecular Physics*. <https://doi.org/10.1080/00268976.2022.2113565> (2022. aug.)
- Yin, C., Tajti, V. & Czakó, G. Full-dimensional potential energy surface development and dynamics for the  $HBr + C_2H_5 \rightarrow Br(^2P_{3/2}) + C_2H_6$  reaction. *Physical Chemistry Chemical Physics* 24. köt., 24784–24792. old. <https://doi.org/10.1039/d2cp03580d> (2022. okt.)
- Nacsa, A. B., Tajti, V. & Czakó, G. Dynamics of the  $Cl^- + CH_3I$  reaction on a high-level *ab initio* analytical potential energy surface. *The Journal of Chemical Physics* 158. köt. 194306. <https://doi.org/10.1063/5.0151259> (2023. máj.)

# 1. fejezet

## Elméleti módszerek

### 1.1. Potenciálisenergia-felületek fejlesztése

#### 1.1.1. Potenciálisenergia-felület

A potenciálisenergia-felület (**PES** az angol *potential energy surface* kifejezés rövidítése) egy többváltozós, differenciálható, folytonos matematikai függvény, amely egy kémiai rendszer valamely reprezentációjához potenciális energiát rendel. A PES fogalmának a Born–Oppenheimer (**BO**) közelítés ad létjogosultságot, amely az atommagok és elektronok tömegének több nagyságrendbeli különbségéből azt következteti, hogy az atommagok mozgása a nála lényegesen gyorsabb elektronok mozgásától szétválasztható. Így a teljes kémia rendszer Schrödinger-egyenletéből eljuthatunk az elektronok Schrödinger-egyenletéhez, amelynek az atommagok konfigurációja egy paramétere lesz. Az elmúlt néhány évtizedben az elektronok Schrödinger-egyenletének megoldására számos módszert dolgoztak ki, amelyek programcsomagok formájában elérhetőek.

A BO közelítésen belül alapvetően a PES-t kétféleképpen közelíthetjük meg: egyszer ún. *on the fly* használhatunk egy elektronszerkezet-számító programcsomagot, azaz minden egyes magkonfigurációhoz külön kiszámítjuk a potenciális energiát; a másik út esetén, a PES számunkra fontos régiójából megfelelően mintavételezünk szerkezeteket, amelyek energiáját egy elektronszerkezet-számító programcsomag segítségével meghatározzuk, majd a kapott energiákra egy analitikus függvényt illesztünk, amellyel lényegesen gyorsabban határozhatunk meg energiát, mint a használt elektronszerkezet-számító programcsomaggal.

Az utóbbi módszer esetén kellően magas elméleti szint mellett csak néhány tízezer energiaszámítással és egy jól megválasztott analitikus függvényalakkal akár szubkémiai pontossággal (1 kcal/mol illesztési hiba alatt) juthatunk potenciális energiához. Ez a

megközelítés akkor mutatja meg igazán a hasznosságát, ha a PES illesztéshez használt elektronszerkezet-számításoknál néhány nagyságrenddel több számításra van szükség.

### 1.1.2. Mononómszimmetrizációs megközelítés

Egy kémia rendszer atommag-konfigurációjának reprezentációja elég változatos lehet. Az egyik lehetőséget Descartes-féle koordinátarendszer nyújtja, viszont a koordináta rendszer középpontjának megválasztásától, illetve a tengelyek orientációjától nem függhet az elektronenergia. Ez a probléma kiküszöbölhető, ha az atomok közötti távolságokat használjuk, viszont ebben az esetben 4 atom felett a reprezentációnk egyre redundánsabb lesz, ami az illesztésnél kellemetlenségeket okoz. Továbbá az potenciális energiának az azonos rendszámú atomok felcserélésre is invariánsnak kell lennie.

Ennek a feltételnek a teljesítése nem annyira triviális feladat. Egy lehetséges megoldás, hogy kiegészítjük az illesztési készletet, a kiválasztott szerkezetek összes lehetséges permutációjával, viszont ez sem garantálja teljesen a permutációs invarianciát. Az optimálisabb megoldás, hogy a reprezentációt tesszük permutációsan invariánssá. Az egyik kézenfekvő megoldás, hogy atomok közötti távolságokból permutációinvariáns polinómkokat (PIP) képezünk. Bowman és munkatársai 2009-ben publikáltak egy általános programcsomagot<sup>76</sup> analitikus PIP függvények generálásához, amelyet Mononómszimmetrizációs megközelítésnek (MSA az angol *monomial symmetrization approach* kifejezés rövidítése) neveznek. Az MSA ún. Morse típusú

$$y_{i,j} = \exp\left(-\frac{r_{i,j}}{a_0}\right) \quad (1.1)$$

változókból PIP függvényeket képez, amelyek az  $r_{i,j}$   $i$ -edik és  $j$ -edik atom közti távolság egy exponenciális függvénye. Az 1.1. egyenletben az  $a_0$  paraméter egy pozitív szám, amelynek növelése lassabb lecsengésű függvényt eredményez. Általában a javasolt érték 2-3 bohr, de ez függ a rendszer típusától.

### 1.1.3. A ROBOSURFER programcsomag

A ROBOSURFER programcsomagot<sup>64</sup> 2020-ben Győri Tibor és Czakó Gábor publikálta, amely célja a PES-fejlesztés automatizálása. A probléma megoldása iteratívan történik. Első lépésként egy kiindulási készletre illesztve egy kezdeti PES-hez jutunk, amelyen QCT trajektóriák vagy egy módosított optimalizáló (HOLEBUSTER) segítségével új szerkezeteket generálhatunk. A feltételezésünk, hogy a PES a ritkán mintavételezett régiókban javításra szorul, így hasonlóság alapján az illesztési készlettel eltérő szerkezeteket választunk ki a GEMMINER alprogram segítségével kvantumkémia számításra. A

számítások után immár az illesztési hibák birtokában az ADDPOINTS alprogram a minél nagyobb illesztési hibájú szerkezetekkel iteratíván bővíti az illesztési készletet, amíg a megcélzott pontosság feletti illesztési hibájú pontok elfogynak. Ezután az új illesztési készletből kapott PES-en folytatódik a szerkezetek generálása és a többi iterációs lépés egészen addig, amíg a PES minősége a megcélzott pontosságot el nem éri.

## 1.2. Elektronszerkezet-számolás röviden

Napjainkban az elektronszerkezet-számolás rutinszerűen végezhető az olyan kereskedelmi forgalomban lévő programcsomagok alkalmazásával, mint a MOLPRO<sup>77</sup> vagy a Gaussian. Egy kémiai rendszer *ab initio* kvantummechanikai vizsgálatánál a töltött részecskék (atommagok és elektronok) közötti elektrosztatikus kölcsönhatásokat és a részecskék kinetikus energiáját kell figyelembe venni. A BO-közelítéssel elektronszerkezet- és magmozgásszámolásokra bontható a probléma.

A hullámfüggvény a gyakorlatban egy előre definiált általános báziskészleten kifejtve kerül reprezentálásra, így a megoldásunk pontossága függ a bázis típusától és méretétől. A legismertebb bázisok a Pople- és Dunning-féle bázisok. Az elektronszerkezet-számolás az iteratív Hartree–Fock módszerrel (HF) az elektronok korrelációjának az elhanyagolása mellett megoldható. Az ún. korrelációs módszerek a HF-módszer hibáját igyekeznek javítani utólagos korrekciók alkalmazásával. Az egyik első ilyen korrelációs módszer a konfigurációs kölcsönhatások módszere (CI). A HF és a CI ún. variációs módszerek, amelyekre érvényes az ún. variációs elv, azaz a Hamilton-operátort sajátérték-egyenletét kielégítő egzakt hullámfüggvény minimális energiát eredményez, tehát ha a módszer vagy bázis változtatásával kisebb energiához jutunk, az a pontosabb megoldás. Ugyan nem variációs módszer, de az egyik leggyakrabban alkalmazott korrelációs *ab initio* módszer a másodrendű Møller–Plesset perturbációs módszer (MP2),<sup>78</sup> amely kb. 99%-ban képes csökkenteni a HF hibáját. További nagy pontosságú, variációs módszer a csatolt klaszterek módszere (CC),<sup>79,80</sup> amely nagyobb számolási igényű, mint a korábban tárgyalt módszerek, viszont a legpontosabb energiákat is ez a módszer adja. A CCSD (CCSDT) egyszeres, kétszeres (és háromszoros) gerjesztéseket is figyelembe vesz a számolásoknál, amely pontosabb eredményt és növekvő számítási igényt vonz maga után. Létezik egy ún. CCSD(T) módszer<sup>81</sup>, amely a háromszoros gerjesztéseket perturbatíván veszi figyelembe, így a számolási költsége kisebb mint a CCSDT-nek viszont a pontossága közelítőleg megegyező. Szigorúan véve a CC módszereket viszont nem szokás variációs módszereknek tekinteni. Az MP2 és a CCSD(T) módszereknek is létezik egy ún. explicit-korrelált változata (MP2-F12<sup>82</sup>, CCSD(T)-F12a/b<sup>83–85</sup>), amely tovább pontosítja az eredményeket a futási idő nem jelentős növekedése árán.

## 1.3. QCT termékelemzés

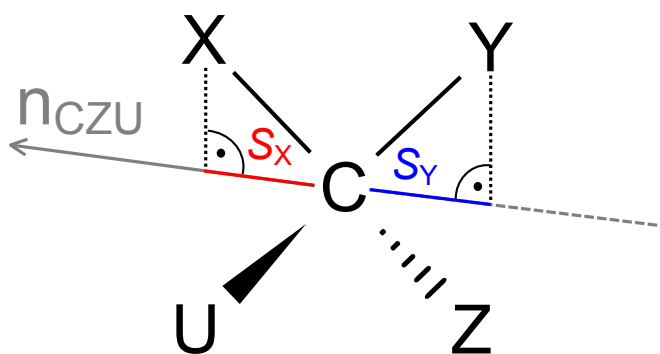
### 1.3.1. Kvázi-klasszikus trajektória módszer

A kvázi-klasszikus trajektória módszer (QCT az angol *quasi-classical trajectory* kifejezés rövidítése) a BO közelítéssel élve a PES-ből kapott potenciális energia negatív gradiensét erőként használva a magmozgást klasszikusan kezeli, viszont a kezdeti állapotot a zérusponthoz regési állapotnak megfelelően állítja be. A QCT szimulációnak van néhány fontos skalár paramétere: az ütközési energia ( $E_{\text{coll}}$ ), az ütközési paraméter ( $b$ ) és a reaktánsok tömegközéppontjainak kezdeti távolsága ( $r$ ).

Az ütközési energia megadja az reaktánsok kezdeti relatív translációs energiáját. A reaktánsok kezdeti tömegközépponti sebességvektorai párhuzamosak egymással, így a tömegközéppontok kezdeti távolságvektorát felbonthatjuk egy a sebességekkel párhuzamos és arra merőleges komponensre. Ez utóbbit szokás ütközési paraméternek nevezni, amely értékét nullától olyan maximális értékig ( $b_{\text{max}}$ ) változtatjuk (gyakran állandó lépésközzel), ahol már nem tapasztalunk reaktív trajektóriákat. A reaktánsok tömegközéppontjainak távolságát úgy célravezető megválasztani a  $b$  függvényében, hogy a sebességekkel párhuzamos komponense állandó, a  $b_{\text{max}}$ -nál nagyobb, de minimális legyen.

### 1.3.2. Termékek és mechanizmusok megkülönböztetése

#### 1.3.2.1. Retenció és inverzió megkülönböztetése



1.1. ábra. A vektorprojekciós módszer a királis konfiguráció numerikus leképezésére. Az egyszerűbb ábrázolás kedvéért az  $s_X$  és  $s_Y$  vetületeknél normált  $n_{\text{CZU}}$  vektort feltételeztünk. A piros szín pozitív, a kék szín negatív előjelű vetületet reprezentál. Ez az ábra a [67]-es hivatkozás 2. ábrája.

Ha egy molekula 4 ligandumos szénatomot tartalmaz, akkor a ligandumok megkülönböztethetősége esetén a szénatom királis lesz. A szimulációk során az atomok

számozottak, így minden 4 ligandumos szénatom esetén érdemes foglalkozni a királítással. Egy tipikus példa a királítás fontosságára az  $S_N2$  reakció szimulációk, ahol az egyik termék és reaktáns is királis, így a termék reaktánsra relatív konfigurációjából a mechanizmusra következtethetünk.

A királis konfiguráció egyszerűbb vizsgálatához egy numerikus leképezést mutatunk be, amely a konfigurációk összehasonlítását előjelek összevetésére egyszerűsíti le. Ehhez tekintsünk egy tetraéderes CXYZU csoportra, amelyet az 1.1. ábrán láthatunk. A CXYZU csoport C pontja a központi atom (általában szénatom) és az X, Y, Z és U pontok rendre a C ponthoz kapcsolódó ligandumok. Legyenek az  $\mathbf{r}_C$ ,  $\mathbf{r}_X$ ,  $\mathbf{r}_Y$ ,  $\mathbf{r}_Z$  és  $\mathbf{r}_U$  rendre a C, X, Y, Z és U pontokba mutató helyvektorok egy tetszőleges (praktikusan Descartes-féle) koordináta rendszerben. A ligandumok C pontra relatív helyvektorai rendre a

$$\mathbf{r}_{CX} = \mathbf{r}_X - \mathbf{r}_C, \quad (1.2)$$

$$\mathbf{r}_{CY} = \mathbf{r}_Y - \mathbf{r}_C, \quad (1.3)$$

$$\mathbf{r}_{CZ} = \mathbf{r}_Z - \mathbf{r}_C, \quad (1.4)$$

$$\mathbf{r}_{CU} = \mathbf{r}_U - \mathbf{r}_C \quad (1.5)$$

egyenletekkel felírhatóak. Ha a C, Z és U pontok nem egy egyenesre esnek, akkor a három pont meghatároz egy síkot, amelyre illeszkedik. Egy a CZU síkra merőleges  $\mathbf{n}_{CZU}$  vektort kiszámolhatunk az

$$\mathbf{n}_{CZU} = \mathbf{r}_{CZ} \times \mathbf{r}_{CU} \quad (1.6)$$

keresztiszorzattal. Ezután a másik két C pontra relatív helyvektor  $\mathbf{n}_{CZU}$  vektorral vett vetületeit az

$$s_X = \mathbf{r}_{CX} \cdot \mathbf{n}_{CZU} \quad (1.7)$$

és az

$$s_Y = \mathbf{r}_{CY} \cdot \mathbf{n}_{CZU} \quad (1.8)$$

skaláris szorzatokkal számíthatjuk. Az 1.1. ábrán az  $s_X$  és  $s_Y$  vetületek azon speciális esete van megjelenítve, amikor az  $\mathbf{n}_{CZU}$  vektor normált. A konfigurációt végső soron az  $s_{XY} = s_X - s_Y$  vetületkülönbségbe képezzük le, amely pozitív vagy negatív előjele a konfigurációt reprezentálja. Észrevehetjük, hogy az  $s_X$  és az  $s_Y$  vetületek általában eltérő előjelűek, így az  $s_{XY}$  előjele megegyezik a  $s_X$  előjélével, viszont nagyon gerjesztett, eltorzult szerkezetek esetén előfordulhat, hogy az X és Y a CZU sík ugyanazon oldalán helyezkedik el, így az  $s_X$  és az  $s_Y$  vetületek előjele is megegyezik. Ekkor az  $s_{XY}$  előjele a



vetületek nagyságától függ. Az  $s_{XY}$  érték esetén érdemes megfontolni, hogy vehet-e fel zérus értéket.

$$s_{XY} = s_X - s_Y = (\mathbf{r}_{CX} - \mathbf{r}_{CY}) \cdot \mathbf{n}_{CZU} = (\mathbf{r}_X - \mathbf{r}_Y) \cdot \mathbf{n}_{CZU} \quad (1.9)$$

Az 1.9. egyenletben néhány behelyettesítés után egy igen egyszerű egyenlethez jutunk. A skaláris szorzat akkor lesz nulla, ha valamelyik vektor nullvektor vagy a két vektor merőleges egymásra. Az  $\mathbf{n}_{CZU}$  vektor akkor lesz nullvektor, ha a C, Z és U pontok egy egyenesre esnek, mert így azok nem határoznak meg síkot. Ha az  $\mathbf{r}_X - \mathbf{r}_Y = \mathbf{0}$ , akkor az X és Y pontok egybeesnek, amit kizárhatunk, ha a pontjaink atomokat reprezentálnak. Az utolsó eset, amikor az  $\mathbf{r}_X - \mathbf{r}_Y$  és az  $\mathbf{n}_{CZU}$  vektor egymásra merőlegesek. Ezt úgy is megfogalmazhatjuk, hogy az  $\mathbf{r}_X - \mathbf{r}_Y$  vektor illeszkedik egy a CZU síkkal párhuzamos síkra, aminek egy speciális esete az, amikor az összes atom egy síkra esik. Ez szintén csak egy eléggé eltorzult szerkezet esetén fordulhat elő, így ez jelentősen nem limitálja a módszer alkalmazhatóságát.

### 1.3.2.2. *Előlről támadás és duplainverzió megkülönböztetése*

A két mechanizmus megkülönböztetéséhez célravezető megtalálni egy jellemző átmeneti állapotukat (TS). Indirek mechanizmusok esetén a trajektóri több eltérő TS-t is megközelíthet mielőtt végbemegy a reakció, így a trajektória utolsó átmeneti állapotát megkeresve azonosíthatjuk a mechanizmust a legkisebb bizonytalanság mellett. Vizsgáljuk meg a reakciók során elbomló kötésnek megfelelő atom-atom távolságot, amelyet visszafelé nyomon követve könnyen megtalálható a TS, amint először elérjük a rá jellemző kötéshosszt. Az előlről támadás esetén az előlről támadásos TS-t, a duplainverzió esetén pedig a Walden-TS-t találhatjuk így meg. Célravezető lehet a támadó nukleofil–központi atom–távozó nukleofil ligandum támadási szöget választani a TS-ek megkülönböztetéséhez.

### 1.3.2.3. *Syn és anti eliminációs mechanizmusok megkülönböztetése*

Az elimináció esetén is hasonlóan, TS-összehasonlítással lehet könnyen megkülönböztetni a mechanizmusokat. A két mechanizmus névadó eltérő TS-beli diéderes szöge egy jó numerikus mutató lehet a mechanizmusok megkülönböztetésére.

### 1.3.3. Molekula dinamikai szimulációk jellemző eredményei

Egy kémia rendszer dinamikai vizsgálata esetén az egyik legáltalánosabb eredmény a gerjesztési függvény, amely az integrális hatáskeresztmetszet ( $\sigma$ ) az ütközési energia függvényében ( $E_{\text{coll}}$ ). A  $\sigma$  értéke egy adott ütközési energián megadható a

$$\sigma = 2\pi \int_0^{b_{\text{max}}} bP(b) db \quad (1.10)$$

képlettel, ahol  $b_{\text{max}}$  a maximális ütközési paraméter és a  $P(b)$  az opacitás függvény, azaz a reakció valószínűség az ütközési paraméter függvényében. Az 1.10. egyenletben kiemelve az  $E_{\text{coll}}$ -tól függő kifejezéseket ( $b_{\text{max}}$  és  $P(b)$ ) a

$$\sigma(E_{\text{coll}}) = 2\pi \int_0^{b_{\text{max}}(E_{\text{coll}})} bP(b, E_{\text{coll}}) db \quad (1.11)$$

egyenlethez juthatunk.

Ahogy az 1.3.1. fejezetben tárgyaljuk, a  $b$  értékét nullától  $b_{\text{max}}$ -ig ekvidisztánsan érdemes megválasztani, tehát az opacitás függvény értékét ezekben a pontokban határozzuk meg. Minden egyes kiválasztott  $b_i$  érték mellett kellően nagyszámú (néhány ezer) trajektória szimulációt végzünk el, ezután megszámlálva a reaktív trajektóriákat és a számukat elosztva az összes trajektóriáéval megkapjuk a  $P(b_i)$  reakció valószínűségeket.

Az integrális hatáskeresztmetszet meghatározása a csak pontokban ismert opacitás függvény miatt egy trapézformulás numerikus integrálással elvégezhető. Ha a nullától  $b_{\text{max}}$ -ig terjedő intervallumot  $n$  egyenlő intervallumra osztjuk, ahol a  $b_i = i \frac{b_{\text{max}}}{n}$  osztópontnál az  $i = 0, 1, 2, \dots, n$  ( $b_0 = 0$  és  $b_n = b_{\text{max}}$ ), akkor a

$$\sigma \approx \pi \sum_{i=1}^n (b_i P(b_i) - b_{i-1} P(b_{i-1})) (b_i - b_{i-1}) \quad (1.12)$$

sorösszegzéshez jutunk.

A  $\sigma$  értékének még szokás bizonyos parciális derivált jellegű mennyiségeinek a meghatározása, amelyeket differenciális hatáskeresztmetszeteknek (DCS) szokás nevezni. Minden esetben a trajektóriának valamilyen folytonos változóval ( $x$ ) jellemezhető tulajdonsága szerint a reaktív trajektóriákat csoportosítjuk, és ezekre a csoportokra számolunk külön reakció valószínűségeket. A csoportosításhoz célravezető a folytonos változót ekvidisztáns intervallumokra osztani. Az  $x$  változó esetén  $(-\infty, \infty)$  intervallumot bontunk fel a  $(-\infty, a)$ , az  $[a, b)$  és a  $[b, \infty)$  intervallumokra, ugyanis általában megadhatunk egy  $a$  és  $b$  határt, amelyen kívül az  $x$  egyáltalán nem vesz fel értéket, vagy csak elhanyagolható valószínűséggel. Ezután az  $[a, b)$  intervallumot könnyen  $m$

egyenlő részre tudjuk bontani az  $x_j = a + j\frac{b-a}{m}$  osztópontokkal, ahol a  $j = 0, 1, 2, \dots, m$ . Definiáljuk az intervallumok sorozatát, mint

$$c_j = \begin{cases} (-\infty, x_0), & \text{ha } j = 0, \\ [x_{j-1}, x_j), & \text{ha } 0 < j \leq m, \\ [x_m, \infty), & \text{ha } j = m + 1. \end{cases} \quad (1.13)$$

Így az 1.10. egyenletet átírhatjuk a

$$\sigma_j = 2\pi \int_0^{b_{\max}} b P_j(b) db \quad (1.14)$$

alakba, ahol a  $\sigma_j$  ( $P_j(b)$ ) az egy csoportra eső  $\sigma$  érték (opacitás függvény), ezért a  $\sigma = \sum_{j=0}^{m+1} \sigma_j$ , illetve a  $P(b) = \sum_{j=0}^{m+1} P_j(b)$ . A későbbi példánál látni fogjuk, hogy a  $\sigma_0 \approx 0$  és  $\sigma_{m+1} \approx 0$ , ha jól választottuk meg az  $a$  és  $b$  értékeket. A többi  $\sigma_j$  értékek skálája függ az intervallumok hosszától, ezért ábrázolásnál az intervallum helyett az  $\frac{x_{j-1}+x_j}{2}$  felező ponthoz rendeljük az intervallum  $\frac{\sigma_j}{x_j-x_{j-1}}$  átlagos értékét, ami közelíti a parciális deriváltat:

$$\left. \frac{\partial \sigma}{\partial x} \right|_{x=\frac{x_{j-1}+x_j}{2}} \approx \frac{\sigma_j}{x_j - x_{j-1}}. \quad (1.15)$$

Ha több ütközési energiához tartozó  $\frac{\partial \sigma}{\partial x}$  eloszlást ábrázolunk az  $x$  függvényében és nagyon meredek a gerjesztési függvény, akkor az eloszlások egy része ellaposodhat az ábrán, mivel az eloszlás átlagos értéke a  $\sigma$ -val arányos. Ilyen esetekben célravezető az eloszlást a  $\sigma$ -val normálni, így jobban látható lesz az eloszlások alakjának az ütközési energia függése.

### 1.3.4. Szögeloszlások

Egy tipikus esete a differenciális hatáskeresztmetszeteknek, amikor egy szög vagy annak a koszinuszát használjuk a trajektóriák csoportosításához. Ebben az esetben az  $x$  mindkét esetben alulról és felülről is korlátos. Általában a szög koszinuszát használjuk, ami  $-1$  és  $1$  között vesz fel értékeket, így az  $a = -1$  és a  $b = 1$  értékeket használhatjuk, illetve ezt a tartományt általában 10 részre ( $m = 10$ ) osztjuk fel, hogy ne legyen túl zajos az eredményünk.

A szórási szög ( $\theta$ ) a reaktánsok és a termékek tömegközépponti sebességvektorai közti közbezárt szögeként definiáljuk. A rendszer eredő impulzusa zérus, így az impulzusmegmaradás miatt, ha csak 2 ütköző partner van, a kettő tömegközépponti sebességvektorának iránya csak előjelben tér el, emiatt nem szükséges mindkét vektort használnunk. Töltéssel rendelkező nukleofil  $S_N2$  reakciója esetén általában a reaktán-

sok és termékek közül az ionok sebesség vektorait választjuk, mivel kísérletileg is ezek mérhetőek. Általában az így számított szög koszinuszát még egy  $-1$ -es szorzó faktoral célravezető korrigálni, hogy a Walden-inverziós reakciónál a  $\cos \theta$  értéke  $-1$  körül legyen.

Többatomos reakciók esetén, a reaktivitás függhet a reakció orientációjától, ezért érdemes vizsgálni a kezdeti támadásiszög-eloszlást is. A támadási szöget minden többatomos reakcióra definiálhatjuk, mint a reakció tömegközépponti sebességvektora és egy kiválasztott kötésének megfelelő vektor közbezárt szöge.

### 1.3.5. Energiaeloszlások

Az energiaeloszlások szintén általában mindkét irányból korlátosak. Az alsó korlát általában zérus. A felső korlátot a különböző energiáknak általában nem könnyű egységesen jól megválasztani, de akár használhatjuk a rendszer teljes energiáját is.

A legtöbb energiaeloszlást termékenként külön-külön vizsgáljuk, kivéve a relatív translációs energiát, amelyet több termékre közösen számolunk. A relatív translációs energia két termék esetén

$$E_{\text{reltrans}} = \frac{\mu_{\text{red}}}{2} \|\mathbf{v}_{\text{rel}}\|^2, \quad (1.16)$$

ahol  $\mathbf{v}_{\text{rel}}$  a termékek tömegközépponti sebességvektorainak a különbsége és  $\mu_{\text{red}}$  a redukált tömeg, amely az  $m_A$  és  $m_B$  tömegpontok esetén

$$\mu_{\text{red}} = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B}. \quad (1.17)$$

Legyen  $m_i$ ,  $\mathbf{R}_i$  és  $\mathbf{V}_i$  rendre egy termék  $i$ -edik atomjának tömege, helykoordináta- és sebességvektora. Ezután definiálhatjuk a termék tömegközéppontját ( $\mathbf{R}_{\text{COM}}$ ) és tömegközépponti sebességvektorát ( $\mathbf{V}_{\text{COM}}$ ), mint

$$\mathbf{R}_{\text{COM}} = \frac{\sum_i m_i \mathbf{R}_i}{\sum_i m_i} \quad (1.18)$$

és

$$\mathbf{V}_{\text{COM}} = \frac{\sum_i m_i \mathbf{V}_i}{\sum_i m_i}. \quad (1.19)$$

Tömegközépponti koordináta rendszerbe való áttéréshez le kell választani a tömegközéppont helykoordinátáját és sebességvektorát, amit egy kivonással megtehetünk, így megkaphatjuk az  $\mathbf{r}_i$  helykoordináta- és a  $\mathbf{v}_i$  sebességvektorokat:

$$\mathbf{r}_i = \mathbf{R}_i - \mathbf{R}_{\text{COM}} \quad (1.20)$$

és

$$\mathbf{v}_i = \mathbf{V}_i - \mathbf{V}_{\text{COM}}. \quad (1.21)$$

Egyatomos termék fragmens (pl. ion, atom) esetén a belső-, forgási- és rezgési energia zérus. Egy többatomos  $\alpha$  termék fragmens esetén a belső energia két részből tevődik össze: az álló tömegközéppontú  $\alpha$  fragmens tömegpontjainak a mozgási energiájának az összegéből és a termék fragmens stacionárius állapotához viszonyított relatív potenciális energiájából ( $E_{\text{pot},\alpha}$ ):

$$E_{\text{int},\alpha} = E_{\text{pot},\alpha} + \sum_{i \in \alpha} \frac{m_i}{2} \|\mathbf{v}_i\|^2. \quad (1.22)$$

Az  $\alpha$  termék fragmens belsőenergiájának az 1.22. egyenletben feltüntetett kiértékelésében csak az  $E_{\text{pot},\alpha}$  meghatározása okozhat problémát, ugyanis a termék és stacionárius állapot PES-en számolt potenciális energiái az összes fragmensre vonatkoznak, így a különbségük  $\sum_{\alpha} E_{\text{pot},\alpha}$  lesz. Tehát több poliatomos termék esetén az energiát, csak úgy tudjuk felbontani, ha termék és stacionárius állapot szerkezeteiből egy köztes szerkezetet képezünk, ahol pl. csak egy stacionárius állapototú  $\alpha$  fragmenst cserélünk ki termékre, így a szerkezet PES-en számolt potenciális energiája  $E_{\text{pot},\alpha}$  energiával fog különbözni a stacionárius szerkezet potenciális energiájától.

A belső energiára továbbá az is igaz, hogy a rezgési ( $E_{\text{vib}}$ ) és forgási ( $E_{\text{rot}}$ ) energia összege, amiből a rezgési energia egy átrendezéssel könnyen meghatározható (1.23. egyenlet), ugyanis a forgási energia kiszámítására egy másik összefüggést is fel tudunk írni:

$$E_{\text{vib}} = E_{\text{int}} - E_{\text{rot}}. \quad (1.23)$$

A forgási energia az

$$E_{\text{rot}} = \frac{1}{2} \boldsymbol{\omega}^T \mathbf{j} \quad (1.24)$$

összefüggés alapján kifejezhető a perdület ( $\mathbf{j}$ ) és a szögsebesség ( $\boldsymbol{\omega}$ ) segítségével. A perdület kifejezhető a már definiált tömegközépponti rendszerben a

$$\mathbf{j} = \sum_i m_i \mathbf{r}_i \times \mathbf{v}_i \quad (1.25)$$

képlettel. A szögsebesség meghatározásához szükségünk van a tehetetlenségi nyomaték tenzor  $\mathbf{I}$  pszeudo inverz mátrixára, amelyet általában valamilyen mátrix diagonalizáló módszer segítségével tudunk számolni:

$$\boldsymbol{\omega} = \mathbf{I}^{-1} \mathbf{j}. \quad (1.26)$$

A tehetetlenségi nyomaték tenzor  $\mathbf{r}_i$  helykoordináta vektorok belső- és külső szorzataival könnyen kifejezhető az

$$\mathbf{I} = \sum_i m_i (\mathbf{E}_3 (\mathbf{r}_i^\top \mathbf{r}_i) - \mathbf{r}_i \mathbf{r}_i^\top) \quad (1.27)$$

képlettel, ahol az  $\mathbf{E}_3$  egy egységmátrix a háromdimenziós térben.

### 1.3.6. Zéruspontienergia-sértés

A QCT szimulációk során esetenként olyan reaktív trajektóriával is találkozhatunk, amelyben a termék rezgési energiája kisebb a zérusponti rezgési energiánál (ZPE). Az ilyen trajektóriákat ZPE-sértőnek nevezzük. Az ilyen trajektóriák kezelésre szokás ZPE megszorításokat bevezetni. A részleges megszorítás (*soft*) esetén csak azt követeljük meg, hogy a ZPE-k összegénél ne legyen kisebb a rezgési energiák összege. A szigorú megszorítás (*hard*) esetén minden termékre külön megköveteljük, hogy ne legyen ZPE-sértő. A megszorításoknak meg nem felelő trajektóriákat tekinthetjük nem reaktívnak, illetve el is dobhatjuk őket. Ez utóbbi esetben a reaktív trajektóriák száma mellett az összes trajektória száma is csökken, így míg a ZPE-sértő termékek reakció valószínűsége csökken, addig, ha van ZPE-t nem sértő termék is, akkor annak a reakcióval valószínűsége növekszik a megszorítás miatt.

### 1.3.7. Módspecifikus rezgésienergia-eloszlás

A módspecifikus rezgésienergia-eloszlás esetén a rezgési energiát felbontjuk a termék rezgési normál módjaira. Ehhez a termék stacionárius állapotának normálmód analizéséből (NMA) származó frekvenciáira és normálvektoraira van szükségünk. A terméket a stacionárius állapottal legjobb átfedést adó orientációba kell forgatni az azonos atomok permutációját is figyelembe véve, amihez mindkét szerkezetet tömegközépponti rendszerbe kell transzformálni. Ezután a termék stacionárius állapothoz viszonyított helykoordináta eltéréseinek ( $\Delta \mathbf{r}_i$ ) a vektorait kiszámoljuk. A termék sebességvektorainak forgásért felelős komponensét megkaphatjuk a szögsebesség- és a helykoordináta-vektor keresztszorzataként, amelyet le kell vonnunk a sebességvektorokból, hogy megkapjuk a forgás mentesített sebességvektorokat ( $\mathbf{v}_{\text{norot},i}$ ). A  $\Delta \mathbf{r}_i$  és  $\mathbf{v}_{\text{norot},i}$  vektorokat az atomtömegek négyzetgyökével megszorozva tömegsúlyozott koordinátákhoz és sebességekhez jutunk, amelyeket egy-egy vektorba összefűzve transzformáljuk a normálvektorok segítségével normál koordinátákba és sebességekbe, amelyeket jelöljük rendre  $q_j$ -val és  $p_j$ -vel, ahol  $j$  a normálmód sorszáma. A módspecifikus rezgési energia ( $E_j$ ) egy potenciális

$(Q_j)$  és egy kinetikus energiát  $(P_j)$  összege:

$$Q_j = \frac{1}{2}\omega_j^2 q_j^2, \quad (1.28)$$

$$P_j = \frac{1}{2}p_j^2, \quad (1.29)$$

$$\epsilon_j = Q_j + P_j. \quad (1.30)$$

Az  $n_j$  a  $j$ -edik normál mód kvantumszáma, amelyet az

$$n_j = \left\lfloor \frac{\epsilon_j}{\omega_j} \right\rfloor \quad (1.31)$$

összefüggéssel kaphatjuk meg.

### 1.3.7.1. Gauss-skatulyázás

Rezgési eloszlásokat általában hisztogramskatulyázással nyerhetünk. Az 1-dimenziós Gaussian-skatulyázás egy alternatív megoldást kínál rezgési eloszlások előállításához. Több típusa is van, amelyek a Gauss-súlyok definíciójában térnek el. A következő képletben egy korábbi publikációban<sup>86</sup> bevezetett ún. GB(harm-exact) közelítést mutatjuk be, ahol a Gauss-súly minden termékre

$$G_p(\mathbf{n}) = \frac{\beta}{\sqrt{\pi}} \exp \left[ -\beta^2 \left( \frac{E(\mathbf{n}'_p) - E(\mathbf{n})}{2E(\mathbf{0})} \right)^2 \right] \quad p = 1, 2, \dots, N(\mathbf{n}) \quad (1.32)$$

képlettel számítható, ahol az  $\mathbf{n} = (n_1, n_2, \dots, n_{3N-6})$  (nemlineáris esetben), a  $\beta = 2\sqrt{\ln 2}/\delta$ , a  $\delta$  a Gauss-görbe félérték-szélessége, az  $E(\mathbf{n}'_p)$  a  $p$ -edik termék végső szerkezetére a Descartes-koordinátákat és sebességvektorokat felhasználva számolt klasszikus rezgési energia, az  $E(\mathbf{n})$  a harmonikus oszcillátor kvantummechanikai kifejezéséből nyert rezgési energia és az  $E(\mathbf{0})$  a harmonikus ZPE.

## 2. fejezet

# Az etil-klorid és a fluoridion reakciójához tartozó potenciálisenergia-felület feltérképezése

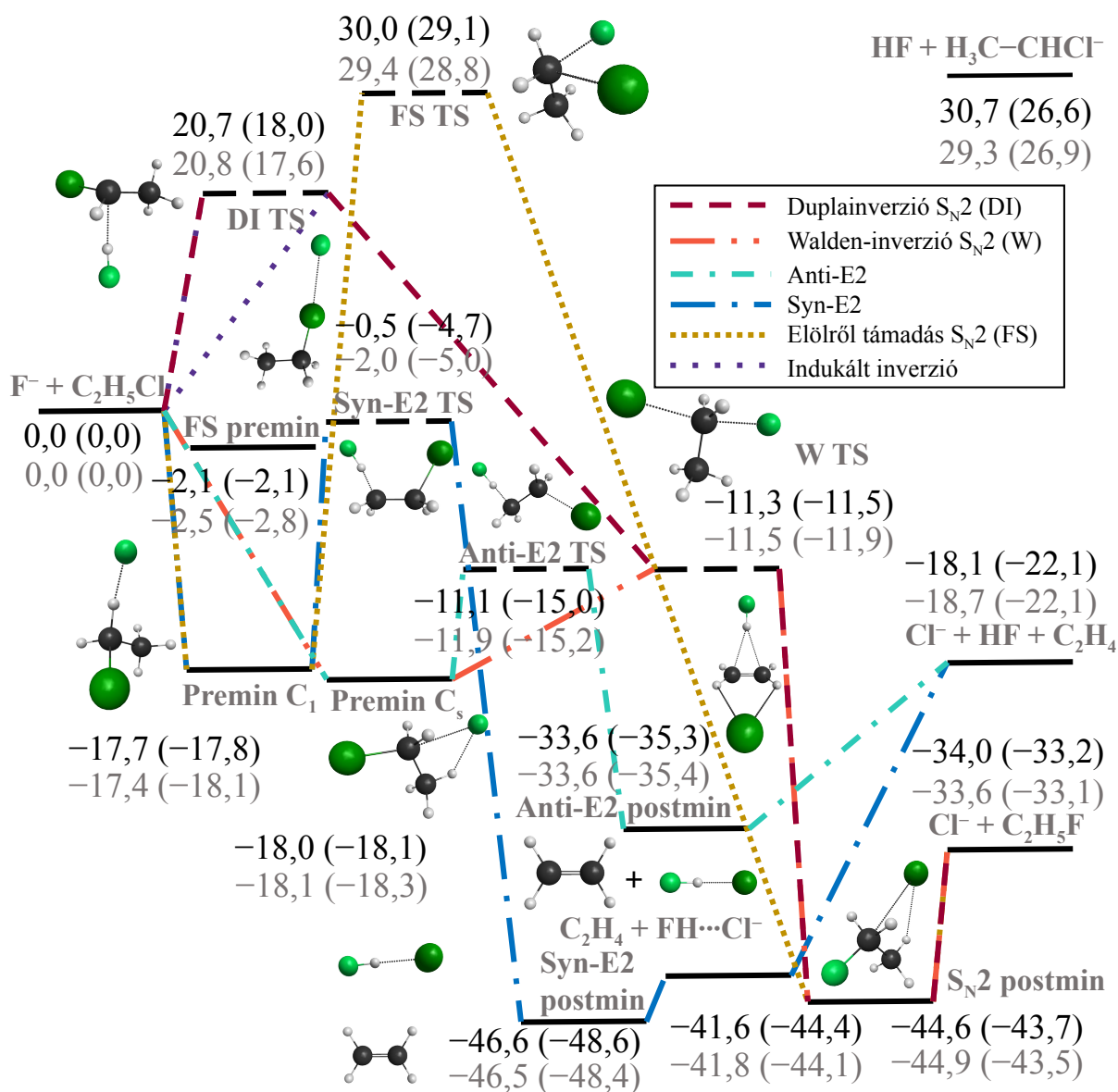
### 2.1. Motiváció

Az alkil-halogenid és halogenid reakciók a bimolekuláris nukleofil szubsztitúció fontos mintareakciói a szerveskémiában, amelyekkel sok kísérleti és elméleti csoport foglalkozik. Ezen reakciók legegyszerűbb képviselői a metil-halogenid és halogenid reakciók, amelyek gázfázisú mechanizmusait Xie és Hase 2016-ban foglalta össze.<sup>87</sup> Az alkilcsoport hosszának növelésével az etil-halogenid és halogenid reakciójához érkezünk, amelynél az  $S_N2$  mechanizmus mellett a bimolekuláris elimináció (E2) is színrelép. Ezeknek a reakcióknak a versengését kísérletileg is nagy érdeklődés övezi, így a fluorid és etil-klorid reakciója már 2016-tól a Wester-csoport fontos kutatási projektjei között volt, ami a rendszer nagypontosságú feltérképezését egy lehetséges elméleti-kísérleti együttműködés reményével is motiválta. Továbbá a rendszer számos stacionárius pontja feltérképezetlen, vagy csak alacsony elméleti szinten volt vizsgálva a szakirodalomban.<sup>88</sup>

### 2.2. Eredmények

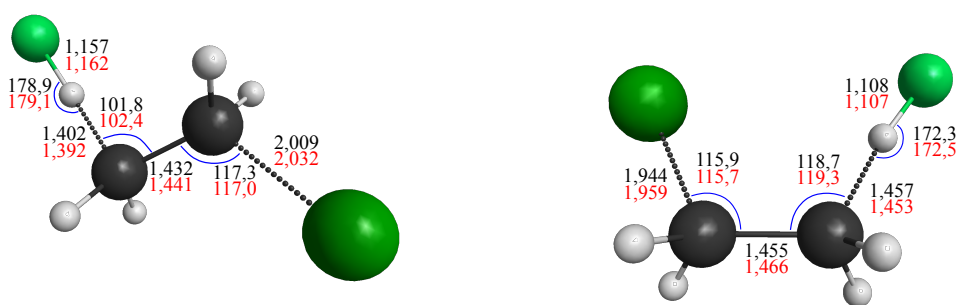
Az  $F^- + C_2H_5Cl$  reakció *benchmark ab initio* sematikus potenciálisenergia-felülete a 2.1. ábrán látható. Az  $S_N2$  és az E2 termékcsatornák exotermek rendre  $\Delta H_0 = -33,2$  kcal/mol és  $\Delta H_0 = -22,1$  kcal/mol adiabatikus reakcióhő mellett, míg a protonabsztrakció endoterm ( $\Delta H_0 = 26,6$  kcal/mol). Látható, hogy a reakcióhők alapján termodinamikailag az  $S_N2$  a kedvezőbb. Viszont tekintsünk a stacionárius pontok relatív energiáira is,





2.1. ábra. Az  $F^- + C_2H_5Cl$  reakció sematikus potenciálisenergia-felülete a fontosabb stacionárius pontok és termékek feltüntetésével. A fekete színű számok a reakció klasszikus (adiabatikus) benchmark ab initio energiái.<sup>61</sup> A szürke színnel szedett számok a PES-en számított klasszikus (adiabatikus) energiáknak<sup>66</sup> felelnek meg. Minden energia kcal/mol egységben értendő. A lehetséges mechanizmusok közül hathoz reakció útvonalakat is jelöltünk az ábrán. Ez az ábra a [61] hivatkozás 1. ábrájának és a [66]-os hivatkozás 2. ábrájának az átdolgozása.

hogy még pontosabb képet kapjunk a reakcióutakról. Az S<sub>N</sub>2 jól ismert Walden-inverziós mechanizmusa a jelen rendszerrel egy -18,0 kcal/mol klasszikus (-18,1 kcal/mol adiabatus) relatív energiájú reaktánszerű ion-dipól komplexen (Premin C<sub>s</sub>) keresztül lép a -11,3 kcal/mol (-11,5 kcal/mol) relatív energiájú átmeneti állapotba (W TS), amelyből egy -44,6 kcal/mol (-43,7 kcal/mol) relatív energiájú termékszerű szintén ion-dipól komplexbe jut. Az E2 estén az átmeneti állapotok szerkezete alapján elkülönítettünk egy anti-E2 és egy syn-E2 mechanizmust, ahol a  $[Cl \cdots CH_2CH_2 \cdots HF]^-$  átmeneti állapot-



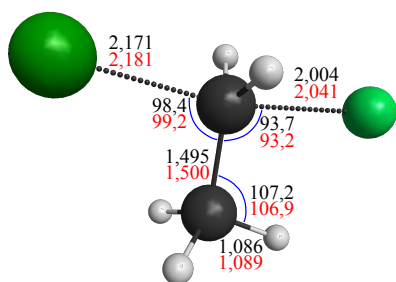
(a) *Anti-E2 TS*

(b) *Syn-E2 TS*

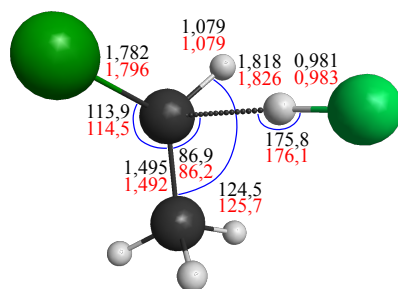
2.2. ábra. Az E2 termékcsatorna átmeneti állapotainak fontosabb MP2-F12/aug-cc-pVTZ (fekete) és CCSD(T)-F12b/aug-cc-pVTZ (piros) elméleti szinten optimalt szerkezeti paramétereit. Ez az ábra a [61]-es hivatkozás 2. ábrájának az átdolgozása.

ban a Cl és a HF rendre ellentétes illetve azonos térélyen helyezkedik el. Az anti-E2 a Walden-inverzióéval azonos Premin  $C_s$  reaktánskomplexből a mechanizmus nevét adó  $-11,1$  kcal/mol ( $-15,0$  kcal/mol) relatív energiájú TS-en keresztül egy  $-33,6$  kcal/mol ( $-35,3$  kcal/mol) relatív energiájú termékkomplexbé (Anti-E2 postmin) érkezik. Ha összehasonlítjuk a  $W_{S_N2}$  és az anti-E2 reakcióutak Premin  $C_s$ -re relatív gátjait, akkor klasszikusan rendre  $6,7$  és  $6,9$  kcal/mol értéket kapunk, viszont adiabatikusan ez  $6,6$  és  $3,1$  kcal/mol. Vagyis az anti-E2 adiabatikus gátmagassága fele a  $W_{S_N2}$ -nek, így kinetika-ilag az anti-E2 tűnik kedvezőbbnek. A syn-E2 egy hidrogénkötéses reaktánskomplexből (Premin  $C_1$ ) indul, amely relatív energiája  $-17,7$  kcal/mol ( $-17,8$  kcal/mol). A Premin  $C_1$ -et a  $-0,5$  kcal/mol ( $-4,7$  kcal/mol) relatív energiájú syn-E2 TS követi, amiből a rendszer globális minimumát képező  $-46,6$  kcal/mol ( $-48,6$  kcal/mol) relatív energiájú syn-E2 postmin nevű termékkomplexbé jut. Ezután a reakció képezhet etilént és egy  $FH \cdots Cl^-$  komplexet ( $-41,6/-44,4$  kcal/mol), vagy a komplex helyett FH molekulát és  $Cl^-$  aniont ( $-18,1/-22,1$  kcal/mol). A két reaktánskomplexbet megvizsgálva láthatjuk, hogy a relatív energiák nagyon hasonlóak. A korábban vizsgált  $F^- + CH_3Cl$ <sup>23</sup> és  $F^- + CH_3CH_2I$ <sup>62</sup> rendszerek esetén a hidrogénkötéses minimum  $1,3$  és  $0,5$  kcal/mol-lal mélyebb energiájú, mint az ion-dipól minimum ellenben a jelen rendszerrel, ahol érdekes módon az utóbbi a mélyebb  $0,3$  kcal/mol-lal.

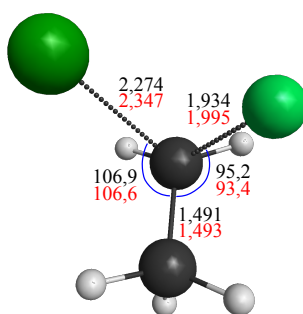
A 2.2. ábrán az E2 termékcsatorna két átmeneti állapotához tartozó fontosabb szerkezeti paramétereiket hasonlíthatjuk össze. A C–C kötés syn-E2 (fedő állásnak megfelelő) esetében egy kicsit meg van nyúlva. Az anti-E2 esetén a C–C–Cl szög és a C–Cl kötés is egy kicsivel nagyobb a syn-E2-énél.



(a) Walden TS



(b) DI TS



(c) FS TS

2.3. ábra. Az  $S_N2$  termékcsatorna átmeneti állapotainak fontosabb MP2-F12/aug-cc-pVTZ (fekete) és CCSD(T)-F12b/aug-cc-pVTZ (piros) elméleti szinten optimált szerkezeti paraméterei. Ez az ábra a [61]-es hivatkozás 2. ábrájának az átdolgozása.

Az  $S_N2$  Walden-inverziós mechanizmusán kívül létezik retencióval járó mechanizmus is, mint az ún. előlről támadás, amely a nagyenergiájú FS TS-en (30,0/29,1 kcal/mol) keresztül történik. Az FS TS esetén mindkét halogénatom a szénatomhoz ugyanarról az oldalról kapcsolódik, ahol képződő C–F kötés 1,995 Å, és a bomló C–Cl kötés pedig 2,347 Å, illetve a F–C–Cl kötésszög 80,5°. Ezekkel a kötéshosszakkal összehasonlíthatjuk a termék 1,392 Å hosszú C–F kötését és a reaktáns 1,793 Å hosszú C–Cl kötését. A másik 2015 óta ismert retenciós  $S_N2$  mechanizmus a duplainverzió,<sup>23</sup> amelyhez találunk egy HF-hez kapcsolódó  $[\text{CHCl}-\text{CH}_3]^-$  ionos átmeneti állapotot (DI TS). A DI TS  $[\text{CHCl}-\text{CH}_3]^-$  részletében a szénatomok és az  $\alpha$ -szénatom ligandumai szinte egy síkra illeszkednek. A duplainverzió a korábban vizsgált rendszerekhez hasonlóan alacsonyabb gáttal (20,7/18,0 kcal/mol) rendelkezik, mint az előlről támadás. A tárgyalt retenciós  $S_N2$  mechanizmusok TS-einek szerkezete és relatív energiái kvalitatívan hasonlítanak az  $\text{F}^- + \text{CH}_3\text{Cl}$  reakció megfelelő TS-eiéhez. Összehasonlítva a két rendszer megfelelő gátmagasságait megállapíthatjuk, hogy jelen rendszernél az előlről támadás gátmagassága kb. 1 kcal/mol-lal alacsonyabb, ellenben a duplainverzióé kb. 5 kcal/mol-lal magasabb.

### 2.3. A PES feltérképezésének összegzése

A projekt során feltérképeztem a fluorid és etil-klorid reakció potenciálisenergiafelületét, amely során 5 átmeneti állapotot, 6 minimumot és a reaktánsokat is beleértve 5-féle termékcsatorna szerkezeteit határoztam meg több elméleti szinten optimalva. A *benchmark* szerkezeteket CCSD(T)-F12b/aug-cc-pVTZ elméleti szinten optimaltam, amelyeken CCSD(T)-F12b/aug-cc-pVQZ energiát és cc-pCVTZ-F12 bázissal törzselektronkorrekciót, valamint CCSD(T)-F12b/aug-cc-pVDZ elméleti szinten zérusponti energia-korrekciót számoltam. A meghatározott termékcsatornák relatív energia szerint növekvő sorrendbe rendezve az  $\text{FH} \cdots \text{Cl}^-$  komplexképzés, a szubsztitúció, az elimináció és a protonabsztrakció, amelyből csak az utolsó endoterm, a többi exoterm. A szubsztitúció esetén a Walden-inverzió gátnélküli, míg a duplainverzió és az előlről támadás gáttal rendelkezik. Az eliminációs mechanizmusok átmeneti állapotainak is negatív a reaktánsokhoz viszonyított relatív energiája.

## 3. fejezet

# PES fejlesztés és dinamikai szimulációk az etil-klorid és a fluoridion reakciójára

### 3.1. A reakció mélyebb megértésének kulcsa a dinamika

A  $F^- + CH_3-CH_2Cl$  reakció stacionárius állapotainak feltérképezése után kialakult egy kép a lehetséges termékcsatornákról és reakcióutakról, illetve a jellemző termokémia sajátságokból következtethetünk például a fontosabb E2 és  $S_N2$  reakciók versengésére, viszont a rendszer pontosabb megértéséhez a dinamika vizsgálatának eszközeit kell alkalmaznunk. A következő lépés, amit meg kell tennünk, egy globális 21-dimenziós analitikus PES fejlesztése, amely megnyitja a lehetőséget nagyszámú QCT szimuláció elfogadható idő alatt történő elvégzése előtt. A trajektóriák elemzéséből kinyert információk birtokában már képesek leszünk pontosítani a korábbi feltételezéseinket. Ezzel a kémia rendszerrel együtt jár egy további szerencsés körülmény, ugyanis kísérletileg is nagy érdeklődés övezi, nevezetesen Roland Wester és munkatársai keresztezett ion–molekula sugár kísérletek 3D sebességtérképezésével vizsgálják ezt a reakciót, így a lehetőség is adott a szimulációk alapján számított és kísérletileg mérhető dinamikai eredmények összehasonlítására. Azt meg kell jegyezni, hogy a kísérlet nehéz helyzetben van, ugyanis az E2 és  $S_N2$  reakciók is ugyanúgy kloridion képződésével játszódnak le, így ezek a mérés során egymástól megkülönböztethetetlenek. Ez a körülmény tovább növeli a szimulációk fontosságát, amelyek alapján az E2 és  $S_N2$  reakciók versengését övező kérdéseinkre is választ kaphatunk.

## 3.2. A PES fejlesztés kihívásai

A  $F^- + CH_3-CH_2Cl$  reakció néhány PES-fejlesztés szempontjából fontos sajátosságát érdemes kiemelni a könnyebb megértéshez. A reakció 9 atomos, 5–2–1–1 permutációs szimmetriával rendelkezik, így a szerkezetnek egy erre invariáns reprezentációjára van szükségünk. Az első akadály, amivel szembesültünk, hogy a korábban használt PIP függvény implementációnk erre a rendszerre nem alkalmazható a rendszer nagy mérete miatt, így új megoldást kellett találnunk. Szerencsére Bowman és munkatársai 2016 vége felé *online* elérhetővé<sup>i</sup> tettek egy általános PIP függvény implementációt az ún. MSA<sup>76</sup> programot. A csoportunkban én voltam az első, aki tapasztalatokat szerzett az implementáció alkalmazásával kapcsolatban. Érdemes kiemelni azt a kellemetlenséget, hogy egy fordítási egységben van a generált kód, így már a jelen rendszernél is jelentős időt vesz igénybe a fordítás folyamata, illetve ez nem párhuzamosítható és a fordítók különböző kód optimalizáló funkcióinak az alkalmazása mellett számottevő memória-igénnyel is kell számolnunk. A csoportunk rendelkezik PES-függvényekre támaszkodó szerkezetoptimalizáló, frekvenciaszámoló és molekuladinamika (QCT) implementációkkal, viszont ezeknek az MSA programmal való összekapcsolása is tartogatott egy kis kihívást.

A PES-fejlesztés szempontjából egy további kiemelendő szerencsés körülmény, hogy a csoportunkban Győri Tibor is 2016 körül kezdte el fejleszteni a ROBOSURFER nevű PES-fejlesztést automatizáló programcsomagot, így egy korai verziót már én is alkalmazhattam a PES fejlesztés során. Így a ROBOSURFER korai fejlesztésébe felhasználóként és kismértékben fejlesztőként én is bekapcsolódhattam. A fejlesztés kezdeti stratégiája az volt, hogy először kisebb számítási igényű, de viszonylag megbízható pontosságú kvantumkémia módszert<sup>ii</sup> alkalmazunk, majd a végső illesztési készlet szerkezeteinek energiáját egy pontosabb módszerrel újraszámoljuk. Ezzel a megoldással a PES-fejlesztés folyamata felgyorsítható a korai szakaszban, illetve csak az illesztési készletet szükséges újraszámolni a magasabb elméleti szinten, így ott is spórolhatunk egy kis időt. Különböző megfontolások után egy kompozit elméleti szintet választottunk a végső PES-hez, amely a következő:

$$E_{\text{kompozit}} = E_{\text{CCSD(T)-F12b/aug-cc-pVDZ}} + E_{\text{MP2-F12/aug-cc-pVTZ}} - E_{\text{MP2-F12/aug-cc-pVDZ}}. \quad (3.1)$$

Az explicit-korrelált CCSD(T)-F12b módszer pontosan írta le az elektronok korrelációját, illetve az aug-cc-pVDZ bázis feletti báziskészlet hatását az explicit-korrelált MP2 (MP2-F12) módszerrel számolt bázis korrekcióval jellemeztük. Minden kvantumkémiai számolásnál a Molpro programcsomagot használtuk.<sup>77</sup> Az illesztéshez az MSA

<sup>i</sup><https://github.com/Kee-Wang/PES-Fitting-MSA>

<sup>ii</sup>DF-MP2-F12/aug-cc-pVDZ

PES-függvényt használtuk, amely a jelen permutációs szimmetria mellett 4-edrenden (5-ödrenden) 2121 (11241) illesztési együtthatót jelent. A fejlesztés kezdeti illesztési készletéhez a korábban meghatározott stacionárius pontok véletlen kitérített szerkezeteiből kvantumkémia számolással 5319 szerkezethez jutottunk. A PES-fejlesztés korai szakaszában az illesztés 4-edrenden történt. Az illesztés során használt  $e^{-\frac{r_{ij}}{a}}$  alakú ún. Morse-változók paraméterét  $a = 3,0$  bohr értékűre választottuk meg, ugyanis a tapasztalatok szerint ez előnyösebb  $S_N2$  reakciókra történő PES-fejlesztés során. Az illesztésnél egy  $\frac{E_0}{E_{rel}+E_0}$  alakú hiperbólikus súlyfüggvényt alkalmaztunk, ahol  $E_{rel}$  az illesztési készlet globális minimumára relatív energia és az  $E_0$  paraméter értéke 12,6 kcal/mol, 31,4 kcal/mol és 50,2 kcal/mol értékek között változott a fejlesztés során. A HOLEBUSTER alprogram iterációnként 6-szor lett végrehajtva, míg a trajektóriák 9 (illetve később 12) különböző ütközési paraméteren futottak minden iterációban: 0,0; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5; (3,0;) 4,0; (5,0;) 6,0; (8,0) és 10,0 bohr. Az ütközési energia 60, 5, 25, 50 és 75 kcal/mol értékek között változott a fejlesztés során. A fejlesztés késői szakaszában a termékcsatornáknak (E2, protonabsztrakció és  $FH \cdot \cdot Cl^- + C_2H_4$ ) megfelelő szerkezetekkel is kiegészítettük a ROBOSURFER által generált szerkezeteket, hogy ezzel is hatékonyabbá tegyük a PES fejlesztését. Ebben a lépésben a fragmensek egymástól 2-10 Å távolságra voltak egymástól, illetve az egyensúlyi szerkezeteket véletlenszerűen, kis mértékben kitérítettük. Az így generált termékszerkezeteket a GEMMINER alprogram átválogatta kvantumkémiai számolás és további felhasználás előtt.

Miután az illesztési készlet elérte a kb. 34000 pontot, újra számoltuk a szerkezeteket a kompozit elméleti szinten. A PES fejlesztés végső fázisában alapállapotú és C–H nyújtással rezgésileg gerjesztett reaktánsokból kiinduló QCT szimulációkat is elvégeztük, amelyek során néhány energiamegmaradást sértő trajektóriát kaptunk, amely szerkezeteivel tovább javítottuk a PES minőségét. A végső PES-t 35474 szerkezetre illesztettem az 5-ödrendű PES-függvény alkalmazása mellett. Az illesztés RMS hibája rendre 0,52; 0,84; 1,13 és 2,58 kcal/mol az illesztési pontoknak a globális minimumaikhoz viszonyított 0,00-16,32; 16,32-32,63; 32,63-81,58 kcal/mol közötti és 81,58 kcal/mol feletti intervallumba eső pontjaira számolva.

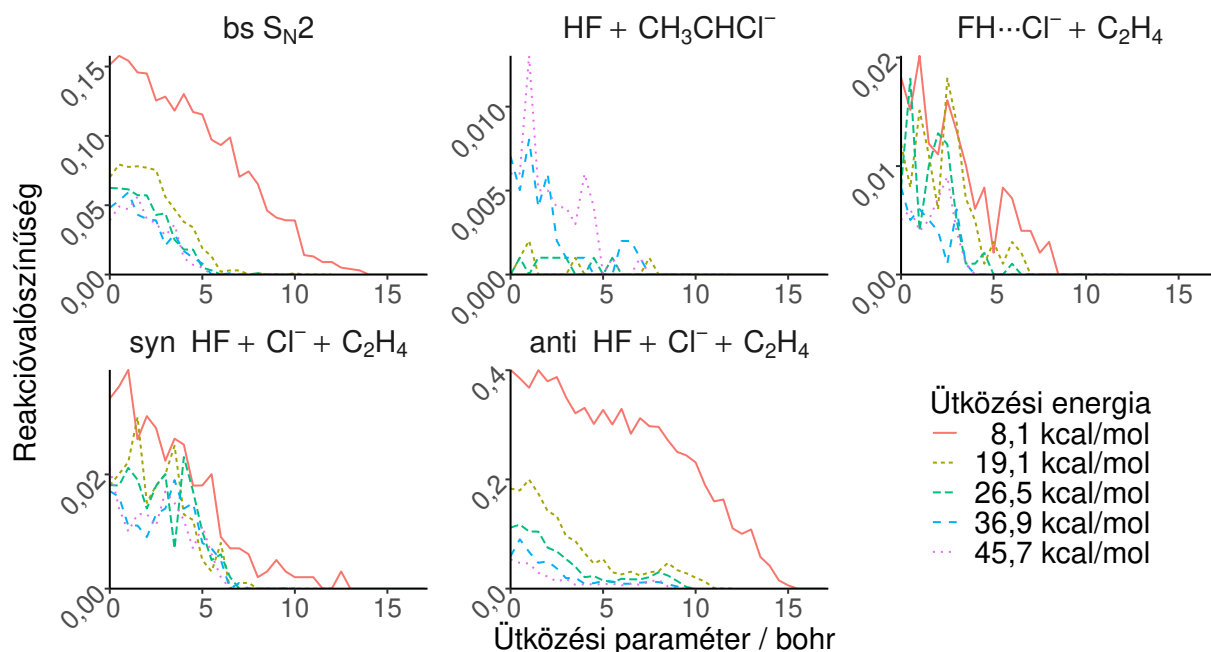
Az előző fejezetben lévő 2.1. ábrán a stacionárius pontok PES-en számolt energiái is feltüntettem. Láthatjuk, hogy a legpontosabb energiákkal a PES-en számoltakat összehasonlítva az adiabatikus energiák minden stacionárius pont esetén kevesebb, mint 1 kcal/mol hibával rendelkeznek, illetve a klasszikus energiák esetén is csak 2 stacionárius pont (syn-E2 TS, protonabsztrakciós termék) esetén láthatunk 1 kcal/mol-nál nagyobb hibát.

A végső dinamikai eredményekhez az ütközési paramétert ( $b$ ) 0-tól  $b_{max}$ -ig 0,5 bohr lépésközzel vizsgáltuk 5 különböző ütközési energián: 8,1 kcal/mol; 19,1 kcal/mol; 26,5 kcal/mol; 36,9 kcal/mol és 45,7 kcal/mol. Minden kombinációban 1000-1000 trajektória-

szimulációra került sor, így az eredmények 121 ezer trajektória elemzésére épülnek. A reaktánsok kezdeti távolsága  $\sqrt{x^2 + b^2}$  ahol  $x = 25$  bohr.

### 3.3. Az eredmények értékelése

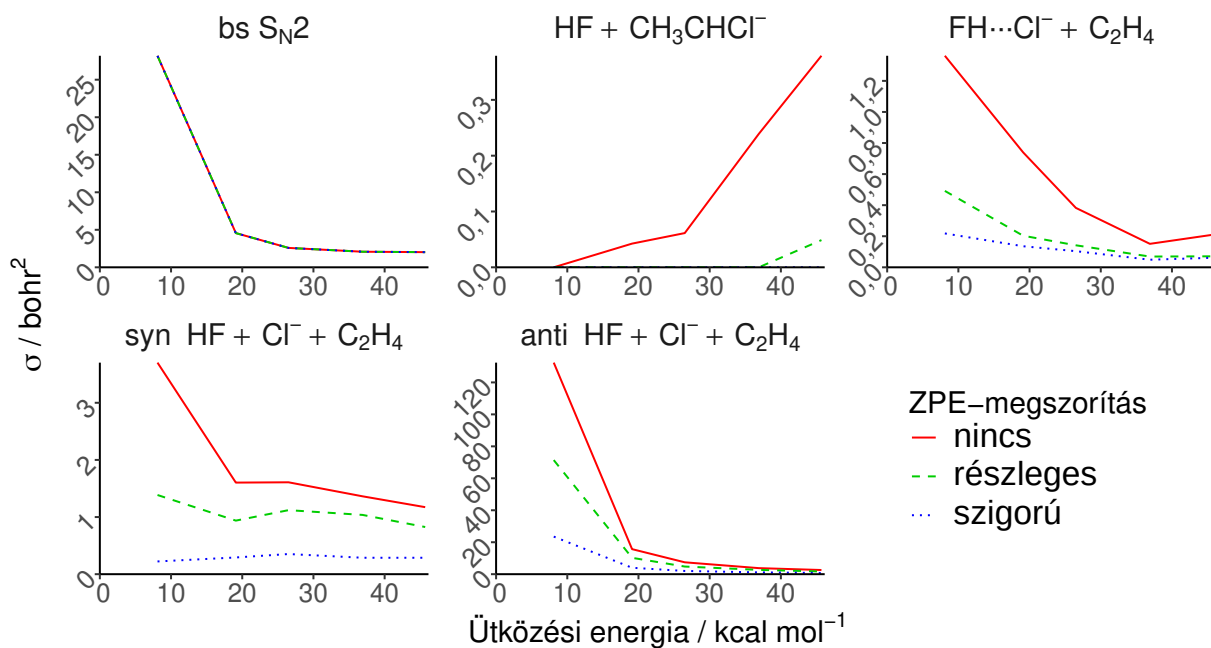
A trajektóriák elemzése során implementálásra került az  $S_N2$  termékcsatorna 3 mechanizmusának, a Walden-inverzióknak, az előlről támadásnak és duplainverzióknak a megkülönböztetése, továbbá vizsgáltuk az indukált inverzió jelenlétét is. Az E2 termékcsatorna kapcsán megkülönböztettük a *syn*-E2 és az *anti*-E2 mechanizmusokat. A 2.1. ábrán láthatjuk, hogy a *syn*-E2 mechanizmus során keletkezhet egy  $FH \cdots Cl^-$  komplex az etilén mellett, amely az E2-nél mélyebb energiájú termék. Továbbá az alfa-szénatomon protonabsztrakció is végbemehet. A felsorolt lehetséges 8 reaktív trajektória lehetőség közül csak 5 jelent meg. Az előlről támadás, a duplainverzió és az indukált inverzió reaktivitása olyan kicsi, hogy a jelen dinamika szimulációk során egyszer sem mentek végbe. Viszont a PES fejlesztés során találtunk pl. duplainverziós trajektóriát, így látjuk hogy ezeknek a mechanizmusoknak a valószínűsége a szimulációk statisztikus bizonytalanságának a határán van.



3.1. ábra. Reakcióvalószínűségek az ütközési paraméter függvényében az eltérő mechanizmusokra a vizsgált ütközési energiákon.

Az eredményeket mutató ábrákon ezért csak a maradék 5 mechanizmust tüntettük fel. A 3.1. ábrán az opacitásfüggvényeket, a 3.2. ábrán pedig a gerjesztési függvényeket mutatjuk. Láthatjuk, hogy a két domináns mechanizmus a Walden-inverzió és az *anti*-E2. A 3.1. vagy a 3.2. ábráról az is leolvasható, hogy csak a protonabsztrakció esetén növekszik

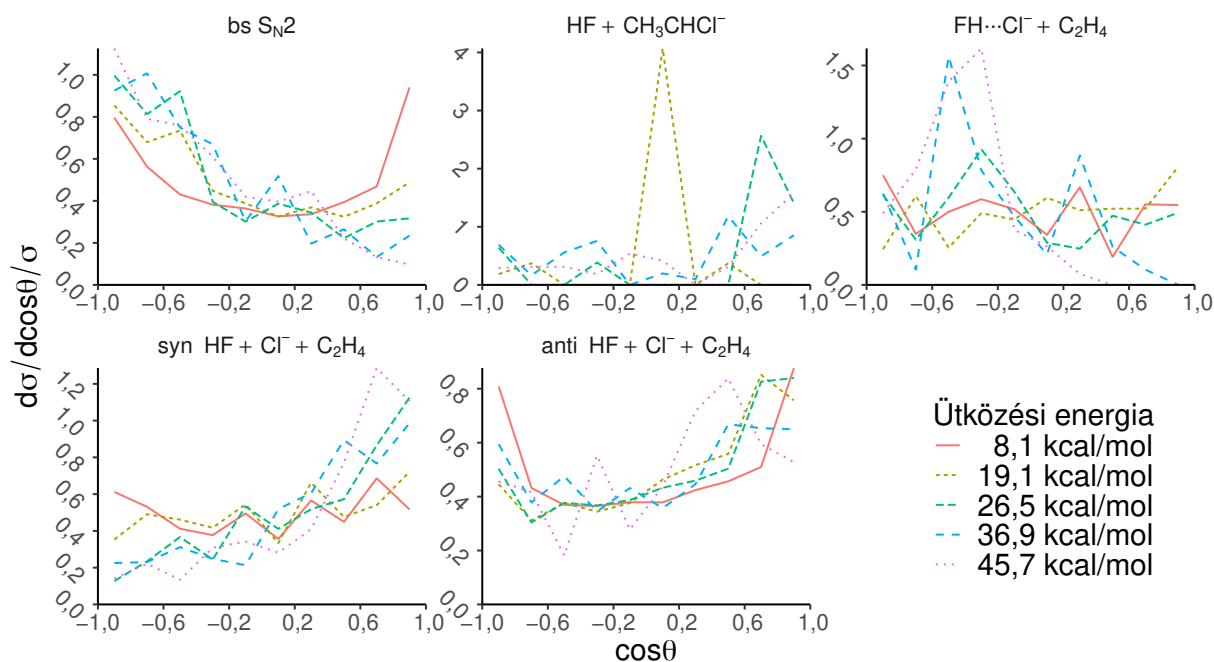




3.2. ábra. Az integrális hatáskeresztmetszetek az ütközési energia függvényében az eltérő mechanizmusokra különböző ZPE-megszorításokat is alkalmazva.

szik a reaktivitás az ütközési energia növelése mellett. Ez persze indokolható azzal, hogy ez az egyetlen endoterm, illetve gáttal rendelkező termékcsatorna az ábrákon feltüntetettek közül. Mivel ez a csatorna erősen endoterm és a feltételezéseknek megfelelően igen kis reaktivitású, így nem olyan kritikus, hogy a korábbi projektben nem fektettünk külön hangsúlyt a protonabsztrakciós stacionárius pontok feltérképezésére. Ha megvizsgáljuk a maximális ütközési paraméter ( $b_{\max}$ ) nagyságát, ahol a reaktív trajektóriák még lejátszódnak, akkor láthatjuk, hogy kis ütközési energián a Walden-inverzió és az E2 esetén a  $b_{\max}$  egyaránt nagy, viszont a Walden-inverzió esetén az ütközési energia növelésével hirtelen visszaesik, míg az anti-E2 esetén továbbra is jelentős marad. Részben ez is az oka a két legreaktívabb mechanizmus ICS értékei között megjelenő nagy különbségnek. Egy másik érdekesség, hogy a Walden-inverzió kivételével a többi mechanizmus esetén jelentős a ZPE-sértő trajektóriák száma. A protonabsztrakció esetén például minden trajektória szigorú megszorítás mellett ZPE-sértő. Azt is láthatjuk, hogy az ütközési energia növekedésével a ZPE-sértés aránya csökken. Érdekes kiemelni, hogy a *syn*-E2 és a  $\text{FH}\cdots\text{Cl}^-$  komplex képződése nagyságrendileg elég közel van egymáshoz. Ez azért is érdekes, mert néha a rezgésileg gerjesztett  $\text{FH}\cdots\text{Cl}^-$  komplex jóval az ütközés után disszociálva képez *syn*-E2 terméket.

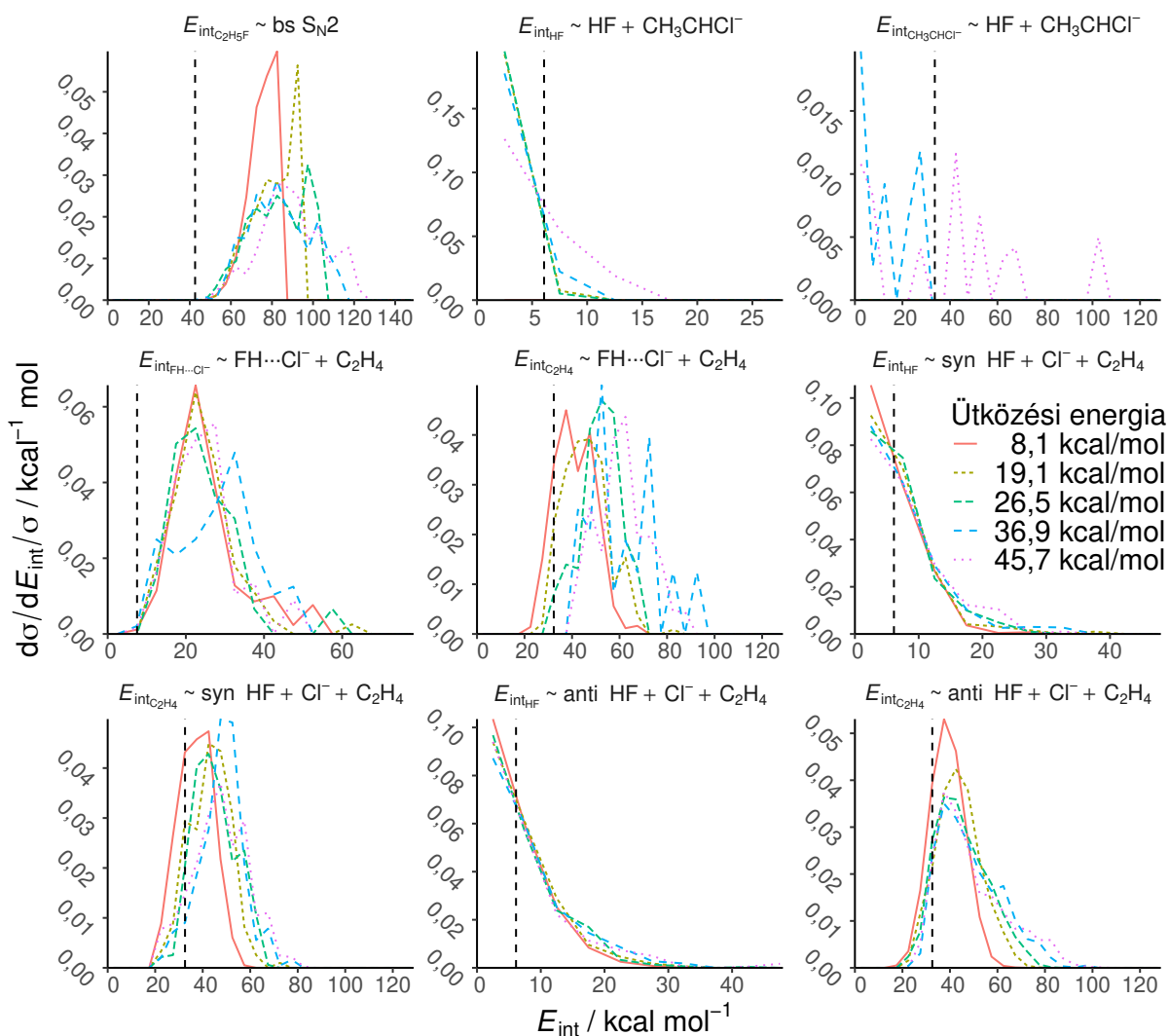
A 3.3. ábrán a szórásiszög-eloszlások láthatóak, ahol a  $\theta$  szög a reaktáns és a termék ionok tömegközépponti sebességvektorainak a közbezárt szögének a kiegészítő szöge. Emögött a definíció mögött kísérleti megfontolás is van, hiszen a kísérlet során az ionos termékek detektálhatóak, így az eredményeink könnyen összevethetőek a kísérlettel. A 3.3. ábrát szemlélve azt tapasztalhatjuk, hogy az eloszlások alacsony ütközési energia



3.3. ábra. A normált szórásiszög-eloszlások különböző ütközési energián az eltérő mechanizmusokra. A szórási szög ( $\theta$ ) minden esetben a reaktáns és termék ion tömegközépponti sebességvektorainak a közbezárt szögének a kiegészítő szöge.

mellett szimmetrikusak, közelítőleg izotrópok, ami indirekt mechanizmusok dominanciájára utal. Az ütközési energia növelésével az eloszlások eltolódnak bizonyos irányokba, ami a direkt mechanizmusok jelentősebb közreműködését sejteti. A Walden-inverzió esetén a visszaszórás kezd dominálni, ami a direkt visszapattanásos mechanizmussal történik. Az E2 mechanizmusok viszont előre szórást mutatnak, ami direkt lehasításos mechanizmussal valósulhat meg. Az animációkból az látszódik, hogy a fluoridion lehasít egy protont a  $\beta$ -szénatomról, amivel szimultán a klorid is leválik az etilénről. A protonabsztrakció is előre szórást mutat, ami szintén direkt lehasításos mechanizmussal történhet, viszont ebben az esetben a protondonor az  $\alpha$ -szénatom. Az  $\text{FH}\cdots\text{Cl}^-$  komplex képződése esetén kicsit visszaszórásra utaló eloszlást láthatunk.

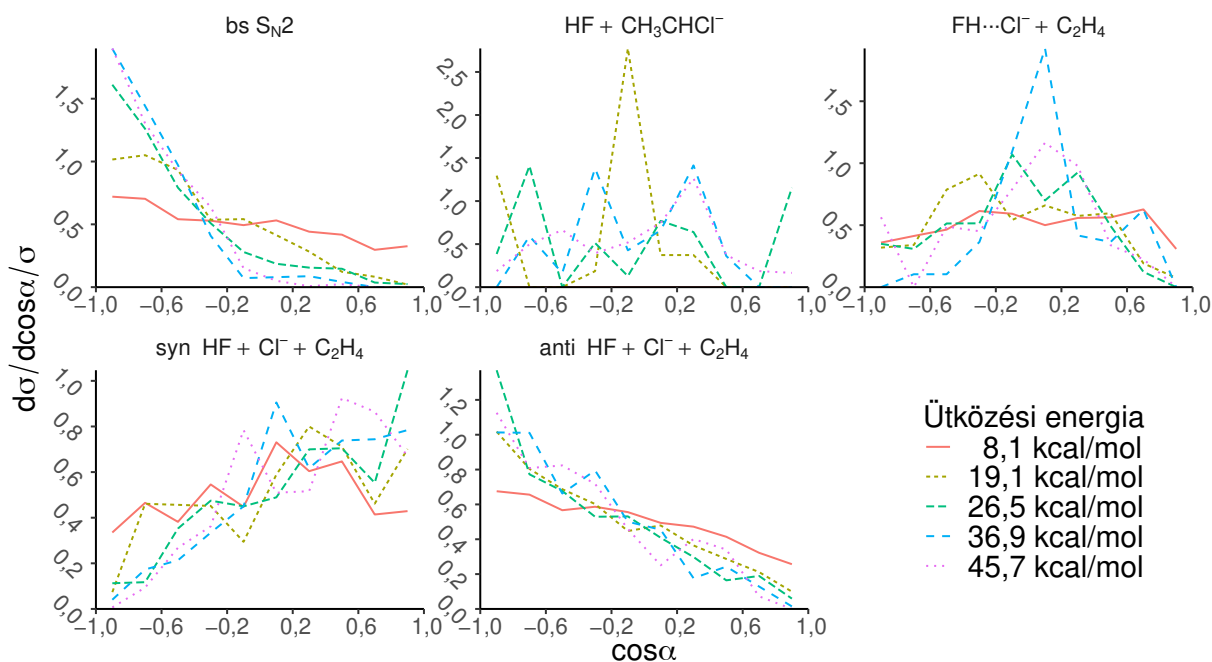
A Walden-inverziót leszámítva a többi reakció esetén 2 poliatomos termék is képződik, így összesen 9 féle termék belsőenergia-eloszlásait vizsgálhatjuk meg, amelyeket a 3.4. ábrán tüntettük fel. Az etil-fluorid molekulák nagymértékben gerjesztettek, a görbék csúcsa a nagyobb belső energia irányba tolódik el. Az ütközési energia növelésével a görbék ellaposodnak. Ennél a terméknél kis mértékű ZPE-sértés sem tapasztalható. A HF keletkezhet protonabsztrakció vagy elimináció révén is. A belsőenergia-eloszlások hidegek és a ZPE-sértés is jelentős. Ezek az eloszlások nem mutatnak nagymértékű ütközésienergia-függést. A deprotonált etil-klorid belsőenergia-eloszlása statisztikusan bizonytalan a kicsi reakcióvalószínűség miatt. Az  $\text{FH}\cdots\text{Cl}^-$  komplex esetén is elhanyagolható a ZPE-sértés, illetve a görbe csúcsa kicsivel 20 kcal/mol felett található, illetve a görbe alakjának ütközésienergia-függése sem hangsúlyos. Az elimináció és a  $\text{FH}\cdots\text{Cl}^-$



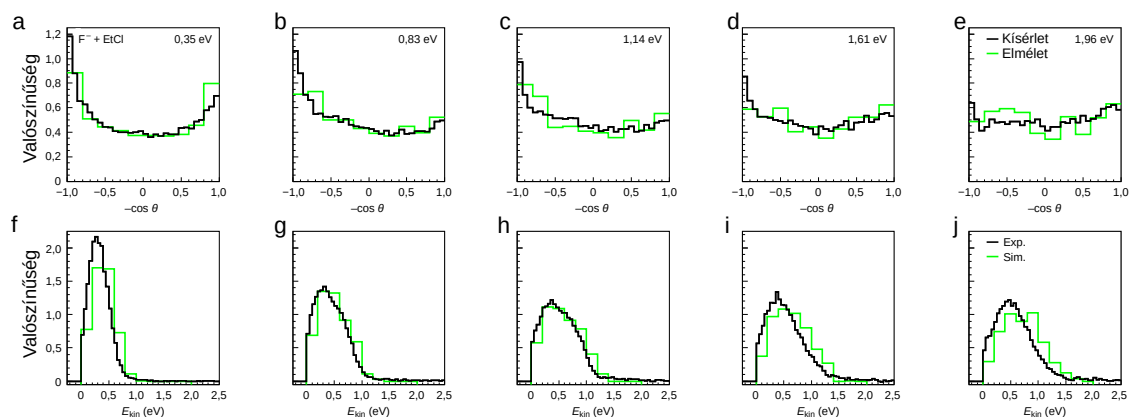
3.4. ábra. A többatomos termékek normált belsőenergia-eloszlásai a vizsgált ütközési energiákon. A szaggatott vonal a ZPE értékét mutatja.

komplekxképződés során keletkező etilén kismértékű ZPE-sértést mutat, amely az ütközési energia növelésével sem tűnik el. Az  $E_{\text{coll}}$  növelésével a görbék szélesednek, és a görbe csúcsa a magasabb belsőenergiák irányába tolódik el.

Visszatekintve a 3.2. ábrára reaktivitás tekintetében a Walden-inverzió és az *anti*-E2 nagyságrendekkel reaktívabb a többi termékcsatornánál. A 2.1. ábrán jól látszik, hogy a két gátnélküli mechanizmus közül a termodinamikai kontroll az  $S_N2$ -nek kedvez, aminek kicsit meglepő módon ellentmondanak a dinamikai eredmények. Ezért megvizsgáltuk a kezdeti támadásiszög-eloszlásokat is, amelyeket a 3.5. ábrán jelenítünk meg. A nagy ütközési energiákon, ahol a direkt mechanizmusok dominálnak, a Walden-inverzió esetén egy szembeeső kezdeti orientáció függést láthatunk, ami az *anti*-E2 mechanizmusnál koránt sem ennyire drasztikus. Ezzel részben megmagyarázhatjuk a tapasztaltakat.



3.5. ábra. Kezdeti támadásizög-eloszlások a vizsgált ütközési energiák mellett. A támadási szög az etil-klorid tömegközépponti sebességvektora és a C–Cl vektor közbezárt szöge.



3.6. ábra. Kísérleti és szimulációs eredetű kinetikusenergia- és szórásizög-eloszlások összehasonlítása a különböző ütközési energiákon. Ez az ábra a [65]-ös hivatkozás 2. ábrájának az átdolgozása.

Wester és munkatársai gázfázisú keresztezett molekula-ionsugár kísérletekkel vizsgálták ugyanezt a reakciót. Mivel a kísérleti módszer csak a töltéssel rendelkező terméket detektálja, így az  $S_N2$  és  $E2$  mechanizmusok nincsenek megkülönböztetve. Az elméleti és kísérletileg meghatározott szórásizög- és kinetikusenergia-eloszlások alakja jó egyezést mutatott a vizsgált ütközési energiákon, amelyeket a 3.6. ábra szemléltet.

### 3.4. Összefoglalás

Az etil-klorid és fluorid reakcióra egy nagy pontosságú *ab initio* PES-t fejlesztettem és ezen QCT szimulációkat végeztem, amelyeket részletesen elemeztem figyelmet fordítva a retenciós  $S_N2$  mechanizmusok jelenlétére. Azt tapasztaltam, hogy a retenciós mechanizmusok és az indukált inverzió reakcióvalószínűsége túl alacsony, így ezeket a mechanizmusokat részletesebben nem tárgyalom. Elkészítettem az opacitás- és a gerjesztési függvényeket, illetve a szórásiszög-, a kezdeti támadásiszög- és a belsőenergia eloszlásokat. A legnagyobb reaktivitást az anti-E2 és a Walden-inverziós mechanizmus mutatta. A szimulációk a Westertől és munkatársaitól származó kísérleti eredményekkel jó egyezést mutattak.

## 4. fejezet

# Az etil-klorid és a fluoridion reakciójának rezgési módspecifikus dinamikája

### 4.1. Módspecifikus gerjesztés hatása

Az etil-klorid és a fluoridion reakciójának dinamikai vizsgálata után további érdeklődés övezi a módspecifikus gerjesztéseknek a dinamikára való hatását. Az ilyen típusú gerjesztések esetenként szelektíven növelhetik/csökkenthetik egy mechanizmus reaktivitását, ezzel lehetőséget adva a reakció egyfajta kontrollálására. A jelen reakció egy egyszerű ion-molekula reakció, így csak a molekula esetén van lehetőségünk rezgési gerjesztésre, ezért megvizsgáltuk az etil-klorid rezgési normálmódjait és néhányat kiválasztottunk dinamikai célokra. Shimanouchi 1972-es könyvében<sup>89</sup> publikált frekvenciákat megtaláltuk a NIST weboldalán<sup>i</sup>, így a frekvenciák ott bevezetett számozását használjuk. A számunkra fontosabb normálmódok a C–Cl kötésnyújtási mód (*C–Cl str*,  $\nu_{10}$ ), egy CH<sub>2</sub> torziós mód (*CH<sub>2</sub> wag*,  $\nu_7$ ), illetve a szimmetrikus CH<sub>2</sub> és CH<sub>3</sub> kötésnyújtási módok (*CH<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub> s-str*,  $\nu_1/\nu_3$ ). A felsorolt módoktól azt várjuk, hogy az előző fejezetben részletesen vizsgált mechanizmusok reaktivitását (szelektíven) növelik.

### 4.2. Dinamikai szimulációk paraméterei

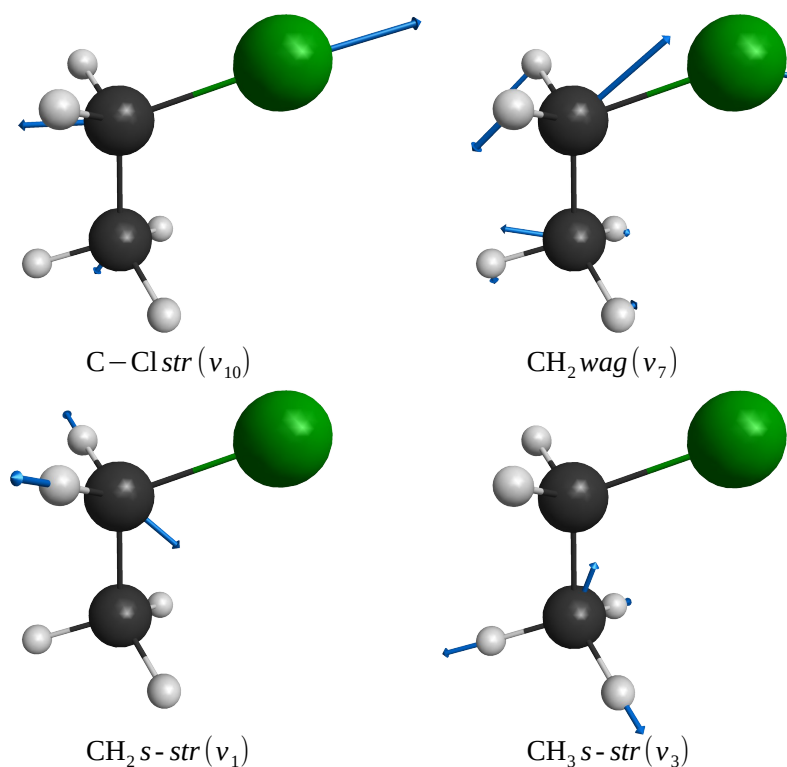
Az előző fejezetben tárgyalt 5 ütközési energián és fél bohr ütközési paraméter felbontás mellett 121 ezer alapállapotú trajektóriára építve vizsgáltuk a reakció dinamikáját. Ugyanennyi gerjesztett trajektóriát szimuláltunk 4 különböző normálmód 1

<sup>i</sup><https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C75003&Units=SI&Mask=1EFF#Electronic-Spec>

kvantummal történő rezgési gerjesztése miatt, így az alapállapotot is beleértve 605 ezer trajektóriára épülnek a következő fejezetben tárgyalandó eredmények.

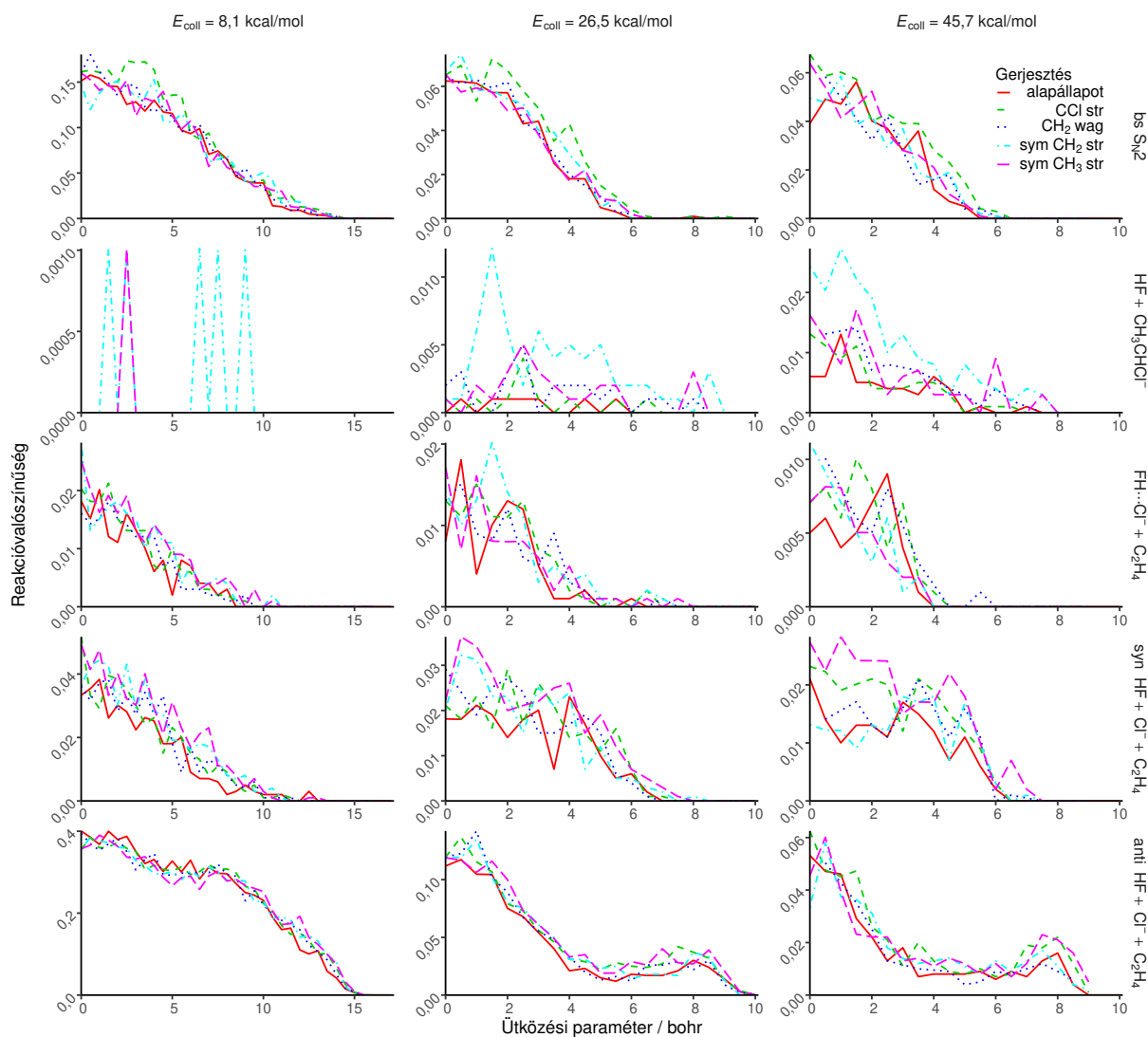
Rezgési mód	$\omega_{\text{NIST}} (\text{cm}^{-1})$	$\omega_{\text{PES}} (\text{cm}^{-1})$
<i>C-Cl str</i> ( $\nu_{10}$ )	677	697
<i>CH<sub>2</sub> wag</i> ( $\nu_7$ )	1289	1330
<i>CH<sub>3</sub> s-str</i> ( $\nu_3$ )	2881	3048
<i>CH<sub>2</sub> s-str</i> ( $\nu_1$ )	2967	3104

4.1. táblázat. Az etil-klorid fontosabb rezgési frekvenciái a NIST adatbázisból (anharmonikus) és a PES-en harmonikus közelítésben számítva.



4.1. ábra. Az etil-fluorid négy gerjesztett normálmódja: C-Cl kötésnyújtási mód (*C-Cl str*), CH<sub>2</sub> torziós mód (*CH<sub>2</sub> wag*), szimmetrikus CH<sub>2</sub> kötésnyújtási mód (*CH<sub>2</sub> s-str*) és szimmetrikus CH<sub>3</sub> kötésnyújtási mód (*CH<sub>3</sub> s-str*). Ez az ábra a [66]-os hivatkozás 1. ábrájának az átdolgozása.

A 4.1. táblázatban a NIST honlapján elérhető és a PES-en harmonikus közelítésben számított megfelelő normálmódok frekvenciáit tüntettük fel. A PES-en számolt frekvenciák 5%-nál kisebb mértékben becslik felül az anharmonikus NIST-es értékeket. Ezeknek a normálmódoknak a vektoros vizualizációját a 4.1. ábrán láthatjuk.



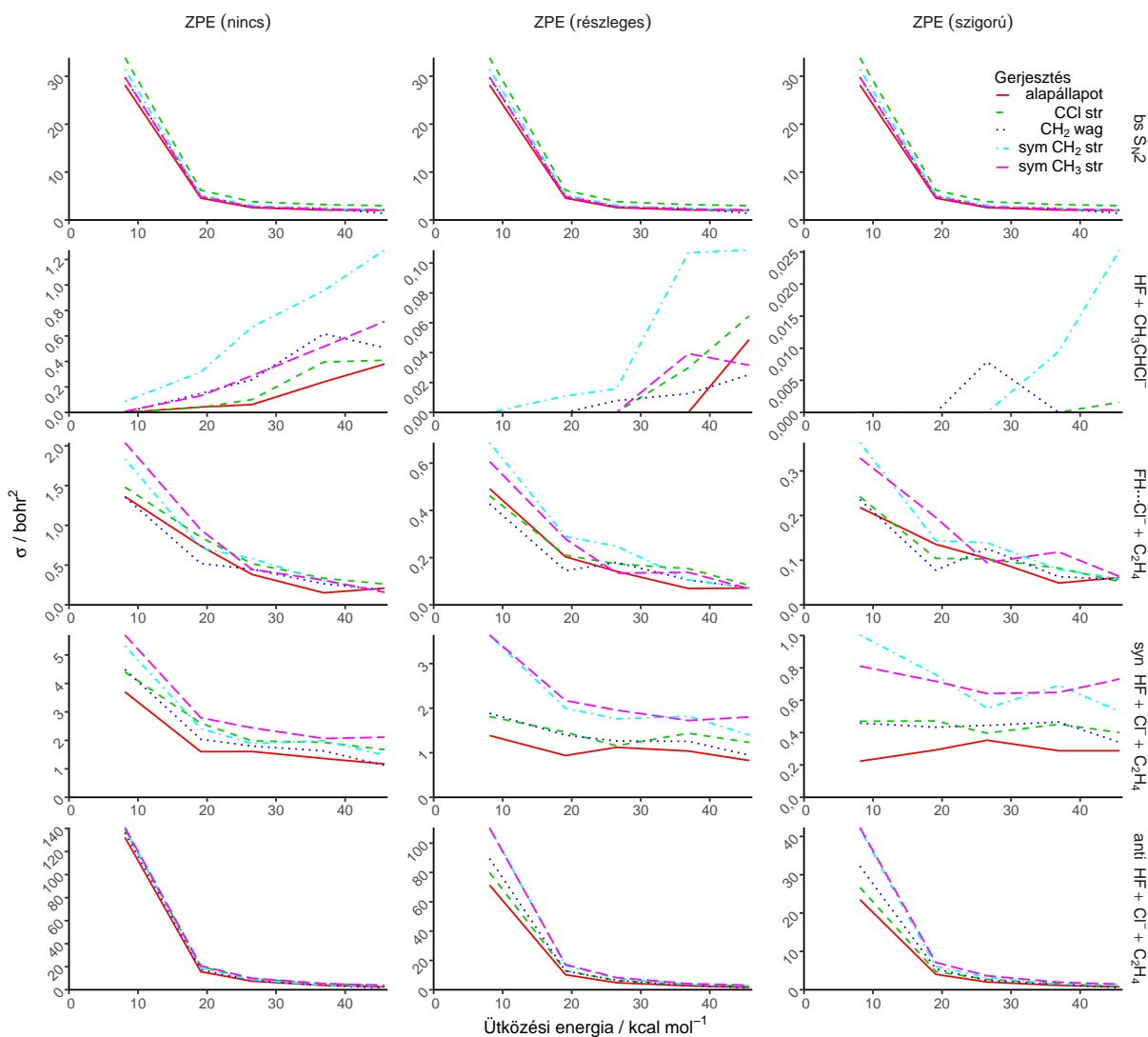
4.2. ábra. A Walden-inverzió, protonabsztrakció,  $\text{FH}\cdots\text{Cl}^-$  komplexképzés, *syn*-E2 és *anti*-E2 mechanizmusok opacitás függvényei 8,1/26,5/45,7 kcal/mol ütközési energia mellett alapállapotú és rezgésileg gerjesztett reaktánsok esetén. Ez az ábra a [66]-os hivatkozás 6. ábrájának az átdolgozása.

### 4.3. Módspecifikus gerjesztés hatása

A 4.2. és a 4.3. ábrán feltüntettük a fluorid és etil-klorid reakciójának alapállapotú és rezgésileg gerjesztett opacitás- és gerjesztési-függvényeit. Az opacitás függvények közül az 5 vizsgált ütközési energiából csak 3-at ábrázoltunk. A gerjesztési-függvényekre részleges és szigorú ZPE-megszorításokat is alkalmaztunk. A Walden-inverzió esetén reaktivitás növekedést láthatunk minden gerjesztés esetén. A legnagyobb mértékű reaktivitás növekedést a C–Cl kötésnyújtás okozza. A szimmetrikus  $\text{CH}_2$  kötésnyújtási mód is növeli a reaktivitást kis ütközési energián, viszont ez a hatás az ütközési energia növelésével csökken. A ZPE-sértés hiánya a módspecifikus gerjesztések mellett is fennáll.

A szimmetrikus  $\text{CH}_2$  kötésnyújtási mód gerjesztésével a protonabsztrakció reaktivitása a többszörösére növekszik. Minden módspecifikus gerjesztés esetén reaktivitás



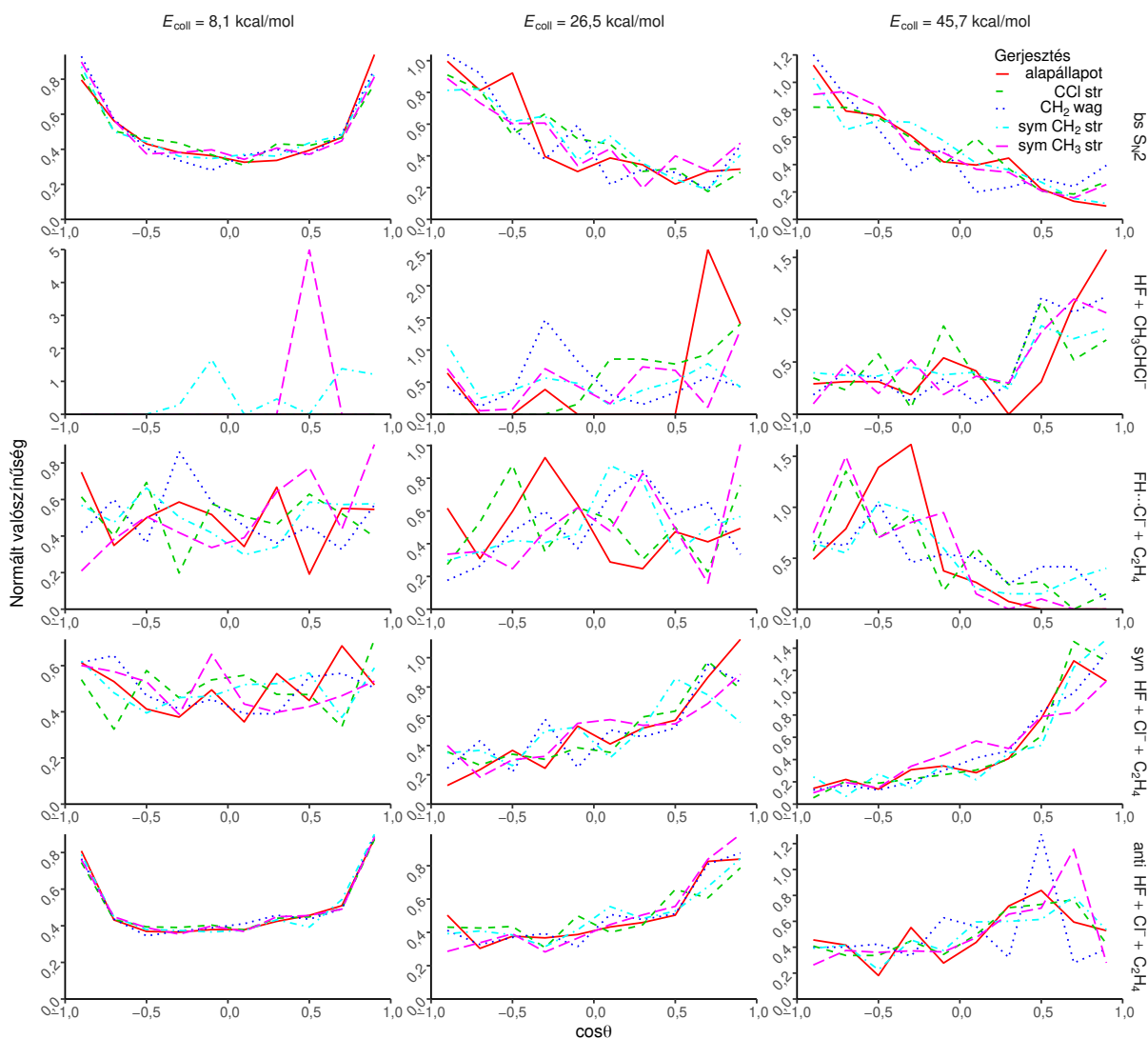


4.3. ábra. A Walden-inverzió, protonabsztrakció,  $\text{FH}\cdots\text{Cl}^-$  komplexképzés, *syn*-E2 és *anti*-E2 mechanizmusok gerjesztési függvényei alapállapotú és rezgésileg gerjesztett reakciók esetén részleges és szigorú ZPE-megszorításokat is alkalmazva. Ez az ábra a [66]-os hivatkozás 5. ábrájának az átdolgozása.

növekedést láthatunk. A protonabsztrakció ZPE-sértése a módspecifikus gerjesztések ellenére is igen jelentős marad.

Az eliminációs és az  $\text{FH}\cdots\text{Cl}^-$  komplexképzési mechanizmusok esetén mindkét szimmetrikus C–H kötésnyújtási mód jelentősen növeli a reaktivitást. Az *anti*-E2 mechanizmus részben kivételt képez, hiszen itt ZPE megszorítások nélkül nincs számottevő különbség a gerjesztési függvények között, viszont a megszorítások mellett már igen, tehát ebben az esetben inkább csak a ZPE-sértés aránya csökken.

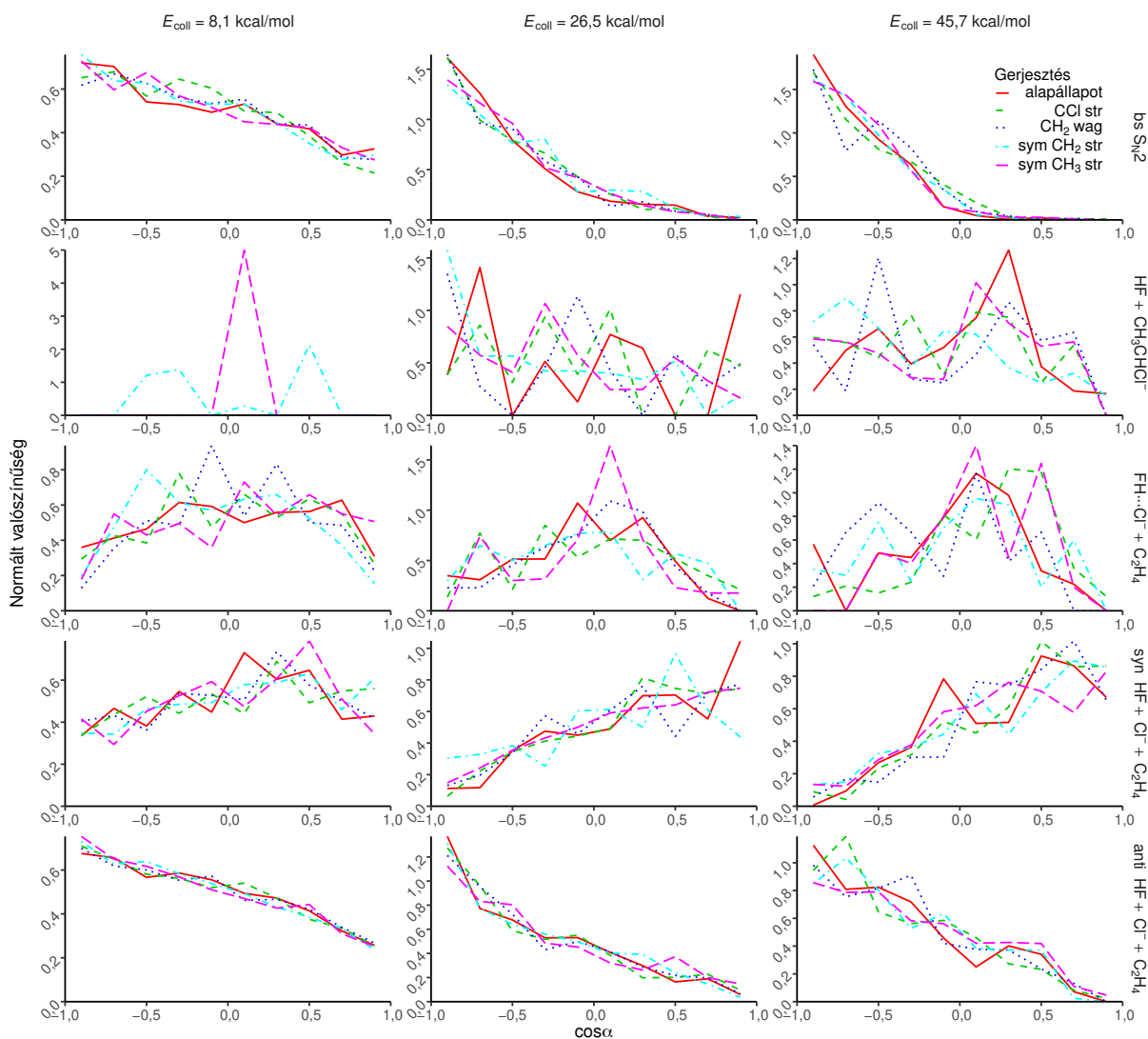
Az  $\text{FH}\cdots\text{Cl}^-$  komplexképzési mechanizmusnál a C–Cl kötésnyújtási és a  $\text{CH}_2$  torziós mód esetén ZPE-megszorítások mellett az alapállapothoz képest még csökkenhet is a reaktivitás.



4.4. ábra. A Walden-inverzió, protonabsztrakció,  $\text{FH}\cdots\text{Cl}^-$  komplexképzés, *syn*-E2 és *anti*-E2 mechanizmusok normált szórásiszög-eloszlásai 8,1/26,5/45,7 kcal/mol ütközési energia mellett alapállapotú és rezgésileg gerjesztett reaktánsok esetén. A szórási szög ( $\theta$ ) minden esetben a reaktáns és termék ion tömegközépponti sebességvektorainak a közbezárt szögének a kiegészítő szöge. Ez az ábra a [66]-os hivatkozás 7. ábrájának az átdolgozása.

A rezgési módspecifikus gerjesztések szórásiszög-eloszlásokra gyakorolt hatását a 4.4. ábra tanulmányozásával láthatjuk át. A kis reaktivitású mechanizmusok esetén az eloszlások zajosak, viszont ettől eltekintve nem láthatunk számottevő eltérést az alapállapotú eloszlásokhoz viszonyítva. Ebből arra következtethetünk, hogy a gerjesztések hatására nem nyílnak meg új mechanizmusok. A kezdeti támadásiszög-eloszlások a szórási szögéhez hasonlóan nem mutatnak gerjesztésfüggést (4.5. ábra).

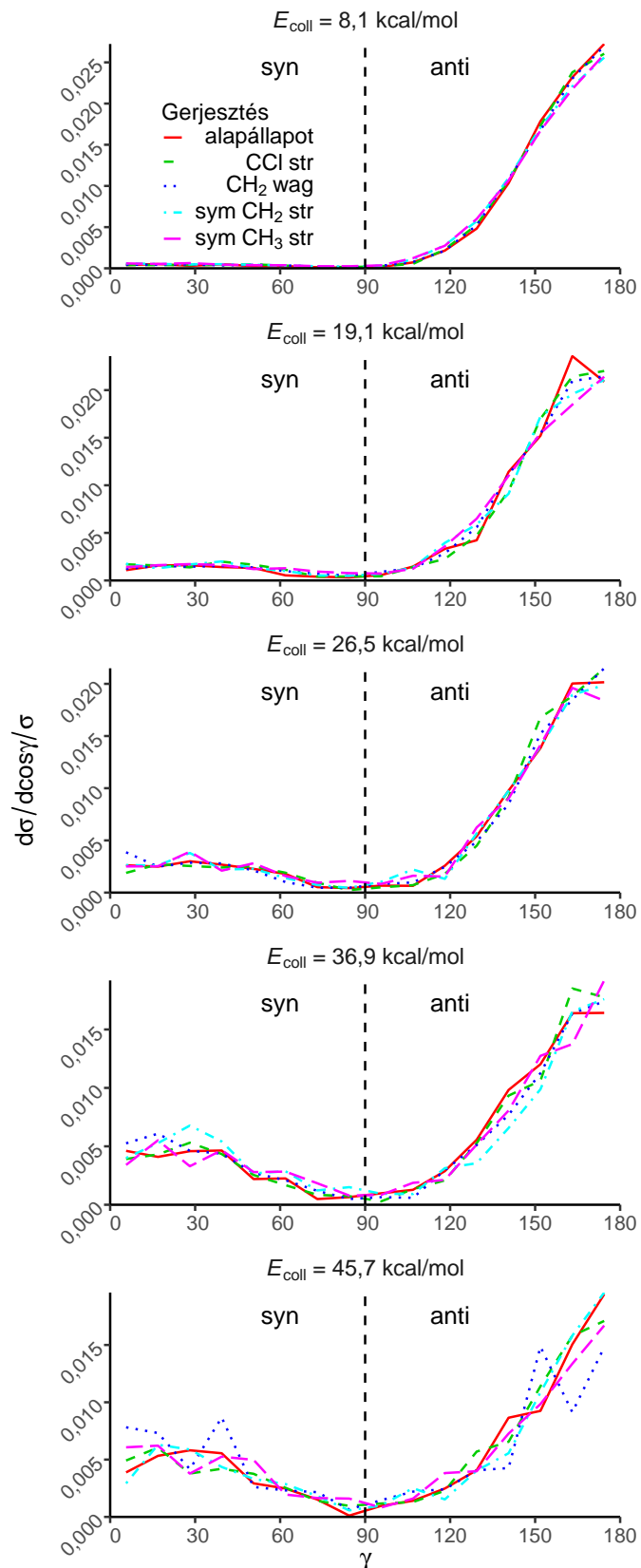
A 4.6. ábra az eliminációs mechanizmusok átmenetiállapotbeli diéderesszög-eloszlásait mutatják. A görbék magasabb ütközési energián 2 csúcsúak, amelyek elválasztásához az ábrán látható  $90^\circ$ -nak választott határ megfelelőnek bizonyult. Ebben



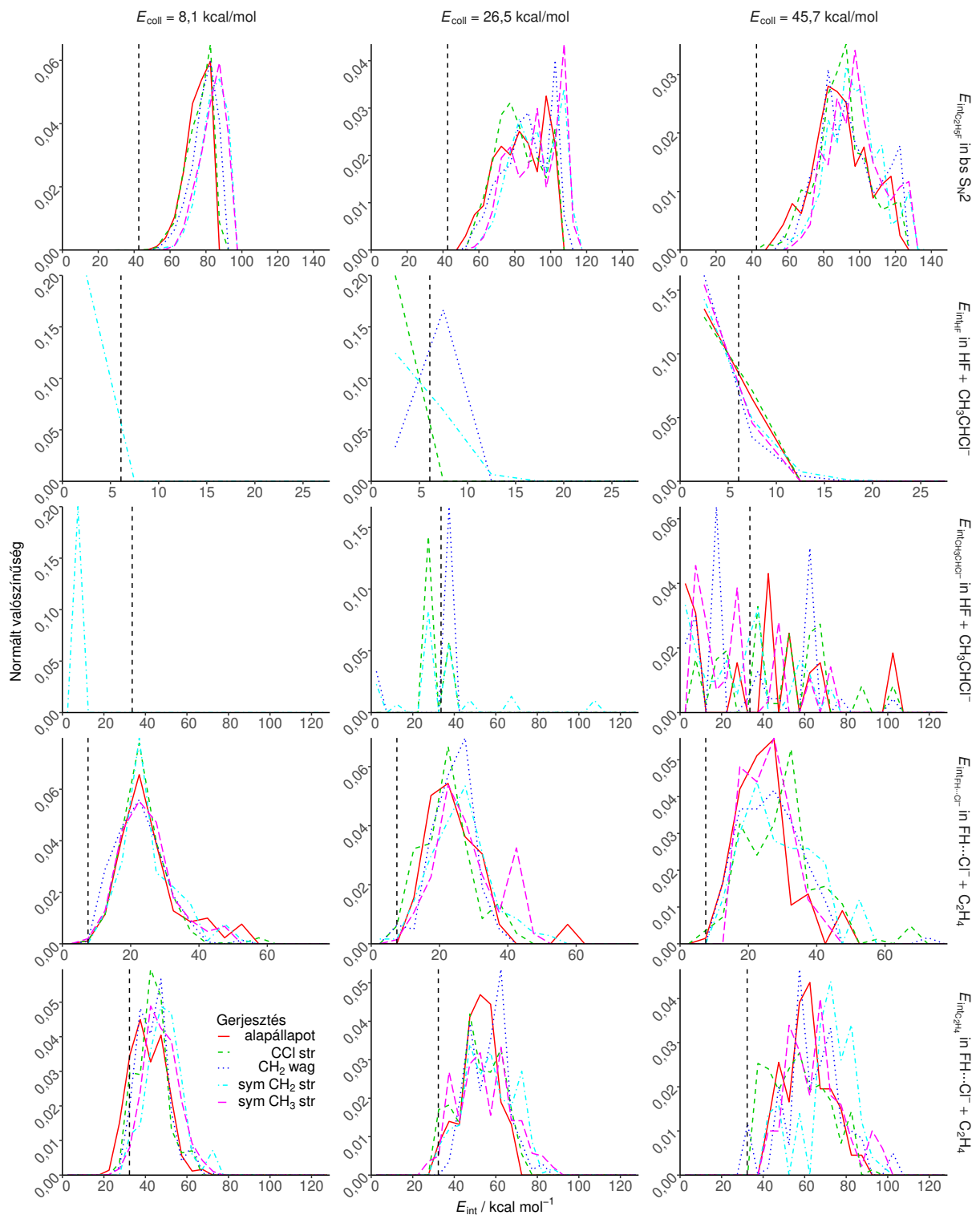
4.5. ábra. A Walden-inverzió, protonabsztrakció,  $\text{FH}\cdots\text{Cl}^-$  komplexképzés, *syn*-E2 és *anti*-E2 mechanizmusok normált kezdeti támadásiszög-eloszlásai 8,1/26,5/45,7 kcal/mol ütközési energia mellett alapállapotú és rezgésileg gerjesztett reaktánsok esetén. A támadási szög ( $\alpha$ ) az etil-klorid tömegközépponti sebességvektora és a C–Cl vektor közbezárt szöge. Ez az ábra a [66]-os hivatkozás 8. ábrájának az átdolgozása.

az esetben sem tapasztalhatunk a görbék alakjában számottevő eltérést az alapállapothoz képest.

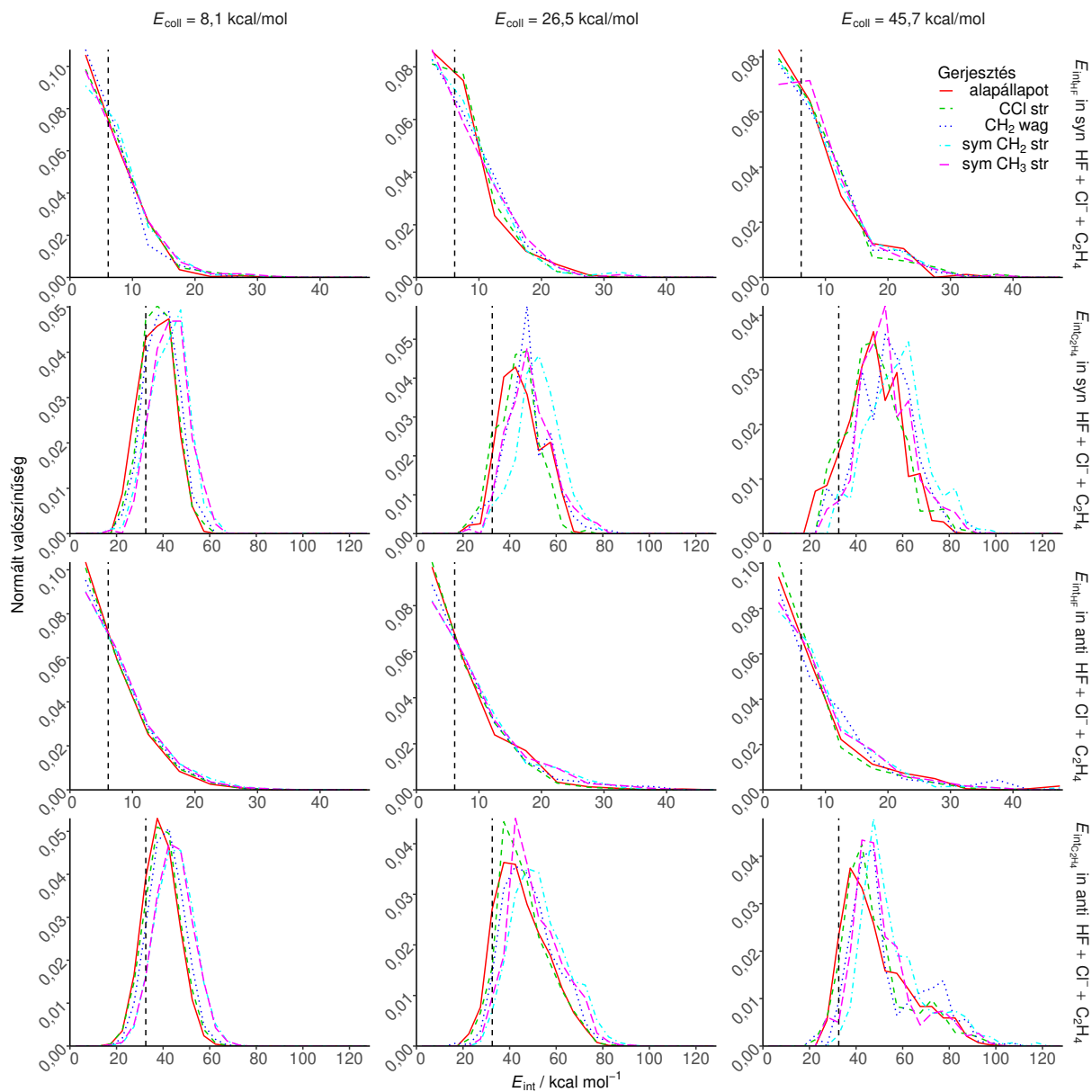
A poliatomos termékek belsőenergia-eloszlásait a 4.7. és a 4.8. ábrákon láthatjuk. Az etil-fluorid esetén a gerjesztések hatására a megjelenő belsőenergiák maximális értékében egy kismértékű növekedést láthatunk bizonyos gerjesztések esetén. A rezgési gerjesztés során a reaktánsok belsőenergiája növekszik, amely a C–H nyújtási módok esetén szinte változatlanul a termékben is megjelenik, illetve a görbék csúcsa is a nagyobb belsőenergiák irányába tolódik el. A  $\text{CH}_2$  torziós mód és a C–Cl kötésnyújtási mód gerjesztéseinél a jelentős szerepet játszó C–Cl kötés elbomlásával a módok energiája nem alakul hatéko-



4.6. ábra. Az eliminációs termékcsatornák átmeneti állapotainak Cl–C–C–F diédere-szög eloszlásai a vizsgált 5 ütközési energián alapállapotú és rezgésileg gerjesztett reaktánsok esetén. Ez az ábra a [66]-os hivatkozás 4. ábrájának az átdolgozása.



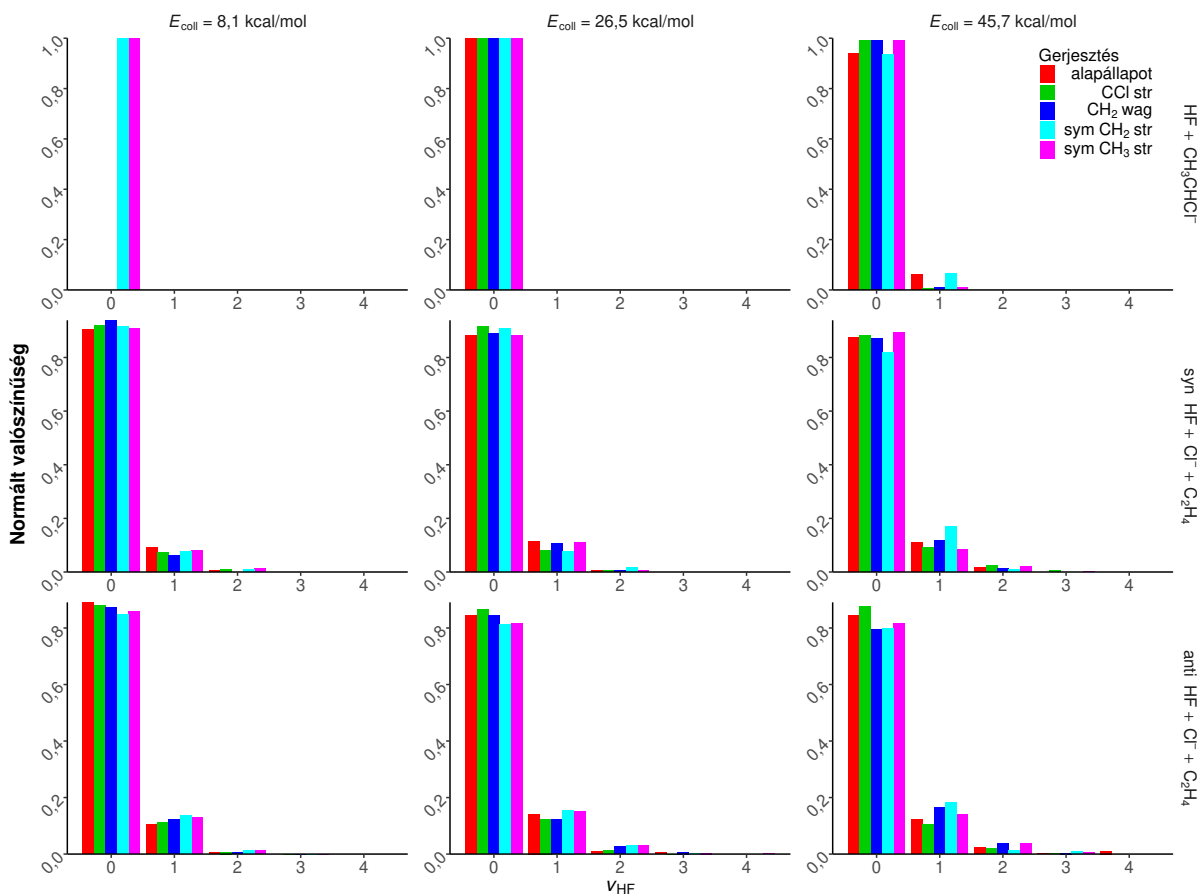
4.7. ábra. Normált belsőenergia-eloszlások a Walden-inverzió etil-fluoridja, protonabszt-  
 rakció hidrogén-fluoridja és deprotonált etil-kloridja, illetve  $\text{FH}\cdots\text{Cl}^-$  komplexképzés  $\text{FH}\cdots\text{Cl}^-$   
 komplexe és etilénje esetén 8,1/26,5/45,7 kcal/mol ütközési energia mellett alapállapotú és rezgésileg gerjesztett  
 reaktsókból kiindulva. Ez az ábra a [66]-os hivatkozás 9. ábrájának az átdolgozása.



4.8. ábra. Normált belsőenergia-eloszlások a *syn*-E2 és *anti*-E2 hidrogén-fluoridja és etilénje esetén 8,1/26,5/45,7 kcal/mol ütközési energia mellett alapállapotú és rezgésileg gerjesztett reaktánsokból kiindulva. Ez az ábra a [66]-os hivatkozás 10. ábrájának az átdolgozása.

nyan termék belsőenergiává. A ZPE-megszórításos gerjesztési-függvényeken látottaknak megfelelően az etil-flouridnál kismértékű ZPE-sértést sem tapasztalhatunk.

A protonabsztrakció hidrogén-fluoridja és deprotonált etil-kloridja esetén a nagymértékű ZPE-sértés miatt nehéz módspecifikus hatásra következtetni, csak a jelentős ZPE-sértést láthatjuk részletesebben.



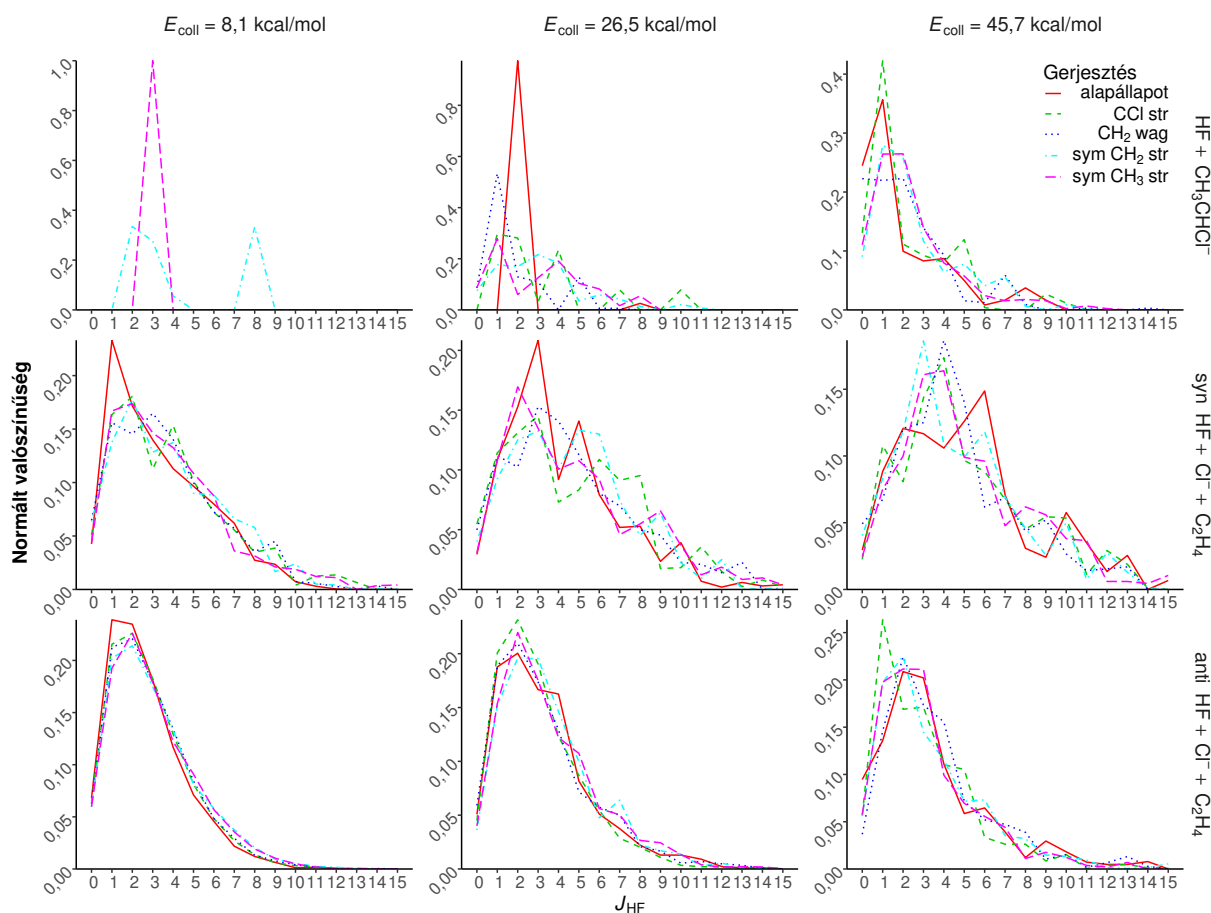
4.9. ábra. A hidrogén-fluorid normált rezgési eloszlása a  $\text{FH}\cdots\text{Cl}^-$  komplexképzés és az *syn*- és *anti*-E2 termékcsatornák esetén 8,1/26,5/45,7 kcal/mol ütközési energia mellett alapállapotú és rezgésileg gerjesztett reaktánsokból kiindulva. Ez az ábra a [66]-os hivatkozás 11. ábrájának az átdolgozása.

Az  $\text{FH}\cdots\text{Cl}^-$  komplexképzés esetén a komplex összes kötése új, így nem számíthatunk a komplex belsőenergiájának a gerjesztések hatására bekövetkező jelentős változására. Érdekes módon a  $\text{CH}_2$  torziós mód és a C–Cl kötésnyújtási mód esetén a vizsgált legnagyobb 45,7 kcal/mol nagyságú ütközési energia mellett a képződő komplexek maximális belsőenergiája jelentős mértékben növekszik, viszont ez csak kis valószínűségben fordul elő egy igen kis valószínűségű termékcsatorna esetén, így a statisztikus megbízhatóság hiánya miatt nehéz egyértelmű módspecifikus hatást megállapítani. Az etilén várhatóan a C–H nyújtási módok belsőenergiájának egy részét megőröklí, ami a statisztikus bizonytalanság ellenére is nyomon követhető az ábrákon a belsőenergiák

maximális értékének növekedésével. Kis ütközési energia mellett a rezgési gerjesztések szembetűnően csökkentik az etilén ZPE-sértésének a részarányát.

Az eliminációs mechanizmusok során keletkező hidrogén-fluorid belsőenergia-eloszlásain nem látszódik jelentős mértékű rezgési gerjesztéstől való függés, habár látszólag gyakran csökken a ZPE-sértés részaránya az alapállapotú reakcióhoz képest. Az etilén esetén a C–H kötésnyújtási módokhoz tartozó kvantumos eloszlásgörbék körülbelül a gerjesztés nagyságával eltolódnak, így a maximális belsőenergiák nagysága is növekszik és a ZPE-sértés részaránya is csökken.

A 4.9. ábra a képződő hidrogén-fluorid rezgési eloszlásait szemlélteti különböző ütközési energiákon rezgési gerjesztések hatását összehasonlítva. A protonabsztrakció esetén rezgésileg hidegebb termékek keletkeznek, mint az elimináció során. A rezgési eloszlásokon nem láthatunk reaktánsok rezgési gerjesztésétől való függést.



4.10. ábra. A hidrogén-fluorid normált forgási eloszlása a  $\text{FH}\cdots\text{Cl}^-$  komplexképzés és az *syn*- és *anti*-E2 termékcsatornák esetén 8,1/26,5/45,7 kcal/mol ütközési energia mellett alapállapotú és rezgésileg gerjesztett reaktánsokból kiindulva. Ez az ábra a [66]-os hivatkozás 12. ábrájának az átdolgozása.

A hidrogén-fluorid forgási eloszlásait is megvizsgáltuk, amelyeket a 4.10. ábrán láthatunk. A rezgési eloszlásokhoz hasonlóan a forgási eloszlások sem függenek a reaktánsok rezgési gerjesztésétől.



## 4.4. Módspecifikus eredmények összefoglalása

Megvizsgáltam 4 rezgési normálmód specifikus gerjesztésének hatását a fluorid és etil-klorid reakciójának dinamikájára 5-5 ütközési energia mellett. Meghatároztam a reakcióvalószínűségeket, az integrális hatáskeresztmetszeteket ZPE-megszorításokat is figyelembe véve, illetve a különböző differenciális hatáskeresztmetszeteket a szórási- és kezdeti támadási szögekre, a poliatomos fragmensek belsőenergiáira, az eliminációs mechanizmusok átmeneti állapotbeli diéderes szögeire és a termék HF forgási és rezgési gerjesztettségére. A differenciális hatáskeresztmetszeteket közül a belsőenergia-eloszlások kivételével nem tapasztaltam módspecifikus hatást. Az eliminációs mechanizmusok és az  $\text{FH}\cdots\text{Cl}^-$  komplexképzés esetén jelentős reaktivitásnövekedést okoz a szimmetrikus C–H kötésnyújtások hatása. A protonabsztrakció egy endoterm reakció, aminek a reaktivitását bármelyik gerjesztés növeli, de leginkább a szimmetrikus  $\text{CH}_2$  kötésnyújtás. Az szubsztitúció esetén a C–Cl kötésnyújtás növeli leginkább a reaktivitást. A belsőenergia eloszlások közül az etil-fluorid és etilén mutatnak módspecifikus képet a szimmetrikus C–H kötésnyújtások hatására.

## 5. fejezet

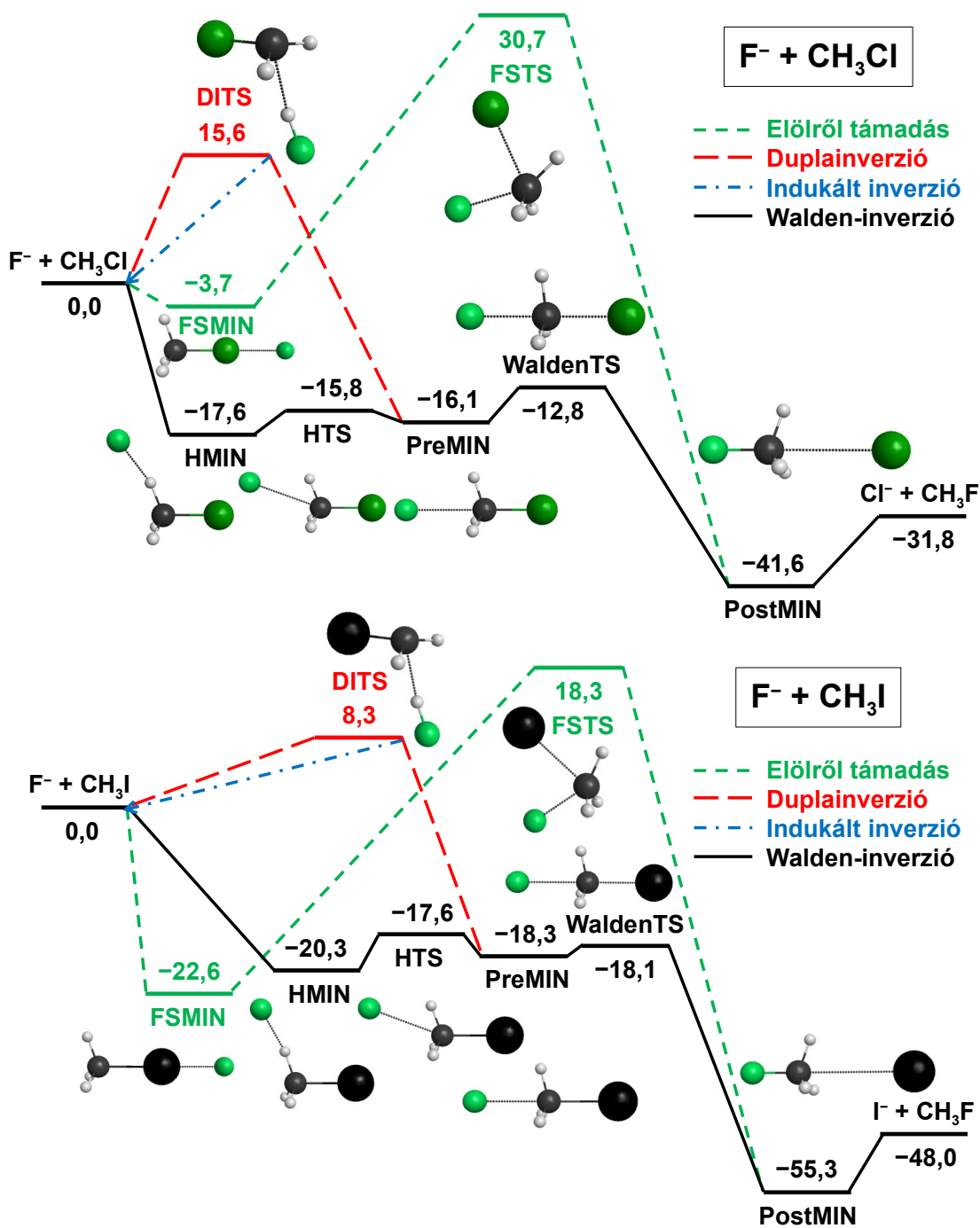
# Az előlről támadásos és a duplainverziós retenciós reakcióutak numerikus megkülönböztetése

### 5.1. Problémák merülnek fel a mechanizmusok megkülönböztetése során

A 2015-ben felfedezett duplainverziós mechanizmus<sup>23</sup> megjelenésével az előlről támadás mellett egy újabb lehetőség nyílt a retenciós  $S_N2$  termékek képződésére. Ugyan a  $F^- + CH_3Cl$  rendszer esetén sikerült a mechanizmusokat elkülöníteni integrálási idő alapján, de pl. a  $F^- + CH_3I$ <sup>35</sup> esetén ez a megkülönböztetés más megoldást igényel. Korábban a retenció és az inverzió megkülönböztetése a termék molekulát a reaktánsal fedésbe hozó tükrözéses-forgatásos transzformáció (ún. Eckart-transzformáció) mátrix reprezentációjának a determinánsának az előjelvizsgálatával történt. Ez a módszer nehezen implementálható és nagy rendszerekre elbonyolódik az azonos atomok permutációja miatt. Tehát ennek a projektnek a célja a retenció és az inverzió egyszerűbb megkülönböztetése és az előlről támadás és a duplainverzió általános azonosítása.

### 5.2. A megoldás két rendszeren demonstrálva

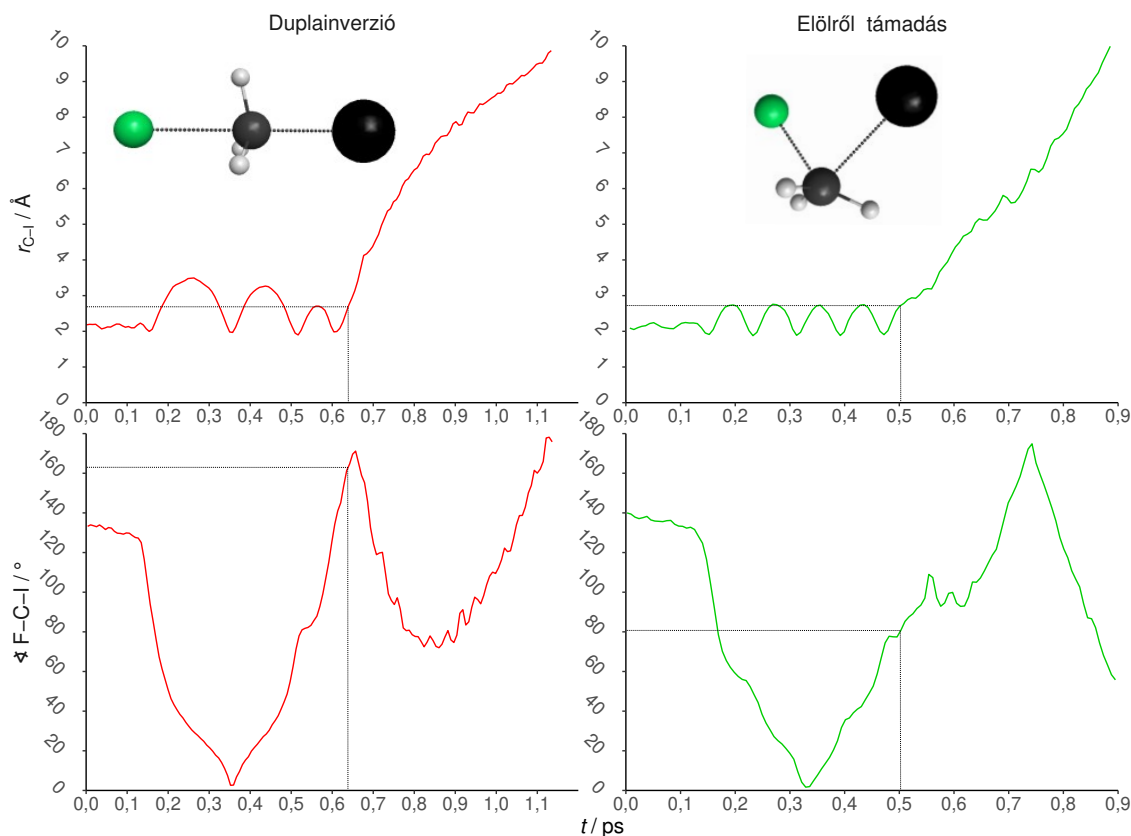
Az 5.1. ábrán a  $F^- + CH_3Cl$  és  $F^- + CH_3I$   $S_N2$  reakciók energetikáját feltüntető sematikus potenciálisenergia-felületeket láthatjuk. Mindkét esetben egy erősen exotherm  $S_N2$  reakcióról van szó, amely stacionárius pontjai (Walden-inverzió esetén) a reaktánsok energiája alá esnek. A DITS és az FSTS átmeneti állapotok a duplainverziós és előlről támadásos mechanizmusok gátját képezik. A duplainverziós reakcióút gátja



5.1. ábra. A  $F^- + CH_3Cl$  és  $F^- + CH_3I$   $S_N2$  reakciócsatornák sematikus potenciálisenergia-felületei a stacionárius pontok szerkezetével és klasszikus relatív energiákkal az analitikus PES-eken. Az adatok a  $F^- + CH_3Cl$  reakcióhoz<sup>23</sup> (FSMIN-hez<sup>41</sup>) és  $F^- + CH_3I$  reakcióhoz<sup>35</sup> a hivatkozott publikációkból származnak. Ez az ábra a [67]-es hivatkozás 1. ábrájának az átdolgozása.

mindkét rendszerre fele az előlről támadásnak. A  $F^- + CH_3Cl$  rendszer esetén a retenció útvonala gátjai a  $F^- + CH_3I$  rendszer megfelelő gátjainak a kétszerese. Ezekből a reakciógát-különbségekből arra következtethetünk, hogy a duplainverzió kisebb energi-

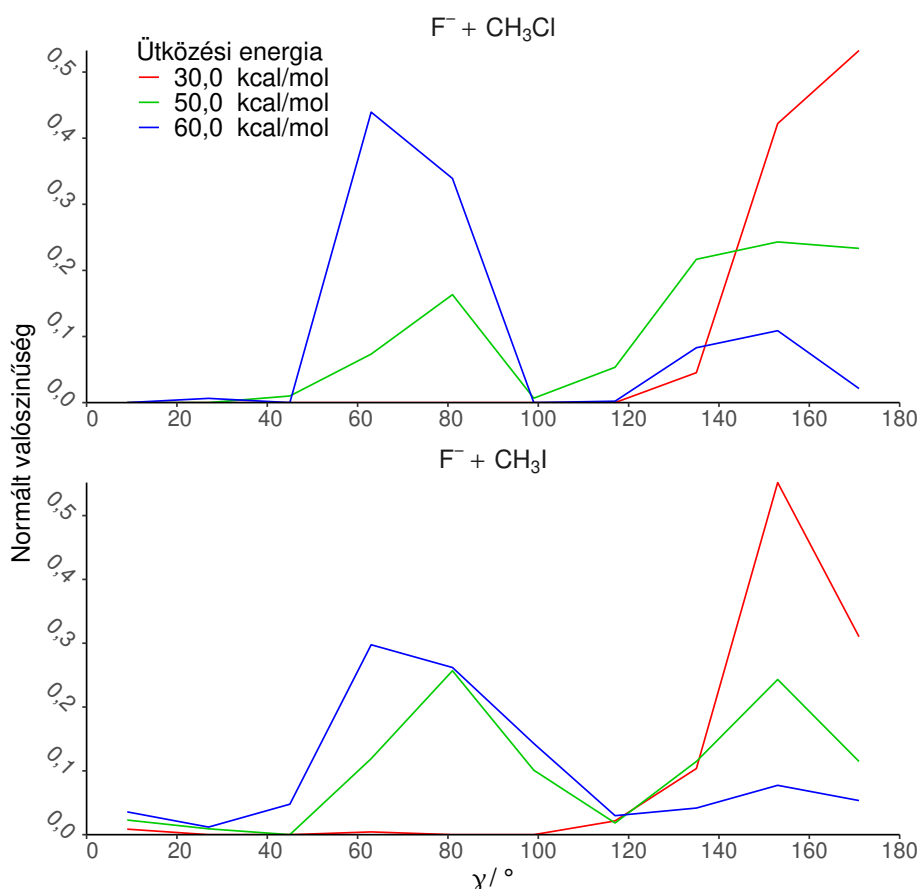
án nyílik meg, mint az előlről támadás és  $F^- + CH_3I$  rendszer esetén a retenció nagyobb szerepet kap, mint a  $F^- + CH_3Cl$  reakciónál.



5.2. ábra. A C-I távolság és a F-C-I szög időfüggése egy előlről támadásos (baloldali) és egy duplainverziós (jobboldali) trajektóriára az  $F^- + CH_3I$  reakció esetén. Az ábrákon a trajektóriák időben legkésőbbi 2,7 Å értékű C-I távolságának a helyét jelöltük, illetve ugyanehhez az időpillanathoz tartozó F-C-I szög értékét. A trajektóriák besorolása duplainverzióba vagy előlről támadásba aszerint történik, hogy az F-C-I szög nagyobb vagy kisebb, mint  $111^\circ$ . Ez az ábra a [67]-es hivatkozás 3. ábrájának az átdolgozása.

Az  $F^- + CH_3I$  reakció retenció  $S_N2$  mechanizmusaihoz kiválasztottunk egy-egy reprezentatív trajektóriát, amelyek minden egyes időlépéséhez ábrázoltuk a reakció során elbomló C-I kötésnek megfelelő távolságot, illetve az F-C-I atomok által közrezárt ún. támadási szöget. A C-I távolságot idő szerint visszafelé követve egy monoton csökkenést láthatunk, amit egy konstans 2-3 Å körül oszcilláló szakasz követ. Ezzel párhuzamosan a monoton csökkenés alatt viszonylag változatos értékek között mozog a szög. Ennek az lehet az oka, hogy a  $I^- \cdots H_3CF$  komplex nagy amplitúdójú hajlítási /torziós mozgást végez, illetve a  $CH_3F$  is foroghat a kimeneti csatornában. Amikor a C-I távolság 2,7 Å-re csökken, akkor az ábráról  $79^\circ$ -ot (baloldali) és  $163^\circ$ -ot (jobboldali) olvashatunk le az F-C-I támadási szög értékeként. Ez alapján a baloldali panel előlről támadásos és a jobboldali duplainverziós trajektóriaként azonosítható. Azt is láthatjuk, hogy a trajektóriák visszafelé tovább figyelve a kialakuló C-I kötés hossza 2-3 Å között oszcillál, amivel párhuzamosan az F-C-I szög értéke szabadon változhat a  $F^-$  vagy HF

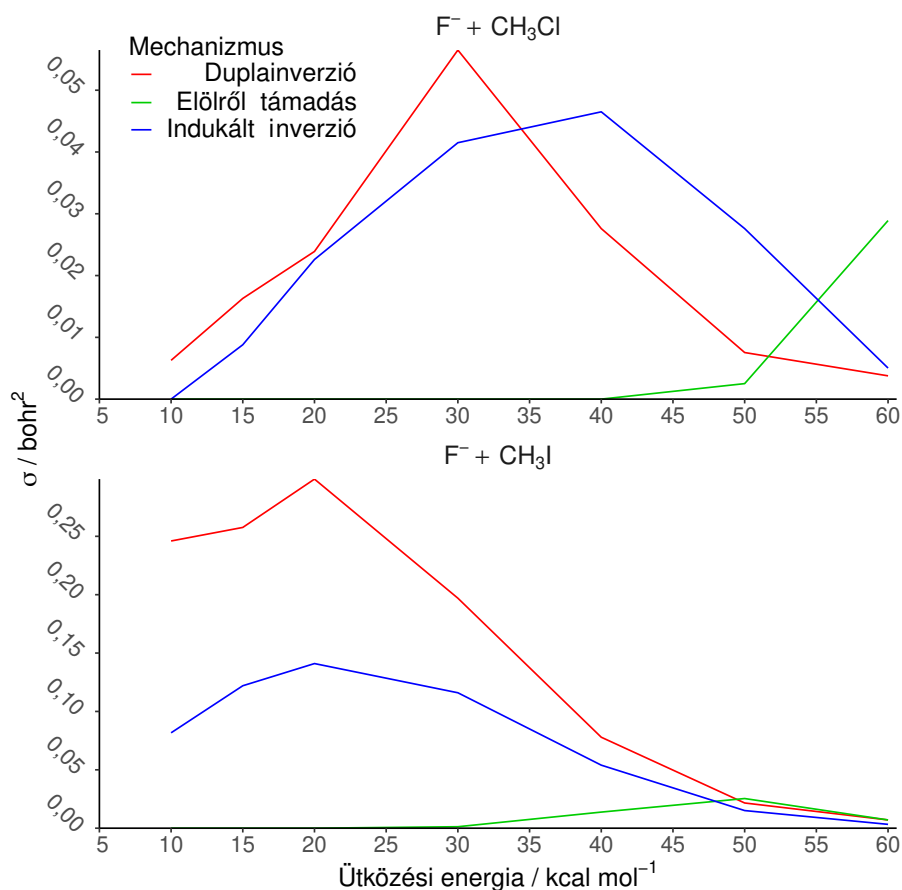
fragmens  $\text{CH}_3\text{I}$  vagy  $\text{CH}_2\text{I}^-$  körüli keringése miatt. Az ábrán követett trajektóriák esetén F-C-I szög a  $0^\circ$ -os értéket is felveszi, ami arra is utalhat, hogy a trajektória az előlről támadásos komplexben (FSMIN) tartózkodik, ami a bemeneti csatorna globális minimuma. A korábbi QCT szimulációk rámutattak, hogy a FSMIN komplex képződése a  $\text{F}^- + \text{CH}_3\text{I}$  reakció során elég jelentős, míg a  $\text{F}^- + \text{CH}_3\text{Cl}$  reakció<sup>34</sup> esetén elhanyagolható. Persze a duplainverzió esetén is felveheti a  $0^\circ$ -os értéket az F-C-I szög, amikor a HF kering a  $\text{H}_2\text{Cl}^-$  körül. Azt is láthatjuk az 5.2. ábrán, hogy a trajektóriák első 0,1 ps-os szakaszában az F-C-I szög jó közelítéssel konstans, ugyanis a szimuláció elején az egymástól távol elhelyezkedő reaktánsok között gyenge a kölcsönhatás, így a  $\text{CH}_3\text{I}$  molekula forgásilag gerjesztetlen kezdeti feltétele változatlan tud maradni.



5.3. ábra. Az  $\text{F}^- + \text{CH}_3\text{Cl}$  (felső) és az  $\text{F}^- + \text{CH}_3\text{I}$  (alsó) reakciók normált támadásiszög-eloszlásai az átmeneti állapotokban a retenciós  $\text{S}_{\text{N}}2$  mechanizmusok esetén. Ez az ábra a [67]-es hivatkozás 4. ábrájának az átdolgozása.

Az 5.3. ábrán megjelenítettük a retenciós  $\text{S}_{\text{N}}2$  mechanizmusok átmeneti állapotbeli normált támadásiszög-eloszlásait az  $\text{F}^- + \text{CH}_3\text{Cl}$  és az  $\text{F}^- + \text{CH}_3\text{I}$  reakciók esetén is. 30 kcal/mol ütközési energia mellett az eloszlások maximuma  $120^\circ$  és  $180^\circ$  közé esik, ami az  $\text{F}^- + \text{CH}_3\text{Cl}$  esetén  $180^\circ$ , míg az  $\text{F}^- + \text{CH}_3\text{I}$  esetén ez csak  $150^\circ$ . Ki kell emelni, hogy ezen az ütközési energián minden retenciós  $\text{S}_{\text{N}}2$  trajektória a duplainverziós mechanizmuson keresztül történik. A magasabb, 50-60 kcal/mol ütközési energia mellett

60° és 80° között valamint 140° és 160° között is lesz egy-egy csúcsa az eloszlásoknak, amelyek között kb. 110° körül a reaktivitás közel nullára csökken, illetve az  $F^- + CH_3Cl$  esetén pontosan 0 a reaktivitás. Így a két csúcs között felvehetünk egy határt 111°-nál, ami lehetővé teszi csak kicsi, néhány %-os bizonytalanság mellett a mechanizmusok megkülönböztetését. Az ábráról azt is leolvashatjuk, hogy alacsony ütközési energián a duplainverziós mechanizmus dominál és az ütközési energia növelésével jelenik meg az előlről támadás.



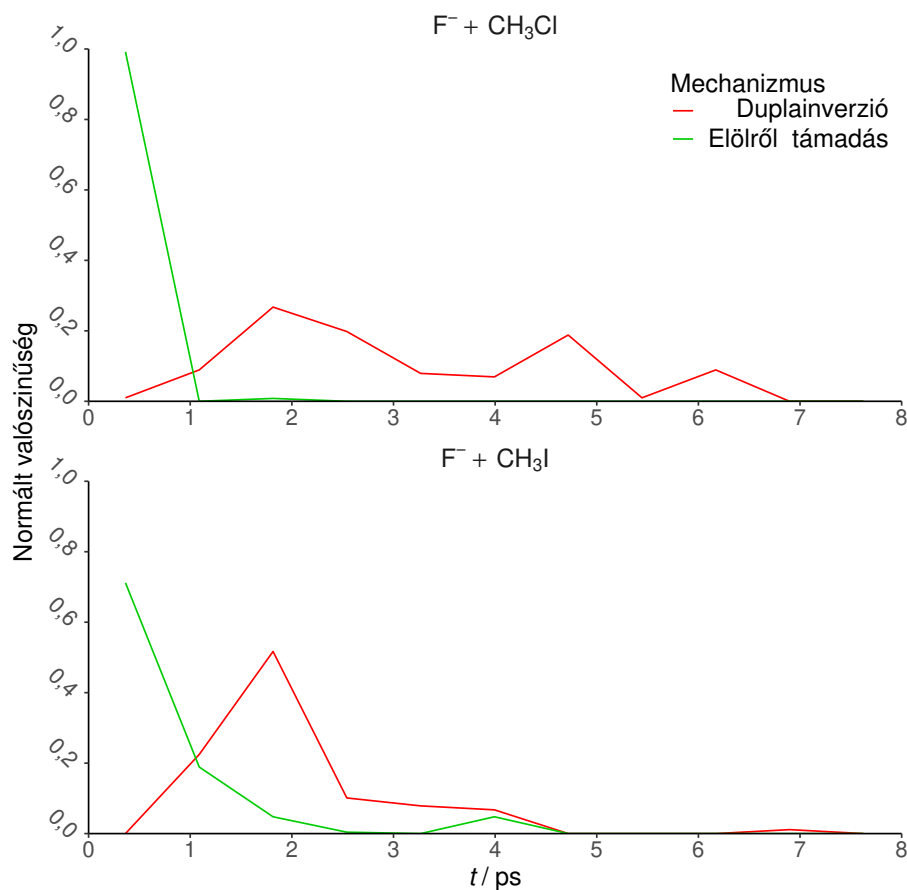
5.4. ábra. Az  $F^- + CH_3Cl$  (felső) és az  $F^- + CH_3I$  (alsó) reakciók mechanizmus-specifikus gerjesztési függvényei a retenciós  $S_N2$  és az indukált inverzió esetén. Ez az ábra a [67]-es hivatkozás 5. ábrájának az átdolgozása.

Az előbb tárgyalt átmeneti állapotbeli támadási szög alapján történő trajektória-besorolás segítségével mechanizmus-specifikus integrális hatáskeresztmetszetet számoltunk az ütközési energia függvényében a retenciós  $S_N2$  és az indukált inverziós reakcióutakhoz, amelyeket mindkét reakció esetén az 5.4. ábrán tüntettük fel. A gerjesztési függvények is azt mutatják, hogy kis ütközési energián minden retenciós  $S_N2$  trajektória duplainverzióval történik, továbbá az előlről támadás az  $F^- + CH_3Cl$  esetén 40 kcal/mol ütközési energia felett nyílik meg, illetve az  $F^- + CH_3I$  reakciónál már 40 kcal/mol ütközési energiától kezdve azonosíthatunk előlről támadásos trajektóriákat. A duplainverzió reaktivitása az ütközési energia növelésével növekszik és az  $F^- + CH_3Cl$ -

nek 30 kcal/mol-nál illetve az  $F^- + CH_3I$ -nek 20 kcal/mol-nál lesz maximuma, ami után a reaktivitás már csökken az ütközési energia további növekedése mellett. A tapasztaltak magyarázatául a duplainverzió indirekt mivolta és pozitív gátja adhat választ. Először az ütközési energia növelése segít legyőzni a gátat, majd a további növekedés már az indirekt folyamatok ellen dolgozik.

A másik hitelt érdemlő magyarázat a protonabsztrakció megnyílása lehet, mivel így a HF molekula a képződése után eltávolodik a  $CH_2Cl^-$  vagy  $CH_2I^-$  iontól a protonabsztrakció indukált inverzió végbemenetele előtt, vagyis a protonabsztrakció verseng a duplainverzióval. Az  $F^- + CH_3Cl$  reakció esetén 40-50 kcal/mol között nyílik meg a protonabsztrakció, míg a  $F^- + CH_3I$  esetén ez a gát csak 30 kcal/mol. Az invertált reaktáns eredményező ún. indukált inverzió a duplainverzióhoz nagyon hasonló alakú és azonos nagyságrendbe eső gerjesztési függvényvel rendelkezik. A  $F^- + CH_3Cl$  reakció esetén az indukált inverzió 40-50 kcal/mol ütközési energiánál dominánsabb a duplainverziónál, ellenben az  $F^- + CH_3I$  reakció esetén a duplainverzió reaktivitása kétszerese az indukált inverzióé. A látottakat az magyarázza, hogy a jóval indirektebb  $F^- + CH_3I$  reakció esetén nagyobb eséllyel követi az indukált inverziót egy reaktív kicserélődés, viszont a  $F^- + CH_3Cl$  esetén tapasztalható is meglepően magas. Kis ütközési energián az  $F^- + CH_3I$  rendszer alacsony gátja miatt a duplainverzió és indukált inverzió reaktivitása egy nagyságrenddel nagyobb az  $F^- + CH_3Cl$  rendszer esetén tapasztaltaknál.

Egy korábbi munkában<sup>23</sup> a  $F^- + CH_3Cl$  rendszer retenciós  $S_N2$  mechanizmusa- it integrálási idő alapján különböztették meg. Az új megkülönböztetést felhasználva mechanizmusspecifikus integrálásiidő-eloszlást készíthetünk, hogy ellenőrizzük a korábban használt besorolás megbízhatóságát. Az  $F^- + CH_3Cl$  és az  $F^- + CH_3I$  reakciók integrálásiidő-eloszlásait az 5.5. ábrán láthatjuk. Az  $F^- + CH_3Cl$  rendszer esetén az előlről támadás az első 0,726 ps alatt végbemegy, illetve a duplainverzió 1-7 ps között mutat jelentős reaktivitást. A 0,726 ps-nál rövidebb duplainverziós trajektóriák elhanyagolható részét képezik az eloszlásnak. Tehát a két mechanizmus integrálási idő alapján jól elkülönül, így a korábbi munkában használt 0,65 ps-os határ helyességét igazoltuk. Az  $F^- + CH_3I$  esetén az 5.5. ábra jól mutatja, hogy az előlről támadás nem elég direkt, így a mechanizmus reaktivitásának csak a 70%-a esik a 0,726 ps alatti régióba. A két mechanizmus integrálásiidő-eloszlásán a 0,726 ps és 1,452 ps közötti intervallumban a mechanizmusok teljes reaktivitásának 20-20%-a átfed, így az integrálási idő megbízható megkülönböztetést nem tesz lehetővé. Ugyanerre a megállapításra jutottunk egy korábbi publikációban<sup>35</sup> trajektória animációk vizuális elemzése során. Megbízható retenció megkülönböztetés hiányában korábban emiatt nem publikált a csoportunk mechanizmus-specifikus eredményeket.<sup>35,39</sup>



5.5. ábra. Az  $F^- + CH_3Cl$  (felső) és az  $F^- + CH_3I$  (alsó) reakciók mechanizmus-specifikus integrálásiidő-eloszlásai a retenciós  $S_N2$  reakcióutak esetén. Ez az ábra a [67]-es hivatkozás 6. ábrájának az átdolgozása.

### 5.3. Összefoglalás

A fluorid + metil-klorid/jodid reakciókon keresztül egy vektorprojekciós módszert vezettem be az inverziós és a retenciós  $S_N2$  termékek megkülönböztetésére, illetve a duplainverzió és az előlről támadás azonosításával is foglalkoztam. Ábrázoltuk az átmeneti állapotbeli támadásiszög-eloszlásokat, amelyek alapján numerikusan könnyen megkülönböztethetőek a retenciós mechanizmusok. A vizsgált rendszerek esetén optimálisnak találtuk a  $111^\circ$ -os határszöget. A két reakció esetén ábrázoltuk az integrálásiidő-eloszlásokat a megkülönböztetett retenciós mechanizmusokra, ezzel igazolva a korábbi munkában használt integrálásiidő-alapú módszert. Továbbá ábrázoltuk a duplainverzió, az előlről támadás és az indukált inverzió gerjesztési függvényeit. A görbék alakja alapján következtethetünk a duplainverzió második inverziójának a valószínűségére, amely a fluorid + metil-klorid(-jodid) esetén  $\frac{1}{2}$  ( $\frac{2}{3}$ ) eséllyel következik be miután a reaktáns inverziója megtörtént.



## 6. fejezet

# A fluorid és metil-bromid reakció *ab initio* analitikus PES-en vizsgált részletes kváziklasszikus dinamikája

### 6.1. Mi a helyzet a duplainverzióval a fluorid és metil-bromid reakció esetén?

A 2019-ben publikált<sup>64</sup> automatikus PES-fejlesztés lehetővé tevő ROBOSURFER nevű programcsomaggal együtt jelent meg a fluorid és metil-bromid rendszer több különböző globális analitikus PES-e és a velük számított reakciódinamikai eredmények gerjesztési függvények formájában. Viszont a cikk keretei között az eredmények részletes diszkutálására, illetve a retenciós mechanizmusok vizsgálatára nem került sor. Ezért ebben a projektben célul tűztük ki a PES III<sup>64</sup> esetén számított trajektóriák részletes újraelemzését külön figyelmet fordítva a korábban nem vizsgált kisebb reaktivitású termékcsatornákra.

### 6.2. Néhány részlet a trajektóriákkal kapcsolatban

A PES III nevű potenciálisenergia-felületen 6 különböző ütközési energián ( $E_{\text{coll}} = 7,4; 15,9; 35,3; 42,5; 50,0$  és  $60,0$  kcal/mol) 0,5 bohr lépésközű ütközési paraméter ( $b$ ) szerinti felbontás mellett esetenként 5000 trajektória szimulációra került sor, így összesen  $7 \times 10^5$  trajektóriára épülnek a következő eredmények. A 12-dimenziós analitikus PES a háromszoros gerjesztéseket perturbatíván közelítve explicit-korrelált csatolt klaszterek módszerével (CCSD(T)-F12b/aug-cc-pVTZ-PP) készült.

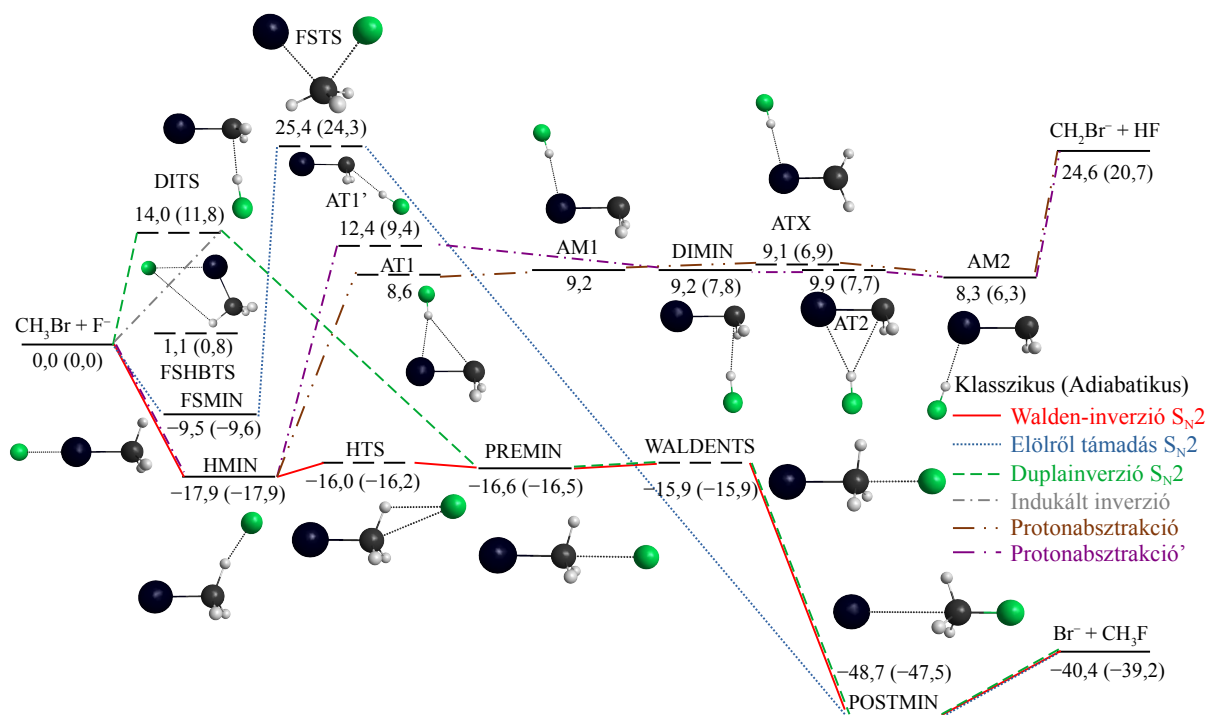
### 6.3. A trajektóriaelemzés eredménye

A 6.1. ábrán a fluorid és metil-bromid reakció különböző reakció-útvonalaihoz tartozó stacionárius pontok energiái láthatóak. Az  $S_N2$  reakció nagyon exoterm, a reakcióhője  $\Delta H_0 = -39,2$  kcal/mol, míg a protonabsztrakció endoterm termékhez vezet  $\Delta H_0 = 20,7$  kcal/mol reakcióhő mellett. Az  $S_N2$  reakció eredményezhet inverziós és retenciós terméket is. Az előbbi termék keletkezhet Walden-inverzióval egy hidrogén-kötéses és ion-dipól kölcsönhatásos minimumon (HMIN és PREMIN) keresztül, amelyeket egy hidrogén-kötéses átmeneti állapot kapcsol össze (HTS). A PREMIN-t követi a reakcióút nevét adó Walden-inverziós átmeneti állapot (WALDENTS), amelyből egy mély posztreakciós ion-dipól kölcsönhatásos minimumba (POSTMIN) lép a reakció, ami egyben a rendszer globális minimuma is. A retenciós termék keletkezhet előlről támadásos mehanizmussal, amelynek a névadó átmeneti állapota (FSTS) 24,3 kcal/mol gáttal rendelkezik, illetve duplainverzióval, amelynek a protonabsztrakció által indukált első inverziós átmeneti állapotának (DITS) a gátja lényegesen alacsonyabb, 11,8 kcal/mol. Ezt a stacionárius pontot a duplainverziós átmeneti állapotnak szoktuk nevezni. A DITS-en keresztül tehát invertálódhatnak a reaktánsok, amit indukált inverzióknak nevezünk, illetve ezt követheti egy Walden-inverzió, amely a két inverzió miatt szintén retenciós terméket eredményez. A hidrogén-fluorid és  $\text{CH}_2\text{Br}^-$  képződése számos a termékeknel alacsonyabb energiájú stacionárius ponton keresztül történik.

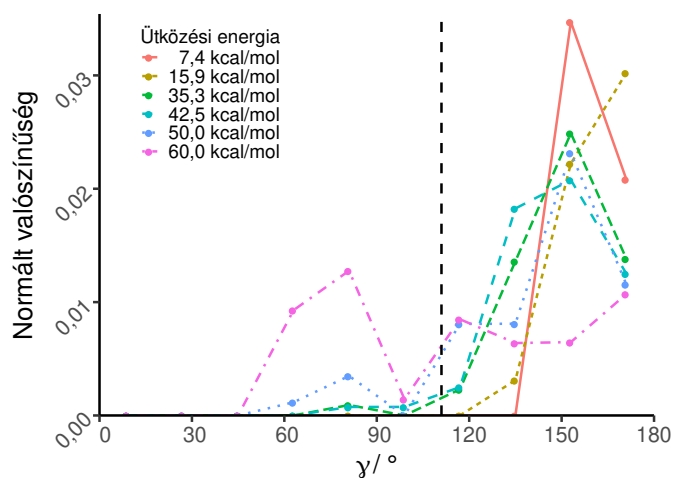
Az inverziós és retenciós trajektóriák megkülönböztetése egy vektorprojekciós módszerrel történik, amelyet az 1.3.2. fejezetben részletezünk, illetve a két retenciós mechanizmus az átmeneti állapot támadásiszög-eloszlása alapján kerül megkülönböztetésre, amelyet a 6.2. ábrán láthatunk. Alacsony ütközési energián az eloszlásnak  $150^\circ$ - $180^\circ$  körül van csúcsa, ami a duplainverzióknak felel meg. Az ütközési energia növelésével  $80^\circ$  körül is megjelenik egy csúcs, ami az előlről támadás ujjlenyomata, ugyanis az FSTS F-C-Br szöge  $80,3^\circ$ . Ahogy a 6.2. ábrán látszik is, a  $111^\circ$ -os szög elhanyagolható bizonytalansággal választja el az eloszlás két csúcsát a fluorid és metil-klorid vagy metil-jodid reakciói esetén tapasztaltakhoz hasonlóan.<sup>67</sup> Teszteltük a határ változtatásának a hatását  $90^\circ$  és  $120^\circ$  között és azt tapasztaltuk, hogy csak kb.  $\pm 0,001$  bohr<sup>2</sup> hatáskeresztmetszet bizonytalanságot eredményez, ami pl. a duplainverzió esetén 10%-nál alacsonyabb relatív hibának felel meg.

A trajektória animációk alapján az is kiderült, hogy néhány esetben nagyon gerjesztett metil-fluorid képződik a Walden-inverzió során, amely a termékek szétválása után egy metil csoport átfordulással képes invertálódni, így eredményezve retenciós trajektóriát.

A 6.3. ábrán lévő integrálásiidő-eloszlásokon láthatjuk, hogy az előlről támadás sokkal közvetlenebb, mivel a trajektóriák 6 ps-on belül befejeződnek, míg a duplainverzió

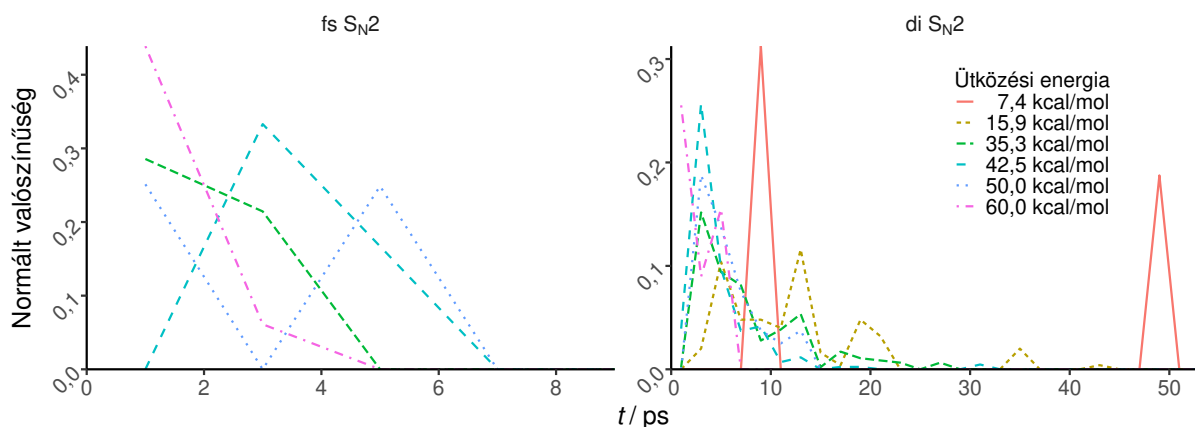


6.1. ábra. A fluorid és metil-bromid  $S_N2$  és protonabsztrakciós reakciójának sematikus potenciálisenergia-felülete. Az ábrán feltüntetett klasszikus (ZPE-korrigált adiabatikus) relatív energiák kcal/mol egységben értendők. Ez az ábra a [68]-as hivatkozás 1. ábrájának az átdolgozása.



6.2. ábra. Átmeneti állapot támadásiszög-eloszlás az eltérő ütközési energiákon az  $S_N2$  retenciós trajektóriákra. A szaggatott vonal  $111^\circ$ -nál van berajzolva, amely jól elkülöníti az előlről támadásos (baloldali) és duplainverziós (jobboldali) reakcióutakhoz tartozó csúcsokat. Ez az ábra a [68]-as hivatkozás 2. ábrájának az átdolgozása.

esetén az eloszlás sokkal szélesebb, 10 ps-on is túl nyúlik. Korábbi munkákban a fluorid és metil-fluorid<sup>31</sup> vagy metil-klorid<sup>23</sup> reakciói esetén maga az integrálási idő is alkalmas volt a retenciós útvonalak megkülönböztetésére, ellenben a fluorid és metil-jodid



6.3. ábra. Integrálásiidő-eloszlás különböző ütközési energiákon előlről támadásos (fs) és duplainverziós (di)  $S_N2$  trajektóriák esetén. Ez az ábra a [68]-as hivatkozás 3. ábrájának az átdolgozása.

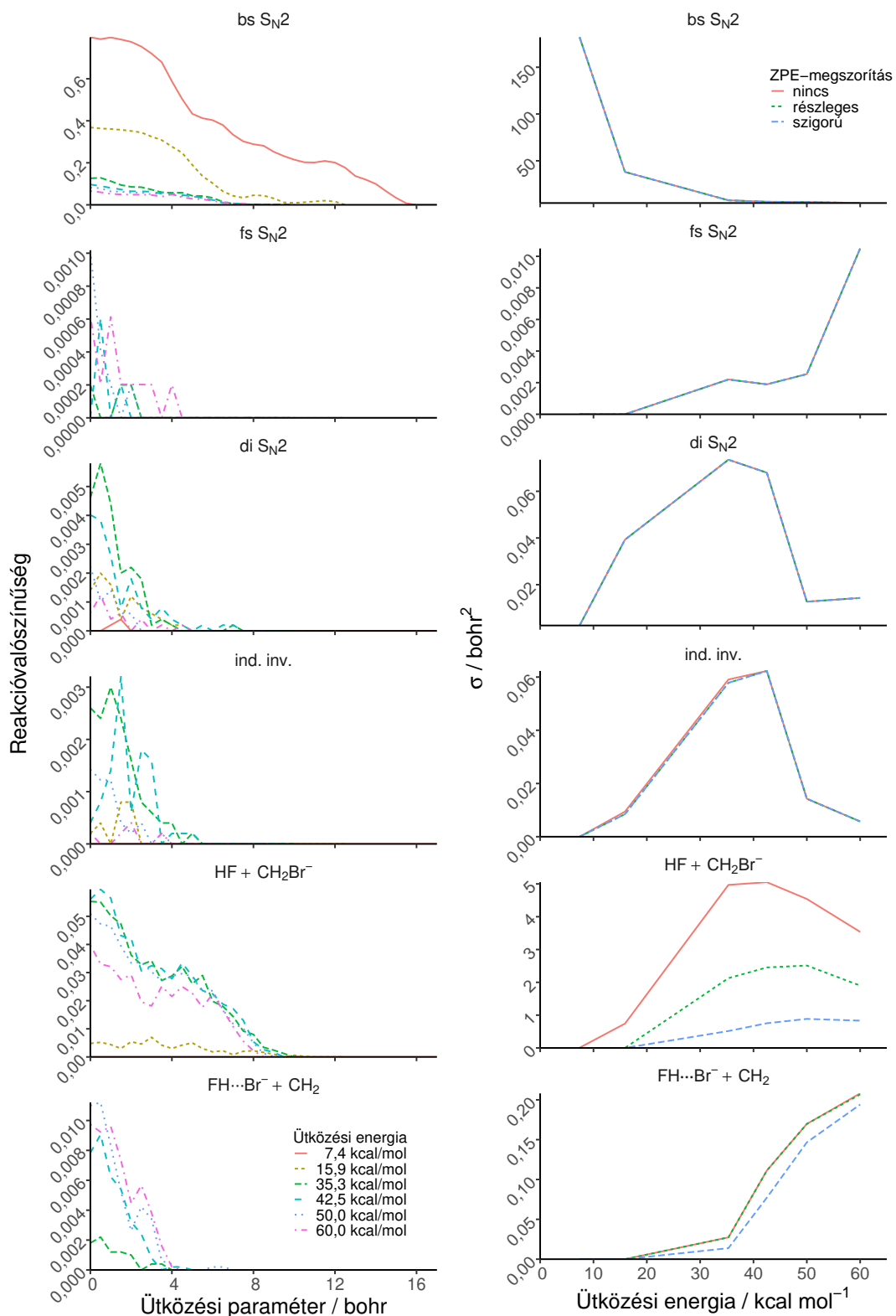
reakciójához<sup>67</sup> hasonlóan ennél a rendszernél sem áll fenn ez a lehetőség, ugyanis a két retenciós útvonal integrálásiidő-eloszlásai jelentősen átfednek.

A 6.1. ábráról leolvasható, hogy a Walden-inverziós termékcsatorna (bs  $S_N2$ ) egy gátnélküli exoterm reakció, amelynek megfelelően a 6.4. ábrán látható opacitás- és gerjesztési függvény csökkenő reaktivitást mutat az ütközési energia növelése mellett. Az előlről támadás (fs  $S_N2$ ) jelentős gáttal rendelkezik így a vizsgált ütközési energiákon a gerjesztési függvény kvázi monoton növekedést mutat. A duplainverzió (di  $S_N2$ ) és az indukált inverzió (ind. inv.) gerjesztési függvényei kb. 40 kcal/mol ütközési energiáig monoton növekednek, majd az ütközési energia további növelésével a reaktivitás csökken. Ennek oka, hogy a reaktánsok protonabsztrakció indukálta inverziója egy indirekt folyamat, amelyre az egyre növekvő ütközési energia miatt egyre direktebbé váló ütközések során nincs idő. A két gerjesztési függvény hasonlósága arra enged következtetni, hogy a reaktánsok inverziója után egy azt követő Walden-inverzió 50%-os eséllyel megy végbe.

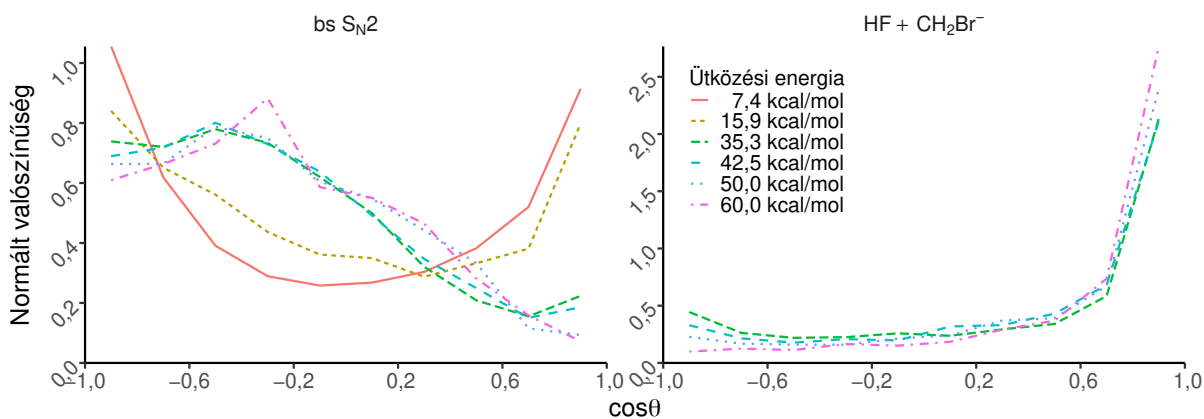
A protonabsztrakció esetén igen jelentős a ZPE-sértő trajektóriák száma, illetve a részleges és a szigorú ZPE megszorítás között is láthatunk különbséget, vagyis jelentős az olyan ZPE-sértő trajektóriák száma, ahol csak az egyik termék rezgési energiája alacsonyabb a ZPE-nél. A ZPE-sértő trajektóriák jelenlétét az is mutatja, hogy 15,9 kcal/mol ütközési energia mellett sem nulla a reaktivitás, ami kisebb mint a protonabsztrakció  $\Delta H_0 = 20,7$  kcal/mol reakcióhője.

Ha megvizsgáljuk a gerjesztési függvények skáláját, akkor láthatjuk, hogy a Walden-inverzió és a protonabsztrakció a két domináns termékcsatorna, amelyek esetén a differenciális hatáskeresztmetszetek vizsgálatát is lehetővé teszi a jelentős reaktivitás.

A termékek szórási szögét ( $\theta$ ) a reaktáns és termék ion tömegközépponti sebességvektorainak a közbezárt szögének a kiegészítő szögével definiálták, így a  $\theta = 180^\circ$

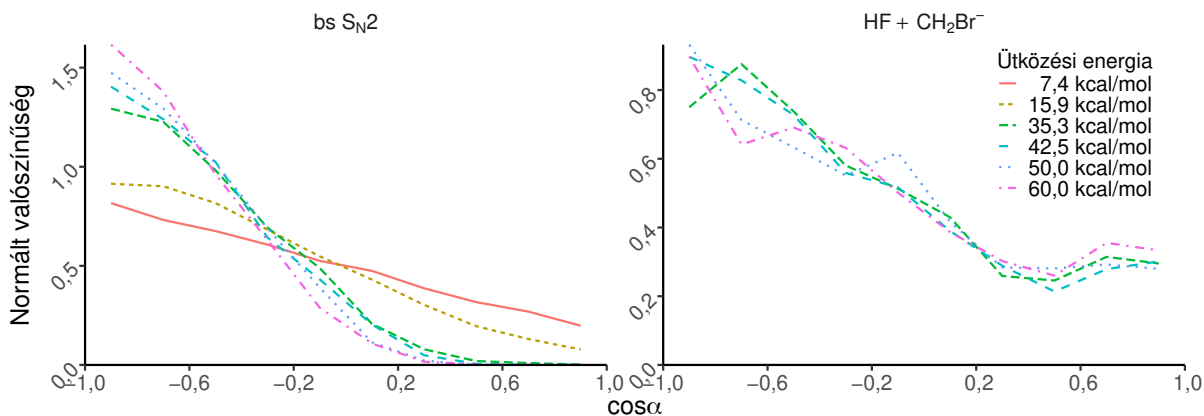


6.4. ábra. A reakció valószínűségek (balra) és az integrális hatáskeresztmetszetek (jobbra) a különböző termékcsatornák esetén. A reakció valószínűségek ZPE-megszorításokat nem vesznek figyelembe. A ICS értékek esetén részleges és szigorú ZPE megszorításokat is alkalmaztunk. Ez az ábra a [68]-as hivatkozás 4. és 5. ábrájának az átdolgozása.



6.5. ábra. A Walden-inverziós (balra) és a protonabsztrakciós (jobbra) reakcióutak normált szórásiszög eloszlásai a különböző ütközési energiák esetén. A szórásiszög a reaktáns és a termék ion tömegközépponti sebességvektorainak a közbezárt szögének a kiegészítő szöge. Ez az ábra a [68]-as hivatkozás 6. ábrájának az átdolgozása.

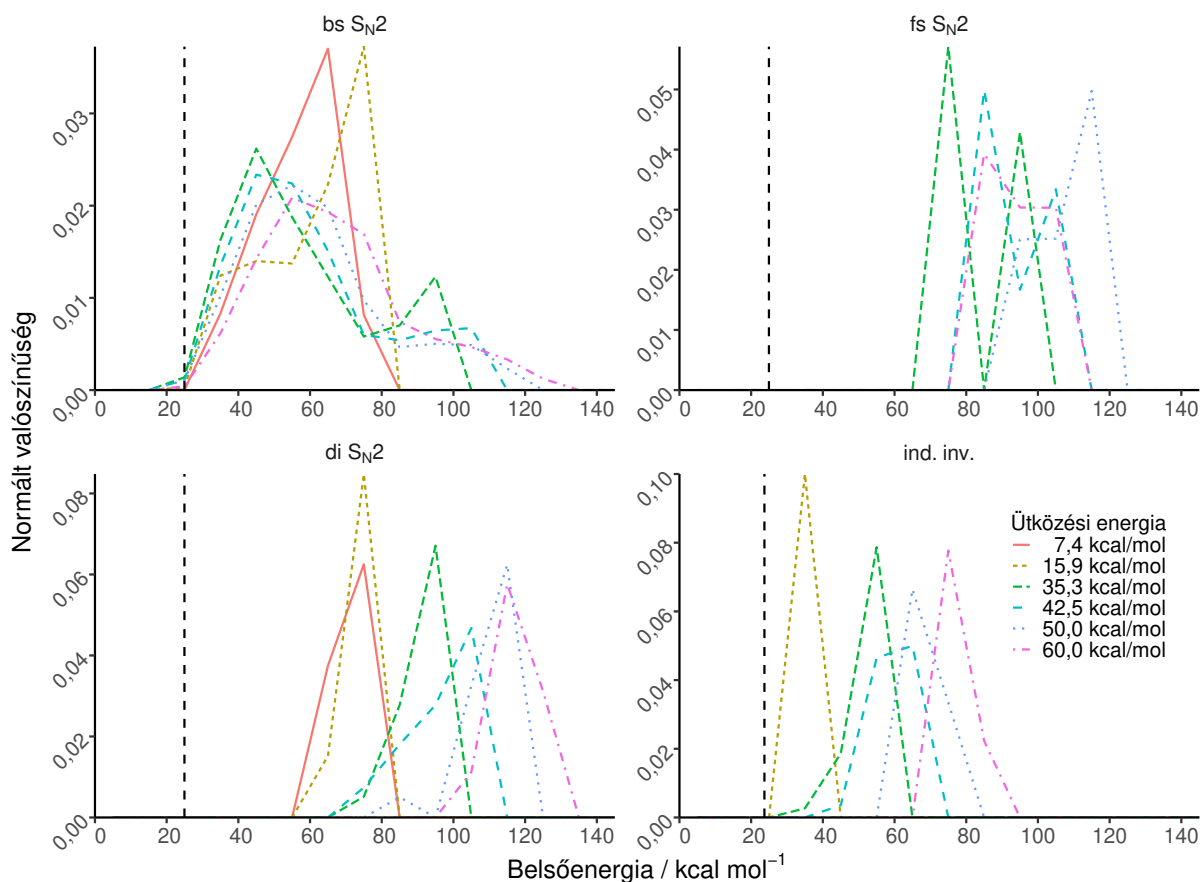
esetén visszaszórásról és  $\theta = 0^\circ$  esetén előre szórásról beszélhetünk. A Walden-inverzió esetén a 6.5. ábrán láthatjuk, hogy alacsony ütközési energiákon az eloszlás közel homogén, ami indirekt mechanizmusra utal, illetve magasabb ütközési energiákon az eloszlás visszaszór, vagyis az ütközés közvetlenebbé válik. A protonabsztrakció esetén az eloszlás előre szór, ami direkt lehasításos mechanizmusra utal.



6.6. ábra. A Walden-inverziós (balra) és a protonabsztrakciós (jobbra) reakcióutak normált támadásiszög eloszlásai a különböző ütközési energiák esetén. A kezdeti támadási szög a metil-bromid tömegközépponti sebességvektorának és a C–Br vektornak a közbezárt szöge. Ez az ábra a [68]-as hivatkozás 7. ábrájának az átdolgozása.

A támadási szög eloszlás a reaktáns metil-bromid tömegközépponti sebességvektorának és a C–Br vektornak a közbezárt szögeként definiáltuk. A 6.6. ábrán protonabsztrakció esetén a brómmal ellentétes irányú kezdeti orientáció preferált, hiszen így jobban hozzáfér a hidrogénekhez a fluorid. A Walden-inverzió esetén azt láthatjuk, hogy

a brómmal ellentés kezdeti orientáció preferencia az ütközési energia növekedésével dominánsabbá válik, ami annak felel meg, hogy az ütközés is egyre közvetlenebbé válik.

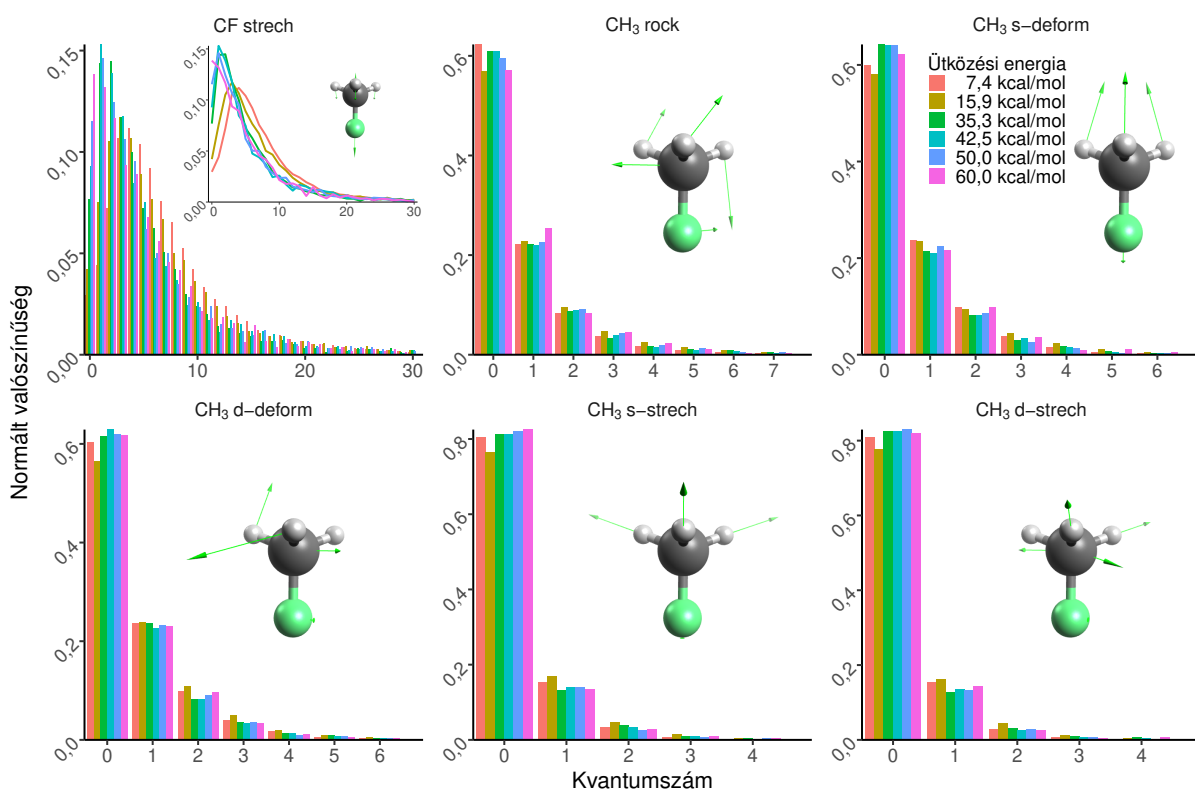


6.7. ábra. Az  $S_N2$  és indukált inverziós (ind. inv.) mechanizmusok belsőenergia-eloszlásai. Az  $S_N2$  termék keletkezhet Walden-inverziós (bs), előlről támadásos (fs) és duplainverziós (di) mechanizmusokkal. A szaggatott vonal a termékmolekula ZPE értéke. Ez az ábra a [68]-as hivatkozás 8. ábrájának az átdolgozása.

A 6.7. ábrán az  $S_N2$  és indukált inverzió mechanizmus-specifikus belsőenergia-eloszlásait láthatjuk. A termékmolekula rezgésileg gerjesztett, így effektíven nincs zéruspontienergia-sértés. Kis ütközési energia esetén az eloszlás csúcsa a lehetséges maximális belső energia közelében helyezkedik el. Az ütközési energia növekedésével az eloszlás görbéje ellaposodik, illetve az eloszlás csúcsa a kisebb belsőenergia felé tolódik el. Ezzel párhuzamosan az ütközési energia növekedése mellett, a nagy rezgési gerjesztettségű indirekt trajektóriák egyre direkttebbé válnak. A Walden-inverziót leszámítva a másik három mechanizmus eloszlása statisztikusan kisebb mértékben konvergált az alacsony reaktivitás miatt, viszont a kvalitatív eredmények így is látszanak.

A retenciós  $S_N2$  mechanizmusok esetén a termékmolekula jelentős mértékben gerjesztett, közel az adott ütközési energián lehetséges maximális belső energiával rendelkezik. A duplainverzió esetén a nagymértékű gerjesztettség a mechanizmus indirekt mivoltából következik ahogy az korábban is publikálva lett.<sup>23</sup> Az FSTS szerkezete a

termékhez képest jelentősen eltorzult, ami okozhat nagymértékű gerjesztettséget. Azt is láthatjuk, hogy mindkét retenciós  $S_N2$  mechanizmus gerjesztettebb termékhez vezet, mint az inverzió. A duplainverzió esetén a nagy gerjesztettséget részben az indirekt indukált inverzió okozza, így nem annyira meglepő, hogy az invertált reaktánsmolekula nagy gerjeszttségű eloszlása hasonlít a duplainverzióéra, így az egyetlen kvalitatívan jelentős különbség a görbék közötti egy kb. 40 kcal/mol értékű eltolás, ami a reakcióhőből származik.

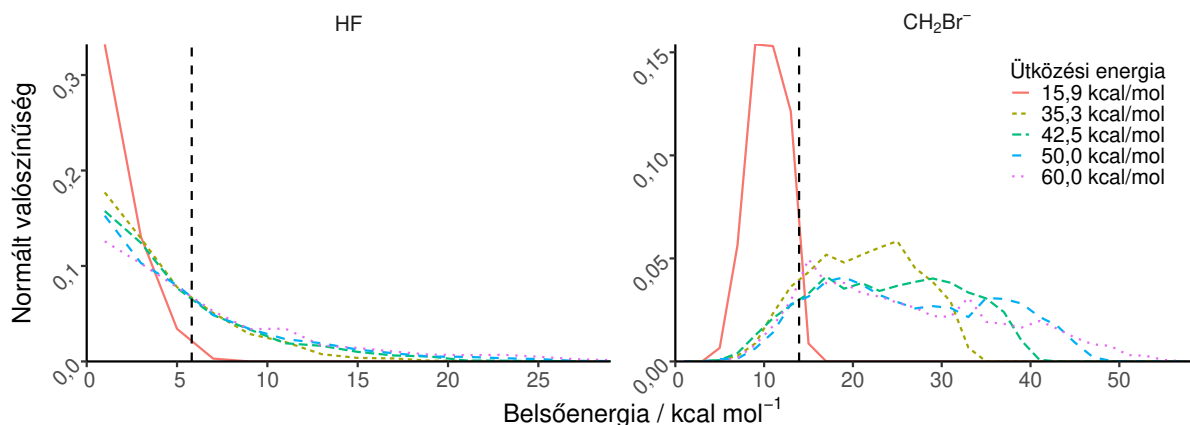


6.8. ábra. A Walden-inverzió metil-fluorid termékének a rezgési módspecifikus energiáinak az eloszlásai a különböző nyújtási és torziós módok esetén. Ez az ábra a [68]-as hivatkozás 10. ábrájának az átdolgozása.

Az Walden-inverzió nagy reaktivitása miatt megvizsgálhatjuk a keletkező metil-fluorid rezgési módspecifikus eloszlásait, amelyet a 6.8. ábra mutat. Az ábra bal felső panelje a C–F kötés nyújtási módjához tartozik, a középső és jobb alsó panel két C–H kötés nyújtási módot szemléltet, illetve a maradék három panelen a C–H hajlítási és torziós módok eloszlásait láthatjuk. Az utóbbi három panelen 60%-ban alapállapotú a molekula, illetve a gerjesztett állapotok is jelen vannak 20% ( $\nu = 1$ ), 10% ( $\nu = 2$ ), 5% ( $\nu = 3$ ) és 1-2% ( $\nu = 4$ ) valószínűség mellett. A C–H nyújtások esetén 80%-ban alapállapotúak a termékek és a mód gerjesztettsége kisebb: 15% ( $\nu = 1$ ) és 5% ( $\nu = 2$ ). Az említett 5 mód esetén általánosan elmondható, hogy nem mutatnak jelentős ütközési energia függést az eloszlások és nagyobb gerjeszttség mellett kisebb a valószínűség. A C–F nyújtás rendelkezik a legkisebb frekvenciával, illetve a WALDENTS-ben ugyanez a



kötés jelentősen megnyúlt állapotban van, mivel ez a kialakuló kötés. Ezek a tényezők együttesen okozhatják a C–F nyújtási mód lényegesen nagyobb gerjesztettségét. Az alapállapot és  $\nu = 10$ -es gerjesztett állapot közé esik a termékek jelentős része, míg a  $\nu = 20$ -tól  $\nu = 40$ -ig terjedő gerjesztett állapotok valószínűsége már kicsi. A többi móddal ellentétben a C–F nyújtás mutat ütközési energia függést. Magasabb ütközési energián a görbék maximuma a kisebb gerjesztések felé tolódik.

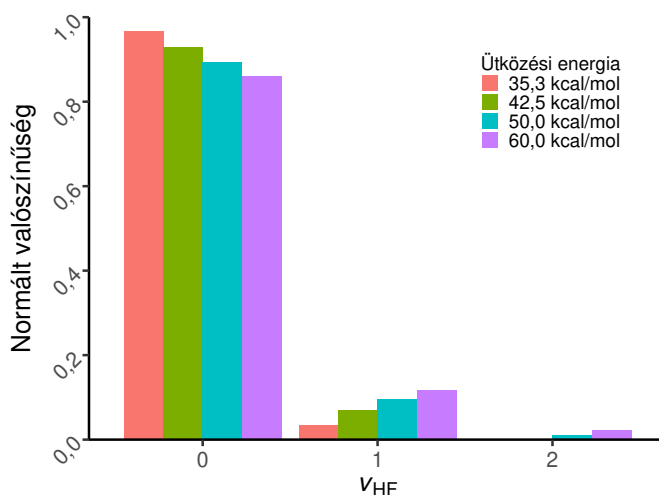


6.9. ábra. A hidrogén-fluorid és a CH<sub>2</sub>Br<sup>-</sup> anion belsőenergia-eloszlásai. A szaggatott vonal az adott molekula vagy anion ZPE értéke. Ez az ábra a [68]-as hivatkozás 9. ábrájának az átdolgozása.

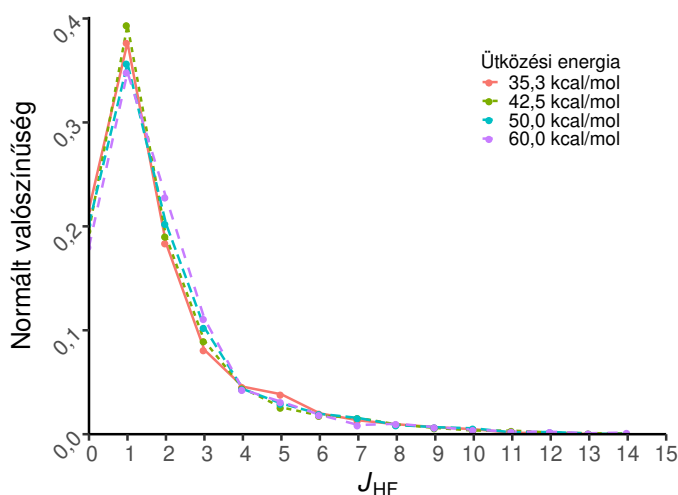
A protonabsztrakció termékeinek belsőenergia-eloszlásait a 6.9. ábra szemlélteti. Mindkét termék hideg rezgésileg, illetve jelentős a ZPE-sértés, amit jól mutat, hogy a hidrogén-fluorid eloszlásgörbéjének nullánál van maximuma. Kicsi ütközési energián ( $E_{\text{coll}} = 15,9$  kcal/mol) mindkét termék belső energiája a 6.9. ábrán jelölt ZPE alatt helyezkedik el. Ahogy az ütközési energia növekszik, a CH<sub>2</sub>Br<sup>-</sup> eloszlása egyre szélesebb lesz, illetve sokkal gerjesztettebb lesz és a ZPE-sértés részaránya jelentősen lecsökken. Ezzel szemben a hidrogén-fluorid ZPE-sértése nagy ütközési energián is jelentős marad.

A 6.10. ábrán a hidrogén-fluorid kvantumos rezgésienergia-eloszlását láthatjuk. A kicsi belső energiának megfelelően a hidrogén-fluorid nagymértékben alapállapotú, amely valószínűsége az ütközési energia növelésével csökken: 97% ( $E_{\text{coll}} = 35,3$  kcal/mol), 93% ( $E_{\text{coll}} = 42,5$  kcal/mol), 89% ( $E_{\text{coll}} = 50,0$  kcal/mol) és 86% ( $E_{\text{coll}} = 60,0$  kcal/mol). A két legnagyobb ütközés energián a kismértékű egyszeres gerjesztések mellett 1-2%-ban megjelenik a 2-szeres gerjesztés is.

A hidrogén-fluorid forgásilag hideg, a görbe 35-40%-os maximuma a  $J_{\text{HF}} = 1$  állapotban van, illetve nagy forgási kvantumszámok esetén a valószínűség különösebb ütközési energia függés nélkül élesen csökken. A hidrogén-fluorid kvantumos forgási eloszlása nagyon hasonlít a Cl + CH<sub>4</sub><sup>90</sup> és Cl + C<sub>2</sub>H<sub>6</sub><sup>70</sup> hidrogénabsztrakciós reakciók során képződő HCl molekuláéra.

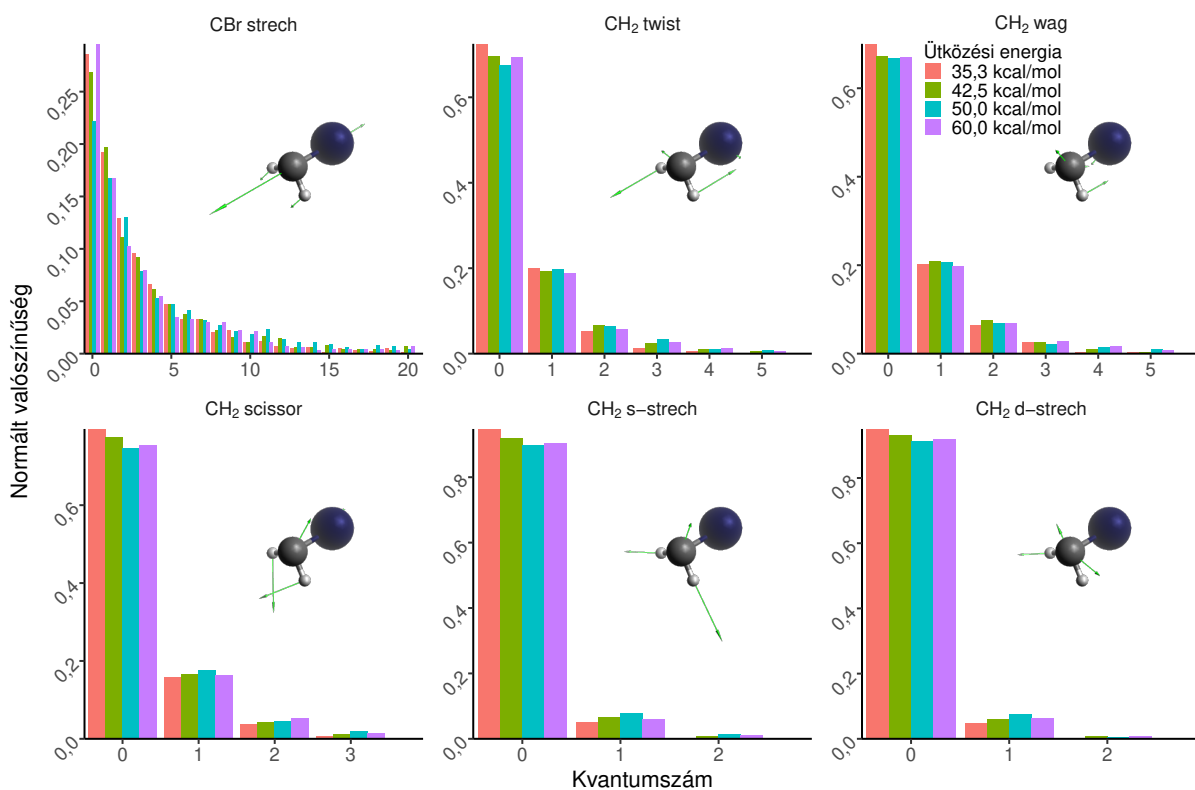


6.10. ábra. A hidrogén-fluorid rezgési eloszlása a protonabsztrakciós termékcsatorna esetén különböző ütközési energiák mellett. Ez az ábra a [68]-as hivatkozás 11. ábrájának az átdolgozása.



6.11. ábra. A hidrogén-fluorid forgási eloszlása a protonabsztrakciós termékcsatorna esetén különböző ütközési energiák mellett. Ez az ábra a [68] hivatkozás 12. ábrájának az átdolgozása.

A hidrogén-fluoridról áttérve a protonabsztrakció másik termékére, a  $\text{CH}_2\text{Br}^-$  anionra, a 6.12. ábrán szemléltetjük a rezgési módspecifikus eloszlásokat. A  $\text{CH}_2\text{Br}^-$  mind a hat rezgési módját megjelenítettük: C–Br kötés nyújtási mód a bal felső panelen, két C–H kötés nyújtási mód a középső és jobb alsó panelen és még 3 hajlítási és torziós mód. A C–H kötés nyújtási módok 89%-ban alapállapotúak, és az egyszeres gerjesztettség valószínűsége 10% alatt van. A hajlítási és torziós módok 70-80%-ban alapállapotúak, 15-20%-ban egyszeresen és 5-10% kétszeresen gerjesztettek. A C–Br kötés nyújtási módja a  $\text{CH}_3\text{F}$  molekula C–F kötés nyújtási módjához hasonlóan egy kisfrekvenciájú széles eloszlás. A mód leginkább alapállapotú, 22-30% a valószínűsége. A gerjesztett állapotokban egyre csökken a valószínűség: 16-20% ( $\nu = 1$ ), 10-13% ( $\nu = 2$ ), 7-10% ( $\nu = 3$ ), 5-7% ( $\nu = 4$ ) és 3-5% ( $\nu = 5$ ). A  $\nu = 10$ -es gerjesztettség mellett a valószínűség már csak 1-2%,



6.12. ábra. A  $\text{CH}_2\text{Br}^-$  termék rezgési módspecifikus energiáinak eloszlásai a különböző nyújtási és torziós módok esetén. Ez az ábra a [68]-as hivatkozás 13. ábrájának az átdolgozása.

illetve a  $\nu = 20$  esetén már kisebb, mint 1%. A 35,3 kcal/mol és 60,0 kcal/mol ütközési energia között nem láthatunk jelentős ütközésienergia-függést.

## 6.4. Az eredmények összegezve

Ebben a fejezetben a fluorid és metil-bromid reakciójára számított QCT szimulációk részletes elemzésére került sor. A duplainverzió és az előlről támadás megkülönböztetéséhez az integrálási idő alapú elkülönítés a jódos megfelelő rendszerhez hasonlóan ebben az esetben sem alkalmazható. A korábban  $111^\circ$ -nak választott határszög ebben a rendszerben is megfelelőnek bizonyult. Az elemzés során megvizsgáltam a reakcióvalószínűségeket, a gerjesztési függvényeket ZPE-megszorításokat is figyelembe véve és a retenciós trajektóriák esetén differenciális hatáskeresztmetszeteket az átmeneti állapot támadási szögeire és integrálási idejére. A legreaktívabb Walden-inverziós és protonabsztrakciós reakcióutak esetén külön figyelmet fordítottam a szórásiszög- és kezdeti támadásiszög-eloszlásokra. A protonabsztrakció, az indukált inverzió és a szubsztitúciós mechanizmusok esetén a poliatomos termékek belsőenergia-eloszlásait is meghatároztam. Az invertálódott reaktánsok Walden-inverziójának bekövetkezése a klóros megfelelő rendszert követve ebben az esetben is 50%-os eséllyel következik be.

A protonabsztrakciós hidrogén-fluorid forgási és rezgési eloszlásai alapján az ütközési energia növelése számottevően növeli a rezgési gerjesztettséget. A Walden-inverziós metil-fluorid C–F kötésnyújtási eloszlásának a csúcsa növekvő ütközési energiával a kisebb mértékű gerjeszttség irányába tolódik el, míg a többi mód esetén nem látszódik ütközési energia függés. A deprotonált metil-bromid sem mutat ütközési energia függést a rezgési módspecifikus eloszlásai esetén.

# Összefoglalás

A doktori disszertációm 5 nemzetközi publikációra<sup>61,65–68</sup> épül, és további 7 kapcsolódik a kutatásomhoz.<sup>69–75</sup> Az első közleményem eredményeit<sup>61</sup> a 2. fejezetben tárgyalom, amely során a fluorid és etil-klorid reakció stacionárius pontjainak *ab initio* feltérképezésével foglalkoztam különböző elméleti szinteken. A reaktánsok mellett meghatároztam 6 minimumot, 5 átmeneti állapotot és 4 termékcsatornát. A *benchmark* relatív energiák CCSD(T)-F12b/aug-cc-pVQZ energiából, törzselektron-korrekcióból (cc-pCVTZ-F12 bázis) és ZPE-korrekcióból (CCSD(T)-F12b/aug-cc-pVDZ frekvenciák) épülnek fel. CCSD(T)-F12b/aug-cc-pVTZ elméleti szinten optimáltam a legpontosabb szerkezeteket. A legmélyebb relatív energia a  $\text{FH}\cdots\text{Cl}^-$  és etilén képződéséhez tartozik, amelyet a szubsztitúciós és eliminációs termékek követnek. Az egyetlen endoterm termékcsatorna a protonabsztrakció. A fluorid és metil-klorid reakciójához hasonlóan az  $\text{S}_{\text{N}}2$  csatornához találtam előlről támadásos és duplainverziós átmeneti állapotokat is a Walden-inverziós mellett. A duplainverzió ebben az esetben is kisebb gáttal rendelkezik, mint az előlről támadás. Az eliminációs termékcsatornához két exoterm átmeneti állapot tartozik. A protonabsztrakciós termékcsatorna stacionárius állapotainak részletesebb feltérképezésére kisebb hangsúly fordítottam, mivel ennek a relatív energiája lényegesen magasabb, mint a többinek, így a trajektória szimulációk során nem számítottam számottevő reaktivitásra.

A második publikáció<sup>65</sup> keretei között, amelyet a 3. fejezetben részleteztem, a fluorid és etil-klorid reakciójához a ROBOSURFER programcsomag segítségével egy kompozit elméleti szinten egy globális 21-dimenziós PES-t fejlesztettem, amelynek a stacionárius pontokban a *benchmark* relatív energiákhoz viszonyított hibája szinte minden stacionárius pontban bőven 1 kcal/mol érték alá esik, így a PES a kémia pontosságának megfelel. A PES felhasználásával QCT szimulációkat végeztem 5 különböző ütközési energián és egy elemző kódot fejlesztettem a részletes dinamikai információ trajektóriákból való kinyeréséhez. A szimulációk alapján a retenciós  $\text{S}_{\text{N}}2$  csatornák és a hozzájuk kapcsolódó indukált inverzió reaktivitása túl alacsonynak bizonyult a jelen szimulációk számából adódó statisztikus bizonytalanság mellett, így ezeknek a részletes elemzésére nem tértem ki. Részletesen tárgyaltam a Walden-inverziót, a protonabsztrakciót, az  $\text{FH}\cdots\text{Cl}^- + \text{etilén}$  termékcsatornát és az eliminációs mechanizmusokat. A legreaktívabb a Walden-inverzió

és az anti-E2 volt. A reakciót a Wester-csoport is vizsgálta keresztezett ion-molekulasugár kísérletekkel, amelyekből származó szórásiszög- és kinetikusenergia-eloszlások jó egyezést mutattak a szimulációs eredményekkel. Kísérletileg a két domináns termékcsatorna nem különböztethető meg, mivel mindkét esetben ugyanannak az ionos terméknek a detektálása történik, ezért a számításaim kulcsszerepet játszottak a mérési eredmények értelmezése során. Magasabb ütközési energián, ahol a mechanizmusok egyre direktebbé válnak, a Walden-inverzió esetén a direkt visszapattanásos mechanizmus válik meghatározóvá, az anti-E2 esetén pedig a direkt lehasításos mechanizmus.

A 4. fejezetben a 3. publikáció<sup>66</sup> eredményeit részletezem, amely a fluorid és etil-klorid reakció rezgési módspecifikus dinamikájával foglalkozik. A trajektóriákat a korábban publikált PES-en<sup>65</sup> a reaktáns négy kiválasztott normálmódjának külön gerjesztése esetén számítottam és a korábbi munkában felhasznált rezgési alapállapotú reaktánsokból induló trajektóriákat is felhasználtam a dinamikai információk kinyerése során. A gerjesztett reaktánsú QCT szimulációk is ugyanazon az öt ütközési energián történtek, mint az alapállapotúak. A négy kiválasztott reaktáns rezgési normálmód a C–Cl kötésnyújtás, egy CH<sub>2</sub> torzió és a szimmetrikus CH<sub>2</sub> és CH<sub>3</sub> kötésnyújtások, melyek gerjesztését minden esetben 1 kvantummal végeztem. Megvizsgáltam a módspecifikus gerjesztések hatását az opacitás- és gerjesztési függvényekre, illetve a szórási és kezdeti támadási szögekre és a belsőenergiákra vonatkozó DCS-ekre. A protonabsztrakció és elimináció során képződő HF forgási és rezgési eloszlásait is ábrázoltam. Jelentős módspecifikus hatást a reaktivitások és a belsőenergia eloszlások esetén láttam. A szubsztitúció leginkább a C–Cl kötésnyújtás, a protonabsztrakció a szimmetrikus CH<sub>2</sub> kötésnyújtás, illetve az eliminációs mechanizmusok és az FH· · Cl<sup>-</sup> + etilén termékcsatorna mindkét szimmetrikus C–H kötésnyújtás gerjesztésével reaktívabbak lettek. Továbbá az etil-fluorid és az etilén belsőenergia-eloszlásai is jelentős módspecifitást mutatnak.

A 4. publikáció<sup>67</sup> (az 5. fejezet) az S<sub>N</sub>2 mechanizmusok megkülönböztetésére fókuszál a fluorid + metil-klorid/jodid reakciókon keresztül. Az inverzió és a retenció elkülönítésére egy vektorprojekciós módszert vezettünk be, illetve az előlről támadás és duplainverzió esetén az átmenti állapotok támadásiszög-eloszlásait alkalmaztuk a két példa reakción bemutatva. A módszereket az 1. fejezetben részleteztem. Az indukált inverzió detektálása is a vektorprojekciós módszert alkalmazza. A TS-ek támadásiszög-eloszlásai alapján egy 111°-os határszöget állapítottunk meg a retenciós S<sub>N</sub>2 mechanizmusok elkülönítésére. Megvizsgáltuk az integrálásiidő-eloszlásokat is, amelyekkel igazoltuk a korábbi cikkekben alkalmazott mechanizmus-megkülönböztetés helyességét. Az indukált inverzió és a duplainverzió gerjesztési-függvényeinek összevetéséből arra következtethetünk, hogy a DI második inverziójának esélye a fluorid + metil-klorid(jodid) esetén  $\frac{1}{2}$  ( $\frac{2}{3}$ ) a reaktánsinverzió bekövetkezése után. Az indirekt duplainverzió és indu-

kált inverzió egy szűk ütközési energia tartományban mutat jelentős reaktivitást, amely alatt és felett is gátolt, ellenben a direkt előlről támadás csak egy alsó gáttal rendelkezik, amely felett a reaktivitás növekszik.

A 6. fejezetben a disszertáció alapjául szolgáló 5. publikáció<sup>68</sup> eredményeit ismertetem, amely a ROBOSURFER programcsomag publikálása során a PES III felületen szimulált trajektóriák részletes elemzésével foglalkozik. A vizsgált kémiai rendszer a fluorid + metil-bromid reakciója, és a munka hat különböző ütközési energián szimulált trajektóriák elemzésére épül. Ebben a reakcióban is jelentős szerepe van a retenciós  $S_N2$  mechanizmusoknak, amelyek elkülönítése itt is a 4. publikációban tárgyalt vektorprojekciós és TS támadási szöge alapján történik, amelyhez a  $111^\circ$ -os határszög ennél a rendszernél is jól alkalmazhatónak bizonyult. Az elemzés során ábrázoltam a reakcióvalószínűségeket, a ZPE-megszorításokat is figyelembe vevő gerjesztési függvényeket, illetve a retenciós  $S_N2$  trajektóriák esetén az átmeneti állapot támadási szögeire és az integrálási időre vonatkozó DCS-eket. A integrálási idő szerinti megkülönböztetés az eloszlások jelentős átfedése miatt erre a reakcióra sem alkalmazható. A Walden-inverzió és protonabsztrakció mutatta a legnagyobb reaktivitást, így ezekre további tulajdonságokra vonatkozó DCS eloszlásokat mutattam be, mint a szórási szög, a kezdeti támadási szög, a poliatomos termékek belsőenergiái, a protonabsztrakciós HF termék forgási és rezgési kvantumszámait és a metil-fluorid és deprotonált metil-bromid rezgési módspecifikus energiái. A Walden-inverzió direkt visszapattanásos mechanizmusba tolódik el, míg a protonabsztrakció a direkt lehasításos mechanizmussal történik a magasabb ütközési energiákon. Az ütközési energia növelése a metil-fluorid C–F kötésnyújtási módjának a gerjesztettségét csökkenti, illetve a HF forgási és rezgési gerjesztettségét növeli. A ZPE-sértés a protonabsztrakciónál mindkét terméket érinti, míg az  $S_N2$  mechanizmusok és az indukált inverzió esetén nem okoz problémát.

A kutatómunkám során tapasztalatot szereztem az ion-molekula reakciók dinamikájának teljeskörű vizsgálatában, illetve emellett egy kevés módszerfejlesztéssel is foglalkoztam. A kvázi-klasszikus dinamikai eredmények mellett a magmozgás kvantumkezelése is egy kihívásokat tartogató és nagy érdeklődésre számot tartó kutatási terület, amely kibővítheti a rendszereim dinamikájáról kapott korábbi képet. A közeljövőben célom néhány redukált dimenziós kvantumdinamikai számítás megvalósítása, amely számos módszerfejlesztési kihívást is tartogat a számomra.

# Summary

My doctoral thesis is based on five international publications<sup>61,65–68</sup> and further seven<sup>69–75</sup> are related to my research. The results of the first publication<sup>61</sup> are discussed in Chapter 2, in which I present a benchmark study of the *ab initio* stationary-point characterization of the potential energy surface of the fluoride + ethyl-chloride reaction at different levels of theory. Besides the reactants I optimized the geometries of 6 minima, 5 transition states (TSs) and 4 product channels. I used the CCSD(T)-F12b/aug-cc-pVQZ level of theory to calculate the benchmark energies. I applied core correction (with cc-pCVTZ-F12 basis set) and zero-point energy (ZPE) corrections at the CCSD(T)-F12b/aug-cc-pVDZ level of theory. My benchmark structures are optimized at the CCSD(T)-F12b/aug-cc-pVTZ level of theory. The lowest relative energy is associated with the formation of FH···Cl<sup>-</sup> and ethylene, followed by the substitution and elimination products. The only endothermic product channel is the proton-abstraction. Similarly to the reaction between the fluoride and methyl-chloride, for the S<sub>N</sub>2 channel, I found both the front-side attack and the double-inversion (DI) transition states beside the Walden inversion. The double-inversion in this case also has a smaller barrier, than front-side attack. Two exothermic transition states belong to the elimination product channel. The relative energy of the proton-abstraction product channel is significantly higher than the others, so I did not expect significant abstraction reactivity in the trajectory simulations. This is the reason why I put less emphasis on mapping of the stationary points of this channel.

In the second publication,<sup>65</sup> which I discussed in Chapter 3, I wrote about the development of a global 21-dimensional analytical PES at a composite level of theory with the help of the ROBOSURFER program system. The error of the relative energies on the PES relative to the benchmark data is well below 1 kcal/mol at almost every stationary point, thus we can state that the PES is chemically accurate. Using this PES, I performed QCT simulations at 5 different collision energies and developed an analysis code to extract detailed dynamic information from the trajectories. Based on the simulations, the reactivity of the S<sub>N</sub>2 retention channels and the induced inversion were found to be too low, thus because of the statistical uncertainty I did not go into a detailed analysis of these channels. I have discussed in detail the Walden inversion, proton-abstraction,



$\text{FH}\cdot\cdot\text{Cl}^- + \text{ethylene}$  product channels and elimination mechanisms. The most reactive channels are the Walden inversion and the anti-E2. This reaction was also investigated by the Wester group using crossed beam experiments, from which the scattering angle and kinetic energy distributions showed excellent agreement with the simulation results. Experimentally, the two dominant product channels cannot be distinguished, since in both cases the detection of the same ionic product happens, and therefore my calculations played a key role in the interpretation of the experimental results. At higher collision energies, where the mechanisms become more direct, for the Walden inversion the direct rebound and for the anti-E2 the direct stripping become more dominant.

In Chapter 4, I detailed the results of the third publication,<sup>66</sup> which deals with the vibrational mode-specific dynamics of the fluoride + ethyl-chloride reaction. The trajectories are obtained by the separate excitation of the four selected normal modes of the reactant on the previously published PES<sup>65</sup> and I also reused the trajectories from the vibrational ground state reactants used in the previous work to extract the dynamical information. The QCT simulations with the excited reactants were also performed at the same five collision energies as the ground state ones. The four selected reactant vibrational normal modes are C–Cl bond stretching, a  $\text{CH}_2$  torsion, and the symmetric  $\text{CH}_2$  and  $\text{CH}_3$  bond stretching, in which the excitation was done with 1 quantum in each case. I investigated the effects of the mode-specific excitations on the opacity and excitation functions, and on the scattering and initial attack angle distributions and on the internal energy distributions. I made also figures about the rotational and vibrational distributions of HF formed during proton-abstraction and elimination. Significant mode-specific effects were only seen for the reactivity and internal energy distributions. The reactivity of the substitution increases mainly with the C–Cl bond stretching, while the proton-abstraction becomes more reactive due to the symmetric  $\text{CH}_2$  bond stretching. In case of the elimination mechanisms and the  $\text{FH}\cdot\cdot\text{Cl}^- + \text{ethylene}$  product channel the reactivity increases with the excitation of both symmetric C–H bond stretchings. Furthermore, the internal energy distributions of ethyl-fluoride and ethylene also show significant mode specificity.

The fourth publication<sup>67</sup> (Chapter 5) focuses on distinguishing  $\text{S}_{\text{N}}2$  mechanisms for the fluoride + methyl-chloride/iodide reactions. A vector projection method was introduced to separate the inversion and the retention pathways, and the attack angle distributions of the transition states were used to distinguish the front-side attack and double inversion, as shown in the two example reactions. The methods are detailed in Chapter 1. The detection of the induced inversion also uses the vector projection method. Based on the attack angle distributions of the TSs, a cut-off angle of 111 degree was proposed to separate the retention  $\text{S}_{\text{N}}2$  mechanisms. We also examined the integration time distributions to confirm the correctness of the mechanism separation used in

previous papers. From the comparison of the excitation functions of induced inversion and double inversion, we conclude that the probability of the second inversion of DI is  $\frac{1}{2}$  ( $\frac{2}{3}$ ) in case of the fluoride + methyl-chloride(iodide) after the reactant inversion occurs. The indirect double inversion and induced inversion show significant reactivity in only a narrow collision energy range, outside which their reactivity is inhibited, whereas the direct front-side attack has only a single threshold energy above which its reactivity increases.

In Chapter 6, I presented the results of the fifth publication,<sup>68</sup> in which I focus on the detailed analysis of the trajectories simulated on PES III which was published with the ROBOSURFER program system. The chemical system under investigation is the fluoride + methyl-bromide and the work is based on the analysis of the trajectories simulated at six different collision energies. Also in this reaction, the retention  $S_N2$  mechanisms play an important role, and their separation is also based on the vector projection method and TS attack angle distribution. The 111 degree TS angle limit was also found to be well applicable for this system. In the analysis, I made the figures of the reaction probabilities, the excitation functions that take into account the the ZPE-violation, and the integration time and TS attack angle distributions of the retention  $S_N2$  mechanisms. The distinguishment based on integration time cannot be applied in this case either because of the significant overlap of the distributions. The Walden inversion and proton-abstraction showed the highest reactivity, thus I only detail their scattering and initial attack angle distributions, the internal energy distributions of their polyatomic products, the rotational and vibrational distributions of the hydrogen-fluoride formed during the proton-abstraction and the mode-specific vibrational distributions of the methyl-fluoride and deprotonated methyl-bromide. The Walden inversion shifts to the direct rebound mechanism and proton-abstraction occurs mainly with the direct stripping mechanism, as the collision energy increases. The increase in collision energy decreases the excitations of C–F bond stretching mode of methyl-fluoride and increases the rotational and vibrational excitation of HF. In case of the proton-abstraction the ZPE-violation affects both products, while the products of the  $S_N2$  mechanisms and induced inversion are vibrationally excited enough.

In the course of my research, I have gained experience in the complete study of the dynamics of ion-molecule reactions, and in addition, I have been involved in some method developments. In addition to the quasi-classical dynamical results, the quantum treatment of nuclear motions is a challenging and a highly interesting research which could extend our previous understanding of the dynamics of my systems. In the near future, I aim to implement some reduced-dimensional quantum dynamical approaches, which task holds a number of method development challenges.

# Köszönetnyilvánítás

Köszönetet szeretnék nyilvánítani a témavezetőmnek, dr. Czakó Gábornak a munkám koordinálásáért és a segítőkész témavezetésért. További köszönet illeti a társszerzőimet, kiemelve Papp Paszkál és Győri Tibor PhD hallgatókat, akik a disszertációban tárgyalt publikációk létrejöttében közreműködtek. Csoportunkból külön köszönöm dr. Papp Dórának a kérdéseimre adott segítőkész válaszokat. Köszönöm az innsbrucki Wester-csoportnak az eredményeimhez való kísérleti hozzájárulását. Az egyetemi tanáraink közül ki szeretném emelni dr. Tasi Gyulát, aki megismertett a kvantumkémiaiával. Gimnáziumi tanáraink közül köszönetet szeretnék mondani dr. Szablics Bálintnének, Sáróné Jéga-Szabó Irénnek és Tóth Zsoltnak. Köszönöm a szüleimnek a stabil családi háttér biztosítását, amely elősegítette a szakmai eredményességemet.

A disszertáció alapját képező eredmények létrejöttében fontos szerepet játszottak a KIFÜ szuperszámítógépei (Szeged, Debrecen, Budapest<sup>2</sup>), amelyek számítási kapacitását 2016 és 2021 között vettem igénybe. Köszönet illeti az Elméleti Reakciódinamika Kutatócsoportot (Fizikai Kémiai és Anyagtudományi Tanszék, Szegedi Tudományegyetem) a számításaimhoz szükséges további számítógépes kapacitás és a Molpro elektronszerkezet-számító programcsomag biztosításáért.

# Irodalomjegyzék

1. Kuppermann, A. & Schatz, G. C. Quantum mechanical reactive scattering: An accurate three-dimensional calculation. *The Journal of Chemical Physics* 62. köt., 2502–2504. old. <https://doi.org/10.1063/1.430733> (1975. márc.).
2. Schatz, G. C., Bowman, J. M. & Kuppermann, A. Exact quantum, quasiclassical, and semiclassical reaction probabilities for the collinear  $F + H_2 \rightarrow FH + H$  reaction. *The Journal of Chemical Physics* 63. köt., 674–684. old. <https://doi.org/10.1063/1.431390> (1975. júl.).
3. Persky, A. Quasiclassical trajectory studies of the chlorine-hydrogen system. I.  $Cl + H_2 \rightarrow HCl + H$ . *The Journal of Chemical Physics* 66. köt., 2932–2942. old. <https://doi.org/10.1063/1.434362> (1977. ápr.).
4. Skouteris, D., Castillo, J. & Manolopoulos, D. ABC: a quantum reactive scattering program. *Computer Physics Communications* 133. köt., 128–135. old. [https://doi.org/10.1016/s0010-4655\(00\)00167-3](https://doi.org/10.1016/s0010-4655(00)00167-3) (2000. dec.).
5. Polanyi, J. C. Some concepts in reaction dynamics. *Science* 236. köt., 680–690. old. <https://doi.org/10.1126/science.236.4802.680> (1987. máj.).
6. Schatz, G. C., Colton, M. C. & Grant, J. L. A quasiclassical trajectory study of the state-to-state dynamics of atomic hydrogen + water  $\rightarrow$  hydroxyl + molecular hydrogen. *The Journal of Physical Chemistry* 88. köt., 2971–2977. old. <https://doi.org/10.1021/j150658a011> (1984. júl.).
7. Sinha, A., Hsiao, M. C. & Crim, F. F. Bond-selected bimolecular chemistry:  $H+HOD(4\nu_{OH})\rightarrow OD+H_2$ . *The Journal of Chemical Physics* 92. köt., 6333–6335. old. <https://doi.org/10.1063/1.458312> (1990. máj.).
8. Bronikowski, M. J., Simpson, W. R., Girard, B. & Zare, R. N. Bond-specific chemistry: OD:OH product ratios for the reactions  $H+HOD(100)$  and  $H+HOD(001)$ . *The Journal of Chemical Physics* 95. köt., 8647–8648. old. <https://doi.org/10.1063/1.461243> (1991. dec.).

9. Metz, R. B., Thoemke, J. D., Pfeiffer, J. M. & Crim, F. F. Selectively breaking either bond in the bimolecular reaction of HOD with hydrogen atoms. *The Journal of Chemical Physics* 99. köt., 1744–1751. old. <https://doi.org/10.1063/1.465291> (1993. aug.).
10. Zhang, D. H. & Light, J. C. Mode specificity in the H+HOD reaction full-dimensional quantum study. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions* 93. köt., 691–697. old. <https://doi.org/10.1039/a605888d> (1997).
11. Lin, J. J., Zhou, J., Shiu, W. & Liu, K. State-specific correlation of coincident product pairs in the F + CD<sub>4</sub> reaction. *Science* 300. köt., 966–969. old. <https://doi.org/10.1126/science.1083672> (2003. máj.).
12. Walden, P. Ueber die gegenseitige Umwandlung optischer Antipoden. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft* 29. köt., 133–138. old. <https://doi.org/10.1002/cber.18960290127> (1896. jan.).
13. Hughes, E. D. & Ingold, C. K. 55. Mechanism of substitution at a saturated carbon atom. Part IV. A discussion of constitutional and solvent effects on the mechanism, kinetics, velocity, and orientation of substitution. *Journal of the Chemical Society (Resumed)*, 244. old. <https://doi.org/10.1039/jr9350000244> (1935).
14. Cowdrey, W. A., Hughes, E. D., Ingold, C. K., Masterman, S. & Scott, A. D. 257. Reaction kinetics and the Walden inversion. Part VI. Relation of steric orientation to mechanism in substitutions involving halogen atoms and simple or substituted hydroxyl groups. *Journal of the Chemical Society (Resumed)*, 1252. old. <https://doi.org/10.1039/jr9370001252> (1937).
15. Ingold, C. K. *Structure and mechanism in organic chemistry* (G. Bell és Sons, 1953).
16. Bohme, D. K. & Young, L. B. Kinetic studies of the reactions of oxide, hydroxide, alkoxide, phenyl, and benzylic anions with methyl chloride in the gas phase at 22.5°. *Journal of the American Chemical Society* 92. köt., 7354–7358. old. <https://doi.org/10.1021/ja00728a019> (1970. dec.).
17. Havlas, Z., Merkel, A., Kalcher, J., Janoschek, R. & Zahradnik, R. *Ab initio* quantum chemical study of the S<sub>N</sub>2 reaction, CH<sub>3</sub>F+H<sup>-</sup> → CH<sub>4</sub>+F<sup>-</sup>, in the gas phase. *Chemical Physics* 127. köt., 53–63. old. [https://doi.org/10.1016/0301-0104\(88\)87106-4](https://doi.org/10.1016/0301-0104(88)87106-4) (1988. nov.).
18. Merkel, A., Havlas, Z. & Zahradnik, R. Evaluation of the rate constant for the S<sub>N</sub>2 reaction fluoromethane + hydride → methane + fluoride in the gas phase. *Journal of the American Chemical Society* 110. köt., 8355–8359. old. <https://doi.org/10.1021/ja00233a012> (1988. dec.).

19. Mann, D. J. & Hase, W. L. Trajectory studies of  $S_N2$  nucleophilic substitution. 6. Translational activation of the  $Cl^- + CH_3Cl$  reaction. *The Journal of Physical Chemistry A* 102. köt., 6208–6214. old. <https://doi.org/10.1021/jp9813591> (1998. júl.).
20. Li, G. & Hase, W. L. *Ab initio* direct dynamics trajectory study of the  $Cl^- + CH_3Cl$   $S_N2$  reaction at high reagent translational energy. *Journal of the American Chemical Society* 121. köt., 7124–7129. old. <https://doi.org/10.1021/ja990607j> (1999. júl.).
21. Manikandan, P., Zhang, J. & Hase, W. L. Chemical dynamics simulations of  $X^- + CH_3Y \rightarrow XCH_3 + Y^-$  gas-phase  $S_N2$  nucleophilic substitution reactions. Nonstatistical dynamics and nontraditional reaction mechanisms. *The Journal of Physical Chemistry A* 116. köt., 3061–3080. old. <https://doi.org/10.1021/jp211387c> (2012. febr.).
22. Szabó, I., Császár, A. G. & Czakó, G. Dynamics of the  $F^- + CH_3Cl \rightarrow Cl^- + CH_3F$   $S_N2$  reaction on a chemically accurate potential energy surface. *Chemical Science* 4. köt., 4362. old. <https://doi.org/10.1039/c3sc52157e> (2013. dec.).
23. Szabó, I. & Czakó, G. Revealing a double-inversion mechanism for the  $F^- + CH_3Cl$   $S_N2$  reaction. *Nature Communications* 6. köt. <https://doi.org/10.1038/ncomms6972> (2015. jan.).
24. Szabó, I. & Czakó, G. Double-inversion mechanisms of the  $X^- + CH_3Y$  [ $X, Y = F, Cl, Br, I$ ]  $S_N2$  reactions. *The Journal of Physical Chemistry A* 119. köt., 3134–3140. old. <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.5b00988> (2015. márc.).
25. Xie, J. & Hase, W. L. Rethinking the  $S_N2$  reaction. *Science* 352. köt., 32–33. old. <https://doi.org/10.1126/science.aaf5172> (2016. márc.).
26. Mikosch, J., Trippel, S., Eichhorn, C., Otto, R., Lourderaj, U., Zhang, J. X., Hase, W. L., Weidemüller, M. & Wester, R. Imaging nucleophilic substitution dynamics. *Science* 319. köt., 183–186. old. <https://doi.org/10.1126/science.1150238> (2008. jan.).
27. Zhang, J., Mikosch, J., Trippel, S., Otto, R., Weidemüller, M., Wester, R. & Hase, W. L.  $F^- + CH_3I \rightarrow FCH_3 + I^-$  reaction dynamics. Nontraditional atomistic mechanisms and formation of a hydrogen-bonded complex. *The Journal of Physical Chemistry Letters* 1. köt., 2747–2752. old. <https://doi.org/10.1021/jz1010658> (2010. szept.).
28. Zhang, J., Lourderaj, U., Sun, R., Mikosch, J., Wester, R. & Hase, W. L. Simulation studies of the  $Cl^- + CH_3I$   $S_N2$  nucleophilic substitution reaction: comparison with ion imaging experiments. *The Journal of Chemical Physics* 138. köt. 114309. <https://doi.org/10.1063/1.4795495> (2013. márc.).
29. Xie, J., Sun, R., Siebert, M. R., Otto, R., Wester, R. & Hase, W. L. Direct dynamics simulations of the product channels and atomistic mechanisms for the  $OH^- + CH_3I$  reaction. Comparison with experiment. *The Journal of Physical Chemistry A* 117. köt., 7162–7178. old. <https://doi.org/10.1021/jp4008027> (2013. ápr.).

30. Xie, J., Otto, R., Wester, R. & Hase, W. L. Chemical dynamics simulations of the monohydrated  $\text{OH}^- (\text{H}_2\text{O}) + \text{CH}_3\text{I}$  reaction. Atomic-level mechanisms and comparison with experiment. *The Journal of Chemical Physics* 142. köt. 244308. <https://doi.org/10.1063/1.4922451> (2015. jún.).
31. Szabó, I., Telekes, H. & Czakó, G. Accurate *ab initio* potential energy surface, thermochemistry, and dynamics of the  $\text{F}^- + \text{CH}_3\text{F}$   $\text{S}_{\text{N}}2$  and proton-abstraction reactions. *The Journal of Chemical Physics* 142. köt. 244301. <https://doi.org/10.1063/1.4922616> (2015. jún.).
32. Szabó, I. & Czakó, G. Rotational mode specificity in the  $\text{F}^- + \text{CH}_3\text{Y}$  [ $\text{Y} = \text{F}$  and  $\text{Cl}$ ]  $\text{S}_{\text{N}}2$  reactions. *The Journal of Physical Chemistry A* 119. köt., 12231–12237. old. <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.5b06212> (2015. aug.).
33. Szabó, I. & Czakó, G. Mode-specific multi-channel dynamics of the  $\text{F}^- + \text{CHD}_2\text{Cl}$  reaction on a global *ab initio* potential energy surface. *The Journal of Chemical Physics* 145. köt. 134303. <https://doi.org/10.1063/1.4963664> (2016. okt.).
34. Szabó, I., Olasz, B. & Czakó, G. Deciphering front-side complex formation in  $\text{S}_{\text{N}}2$  reactions via dynamics mapping. *The Journal of Physical Chemistry Letters* 8. köt., 2917–2923. old. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.7b01253> (2017. jún.).
35. Olasz, B., Szabó, I. & Czakó, G. High-level *ab initio* potential energy surface and dynamics of the  $\text{F}^- + \text{CH}_3\text{I}$   $\text{S}_{\text{N}}2$  and proton-transfer reactions. *Chemical Science* 8. köt., 3164–3170. old. <https://doi.org/10.1039/c7sc00033b> (2017. ápr.).
36. Szabó, I. & Czakó, G. Benchmark *ab Initio* characterization of the complex potential energy surface of the  $\text{Cl}^- + \text{CH}_3\text{I}$  reaction. *The Journal of Physical Chemistry A* 121. köt., 5748–5757. old. <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.7b05503> (2017. júl.).
37. Szabó, I. & Czakó, G. Dynamics and novel mechanisms of  $\text{S}_{\text{N}}2$  reactions on *ab initio* analytical potential energy surfaces. *The Journal of Physical Chemistry A* 121. köt., 9005–9019. old. <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.7b08140> (2017. okt.).
38. Gyóri, T., Olasz, B., Paragi, G. & Czakó, G. Effects of the level of electronic structure theory on the dynamics of the  $\text{F}^- + \text{CH}_3\text{I}$  reaction. *The Journal of Physical Chemistry A* 122. köt., 3353–3364. old. <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.8b00770> (2018. márc.).
39. Olasz, B. & Czakó, G. Mode-specific quasiclassical dynamics of the  $\text{F}^- + \text{CH}_3\text{I}$   $\text{S}_{\text{N}}2$  and proton-transfer reactions. *The Journal of Physical Chemistry A* 122. köt., 8143–8151. old. <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.8b08286> (2018. szept.).

40. Olasz, B. & Czakó, G. High-level-optimized stationary points for the  $F^-(H_2O) + CH_3I$  system: proposing a new water-induced double-inversion pathway. *The Journal of Physical Chemistry A* 123. köt., 454–462. old. <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.8b10630> (2018. dec.).
41. Olasz, B. & Czakó, G. Uncovering the role of the stationary points in the dynamics of the  $F^- + CH_3I$  reaction. *Physical Chemistry Chemical Physics* 21. köt., 1578–1586. old. <https://doi.org/10.1039/c8cp06207b> (2019. jan.).
42. Hajdu, B. & Czakó, G. Benchmark *ab initio* characterization of the complex potential energy surfaces of the  $X^- + NH_2Y$  [ $X, Y = F, Cl, Br, I$ ] reactions. *The Journal of Physical Chemistry A* 122. köt., 1886–1895. old. <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.7b11927> (2018. febr.).
43. Papp, D. & Czakó, G. Facilitated inversion complicates the stereodynamics of an  $S_N2$  reaction at nitrogen center. *Chemical Science* 12. köt., 5410–5418. old. <https://doi.org/10.1039/d1sc00490e> (2021. ápr.).
44. Dékány, A. Á., Kovács, G. Z. & Czakó, G. High-level systematic *ab initio* comparison of carbon- and silicon-centered  $S_N2$  reactions. *The Journal of Physical Chemistry A* 125. köt., 9645–9657. old. <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.1c07574> (2021. okt.).
45. Tasi, D. A., Fábián, Z. & Czakó, G. Benchmark *ab initio* characterization of the inversion and retention pathways of the  $OH^- + CH_3Y$  [ $Y = F, Cl, Br, I$ ]  $S_N2$  reactions. *The Journal of Physical Chemistry A* 122. köt., 5773–5780. old. <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.8b04218> (2018. jún.).
46. Tasi, D. A., Fábián, Z. & Czakó, G. Rethinking the  $X^- + CH_3Y$  [ $X = OH, SH, CN, NH_2, PH_2; Y = F, Cl, Br, I$ ]  $S_N2$  reactions. *Physical Chemistry Chemical Physics* 21. köt., 7924–7931. old. <https://doi.org/10.1039/c8cp07850e> (2019. ápr.).
47. Tasi, D. A., Gyóri, T. & Czakó, G. On the development of a gold-standard potential energy surface for the  $OH^- + CH_3I$  reaction. *Physical Chemistry Chemical Physics* 22. köt., 3775–3778. old. <https://doi.org/10.1039/c9cp07007a> (2020. febr.).
48. Tasi, D. A., Tokaji, C. & Czakó, G. A benchmark *ab initio* study of the complex potential energy surfaces of the  $OH^- + CH_3CH_2Y$  [ $Y = F, Cl, Br, I$ ] reactions. *Physical Chemistry Chemical Physics* 23. köt., 13526–13534. old. <https://doi.org/10.1039/d1cp01303c> (2021. jún.).
49. Tasi, D. A. & Czakó, G. Uncovering an oxide ion substitution for the  $OH^- + CH_3F$  reaction. *Chemical Science* 12. köt., 14369–14375. old. <https://doi.org/10.1039/d1sc03834f> (2021. nov.).



50. Kerekes, Z., Tasi, D. A. & Czakó, G. S<sub>N</sub>2 reactions with an ambident nucleophile: a benchmark *ab initio* study of the CN<sup>-</sup> + CH<sub>3</sub>Y [Y = F, Cl, Br, and I] systems. *The Journal of Physical Chemistry A* 126. köt., 889–900. old. <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.1c10448> (2022. febr.).
51. Tasi, D. A. & Czakó, G. Unconventional S<sub>N</sub>2 retention pathways induced by complex formation: high-level dynamics investigation of the NH<sub>2</sub><sup>-</sup> + CH<sub>3</sub>I polyatomic reaction. *The Journal of Chemical Physics* 156. köt. 184306. <https://doi.org/10.1063/5.0091789> (2022. máj.).
52. Tasi, D. A., Michaelsen, T., Wester, R. & Czakó, G. Quasi-classical trajectory study of the OH<sup>-</sup> + CH<sub>3</sub>I reaction: theory meets experiment. *Physical Chemistry Chemical Physics* 25. köt., 4005–4014. old. <https://doi.org/10.1039/d2cp05553h> (2023. febr.).
53. Stei, M., Carrascosa, E., Kainz, M. A., Kelkar, A. H., Meyer, J., Szabó, I., Czakó, G. & Wester, R. Influence of the leaving group on the dynamics of a gas-phase S<sub>N</sub>2 reaction. *Nature Chemistry* 8. köt., 151–156. old. <https://doi.org/10.1038/nchem.2400> (2015. nov.).
54. Wang, Y., Song, H., Szabó, I., Czakó, G., Guo, H. & Yang, M. Mode-specific S<sub>N</sub>2 reaction dynamics. *The Journal of Physical Chemistry Letters* 7. köt., 3322–3327. old. <https://doi.org/10.1021/acs.jpclett.6b01457> (2016. aug.).
55. Stei, M., Carrascosa, E., Dörfler, A., Meyer, J., Olasz, B., Czakó, G., Li, A., Guo, H. & Wester, R. Stretching vibration is a spectator in nucleophilic substitution. *Science Advances* 4. köt. <https://doi.org/10.1126/sciadv.aas9544> (2018. júl.).
56. Ingold, C. K. & Shaw, F. R. CCCLXXXVIII.—The nature of the alternating effect in carbon chains. Part XXII. An attempt further to define the probable mechanism of orientation in aromatic substitution. *J. Chem. Soc.* 0. köt., 2918–2926. old. <https://doi.org/10.1039/jr9270002918> (1927).
57. Hughes, E. D. & Ingold, C. K. The mechanism and kinetics of elimination reactions. *Transactions of the Faraday Society* 37. köt., 657. old. <https://doi.org/10.1039/TF9413700657> (1941).
58. Carrascosa, E., Meyer, J., Zhang, J., Stei, M., Michaelsen, T., Hase, W. L., Yang, L. & Wester, R. Imaging dynamic fingerprints of competing E2 and S<sub>N</sub>2 reactions. *Nature Communications* 8. köt. <https://doi.org/10.1038/s41467-017-00065-x> (2017. jún.).
59. Carrascosa, E., Meyer, J., Michaelsen, T., Stei, M. & Wester, R. Conservation of direct dynamics in sterically hindered S<sub>N</sub>2/E2 reactions. *Chemical Science* 9. köt., 693–701. old. <https://doi.org/10.1039/c7sc04415a> (2018. jan.).

60. Meyer, J., Carrascosa, E., Michaelsen, T., Bastian, B., Li, A., Guo, H. & Wester, R. Unexpected indirect dynamics in base-induced elimination. *Journal of the American Chemical Society* 141. köt., 20300–20308. old. <https://doi.org/10.1021/jacs.9b10575> (2019. nov.).
61. Tajti, V. & Czakó, G. Benchmark *ab initio* characterization of the complex potential energy surface of the  $F^- + CH_3CH_2Cl$  reaction. *The Journal of Physical Chemistry A* 121. köt., 2847–2854. old. <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.7b01572> (2017. ápr.).
62. Yang, L., Zhang, J., Xie, J., Ma, X., Zhang, L., Zhao, C. & Hase, W. L. Competing E2 and  $S_N2$  mechanisms for the  $F^- + CH_3CH_2I$  reaction. *The Journal of Physical Chemistry A* 121. köt., 1078–1085. old. <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.6b09546> (2017. jan.).
63. Bento, A. P., Solà, M. & Bickelhaupt, F. M. E2 and  $S_N2$  reactions of  $X^- + CH_3CH_2X$  ( $X = F, Cl$ ); an *ab initio* and DFT benchmark study. *Journal of Chemical Theory and Computation* 4. köt., 929–940. old. <https://doi.org/10.1021/ct700318e> (2008. máj.).
64. Győri, T. & Czakó, G. Automating the development of high-dimensional reactive potential energy surfaces with the ROBOSURFER program system. *Journal of Chemical Theory and Computation* 16. köt., 51–66. old. <https://doi.org/10.1021/acs.jctc.9b01006> (2019. dec.).
65. Meyer, J., Tajti, V., Carrascosa, E., Győri, T., Stei, M., Michaelsen, T., Bastian, B., Czakó, G. & Wester, R. Atomistic dynamics of elimination and nucleophilic substitution disentangled for the  $F^- + CH_3CH_2Cl$  reaction. *Nature Chemistry* 13. köt., 977–981. old. <https://doi.org/10.1038/s41557-021-00753-8> (2021. aug.).
66. Tajti, V. & Czakó, G. Vibrational mode-specific dynamics of the  $F^- + CH_3CH_2Cl$  multi-channel reaction. *Physical Chemistry Chemical Physics* 24. köt., 8166–8181. old. <https://doi.org/10.1039/d2cp00685e> (2022. ápr.).
67. Papp, P., Tajti, V. & Czakó, G. Numerical separation of the front-side attack and double-inversion retention pathways of  $S_N2$  reactions. *Chemical Physics Letters* 755. köt. 137780. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2020.137780> (2020. szept.).
68. Tajti, V., Győri, T. & Czakó, G. Detailed quasiclassical dynamics of the  $F^- + CH_3Br$  reaction on an *ab initio* analytical potential energy surface. *The Journal of Chemical Physics* 155. köt. 124301. <https://doi.org/10.1063/5.0065209> (2021. szept.).

69. Czakó, G., Győri, T., Olasz, B., Papp, D., Szabó, I., Tajti, V. & Tasi, D. A. Benchmark *ab initio* and dynamical characterization of the stationary points of reactive atom + alkane and  $S_N2$  potential energy surfaces. *Physical Chemistry Chemical Physics* 22. köt., 4298–4312. old. <https://doi.org/10.1039/c9cp04944d> (2020. febr.).
70. Papp, D., Tajti, V., Győri, T. & Czakó, G. Theory finally agrees with experiment for the dynamics of the  $Cl + C_2H_6$  reaction. *The Journal of Physical Chemistry Letters* 11. köt., 4762–4767. old. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.0c01263> (2020. máj.).
71. Czakó, G., Győri, T., Papp, D., Tajti, V. & Tasi, D. A. First-principles reaction dynamics beyond six-atom systems. *The Journal of Physical Chemistry A* 125. köt., 2385–2393. old. <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.0c11531> (2021. febr.).
72. Gruber, B., Tajti, V. & Czakó, G. Full-dimensional automated potential energy surface development and dynamics for the  $OH + C_2H_6$  reaction. *The Journal of Chemical Physics* 157. köt. 074307. <https://doi.org/10.1063/5.0104889> (2022. aug.).
73. Papp, D., Tajti, V., Avila, G., Mátyus, E. & Czakó, G.  $CH_4 \cdot F^-$  revisited: full-dimensional *ab initio* potential energy surface and variational vibrational states. *Molecular Physics*. <https://doi.org/10.1080/00268976.2022.2113565> (2022. aug.).
74. Yin, C., Tajti, V. & Czakó, G. Full-dimensional potential energy surface development and dynamics for the  $HBr + C_2H_5 \rightarrow Br(^2P_{3/2}) + C_2H_6$  reaction. *Physical Chemistry Chemical Physics* 24. köt., 24784–24792. old. <https://doi.org/10.1039/d2cp03580d> (2022. okt.).
75. Nacsa, A. B., Tajti, V. & Czakó, G. Dynamics of the  $Cl^- + CH_3I$  reaction on a high-level *ab initio* analytical potential energy surface. *The Journal of Chemical Physics* 158. köt. 194306. <https://doi.org/10.1063/5.0151259> (2023. máj.).
76. Xie, Z. & Bowman, J. M. Permutationally invariant polynomial basis for molecular energy surface fitting via monomial symmetrization. *Journal of Chemical Theory and Computation* 6. köt., 26–34. old. <https://doi.org/10.1021/ct9004917> (2009. nov.).
77. Werner, H.-J., Knowles, P. J., Knizia, G., Manby, F. R. & Schütz, M. *MOLPRO, version 2015.1, a package of ab initio programs* see <https://www.molpro.net>. Stuttgart, Germany.
78. Møller, C. & Plesset, M. S. Note on an approximation treatment for many-electron systems. *Physical Review* 46. köt., 618–622. old. <https://doi.org/10.1103/physrev.46.618> (1934. okt.).
79. Čížek, J. On the correlation problem in atomic and molecular systems. Calculation of wavefunction components in Ursell-type expansion using quantum-field theoretical methods. *The Journal of Chemical Physics* 45. köt., 4256–4266. old. <https://doi.org/10.1063/1.1727484> (1966. dec.).

80. Čížek, J. & Paldus, J. Coupled cluster approach. *Physica Scripta* 21. köt., 251–254. old. <https://doi.org/10.1088/0031-8949/21/3-4/006> (1980. jan.).
81. Deegan, M. J. & Knowles, P. J. Perturbative corrections to account for triple excitations in closed and open shell coupled cluster theories. *Chemical Physics Letters* 227. köt., 321–326. old. [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(94\)00815-9](https://doi.org/10.1016/0009-2614(94)00815-9) (1994. szept.).
82. Werner, H.-J., Adler, T. B. & Manby, F. R. General orbital invariant MP2-F12 theory. *The Journal of Chemical Physics* 126. köt. 164102. <https://doi.org/10.1063/1.2712434> (2007. ápr.).
83. Adler, T. B., Knizia, G. & Werner, H.-J. A simple and efficient CCSD(T)-F12 approximation. *The Journal of Chemical Physics* 127. köt. 221106. <https://doi.org/10.1063/1.2817618> (2007. dec.).
84. Knizia, G., Adler, T. B. & Werner, H.-J. Simplified CCSD(T)-F12 methods: theory and benchmarks. *The Journal of Chemical Physics* 130. köt. 054104. <https://doi.org/10.1063/1.3054300> (2009. febr.).
85. Werner, H.-J., Knizia, G. & Manby, F. R. Explicitly correlated coupled cluster methods with pair-specific geminals. *Molecular Physics* 109. köt., 407–417. old. <https://doi.org/10.1080/00268976.2010.526641> (2011. febr.).
86. Czakó, G. Gaussian binning of the vibrational distributions for the  $\text{Cl} + \text{CH}_4(v_{4/2} = 0, 1) \rightarrow \text{H} + \text{CH}_3\text{Cl}(n_1n_2n_3n_4n_5n_6)$  reactions. *The Journal of Physical Chemistry A* 116. köt., 7467–7473. old. <https://doi.org/10.1021/jp3044797> (2012. júl.).
87. Xie, J., Otto, R., Mikosch, J., Zhang, J., Wester, R. & Hase, W. L. Identification of atomic-level mechanisms for gas-phase  $\text{X}^- + \text{CH}_3\text{Y}$   $\text{S}_{\text{N}}2$  reactions by combined experiments and simulations. *Accounts of Chemical Research* 47. köt., 2960–2969. old. <https://doi.org/10.1021/ar5001764> (2014. aug.).
88. Wu, X.-P., Sun, X.-M., Wei, X.-G., Ren, Y., Wong, N.-B. & Li, W.-K. Exploring the reactivity trends in the E2 and  $\text{S}_{\text{N}}2$  reactions of  $\text{X}^- + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$  ( $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{HO}, \text{HS}, \text{HSe}, \text{NH}_2, \text{PH}_2, \text{AsH}_2, \text{CH}_3, \text{SiH}_3, \text{and GeH}_3$ ). *Journal of Chemical Theory and Computation* 5. köt., 1597–1606. old. <https://doi.org/10.1021/ct900041y> (2009. ápr.).
89. Shimanouchi, T. *Tables of molecular vibrational frequencies: consolidated, vol. 1* (National Bureau of Standards, 1972).
90. Czakó, G. & Bowman, J. M. Dynamics of the reaction of methane with chlorine atom on an accurate potential energy surface. *Science* 334. köt., 343–346. old. <https://doi.org/10.1126/science.1208514> (2011. okt.).