

SZEGEDI TUDOMÁNYEGYETEM



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

MTA-SZTE Lendület

Elméleti Reakciódinamika Kutatócsoport

DOKTORI ÉRTEKEZÉS

Szilícium központi atomú ion–molekula rendszerek kvázi-klasszikus dinamikája

Készítette:

Dékány Attila Ádám

Témavezető:

Dr. Czakó Gábor

Szeged, 2025

Tartalomjegyzék

1	Publikációk.....	1
2	Bevezetés.....	2
3	Elmélet	4
3.1	Potenciálisenergia-felületek.....	4
3.2	Potenciálisenergia-felületek fejlesztése	6
3.3	Kvázi-klasszikus dinamikai szimulációk.....	7
4	Eredmények.....	12
4.1	Szén- és szilícium központi atomú reakciók összehasonlítása	12
4.2	Szililklorid és fluoridion potenciálisenergia-felületének fejlesztése	20
4.3	A szililklorid és fluoridion rendszer dinamikája.....	35
4.4	A szililjodid és fluoridion rendszer dinamikája	44
4.5	Dinamikai szimulációk megbízhatósága	55
5	Összefoglalás.....	60
6	Summary	64
7	Köszönetnyilvánítás	68
8	Függelék	69
9	Irodalomjegyzék.....	73

1 Publikációk

A doktori értekezés alapját adó publikációk:

- Attila Á. Dékány; Gyula Z. Kovács; Gábor Czakó; High-level systematic *ab initio* comparison of carbon- and silicon-centered S_N2 reactions. *J. Phys. Chem. A* 2021, **125**, 9645–9657. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.1c07574>
- Attila Á. Dékány; Gábor Czakó; Exploring the versatile reactivity of the F[−] + SiH₃Cl system on a full-dimensional coupled-cluster potential energy surface. *J. Chem. Phys.* 2023, **158**, 224303. DOI: <https://doi.org/10.1063/5.0153083>
- Attila Á. Dékány; Gábor Czakó; Detailed quasiclassical dynamics of the F[−] + SiH₃Cl multi-channel reaction. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2024, **26**, 10008–10020. DOI: <https://doi.org/10.1039/D4CP00048J>
- Balázs J. Molnár; Attila Á. Dékány; Gábor Czakó; Automated potential energy surface development and quasi-classical dynamics for the F[−] + SiH₃I system. *J. Chem. Phys.* 2024, **161**, 194306. DOI: <https://doi.org/10.1063/5.0238366>

Kapcsolódó publikáció:

- Attila Á. Dékány; Gábor Czakó; Benchmark *ab initio* proton affinity and gas-phase basicity of α-alanine based on coupled-cluster theory and statistical mechanics. *J. Comput. Chem.* 2022, **43**, 19. DOI: <https://doi.org/10.1002/jcc.26767>

Nem kapcsolódó publikáció:

- Attila Dékány; Enikő Lázár; Bálint Szabó; Viktor Havasi; Gyula Halasi; András Sági; Ákos Kukovecz; Zoltán Kónya; Kornél Szőri; Gábor London; Exploring Pd/Al₂O₃ catalysed redox isomerisation of allyl alcohol as a platform to create structural diversity. *Catal. Lett.* 2017, **147**, 1834–1843. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10562-017-2087-4>

2 Bevezetés

Az elméleti kémia egyik legfőbb célja a kémiai reakciók mechanizmusainak és dinamikájának részletes megértése. A kvantummechanika, klasszikus mechanika és a számítástechnika eszköztárainak együttes alkalmazásával végzett szimulációk lehetőséget nyújtanak a reakcióutak feltérképezésére, a stacionáriuspontok azonosítására, valamint a reakciók dinamikájának atomi szintű nyomon követésére. Ezek a módszerek a reakciókinetikai és termodinamikai tulajdonságok előrejelzését is lehetővé teszik, továbbá a kísérleti adatok alapján levont következtetéseket is kiegészítik. A kisméretű gázfázisú rendszerek reakciódinamikai szimulálására két fő módszer létezik. Az egyik, kevesebb előkészületet igénylő megközelítés a direkt dinamika, amely során a szimuláció minden időlépésében elektronszerkezet számító program közreműködésével nyerik az atomokat érő erőhatásokat. A direkt dinamika hátránya, hogy az elektronszerkezet számítás rendkívül időigényes lehet, így korlátozott számú trajektória nyerhető, rendszerint alacsony elméleti szinten. Ezzel szemben a globális analitikus potenciálisenergia-felület (*potential energy surface*, PES) felhasználására épülő megközelítésben ugyanezeket az erőhatásokat több nagyságrenddel gyorsabban nyerhetjük, így nagyszámú trajektória futtatható, amely által akár kis valószínűségű termékutak energetikai jellemzőinek és a fragmensek szórási irányainak eloszlásait is vizsgálhatjuk. Összevetve a direkt dinamikával, az analitikus PES módszer nehézsége az előkészületekben rejlik, mivel a PES előállítása gyakran hosszadalmas, összetett feladat. Ugyanakkor az analitikus PES jóval magasabb elméleti minőséget képviselhet, hiszen az energiafelület illesztési készletét akár csatolt klaszter módszerrel is nyerhetjük, lehetővé téve a kémiai pontosságú eredményeket. A gázfázisú reakciók közül az $X^- + CH_3Y$ rendszerek kiemelkedően érdekesek, mivel a szintetikus kémia számára modellként szolgálnak, és keresztezett molekulanyaláb módszerrel bizonyos szimulációs eredmények, például hatáskeresztmetszetek, szórási szög- és energetikai eloszlások, kísérletileg is reprodukálhatók.^[1–43] Legjellemzőbb átalakulásuk a bimolekuláris nukleofil szubsztitúció (S_N2), amely inverziós és retenciós termékutakra bontható, dinamikai szimulációk segítségével pedig a különféle mechanizmusok részleteibe is betekinthetünk. Walden inverzió során egy olyan $[X-CH_3-Y]^-$ pentakovalens átmeneti állapot jön létre, amelyben az $X-C-Y$ atomok egy vonalba esnek és a szerkezet bomlásakor a CH_3X hidrogénatomjainak konfigurációja megfordul az eredeti CH_3Y molekulához képest. A retenciós szubsztitúció legegyszerűbb, előlről támadásos mechanizmusát szintén pentakovalens átmeneti állapot jellemzi, azonban az $X-C-Y$ kötés közel derékszöget zár be, így az Y^- kilépése nem jár a CH_3 csoport átfordulásával. Ezen reakciókat részletesebben vizsgálva megkülönböztethetünk energetikailag direkt és indirekt, továbbá egyszerűbb és többlépéses mechanizmusokat is.^[25,26,30] A direkttek közé tartozik például a lehasításos (*stripping*) mechanizmus, amelyben a támadó X^- ion eredeti mozgási irányának megfelelően halad tovább a CH_3X szubsztitúciós termék. Az indirekt reakciókat jelentős

energiaátadás jellemzi, amelyben a reaktánsok translációs energiája a termékek belső mozgásformáit gerjeszti. Ez az energiaátadás többlépéses átalakulásokban vagy egyszerűbb mechanizmusok estében hosszú életű komplexek kialakulásával valósul meg. A korábban említett egy lépéses Walden inverzióknak és előlről támadásos retencióknak direkt és indirekt változata is létezik. Az összetettebb indirekt szubsztitúciók közé tartoznak a hidrogén-, illetve halogénkötéses komplexek kialakulásával kísért útvonalak.^[27,32] Külön említést érdemel a dupla inverziós mechanizmus, amelyben a C–H–X hidrogénkötéses szerkezet CH₃ csoportjának konfigurációja invertálódik, amelyet Walden átmeneti állapot kialakulása követ, majd annak bomlása kétszeresen invertált, azaz retenciós S_N2 termék kialakulásához vezet.^[28,29,31,36] A dupla inverzió jelentősége, hogy széncentrumú rendszerek esetében nagyon gyakran az előlről támadásos retenciós csatornánál számottevően alacsonyabb energiagátú lehetőséget biztosít retenciós termékek képződésére. Az X[−] + CH₃Y rendszerek jellemző reakciói közé tartozik még a protonabsztrakció is (HX képződés).^[41,42] Néhány széncentrumú rendszer esetében még egzotikusabb mellékreakciókat is vizsgáltak, például az FHCl[−] képződést a fluoridion és etilklorid reakcióban.^[39] Az X[−] + CH₃Y típusú reakciók alapján szerzett tanulságokat hasznosíthatjuk eltérő központi atomot, például nitrogént, foszfort, illetve szilíciumot tartalmazó rendszerek vizsgálatában.^[44–66] Az S_N2 és a protonabsztrakció szintén a legmeghatározóbb reakciók ezekben a rendszerekben is. Az azonos periódusú központi atommal rendelkező rendszerek bizonyos szempontból nagyobb hasonlóságot mutatnak, mint az azonos főcsoportba tartozók. Például a CH és NH kötések egyaránt erősek, miközben az SiH és PH könnyen felszakíthatók, így utóbbi rendszerekben jóval kedvezőbbé válik a protonabsztrakció, továbbá több olyan mellékreakció is lejátszódhat, amely szén- és nitrogén központi atommal nehezen elérhető, például a hidridion szubsztitúció, H₂ képződés vagy a kilépő halidion által végrehajtott protonabsztrakció.^[48,63–66] Az X[−] + SiH₃Y reakciók kémiáját a szénanalógokhoz képest jóval kevesebben tanulmányozták elméleti módszerekkel. Az F[−] + SiH₃F és Cl[−] + SiH₃Cl esetében az S_N2 reakciók jellemző stacionáriuspontjainak jellemzésére találhatunk szakirodalmi példákat, ugyanakkor az optimált geometriákat általában sűrűségfüggvény módszerrel nyerték.^[50,52,59] Néhány szilícium központi atomú ion–molekula reakciót vizsgáltak már direkt dinamikai módszerrel is, ugyanakkor ezekre a rendszerekre analitikus PES-t még nem fejlesztettek korábban.^[51,60,61]

Jelen dolgozat célja a metil- valamint szililhalidok halidionokkal történő gázfázisú reakcióinak magas elméleti szintű összehasonlító elemzése különös tekintettel a szubsztitúciós reakciókra, amelyek esetében stacionáriuspont feltérképezést is végeztünk. További célok közé tartozik az SiH₃Cl + F[−] és SiH₃I + F[−] rendszerek atomi szintű reakciódinamikájának tanulmányozása a kvázi-klasszikus trajektória módszer segítségével.^[67] A trajektória szimulációkat teljes dimenziós analitikus permutációra invariáns potenciálisenergia-felületeken futtatjuk. Ezen energiafelületek fejlesztése is a projektek részét képezi.

3 Elmélet

3.1 Potenciálisenergia-felületek

A Born–Oppenheimer közelítés szerint az atommagok és elektronok mozgása elválasztható. Az elektronok olyan gyorsan mozognak az atommagokhoz képest, hogy térben rögzítettnek tekinthetjük a magokat. A közelítés alapján bevezethetjük a potenciálisenergia-felület fogalmát, amely magkonfigurációkhoz energiát rendel.

A dinamikai szimulációink alapját jelentő PES függvénynek számos feltételnek eleget kell tenni. A szimulációk időfejlődésében használjuk a gradienst, a normálmód rezgési analízisnél a Hesse-mátrixot, geometria optimalásnál gyakran mindkettőt, így mindenképp olyan globális függvényalakot kell definiálni, amely folytonos első és második deriválttal is rendelkezik.^[68] A kémiai intuícióból eredő elvárások szerint az energia nem változhat térbeli eltolásra, tükrözésre, forgatásra vagy inverzióra, továbbá a kémiai azonos atomok permutációira sem, így ezeknek az invariancia feltételeknek is meg kell felelnie. Egy molekulaszervezetet általános esetben egyértelműen meghatároz a $3N - 6$ belső koordináta is, ugyanakkor a teljes, $N(N - 1)/2$ darab atom–atom távolság készletével ellentétben nem alkotnak permutációra zárt csoportot, ezért mindenképp szükséges a redundáns belső koordináta reprezentációt használni.

Az energiafelületek általunk alkalmazott analitikus reprezentálásának első lépése a geometria laboratóriumi koordinátákból redundáns belső koordinátákba történő átírása. Legyen $\mathbf{X}$ az atomok térbeli koordinátáinak mátrixa,

$$\mathbf{X} = [\mathbf{x}_1 \quad \mathbf{x}_2 \quad \dots \quad \mathbf{x}_N] = \begin{bmatrix} x_{1,1} & x_{1,2} & \dots & x_{1,N} \\ x_{2,1} & x_{2,2} & \dots & x_{2,N} \\ x_{3,1} & x_{3,2} & \dots & x_{3,N} \end{bmatrix} \quad 1)$$

amelyben az oszlopok a különböző atomokhoz tartoznak. Molekulageometriai adatokat rendszerint ebben a reprezentációban tárolunk szöveges fájlokban (pontosabban ennek a transzponáltját tároljuk, ahol az atomi koordináták külön sorokban vannak oszlopok helyett). Az i -edik és j -edik atom $r_{i,j}$ távolsága az $\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j$ különbségvektor normája:

$$r_{i,j} = \|\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j\| = \sqrt{(x_{1,i} - x_{1,j})^2 + (x_{2,i} - x_{2,j})^2 + (x_{3,i} - x_{3,j})^2}. \quad 2)$$

Az $N(N - 1)/2$ darab $j > i$ indexű távolságérték együttesen $\mathbf{r}$ vektort alkotja:

$$\mathbf{r} = \begin{bmatrix} r_{1,2} \\ r_{1,3} \\ \vdots \\ r_{N-1,N} \end{bmatrix} \quad 3)$$

A PES függvényalakjával szembeni további, kémiai intuícióból eredő követelmény, hogy az energiaérték megfelelően viselkedjen szélsőségesen kicsi és nagy atom–atom távolságokban. A távolságértékeket közvetlenül nem használhatjuk, mivel nullához közelítve a potenciális energia végtelenhez tart, míg végtelen nagy távolságban a potenciális energia konstans értékhez közelít, így a PES-t valamilyen módon transzformált távolságok polinomjaként írhatjuk fel. Mi

az y -nal jelölt Morse-koordinátákat használjuk, amely az $y = e^{-r/a}$ transzformációt jelenti. Az a egy exponenciális lecsengést szabályzó paraméter, értékét rendszerint 2 vagy 3 bohr-on rögzítjük. Kutatócsoportunk tapasztalatai szerint a töltéssel semleges rendszerek esetében az $a = 2$ bohr, míg ion-molekula reakciók leírásában az $a = 3$ bohr az előnyösebb.^[28,42] A transzformált atom-atom távolságok teljes készletét az $\mathbf{y}$ vektor tartalmazza:

$$\mathbf{y} = \begin{bmatrix} e^{-r_{1,2}/a} \\ e^{-r_{1,3}/a} \\ \vdots \\ e^{-r_{N-1,N}/a} \end{bmatrix} \quad 4)$$

Az $E_{\text{PES}}(\mathbf{y})$ energiát a Morse-koordináták függvényeként úgy írhatjuk fel, mint az együtthatókat tartalmazó $\mathbf{c}$ vektor és a permutációk alapján független homogén polinomokat tartalmazó vektor, $\mathbf{p}(\mathbf{y})$, skalárszorzata:

$$E_{\text{PES}}(\mathbf{y}) = \mathbf{c} \cdot \mathbf{p}(\mathbf{y}) = \sum_i^m c_i S \left(y_{1,2}^{k_{i,1,2}} y_{1,3}^{k_{i,1,3}} y_{1,4}^{k_{i,1,4}} \cdots y_{N-1,N}^{k_{i,N-1,N}} \right). \quad 5)$$

Az S a szimmetrizáció műveletét jelöli, amely az i -edik együtthatóhoz tartozó $y_{1,2}^{k_{i,1,2}} y_{1,3}^{k_{i,1,3}} y_{1,4}^{k_{i,1,4}} \cdots y_{N-1,N}^{k_{i,N-1,N}}$ mononom permutált változatainak összegét állítja elő. A függvényalak maximális rendjére, D -re, olyan megszorítást alkalmazunk, amely szerint minden mononom esetében a k hatványok összege nem haladhatja meg D -t. Az együtthatók száma, m , függ a permutációs szimmetriától és D -től is.

A gyakorlati alkalmazásokban lényeges a PES energia gyors kiszámítása, ezért a függvényalakot úgy kell optimalizálni, hogy a kiértékeléshez minimális számú szorzásra legyen szükség. Az általunk ismert és használt legkisebb számításigényű PES függvényt generáló módszerek, programok közé a Bowman által kidolgozott mononóm szimmetrizációs megközelítésen alapuló, valamint a Bastiaan Braams által kifejlesztett invariáns polinomok elméletén alapuló könyvtárak tartoznak.^[69–71]

Az együttható vektort *ab initio* energiapontokra történő illesztéssel nyerjük a súlyozott legkisebb négyzetes módszerrel (*weighted least squares*, WLS). A WLS módszer megoldása a

$$\mathbf{c} = (\mathbf{WA})^+ \mathbf{WE} \quad 6)$$

egyenlet, amelyben $\mathbf{E}$ az illesztési készlet energiáinak vektora, $\mathbf{W}$ a súlymátrix, valamint $\mathbf{A}$ jelöli a modellmátrixot. A $(\mathbf{WA})^+$ a súly- és modellmátrix szorzatának pszeudoinverzét jelöli.

Az n darab geometriát tartalmazó illesztési készlet Morse-koordinátákban kifejezett geometriáit $\mathbf{Y}$ -nal jelölve felírhatjuk a modellmátrixot:

$$\mathbf{A} = \begin{bmatrix} \mathbf{p}^T(\mathbf{Y}_1) \\ \mathbf{p}^T(\mathbf{Y}_2) \\ \vdots \\ \mathbf{p}^T(\mathbf{Y}_n) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} p_1(\mathbf{Y}_1) & p_2(\mathbf{Y}_1) & \dots & p_m(\mathbf{Y}_1) \\ p_1(\mathbf{Y}_2) & p_2(\mathbf{Y}_2) & \dots & p_m(\mathbf{Y}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ p_1(\mathbf{Y}_n) & p_2(\mathbf{Y}_n) & \dots & p_m(\mathbf{Y}_n) \end{bmatrix} \quad (7)$$

Az $A_{i,j}$ mátrixelem a p_j homogén polinom az illesztési készlet $\mathbf{Y}_i$ pontjában értékelve. A p_1 polinom mindig konstans 1, így $\mathbf{A}$ első oszlopa kizárólag egyeseket tartalmaz. Az illesztési probléma megoldására egy túlhatározott egyenletrendszer írnunk fel, így az illesztési készlet számottevően több geometriát tartalmaz, mint amennyi az együtthatók száma ($n > m$).

A w súlyfüggvények 0 és 1 közötti értéket rendelnek az illesztési készlet pontjaihoz az energiaértékek alapján. A készlet legértékesebb pontjai az alacsonyabb energiájúak, ezért a globális minimum energiával rendelkező szerkezet mindig 1-es súlyt kap. Különböző súlyozási stratégiákat használhatunk, így ebben a fejezetben nem adunk a súlyozásra képletet. A w súlyfüggvény alapján felírhatjuk a $\mathbf{W}$ súlymátrixot, amely egy diagonális mátrix:

$$\mathbf{W} = \begin{bmatrix} w(E_1) & & & \\ & w(E_2) & & \\ & & \ddots & \\ & & & w(E_n) \end{bmatrix} \quad (8)$$

Az illesztés minőségét az átlagos négyzetes hiba négyzetgyökével, továbbiakban RMSE-vel számszerűsítjük (*root mean square error*):

$$\text{RMSE}(\mathbf{E}, \mathbf{E}_{\text{PES}}) = \sqrt{\sum_{i=1}^n \frac{(E_i - E_{\text{PES}}(\mathbf{Y}_i))^2}{n}}. \quad (9)$$

Mivel az alacsonyabb energiájú PES régiók értékesebbek, az RMSE számítást gyakran csak a kémiaileg releváns energiatartományba eső illesztési pontokkal végezzük.

3.2 Potenciálisenergia-felületek fejlesztése

Az energiacsúcsok fejlesztése során a kémiai rendszer meghatározóbb stacionáriuspontjainak ismeretében először egy kezdetleges illesztési készletet állítunk elő. A kezdeti PES-en trajektóriákat futtatunk, majd a trajektóriamentis szerkezetek egy válogatott részével kibővítjük az illesztési készletet. A trajektória futtatást és a készletbővítést iteratívan ismételjük addig, amíg a fejlesztés alatt monitorozott különféle indikátorok szerint a PES minősége megfelelővé válik. Ezek az indikátorok általában az alacsonyabb energiájú PES régiók illesztési RMSE értékei, vagy az energiacsúcsokon optimált stacionáriuspontok klasszikus energiáinak, illetve zérusponti rezgési energiáinak hibái. Nagyszámú trajektória futtatása esetén az energiamegmaradást sértő trajektóriák előfordulási arányát is érdemes indikátornak használni. Ezeket nemfizikai trajektóriáknak nevezzük és arra törekszünk, hogy arányuk lehetőleg egy százalék, vagy akár egy ezrelék alá csökkenjen. A kezdeti illesztési készlet rendszerint az ismert

minimumok, átmeneti állapotok, reaktánsok és termékek véletlenszerű kitérítéssel módosított változatait tartalmazza. A többfragmenses szerkezetek esetében a fragmensek tömegközépponti távolsága és relatív orientációinak változtatása alapján is különféle változatokat generálunk a véletlenszerű kitérítések előtt.

Kutatócsoportunk számos energiafelületet fejlesztett manuálisan, amelyben minden illesztési készlet bővítés emberi közbeavatkozással történt.^[33] Nagy áttörést jelentett, amikor Györi Tibor 2020-ban kifejlesztette a ROBOSURFER programcsomagot, amely lehetővé tette az egyébként rendkívül időigényes PES fejlesztés jelentős részének automatizálását.^[72] A kezdeti készlet manuális összeállítását követően az illesztést az adott rendszer permutációs szimmetriájának megfelelő PES könyvtár, a dinamikai szimulációk futtatását pedig a ROBOSURFER fő program végzi. A trajektóriák lefutását követően a GEMMINER program az adott iterációban nyert szerkezetek közül kiválogatja azokat, amelyek geometriai alapon a legkevésbé hasonlítanak a meglévő készlethez. A kiválogatott szerkezetek alapján MOLPRO^[73] input fájlok készülnek és a számítások futtatása, valamint a geometriákhoz tartozó energiaértékek kinyerése is automatikusan történik. Az *ab initio* energiák birtokában az ADDPOINTS alprogram a magas illesztési hibájú szerkezeteket hozzáadja az illesztési készlethez, majd a teljes ciklus újra ismétlődik.

3.3 Kvázi-klasszikus dinamikai szimulációk

A molekuladinamikai szimulációk egyik ága a kvázi-klasszikus trajektória módszere (*quasi-classical trajectory*, QCT), amely klasszikus mechanikai időfejlődést alkalmaz, ugyanakkor kvantummechanikai effektusokat is figyelembe vesz. A kémiai rendszer kezdeti állapotát úgy állítják be, hogy az megfeleljen egy kvantummechanikai alapon számítható rezgési és forgási energiaszintnek. Míg a klasszikus mechanika megengedné a nulla rezgési energiát, a kvázi-klasszikus dinamikai szimulációk minimum zérusponthoz rezgési energiáról indulnak. A rezgési gerjesztés hatásait az egyes normálmódok szelektív beállításával is lehet tanulmányozni. A potenciális energia független az atomtömegektől, így az izotóphatás vizsgálatához nem szükséges új energiafelületet fejleszteni. A klasszikus mechanikai időfejlődés következménye, hogy szigorúan csak a kezdeti időlépés energiája feleltethető meg egy kvantumosan elérhető energiaszintnek. Előfordulhat, hogy a szimuláció végállapota olyan szerkezeteket tartalmaz, amelyek rezgési energiája a zérusponthoz energianál alacsonyabb. Ezt a jelenséget hívjuk a zérusponthoz energia megszorítás sértésének. Létezik lágy és kemény zérusponthoz energia megszorítás is. Előbbi esetben megköveteljük, hogy a termékek teljes rezgési energiája elérje azok összesített zérusponthoz rezgési energiáját, míg az utóbbi, szigorúbb megszorítás szerint minden egyes termék fragmensnek rendelkezni kell legalább a saját zérusponthoz energiájának megfelelő rezgési energiával.

Gyakorlati megközelítésben a kvázi-klasszikus trajektória módszer három fázisát különböztethetjük meg: a kezdeti állapot megadása, az időfejlés^[74,75] és a végső állapot elemzése. A klasszikus mechanikai rendszer időfejlődését egyértelműen meghatározza a térbeli koordináták ($\mathbf{X}$) és a sebességkoordináták mátrixa ($\mathbf{V}$, amely az $\mathbf{X}$ mátrixszal azonos dimenziókkal rendelkezik), az atomi tömegek vektora ($\mathbf{m}$), valamint a PES függvény, amely minden $\mathbf{X}$ -hez egyértelmű energiaértéket rendel. Megjegyzendő, hogy a korábbi, energiafelületek illesztését részletező fejezetben az energiaszámító függvényt $E_{\text{PES}}(\mathbf{y})$ -nal jelöltük, amelyben az $\mathbf{y}$ az $\mathbf{X}$ mátrixból származtatott Morse-változók vektora. Jelen fejezetben egy kevésbé technikai, ugyanakkor a kémiai intuíciónak közelebb álló jelölést használunk, a $V(\mathbf{X})$ -et, amely egyértelművé teszi a nyert energiamennyiség potenciális energia minőségét.

A bimolekuláris ütközések legfontosabb beállítandó kezdeti mennyiségei közé az E_{coll} ütközési (transzlációs) energia, a b ütközési paraméter, továbbá az A és B -vel jelölt reaktánsok kezdeti tömegközépponti távolsága (r_{AB}) tartoznak. Ezen rögzített paraméterek mellett rendszerint több ezer trajektóriát futtatunk. Léteznek továbbá véletlenszerűen beállított kezdeti paraméterek is, például a reaktánsok relatív orientációja, valamint a normálmód rezgések fázisai. A rezgési állapot normál-mód mintavételezéssel történő beállítása az alábbi összefüggéseket követi:

$$Q_k = \frac{\sqrt{2E_k}}{\omega_k} \cos(U_k), \quad P_k = \sqrt{2E_k} \sin(U_k). \quad (10)$$

A Q_k és a P_k a reaktáns k -adik normál koordinátáját, illetve impulzusát jelöli, az ω_k a hozzájuk tartozó harmonikus frekvencia, az E_k pedig a rezgési mód energiája. A rezgési energiákat az $E_k = (n_k + \frac{1}{2})\hbar\omega_k$ összefüggés adja meg, amelyben az n_k a rezgési kvantumszám. Alapállapot szimuláció esetén minden rezgési kvantumszámot nullára állítunk, míg módspecifikus gerjesztésben a megfelelő módhoz tartozó kvantumszám nullánál nagyobb egész szám. A rezgési fázist beállító U_k egy 0 és 2π közötti egyenletes eloszlás alapján generált véletlenszám.

A véletlenszerű orientáció beállítása a térbeli- és sebességkoordináták elforgatását jelenti:

$$\mathbf{X} = \mathbf{R}(\psi, \theta, \varphi)\mathbf{X}_0, \quad \mathbf{V} = \mathbf{R}(\psi, \theta, \varphi)\mathbf{V}_0. \quad (11)$$

Ugyanazon $\mathbf{R}(\psi, \theta, \varphi)$ forgatási mátrixot használjuk mind az eredeti térbeli ($\mathbf{X}_0$), mind a kiindulási sebességkoordináták ($\mathbf{V}_0$) elforgatására. A ψ és φ Euler szögek $-\pi$ és π tartományban vett független véletlenszámok ($U(-\pi, \pi)$), míg $\theta = \cos^{-1}(U(-1, 1)) - \frac{\pi}{2}$.

A térbeli tömegközéppontot ($\mathbf{x}^{\text{com}}$) és a tömegközépponti sebességvektort ($\mathbf{v}^{\text{com}}$) a megfelelő koordináták tömegsúlyozott átlagaként számítjuk:

$$\mathbf{x}^{\text{com}} = \frac{1}{M} \begin{bmatrix} \sum_i m_i x_{1,i} \\ \sum_i m_i x_{2,i} \\ \sum_i m_i x_{3,i} \end{bmatrix}, \quad \mathbf{v}^{\text{com}} = \frac{1}{M} \begin{bmatrix} \sum_i m_i v_{1,i} \\ \sum_i m_i v_{2,i} \\ \sum_i m_i v_{3,i} \end{bmatrix}, \quad (12)$$

ahol M a részecske teljes tömegét jelöli. Az ütközési paraméter az a minimális távolság, amelyet két, egymással nem kölcsönható részecske elérhet a pályájuk során. Geometriailag az egymás felé haladó részecskék mozgási irányára merőleges távolságot jelenti. Matematikailag a tömegközépponti relatív helyvektor ($\mathbf{r}_{AB} = \mathbf{x}_B^{\text{com}} - \mathbf{x}_A^{\text{com}}$) és a normált tömegközépponti sebességvektorok egyike (amelyeket párhuzamosnak feltételezünk) alapján fejezhető ki:

$$b = \sqrt{\mathbf{r}_{AB}^T \mathbf{r}_{AB} - \left(\left(\frac{\mathbf{v}_A^{\text{com}}}{\|\mathbf{v}_A^{\text{com}}\|} \right)^T \mathbf{r}_{AB} \right)^2}. \quad (13)$$

A részecskék forgómozgását jellemző mennyiségek közül az impulzusmomentum vektor ($\mathbf{j}$), a tehetetlenségi tenzor ($\mathbf{I}$), a szögsebesség ($\boldsymbol{\omega}$), amely szintén egy vektormennyiség, továbbá a forgási kinetikus energia (T_{rot}) a legjelentősebbek számunkra. Egy forgó molekula atomjainak impulzusmomentuma a molekula tömegközéppontjához viszonyított helyvektoruk ($\mathbf{x} - \mathbf{x}^{\text{com}}$) és impulzusvektoruk ($m(\mathbf{v} - \mathbf{v}^{\text{com}})$) keresztszorzata. Az impulzusmomentum vektor hossza a forgás intenzitását jellemzi, és a forgási tengely mentén a jobbkéz-szabály szerinti irányba mutat. Ez egy additív mennyiség, így a teljes molekula impulzusmomentuma az atomok impulzusmomentumainak vektori összege:

$$\mathbf{j} = \sum_{i=1}^N (\mathbf{x}_i - \mathbf{x}^{\text{com}}) \times m_i (\mathbf{v}_i - \mathbf{v}^{\text{com}}). \quad (14)$$

A tehetetlenségi tenzor a forgómozgással szembeni ellenállását jellemzi. Hasonló szerepet tölt be, mint a tömeg az egyenes vonalú mozgásban. Az $\mathbf{I}$ -t egy 3×3 -as szimmetrikus mátrixként írhatjuk fel:

$$\mathbf{I} = \sum_{i=1}^N m_i (\|\mathbf{r}_i\|^2 \mathbf{1}_3 - \mathbf{r}_i \mathbf{r}_i^T), \quad (15)$$

ahol $\mathbf{r}_i = \mathbf{x}_i - \mathbf{x}^{\text{com}}$ és $\mathbf{1}_3$ jelöli a háromdimenziós egységmatrixot.

A szögsebesség vektor elemei megadják, hogy a molekula mekkora mértékben fordul el a megfelelő tengelyek körül időegységenként. Ezt a mennyiséget a tehetetlenségi tenzor pszeudoinverzéből és az impulzusmomentumból fejezhetjük ki:

$$\boldsymbol{\omega} = \mathbf{I}^+ \mathbf{j}. \quad (16)$$

Az $\boldsymbol{\omega}$ képletében a tehetetlenségi tenzor hagyományos inverze helyett azért szükséges pszeudoinverzet használni, mivel előbbi nem minden esetben definiált. Például a lineáris molekulák tehetetlenségi tenzora szinguláris mátrix, amelynek emiatt nincs inverze.

Az impulzusmomentum és a szögsebesség ismeretében a forgási energiát is ki tudjuk számítani:

$$E_{\text{rot}} = \frac{1}{2} \mathbf{j}^T \boldsymbol{\omega}. \quad (17)$$

Egy molekula teljes energiáját a translációs és a belső energiájának összegeként fejezhetünk ki:

$$E_{\text{tot}} = E_{\text{trans}} + E_{\text{int}}. \quad (18)$$

A teljes energia állandóságát a nemfizikai trajektóriák kiszűrése miatt érdemes követni. Míg a translációs- és a forgási energia tisztán kinetikus ($E_{\text{trans}} = T_{\text{trans}}$ és $E_{\text{rot}} = T_{\text{rot}}$), a rezgési

energia kinetikus és potenciális hozzájárulásokra bontható ($E_{\text{vib}} = T_{\text{vib}} + V_{\text{vib}}$). Ezek alapján a teljes energiát részletesebben is kifejezhetjük:

$$E_{\text{tot}} = T_{\text{trans}} + T_{\text{rot}} + T_{\text{vib}} + V_{\text{vib}}. \quad (19)$$

A translációs energia a részecske teljes tömegétől és a tömegközépponti sebességtől függ:

$$E_{\text{trans}} = T_{\text{trans}} = \frac{1}{2} M(\mathbf{v}^{\text{com}})^T \mathbf{v}^{\text{com}}. \quad (20)$$

A belső kinetikus energiát ($T_{\text{int}} = T_{\text{rot}} + T_{\text{vib}}$) az alábbi összefüggéssel számítjuk:

$$T_{\text{int}} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N m_i (\mathbf{v}_i - \mathbf{v}^{\text{com}})^T (\mathbf{v}_i - \mathbf{v}^{\text{com}}). \quad (21)$$

Rezgési energia számításakor a kinetikus és potenciális energia hozzájárulásokat külön számítjuk.

A kinetikus komponens a belső kinetikus energia és a forgási energia különbsége:

$$T_{\text{vib}} = T_{\text{int}} - T_{\text{rot}}. \quad (22)$$

A rezgésből származó potenciális energiát úgy nyerjük, hogy a rezgésileg torz $\mathbf{X}$ geometriájú szerkezet potenciális energiájából kivonjuk az optimált szerkezet ($\mathbf{X}_{\text{ref}}$) potenciális energiáját:

$$V_{\text{vib}} = V(\mathbf{X}) - V(\mathbf{X}_{\text{ref}}). \quad (23)$$

Négy ligandummal rendelkező szerkezetek, például metil- vagy szililhalidok esetében az SN_2 reakciókat kísérő inverziós vagy retenciós konfigurációváltozást egy vektorprojekciós indikátor segítségével követhetjük.^[76] Jelöljük $\mathbf{x}_c$ -vel a központiatom helykoordinátáit, $\mathbf{x}_x$, $\mathbf{x}_y$ és $\mathbf{x}_z$ -vel a szubsztitúció során helyben maradó atomokat és $\mathbf{x}_u$ -val a reaktáns lecserélendő, vagy a termék új szubsztituensét. Amennyiben a ligandumok valamelyike poliatomos, a központiatomhoz közvetlenül kapcsolódó atomjaik koordinátáit vegyük. A koordinátákból az alábbi négy relatív helyvektor nyerhető:

$$\begin{aligned} \mathbf{r}_{cx} &= \mathbf{x}_x - \mathbf{x}_c, \\ \mathbf{r}_{cy} &= \mathbf{x}_y - \mathbf{x}_c, \\ \mathbf{r}_{cz} &= \mathbf{x}_z - \mathbf{x}_c, \\ \mathbf{r}_{cu} &= \mathbf{x}_u - \mathbf{x}_c. \end{aligned} \quad (24)$$

Feltételezve, hogy a c , z és u atomok nem egy egyenesbe esnek, kiszámítható az általuk kijelölt síkra merőleges, jobbkéz-szabály szerinti irányba mutató vektor:

$$\mathbf{n}_{czu} = \mathbf{r}_{cz} \times \mathbf{r}_{cu}. \quad (25)$$

Az $\mathbf{r}_{cx}$ és $\mathbf{r}_{cy}$ relatív helyvektorok és az $\mathbf{n}_{czu}$ vetületeit s_x és s_y -nal jelöljük:

$$\begin{aligned} s_x &= \mathbf{r}_{cx} \cdot \mathbf{n}_{czu}, \\ s_y &= \mathbf{r}_{cy} \cdot \mathbf{n}_{czu}. \end{aligned} \quad (26)$$

A két skalármennyiség különbsége a konfigurációt jelző mennyiség:

$$s_{xy} = s_x - s_y. \quad (27)$$

Ha a reaktáns és a termék s_{xy} értékének előjele megegyezik, retenciós szubsztitúció, míg ellenkező előjel esetében inverzió történt.

A támadási- (α) és a szórási szög (θ) is a jelentős geometriai mennyiségek közé tartozik. Általában nem magukat a szögeértékeket, hanem koszinuszukat számítjuk, mivel izotróp támadási és szórási eloszlás esetén a szög koszinusza szerint ábrázolt eloszlás konstans. A kezdeti támadási

szög koszinuszát a poliatomos A reaktáns két atomjának relatív helyvektora és a molekula tömegközépponti sebességvektora alapján számítjuk:

$$\cos(\alpha) = \frac{\mathbf{r}_{cx}^T \mathbf{v}_A^{\text{com}}}{\|\mathbf{r}_{cx}\| \|\mathbf{v}_A^{\text{com}}\|}. \quad (28)$$

Amennyiben a támadási szög hegyesszög ($\cos(\alpha)$ közel van 1-hez), előlről támadásról beszélünk, míg tompaszögnél ($\cos(\alpha)$ közel van -1 -hez) hátulról támadás történik. A szórási szög valamely A reaktáns és valamely C termék fragmens tömegközépponti sebességvektorai ($\mathbf{v}_A^{\text{com}}$, illetve $\mathbf{v}_C^{\text{com}}$) által bezárt szög:

$$\cos(\theta) = \frac{(\mathbf{v}_A^{\text{com}})^T \mathbf{v}_C^{\text{com}}}{\|\mathbf{v}_A^{\text{com}}\| \|\mathbf{v}_C^{\text{com}}\|}. \quad (29)$$

Reakciótól függ, hogy mikor melyik fragmenst érdemes választani. Ion–molekula rendszerekben gyakran a töltéssel rendelkező reaktánst és terméket követik, vagy egy kitüntetett atommal rendelkező fragmenst. Előbbi megközelítés szerint például a szililklorid és fluoridion S_N2 reakcióban a reaktáns fluoridiont és a termék kloridiont, utóbbi esetben szintén a reaktáns fluoridiont és a szililfluorid terméket követjük. A hegyes szórási szöget előreszórásnak, míg a tompaszöveget hátraszórásnak nevezik.

A reakcióvalószínűséget rögzített ütközési paraméter és ütközési energia mellett számítjuk, mint az éppen vizsgált termékkepződésre vezető trajektóriák számának (n_{react}) és a trajektóriák teljes számának (n_{tot}) hányadosát:

$$P(b, E_{\text{coll}}) = \frac{n_{\text{react}}}{n_{\text{tot}}}. \quad (30)$$

Rögzített ütközési energián az ütközési paraméter függvényében vett reakcióvalószínűség alapján az alábbi integrállal számítjuk az integrális hatáskeresztmetszetet (*integral cross section*, ICS), ahol b_{max} a maximális reaktív ütközési paraméter:

$$\sigma(E_{\text{coll}}) = \int_{b=0}^{b_{\text{max}}} 2\pi b P(b, E_{\text{coll}}) db. \quad (31)$$

Az ütközési paraméter függvényében ábrázolt reakcióvalószínűséget opacitásfüggvénynek nevezik, míg a hatáskeresztmetszet ütközési energia függését a gerjesztési függvény mutatja be.

Munkám során készítettem egy általános célú kvázi-klasszikus trajektória szimuláció elemző Python programrendszert, amelynek egy része egy nyilvánosan elérhető programcsomagot alkot, a QCTA-t. A QCTA a 12., valamint 14–27. képletek szerinti mennyiségeket képes számítani bármilyen permutációs szimmetriájú kisméretű rendszer esetében.^[77,78]

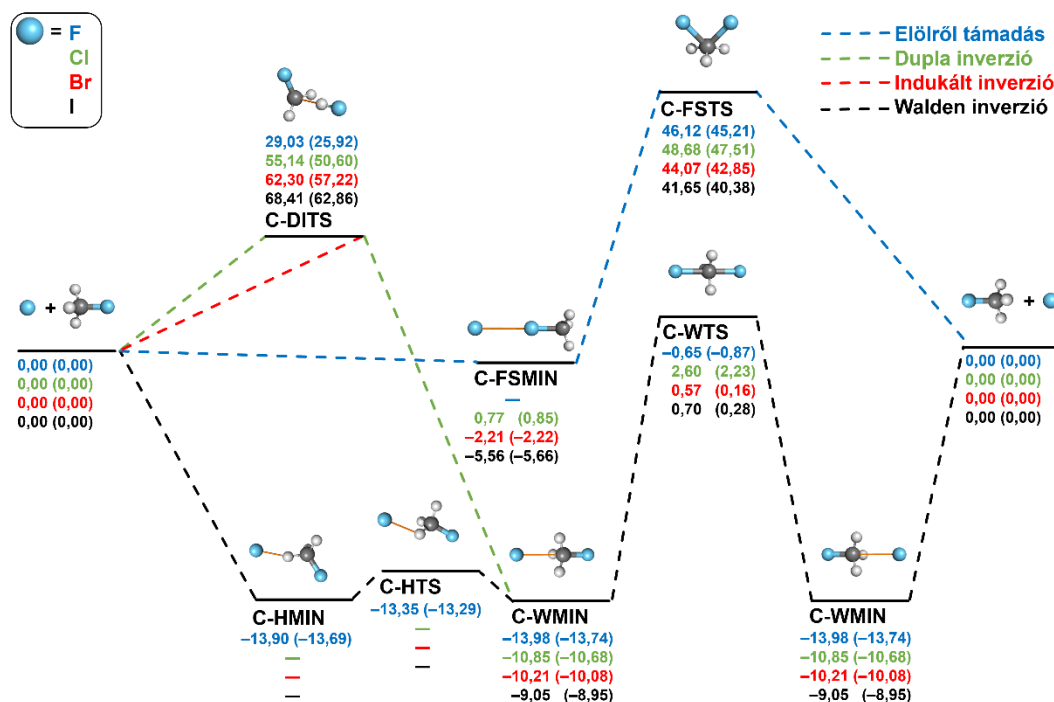
4 Eredmények

4.1 Szén- és szilícium központi atomú reakciók összehasonlítása

Szisztematikus stacionáriuspont feltérképezést végeztünk az $\text{AH}_3\text{Y} + \text{X}^- \rightarrow \text{AH}_3\text{X} + \text{Y}^-$ [A = C, Si; X, Y = F, Cl, Br, I] típusú metilhalid és halidion, valamint szililhalid és halidion szubsztitúciós reakciók összehasonlítására. A stacionárius pontok relatív energiái alapján vázlatos energiafelületeket nyertünk, amelyek minőségi képet adnak az egyes rendszerekre jellemző reakciókról, valamint a központi atom és a szubsztituens hatásáról. A számításokat a MOLPRO kvantumkémiai programcsomag 2015.1-es verziójának segítségével csatolt klaszter módszerrel hajtottuk végre, amely megfelelően magas szintű bázis mellett képes kémiai pontosságú, 1 kcal/mol-nál alacsonyabb hibájú relatív energiákat szolgáltatni. A legmagasabb elméleti szinten számított relatív energiák minősége CCSD(T)-F12b/aug-cc-pVQZ(-PP), amelyeket CCSD(T)-F12b/aug-cc-pVTZ(-PP) szinten optimált geometriákon számítottunk.^[79–82] A jelen projektben tárgyalt stacionáriuspontok szakirodalma a széncentrumú szerkezetek esetében terjedelmes, miközben a szililhalidok $\text{S}_\text{N}2$ reakcióiról jóval kevesebb elméleti tanulmány készült, jellemzően az $\text{SiH}_3\text{F} + \text{F}^-$ és az $\text{SiH}_3\text{Cl} + \text{Cl}^-$ azonossági szubsztitúciókra korlátozva. Utóbbiak esetében DFT módszerrel optimált geometriák csatolt klaszter energiái képviselték a legmagasabb elméleti szintű irodalmi értékeket. A halidion szubsztitúciós reakciók stacionáriuspontjainak jellemzésén kívül az $\text{X} \neq \text{Y}$ rendszerek protonabsztrakciós, hidridion szubsztitúciós, bihalidion (XHY^-) képződéses és halogénabsztrakciós reakcióinak entalpiáit is számszerűsítettük a stacionáriuspont feltérképezés során alkalmazott elméleti szinten.

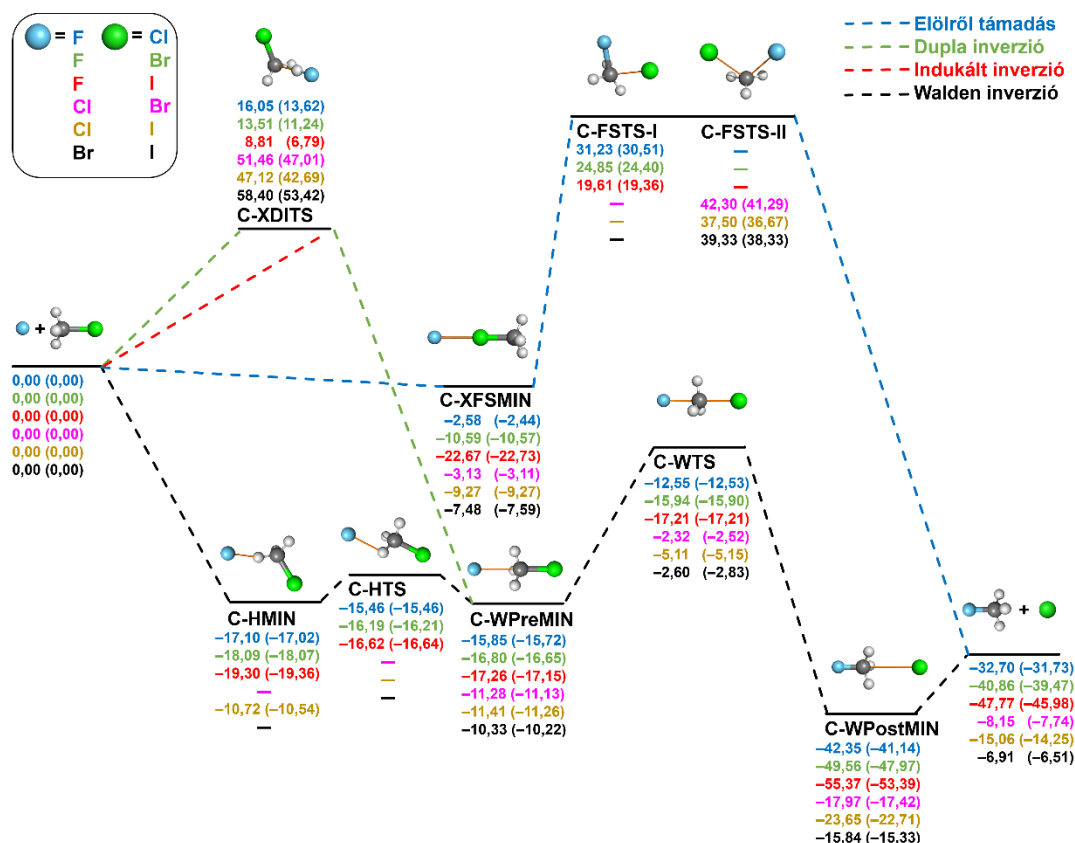
Az 1. és 2. ábrán a lehetséges $\text{CH}_3\text{Y} + \text{X}^-$ [X, Y = F, Cl, Br, I] $\text{S}_\text{N}2$ mechanizmusokat $\text{X} = \text{Y}$ és $\text{X} \neq \text{Y}$ esetekre bontva láthatjuk. A Walden inverziós útvonalak kettős potenciálvölgyekkel jellemezhetők. Az $\text{X} \neq \text{Y}$ rendszerekben relatív energiák alapján megkülönböztethetünk reaktánshoz közeli C-WPreMIN és termékhez közeli C-WPostMIN komplexeket, amelyeket C-WTS átmeneti állapotok kötnek össze. Az $\text{X} = \text{Y}$ reakciókban, mivel a reaktáns és a termékoldal azonos, a kettős potenciálvölgy mindkét oldalán C-WMIN-t találjuk. Az azonossági reakciók C-WTS szerkezetei D_{3h} , míg az $\text{X} \neq \text{Y}$ C-WTS-ek alacsonyabb, C_{3v} pontcsoport szimmetriával rendelkeznek. Szintén a C_{3v} pontcsoportba tartoznak az $\text{X} = \text{Y}$ C-WMIN-ek, $\text{X} \neq \text{Y}$ C-WPreMIN-ek és a C-WPostMIN-ek. Az $\text{X} \neq \text{Y}$ Walden inverziók energiagátjai, azaz a C-WTS-ek relatív energiái negatívak, míg az $\text{X} = \text{Y}$ esetekben a $\text{CH}_3\text{Cl} + \text{Cl}^-$ kivételével az energiagátak 1 kcal/mol-on belül atermikusak. A $\text{CH}_3\text{Cl} + \text{Cl}^-$ C-WTS energiagát enyhén pozitív. Az $\text{X} \neq \text{Y}$ Walden inverziós energiagátak mind negatívak, amelyek közül a fluor ligandumot tartalmazók relatív energiái számottevően mélyebbek a többinél. A hátulról támadásos reakciókban hidrogénkötéses komplex és nyeregpon, C-HMIN és C-HTS, is kialakulhat amennyiben a támadóion fluorid. C-HMIN szintén előfordulhat, ha a támadóion

klorid és a kilépő jodid. A retenciós útvonalakhoz tartozó $X = Y$ C-FSTS, valamint $X \neq Y$ C-FSTS-I és C-FSTS-II nyeregpontok magas relatív energiával rendelkeznek. Utóbbi nyeregpontok közül a fluoratomot tartalmazó C-FSTS-I átmeneti állapotok a C_s pontcsoportba tartoznak és a tükörsíkon a ligandumok közül a két halogén és az egyik hidrogénatom fekszik, míg a fluort nem tartalmazó C-FSTS-II szerkezetek C_1 pontcsoport szimmetriájúak. Az $X = Y$ C-FSTS-ek C_s szimmetriájúak, ugyanakkor a tükörsík csak a szénatomot és az egyik hidrogénatomot metszi, így az azonossági szubsztitúciók előlről támadásos nyeregpontjait a C-FSTS-II magasabb szimmetriájú változatainak tekinthetjük.



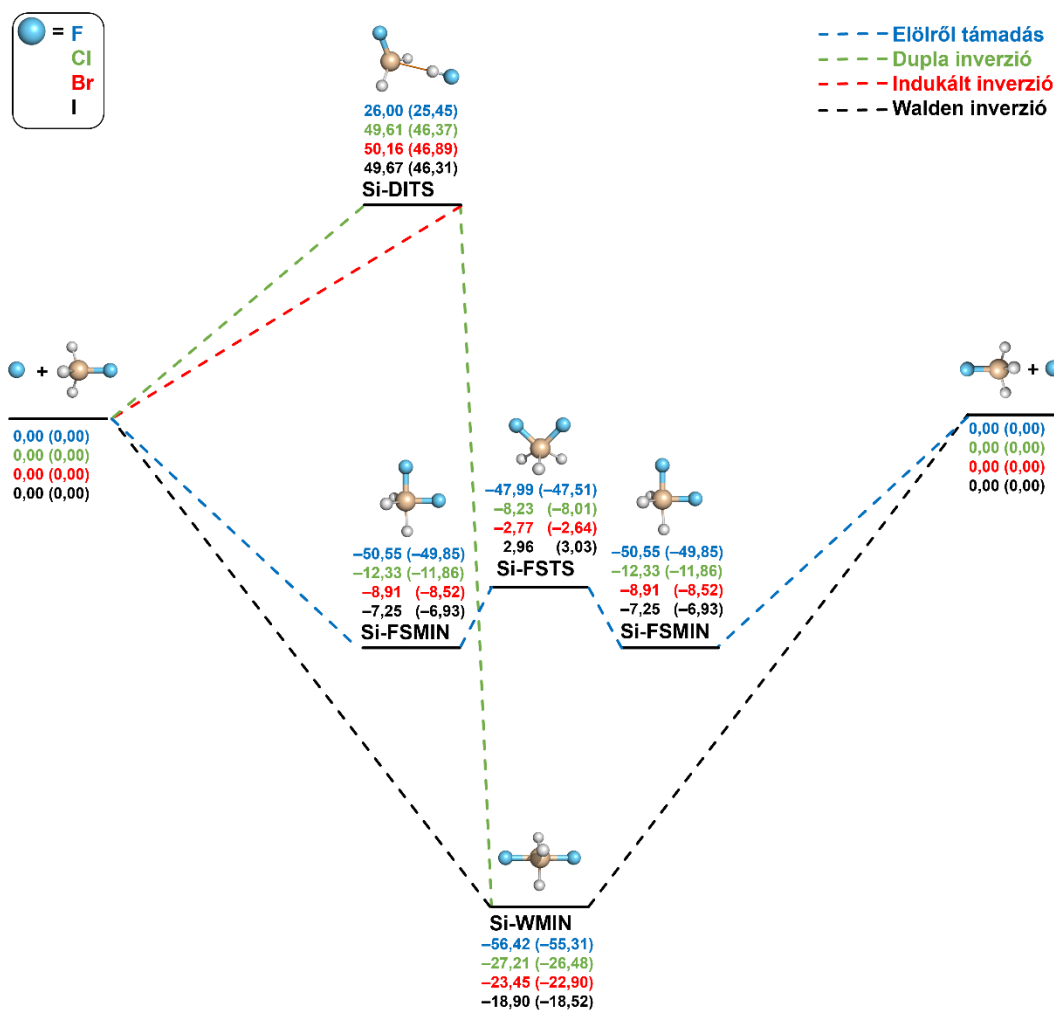
1. ábra. $CH_3X + X^-$ ($X = F, Cl, Br, I$) S_N2 csatornák stacionárius pontjai klasszikus (adiabatikus) relatív energiákkal kcal/mol-ban, CCSD(T)-F12b/aug-cc-pVQZ(-PP)//CCSD(T)-F12b/aug-cc-pVTZ(-PP) elméleti szinten számítva. Az ábra a 64. hivatkozás 1. ábrája alapján készült.

A $CH_3F + F^-$ rendszer kivételével C-FSMIN és C-XFSMIN halogénkötéses komplexek is léteznek, amelyek nagy hatással lehetnek a szórási irányra és indirektebbé tehetik a szubsztitúciót.^[32] Összehasonlítva a Walden inverziós és az előlről támadásos útvonalakat, a Walden inverzió alacsony ütközési energián is elérhető, míg az FSTS-en keresztüli retencióra csak magas ütközési energián van lehetőség. A részleges protonabsztrakción és $X = Y$ C-DITS-en, valamint $X \neq Y$ C-XDITS-en keresztül történő dupla inverzió jelentősége, hogy bizonyos esetekben egy alternatív, alacsonyabb energián elérhető útvonalat biztosít a retenciós termék kialakulására.



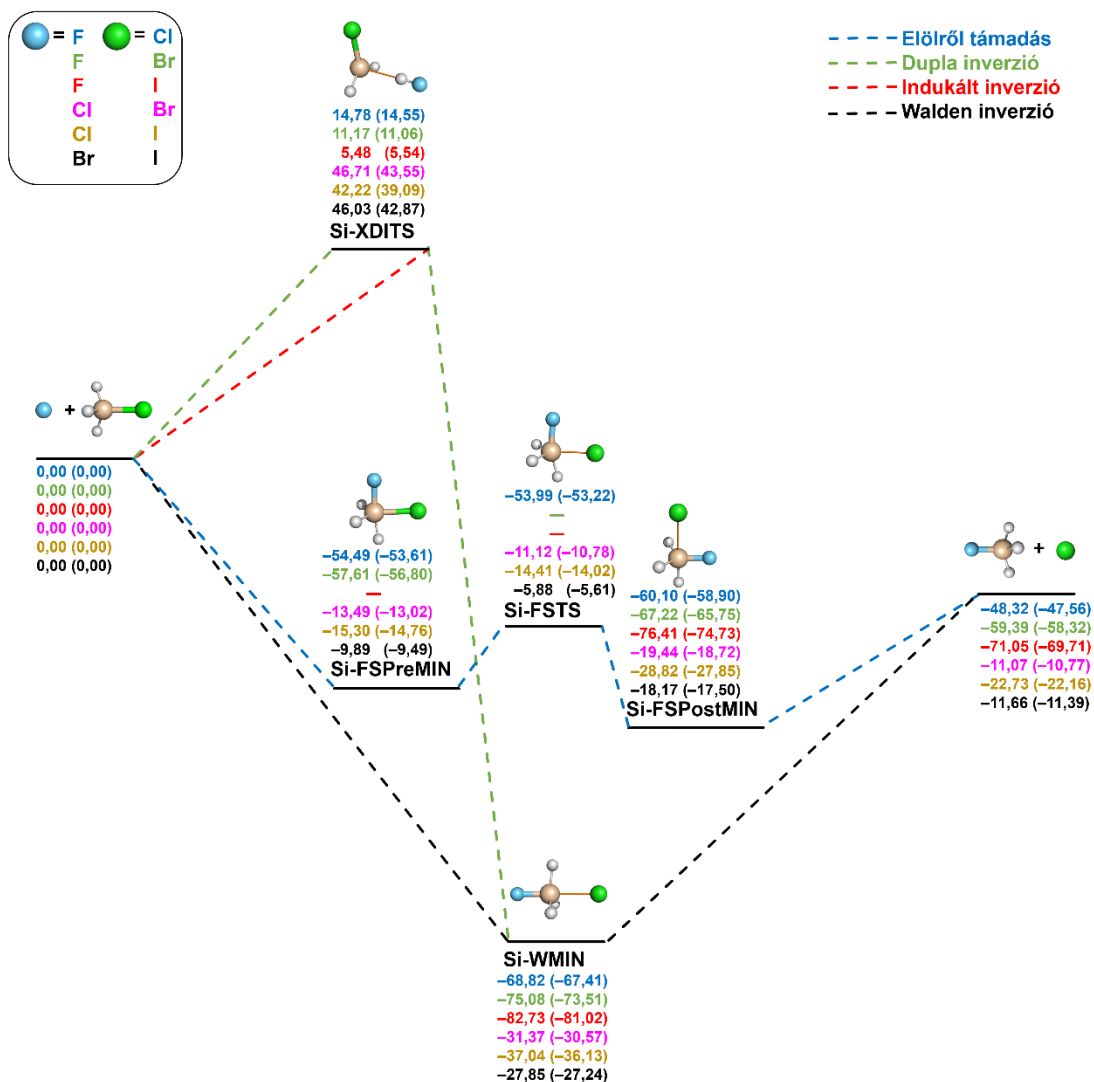
2. ábra. $\text{CH}_3\text{Y} + \text{X}^-$ ($\text{X}, \text{Y} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) $\text{S}_{\text{N}}2$ csatornák stacionárius pontjai klasszikus (adiabatikus) relatív energiákkal kcal/mol-ban, CCSD(T)-F12b/aug-cc-pVQZ(-PP)//CCSD(T)-F12b/aug-cc-pVTZ(-PP) elméleti szinten számítva. Az ábra a 64. hivatkozás 2. ábrája alapján készült.

A szilícium analóg $\text{SiH}_3\text{Y} + \text{X}^-$ [$\text{X}, \text{Y} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$] $\text{S}_{\text{N}}2$ mechanizmusokat a 3. és 4. ábra mutatja be. A szénközpontú rendszerekkel összevetve minőségi hasonlóság, hogy a szilíciumközpontú szubsztitúciókat is fel tudjuk bontani inverziós és retenciós csatornákra, továbbá a dupla inverziós mechanizmusokra jellemző C-DITS szilícium analógokat, az Si-DITS-eket és az Si-XDITS-eket az összes vizsgált $\text{X} = \text{Y}$ és $\text{X} \neq \text{Y}$ reakció esetében sikeresen optimáltuk. A szén analóg szubsztitúciókkal ellentétes módon a Walden inverziókhöz egyszeres, míg az előlről támadásos retenciós útvonalakhoz rendszerint kettős potenciálvölgyek tartoznak. Az $\text{SiH}_3\text{I} + \text{F}^-$ rendszerben a lehetséges retenciós stacionáriuspontok közül csak az FSPostMIN szerkezetet sikerült optimálnunk, így a jelenlegi eredményeink alapján a többi $\text{SiH}_3\text{Y} + \text{X}^-$ típusú retenciós útvonaltól eltérően ez a szubsztitúció egyszeres potenciálvölgygel jellemezhető. Az $\text{SiH}_3\text{Br} + \text{F}^-$ retenciós $\text{S}_{\text{N}}2$ átmeneti állapotát szintén nem tudtuk optimálni, ugyanakkor az FSPreMIN és FSPostMIN egymástól megkülönböztethetők.



3. ábra. $\text{SiH}_3\text{X} + \text{X}^-$ ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) $\text{S}_{\text{N}}2$ csatornák stacionárius pontjai klasszikus (adiabatikus) relatív energiákkal kcal/mol-ban, CCSD(T)-F12b/aug-cc-pVQZ(-PP)//CCSD(T)-F12b/aug-cc-pVTZ(-PP) elméleti szinten számítva. Az ábra a 64. hivatkozás 3. ábrája alapján készült.

Az $\text{X} = \text{Y}$ típusú Si-FSTS nyeregponatok szimmetria alapján megegyeznek az $\text{X} = \text{Y}$ C-FSTS-ekkel, mivel C_s pontcsoportba tartoznak és a tükörsík a központi atomot és az egyik hidrogénatomot metszi. Az $\text{X} \neq \text{Y}$ Si-FSTS-ek nem rendelkeznek tükörsíkkal, szimmetria alapján a C-FSTS-II szerkezetek analógjai. Az előlről támadásos $\text{X} = \text{Y}$ Si-FSMIN, valamint $\text{X} \neq \text{Y}$ Si-FSPreMIN és Si-FSPostMIN komplexek a központi atomon, a két halogénen és a hidrogénatomon átmenő tükörsíkkal rendelkeznek, így a C-FSTS-I átmeneti állapotok geometriai analógjai.



4. ábra. $\text{SiH}_3\text{Y} + \text{X}^-$ ($\text{X}, \text{Y} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) $\text{S}_{\text{N}}2$ csatornák stacionárius pontjai klasszikus (adiabatikus) relatív energiákkal kcal/mol-ban, CCSD(T)-F12b/aug-cc-pVQZ(-PP)//CCSD(T)-F12b/aug-cc-pVTZ(-PP) elméleti szinten számítva. Az ábra a 64. hivatkozás 4. ábrája alapján készült.

A szénközpontú rendszerekhez képest jelentős eltérés, hogy az előlről támadásos retenciós útvonal energiagátja szinte minden esetben negatív. Ez alól kivétel az $\text{SiH}_3\text{I} + \text{I}^-$ rendszer, amelyben az Si-FSTS mérsékelten pozitív energiagátat jelent. A globális minimum energiájú szerkezet minden esetben a Walden komplex, ugyanakkor az előlről támadásos retenciós útvonal szintén nyitott alacsony ütközési energiákon. Az Si-DITS-ek és Si-XDITS-ek relatív energiái jelentősen meghaladják az Si-FSTS gátmagasságokat, így a stacionáriuspontok energiaviszonyaira alapozva a szénközpontú rendszerekkel ellentétben a dupla inverzió nem jelent kedvező alternatív útvonalat az előlről támadásos retencióval szemben.

Az 1. és 2. táblázatban az általunk feltételezett valamennyi $\text{X}^- + \text{CH}_3\text{Y}$ és $\text{X}^- + \text{SiH}_3\text{Y}$ típusú kétfragmenses terméket eredményező reakció CCSD(T)-F12b/aug-cc-pVQZ(-

PP)//CCSD(T)-F12b/aug-cc-pVTZ(-PP) elméleti szinten nyert klasszikus és adiabatikus reakcióentalpiáit láthatjuk. A harmonikus zérusponthoz viszonyított korrekciót tartalmazó adiabatikus entalpiák a zárójeles értékek. Az azonosság szubsztitúciók természetesen nulla hőmennyiséggel járnak. A halogénabsztrakciók esetében az eltérő elektronállapotú $XY + AH_3$, valamint $XY^- + AH_3$ reakciók entalpiáit is kiszámítottuk, mivel előre nem lehetett tudni, hogy a különböző rendszerekben melyik lehetséges termékút az alapállapot. A táblázatok szerint minden esetben az $XY^- + AH_3$ a kedvezőbb, alacsonyabb energiájú lehetőség, így halogénabsztrakció alatt az XY^- ion képződését értjük akár szén, akár szilícium a központi atom.

A széncentrumú rendszerek esetében egyedül az $X \neq Y$ halidion szubsztitúciók exotermek, míg a többi reakció egyértelműen endotermnek bizonyult. Amennyiben a támadó ion nem fluorid, a halogénabsztrakció a legkevésbé endoterm mellékreakció, a második legkedvezőbb mellékreakció pedig a protonabsztrakció, ezt követően a bihalid képződés, majd a legendotermibb termékcsatorna a hidridion szubsztitúció. A fluorid támadóionos $X \neq Y$ reakciók energetikai sorrendje ehhez képest eltérő, esetükben a halidion szubsztitúciót a protonabsztrakció követi. Az $F^- + CH_3I$ rendszerben ezek után a halogénabsztrakció, bihalid képződés, hidridion szubsztitúció következnek. A többi $X \neq Y$ szénközpontú rendszerben szintén a hidridion szubsztitúció a legmagasabb energiájú termékút, míg a bihalid képződés kevésbé endoterm, mint a halogénabsztrakció. Az $F^- + CH_3F$ rendszer esetében a protonabsztrakciónál endotermibb a hidridion szubsztitúció, amelyet a bihalidion képződés, majd a halogénabsztrakció követ.

Az $X \neq Y$ típusú $X^- + CH_3Y$ rendszerek halidion szubsztitúcióinak entalpiái szorosan függenek mind a támadó, mind a kilépő ion minőségétől. A legexotermibbek a fluorid támadóionosak, majd a klorid és bromid következnek. Kilépő ion alapján az összefüggés ellentétes, így a jodid kilépése eredményezi a legexotermibb szubsztitúciót, míg a bromid, majd a klorid a kevésbé exoterm azonos támadóion mellett. Összességében a legexotermibb az $I^- + CH_3F$ $[-47,8(-46,0)$ kcal/mol], míg a legkevésbé exoterm az $I^- + CH_3Br$ képződés $[-6,9(-6,5)$ kcal/mol].

A protonabsztrakciók hőszínezete a halidion szubsztitúcióknál megfigyelt összefüggést követi a halogénatomok minősége alapján. Az $X \neq Y$ protonabsztrakciók közül a $HF + CH_2I^-$ a legkevésbé endoterm $[18,7(15,2)$ kcal/mol], míg a legmagasabb entalpiával a $HBr + CH_2I^-$ rendelkezik $[69,3(63,6)$ kcal/mol]. Az $X = Y$ protonabsztrakciók endotermicitása a fluoros rendszerben a legalacsonyabb $[42,2(37,8)$ kcal/mol], míg a jódosban a legmagasabb $[78,8(72,6)$ kcal/mol].

Az $X = Y$ hidridion szubsztitúciók entalpiái $46,3(42,3)$ és $108,3(102,4)$ kcal/mol között változnak. A legkevésbé endoterm ebben az esetben is a fluoros reakció, míg a legendotermibb a $H^- + CH_2I_2$ képződés. A fluorid támadóionos $X \neq Y$ hidridion szubsztitúciók entalpiái $54,5(50,3)$ és $58,3(54,2)$ kcal/mol közöttiek, a kloridionosoké közelítőleg $92-93$ kcal/mol klasszikusan és $87-88$ kcal/mol adiabatikusan. A $H^- + CH_2BrI$ képződése még magasabb, $101,3(95,7)$ kcal/mol.

A bihalidion képződéses reakciók esetében érdemes megjegyezni, hogy bár a metilénygök alapállapota triplett, az adiabatikus dinamikai szimulációk nem képesek a teljes rendszer eredő spinállapotán változtatni, ezért a szingulett állapotú $X^- + CH_3Y$ reaktáns párból keletkező szingulett XHY^- ion mellett szintén szingulett metilénygök, 1CH_2 , keletkezését tudjuk szimulálni. Az $X = Y$ bihalidképződések entalpiái 55,3(47,5) és 95,8(85,9) kcal/mol között változnak a halogének rendszámának növelésével, míg az $X \neq Y$ reakciók esetében 35,6(30,2) és 87,2(78,6) kcal/mol közötti értékeket találunk. Az endotermicitás növekedése hasonló mintát mutat, mint amelyet a protonabsztrakciónál is tapasztaltunk.

Az $X = Y$ halogénabsztrakciók entalpiái a többi $X = Y$ típusú reakcióval ellentétes módon változnak, a jód esetében a legalacsonyabb [37,0(32,8) kcal/mol], míg fluor esetében a legmagasabb [87,0(81,5) kcal/mol]. Az $X \neq Y$ típusú halogénabsztrakciók esetében az FI^- képződés a legalacsonyabb [26,3(22,5) kcal/mol], és a FCI^- képződés a legmagasabb entalpiájú [52,7(48,1) kcal/mol].

A szilícium központiatomú $X^- + SiH_3Y$ rendszerek a szénanalógokkal ellentétben az $X \neq Y$ halidion szubsztitúciókon kívül számos exoterm, valamint alacsony ütközési energián elérhető, mérsékelt endoterm átalakulásra képesek.

A szénanalógokhoz hasonló módon az $X \neq Y$ halidion szubsztitúciók a legexotermebbek és a reakcióentalpiák hasonlóan függenek a támadó- és a kilépő iontól. A legmélyebb értéket az $I^- + SiH_3F$ képződésnél figyelhetünk meg [-71,1(-69,7) kcal/mol], míg a Br/I és Cl/Br szubsztitúciók a legmérsékeltbben exotermek [-11,7(-11,4) és -11,1(-10,8) kcal/mol].

Az $X \neq Y$ protonabsztrakciók közül a fluorid támadóionosak bizonyultak exotermnek. A legexotermebb $HF + SiH_2I^-$ képződés entalpiája -18,5(-19,4) kcal/mol, míg a $HF + SiH_2Cl^-$ reakcióé -8,0(-9,2) kcal/mol. A heterohalogénes protonabsztrakciók közül a Br/I rendszeré a legendotermebb, 32,0(29,0) kcal/mol. Az $X = Y$ protonabsztrakciók endotermek, az entalpiák 4,2(2,6) és 41,5(38,0) kcal/mol között változnak az F/F rendszertől az I/I-ig. A magasabb rendszámú halogének esetében magasabb entalpiaértékeket láthatunk.

Az $X = Y$ típusú rendszerekben szintén növekvő entalpiát figyelhetünk meg az F/F-től az I/I-ig haladva a hidridion szubsztitúciók esetében is. Előbbi esetben a $H^- + SiH_2F_2$ képződés exoterm [-3,2(-6,0) kcal/mol], míg a $H^- + SiH_2I_2$ rendkívül endoterm [74,3(70,1) kcal/mol]. Az $X \neq Y$ hidridion szubsztitúciók közül a fluorid támadóiont tartalmazók mérsékelt negatív vagy pozitív entalpiájúak, -0,1(-2,9) és 2,3(-0,6) kcal/mol közöttiek. A nehezebb halogéneket tartalmazó rendszerek hidridion szubsztitúciói erősen endotermek, 50 kcal/mol fölötti entalpiákkal.

A bihalidion képződések közül a fluorid támadóionos $X \neq Y$ reakciók alacsony ütközési energián is elérhetők. Az $FHI^- + SiH_2$ képződés entalpiája 0,3(-1,1) kcal/mol, míg a $FHCl^- + SiH_2$ reakció is csak mérsékelt endoterm [16,0(14,1) kcal/mol]. A többi rendszerben ugyanezen reakció analógja lényegesen endotermebb, 42 és 61 kcal/mol közötti értékeket láthatunk. A

széncentrumú rendszerek bihalidion képződésénél megjegyeztük, hogy bár szingulett állapotú metilén keletkezésével számolunk, az alapállapotú metilén triplett. A szilíciumanalóg reakcióban a szililén alapállapota szingulett ($^1\text{SiH}_2$), amely összhangban van a szimulációinkkal.

A halogénabsztrakciós útvonalak erősen endotermek. Az $\text{F}_2^- + \text{SiH}_3$ képződés entalpiája rendkívül magas, 126,5(123,2) kcal/mol, míg a legkevésbé endoterm $\text{FI}^- + \text{SiH}_3$ képződés entalpiája 42,6(40,4) kcal/mol. Az entalpiák alapján halogénabsztrakcióra csak rendkívül magas ütközési energiákon lehet lehetőség.

1. táblázat. $X^- + \text{CH}_3\text{Y} \rightarrow \text{P} + \text{Q}$ ($X, Y = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) reakciók CCSD(T)-F12b/aug-cc-pVQZ//CCSD(T)-F12b/aug-cc-pVTZ szinten nyert klasszikus és adiabatikus (zárójelben) reakcióenergiái kcal/mol-ban.

P Q	Y^- CH_3X	HX CH_2Y^-	H^- CH_2XY	XHY^- CH_2	XY CH_3^-	XY^- CH_3
F/F	0,0(0,0)	42,2(37,8)	46,3(42,3)	55,3(47,5)	155,0(149,4)	87,0(81,5)
Cl/Cl	0,0(0,0)	68,6(63,0)	91,4(86,1)	83,5(73,6)	112,6(107,5)	57,8(53,1)
Br/Br	0,0(0,0)	74,6(68,7)	100,7(95,1)	88,7(78,9)	104,6(99,6)	46,4(41,9)
I/I	0,0(0,0)	78,8(72,6)	108,3(102,4)	95,8(85,9)	94,7(90,0)	37,0(32,8)
F/Cl	-32,7(-31,7)	28,7(24,8)	54,5(50,3)	43,6(37,6)	103,8(99,0)	52,7(48,1)
F/Br	-40,9(-39,5)	24,1(20,3)	56,1(52,0)	38,9(33,2)	91,1(86,5)	40,2(35,9)
F/I	-47,8(-46,0)	18,7(15,2)	58,3(54,2)	35,6(30,2)	73,3(69,1)	26,3(22,5)
Cl/Br	-8,2(-7,7)	63,9(58,5)	92,0(86,8)	80,0(71,8)	104,3(99,4)	47,6(43,2)
Cl/I	-15,1(-14,3)	58,6(53,4)	92,9(87,7)	77,2(69,5)	93,3(88,7)	37,7(33,6)
Br/I	-6,9(-6,5)	69,3(63,6)	101,3(95,7)	87,2(78,6)	95,0(90,3)	37,5(33,4)

Azonossági reakciók esetében X és Y megegyezik, a többi esetben Y a magasabb rendszámú halogén. A bihalidion képződés CH_2 részecskéje szingulett, míg az XY^- képződésben a CH_3 dublett. A táblázat a 64. hivatkozás 1. táblázata alapján készült.

2. táblázat. $X^- + \text{SiH}_3\text{Y} \rightarrow \text{P} + \text{Q}$ ($X, Y = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) reakciók CCSD(T)-F12b/aug-cc-pVQZ//CCSD(T)-F12b/aug-cc-pVTZ szinten nyert klasszikus és adiabatikus (zárójelben) reakcióenergiái kcal/mol-ban.

P Q	Y^- SiH_3X	HX SiH_2Y^-	H^- SiH_2XY	XHY^- SiH_2	XY SiH_3^-	XY^- SiH_3
F/F	0,0(0,0)	4,2(2,6)	-3,2(-6,0)	43,4(39,8)	164,5(160,7)	126,5(123,2)
Cl/Cl	0,0(0,0)	31,9(29,0)	50,1(46,5)	56,0(50,1)	106,6(103,0)	81,7(78,9)
Br/Br	0,0(0,0)	37,8(34,6)	62,0(58,0)	58,2(52,4)	95,6(92,0)	67,4(64,8)
I/I	0,0(0,0)	41,5(38,0)	74,3(70,1)	60,6(54,5)	81,0(77,5)	53,2(50,8)
F/Cl	-48,3(-47,6)	-8,0(-9,2)	-0,1(-2,9)	16,0(14,1)	97,7(94,4)	76,7(74,0)
F/Br	-59,4(-58,3)	-12,7(-13,7)	0,9(-1,9)	8,4(6,7)	82,1(79,0)	61,2(58,8)
F/I	-71,1(-69,7)	-18,5(-19,4)	2,3(-0,6)	0,3(-1,1)	59,6(56,7)	42,6(40,4)
Cl/Br	-11,1(-10,8)	27,2(24,5)	50,6(47,0)	49,6(45,3)	95,3(91,9)	68,6(66,0)
Cl/I	-22,7(-22,2)	21,3(18,8)	51,3(47,7)	42,0(38,2)	79,5(76,3)	53,9(51,6)
Br/I	-11,7(-11,4)	32,0(29,0)	62,5(58,5)	51,9(47,2)	81,3(77,9)	53,8(51,4)

Azonossági reakciók esetében X és Y megegyezik, a többi esetben Y a magasabb rendszámú halogén. A bihalidion képződés SiH_2 részecskéje szingulett, míg az XY^- képződésben az SiH_3 dublett. A táblázat a 64. hivatkozás 2. táblázata alapján készült.

4.2 Szililklorid és fluoridion potenciálisenergia-felületének fejlesztése

A stacionáriuspont feltérképezéssel számos feltételezést alapoztunk meg a szililhalid és halidion rendszerek reaktivitásáról párhuzamba állítva az analóg széncentrumú rendszerekkel, különös tekintettel az S_N2 reakciókra. Ezek a feltételezések azonban legjobb esetben is csak minőségek. Az $\text{SiH}_3\text{Y} + \text{X}^-$ [$\text{X}, \text{Y} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$] típusú rendszerek közül a legegyszerűbb eltérő halogénatomokat tartalmazó az $\text{SiH}_3\text{Cl} + \text{F}^-$, így ennek vizsgálatát végeztük dinamikai szimulációk segítségével. A szimulációk az egyes termékcsatornák reakcióvalószínűségeinek, hatáskeresztmetszeteinek és energiaszórásainak mennyiségi jellemzését teszik lehetővé, továbbá a reakciómechanizmusok atomi szintű feltérképezése akár új, eddig ismeretlen reakciómechanizmusok felfedezéséhez is vezethet. Az egyszerűbb $\text{SiH}_3\text{F} + \text{F}^-$ helyett azért választottuk a különböző halogénatomokat tartalmazó rendszert, mivel az eredményesebben vizsgálható kísérletileg, keresztezett molekulanyaláb módszerrel.

A szimulációkat egy teljes dimenziós permutációra invariáns polinommal reprezentált energiafelület segítségével végezzük, amelyet iteratív módon fejlesztünk a ROBOSURFER programcsomag segítségével. Szilícium központú ion–molekula reakció vizsgálatára korábban még nem fejlesztettek analitikus PES-t, szililhalid és halidion rendszereket pedig direkt dinamikán alapuló QCT-vel sem vizsgáltak, így ez a projekt ígéretes volt új eredmények szempontjából. Az iteratív fejlesztés egy kezdetleges, az ismert stacionáriuspontok alapján véletlenszerű kitérítésekkel generált pontkészletből indul, amelyre súlyozott legkisebb négyzetes módszerrel polinomot illesztünk. A kezdetleges energiafelületen nagyszámú kvázi-klasszikus trajektóriát futtatunk, majd a trajektóriák geometriái közül a ROBOSURFER kiválogatja azokat, amelyek a következő PES iterációt javíthatják. Az iteratív fejlesztést addig végezzük, amíg a PES minősége bizonyos folyamatosan monitorozott indikátorok alapján elégséges nem lesz. A PES minőségét jelző indikátorokként a kémiai releváns PES régió illesztési RMSE értékét és a nemfizikai trajektóriák arányát választottuk.

A kezdeti illesztési készlet összeállításához a 11 ismert stacionáriuspont térbeli koordinátáit 0 és 0,32 Å közötti véletlenszerű kitérítésekkel módosítottuk. A kétfragmenses termékek és a reaktáns geometria esetében a kitérítés előtt a fragmensek tömegközépponti távolságát 2 és 10 Å között vettük fel, valamint a fragmensek relatív orientációit gömbszimmetrikusan mintavételezett véletlenszerű forgatással állítottuk be. Minden stacionáriuspontból és termékből 500 kitérített változatot generáltunk, azaz összesen 9000 darabot. A kezdeti készlet tényleges mérete ennél valamivel kisebb, 8934 energiapont volt, mivel nem minden *ab initio* számítás konvergált.

Az *ab initio* számításokat a teljes fejlesztés során kompozit csatolt klaszter módszerrel végeztük, amely a CCSD-F12b explicit korrelált egyszeres és kétszeres gerjesztéseit, valamint a Brueckner-féle perturbatív (T) hozzájárulást foglalta magában.^[83] A (T) hozzájárulást a BCCD(T)

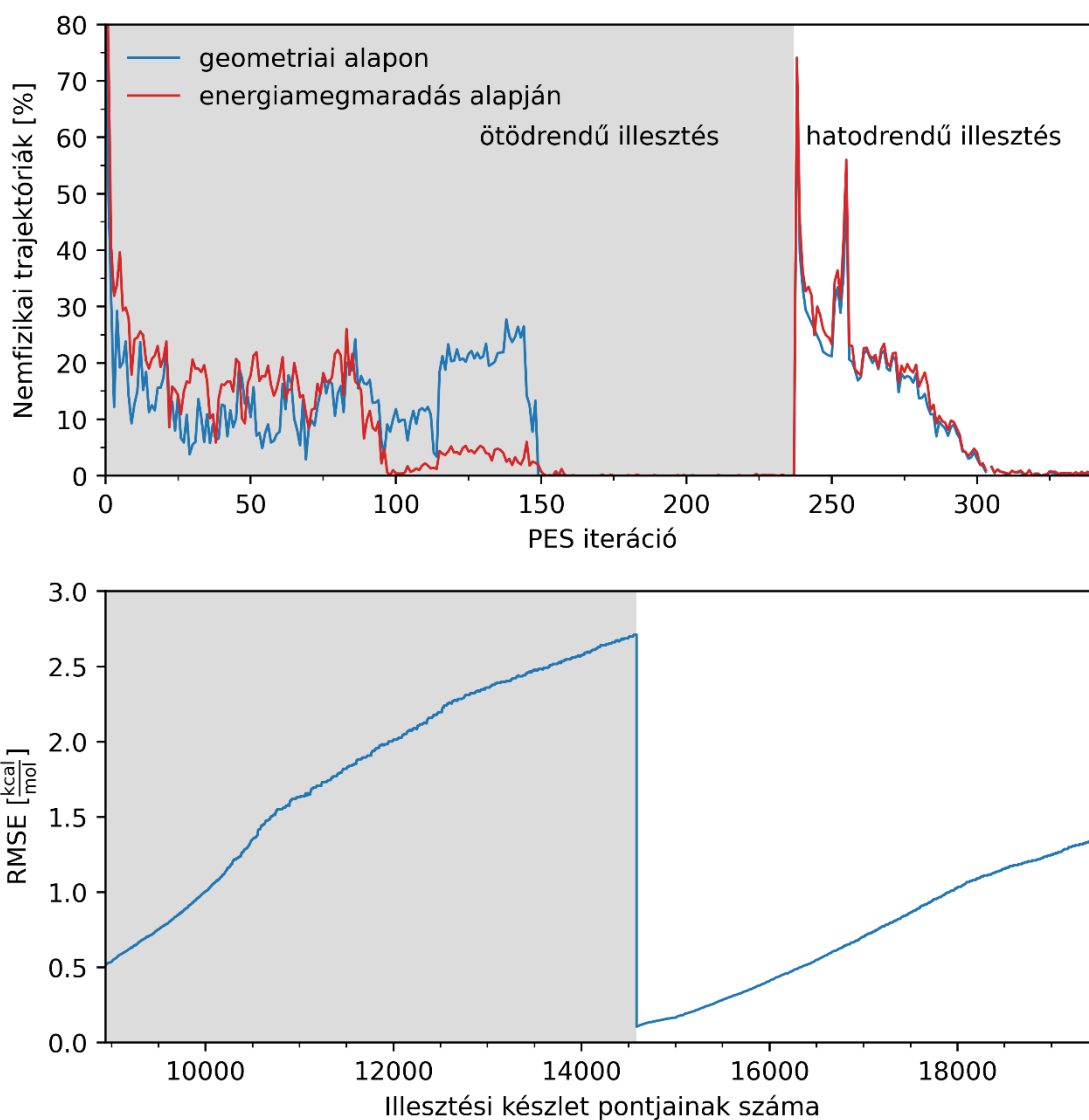
és a BCCD energiák különbségeként számítottuk. A számításokhoz diffúz függvényekkel kiegészített korreláció konzisztens háromszoros zéta bázist használtunk, így az alkalmazott elméleti szint a következő volt:

$$(\text{CCSD-F12b} + \text{BCCD(T)} - \text{BCCD})/\text{aug-cc-pVTZ}. \quad 32)$$

A kompozit módszer választását az indokolja, hogy kutatócsoportunk korábbi eredményei alapján a CCSD(T)-F12b módszer nem képes megbízható energiaértékeket adni túlságosan torz szerkezetek esetében és ennek a hibaforrásnak az oka a (T) perturbatív komponensből ered.^[15] A Brueckner csatolt klaszter módszerben a (T) hozzájárulás megbízhatóbbnak bizonyult, ezért mi is ezt a kompozit módszert részesítettük előnyben.

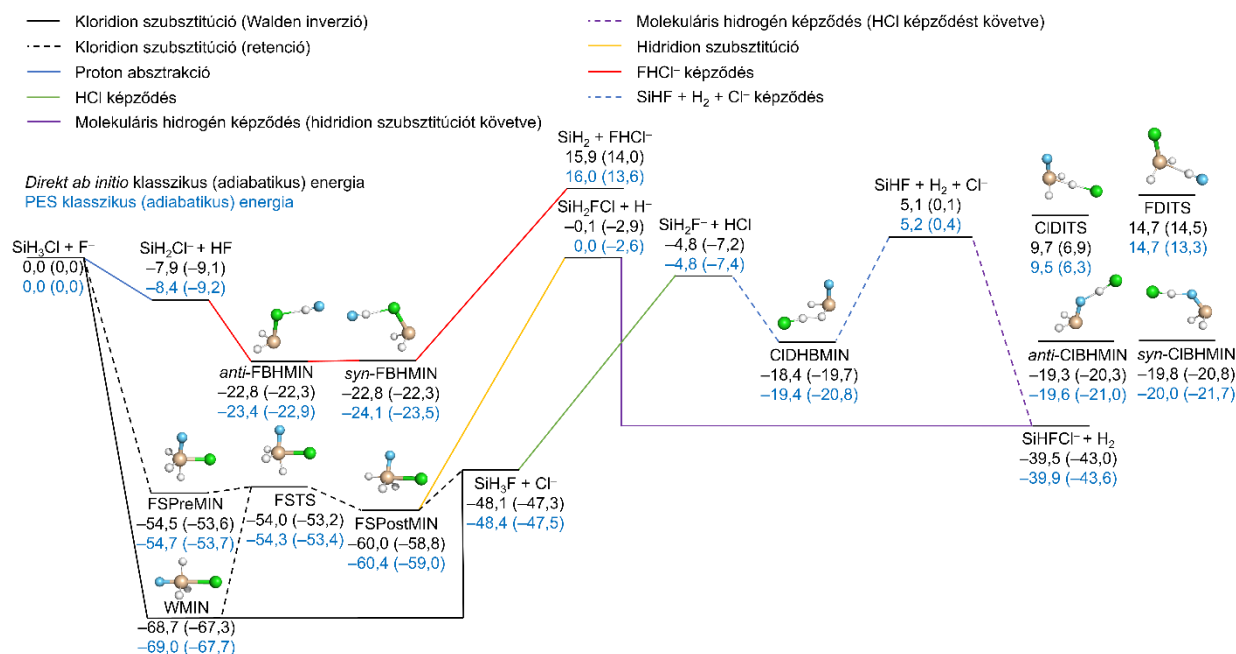
Minden PES iterációban 1000 trajektóriát futtattunk rögzített ütközési energián, 0 és 12 bohr közötti ütközési paraméteren fél bohr felbontással. Az ütközési energiák értékei 1 és 10 kcal/mol, valamint 80 kcal/mol maximális ütközési energiáig 10 kcal/mol-os különbségekkel megválasztott értékek voltak. A fejlesztés kezdetben a legalacsonyabb ütközési energián történt és akkor emeltük, amikor a nemfizikai trajektóriák aránya több PES iteráción keresztül 1% alá csökkent.

Az energiatérület iteratív fejlesztésének monitorozását a 5. ábrán láthatjuk. A nemfizikai trajektóriák arányát kétféle módon is számszerűsítettük, geometriai és energiamegmaradás alapján. Geometriai alapon akkor kategorizáltunk egy trajektóriát nemfizikainak, ha a termékgeometria legalább négy fragmenst tartalmazott. Az energiamegmaradás megsértése alapján pedig akkor, ha a trajektória mentén előfordul legalább egy olyan lépés, amelyben a teljes energia több mint 10⁻⁵%-ban különbözik a kezdeti állapot teljes energiájától. Kezdetben ötödrendű illesztést végeztünk és a kémiai releváns, alacsony energiájú PES tartomány RMSE értéke 0,5 kcal/mol volt. A nemfizikai trajektóriák aránya az első 150 PES iterációig legalább az egyik módszer szerint 10%-nál magasabb volt, utána viszont gyorsan lecsökkent. Az ábra alapján nem jelenthető ki egyértelműen, hogy a geometriai vagy az energiamegmaradás alapján lehet jobban azonosítani a nemfizikai trajektóriákat, mivel néha az egyik, néha a másik módszer szerint találunk belőlük többet. A fejlesztési stratégiánk szerinti 80 kcal/mol-os ütközési energiát a 237-edik PES iterációnál értük el. A nemfizikai trajektóriák aránya bár kellően lecsökkent, az illesztési RMSE a fejlesztés során monoton nőtt 0,5 kcal/mol-ról egészen 2,5 kcal/mol-ig, amely túlságosan magasnak számít. A korábbi ütközési energia és ütközési paraméterek alapján az illesztés rendjét hatodrendre emelve folytattuk a fejlesztést. Az illesztési rend megemelésével újból nagyszámú nemfizikai trajektória jelent meg. Ezúttal a geometriai és az energiamegmaradás szerinti stratégiákkal a fejlesztés végéig közel azonos darabszámú nemfizikai trajektóriát azonosítottunk. A hatodrendű illesztéssel történő fejlesztés a 342. iterációval ért véget, miközben az RMSE nem haladta meg az 1,5 kcal/mol-t. A végső illesztési készlet 19470 energiapontot tartalmaz.



5. ábra. A PES minőségének fejlődése a fejlesztés során. A nemfizikai trajektóriák százalékos aránya PES iteráció függvényében (felső ábra) és a kémiai releváns PES régió RMSE értékének változása az illesztési készlet méretének függvényében (alsó ábra). A kémiai releváns tartomány a 26 kcal/mol alatti régió. Az ábra a 65. hivatkozás 1. ábrája alapján készült.

A 6. ábra bemutatja az $\text{SiH}_3\text{Cl} + \text{F}^-$ rendszer jellemző reakcióit direkt *ab initio* és PES-en számított klasszikus, valamint adiabatikus relatív energiákkal. A legexothermebb reakció a kloridion szubsztitúció, amelynek PES-en nyert relatív energiája $\Delta E_e(\Delta H_0) = -48,4(-47,5)$ kcal/mol. Gátnélküli inverziós és mély negatív energiagáttal rendelkező retenciós mechanizmussal is végbe mehet. A retenciós útvonal gátmagassága $-54,3(-53,4)$ kcal/mol, míg az inverziós útvonalat jellemző komplex relatív energiája $-69,0(-67,7)$ kcal/mol. Utóbbi stacionárius pont az energiafelület globális minimuma. Exothermitása miatt a legmeghatározóbb termékcsatorna a kloridion szubsztitúció lehet. Mind az inverziós, mind a retenciós csatorna elérhető a legalacsonyabb ütközési energiákon is. Míg az analóg széncentrumú rendszer protonabsztrakciója endoterm, esetünkben a protonabsztrakció egy exoterm [$\Delta E_e(\Delta H_0) = -8,4(-9,2)$ kcal/mol] gátnélküli reakció, így várhatóan versengeni fog a kloridion szubsztitúcióval a teljes ütközési energia tartományban.



6. ábra. Az $\text{SiH}_3\text{Cl} + \text{F}^-$ reakciók vázlatos energiafelülete kcal/mol-ban számított relatív energiákkal. A klasszikus direkt *ab initio* energiaértékeket [CCSD-F12b + BCCD(T) – BCCD]/AVTZ elméleti szinten számítottuk. Az adiabatikus energiák zérusponthoz viszonyított rezgési energiáit CCSD(T)-F12b/AVTZ elméleti szinten nyertük. Az ábra a 66. hivatkozás 2. ábrája alapján készült.

A hidridion szubsztitúció, amely a kloridion szubsztitúciós útvonalra jellemző stacionáriuspontok bomlásának eredménye, klasszikusan atermikus, míg a zérusponti energia figyelembevételével enyhén exoterm reakció [$\Delta E_e(\Delta H_0) = 0,0(-2,6)$ kcal/mol]. Hőszínezete és egyszerű mechanizmusa miatt hidridion szubsztitúciót viszonylag alacsony ütközési energián is várhatunk.

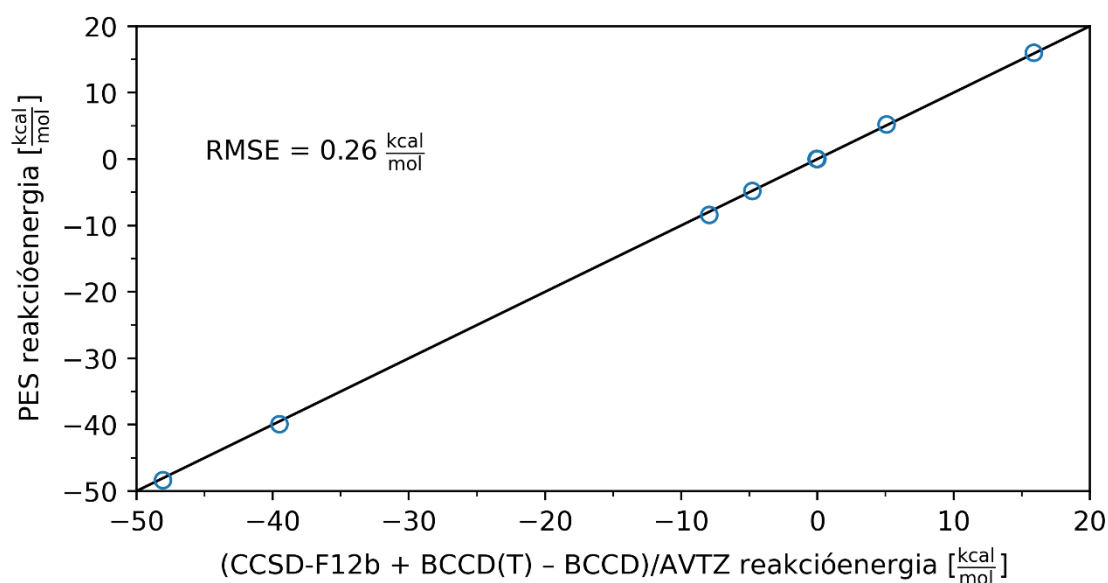
A támadó fluoridion protonabsztrakcióján kívül a szubsztitúciós reakciókban keletkező hidrid- és kloridionok is képesek protonabsztrakciót végrehajtani. Ilyenkor $\text{SiHFCl}^- + \text{H}_2$, valamint $\text{SiH}_2\text{F}^- + \text{HCl}$ termékpárok keletkeznek. A molekuláris hidrogén képződése a második legexotermebb reakció a PES-en [$\Delta E_e(\Delta H_0) = -39,9(-43,6)$ kcal/mol], míg a hidrogénklorid képződés mérsékeltebben exoterm [$\Delta E_e(\Delta H_0) = -4,8(-7,4)$ kcal/mol]. Mivel a hidrogénklorid képződést megelőző kloridion szubsztitúció a rendszer legjellemzőbb reakciója, ezért ez a termékcsatorna is jelentős lehet.

Molekuláris hidrogén képződhet egy összetettebb, többlépéses útvonalon keresztül is. A hidrogénklorid képződést egy dihidrogénkötéses komplex, CIDHBMIN, kialakulása követheti, amely $\text{SiHF} + \text{H}_2 + \text{Cl}^-$ háromfragmenses termékre bomlik. A bomlás klasszikusan enyhén endoterm, míg adiabatikusan atermikus [$\Delta E_e(\Delta H_0) = 5,2(0,4)$ kcal/mol]. Az SiHF és a kloridion később rekombinálódhatnak, így a kétfragmenses molekuláris hidrogén képződésének létezik egy jóval összetettebb, hidridion szubsztitúciót megkerülő mechanizmusa is.

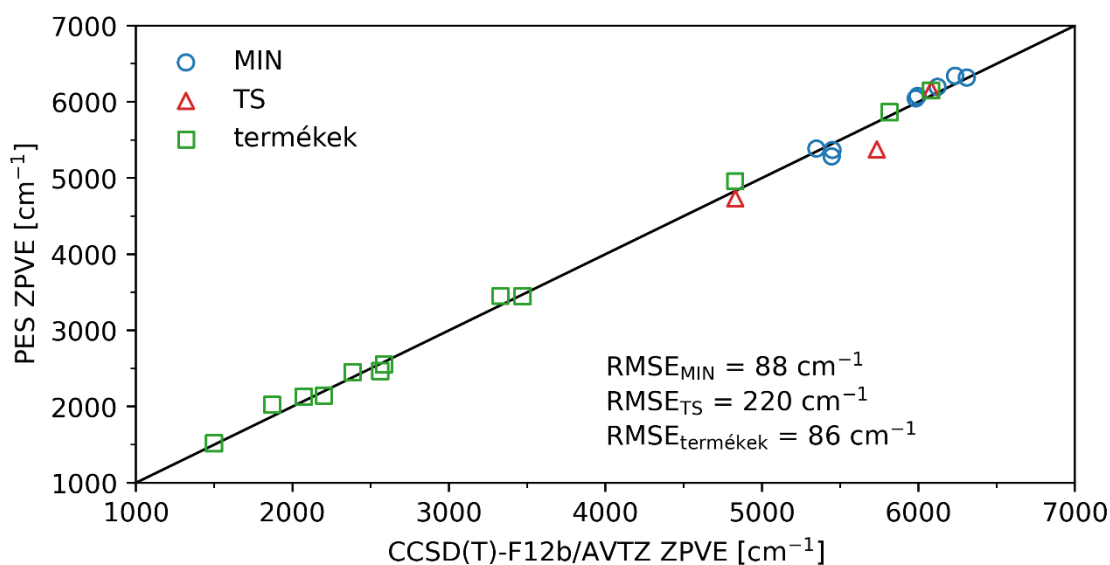
Az $\text{SiH}_2\text{Cl}^- + \text{HF}$ protonabsztrakciós csatornát hidrogénkötést tartalmazó FBHMIN komplex kialakulása követheti. Az FBHMIN-nek *anti*- és *syn*-konformációjú változata is létezik, PES-en nyert relatív energiájuk nagyon közeli [$-23,4(-22,9)$ kcal/mol és $-24,1(-23,5)$ kcal/mol]. Az FBHMIN komplex bomlásának következménye a bihalidion képződés, $\text{SiH}_2 + \text{FHCl}^-$, amely egy jelentősen endoterm reakció [$\Delta E_e(\Delta H_0) = 16,0(13,6)$ kcal/mol].

A dinamikai szimulációk elemzésével felfedeztünk egy további háromfragmenses útvonalat is, az $\text{SiH}_2 + \text{HF} + \text{Cl}^-$ képződést [$32,2(28,8)$ kcal/mol]. Sajnos a relatív energiát nem reprodukálja a PES megfelelő pontossággal, mivel a direkt *ab initio* reakcióenergia $39,6(36,2)$ kcal/mol. A pontatlanság oka, hogy ez a termékút magas endotermicitása miatt az illesztési készletben alulreprezentált maradt. Ez azt is jelenti, hogy mérsékelten magas ütközési energiákon nem játszik fontos szerepet.

A 7. és 8. ábra a stacionáriuspontok különböző tulajdonságainak PES-en számított, valamint direkt *ab initio* számítással nyert értékeit hasonlítja össze. A 7. ábra szerint a fő termékcsatornák reakcióenergiáit a PES kémiai pontosságon belül, 0,26 kcal/mol RMSE-vel képes reprodukálni. A 8. ábra alapján a minimumok, átmeneti állapotok és poliatomos termékek zérusponti energiái is kémiai pontosságon, azaz 350 cm^{-1} -en belül egyeznek a magas szintű csatolt klaszter értékekkel. Utóbbi esetben a referenciának használt csatolt klaszter módszer nem kompozit volt, hanem CCSD(T)-F12b/AVTZ.



7. ábra. Az $\text{SiH}_3\text{Cl} + \text{F}^-$ rendszer főbb termékcsatornáinak PES-en számított és direkt ab initio csatolt klaszter módszerrel nyert klasszikus reakcióenergiáinak összehasonlítása. Az ábra a 65. hivatkozás 5. ábrája alapján készült.



8. ábra. Az $\text{SiH}_3\text{Cl} + \text{F}^-$ rendszer stacionárius pontjainak és a főbb termékcsatornák poliatomos termékeinek PES-en számított és direkt ab initio csatolt klaszter módszerrel nyert zérus ponti rezgési energiáinak összehasonlítása. Az ábra a 65. hivatkozás 6. ábrája alapján készült.

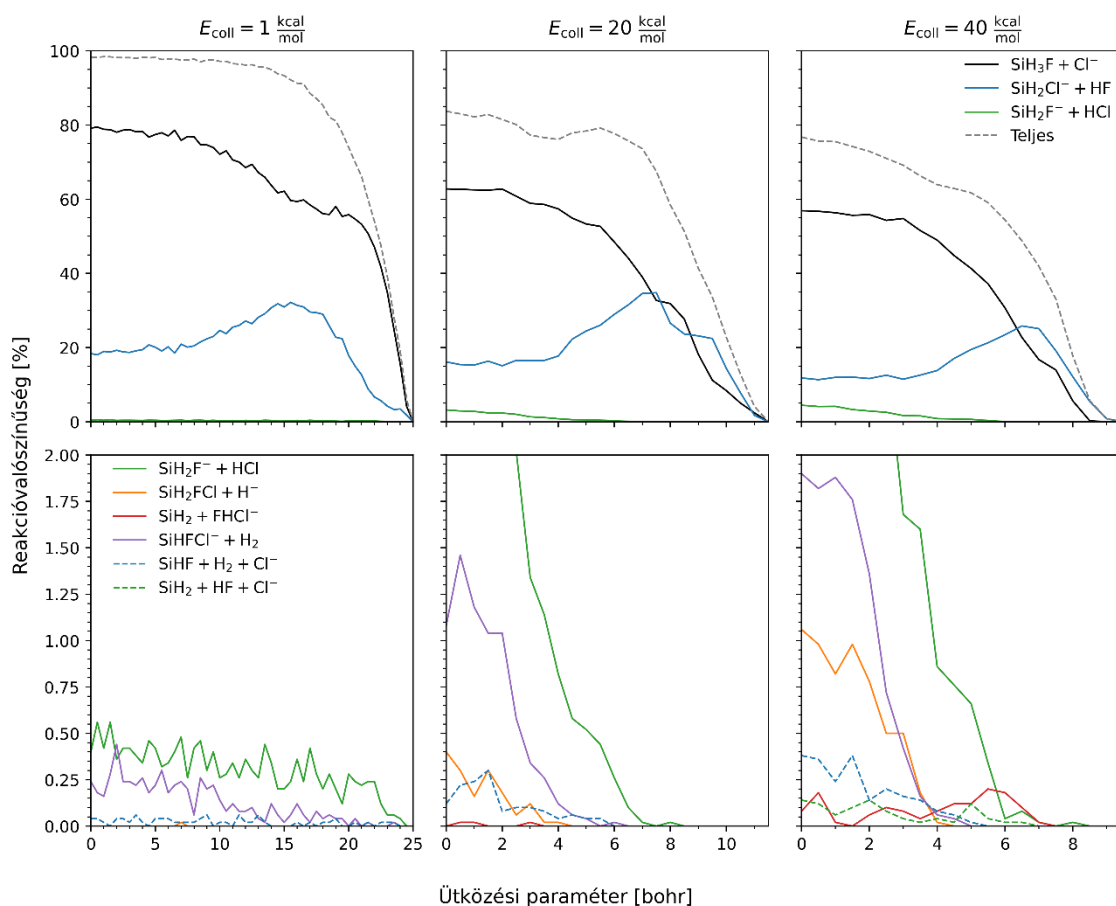
A 9. ábrán a legjelentősebb termékképződések opacitásfüggvényeit láthatjuk, azaz a reakcióvalószínűségeket ütközési paraméter függvényében, 1, 20 és 40 kcal/mol ütközési energián. A 10. ábra a kloridion szubsztitúció inverziós és retenciós csatornáinak opacitásfüggvényeit mutatja be.

A maximális reaktív ütközési paraméter, $b_{\max}$, az ütközési energia növelésével csökken 25-ről 9,5 bohr-ra 1 és 40 kcal/mol között. A $b = 0$ teljes reaktivitás is monoton csökken 95%-ról 76%-ra. A teljes reaktivitáshoz legnagyobb mértékben három reakció járul hozzá: a kloridion szubsztitúció, a protonabsztrakció és a hidrogénklorid képződés.

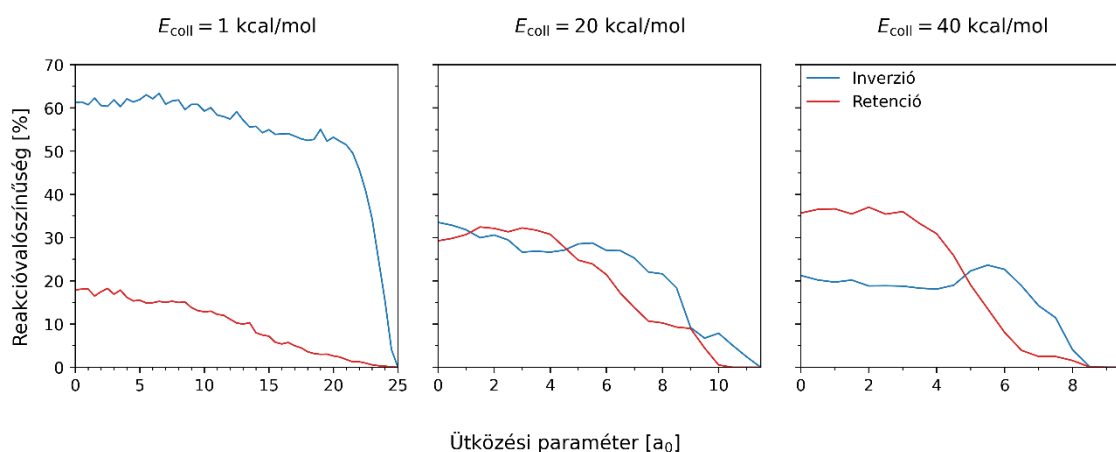
A legalacsonyabb, 1 kcal/mol-os ütközési energián $b = 0$ -nál a kloridion szubsztitúció valószínűsége 80%, $b = 22$ bohr-ig megközelítőleg lineárisan csökken 50%-ig, majd meredeken csökken nullára $b_{\max}$ -ig. A legnagyobb hozzájárulása az inverziós csatornának van, amelynek valószínűsége 60% $b = 0$ -n, miközben a retenciós csatornáé 20%. A retenciós csatorna reakcióval valószínűsége a legalacsonyabb ütközési energián monoton, közelítőleg lineárisan csökken, míg az inverzió $b = 22$ bohr-ig közel konstans 60% körül mozog. Magasabb ütközési energián, $E_{\text{coll}} = 20$ és 40 kcal/mol között, a kloridion szubsztitúció teljes reakcióval valószínűsége nem mutat jelentős változást. A $b = 0$ reaktivitás kis mértékben csökken, 63%-ról 57%-ra. Nagyobb különbségek figyelhetők meg, ha a szubsztitúció opacitásfüggvényét felbontjuk inverziós és retenciós hozzájárulásokra. 20 kcal/mol-os ütközési energián mindkét görbe hasonló lefutású, míg 40 kcal/mol-on alacsony ütközési paramétereknél a retenciós termékképződés meghatározóbb, magas ütközési paramétereken pedig az inverziós kerül túlsúlyba.

A második legmeghatározóbb termékcsatorna, a protonabsztrakció opacitásfüggvénye a kloridion szubsztitúcióéval ellentétben maximum görbe a teljes ábrázolt ütközési energia tartományban. A legalacsonyabb ütközési energián a maximális reakcióval valószínűség $b = 16$ bohr-nál 33%, míg 20 kcal/mol ütközési energián 35%-os maximumot találunk $b = 7$ bohr-nál. Az ütközési energiát tovább emelve 40 kcal/mol-ra azt tapasztaljuk, hogy a maximum helye enyhén csökken, $b = 6,5$ bohr-ra, míg a maximális valószínűség értéke szintén csökken 26%-ra.

A hidrogénklorid képződés reakcióval valószínűsége a protonabsztrakció és kloridion szubsztitúció ütközési energia növelésével csökkenő preferenciájával ellentétesen változik. $E_{\text{coll}} = 1$ kcal/mol-on $b = 0$ -nál 0,5% valószínűséggel történik, majd lineáris csökkenést mutatva $b = 20$ bohr-nál megközelítőleg 0,2-0,3%-ra változik.



9. ábra. Az $\text{SiH}_3\text{Cl} + \text{F}^-$ reakciók opacitásfüggvényei 1, 20 és 40 kcal/mol ütközési energián. A teljes reakcióvalószínűség a nyolc feltüntetett termékcsatorna együttes valószínűségét jelenti. Az ábra a 65. hivatkozás 8. ábrája alapján készült.



10. ábra. A kloridion szubsztitúció inverziós és retenciós csatornáinak opacitásfüggvényei 1, 20 és 40 kcal/mol ütközési energián. Az ábra a 65. hivatkozás 9. ábrája alapján készült.

40 kcal/mol-os ütközési energián a HCl képződés $b = 0$ valószínűsége már megközelíti az 5%-ot. A termékcsatorna maximális reaktív ütközési paraméterei ugyanakkor csökkenő tendenciát mutatnak, $E_{\text{coll}} = 1$ és 40 kcal/mol között ez az érték 24,5 bohr-ról 8 bohr-ra csökken.

A kétfragmenszes molekuláris hidrogén képződés a negyedik legnagyobb hozzájárulással rendelkező termékcsatorna. Opacitásfüggvényének lefutása a HCl képződéséhez hasonló. A legalacsonyabb ütközési energián a jelentős zaj ellenére látható, hogy a teljes ütközési paraméter tartományban a HCl képződés opacitásfüggvényét követi, megközelítőleg félszeres valószínűséggel. $E_{\text{coll}} = 20$ és 40 kcal/mol-on a hidrogénképződés $b = 0$ és $1,5$ bohr közelében a legjelentősebb $1,5\%$ és $1,9\%$ valószínűséggel. A molekuláris hidrogénképződés háromfragmenszes változata, amelyben $\text{SiHF} + \text{H}_2 + \text{Cl}^-$ keletkezik, szintén megfigyelhető a teljes ábrázolt ütközési energia tartományban. $E_{\text{coll}} = 1$ kcal/mol-on széles ütközési paraméter tartományban, $b = 24$ bohr-ig megfigyelhető alacsony, megközelítőleg $0,05\%$ valószínűséggel.

A hidridion szubsztitúció $b = 0$ reakcióvalószínűsége $E_{\text{coll}} = 20$ és 40 kcal/mol között $0,4\%$ -ról 1% -ra nő, 1 kcal/mol ütközési energián elhanyagolható.

A bihalidképződéses csatorna endoterm hőszínezete miatt alacsony ütközési energián nem jelentkezik, ugyanakkor már $E_{\text{coll}} = 20$ kcal/mol-on szórványosan megfigyelhető, 40 kcal/mol-os ütközési energián pedig $0,2\%$ -os valószínűséggel látható $b = 5,5$ bohr közelében. A háromfragmenszes hidrogénfluorid képződéses csatorna, amelyben $\text{SiH}_2 + \text{HF} + \text{Cl}^-$ termékek keletkeznek, endotermicitása miatt alacsony ütközési energián nem érhető el és $E_{\text{coll}} = 40$ kcal/mol-on is a bihalidion képződéssel összemérhetően alacsony valószínűségű.

A 11. ábrán láthatjuk a reakciók hatáskeresztmetszeteit ütközési energia függvényében különböző rezgési energia megszorításokkal. A kloridion szubsztitúció hatáskeresztmetszete rendkívül magasról, közel 1000 bohr^2 -ről indul, majd az ütközési energia növelésével monoton csökken, $E_{\text{coll}} = 40$ kcal/mol-on 70 bohr^2 -ig. A rezgési energia megszorításnak nincs hatása. A 12. ábra a kloridion szubsztitúció hatáskeresztmetszetének inverziós és retenciós hozzájárulásait mutatja be. Alacsony ütközési energián az inverziós termék ICS-e meghatározó. A retenciós ICS teljes ICS-hez viszonyított aránya $E_{\text{coll}} = 1$ kcal/mol-on kevéssel több mint 10% , ugyanakkor az ütközési energia növelésével ez az arány eléri a 45% -ot. Az ütközési energia növelésével mind az inverziós, mind a retenciós ICS monoton csökken, de az inverziós hozzájárulása meredekebben.

A protonabsztrakció hatáskeresztmetszete szintén monoton csökken az ütközési energia növelésére. Rezgési energia megszorítás nélkül 370 bohr^2 , míg lágy rezgési megszorítással 290 bohr^2 -ről indulva megközelítőleg 70 bohr^2 -ig esik az ICS. A kemény megszorítás alkalmazásával a gerjesztési függvény közelítőleg konstans, 50 bohr^2 körül mozog. A kemény és lágy megszorítással nyert ICS-ek közötti minőségi eltérés magyarázata, hogy a reakció során az elérhető teljes energia nagy része a két poliatomos fragmens egyikének rezgési energiájának gerjesztésére fordítódott.

A hidrogénklorid képződés ICS-e a korábbiakhoz hasonlóan a legalacsonyabb ütközési energián, 1 kcal/mol-on a legmagasabb, $4,7 \text{ bohr}^2$. Az E_{coll} növelésével 10 kcal/mol-nál 1 bohr^2 -ig csökken, majd 20 kcal/mol felett $1,5 \text{ bohr}^2$ -nél állandósul. A lágy megszorítás $E_{\text{coll}} =$

10 kcal/mol alatt enyhén csökkenti az ICS-t, míg a kemény megszorítás a teljes ütközési energia tartományban drámaian csökkenti a hatáskeresztmetszet értékét.

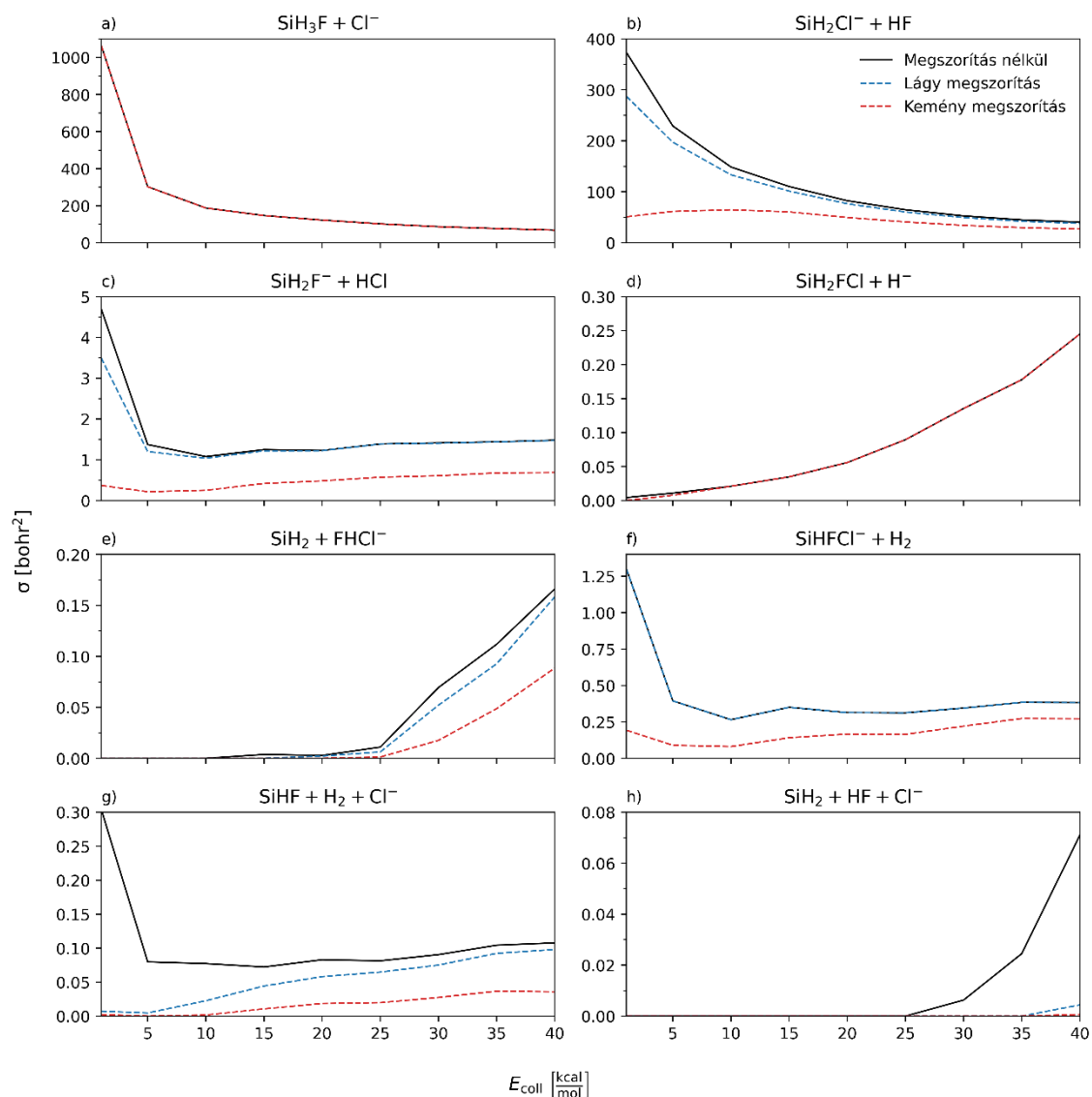
A hidridion szubsztitúciós csatorna gerjesztési függvénye monoton növekedést mutat és a rezgési energia megszorítás hatása elhanyagolható. $E_{\text{coll}} = 40$ kcal/mol-on 0,25 bohr²-es hatáskeresztmetszet számítható.

A bihalid képződési csatorna ICS-e 15 kcal/mol ütközési energia alatt nulla, 15 és 25 kcal/mol között szinte elhanyagolhatóan alacsony, majd 25 kcal/mol felett lineárisan növekedik 0,17 bohr²-et elérve a legmagasabb ütközési energiánál. Az ICS értékeket a lágy megszorítás alkalmazása enyhén csökkenti, míg a kemény megszorítás megközelítőleg felezi.

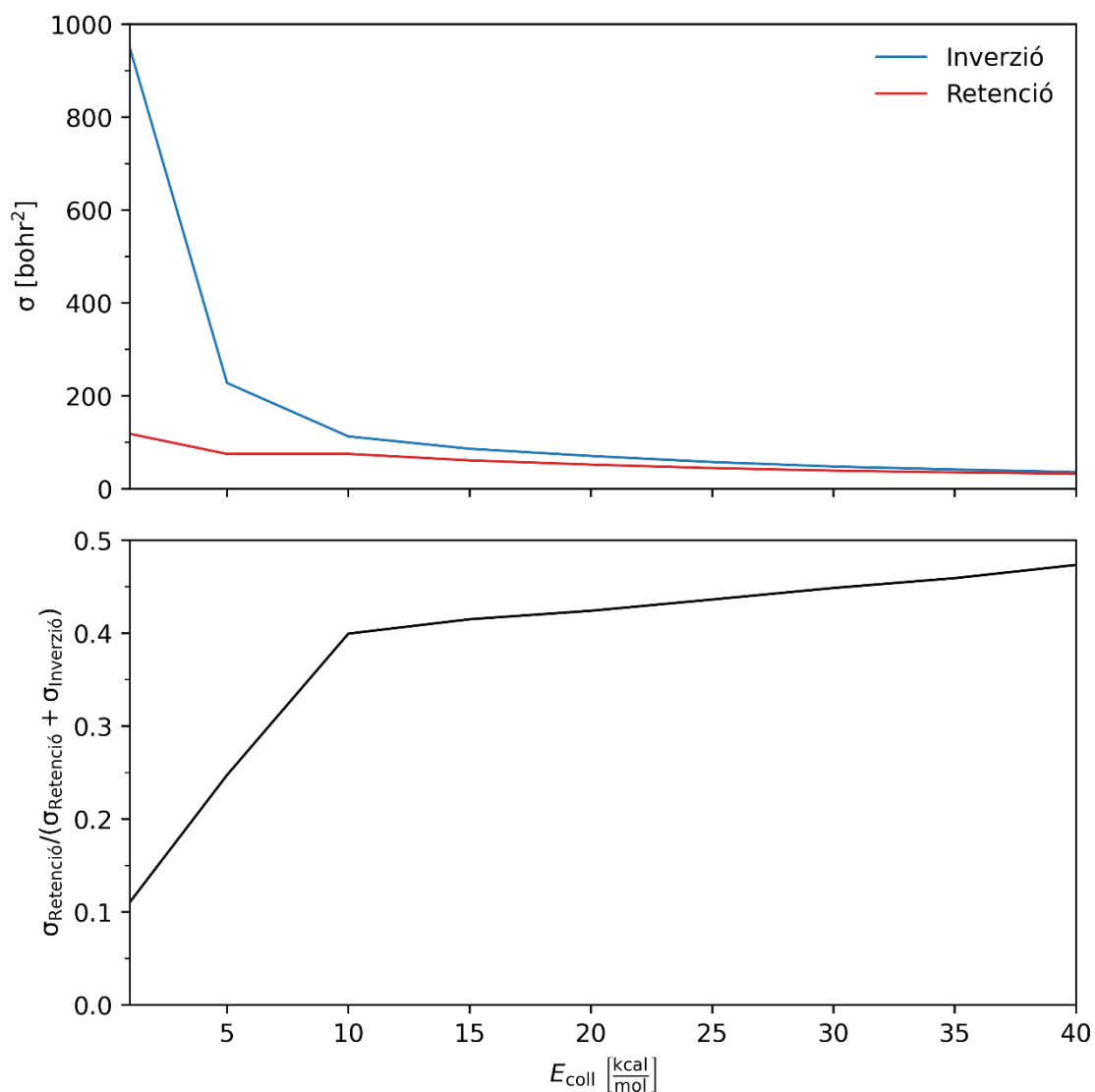
Az $\text{SiHFCl}^- + \text{H}_2$ termékút gerjesztési függvénye a hidrogénkloridéhoz hasonló lefutású. Megszorítás nélkül és lágy megszorítással a hatáskeresztmetszet értéke 1,3 bohr²-ről 0,3 bohr²-re csökken 1 és 10 kcal/mol E_{coll} között. Magasabb ütközési energián 0,4 bohr² körül állandósul. Kemény megszorítással jóval alacsonyabb, 0,08 és 0,27 bohr² közötti hatáskeresztmetszet látható.

A háromfragmenses molekuláris hidrogénképződés esetében a rezgési energia megszorítás nélküli hatáskeresztmetszet $E_{\text{coll}} = 1$ kcal/mol-on 0,3 bohr², míg 5 és 40 kcal/mol között 0,1 bohr² közelében állandósul. A lágy megszorítással számított ICS érték 5 kcal/mol alatt elhanyagolható és csak a legmagasabb ütközési energiákon közelíti meg a 0,1 bohr²-et. A kemény megszorítás még tovább csökkenti az ICS-t, 10 kcal/mol alatt közel nullára, 40 kcal/mol-on 0,03 bohr²-re.

Az $\text{SiH}_2 + \text{HF} + \text{Cl}^-$ termékcsatorna ICS értéke a rezgési energia megszorításokat is figyelembe véve szinte elhanyagolható. Míg megszorítás nélkül $E_{\text{coll}} = 25$ kcal/mol alatt nulla, felette az ütközési energia növelésével meredeken növekszik, $E_{\text{coll}} = 40$ kcal/mol-on 0,07 bohr²-et elérve.



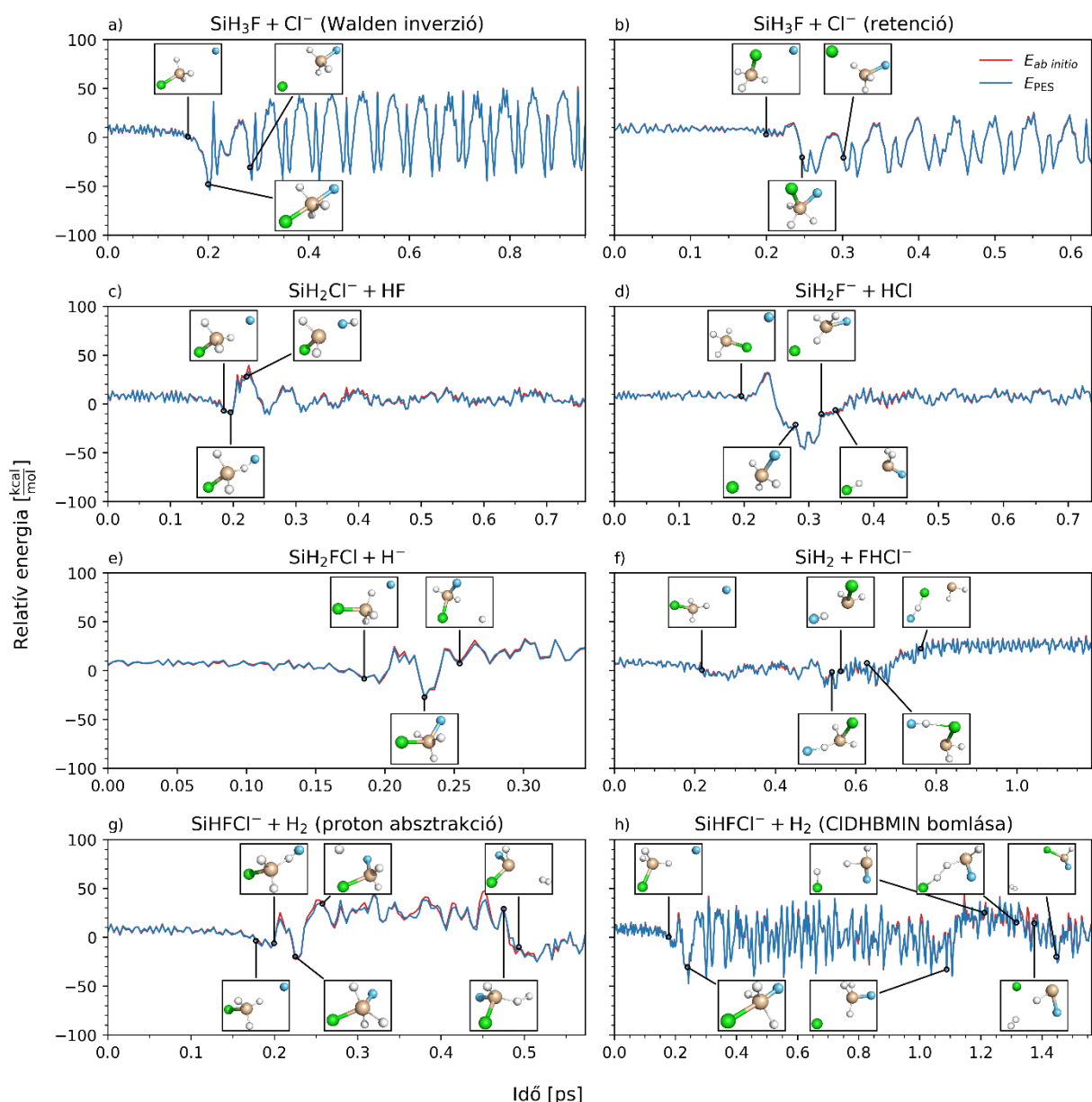
11. ábra. Az $\text{SiH}_3\text{Cl} + \text{F}^-$ reakciók gerjesztési függvényei kemény és lágy megszorítással, valamint megszorítás nélkül. Az ábra a 65. hivatkozás 10. ábrája alapján készült.



12. ábra. A kloridion szubsztitúció inverziós és retenciós csatornáinak integrális hatáskeresztmetszete (felső ábra) és a retenciós termékek hatáskeresztmetszetének hányada (alsó ábra) az ütközési energia függvényében rezgési energia megszorítás nélkül számítva. Az ábra a 65. hivatkozás 11. ábrája alapján készült.

A 13. ábra az $\text{SiH}_3\text{Cl} + \text{F}^-$ rendszerre jellemző mechanizmusokat mutatja be néhány reprezentatív trajektórián keresztül. A trajektóriák PES-en nyert, valamint csatolt klaszter módszerrel számított relatív energiáinak időfejlődését is láthatjuk. Az ábrán látható trajektóriák reaktáns régiói hasonlóak, mivel mindegyiket azonos ütközési energián futó szimulációkból nyertük, valamint a szililklorid és a fluoridion kezdeti tömegközéppontjainak távolsága is azonos volt.

A rendszerre leginkább jellemző reakció, a kloridion szubsztitúció Walden inverziós és retenciós mechanizmusait a 13/a. és 13/b. ábrán láthatjuk. Trajektória animációk vizsgálata alapján a magas ütközési energiákon kialakuló komplexek rendszerint hamar elbomlanak, míg lassabb ütközések esetén számottevően hosszabb életűek. Az alacsony energiájú ütközések jellemzője a reaktánsok találkozását megelőző reorientáció, amelyben a szililklorid a Walden minimum kialakulásának kedvező helyzetbe fordul. Ez a jelenség általános, így 1 kcal/mol-os ütközési energián nemcsak a kloridion szubsztitúciós termékút, de a többi reakció esetében is kezdetben nagyon gyakran WMIN alakul ki. Megfigyeltük, hogy az ütközési paraméternek hatása van a kezdetben kialakuló komplex rezgésére és forgására is. Mivel a reorientációs hatás miatt túlnyomó többségben először Walden komplex jön létre függetlenül az ütközési paramétertől, az inverzióhoz tartozó reakcióvalószínűség közel állandó. A retenciós csatorna valószínűségének monoton csökkenése a reorientáció miatti energiaátadással magyarázható, mivel alacsony ütközési paraméteren a szililklorid elfordulása jellemzően az F–Si–Cl kötés hajlításának ad energiát, míg magas ütközési paramétereken kötések hajlítása helyett a komplex forgómozgásba kezd. Előbbi annak kedvez, hogy a WMIN előlről támadásos komplexszé rendeződjön át retenciós terméket eredményezve, míg utóbbi az inverziónak. Ez a megfigyelés segíthet megmagyarázni a 9. ábrán látható legalacsonyabb ütközési energián ábrázolt inverziós és retenciós csatornákhöz tartozó opacitásfüggvényeket. Magas ütközési energián a reaktáns reorientációja nem jellemző, így ilyenkor a szubsztitúciós termékek sztereokémiáját a kezdeti támadási szög és az ütközési paraméter együttesen határozzák meg. A reorientáció lehetősége nélkül alacsony ütközési paraméteren a hátraszórásos retenció nagyobb valószínűségű, mivel az SiH_2Cl molekularész irányából történő előlről támadás többféleképp valósulhat meg, mint az SiH_3 irányú hátulról támadás, így megmagyarázható a 9. ábrán 40 kcal/mol-os ütközési energián látható $b = 0$ közeli retenciós túlsúly. 20 kcal/mol ütközési energián a részleges reorientáció magyarázhatja a közel azonos inverzió/retenció valószínűséget alacsony ütközési paramétereken.



13. ábra. Az $\text{SiH}_3\text{Cl} + \text{F}^-$ reakciók reprezentatív trajektóriái és direkt ab initio, valamint PES energiák összehasonlítása. Az ábra a 65. ábra 12. ábrája alapján készült.

A trajektória animációk szerint magasabb ütközési paraméteren a hátraszórásos szubsztitúciót az előreszórásos lehasításos (*stripping*) mechanizmus váltja le, amely kevésbé kedvező a retenció termék számára. Ezzel magyarázható, hogy miért lesz valószínűbb az inverzió $E_{\text{coll}} = 40$ kcal/mol-on $b = 4,5$ bohr felett. Magas ütközési energián a rezgésileg jelentősen gerjesztett szililfluorid öninverzióját is megfigyeltük. Hasonló öninverzió a metilhalidokra nem jellemző.

A 13/d. ábrán a kloridion szubsztitúciót követő protonabsztrakcióra, a hidrogénklorid képződésre láthatunk egy példát. A protonabsztrakciós lépésnek a szililfluorid és kloridion lassú mozgása kedvez. Az alacsony translációs energia átadás miatt az SiH_2F^- és HCl jellemzően szintén lassan távolodnak el egymástól, emiatt ezt a lépést további komplexképződések,

CIBHMIN és CIDHBMIN kialakulása is kísérhetik, jellemzően alacsonyabb ütközési energián. A másodlagos komplexképződések a HCl szórási irányát véletlenszerűbbé teszik, továbbá a dihidrogénkötéses CIDHBMIN kialakulása és bomlása a 13/h. szerinti molekuláris hidrogénképződéshez vezethet.

1 kcal/mol ütközési energián a két és a háromfragmenses hidrogénmolekula képződéshez is túlnyomórészt a dihidrogénkötéses komplex bomlásos mechanizmus járul hozzá. 40 kcal/mol-on az $\text{SiHFCl}^- + \text{H}_2$ képződése elsődlegesen a hidridion szubsztitúciót követő protonabsztrakció eredménye (13/g.). Magas ütközési energián megfigyelhető a kloridion szubsztitúciót követő rezgésileg gerjesztett sziliklorid egy lépéses bomlása, amely szintén $\text{SiHF} + \text{H}_2 + \text{Cl}^-$ termékeket eredményez.

A hidridion szubsztitúciónak (13/e.) az olyan $[\text{F-SiH}_3\text{-Cl}]^-$ komplex kialakulása kedvez, amelyben az F-Si-Cl kötőszög 120° közelében van, azaz nem egyértelműen előlről vagy hátulról támadásos szerkezet, hanem a termékként képződő SiH_2FCl molekula kötőszögének megfelelő. A szubsztitúcióban távozó hidridion rendkívül alacsony tehetetlensége miatt rendszerint könnyen eltérül az SiH_2FCl hatására véletlenszerű szórási irányt eredményezve.

A hidrogénfluorid képződését (13/c.) *stripping* és visszaszórásos mechanizmusokra érdemes csoportosítani. Magas ütközési energián és ütközési paraméteren a *stripping* protonabsztrakció jellemző, amely egy direkt mechanizmus, azaz a reaktánsok translációs energiája a termékekére fordul. A *stripping* mechanizmus az előreszórásnak kedvez. Alacsony ütközési paramétereken gyakrabban figyeltünk meg hátraszórásos protonabsztrakciót, amely az előbbivel ellentétben indirekt, azaz a reaktáns translációs energiája a termékek rezgési és forgási energiáját gerjeszti, valamint jellemzően hátra szór. Ha a protonabsztrakciós termékek alacsony translációs energiát nyernek, bevonzhatják egymást, így a kimeneti csatornában FBHMIN komplex képződhet. Az FBHMIN komplex létrejötte a bihalidion képződés jellegzetes lépése (13/f.).

4.3 A sziliklorid és fluoridion rendszer dinamikája

A 14. ábra a kétfragmenses termékcsatornák kezdeti támadási szög eloszlásait mutatja be 1 és 40 kcal/mol ütközési energia tartományban. Alacsony ütközési energián a kloridion szubsztitúció hátulról támadásos preferenciát mutat, amely E_{coll} növelésével $\alpha = 120^\circ$ ($\cos(\alpha) = -0,5$) felé tolódik. A szubsztitúciós csatornát inverziós és retenciós hozzájárulásokra bontva láthatjuk, hogy $E_{\text{coll}} = 1$ kcal/mol-on a $\cos(\alpha)$ preferencia teljesen ellentétes. A jóval dominánsabb inverzió számára kedvező a hátulról támadás, míg a retenciós útvonal $\cos(\alpha) = 1$ -nél, azaz a tiszta előlről támadásnál a legvalószínűbb. Magasabb ütközési energiákon az inverzió támadási szög eloszlásgörbéje izotróp, elveszíti támadási irány szerinti preferenciáját. Retenció esetében viszont megjelenik a $\cos(\alpha) = -0,5$ -nél jelentkező maximum, amelyet a teljes szubsztitúciós eloszlásgörbén is láthatunk. A szubsztitúciós termékutak $\cos(\alpha)$ eloszlásgörbéinek ütközési energia függésére magyarázatot adhatnak a korábbiakban trajektória animációk vizsgálatával nyert megállapítások. Alacsony ütközési energián jellemző a reaktánsok reorientációja, amely során a támadási szögtől függetlenül kezdetben WMIN komplex alakul ki. Megfigyeltük, hogy alacsony ütközési paramétereken olyan energiaátadás történik, amelyben az F–Si–Cl kötés meghajlik és előlről támadásos szerkezetté alakulhat. A 14. ábra alapján hasonlóan számottevő kezdeti geometriai paraméter a támadási szög is, $\cos(\alpha) = -1$ és 1 között monoton csökken a reorientációs hatás.

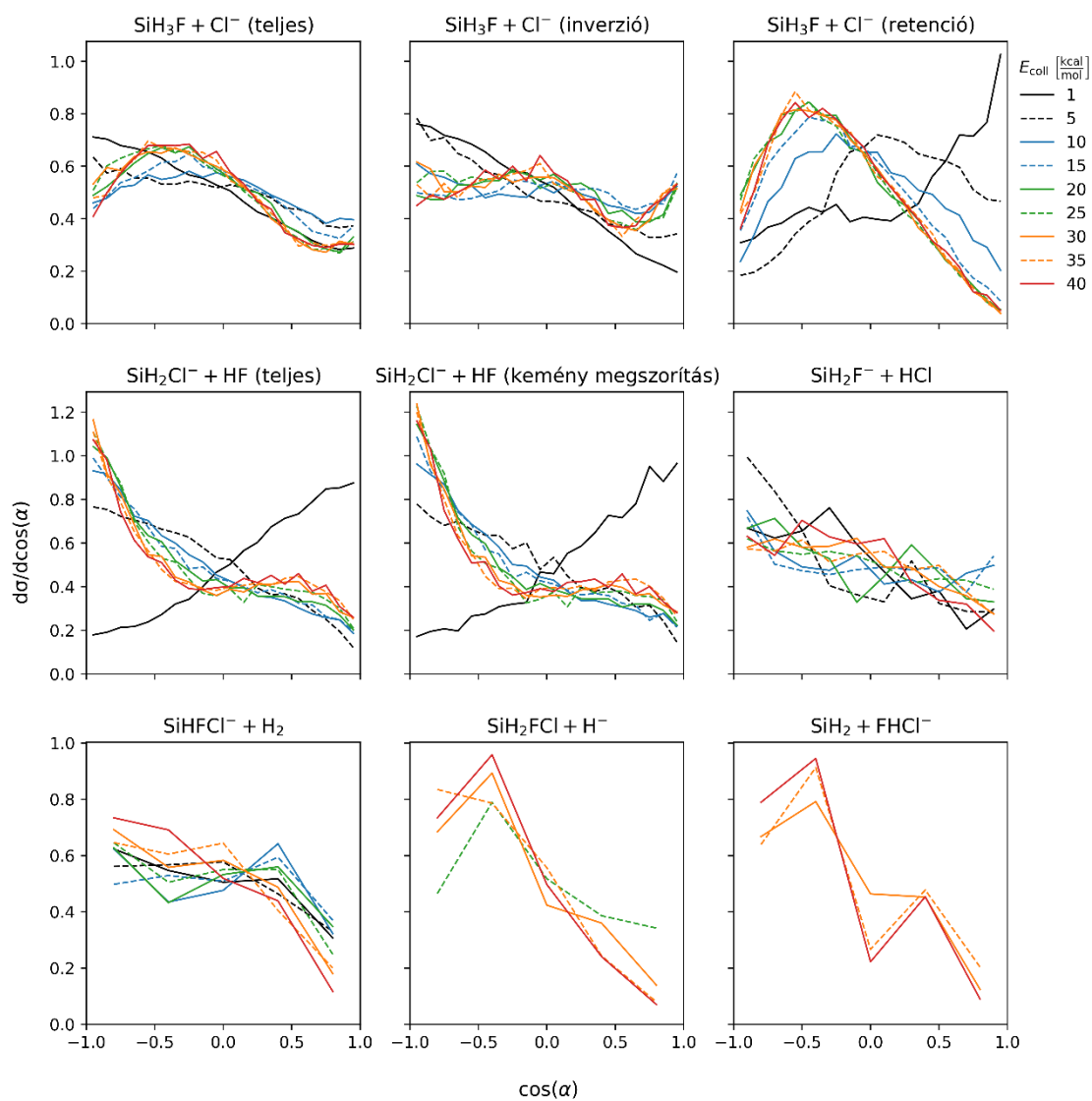
A HCl képződés $\cos(\alpha)$ eloszlása a kloridion szubsztitúcióéhoz hasonló lefutású, ugyanakkor alacsonyabb valószínűsége miatt jóval nagyobb zajjal rendelkezik.

A hidridion szubsztitúciós csatorna $\cos(\alpha)$ eloszlásának maximuma az ábrázolt ütközési energia tartományban $E_{\text{coll}} = 25$ és 40 kcal/mol között $-0,5$ közelében jelentkezik, azaz a retenciós kloridion szubsztitúcióhoz hasonlóan $\alpha = 120^\circ$ kezdeti támadási szög az optimális.

Protonabsztrakció esetében minőségi eltérést figyelhetünk meg $E_{\text{coll}} = 1$ kcal/mol és a magasabb ütközési energián számított $\cos(\alpha)$ eloszlások között. Míg 1 kcal/mol-on az előlről támadás, 5 kcal/mol-tól kezdődően teljesen ellentétes módon a hátulról támadás kedvez a proton absztrakciónak. A protonabsztrakciós görbék alakja nem változik, ha figyelembe vesszük a rezgési energia megszorítást.

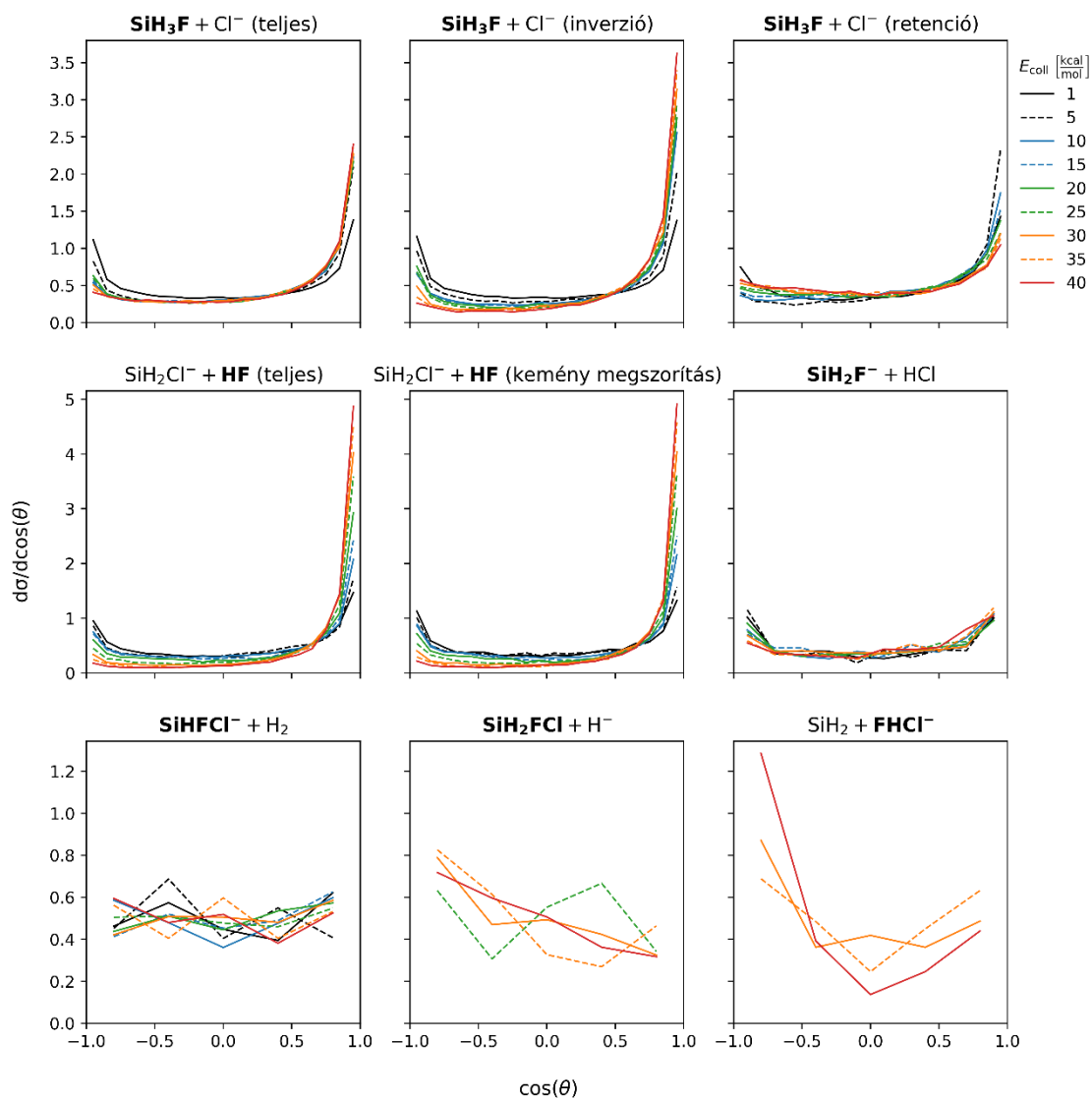
A molekuláris hidrogén képződése alacsonyabb ütközési energián közel izotróp $\cos(\alpha)$ eloszlást mutat, azaz érzéketlen a kezdeti támadási irányra. E_{coll} növelésével a hátulról támadásos irány enyhén preferálttá válik.

A bihalidion képződésének szintén a hátulról támadás kedvez. Mivel a bihalidion képződést protonabsztrakció előzi meg, várható, hogy a protonabsztrakciónak kedvező támadási szög egyben a bihalidion képződésének is kedvez.



14. ábra. Az $\text{SiH}_3\text{Cl} + \text{F}^- \rightarrow \text{A} + \text{B}$ reakciók kezdeti támadási szög koszinuszának eloszlása az ütközési energia függvényében. Az ábra a 66. hivatkozás 5. ábrája alapján készült.

A szórási szög eloszlások ütközési energia függését a 15. ábra mutatja be. A kloridion szubsztitúció inverziós csatornájára alacsony ütközési energián szimmetrikus szórási szögeloszlás jellemző, amely az energia növelésével előreszórásra vált. A retenciós útvonal esetében ezzel ellentétes módon azt figyelhetjük meg, hogy alacsony ütközési energián jellemző az előreszórás, míg magas energiákon közel izotróp eloszlást tapasztalunk. A teljes kloridion szubsztitúciós $\cos(\theta)$ eloszlás minőségileg az inverziós csatorna ütközési energia függését mutatja, ugyanakkor visszafogottabb módon.



15. ábra. Az $\text{SiH}_3\text{Cl} + \text{F}^- \rightarrow \text{A} + \text{B}$ reakciók szórási szög koszinuszának eloszlása az ütközési energia függvényében. A szórási szög a fluorid reaktáns és a fluortartalmú termék tömegközépponti sebességvektorai által bezárt szög. Az ábra a 66. hivatkozás 6. ábrája alapján készült.

A protonabsztrakció szórási irány preferenciája a kloridion szubsztitúcióéhoz hasonló, ütközési energia növelésével a szimmetrikus eloszlás határozott előreszórássá változik. Erre a szórási mintázatra a rezgési energia megszorítás nincs hatással.

A hidrogénklorid, hidridion és a hidrogénmolekula képződéses csatornák szórása a teljes ütközési energia tartományban közel izotróp. A hidrogénklorid képződés esetében enyhe szimmetrikus előre/hátraszórás megfigyelhető, míg a hidridion szubsztitúciónál enyhe hátraszórást láthatunk magas ütközési energián.

Bihidridion képződés esetében magas ütközési energián hátraszórás tapasztalható. Ez egy váratlan jelenség, mivel az FHCl^- képződését protonabsztrakció előzi meg, amely magas ütközési energián ellentétes szórási irány preferenciát mutat, mivel a hidrogénfluorid előre szór.

A termékek energiaeloszlása, különös tekintettel a translációs-, valamint belsőenergia eloszlásokat, betekintést adnak a reakciók direkt, vagy indirekt természetére. Az indirekt reakciókra komplexképződés jellemző, amely a belső mozgásformák gerjesztődésével jár, azaz a reaktánsok translációs energiája a termékek belső energiájának növelésére, azon belül rezgésre és forgásra fordul. Direkt reakciókra ezzel ellentétes módon a komplexképződés nem jellemző, a reaktánsok ütközési energiája leginkább a termék translációs energiáját növeli. A teljes energia, azaz a szililklorid zérus ponti rezgési energiájának, az ütközési energiának és a klasszikus reakcióenergia –1-szeresének összege a szimulációk során végig állandó marad.

A 16–19. ábrák a translációs, belső, rezgési, valamint forgási energia eloszlásokat mutatják be. Kloridion szubsztitúció esetében a reakcióenergiát figyelembe véve translációra és a belső módokra 66,2 kcal/mol, valamint 105,2 kcal/mol jut összesen $E_{\text{coll}} = 1$ és 40 kcal/mol-on. A szubsztitúciós termékek jellemzően kis mennyiségű translációs energiát nyernek. A translációs energia eloszlás maximuma mind inverzió, mind retenció esetében 10 kcal/mol alatt látható a teljes ütközési energia tartományban. Ezzel párhuzamosan a belső energia eloszlások a legmagasabb elérhető energiaértéknél csúcsosodnak, követve az ütközési energia növekedését, így a korábbiakban leírt komplexképződéssel járó szubsztitúciós mechanizmusok energiaeloszlás szerint is indirektnek bizonyulnak. A belső energiát a szililfluorid rezgési és forgási hozzájárulásaira bontva látható, hogy míg a termék legvalószínűbb rezgési energiája 60 kcal/mol közelében van, a forgási energia eloszlás 20 kcal/mol alatt mutat maximumot. Az eloszlások mindkét mozgásforma esetében csak kiszélesednek E_{coll} növelésével, maximumuk nem tolódik el.

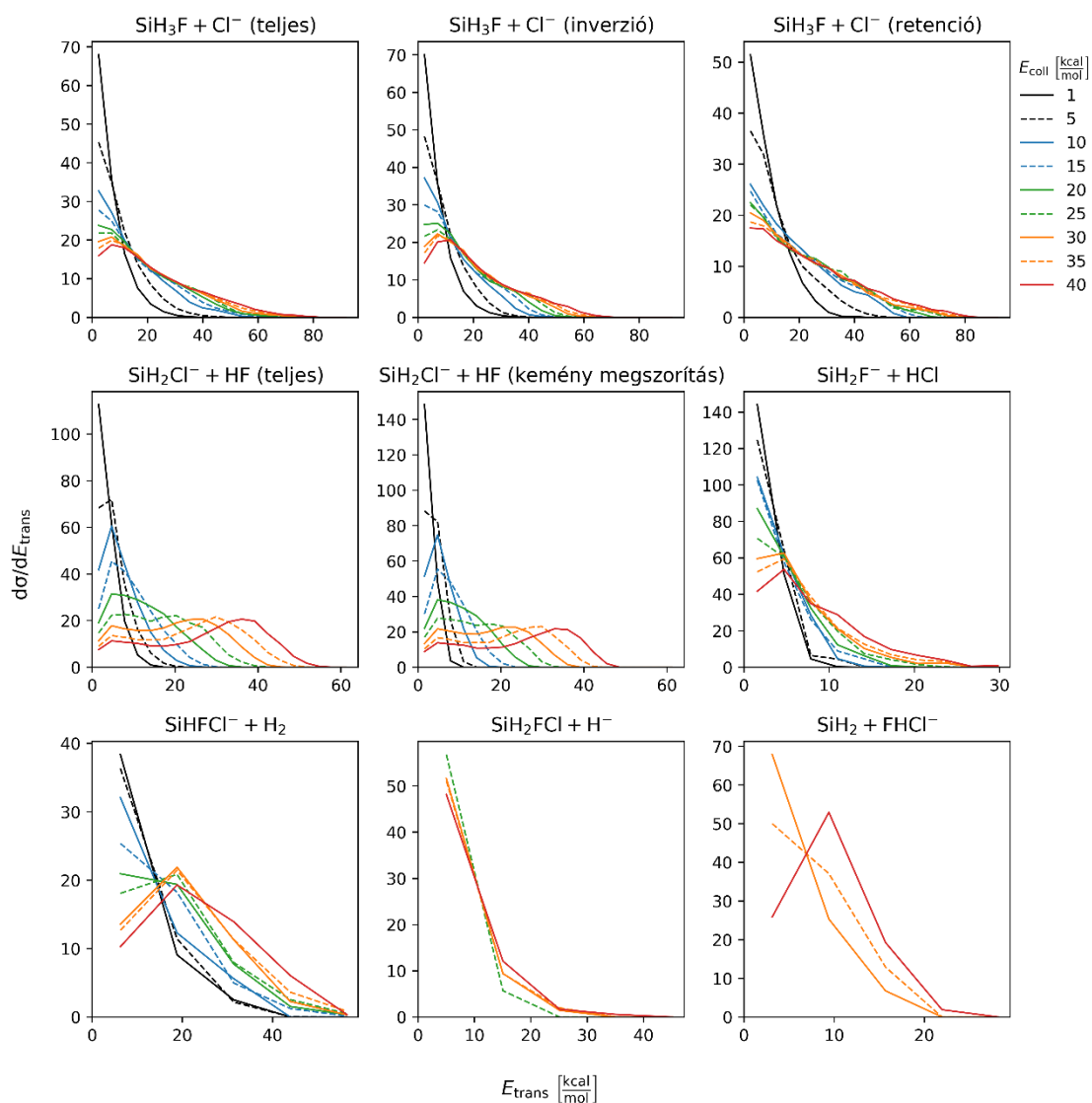
A hidridion szubsztitúció energiaeloszlása is indirekt, komplexképződéssel járó mechanizmusra utal. A translációs energia az elérhető legalacsonyabb értékeknél mutat maximumot, miközben a belső energia eloszlásgörbéjének csúcsa az ütközési energia növelésével tolódik magasabb értékek irányába. A 18. és 19. ábrák alapján a hidridion szubsztitúcióban keletkező SiH_2FCl belső energiája túlnyomórészt rezgés. Az E_{vib} eloszlás maximuma $E_{\text{coll}} = 25$ és

40 kcal/mol tartományon belül végig 40 kcal/mol, míg az E_{rot} eloszlása a legalacsonyabb értékeknél, 10 kcal/mol alatt marad.

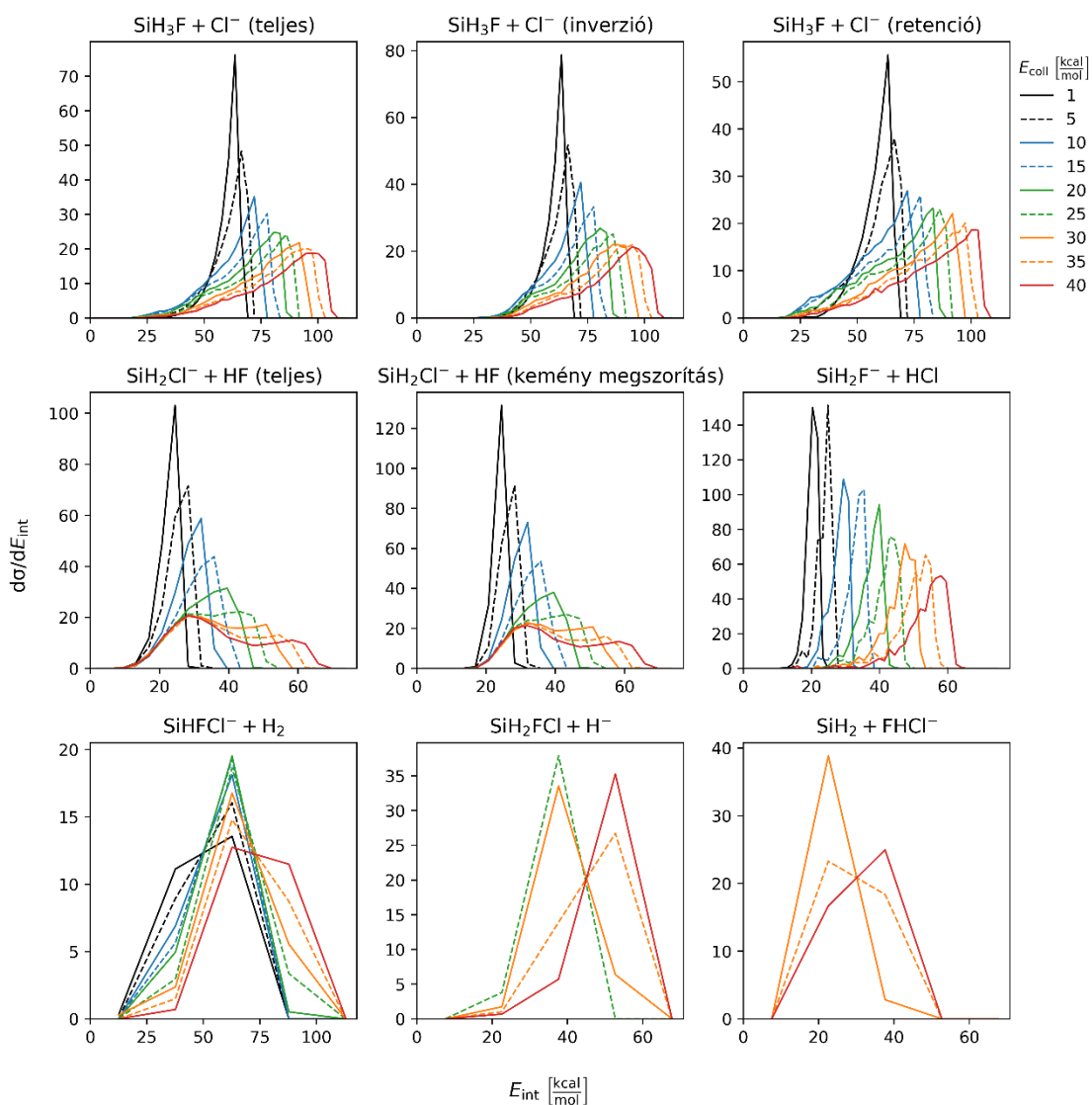
A protonabsztrakció esetében 40 kcal/mol-os ütközési energián 65,2 kcal/mol áll rendelkezésre translációra és belső mozgások gerjesztésére. Magas ütközési energiákon a translációs és a belső energia eloszlások görbéin két maximumot figyelhetünk meg, amely direkt és indirekt mechanizmusok keverékére utal. A direkt protonabsztrakció translációs energia eloszlásának csúcsa eltolódik E_{coll} növelésével, míg az indirekt absztrakció esetében alacsony translációs energiánál marad. A belső energia eloszlások esetében ellentétes módon az indirekt mechanizmusú protonabsztrakció miatt jelenik meg az eltolódó csúcs. Az eloszlásgörbék alakját a rezgési energia megszorítás minőségileg nem befolyásolja.

A hidrogénklorid képződés egyértelműen indirekt, mivel az E_{trans} eloszlás maximuma a teljes ütközési energia tartományban 10 kcal/mol alatt marad, míg a belső energiáé E_{coll} emelésével eltolódást mutat. A belső energia nagy részben rezgésre fordul. A rezgési energia eloszlás maximumának eltolódása követi az ütközési energia növelését, míg a legvalószínűbb forgási energia értéke végig 10 kcal/mol alatt marad.

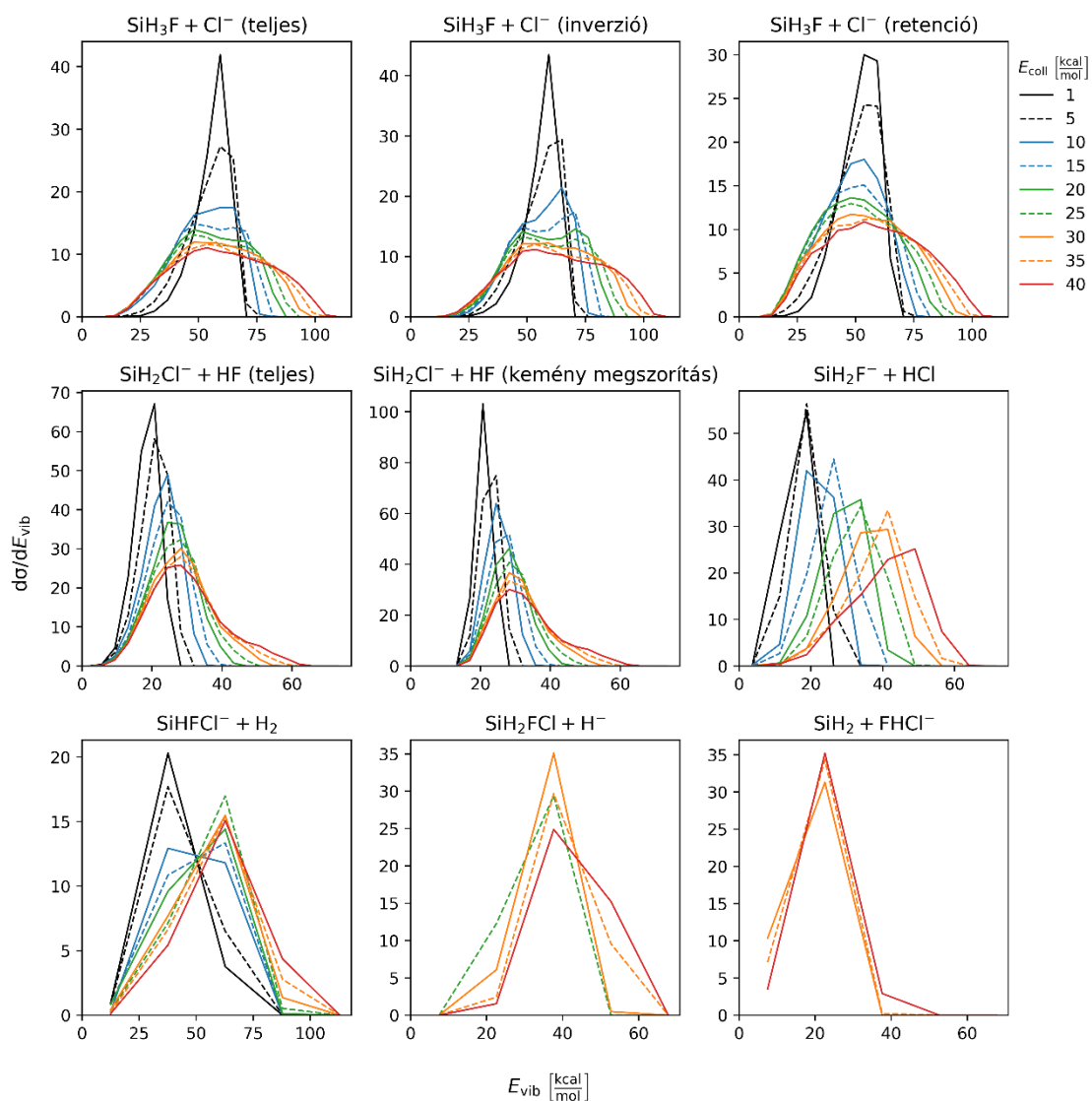
A hidrogénmolekula képződés esetében mind a translációs, mind a belső energia eloszlásának maximumai az ütközési energia növelésének felével tolódnak el. Hasonló igaz a bihalidion képződésre is, ugyanakkor kevésbé egyértelmű, mivel utóbbi esetben csak $E_{\text{coll}} = 30$ és 40 kcal/mol között tudtuk az eloszlásokat ábrázolni. Összetett mechanizmusuk miatt az energiaeoszlásoktól függetlenül is indirektnek kell tekintenünk a H_2 és az $\text{FHC}l^-$ képződéses reakciókat, miközben a HCl képződésnél a megfigyelt mechanizmus és az energiaeoszlások egybehangzóan indirekt karaktert mutatnak.



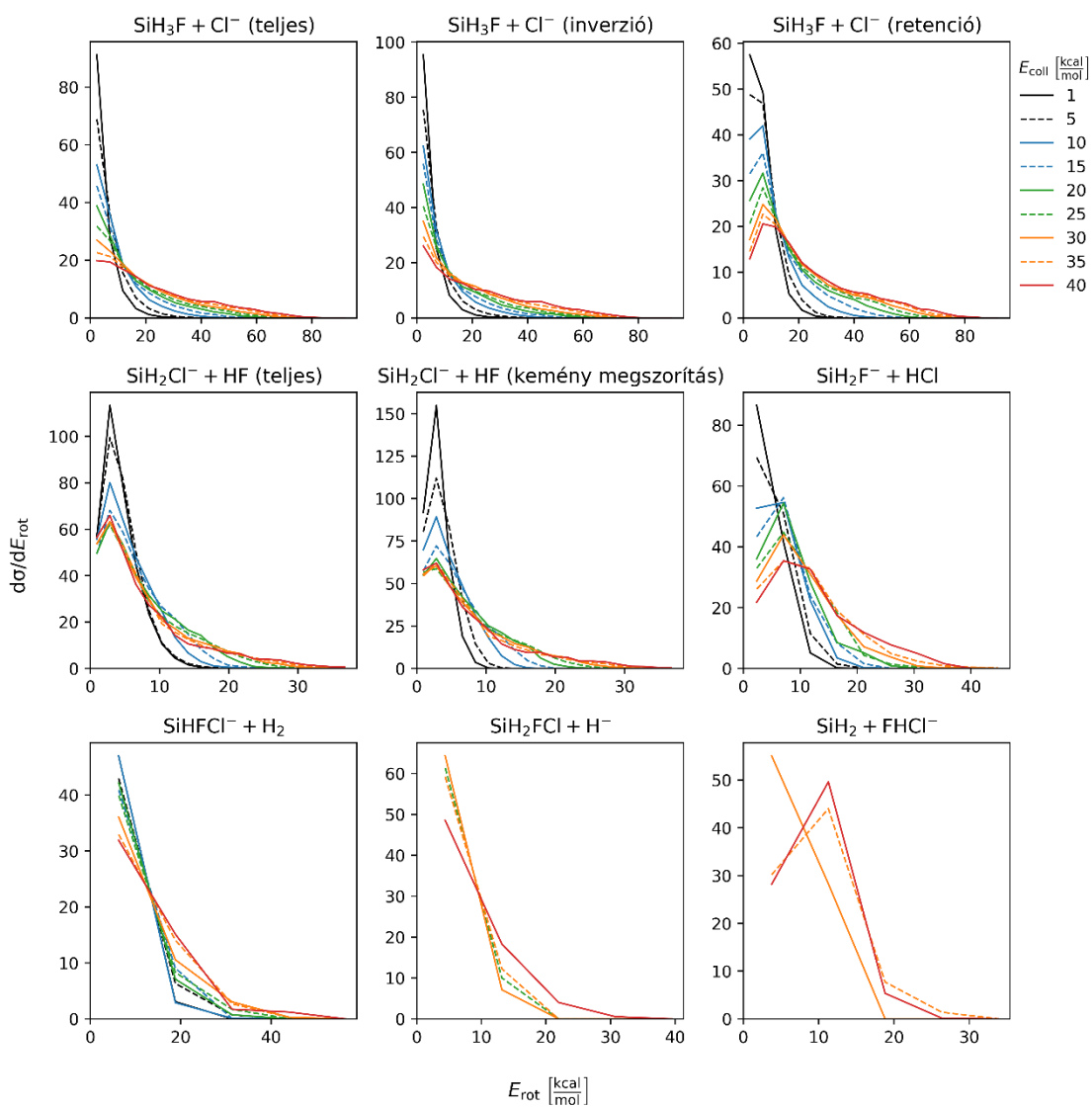
16. ábra. Az $\text{SiH}_3\text{Cl} + \text{F}^- \rightarrow \text{A} + \text{B}$ reakciók translációs energia eloszlása az ütközési energia függvényében. Az ábra a 66. hivatkozás 7. ábrája alapján készült.



17. ábra. Az $\text{SiH}_3\text{Cl} + \text{F}^- \rightarrow \text{A} + \text{B}$ reakciók belső energia eloszlása az ütközési energia függvényében. Az ábra a 66. hivatkozás 8. ábrája alapján készült.



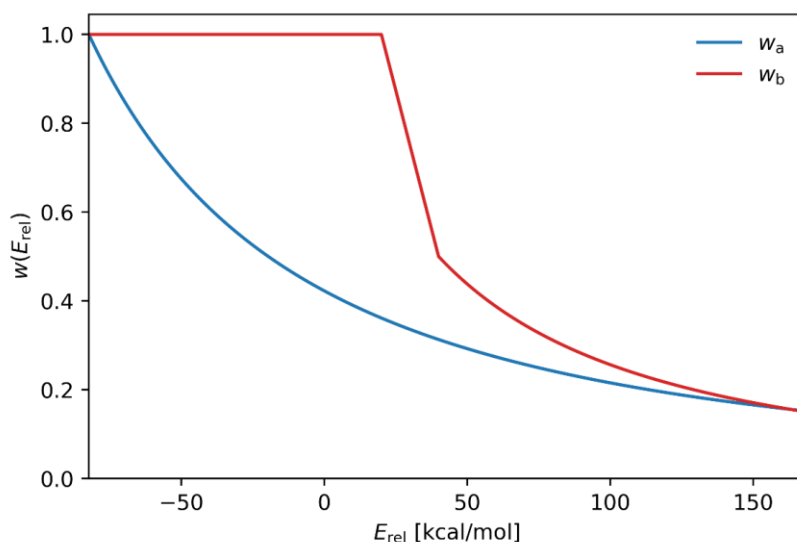
18. ábra. Az $\text{SiH}_3\text{Cl} + \text{F}^- \rightarrow \text{A} + \text{B}$ reakciók rezgési energia eloszlása az ütközési energia függvényében. Az ábra a 66. hivatkozás 9. ábrája alapján készült.



19. ábra. Az $\text{SiH}_3\text{Cl} + \text{F}^- \rightarrow \text{A} + \text{B}$ reakciók forgási energia eloszlása az ütközési energia függvényében. Az ábra a 66. hivatkozás 10. ábrája alapján készült.

4.4 A szililjodid és fluoridion rendszer dinamikája

A szililjodid és fluoridion potenciálisenergia-felületét a korábbi fejezetekben részletezett sziliklorid és fluorid rendszer PES fejlesztésében alkalmazott stratégiával nyertük néhány változtatással. Az energiafelületet jelen esetben is a ROBOSURFER programcsomag segítségével iteratív módon fejlesztettük egy kezdeti illesztési készletből kiindulva és az elektronszerkezet számításokat szintén a MOLPRO-val végeztük. Az energiafelületet továbbra is globális analitikus polinommal reprezentáljuk, amely invariáns a kémiai azonos atomok permutációira. A fejlesztés elején ötödrendű polinomot illesztettünk, majd később áttértünk a hatodrendű polinom alkalmazására. A korábbi fejlesztési stratégiától két lényeges részben tértünk el. Az egyik eltérés, hogy a fejlesztés későbbi szakaszaiban lecseréltük az illesztésnél használt súlyfüggvényt, a másik pedig a ManyHF használata, amellyel a Hartree–Fock konvergencia problémákból eredő hibás energiájú pontok illesztési készletbe kerülésének lehetőségét csökkentettük.^[84] A ManyHF-et szintén a fejlesztés végső iterációiban vezettük be. Az alkalmazott súlyfüggvényeket a 20. ábra szemlélteti. Míg az $\text{SiH}_3\text{Cl} + \text{F}^-$ rendszer PES fejlesztésében végig egy energia függvényében aszimptotikusan csökkenő súlyozást használtunk, egy ehhez hasonló, konstans paraméterekben eltérő súlyfüggvényt, w_a -t, az $\text{SiH}_3\text{I} + \text{F}^-$ PES fejlesztésének kezdetén alkalmaztuk, majd később áttértünk az összetettebb w_b súlyfüggvényre, amely három tartományra osztható: konstansra, lineárisan csökkenőre és aszimptotikusan csökkenőre.



20. ábra. Az $\text{SiH}_3\text{I} + \text{F}^-$ PES fejlesztésében használt súlyfüggvények. Az ábra a 63. hivatkozás 1. ábrája alapján készült.

A 33. egyenlet az egyszerűbb, w_a súlyfüggvényt mutatja be:

$$w_a(E_{\text{rel}}) = \frac{E_a}{E_{\text{rel}} + E_a - E_{\text{min}}} \frac{E_b}{E_{\text{rel}} + E_b - E_{\text{min}}}. \quad (33)$$

Az $\text{SiH}_3\text{I} + \text{F}^-$ PES fejlesztésében az $E_{\min}$ az illesztési készlet minimuma, amely a WMIN komplex $-82,3$ kcal/mol-os energiája. Az E_a és E_b paraméterek értéke $94,1$ és $313,8$ kcal/mol volt. A 34. egyenlet a w_b súlyfüggvény, amely esetében az E_a , E_b , E_c , E_d paramétereket és f értékét $94,1$, $313,8$, 20 , 40 kcal/mol-ra, valamint $0,5$ -re állítottuk:

$$w_b(E_{\text{rel}}) = \begin{cases} f \frac{E_a}{E_{\text{rel}} + E_a - E_d} \frac{E_b}{E_{\text{rel}} + E_b - E_d}, & E_{\text{rel}} > E_d \\ 1 + \frac{f-1}{E_d - E_c} (E_{\text{rel}} - E_c), & E_c < E_{\text{rel}} \leq E_d \\ 1, & E_{\text{rel}} \leq E_c \end{cases} \quad (34)$$

A háromszakaszos w_b lehetővé teszi, hogy konstans súllyal vegyük figyelembe a reaktánshoz képest számított 20 kcal/mol-nál kisebb energiájú szerkezeteket, azaz a kémiaiag releváns tartomány jelentős részét. Az egyszerűbb w_a súlyfüggvény ezzel szemben aránytalanul alacsony súlyt ad az endoterm és mérsékelt exoterm csatornáknak.

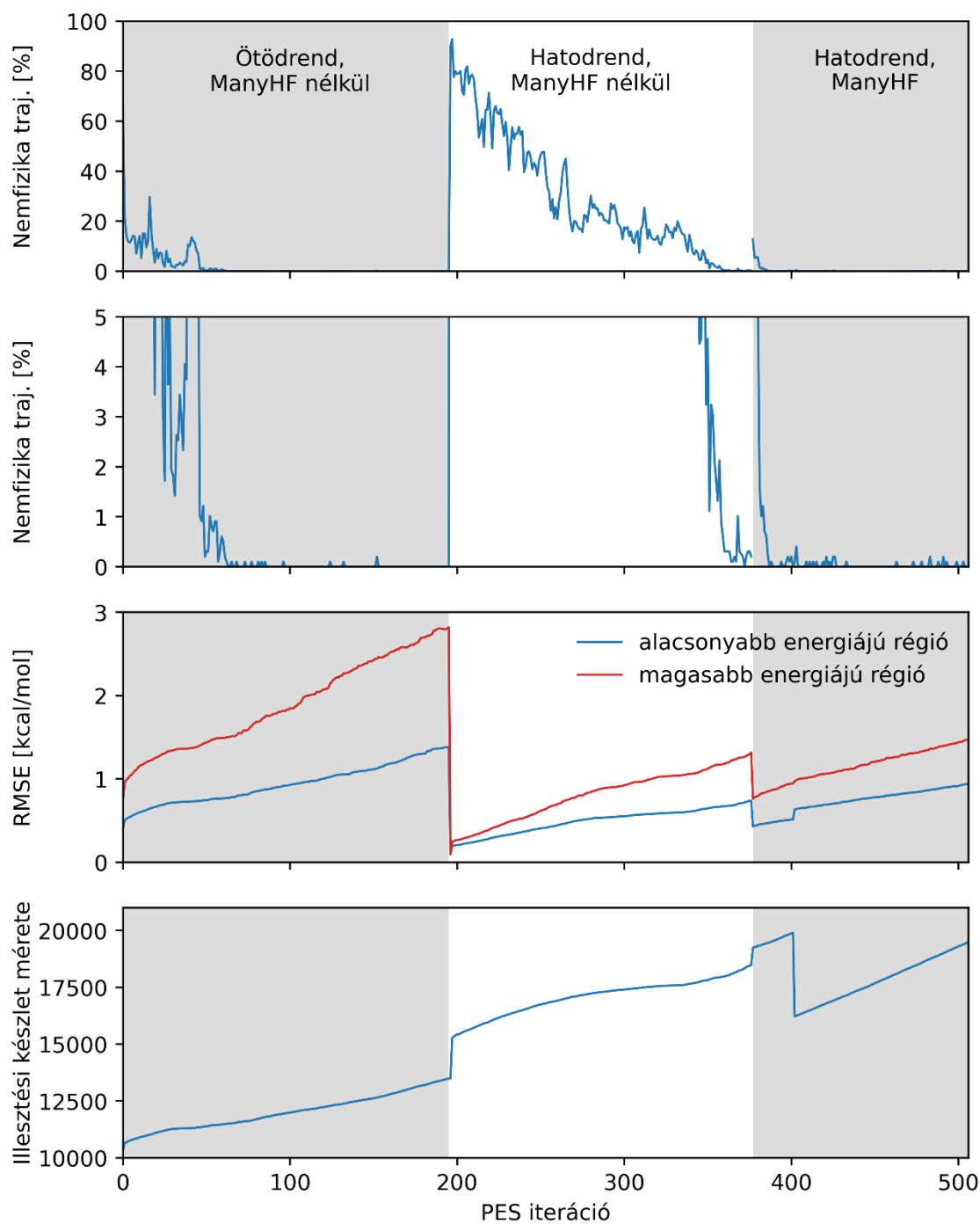
Az energiafelület fejlesztésének első lépése egy kezdeti illesztési készlet előállítása volt, amelyhez a minimumokat (WMIN, FSPostMIN, *syn*- és *anti*-FBHMIN, *syn*-IBHMIN, IDHBMIN), átmeneti állapotokat (FDITS és IDITS), a reaktáns szerkezetet, kétfragmens termékeket ($\text{SiH}_3\text{F} + \text{I}^-$, $\text{SiH}_2\text{I}^- + \text{HF}$, $\text{SiH}_2\text{F}^- + \text{HI}$, $\text{SiHFI}^- + \text{H}_2$, $\text{SiH}_2\text{FI} + \text{H}^-$, $\text{SiH}_2 + \text{FHI}^-$), valamint háromfragmens termékeket ($\text{SiH}_2 + \text{HI} + \text{F}^-$, $\text{SiH}_2 + \text{HF} + \text{I}^-$, $\text{SiHF} + \text{HI} + \text{H}^-$, $\text{SiHF} + \text{H}_2 + \text{I}^-$, $\text{SiHI} + \text{HF} + \text{H}^-$ és $\text{SiHI} + \text{H}_2 + \text{F}^-$) használtunk fel. Akárcsak a korábbi, $\text{SiH}_3\text{Cl} + \text{F}^-$ PES fejlesztés esetében, a kezdeti készlet generálása az optimált geometriák atomjainak x , y , z térbeli koordinátáinak véletlenszerű kitérítését jelenti, amely minden esetben 0 - $0,32$ Å között függetlenül megválasztott térbeli eltolás volt az adott térbeli dimenziók mentén. A két- és háromfragmens szerkezetek esetében a véletlenszerű kitérítést a fragmensek gömbszimmetrikus eloszlás szerinti véletlenszerű forgatása előzte meg. A kétfragmens geometriák esetében a második fragmenst az x -tengely mentén, valamint a háromfragmens esetében a második és harmadik fragmenst az xy -síkon helyeztük el. Az elhelyezést az első fragmens tömegközéppontjához viszonyítva $1,5$ és 15 Å közötti véletlenszerű x - és y -tengely menti távolságértékek alapján végeztük. Minden egyes stacionáriuspontból kiindulva 500 darab kitérített geometriát állítottunk elő, összesen 10500 -at. Az energiaszámítást kompozit csatolt klaszter módszerrel végeztük egyszeres, kétszeres és Brueckner-féle perturbatív háromszoros gerjesztésekkel. Az alkalmazott kvantumkémiai bázis a hidrogén, szilícium és fluor atomok esetében a Dunning-féle kiegészített korreláció konzisztens háromszoros zéta volt, azaz aug-cc-pVTZ. A jódatom esetében relativisztikus hatásokat is figyelembe vettünk effektív törzspotenciál és az ahhoz tartozó aug-cc-pVTZ-PP bázis alkalmazásával. Az alkalmazott elméleti szintet az alábbi módon írhatjuk fel:

$$E_{\text{kompozit}} = [\text{CCSD-F12b} + \text{BCCD(T)} - \text{BCCD}]/\text{aug-cc-pVTZ(-PP)}. \quad (35)$$

Az elektronszerkezetszámítás nem minden esetben konvergált sikeresen, így a kezdeti illesztési készlet 10325 energiapontot tartalmazott.

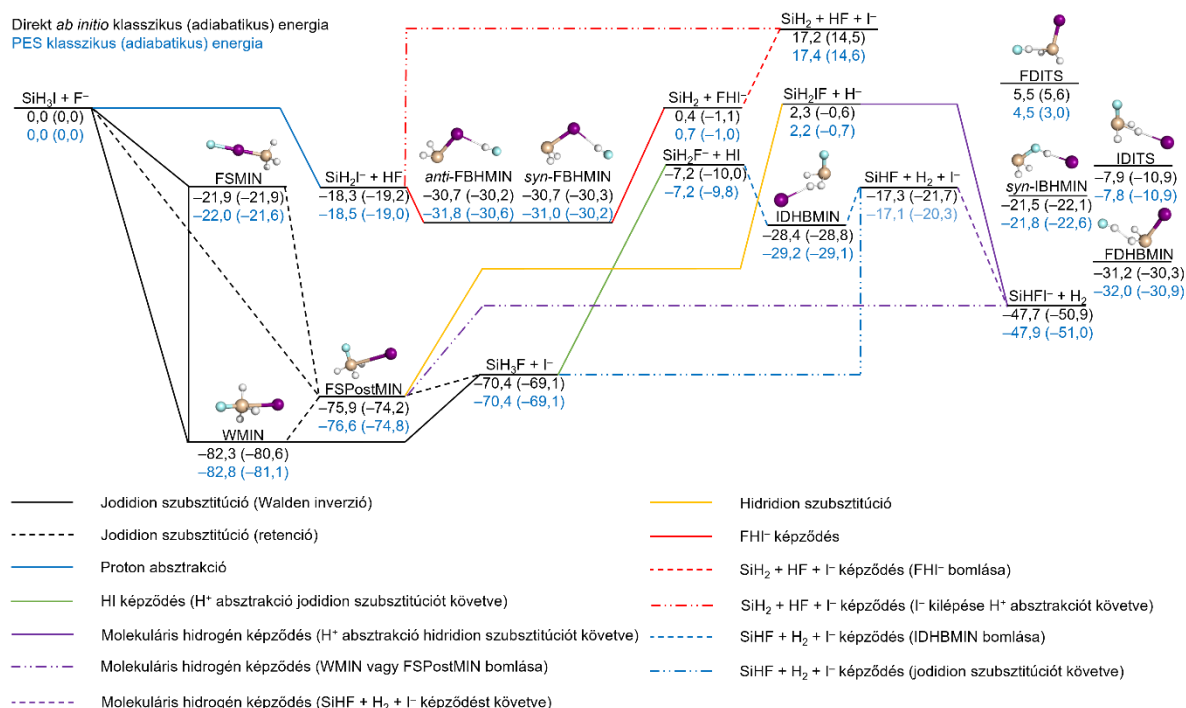
A 21. ábrán a fejlesztés során monitorozott indikátorok fejlődését láthatjuk a PES iteráció függvényében. Ezek az indikátorok a kémiaileg értelmes PES régiók illesztési RMSE értékei és a nemfizikai trajektóriák aránya. Az illesztési készlet méretének változását is ábrázoltuk. A kémiaileg értelmes tartományt alacsonyabb- és magasabb energiájú részekre bontottuk, előbbi a 20 kcal/mol alatti, utóbbi a 20 és 40 kcal/mol közötti régió. Ez a felosztás összhangban van a w_b súlyfüggvény első két tartományával, amelynek konstans szakasza 20, míg lineárisan csökkenő szakasza 40 kcal/mol-nál ér véget. Minden PES iteráció során 987 darab szimulációt futtattunk rögzített ütközési energián, valamint 0 és 10 bohr között fél bohr különbségekkel megválasztott ütközési paraméterek mellett. A legalacsonyabb ütközési energia 1 kcal/mol volt, utána 10 kcal/mol, majd 10 kcal/mol lépésközzel emeltük 80 kcal/mol-ig. Az ütközési energia növelésére akkor került sor, amikor a nemfizikai trajektóriák aránya 1% alá esett. A trajektóriákat akkor tekintettük nemfizikainak, ha a termékszerkezet legalább négy fragmensből állt. A fejlesztés első szakasza a 195. iterációig tartott, amely során az ütközési energiákat a leírt stratégia szerint 1 és 80 kcal/mol között emeltük és ötödrendű illesztést alkalmaztunk. A kémiaileg értelmes PES régiók RMSE értékei az illesztési készlet méretével együtt nőttek. A 195. iterációra az alacsonyabb tartomány RMSE értéke elérte az 1,4 kcal/mol-t, a magasabb tartományé pedig a 2,8 kcal/mol-t. Mivel ezek az illesztési hibák elfogadhatatlanul magasnak számítanak, a fejlesztést hatodrendű polinom alkalmazásával folytattuk. A 196. és 376. iterációk között a korábban leírt stratégia szerint emeltük az ütközési energiát, az illesztési RMSE értékek pedig 0,7 és 1,3 kcal/mol-t értek el az alacsonyabb és magasabb energiájú kémiaileg releváns PES tartományokban. A 376. iteráció során futtatott trajektóriák közül 32 darab reprezentatív választottunk ki alaposabb elemzés céljából. A trajektóriák közül 7 a jodidion szubsztitúciós, 6 a protonabsztrakciós, 5 a hidrogénjodid képződéses, 4 a molekuláris hidrogén képződéses, 5 a hidridion szubsztitúciós és 5 a bihalidion képződéses termékutakat reprezentálja, némely esetben eltérő mechanizmusokkal. A jodidion szubsztitúciónál inverziós és retenciós termékre vezető trajektóriákat is választottunk, míg a molekuláris hidrogén képződés esetében mind a hidridion általi protonabsztrakcióra, mind a dihidrogénkötéses komplex bomlásos útvonalra is választottunk példákat. A reprezentatív trajektóriák direkt csatolt klaszter és PES energiáinak összehasonlítása több esetben magas, akár 10 kcal/mol-nál magasabb RMSE értékre vezetett, így az energiafelület fejlesztését új stratégiákkal kellett folytatnunk. A 377. iteráció alkalmával vezettük be az összetettebb súlyfüggvényt, a w_b -t, valamint kibővítettük az illesztési készletet a fejlesztés során felfedezett FSMIN és FDHBMIN minimumok, valamint az $\text{SiH}_3 + \text{FI}^-$ termék alapján generált szerkezetekkel. Esetükben darabonként 500 kitérített változatot, összesen 1500 geometriát generáltunk, amelyek közül 1041 csatolt klaszter számítás konvergált. A legtöbb problémás szerkezet az $\text{SiH}_3 + \text{FI}^-$ számítások közül került ki. Szintén a 377. PES változattól kezdve alkalmaztuk a ManyHF-et. A PES végleges változata az 506. iteráció lett (PES506), amely 19492 pontot tartalmaz. Az alacsonyabb és magasabb energiájú kémiaileg releváns tartományok

RMSE értékei 0,9 és 1,5 kcal/mol, amely valamelyest túllépi a kémiai pontosság által megkövetelt 1 kcal/mol-t, ugyanakkor még elfogadható mértékben.



21. ábra. A PES különböző tulajdonságainak fejlődése a fejlesztés során: a nemfizikai trajektóriák aránya (az első két ábrán); az RMSE a kémiaileg releváns tartomány alacsonyabb és magasabb régióiban (a harmadik ábrán); és az illesztési pontkészlet mérete (alul). A kémiaileg releváns tartomány alacsonyabb és magasabb régiói $-82,3$ és 20 kcal/mol, illetve 20 és 40 kcal/mol közöttiek. Az értékeket a PES iteráció függvényében láthatjuk. Az ábra a 63. hivatkozás 2. ábrája alapján készült.

A 22. ábrán a szililjodid és fluoridion rendszer vázlatos energiafelületét láthatjuk. Az ábrán feltüntetett relatív energiaértékeket az E_{kompozit} módszerrel, valamint az 506. PES-en nyertük.



22. ábra. Az $\text{SiH}_3\text{I} + \text{F}^-$ rendszer vázlatos energiafelülete kcal/mol-ban számított relatív energiákkal. A klasszikus direkt *ab initio* energiákat $[\text{CCSD-F12b} + \text{BCCD(T)} - \text{BCCD}]/\text{AVTZ}(-\text{PP})$ elméleti szinten számítottuk, az adiabatikus energiák harmonikus zérusponthoz viszonyított rezgési korrekcióit $\text{CCSD(T)-F12b}/\text{AVTZ}(-\text{PP})$ módszerrel nyertük. Az ábra a 63. hivatkozás 3. ábrája alapján készült.

Az $\text{SiH}_3\text{I} + \text{F}^-$ rendszer energiafelülete számos termékképződést leír, amelyek közül több különböző mechanizmusokon keresztül is létrejöhet. Hasonló termékcsatornákat és hasonlóan változatos reakcióprofilot figyeltünk meg az $\text{SiH}_3\text{Cl} + \text{F}^-$ reakciók elemzésekor, így a szubsztituens hatás vizsgálata miatt érdemes ezt a két rendszert összehasonlítani. A központi atom cseréjének hatását is vizsgálhatjuk a $\text{CH}_3\text{I} + \text{F}^-$ rendszer reakcióinak ismeretében.

A legjelentősebb, egyben legexotermébb $\text{SiH}_3\text{I} + \text{F}^-$ reakció a jodidion szubsztitúció $[\Delta E_e(\Delta H_0) = -70,4(-69,1) \text{ kcal/mol}]$, amely $\text{SiH}_3\text{F} + \text{I}^-$ képződéshez vezet. A szubsztitúció tovább bontható inverziós és retenciós mechanizmusra, amelyeket a PES egyszeres potenciálvölgyekkel jellemez. Az inverziós útvonal minimuma a WMIN, amely az energiafelület globális minimuma $-82,8(-81,1) \text{ kcal/mol}$ relatív energiával, míg a retenciós mechanizmushoz tartozó komplex az FSPostMIN, amelynek relatív energiája $-76,6(-74,8) \text{ kcal/mol}$. Mivel mindkét útvonal gát nélküli és rendkívül mély energiájú komplexek kialakulása kíséri, várható, hogy már a legalacsonyabb ütközési energián is egyaránt képződni fog inverziós és retenciós termék is. Az analóg rendszerek közül az $\text{SiH}_3\text{Cl} + \text{F}^-$ kloridion szubsztitúciójánál bemutattuk, hogy inverziós és retenciós

termékképződés a teljes vizsgált ütközési energia tartományra jellemző a mély energiájú útvonalaknak köszönhetően. A $\text{CH}_3\text{I} + \text{F}^-$ rendszer esetében a retenciós jodidion szubsztitúció pozitív energiagáttal rendelkezik, így alacsony ütközési energiákon csak az inverziós útvonal az aktív. Utóbbi rendszer esetében a retencióra vezető szubsztitúció egy összetettebb mechanizmusú alternatív útvonalon keresztül is megvalósulhat dupla inverzióval. A szénközpontú rendszerek dupla inverziós átmeneti állapotaival analóg geometriájú nyeregpontra létezik az $\text{SiH}_3\text{I} + \text{F}^-$ rendszerben is, amelyeket IDITS-nek és FDITS-nek neveztünk. Mivel a szilíciumközpontú rendszerben az előlről támadásos mechanizmus energetikailag erősen kedvező, a lehetséges dupla inverziós útvonal, amelynek nyeregpontja pozitív gátként jelenik meg, mindenképp háttérbe szorul.

A fluoridion előlről támadása egy halogénkötéses komplex, az FSMIN kialakulásához is vezethet ($-22,0(-21,6)$ kcal/mol). A komplex analógja létezik a $\text{CH}_3\text{I} + \text{F}^-$ rendszerben is, ugyanakkor az $\text{SiH}_3\text{Cl} + \text{F}^-$ esetében nem fedeztünk fel a Cl–F halogénkötéses minimumot.

Az $\text{SiH}_2\text{IF} + \text{H}^-$ termékpárra vezető hidridion szubsztitúció klasszikusan enyhén endoterm [$\Delta E_e(\Delta H_0) = 2,2(-0,7)$ kcal/mol]. Az analóg szililkloridos rendszer hidridion képződése közel atermikus, míg a $\text{CH}_2\text{IF} + \text{H}^-$ képződés az analóg szénközpontú reakcióban erősen endoterm, több mint 50 kcal/mol-os entalpiával rendelkezik.

A protonabsztrakció, azaz az $\text{SiH}_2\text{I}^- + \text{HF}$ képződés, jelentősen exoterm [$\Delta E_e(\Delta H_0) = -18,5(-19,0)$ kcal/mol] reakció, amelyet FBHMIN komplex képződése követhet. Az FBHMIN komplexnek *syn*- és *anti*-konformációjú változatát is sikerült optimálnunk. Ezen komplexek bomlása vezet a közel atermikus bihalidion képződéshez [$\Delta E_e(\Delta H_0) = 0,7(-1,0)$ kcal/mol]. A bihalidion endoterm bomlása az $\text{SiH}_2 + \text{HF} + \text{I}^-$ [$\Delta E_e(\Delta H_0) = 17,4(14,6)$ kcal/mol] képződéshez vezet. A szililkloridos rendszerben is felfedeztük az analóg $\text{SiH}_2 + \text{HF} + \text{Cl}^-$ képződéses reakciót, ugyanakkor ezutóbbi még endotermebb. Megjegyzendő, hogy a háromfragmens HF képződés PES506 energiája jól reprodukálja a direkt *ab initio* értéket, míg a szililkloridos PES-en az analóg reakció energiáját nem sikerült megfelelő mértékben reprodukálni.

Az összetettebb mechanizmusok közül jelentősebbek a szubsztitúciós reakciók távozó ionjai által végrehajtott protonabsztrakciók. A jodidion szubsztitúciót követő protonabsztrakció eredménye az $\text{SiH}_2\text{F}^- + \text{HI}$ termékpár, míg a hidridion képződést követő protonabsztrakcióban $\text{SiHFI}^- + \text{H}_2$ keletkezik. Ezen reakciók szintén exotermek, előbbi entalpiája $\Delta E_e(\Delta H_0) = -7,2(-9,8)$ kcal/mol, míg a hidrogénmolekula képződése [$\Delta E_e(\Delta H_0) = -47,9(-51,0)$ kcal/mol]. Molekuláris hidrogén keletkezhet egyéb mechanizmusok útján is, például a WMIN vagy FSPostMIN komplexek veszíthetnek H_2 molekulát egy lépésben, amennyiben elegendően nagy rezgési energiára tesznek szert. Továbbá a hidrogénjodid képződést követő dihidrogénkötéses komplex, az IDHBMIN bomlásából $\text{SiHF} + \text{H}_2 + \text{I}^-$ keletkezik [$\Delta E_e(\Delta H_0) = -17,1(-20,3)$ kcal/mol], amelyet az SiHF és I^- részecskék egyesülése követhet. Analóg dihidrogénkötéses komplexet és három fragmensre vezető hidrogénmolekula képződést korábban az $\text{SiH}_3\text{Cl} + \text{F}^-$

energiafelületen is megfigyeltünk, ugyanakkor széncentrumú rendszerek esetében nem ismeretesek hasonló dihidrogénkötéses komplexek.

A 23. ábra az $\text{SiH}_3\text{I} + \text{F}^-$ reakciók valószínűségének ütközési paraméter szerinti függését mutatja be 1, 40, valamint 80 kcal/mol ütközési energián. A legjellemzőbb reakció, a jodidion szubsztitúció inverziós és retenciós csatornáinak valószínűségét részletesebb ütközési energia felbontásban láthatjuk a 24. ábrán.

A rendszer teljes reaktivitása rendkívül magas. A legalacsonyabb ütközési energián a teljes reaktivitás értéke $b = 0$ ütközési paraméteren megközelíti a 98%-ot, továbbá $b = 10$ bohr-ig a 95%-ot is meghaladja. Az ütközési energia növelésével a rendszer teljes reaktivitása csökken. A reaktivitás szempontjából kedvező a reaktánsok lassú mozgása, mivel ilyenkor nagyobb távolságból is képesek egymást bevonítani.

A számos termékcsatorna közül a sematikus PES ábra alapján előrejelezhető módon a jodidion szubsztitúció a legjelentősebb, 1 kcal/mol ütközési energián $b = 10$ bohr alatt megközelítőleg 70% valószínűséggel rendelkezik. Magasabb ütközési paramétereken, $b = 10$ és 22 bohr között közel lineárisan csökken 40%-ig, majd meredeken esik a maximális reaktív ütközési paraméterig, b_{max} -ig, amely 26 bohr. 40 és 80 kcal/mol ütközési energiákon lineárisan csökkenő értékeket láthatunk. Előbbi esetben a $b = 0$ valószínűség 52%, míg a legmagasabb ütközési energián 43%. A b_{max} értéke erre a termékcsatornára 10 és 11 bohr között állandósul magas ütközési energiákon.

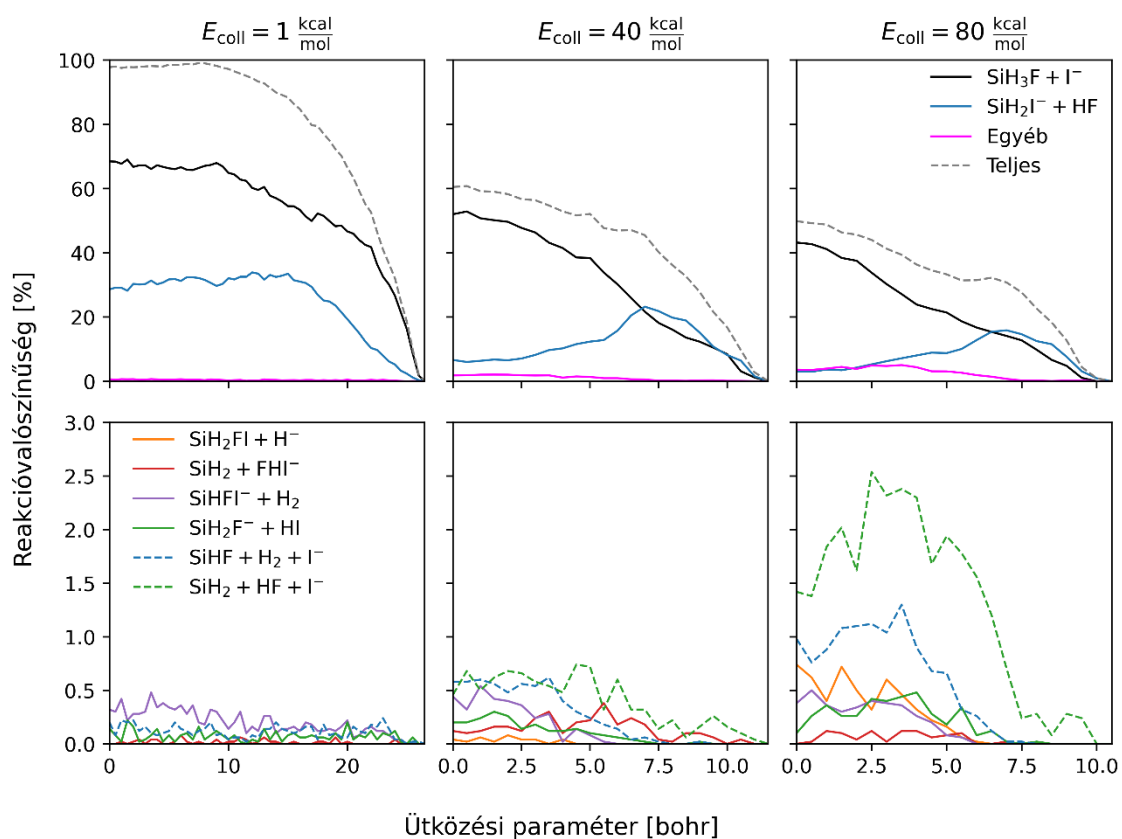
A 24. ábrán a jodidion szubsztitúciót inverziós és retenciós csatornákra bontva láthatjuk. Alacsony ütközési energián az inverzió hozzájárulása lényegesen jelentősebb, míg 5 kcal/molnál magasabb ütközési energiákon alacsony ütközési paraméterek mellett a retenciós valószínűsége nagyobb.

Reakcióvalószínűségek alapján a protonabsztrakció a második legjelentősebb reakció. Az opacitásfüggvénye a jodidion szubsztitúcióval ellentétben maximumot mutat, 34%-ot, illetve 16%-ot $E_{\text{coll}} = 1$ és 80 kcal/mol-on. A maximum értékek helye $b = 15$ bohr-ról 7 bohr-ra csökken a vizsgált ütközési energia tartományban. A $b = 0$ valószínűség érték még jelentősebben csökken, 29%-ról 3,0%-ra.

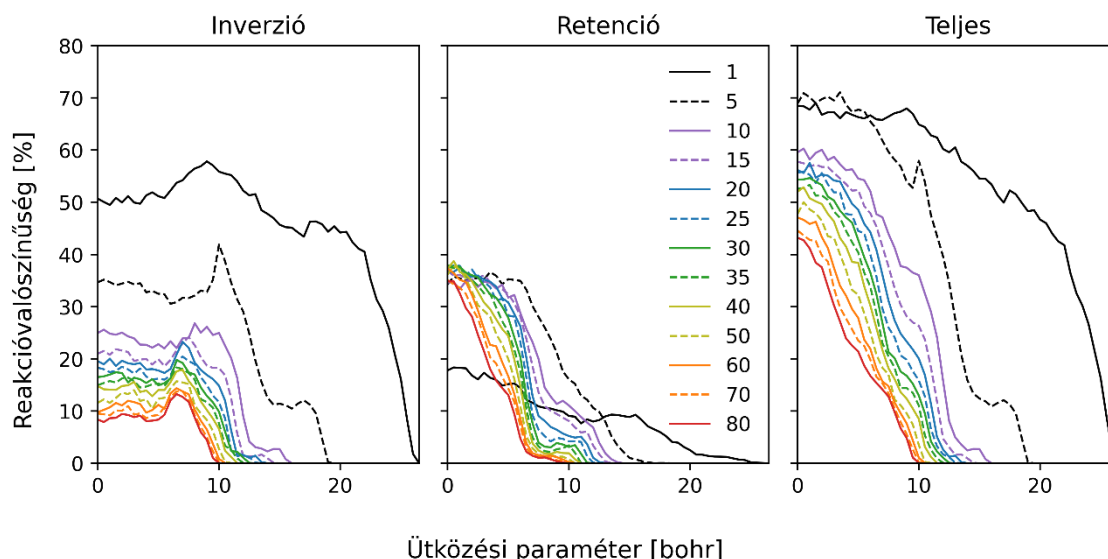
Az $\text{SiHFI}^- + \text{H}_2$ képződés esetében 1 kcal/mol ütközési energián széles ütközési paraméter tartományban, $b = 0$ és 13 bohr között figyelhetünk meg 0,2% és 0,3% közötti reakcióvalószínűséget. Magasabb ütközési energiákon a $b = 0$ reakcióvalószínűség 0,5% alatt állandósul, míg a maximális reaktív ütközési paramétere 5 bohr-ra csökken.

A hidrogénjodid képződésre szintén jellemző, hogy a legalacsonyabb ütközési energián széles ütközési paraméter tartományban, $b = 20$ bohr felett is kimutatható, ugyanakkor végig alacsony 0,1–0,2% valószínűséggel, míg magas ütközési energián alacsonyabb a b_{max} értéke, de magasabb valószínűségeket, 0,2–0,4%-ot láthatunk $b = 0$ közelében.

Az $\text{SiH}_2 + \text{FHI}^-$ bihalidion képződéses reakció fél százaléknál alacsonyabb reakcióvalószínűségekkel a teljes ütközési energia tartományban megfigyelhető, főleg közepes E_{coll} értéken. Mivel ez egy közel atermikus termékcsatorna, a reakció hőszínezete alapján megmagyarázható, hogy miért nem kedvező a túl alacsony ütközési energia, miközben a túl magas E_{coll} a bihalidion bomlékonysága miatt kedvezőtlen. Ezt a megállapítást a háromfragmenses $\text{SiH}_2 + \text{HF} + \text{I}^-$ termékcsatorna reakcióvalószínűségének ütközési energia szerinti függése is bizonyítja. Míg alacsony ütközési energián ez a háromfragmenses termékképződés kimutathatatlan, $E_{\text{coll}} = 40$ kcal/mol felett a harmadik legvalószínűbb reakcióvá válik. Közepesen magas ütközési energián 0,7% a valószínűsége ennek a termékképződésnek $b = 5$ bohr alatt, míg 80 kcal/mol-on 2–2,5%-os értékeket láthatunk 2,5–5 bohr ütközési paraméter tartományban. Az alacsony valószínűségű termékcsatornák közül $E_{\text{coll}} = 80$ kcal/mol mellett szintén ennek a reakciónak a legmagasabb a b_{max} értéke, közel 10 bohr.



23. ábra. Az $\text{SiH}_3\text{I} + \text{F}^-$ termékcsatornák reakcióvalószínűsége az ütközési paraméter függvényében 1, 40 és 80 kcal/mol ütközési energián. Az első sorban a magenta vonal a jodid szubsztitúció és a protonabsztrakció kivételével az összes ábrázolt csatorna kombinált reakcióvalószínűségét jelöli. A teljes reaktivitás az ábrán feltüntetett valamennyi termékcsatorna valószínűségeinek összege. Az ábra a 63. hivatkozás 6. ábrája alapján készült.



24. ábra. A jodidion szubsztitúció opacitásfüggvényének felbontása az inverziós és retenciós csatornák hozzájárulásaira. Az ábra a 63. hivatkozás 7. ábrája alapján készült.

A háromfragmenses hidrogénmolekulaképződés, az $\text{SiHF} + \text{H}_2 + \text{I}^-$, a teljes ütközési energiatarományban megfigyelhető. Az energia növelésével a b_{max} 26 bohról 8 bohr-ra csökken, míg az opacitásfüggvény maximumai 0,2%-ról 1,3%-ra nőnek.

A termékcsatornák integrális hatáskeresztmetszeteinek ütközési energia szerinti függését a 25. és 26. ábra mutatja be. Előbbi ábrán a nyolc legjellemzőbb termékképződését kemény és lágy rezgési energia megszorítás mellett, valamint megszorítás nélkül, utóbbi ábrán pedig a jodidion szubsztitúció inverziós és retenciós útvonalait láthatjuk.

Mind a jodidion szubsztitúció, mind a protonabsztrakció esetében monoton csökkenést láthatunk. A szubsztitúciós csatorna ICS-e 1 kcal/mol ütközési energiánál eléri a 984 bohr²-t és 80 kcal/mol-on 46 bohr²-ig csökken. A rezgési energia megszorítás hatása elhanyagolható. A 26. ábra szerint a retenciós csatorna hozzájárulása az ütközési energiával nő, $E_{\text{coll}} = 1$ kcal/mol-on a szubsztitúciós hatáskeresztmetszet 10%-a származik a retenciós termékképződésből, míg 10 kcal/mol felett közel 45% a hozzájárulása, azaz amennyiben a hidrogéneket megkülönböztetjük, racemizációt figyelhetünk meg. A protonabsztrakció hatáskeresztmetszete ugyanezen ütközési energia tartományban 443 bohr² -ről 30 bohr²-re csökken a megszorítás nélküli esetben. A lágy rezgési energia megszorítás az alacsonyabb ütközési energián számított ICS értékét enyhén csökkenti 1 kcal/mol-on 430 bohr²-re, míg magasabb E_{coll} értékeken a hatás elhanyagolható. A kemény megszorítás hatása jelentősebb, ez esetben $E_{\text{coll}} = 1$ kcal/mol-on az ICS értéke 224 bohr².

A hidrogénjodid képződés esetében megszorítás nélkül 1 és 5 kcal/mol között 1,45 bohr²-ről 0,29 bohr²-ig meredeken csökken a hatáskeresztmetszet, míg $E_{\text{coll}} = 40$ és 80 kcal/mol között 0,2 bohr²-ről 0,4 bohr²-re nő. A lágy megszorítás közel elhanyagolható mértékben csökkenti

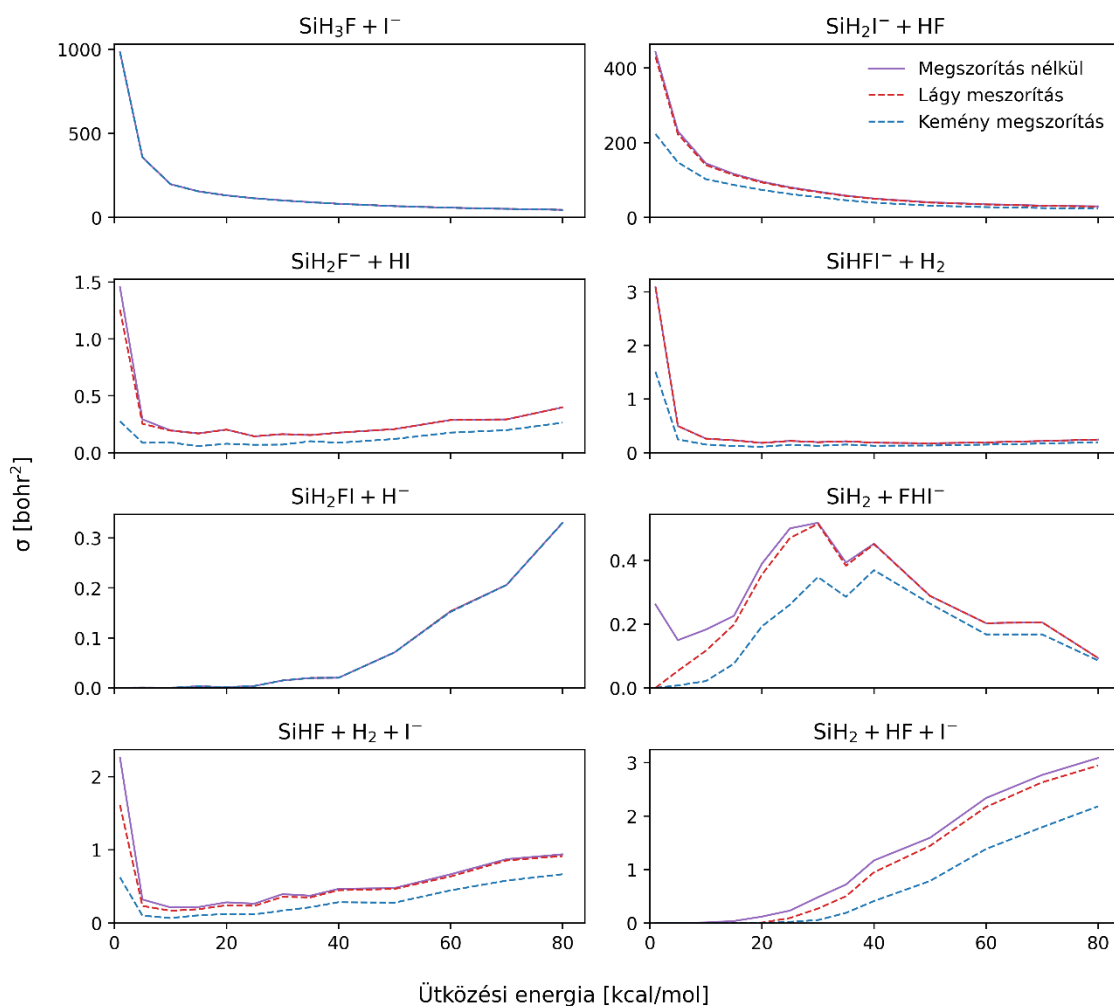
ezeket az értékeket, míg a kemény megszorítás hatása jelentős. $E_{\text{coll}} = 1$ kcal/mol-on a kemény megszorítás hatására az ICS értéke a megszorítás nélküli közel ötöde, míg 80 kcal/mol-on a kétharmada.

Az $\text{SiHFI}^- + \text{H}_2$ képződés gerjesztési függvénye a hidrogénjodid képződéséhez hasonló lefutású. A legalacsonyabb ütközési energián a legmagasabb, 3,1 bohr², majd hirtelen csökken. $E_{\text{coll}} = 10$ kcal/mol felett 0,2 bohr² közelében állandósul. A kemény megszorítás a legalacsonyabb ütközési energián az ICS-t felezi, míg a legmagasabbon 20%-kal csökkenti. A lágy megszorításnak egyik ütközési energia értéken sem volt kimutatható hatása. Az $\text{SiHF} + \text{H}_2 + \text{I}^-$ képződés hatáskeresztmetszete is hasonlóan változik. $E_{\text{coll}} = 1$ és 5 kcal/mol között 2,3 bohr²-ről 0,3 bohr²-re csökken megszorítás nélkül, majd lassan emelkedik és $E_{\text{coll}} = 80$ kcal/mol-on eléri a 0,9 bohr² értéket. Ezúttal mind a lágy, mind a kemény megszorítás jelentősen csökkenti az ICS-t, előbbi 30%-kal, utóbbi 65%-kal alacsonyabb a megszorítás nélküli hatáskeresztmetszetenél $E_{\text{coll}} = 1$ kcal/mol-on.

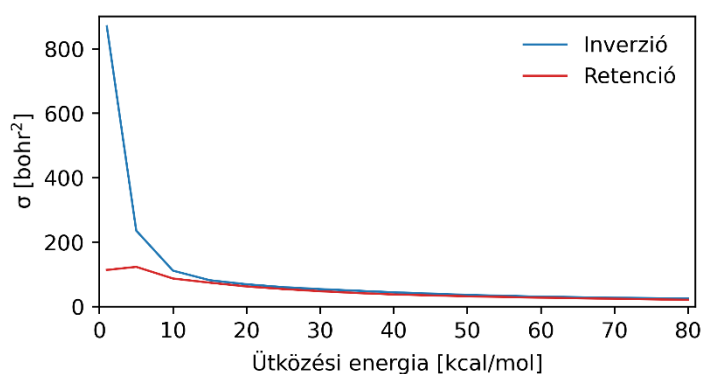
A hidridion szubsztitúciós csatorna hatáskeresztmetszete az eddigiektől lényegesen eltérő lefutású, mivel meredeken növekszik az ütközési energia növelésével. 30 kcal/mol alatt az ICS értéke 0, míg 80 kcal/molon eléri a 0,3 bohr²-et. A rezgési energia megszorításnak nincs kimutatható hatása.

A hidridion képződés meredeken emelkedő gerjesztési függvényéhez hasonló az $\text{SiH}_2 + \text{HF} + \text{I}^-$ reakcióé, amelynek hatáskeresztmetszete közel nulla $E_{\text{coll}} = 20$ kcal/mol alatt, majd a legmagasabb E_{coll} értéken eléri a 3,1 bohr²-et megszorítás nélkül. A lágy megszorítás hatása a legmagasabb ütközési energián közel elhanyagolható, míg a kemény megszorítás 30%-kal csökkenti az ICS-t.

A bihalidion képződés görbéje változik a legösszetettebb módon. Maximális értékét, 0,5 bohr²-et, $E_{\text{coll}} = 30$ kcal/molnál veszi fel megszorítás nélkül és lágy megszorítással egyaránt. Magasabb ütközési energián a hatáskeresztmetszet csökken, $E_{\text{coll}} = 80$ kcal/molon már csak 0,1 bohr². 30 kcal/mol felett a lágy megszorítás hatása elhanyagolható. A legalacsonyabb ütközési energián a megszorítás nélküli ICS értéke 0,26 bohr², míg lágy és kemény megszorítás figyelembevételével nulla.



25. ábra. Az $\text{SiH}_3\text{I} + \text{F}^-$ termékcsatornák integrális hatáskeresztmetszetei az ütközési energia függvényében kemény és lágy rezgési energia megszorítással és megszorítás nélkül. Az ábra a 63. hivatkozás 8. ábrája alapján készült.



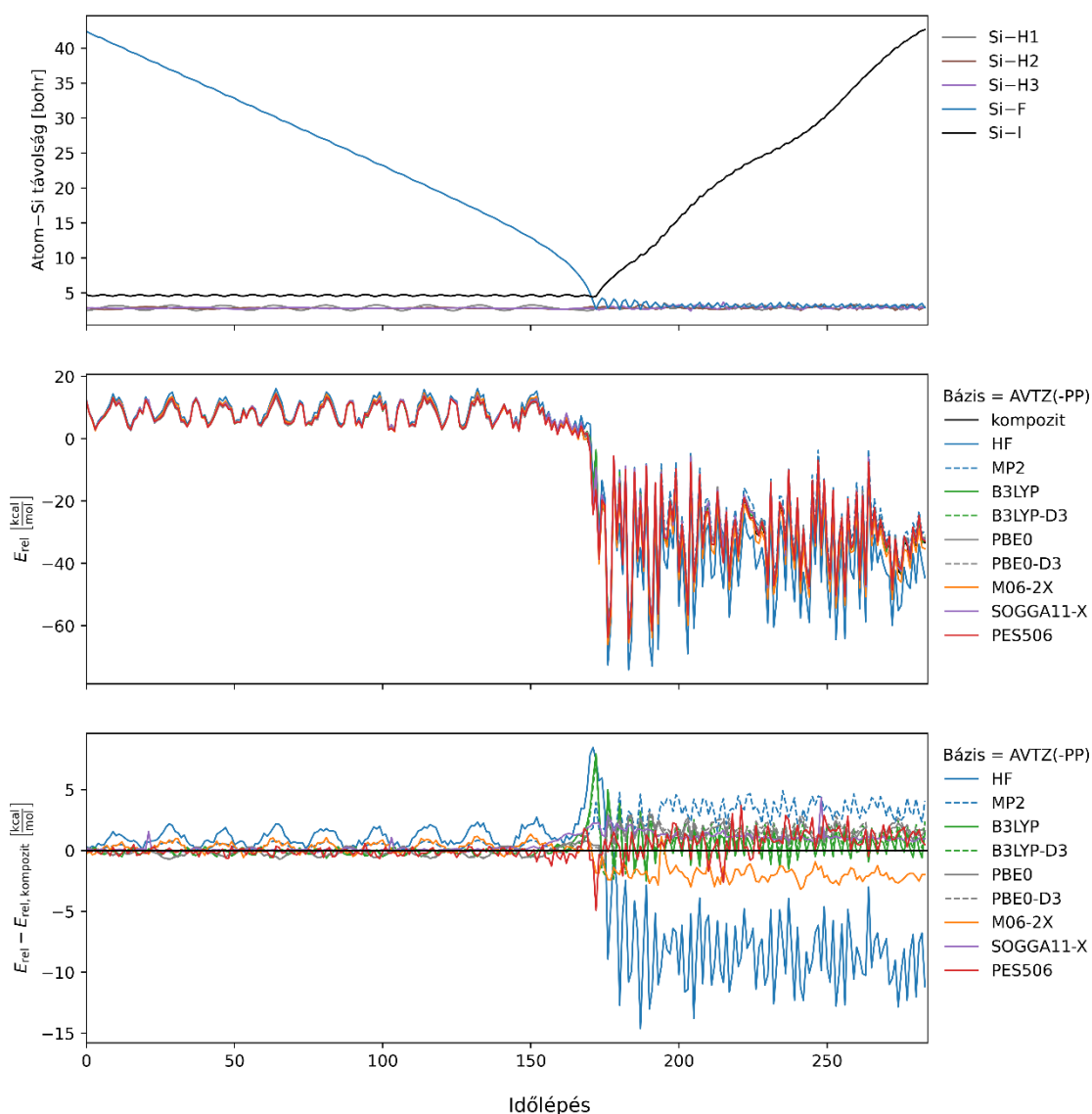
26. ábra. A jodidion szubsztitúció integrális hatáskeresztmetszete az ütközési energia függvényében inverziós és retenciós hozzájárulásokra bontva, rezgési energia megszorítás nélkül. Az ábra a 63. hivatkozás 9. ábrája alapján készült.

4.5 Dinamikai szimulációk megbízhatósága

A gázfázisú reakciók QCT módszerrel történő elméleti kémiai vizsgálata nem jelenti szükségszerűen az analitikus PES-ek használatát. A kvázi-klasszikus szimulációk egyik elterjedt változata az *on-the-fly*-nak is nevezett direkt dinamika, amely során a trajektóriák minden egyes időlépésében elektronszerkezet számító program segítségével nyerik az atomokat érő erőhatásokat. A kutatócsoportunkban alkalmazott analitikus energiafelületekre épülő dinamika legösszetettebb és legtöbb kihívást tartogató része a PES fejlesztése. A direkt dinamikai megközelítés előnye, hogy ezt a gyakran hosszadalmas lépést átugorva lehet a végső eredményeket kínáló trajektóriákat futtatni. A direkt módszer gyengesége, hogy az elektronszerkezet számításra épülő időléptetés több nagyságrenddel időigényesebb mint analitikus PES-t használva, emiatt a direkt dinamikai projektek jellemzően maximum néhány száz szimuláció alapján vannak le következtetések. A magas számítási igény miatt direkt dinamikát rendszerint a csatolt klaszternél jóval gyorsabb, ugyanakkor lényegesen pontatlanabb elektronszerkezet számító módszerekre alapozzák, mint például HF, MP2^[85] vagy a számos sűrűségfunkcionál valamelyike. A különböző dinamikai módszerek gyakorlati megbízhatósága egy rendkívül releváns kérdés lehet, mivel a két eltérő megközelítés eltérő eredetű hibákkal terheli a trajektória menti szerkezetek energiáját. Míg a direkt dinamika esetében az alacsonyabb elméleti szint alkalmazásából erednek a hibák, az analitikus PES módszerben tetszőlegesen magas elméleti szint mellett a hibák forrása az illesztési függvény, amely minden egyes pontban csak közelítőleg képes a direkt *ab initio* energiát visszaadni, továbbá ezek a hibák pontról pontra radikálisan eltérők lehetnek.

Jelen fejezetben az analitikus PES-re épülő és a direkt dinamikai megközelítést hasonlítjuk össze trajektória menti szerkezetek relatív energiáinak reprodukálása alapján egy modell rendszer, a szililjodid és fluoridion esetében. A PES fejlesztésben használt kompozit csatolt klaszter módszerrel nyert energiaértékeket tekintjük referenciának.

A 27. ábrán egy jodidion szubsztitúciós trajektóriát láthatunk. A trajektória menti szerkezetek relatív energiáit a PES506-on kívül HF, MP2 és kompozit csatolt klaszter hullámfüggvény módszerekkel, valamint B3LYP^[8687], PBE0^[88], M06-2X^[89] és SOGGA11-X^[90] sűrűségfunkcionálokkal nyertük az AVTZ(-PP) bázis alkalmazásával. A B3LYP és PBE0 funkcionálok esetében D3 diszperziós korrekcióval és anélkül is elvégeztük a számításokat.^[91] A relatív energiák viszonyítási pontja minden elméleti szinten az adott módszerrel optimált reaktáns szerkezet klasszikus energiája.



27. ábra. Egy reprezentatív jodidion szubsztitúciós trajektória. A felső ábrán az atom–központi atom távolságok időfejlődése, a középsőn különböző elméleti módszerekkel nyert relatív energiák, az alsó ábrán a relatív energiák hibái láthatók. A relatív energiák hibája az adott elméleti szinten számított relatív energia és a $[CCSD-F12b + BCCD(T) - BCCD]/AVTZ(-PP)$ relatív energia különbsége. Az energiák az adott elméleti szinten optimált reaktáns szerkezet klasszikus energiájához képest relatívak.

A középső diagramon látható, hogy a relatív energiák több mint 70 kcal/mol szélességű energiatartományon belül, nagy és hirtelen ugrásokkal változnak. Jelentősebb információt a legalsó ábra, a relatív energiák hibája, a kompozit relatív energiától való eltérés hordoz. A reaktáns régióban a HF esetében néhány kcal/mol-os szisztematikus pozitív hibát láthatunk, míg a többi módszer relatív energia hibája nem mutat jelentős szisztematikus eltérést. A termék régióban azonban elméleti módszertől függő szisztematikus eltérések vannak, a HF negatív 5–10 kcal/mol, az M06-2X közelítőleg –2 kcal/mol, míg az MP2 2 kcal/mol hibával tér el átlagosan.

A szisztematikus hibákon túl természetesen véletlenszerűt is láthatunk, például a HF görbéje rendkívül magas zajjal terhelt.

Az elméleti módszerek megbízhatóságának számszerűsítésében szisztematikus és véletlenszerű komponenseket különítettünk el. A 27. ábra tanulsága szerint a szisztematikus hibák függenek a kémiai minőségtől is, így a relatív energiák hibáinak átlagértékét, valamint szórását a beazonosítható szerkezetekre külön csoportosítva számítjuk.

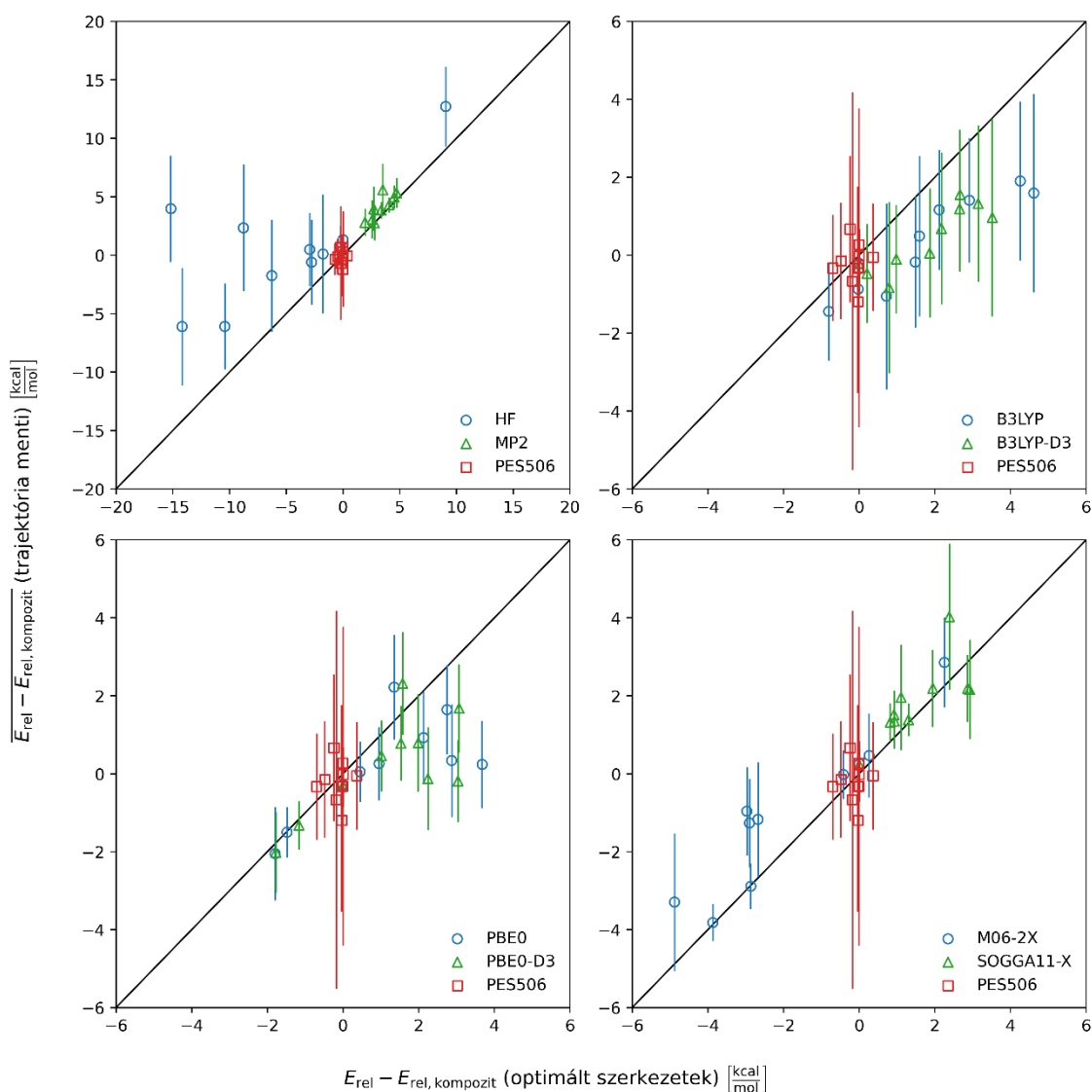
A szililjodid és fluoridion energiafelületének fejlesztése során a PES minőségének monitorozására használt 32 reprezentatív trajektória együttesen 8371 geometriát tartalmazott alaposan lefedve a rendszer legjellemzőbb mechanizmusait, így az adatkészletet jelen projektben is hasznosítani tudtuk. Az adathalmazt konnektivitás alapján megkülönböztethető csoportokra osztottuk. 3298 szerkezet került az $\text{SiH}_3\text{I} + \text{F}^-$ csoportba, 1198 az $\text{SiH}_3\text{F} + \text{I}^-$, 671 az $\text{SiH}_2\text{I}^- + \text{HF}$, 525 az $\text{SiH}_2\text{F}^- + \text{HI}$, 114 az $\text{SiHFI}^- + \text{H}_2$, 255 az $\text{SiH}_2\text{FI} + \text{H}^-$, és 262 darab került az $\text{SiH}_2 + \text{FHI}^-$ csoportba. 530 szerkezetet WMIN, 175-öt FSMIN és 169-et FSPostMIN komplexként kategorizáltunk. Mivel a WMIN és az FSPostMIN konnektivitása megegyezik, esetükben geometriai megkülönböztetést is alkalmaztunk, azaz referencia szerkezetek optimális fedésbe hozatalával nyert RMSD-t (*root mean square distance*, az egymásnak megfeleltethető atomok optimális fedését követően számított koordináták RMSE értéke). A teljes adathalmaz 1174 egyéb csoportba sorolt szerkezetet is tartalmaz, amelyek vagy túlságosan eltorzultak voltak az egyértelmű besoroláshoz, vagy olyan komplexhez tartoztak, amelyek esetében száz darabnál kevesebbet tartalmazott a készlet.

A MOLPRO programcsomag segítségével a 27. ábrán bemutatott módszerekkel kiszámítottuk a készlet minden pontjának a megfelelő elméleti szinthez tartozó relatív energiáját. A relatív energia hibák, az $E_{\text{rel}} - E_{\text{rel, kompozit}}$ különbségek, átlagértékeit és szórásait a függelék F2. és F3. táblázata tartalmazza. A relatív energia hibák átlagai a PES506 esetében $-1,2$ és $0,7$ kcal/mol között, míg a szórásértékek $0,7$ és $4,9$ kcal/mol tartományon belül voltak. A többi módszer esetében az átlagos relatív energia hibák tartománya szélesebb, a Hartree–Fock módszernél $-6,1$ és $12,7$ kcal/mol, az MP2-nél $0,4$ és $5,6$ kcal/mol közötti értékeket láthatunk. A B3LYP relatív energia hiba átlagai $-1,4$ és $1,9$ kcal/mol közöttiek, amely a D3 korrekció hatására enyhén javul, a minimális és maximális érték $-0,8$ és $1,6$ kcal/mol-ra változik. A PBE0 esetében pozitív és negatív 2 kcal/mol közötti értékeket látunk a diszperziós korrekció figyelembevételével és anélkül is, így a PBE0-nál a D3 korrekcióval nem értünk el kimutatható hatást. Az M06-2X és SOGGA11-X esetében a legalacsonyabb átlagos hiba $-3,8$ és $0,2$ kcal/mol, míg a legmagasabb $2,9$ és $4,0$ kcal/mol volt. Összességében az átlagos relatív energia hibák alapján a PES506 teljesített a legjobban, míg a DFT módszerekkel nem sikerült elérni a kémiai pontosságot. Az MP2 minden esetben pozitív átlagos relatív energia eltérést produkált a DFT módszerekével összemérhetően széles tartományban, míg a HF módszer több esetben rendkívül magas abszolútértékű átlagos hibát eredményezett.

Magas szórás esetén a trajektóriák egymást követő időlépései túlságosan eltérő hibákat adhatnak, amelyre az időléptetéshez szükséges energiagradiens különösen érzékeny lehet. A Hartree–Fock módszer esetében a szórások minden esetben 1 kcal/mol-nál magasabbak, 1,5 és 5,4 kcal/mol közötti értékeket láthatunk. Az MP2 és a DFT módszerek minimális szórásértékei 0,4 és 0,8 kcal/mol közöttiek, míg a legnagyobb szórások 1,3 és 2,6 kcal/mol-on belüliek. A diszperziós korrekció a B3LYP és a PBE0 esetében sem csökkentette a szórást számottevő mértékben. A PES506 esetében a szórásértékek 0,7 és 4,9 kcal/mol közöttiek, azaz a legtöbb termékutat a DFT-vel összemérhető, 2 kcal/mol alatti szórással, míg néhány kevésbé jelentős útvonalat, a hidrogénjodid és hidrogénmolekula képződést, nagyobb szórással írja le.

Az energiaszámítások nem minden esetben voltak sikeresek. A referencia módszertől túlságosan eltérő, valamint nem konvergáló elektronszerkezeti számítás miatt az F4. táblázatban részletezett darabszámú pontot hagytunk el a további számításokból.

A 28. ábrát a függelék F1., F2. és F3. táblázatai alapján készítettük. Az ábra bemutatja az átlagos relatív energia hibák és a különböző elméleti szinteken optimált stacionárius pontok relatív energiáinak hibái közötti korrelációt. Az MP2, M06-2X és SOGGA11-X módszerek esetében megfigyelhető a korreláció, a legtöbb adatpont szórásértéken belül metszi a tökéletes korrelációt reprezentáló fekete vonalat. A B3LYP és PBE0 módszereknél ugyanez nem jelenthető ki egyértelműen, mivel a pontok jelentős része a pozitív $E_{\text{rel}} - E_{\text{rel, kompozit}}$ régióban a korrelációs vonal alá kerül, azaz a pozitív relatív energia hibájú termékutakat a vártnál alacsonyabb hibával reprodukálja a B3LYP és PBE0 módszer. A HF módszer esetében a pontok túlságosan szétszórta ahhoz, hogy a korreláció kimutatható legyen. A PES506 adatpontjai a többitől látványosan elkülönülnek, mivel a többi módszerrel ellentétben nulla körül tömörülnek, azaz az analitikus PES-en alapuló módszer esetében jellemzően alacsony szisztematikus hibát mutathatunk ki. Szórások alapján az analitikus PES-en futtatott dinamika véletlenszerű hibája több esetben nagyobb az MP2 és DFT módszerekénél, míg az energiafelület által jobban leírt termékutak esetében a szórások összemérhetők a direkt dinamikában használatos módszerekével. Végkövetkeztetésünk szerint az analitikus PES módszer a relatív energia hibák szórása alapján az illesztési készlet által jól leírt mechanizmusok esetében hasonló vagy jobb megbízhatóságú, mint a direkt dinamika, míg a relatív energia hibák átlaga alapján általánosabban megbízhatóbb. Utóbbi kijelentést alátámasztja, hogy korreláció figyelhető meg az alacsonyabb szinten optimált stacionárius pontok relatív energiájának hibája és a megfelelő trajektória menti szerkezetek átlagos relatív energia hibája között. A magas elméleti szintű pontokra illesztett energiafelületeken optimált stacionáriuspontok relatív energiái általában kis hibákkal térnek el a direkt *ab initio* értékektől.



28. ábra. A reprezentatív trajektóriák stacionárius pontjainak megfeleltetett adatpontok átlagos relatív energia hibái és a különböző elméleti szinteken optimált stacionárius pontok relatív energiáinak referencia értéktől való eltérései közötti korreláció. A függőleges vonalak az adatpontokhoz tartozó szórásértékek. A fekete átlós vonalak a tökéletes korrelációt reprezentálják.

5 Összefoglalás

Kutatómunkám során több összefüggő elméleti kémiai projekten keresztül vizsgáltam a szililhalidok halidionokkal történő gázfázisú reakcióit. Az első kutatási téma alkalmával egy részletes, valamennyi metilhalid és halidion, valamint szililhalid és halidion rendszer S_N2 reakciójára kiterjedő stacionáriuspont jellemzést végeztem, továbbá számos mellékreakció esetében reakcióentalpiákat is számítottam. A metilhalid és halidion rendszerek széles körben tanulmányozottnak minősülnek, ugyanakkor a csatolt klaszter módszer alkalmazásával a szakirodalmi adatokat minőségben felülmúló optimált geometriákat, relatív energiákat, valamint reakcióentalpiákat nyertünk. Az analóg szilíciumközpontú rendszerek esetében is hasonlóan magas elméleti szintű számításokat hajtottunk végre. Az S_N2 reakciók stacionáriuspont alapú összehasonlításának legjelentősebb eredménye, hogy a szilícium központi atomú rendszerekben is felfedezhetők a szén központi rendszerekből ismert Walden inverziós, előlről támadásos retenciós és a szintén retencióra vezető dupla inverziós reakcióútvonalak analógjai. Érdekes különbség, hogy míg a metilhalidok Walden inverziós S_N2 reakcióit kettős potenciálvölgy jellemezte, a szililhalidok Walden útvonala egyszeres potenciálvölgy alakú. Mind a szén, mind a szilíciumos rendszerekben a Walden inverziós útvonal a legkedvezőbb szubsztitúciós reakció, míg jelentős minőségi különbségekre következtettünk a retenciós útvonalak energetikája alapján. A metilhalid és halidion rendszerek előlről támadásos retenciós szubsztitúcióit egy viszonylag magas energiagát akadályozza, miközben a dupla inverziós átmeneti állapot kisebb, de szintén pozitív energiájú gátat jelent. Ezek alapján ezen rendszerekben alacsony ütközési energián az inverziós termék keletkezése a meghatározó, magas ütközési energián pedig inverziós és retenciós termékek keveréke képződik. A dupla inverziós útvonal jelentősége, hogy az előlről támadásos útvonal gátjánál alacsonyabb energián is lehetőséget ad retenciós termékek képződésére. A szililhalid és halidion rendszerek analóg útvonalainak eltérő energetikájából eredő legnagyobb különbség, hogy már a legalacsonyabb ütközési energiákon is számíthatunk inverziós és retenciós S_N2 termékekre, mivel az előlről támadásos retenciós útvonal energiagátja mély negatív. A szilícium analóg dupla inverzió jelentősége is csökken emiatt, mivel a pozitív energiagátat adó szilíciumos dupla inverziós átmeneti állapoton keresztüli retenciós termékképződést a negatív gátas előlről támadásos mechanizmus mindig háttérbe szorítaná. A projekt során vizsgált egyéb termékképződéses útvonalak a protonabsztrakció, hidridion szubsztitúció, bihalidion képződés (XHY^-), valamint halogén absztrakció (XY^- képződés) voltak. A széncentrumú esetekben ezen reakciók mindegyike endoterm. A fluorid és metilhalid rendszerekben a protonabsztrakció a legelérhetőbb mellékreakció. Az analóg szilícium központi reakciók több esetben elérhetők alacsony ütközési energiákon is. A szilíciumos $X \neq Y$ protonabsztrakciók exotermek, a hidridion szubsztitúciók pár kcal/mol-on belül atermikusak, a bihalidion képződések pedig enyhén

endotermek vagy atermikusak. Összességében a szénanalógokkal szemben rendkívül változatos reakcióprofilot vártunk a szililhalid és halidion rendszerektől.

A következő kutatási témám során a legkisebb rendszámú halogéneket tartalmazó heterohalogénes szililhalid és halidion rendszert, az $\text{SiH}_3\text{Cl} + \text{F}^-$ reakciót vizsgáltam a kváziklasszikus trajektória módszerével saját fejlesztésű, csatolt klaszter minőségű analitikus energiafelületen. Az energiafelület fejlesztése iteratívan történt az ismert stacionáriuspontok véletlenszerű módosításával előállított energiapontkészletből kiindulva a ROBOSURFER programcsomag segítségével. A munka a szilícium elméleti kémiája szempontjából hiánypótló, mivel a szilícium központi atomú ion–molekula reakciókról csak kis számú direkt dinamikai tanulmány érhető el, kifejezetten szililhalid és halidion rendszerek dinamikai szimulációiról pedig nem találtunk példát. A direkt dinamikával összehasonlítva az analitikus PES módszer nagy előnye, hogy rendkívül nagyszámú trajektóriát tudunk futtatni, jelen munka során különböző ütközési energiák és ütközési paraméterek mellett összesen több milliót, lehetővé téve még az alacsonyabb valószínűségű termékutak támadási- és szórási szög, valamint különféle energetikai eloszlási mennyiségeinek számítását. A szimulációs adatok elemzését saját fejlesztésű Python programokkal végeztem, amelyek egy része egy publikusan elérhető programcsomagot alkot. Trajektória animációk vizsgálatával tanulmányoztuk számos reakció atomi szintű részleteit, ezáltal néhány új mechanizmust is leírtunk, valamint némely esetben eloszlási görbék lefutását is meg tudtuk indokolni az animációk alapján levont következtetésekkel. Az $\text{SiH}_3\text{Cl} + \text{F}^-$ rendszer reaktivitása rendkívül magasnak és előzetes várakozásaink szerint változatosnak bizonyult. Az inverziós és retenciós kloridion szubsztitúción kívül a protonabsztrakciós csatorna aktivitása is magas volt a teljes vizsgált ütközési energia tartományon belül, 1 és 40 kcal/mol között. Ezeken kívül a hidrogénklorid képződéses, hidridion szubsztitúciós, molekuláris hidrogén képződéses és bihalidion képződéses útvonalakat is részletesen vizsgáltuk. A kloridion szubsztitúció hatáskeresztmetszete a legalacsonyabb ütközési energián közel 1000 bohr² volt, a legmagasabbon pedig 70 bohr². Ebből a retenciós csatorna hatáskeresztmetszetének hozzájárulása az ütközési energiával növekedett 10%-ról 45%-ra. A protonabsztrakció alacsony ütközési energián nyert hatáskeresztmetszete rezgési energia megszorítás nélkül elérte a 370 bohr²-et, a hidrogénklorid képződése az 5 bohr²-et, míg a többi termékképződése ennél alacsonyabb volt. Az energiaeoszlási mennyiségek a reakciók direkt vagy indirekt természetéről adtak információt. Az indirekt reakciókra jellemző a komplexképződés, amelynek eredménye, hogy a reaktánsok translációs energiája a termékek belső mozgásformáit gerjeszti, míg direkt reakciók során ezek kevésbé gerjesztődnek, így az ütközési energia a termék fragmensek translációs energiájára fordul. Az S_N2 reakciók esetében a translációs és belső energia eloszlások is indirekt mechanizmusokra jellemző képet mutattak, míg a protonabsztrakció esetében összetett eloszlásgörbét láttunk, amely alapján arra következtettünk, hogy a protonabsztrakció direkt és indirekt mechanizmusokkal is végbemegy. A trajektória animációk vizsgálatával nyert

eredmények közé tartozik az alacsony ütközési energián megfigyelt reaktáns reorientáció, amelyben a lassan közeledő reaktánsok úgy igyekeznek fordulni, hogy a globális minimum energiájú komplex, a WMIN alakuljon ki. A reorientációs hatás eredménye, hogy az inverziós S_N2 reakcióvalószínűsége a legalacsonyabb ütközési energián nagyon széles ütközési paraméter tartományban közel változatlan. Szintén a reorientáció következménye, hogy a kezdeti támadási szögtől és az ütközési paramétertől függ, hogy a reaktánsok translációs energiája mekkora mértékben fordul a kialakuló WMIN komplex F–Si–Cl kötésének hajlítására. Az előlről támadás és az alacsony ütközési paraméter kedvez ennek az energiaátadásnak, amely eredménye, hogy a WMIN nagyobb valószínűséggel előlről támadásos komplexszé rendeződik át és retenciós S_N2 terméké bomlik. Az alacsony ütközési energián nyert retenciós S_N2 reakció kezdeti támadási szög preferenciáját és reakcióvalószínűségi függvényét is megmagyarázza ez a megfigyelés. Leírtuk a klorid- és hidridion szubsztitúciókat követő másodlagos protonabsztrakciós mechanizmusokat, amelyek eredménye a hidrogénklorid, valamint molekuláris hidrogén képződés. Ezen felül megfigyeltünk egy többszörösen összetett, hidrogénklorid képződésen, dihidrogénkötéses komplexen, valamint ezen komplex bomlásán keresztül lejátszódó mechanizmust, amely szintén molekuláris hidrogénhez vezet. Ez a mechanizmus összetettsége ellenére meghatározó szerepet tölt be a legalacsonyabb ütközési energián lejátszódó H_2 képződésben. A hidrogénfluorid képződés esetében beazonosítottuk, hogy az előre szórásra vezető lehasításos mechanizmus a direkt, míg a hátra szórásos az indirekt útvonal.

A következő energiafelület fejlesztéssel és dinamikai szimulációkkal tanulmányozott rendszer a szililjodid és fluoridion volt. A projekten Molnár Balázs, kémia alapszakos hallgatóval együttműködésben dolgoztam. A PES fejlesztés módszere hasonló volt a szililklorid és fluorid esetében alkalmazottal, amelytől két jelentősebb részletben térünk el. Egyrészt a szililklorid és fluorid PES súlyozott legkisebb négyzetes illesztéséhez egy egyszerűbb, aszimptotikusan csökkenő súlyfüggvényt alkalmaztunk, míg a végső $SiH_3I + F^-$ PES illesztésének súlyfüggvénye összetettebb, három szakaszból áll, amely a kémiaileg releváns PES régióba eső illesztési pontokhoz is megfelelően magas súlyt képes rendelni. A másik módosítás a ManyHF használata volt, amely nagyban csökkenti a Hartree–Fock konvergencia probléma előfordulását. Ez egy kritikus szempont, mivel néhány szélsőségesen magas hibájú energiával számított szerkezet is drámaian ronthatja az illesztési készlet és a szimulációk minőségét. A szililjodid és fluorid energiafelülete nagy hasonlóságot mutat a szililklorid és fluoridéval. A lényegesebb különbségek közé tartozik, hogy a retenciós halidion szubsztitúciós útvonal az F/Cl esetben kettős potenciálvölgy alakú, azaz két minimum és egy átmeneti állapot is található, míg az F/I retenciós út egyszeres potenciálvölgy, amelyet egy minimum jellemez. Felfedeztünk egy F–I halogénkötéses komplexet, az FSMIN-t, amelynek nem létezik analógja az $SiH_3Cl + F^-$ energiafelületen, ugyanakkor a szénanalóg $CH_3I + F^-$ PES rendelkezik hasonló halogénkötéses minimummal. Az $SiH_3I + F^-$ PES-en a jodidion szubsztitúción kívül a protonabsztrakció,

hidrogénjodid képződés, a két- és háromfragmenses molekuláris hidrogén képződés ($\text{SiHF} + \text{H}_2 + \text{I}^-$) exotermek, a bihalidion képződés és hidridion szubsztitúció közel atermikusak és az $\text{SiH}_2 + \text{HF} + \text{I}^-$ képződés enyhén endoterm. Ezen reakciók F/Cl analógjai közül a bihalidion- és az $\text{SiH}_2 + \text{HF} + \text{Cl}^-$ képződések minőségileg endotermebbek, így magasabb ütközési energiákon válnak elérhetővé. Az $\text{SiH}_3\text{Cl} + \text{F}^-$ rendszerhez hasonlóan az $\text{SiH}_3\text{I} + \text{F}^-$ PES is rendelkezik egy dihidrogénkötéses komplexszel (IDHBMIN), amely bomlásából hidrogénmolekula keletkezik. A termékcsatornák közül az $\text{S}_{\text{N}}2$ és a protonabsztrakció reaktivitása kiemelkedően magas, az ICS értékek rezgési energia megszorítás nélkül 1 kcal/mol ütközési energián 984, valamint 443 bohr². A jodidion szubsztitúció retenciós hozzájárulása $E_{\text{coll}} = 1$ kcal/mol-on 10%, míg 10 kcal/mol felett 45%-ra nő. A hidrogénjodid- és a két- és háromfragmenses hidrogénmolekula képződés legalacsonyabb ütközési energián számított ICS-e 1,5 és 3 bohr² közöttiek, míg az $\text{SiH}_2 + \text{HF} + \text{I}^-$ képződés hatáskeresztmetszete $E_{\text{coll}} = 20$ és 80 kcal/mol között nulláról 3 bohr²-re nő. A bihalidion képződés volt az egyetlen reakció, amelynek a hatáskeresztmetszete maximummal rendelkezett. A maximum magyarázata, hogy alacsony ütközési energián endotermicitása miatt a reakció kisebb valószínűséggel játszódik le, míg túl magas ütközési energián a bihalidion elbomlik, így az $\text{SiH}_2 + \text{HF} + \text{I}^-$ képződés hatáskeresztmetszetét növeli.

A szililjodid és fluoridion PES fejlesztése során nyert legjellemzőbb termékképződéseket reprezentáló trajektóriákat egy olyan projektben is hasznosítottuk, amelyben az analitikus PES és a direkt dinamikai megközelítés megbízhatóságát hasonlítottuk össze. A trajektóriák geometriáit kémiai alapon csoportosítottuk. A reaktáns szerkezetek, a kétfragmenses termékek, valamint a WMIN, FSMIN és FSPostMIN csoportok mindegyikébe száznál több, rezgésileg különböző mértékben torzult geometria került. Ezen szerkezetek energiáit a végső szililjodid és fluoridion PES, Hartree–Fock, MP2, valamint számos DFT módszerrel is kiszámítottuk, továbbá kompozit csatolt klaszterrel, amelyet referenciának használtunk. A relatív energiák viszonyítási pontja minden esetben az adott elméleti szinten optimált reaktánsok energiája volt, a relatív energia hibája pedig az eltérés a relatív energia és a referencia szintű relatív energia között. Ezeknek a hibáknak az átlagát és a szórását is számszerűsítettük minden csoport esetében. A PES-en nyert relatív energia hibák átlaga jellemzően alacsonyabbnak bizonyult, mint a direkt dinamikában használatos módszereké. Az illesztési készlet által jobban leírt termékutak esetében a PES relatív energia hibáinak szórása pedig a direkt dinamikával összemérhető volt.

Kutatómunkámmal hozzájárultam a szilícium központiatomú ion–molekula rendszerek elméleti kémiájához az analitikus PES-re épülő kvázi-klasszikus trajektória módszer használatával.

6 Summary

During my research, I studied the gas-phase reactions of silyl halides with halide ions through several interrelated theoretical chemistry projects. In the first research topic, I conducted a detailed stationary-point characterization for the S_N2 reactions of all methyl halide–halide ion and silyl halide–halide ion systems. Additionally, I calculated reaction enthalpies for several side reactions. While the methyl halide–halide ion systems are extensively studied, by applying coupled cluster methods, we obtained optimized geometries, relative energies, and reaction enthalpies of higher quality than those reported in the literature. Similar high-level theoretical calculations were performed for the analogous silicon-centered systems. The most significant result of the stationary-point-based comparison of S_N2 reactions is the discovery that the silicon-centered systems also exhibit analogues of the Walden inversion, front-side attack retention, and double-inversion retention pathways known from carbon-centered systems. An interesting difference, however, is that while the Walden inversion S_N2 reactions of methyl halides are characterized by a double-well potential, the Walden pathway of silyl halides features a single-well potential. In both carbon- and silicon-centered systems, the Walden inversion pathway is the most favorable substitution reaction. However, substantial qualitative differences were identified in the energetics of the retention pathways. For methyl halide–halide ion systems, the front-side attack retention substitutions are hindered by a relatively high-energy transition state, while the double-inversion TS represents a lower but still positive energy barrier. Thus, at low collision energies, the formation of the inversion product dominates, while at high collision energies, a mixture of inversion and retention products is observed. The significance of the double-inversion pathway lies in its ability to enable retention product formation at energies lower than the front-side attack barrier. In contrast, the most significant difference arising from the distinct energetics of the analogous pathways in silyl halide–halide ion systems is that inversion and retention S_N2 products can be expected even at the lowest collision energies. This is due to the deep negative energy barrier of the front-side attack retention channel. Consequently, the significance of the silicon analog of the double-inversion pathway is diminished, as the retention product formation through the silicon double-inversion transition state, which has a positive energy barrier, would always be overshadowed by the negative-barrier front-side attack mechanism. Other product formations examined during the project included proton abstraction, hydride ion substitution, bihalide ion formation (XHY^-), and halogen abstraction (XY^- formation). In carbon-centered systems, all these reactions are endothermic. In fluoride–methyl halide systems, proton abstraction is the most accessible side reaction. In contrast, the analogous silicon-centered reactions can occur at low collision energies in several cases. For silicon centered systems with $X \neq Y$, proton abstraction is exothermic, hydride ion substitution is nearly thermoneutral (within a few kcal/mol), and bihalide ion formation is slightly endothermic or thermoneutral. Overall,

compared to their carbon analogs, a highly diverse reaction profile was anticipated for the silyl halide–halide ion systems.

During my next research project, I examined the $\text{SiH}_3\text{Cl} + \text{F}^-$ system, using the quasi-classical trajectory method on a custom-developed, coupled-cluster-quality analytical potential energy surface (PES). The development of the PES was carried out iteratively using ROBOSURFER, starting from an initial fitting set generated by random modifications of known stationary points. This work fills a gap in silicon theoretical chemistry, as only a small number of direct dynamics studies are available on silicon-centered ion–molecule reactions, and we found no prior examples of dynamics simulations specifically on silyl halide and halide ion systems. Compared to direct dynamics, the analytical PES method has the major advantage of allowing the simulation of an extremely large number of trajectories. In this study, millions of trajectories were computed across various collision energies and impact parameters, enabling the calculation of the distributions of attack- and scattering angles, and energetic quantities even for low-probability reaction pathways. The simulation data were analyzed using custom Python programs, some of which form a publicly available software package. By examining trajectory animations, we studied numerous atomic-level reaction details, identified novel mechanisms, and explained certain distribution curves based on conclusions drawn from these animations. The reactivity of the $\text{SiH}_3\text{Cl} + \text{F}^-$ system proved to be extremely high and diverse, as anticipated. In addition to the inversion and retention chloride ion substitution pathways, the proton abstraction channel was highly active across the entire collision energy range (1–40 kcal/mol). Furthermore, hydrogen chloride formation, hydride ion substitution, molecular hydrogen formation, and bihalide ion formation pathways were also studied in detail. At the lowest collision energy, the cross-section for chloride ion substitution was approximately 1000 bohr², and 70 bohr² at $E_{\text{coll}} = 40$ kcal/mol. During the collision energy increase, the contribution of the retention channel to the $\text{S}_{\text{N}}2$ cross section increased from 10% to 45%. Proton abstraction at the lowest collision energy yielded a cross section of 370 bohr², while hydrogen chloride formation reached 5 bohr², and other product-forming pathways showed lower values. Energy distributions provided insights into whether reactions followed direct or indirect mechanisms. Indirect reactions, characterized by complex formation, resulted in the translational energy of the reactants exciting the internal modes of the products, while direct reactions showed less excitation, transferring collision energy primarily into the translational energy of product fragments. For $\text{S}_{\text{N}}2$ reactions, translational and internal energy distributions reflected patterns typical of indirect mechanisms. In contrast, proton abstraction showed compound distribution curves, suggesting that this process proceeds via both direct and indirect mechanisms. The analysis of trajectory animations revealed reactant reorientation at low collision energies, where slowly approaching reactants aligned to form the global minimum energy complex, WMIN. The reorientation effect resulted in a nearly constant probability of inversion $\text{S}_{\text{N}}2$ reactions over a wide range of impact parameters at the lowest

collision energy. It also influenced the extent to which the translational energy of the reactants was transferred into the bending mode of the F–Si–Cl bond in the WMIN complex. Forward attack and low impact parameters favored this energy transfer, increasing the likelihood of forming a front-side attack complex that decomposes into the retention S_N2 product. This observation also explains the initial attack angle preference and reaction probability function for retention S_N2 reactions at low collision energy. We described secondary proton abstraction mechanisms following chloride and hydride ion substitutions, leading to the formation of hydrogen chloride and molecular hydrogen. Additionally, we identified a multistep mechanism involving hydrogen chloride formation, a dihydrogen-bonded complex, and the dissociation of this complex, which also results in molecular hydrogen formation. Despite its complexity, this mechanism plays a key role in H_2 formation at the lowest collision energy. For hydrogen fluoride formation, we determined that the stripping mechanism leading to forward scattering is direct, while backward scattering follows an indirect pathway.

The next research topic was the PES development and dynamics simulations of the silyl iodide and fluoride system. I collaborated on this project with Balázs Molnár, a chemistry undergraduate student. The PES development method was similar to that used for the silyl chloride and fluoride system, with two significant modifications. First, for the weighted least-squares fitting of the silyl chloride and fluoride PES, we used a simpler, asymptotically decreasing weighting function. In contrast, the final $SiH_3I + F^-$ PES fitting employed a more complex three-segment weighting function, which could assign appropriately high weights to fitting points in the chemically relevant PES region. The second modification involved the use of ManyHF, which aimed to reduce the Hartree–Fock convergence issues. This was critical, as a few structures with extremely high energy errors could dramatically degrade the quality of the fitting set and the simulations. The silyl iodide and fluoride PES showed strong similarities to the PES of the silyl chloride and fluoride system. Notable differences include the retention halide ion substitution pathway: for the F/Cl system, it exhibits a double-well potential with two minima and a transition state, while the F/I retention pathway is a single-well potential characterized by a single minimum. We discovered an F–I halogen-bonded complex, FSMIN, which has no analogue on the $SiH_3Cl + F^-$ PES but is analogous to a similar halogen-bonded minimum on the carbon centered $CH_3I + F^-$ PES. On the $SiH_3I + F^-$ PES, apart from iodide ion substitution, reactions such as proton abstraction leading to hydrogen iodide formation, the formation of molecular hydrogen in two- and three-fragment processes ($SiHF + H_2 + I^-$), are exothermic. In contrast, bihalide ion formation and hydride ion substitution are nearly thermoneutral, and the formation of $SiH_2 + HF + I^-$ is slightly endothermic. Among the F/Cl analogues of these reactions, the bihalide ion and $SiH_2 + HF + Cl^-$ formations are qualitatively more endothermic, requiring higher collision energies to occur. Like the $SiH_3Cl + F^-$ system, the $SiH_3I + F^-$ PES also features a dihydrogen-bonded complex (IDHBMIN), which decomposes to form molecular hydrogen. Among the product

channels, the S_N2 reaction and proton abstraction exhibit exceptionally high reactivity, with ICS values at 1 kcal/mol collision energy (without vibrational energy constraints) reaching 984 and 443 bohr², respectively. The retention contribution to iodide ion substitution is 10% at $E_{\text{coll}} = 1$ kcal/mol, increasing to 45% at $E_{\text{coll}} > 10$ kcal/mol. The ICS values for hydrogen iodide formation and the two- and three-fragment molecular hydrogen formations range between 1.5 and 3 bohr² at the lowest collision energy, while the cross section for $\text{SiH}_2 + \text{HF} + \text{I}^-$ formation grows from 0 to 3 bohr² between $E_{\text{coll}} = 20$ and 80 kcal/mol. Bihalide ion formation was the only reaction that featured a maximum in its cross-section function. At low energies, its endothermicity reduces the reaction probability, while at very high energies, the bihalide ion dissociates, contributing to the $\text{SiH}_2 + \text{HF} + \text{I}^-$ formation.

Trajectories representing the most characteristic product formations obtained during the development of the silyl iodide and fluoride PES were also utilized in a project, in which we compared the reliability of the analytical PES and the direct dynamics based QCT. The geometries of the trajectories were grouped based on chemical intuition. Each group (including reactant structures, two-fragment products, as well as WMIN, FSMIN, and FSPostMIN) involves over a hundred geometries, variably distorted by vibration. The energies of these structures were calculated using the final silyl iodide and fluoride PES, Hartree–Fock, MP2, and multiple DFT methods, as well as a composite coupled-cluster method, which we used as a reference. Relative energies were relative to the energy of the reactants optimized at the given theoretical level, and the relative energy error was the difference between the relative energy and the relative energy at the reference level. The average and standard deviation of these errors were quantified for each group. Average relative energy errors obtained from the PES were generally lower than those of the methods used in direct dynamics. For product channels better described by the fitting set, the standard deviation of the PES relative energy errors was comparable to that of direct dynamics methods.

With my research work, I contributed to the theoretical chemistry of silicon-centered ion–molecule systems utilizing analytical PESs and the quasi-classical trajectory method.

7 Köszönetnyilvánítás

Köszönettel tartozok a témavezetőmnek, dr. Czakó Gábornak a szakmai iránymutatásért, mentorálásért és a munkakörnyezet biztosításáért. Szintén köszönet illeti Győri Tibort és dr. Tajti Viktort szakmai segítségükért, különös tekintettel a ROBOSURFER program beüzemelésében és működtetésében nyújtott közreműködésükért. Kovács Gyula és Molnár Balázs társszerzőim munkáját is köszönet illeti. Tanszékvezetőnknek, dr. Tóth Ágotának köszönettel tartozok, amiért dolgozatom az SZTE TTIK Kémia Doktori Iskolában készíthettem.

8 Függelék

F1. táblázat. Az adott elméleti szinten AVTZ(-PP) bázison optimalt stacionárius pontok relatív energiái és az $[CCSD-F12b + BCCD(T) - BCCD]/AVTZ(-PP)/CCSD(T)-F12b/AVTZ(-PP)$ relatív energiák különbségei (kcal/mol).

	HF	MP2	B3LYP	B3LYP-D3	
WMIN	-8,78	2,58	4,62	3,52	
FSMIN	9,05	1,94	0,72	0,79	
FSPostMIN	-15,17	2,76	4,26	3,15	
SiH ₃ I + F ⁻	0,00	0,00	0,00	0,00	
SiH ₃ F + I ⁻	-14,18	2,72	1,59	2,17	
SiH ₂ I ⁻ + HF	-2,77	3,36	2,12	2,67	
SiH ₂ F ⁻ + HI	-2,94	4,51	-0,03	0,98	
SiHFI ⁻ + H ₂	-1,76	3,51	1,48	1,86	
SiH ₂ FI + H ⁻	-6,27	4,72	2,91	2,65	
SiH ₂ + FHI ⁻	-10,42	4,06	-0,80	0,21	
	PBE0	PBE0-D3	M06-2X	SOGGA11-X	PES506
WMIN	2,87	2,25	-2,90	2,92	-0,48
FSMIN	-1,79	-1,78	2,25	0,92	-0,03
FSPostMIN	3,68	3,04	-2,97	2,87	-0,70
SiH ₃ I + F ⁻	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
SiH ₃ F + I ⁻	2,75	3,07	-2,68	1,11	-0,01
SiH ₂ I ⁻ + HF	-1,48	-1,16	-2,87	0,82	-0,24
SiH ₂ F ⁻ + HI	0,45	1,01	-0,41	0,93	0,00
SiHFI ⁻ + H ₂	1,35	1,58	-4,88	2,38	-0,18
SiH ₂ FI + H ⁻	2,13	1,99	0,26	1,95	-0,03
SiH ₂ + FHI ⁻	0,95	1,53	-3,87	1,30	0,36

F2. táblázat. Reprezentatív trajektóriákból előállított geometriakészlet különböző elméleti módszerekkel, [CCSD-F12b + BCCD(T) – BCCD]/AVTZ(-PP) referencia energiákhoz számított eltérések átlagértékei (kcal/mol). A PES506-ot leszámítva az elméleti módszerekhez tartozó bázis az AVTZ(-PP) volt.

	HF	MP2	B3LYP	B3LYP-D3	
WMIN	2,34	3,07	1,59	0,97	
FSMIN	12,72	2,81	–1,05	–0,83	
FSPostMIN	3,98	2,75	1,90	1,32	
SiH ₃ I + F [–]	1,33	0,42	–0,21	–0,22	
SiH ₃ F + I [–]	–6,11	3,96	0,49	0,69	
SiH ₂ I [–] + HF	–0,60	3,86	1,16	1,56	
SiH ₂ F [–] + HI	0,48	4,98	–0,87	–0,10	
SiHFI [–] + H ₂	0,10	5,58	–0,18	0,06	
SiH ₂ FI + H [–]	–1,75	5,32	1,41	1,19	
SiH ₂ + FHI [–]	–6,09	4,29	–1,44	–0,47	
egyéb	–0,72	4,16	–0,69	–0,45	
összes	–0,22	2,62	0,04	0,16	
	PBE0	PBE0-D3	M06-2X	SOGGA11-X	PES506
WMIN	0,34	–0,13	–1,26	2,16	–0,15
FSMIN	–2,05	–2,01	2,86	1,52	–1,20
FSPostMIN	0,24	–0,19	–0,96	2,19	–0,33
SiH ₃ I + F [–]	–0,27	–0,30	0,25	0,23	–0,02
SiH ₃ F + I [–]	1,64	1,68	–1,17	1,96	0,28
SiH ₂ I [–] + HF	–1,50	–1,32	–2,89	1,32	0,67
SiH ₂ F [–] + HI	0,05	0,46	–0,02	1,35	–0,32
SiHFI [–] + H ₂	2,22	2,32	–3,29	4,03	–0,66
SiH ₂ FI + H [–]	0,93	0,79	0,47	2,19	–0,33
SiH ₂ + FHI [–]	0,26	0,78	–3,82	1,39	–0,05
egyéb	–0,64	–0,58	–2,62	1,88	–0,55
összes	–0,03	–0,01	–0,86	1,20	–0,07

F3. táblázat. Reprezentatív trajektóriákból előállított geometriakészlet különböző elméleti módszerekkel, [CCSD-F12b + BCCD(T) – BCCD]/AVTZ(-PP) referencia energiákhoz számított eltérések szórásai (kcal/mol). A PES506-ot leszámítva az elméleti módszerekhez tartozó bázis az AVTZ(-PP) volt.

	HF	MP2	B3LYP	B3LYP-D3	
WMIN	5,41	1,63	2,55	2,53	
FSMIN	3,41	1,17	2,39	2,20	
FSPostMIN	4,55	1,48	2,04	2,01	
SiH ₃ I + F ⁻	1,51	0,50	0,77	0,80	
SiH ₃ F + I ⁻	5,02	1,89	2,06	1,94	
SiH ₂ I ⁻ + HF	3,63	0,72	1,54	1,67	
SiH ₂ F ⁻ + HI	3,14	1,00	1,30	1,39	
SiHFI ⁻ + H ₂	5,09	2,23	1,69	1,66	
SiH ₂ FI + H ⁻	4,80	1,26	1,60	1,62	
SiH ₂ + FHI ⁻	3,69	0,64	1,26	1,27	
egyéb	10,19	1,49	2,92	2,87	
összes	6,01	2,19	1,95	1,88	
	PBE0	PBE0-D3	M06-2X	SOGGA11-X	PES506
WMIN	1,45	1,32	1,14	1,27	1,49
FSMIN	1,19	1,04	1,15	0,62	2,33
FSPostMIN	1,12	1,05	1,14	0,86	1,36
SiH ₃ I + F ⁻	0,54	0,56	0,58	0,46	0,69
SiH ₃ F + I ⁻	1,15	1,13	1,46	1,36	1,35
SiH ₂ I ⁻ + HF	0,65	0,62	0,58	0,49	1,88
SiH ₂ F ⁻ + HI	0,78	0,91	0,62	0,71	4,09
SiHFI ⁻ + H ₂	1,34	1,32	1,77	1,87	4,85
SiH ₂ FI + H ⁻	1,19	1,25	1,07	0,99	2,09
SiH ₂ + FHI ⁻	0,93	0,96	0,47	0,42	1,38
egyéb	2,31	2,52	1,85	1,40	3,93
összes	1,50	1,54	1,79	1,27	2,21

F4. táblázat. Az egyes elméleti módszerekhez és stacionáriuspontokhoz tartozó számításokból kihagyott pontok száma.

	HF	MP2	B3LYP	B3LYP-D3	
WMIN	0	0	0	0	
FSMIN	0	0	0	0	
FSPostMIN	0	0	0	0	
SiH ₃ I + F ⁻	0	0	107	132	
SiH ₃ F + I ⁻	0	0	6	5	
SiH ₂ I ⁻ + HF	0	0	0	0	
SiH ₂ F ⁻ + HI	0	0	6	13	
SiHFI ⁻ + H ₂	0	0	0	0	
SiH ₂ FI + H ⁻	2	2	35	35	
SiH ₂ + FHI ⁻	0	0	4	11	
egyéb	1	1	24	31	
összes	3	3	182	227	
	PBE0	PBE0-D3	M06-2X	SOGGA11-X	PES506
WMIN	0	0	0	0	0
FSMIN	0	0	0	0	0
FSPostMIN	0	0	0	0	0
SiH ₃ I + F ⁻	70	56	0	0	0
SiH ₃ F + I ⁻	9	8	1	4	0
SiH ₂ I ⁻ + HF	0	0	0	0	0
SiH ₂ F ⁻ + HI	7	6	0	3	0
SiHFI ⁻ + H ₂	0	0	0	0	0
SiH ₂ FI + H ⁻	20	21	5	8	2
SiH ₂ + FHI ⁻	8	3	0	0	0
egyéb	33	29	2	2	1
összes	147	123	8	17	3

9 Irodalomjegyzék

- [1] P. Walden; *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 1896, **29**, 133–138.
- [2] M. N. Glukhovtsev; A. Pross; L. Radom; *J. Am. Chem. Soc.* 1995, **117**, 2024–2032.
- [3] M. N. Glukhovtsev; A. Pross; L. Radom; *J. Am. Chem. Soc.* 1996, **118**, 6273–6284.
- [4] H. Tachikawa; M. Igarashi; *Chem. Phys. Lett.* 1999, **303**, 81–86.
- [5] L. Sun; K. Song; W. L. Hase; *Science* 2002, **296**, 875–878.
- [6] J. M. Gonzales; C. Pak; R. S. Cox; W. D. Allen; H. F. Schaefer III; A. G. Császár; G. Tarczay; *Chem. - Eur. J.* 2003, **9**, 2173–2192.
- [7] I. Szabó; A. G. Császár; G. Czakó; *Chem. Sci.* 2013, **4**, 4362–4370.
- [8] E. Carrascosa; M. Bawart; M. Stei; F. Linden; F. Carelli; J. Meyer; W. D. Geppert; F. A. Gianturco; R. Wester; *J. Chem. Phys.* 2015, **143**, 184309.
- [9] Y. Wang; H. Song; I. Szabó; G. Czakó; H. Guo; M. Yang; *J. Phys. Chem. Lett.* 2016, **7**, 3322–3327.
- [10] J. Qin; Y. Liu; J. Li; *J. Chem. Phys.* 2022, **157**, 124301.
- [11] Y. Li; C. Li; D. Gao; D. Wang; *J. Phys. Chem. A* 2022, **126**, 5527–5533.
- [12] X. Lu; L. Li; X. Zhang; B. Fu; X. Xu; D. H. Zhang; *J. Phys. Chem. Lett.* 2022, **13**, 5253–5259.
- [13] X. Lu; C. Shang; L. Li; R. Chen; B. Fu; X. Xu; D. H. Zhang; *Nat. Commun.* 2022, **13**, 4427.
- [14] Y. Li; Y. Wang; D. Wang; *J. Phys. Chem. A* 2017, **121**, 2773–2779.
- [15] D. A. Tasi; T. Győri; G. Czakó; *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2020, **22**, 3775–3778.
- [16] D. C. Clary; J. Palma; *J. Chem. Phys.* 1997, **106**, 575–383.
- [17] P. Ayotte; J. Kim; J. A. Kelley; S. B. Nielsen; M. A. Johnson; *J. Am. Chem. Soc.* 1999, **121**, 6950–6951.
- [18] A. B. Nacsa; V. Tajti; G. Czakó; *J. Chem. Phys.* 2023, **158**, 194306.
- [19] S. Rao; D. Wang; *Chin. J. Chem. Phys.* 2023, **36**, 169.
- [20] T. Szűcs; G. Czakó; *J. Chem. Phys.* 2023, **159**, 134306.
- [21] V. Tajti; T. Győri; G. Czakó; *J. Chem. Phys.* 2021, **155**, 124301.
- [22] D. A. Tasi; G. Czakó; *J. Chem. Phys.* 2022, **156**, 184306.
- [23] G. Czakó; B. Gruber; D. Papp; V. Tajti; D. A. Tasi; C. Yin; *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2024, **26**, 15818–15830.
- [24] R. Wester; *Mass Spectrom. Rev.* 2022, **41**, 627–644.
- [25] J. Zhang; J. Mikosch; S. Trippel; R. Otto; M. Weidemüller; R. Wester; W. L. Hase; *J. Phys. Chem. Lett.* 2010, **1**, 2747–2752.

- [26] J. Xie; R. Otto; J. Mikosch; J. Zhang; R. Wester; W. L. Hase; *Acc. Chem. Res.* 2014, **47**, 2960–2969.
- [27] J. Xie; J. Zhang; W. L. Hase; *Int. J. Mass Spectrom.* 2015, **378**, 14–19.
- [28] I. Szabó; G. Czakó; *Nat. Commun.* 2015, **6**, 5972.
- [29] I. Szabó; G. Czakó; *J. Phys. Chem. A* 2015, **119**, 3134–3140.
- [30] J. Xie; W. L. Hase; *Science* 2016, **352**, 32–33.
- [31] Y.-T. Ma; X. Ma; A. Li; H. Guo; L. Yang; J. Zhang; W. L. Hase; *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2017, **19**, 20127–20136.
- [32] I. Szabó; B. Olasz; G. Czakó; *J. Phys. Chem. Lett.* 2017, **8**, 2917–2923.
- [33] I. Szabó; G. Czakó; *J. Phys. Chem. A* 2017, **121**, 9005–9019.
- [34] D. A. Tasi; Z. Fábíán; G. Czakó; *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2019, **21**, 7924–7931.
- [35] X. Ji; C. Zhao; J. Xie; *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2021, **23**, 6349–6360.
- [36] P. Liu; D. Wang; Y. Xu; *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2016, **18**, 31895–31903.
- [37] L. A. Angel; K. M. Ervin; *J. Phys. Chem. A* 2001, **105**, 4042–4051.
- [38] J. Mikosch; S. Trippel; C. Eichhorn; R. Otto; U. Lourderaj; J.-X. Zhang; W. L. Hase; M. Weidemüller; R. Wester; *Science* 2008, **319**, 183–186.
- [39] J. Meyer; V. Tajti; E. Carrascosa; T. Gyóri; M. Stei; T. Michaelson; B. Bastian; G. Czakó; R. Wester; *Nat. Chem.* 2021, **13**, 977–981.
- [40] M. Stei; E. Carrascosa; M. A. Kainz; A. H. Kelkar; J. Meyer; I. Szabó; G. Czakó; R. Wester; *Nat. Chem.* 2016, **8**, 151–156.
- [41] I. Szabó; H. Telekes; G. Czakó; *J. Chem. Phys.* 2015, **142**, 244301.
- [42] B. Olasz; I. Szabó; G. Czakó; *Chem. Sci.* 2017, **8**, 3164–3170.
- [43] T. Michaelson; B. Bastian; A. Ayasli; P. Strübin; J. Meyer; R. Wester; *J. Phys. Chem. Lett.* 2020, **11**, 4331–4336.
- [44] Y.-L. Ding; J.-R. Mu; L.-D. Gong; *J. Chin. Chem. Soc.* 2013, **60**, 327–338.
- [45] T. A. Hamlin; M. Swart; F. M. Bickelhaupt; *ChemPhysChem* 2018, **19**, 1315–1330.
- [46] D. Papp; G. Czakó; *Chem. Sci.* 2021, **12**, 5410–5418.
- [47] A. Giricz; G. Czakó; D. Papp; *Chem. - Eur. J.* 2023, **29**, e202302113.
- [48] B. Ballay; T. Szűcs; D. Papp; G. Czakó; *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2023, **25**, 28925–28940.
- [49] B. Hajdu; G. Czakó; *J. Phys. Chem. A* 2018 **122** (7), 1886–1895.
- [50] Z.-Z. Yang; Y.-L. Ding; D.-X. Zhao; *J. Phys. Chem. A* 2009, **113**, 5432–5445.
- [51] T. Matsubara; T. Ito; *J. Phys. Chem. A* 2016, **120**, 2636–2646.
- [52] A. P. Bento; M. Solà; F. M. Bickelhaupt; *J. Comput. Chem.* 2005, **26**, 1497–1504.
- [53] A. P. Bento; F. M. Bickelhaupt; *J. Org. Chem.* 2007, **72**, 2201–2207.

- [54] S. C. A. H. Pierrefixe; C. Fonseca Guerra; F. M. Bickelhaupt; *Chem. - Eur. J.* 2008, **14**, 819–828.
- [55] Y. Ren; X. Wang; S.-Y. Chu; N.-B. Wong; *Theor. Chem. Acc.* 2008, **119**, 407–411.
- [56] E. Hupf; M. Olaru; C. I. Rat; M. Fugel; C. B. Hübschle; E. Lork; S. Grabowsky; S. Mebs; J. Beckmann; *Chem. – Eur. J.* 2017, **23**, 10568–10579.
- [57] M. V. J. Rocha; N. W. G. Smits; L. P. Wolters; A. de Cózar; C. Fonseca Guerra; T. C. Ramalho; F. M. Bickelhaupt; *Int. J. Mass Spectrom.* 2017, **413**, 85–91.
- [58] T. Bettens; M. Alonso Giner; F. De Proft; T. A. Hamlin; F. M. Bickelhaupt; *Chem. - Eur. J.* 2020, **26**, 3884–3893.
- [59] M. Fugel; A. Dittmer; F. Kleemiss; S. Grabowsky; *J. Phys. Chem. A* 2021, **125**, 4070–4078.
- [60] T. Taketsugu; M. S. Gordon; *J. Phys. Chem.* 1995, **99**, 8462–8471.
- [61] T. Taketsugu; T. Yanai; K. Hirao; M. S. Gordon; *J. Mol. Struct.: THEOCHEM* 1998, **451**, 163–177.
- [62] T. H. Dunning, Jr.; L. T. Xu; J. V. K. Thompson; *J. Phys. Chem. A* 2021, **125**, 7414–7424.
- [63] B. J. Molnár; A. Á. Dékány; G. Czakó; *J. Chem. Phys.* 2024, **161**, 194306.
- [64] A. Á. Dékány; G. Z. Kovács; G. Czakó; *J. Phys. Chem. A* 2021, **125**, 9645–9657.
- [65] A. Á. Dékány; G. Czakó; *J. Chem. Phys.* 2023, **158**, 224303.
- [66] A. Á. Dékány; G. Czakó; *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2024, **26**, 10008–10020.
- [67] W. L. Hase; *Encyclopedia of Computational Chemistry*, Wiley, New York, 1998, pp. 399–407.
- [68] H. B. Schlegel; *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science* 2011, **1**, 790–809.
- [69] B. J. Braams; J. M. Bowman; *Int. Rev. Phys. Chem.* 2009, **28**, 577–606.
- [70] J. M. Bowman; G. Czakó; B. Fu; *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2011, **13**, 8094–8111.
- [71] Z. Xie; J. M. Bowman; *J. Chem. Theory Comput.* 2010, **6**, 26–34.
- [72] T. Györi; G. Czakó; *J. Chem. Theory Comput.* 2020, **16**, 51–66.
- [73] H.-J. Werner; P. J. Knowles; G. Knizia; F. R. Manby; M. Schütz; P. Celani; W. Györffy; D. Kats; T. Korona; R. Lindh; *et al.*; *MOLPRO, Version 2015.1, a Package of Ab Initio Programs*. [http:// www.molpro.net](http://www.molpro.net).
- [74] L. Verlet; *Phys. Rev.* 1967, **159**, 98–103.
- [75] W. C. Swope; H. C. Andersen; P. H. Berens; K. R. Wilson; *J. Chem. Phys.* 1982, **76**, 637–649.
- [76] P. Papp; V. Tajti; G. Czakó; *Chem. Phys. Lett.* 2020, **755**, 137780.
- [77] https://gitlab.com/d_attila/qcta
- [78] https://d_attila.gitlab.io/qcta/index.html

- [79] T. B. Adler; G. Knizia; H.-J. Werner; *J. Chem. Phys.* 2007, **127**, 221106.
- [80] G. Knizia; T. B. Adler; H.-J. Werner; *J. Chem. Phys.* 2009, **130**, 054104.
- [81] T. H. Dunning, Jr.; *J. Chem. Phys.* 1989, **90**, 1007–1023.
- [82] K. A. Peterson; D. Figgen; E. Goll; H. Stoll; M. Dolg; *J. Chem. Phys.* 2003, **119**, 11113–11123.
- [83] K. A. Brueckner; *Phys. Rev.* 1954, **96**, 508–516.
- [84] T. Györi; G. Czakó; *J. Chem. Phys.* 2022, **156**, 071101.
- [85] C. Møller; M. S. Plesset; *Phys. Rev.* 1934, **46**, 618–622.
- [86] A. D. Becke; *J. Chem. Phys.* 1993, **98**, 5648–5652.
- [87] C. Lee; W. Yang; R. G. Parr; *Phys. Rev. B* 1988, **37**, 785–789.
- [88] C. Adamo; V. Barone; *J. Chem. Phys.* 1999, **110**, 6158–6170.
- [89] Y. Zhao; D. G. Truhlar; *Theor. Chem. Acc.* 2008, **120**, 215–241.
- [90] R. Peverati; D. G. Truhlar; *J. Chem. Phys.* 2011, **135**, 191102.
- [91] S. Grimme; J. Antony; S. Ehrlich; H. Krieg; *J. Chem. Phys.* 2010, **132**, 154104.