

# Alapvető kémiai reakciók dinamikájának és mechanizmusainak vizsgálata

CZAKÓ Gábor\*

*Elméleti Reakciódinamika Kutatócsoport, Interdiszciplináris Kiválósági Központ és Fizikai Kémiai és Anyagtudományi Tanszék, Kémiai Intézet, Szegedi Tudományegyetem, Rerrich Béla tér 1, 6720 Szeged, Magyarország*

## 1. Bevezetés, avagy hogyan alakult az Elméleti Reakciódinamika Kutatócsoport

1998-ban a jelen cikk szerzője a szegedi Radnóti Miklós Kísérleti Gimnázium végzős tanulójaként készül a thaiföldi Kémiai Diákolimpia válogató versenyeire, amikor John Pople és Walter Kohn Nobel-díjat kap a kvantumkémia területén elért eredményeiért. Néhány év múlva magam is ezen a területen kezdtem dolgozni az Eötvös Loránd Tudományegyetem (ELTE) vegyész szakos hallgatójaként Császár Attila és Szalay Viktor témavezetésével. Míg a Nobel-díjjal jutalmazott módszerfejlesztések elsősorban az elektronok mozgásának leírására alkalmazhatóak, addig mi az elektronok mellett az atommagok mozgását is tanulmányoztuk. A molekuláris rezgések és forgások elméleti vizsgálatából írtam MSc dolgozatomat 2004-ben, majd ugyanezen a területen elért eredményeim alapján szereztem PhD fokozatot 2007-ben.

2008-ban, amikor posztdoktori kutatóként az Egyesült Államokba kerültem, a kémiai reakciók tanulmányozása került tudományos érdeklődésem középpontjába. Most már nemcsak az atommagok molekulán belüli mozgását (rezgéseit), illetve egymással nem kölcsönható molekulák forgását vizsgáltuk, hanem az atommagok átrendeződését is le tudtuk írni egy kémiai reakció során. Az Emory University-n eltöltött közel 4 év alatt munkatársa lehettem a Joel Bowman professzor vezetésével működő, a reakciódinamika területén a világ élvonalába tartozó kutatócsoportnak, ahol alkalmam volt az önálló kutatómunka gyakorlására is. Több komoly nemzetközi érdeklődésre számot tartó eredményünk született ebben az időszakban, amelyek közül kiemelném a reakciódinamika alapszabályainak tekintett Polanyi-szabályok módosítására tett javaslatunkat, amit a *Science* magazin közölt 2011-ben.<sup>1</sup> A reakciódinamika területén elkezdett kutatásaimat az ELTE Kémiai Intézetében folytattam tudományos munkatársként 2011 decemberétől közel 4 éven keresztül. Itt Szabó István PhD hallgatómmal egy új kutatási irányt indítottunk a bimolekuláris nukleofil szubsztitúciós ( $S_N2$ ) reakciók tanulmányozásával, amely 2015-ben átütő sikert aratott. Az  $S_N2$  reakciók egy új reakcióútját fedeztük fel, amit a *Nature Communications* közölt<sup>2</sup> és felkeltette többek között a National Geographic Magyarország, az Index.hu és az MTVA érdeklődését is. Ebben az időszakban kaptam meghívást a Szegedi Tudományegyetem Fizikai Kémiai és Anyagtudományi Tanszékére, ahol 2015 augusztusától dolgozom egyetemi adjunktusként, majd 2019 júliusától egyetemi docensként, és vezetem az újonnan alakult Elméleti Reakciódinamika

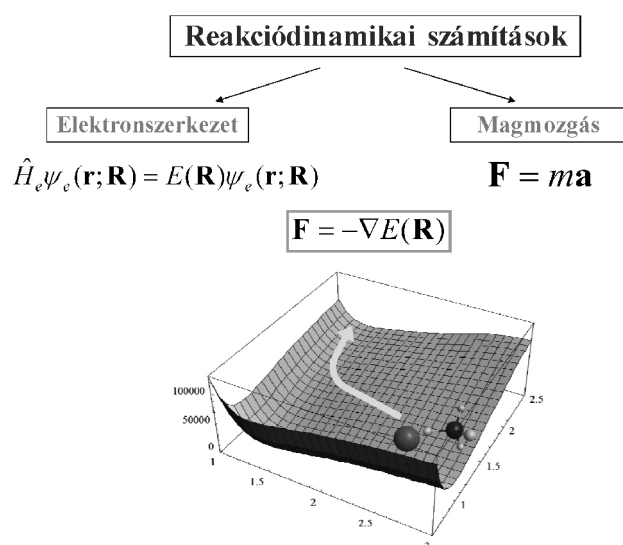
Kutatócsoportot. Már több mint 10 munkatárs dolgozik a csoportban és az elmúlt 3 évben olyan neves újságokban is publikáltunk, mint a *Chemical Science*,<sup>3</sup> *Science Advances*<sup>4</sup> és a *Nature Chemistry*,<sup>5,6</sup> az utóbbiban nem is egyszer. Továbbá, 2017-ben a reakciódinamika területén elért eredményeimért megkaptam a Magyar Tudományos Akadémia doktora címet is. A következő fejezetekben összefoglalom a reakciódinamikai számítások elméleti hátterét, illetve részletesebben bemutatom a bevezetésben említett eredményeket.

## 2. Reakciódinamika számítások elmélete

A reakciódinamikai számítások során lépésről lépésre követhetjük az atommagok mozgását, és akár mint egy mozifilmet, megnézhetjük a képernyőnkön, hogyan megy végbe egy kémiai folyamat. Kiszámíthatjuk a reakciók valószínűségét és hatáskeresztmetszetét, különböző reakcióutakat tárhatunk fel, vizsgálhatjuk az energiahatékonyság kérdését, sőt akár irányíthatjuk is a folyamatokat a számunkra hasznos termékek képződése felé. Az atommagok mozgásának leírásához megkerülhetetlen az elektronok energiájának számítása, amihez a korábban említett Nobel-díjjal jutalmazott kvantumkémiai módszerek kifejlesztése nyújt nagy segítséget. Amennyiben kiszámítjuk az elektronok energiáját (plusz a mag-mag taszítást) az atommagok különböző elrendeződése esetén egy úgynevezett potenciálisenergia-felület (*potential energy surface*, PES) pontjaihoz jutunk. Az elektronoknál több nagyságrenddel nehezebb atommagok mozgását általában a klasszikus mechanika is megfelelő pontossággal leírja. A magok Newton-féle kezelése és az elektronok Schrödinger-egyenlete között a PES teremti a kapcsolatot, mert a kvantummechanikai alapokon nyugvó PES meredeksége adja az erőt, ami az atomokat irányítja egy kémiai reakció klasszikusmechanikai leírása során (lásd 1. ábra). Az úgynevezett direkt dinamika szimulációk során a klasszikus dinamika kódot összekapcsoljuk egy elektronszerkezet számító programcsomaggal, amely minden időlépésben kiszámítja a szükséges meredekséget (gradienst). Egy kvantitatív dinamikai munkához több milliárd gradiens számítás szükséges, ami még a mai modern számítógépeken is csak alacsony szintű, azaz pontatlan elektronszerkezet-számító módszerekkel lehetséges. Ezért mi egy másik megközelítés alkalmazunk, amely során a PES-t egy analitikus függvénnyel reprezentáljuk, amely aztán hatékony dinamika szimulációt tesz lehetővé. Az analitikus PES-eket nagy pontosságú *ab initio* energiapontok legkisebb-négyzetes illesztésével kapjuk. Az

\* e-mail: gczako@chem.u-szeged.hu

illesztés során általában néhány tízezer energiapontot használunk és az optimalizálható lineáris paraméterek száma pedig néhány ezer. Azaz több milliárd gradiens helyett néhány tízezer energiára van szükségünk, ami lehetővé teszi a legmodernebb és legpontosabb elektronszerkezet-számító módszerek használatát. A dinamika klasszikus leírására a kvázi-klasszikus trajektória módszert használjuk, amely a kezdeti időpillanatban becsempész némi kvantumeffektust, mivel a reaktánsok energiáját úgy állítjuk be, hogy az megfeleljen egy kvantummechanikai rezgési-forgási szint értékének. Így jelentősen realisztikusabb szimulációkat végezhetünk, mint egy teljesen klasszikus esetben, ahol például a molekuláknak nincs zérusponti energiájuk. Az analitikus PES-ek a klasszikus szimulációk mellett megteremtik a lehetőséget kvantumdinamikai számításokra is, ahol a PES a potenciális energia operátor szerepét tölti be. Nagyobb rendszerek esetén, kvantummechanikai alapon csak redukált-dimenziós modellek alkalmazás lehetséges, így a kvázi-klasszikus trajektória módszert manapság is széles körben használják poliatomos kémiai reakciók dinamikájának tanulmányozására.



1. **Ábra.** A reakciódinamikai számítások sematikus elmélete

### 3. Eredmények

#### 3.1. Módszerfejlesztések

A modern kísérleti technikák lehetővé teszik a termékek különböző rezgési állapotban történő detektálását, ezáltal biztosítva mélyebb betekintést a reakciók módszer-specifikus dinamikájába.<sup>7</sup> Az ilyen kísérletek kvázi-klasszikus szimulációja komoly kihívást jelent, hiszen kvantummechanikai információt kellene kinyerni klasszikus trajektóriákból. 2009-ben kidolgoztam egy módszert,<sup>8</sup> amely módszer-specifikus rezgési „kvantumszámokat” rendel a termék-molekulákhoz, amit Bonnet úgynevezett *Gaussian binning* (GB)<sup>9</sup> módszerével terveztünk ötvenzönni, ami a „klasszikus kvantumszámokat” a kvantummechanikailag releváns értékekhez közelíti. A GB módszer jól használható kétatomos molekulák esetén, viszont nagyobb termékeket

eredményező reakciók esetén a számítási idő exponenciális növekedése miatt a GB módszer nem volt alkalmazható. Ezért kidolgoztam egy új módszert, ami az egy-dimenziós Gaussian binning (1GB) nevet kapta.<sup>8,10</sup> Az 1GB módszer a módszer-specifikus kvantumszámok helyett a teljes rezgési energia alapján rendel súlyokat a trajektóriákhoz, így a számítási idő független a rezgési módusok számától. A 1GB módszer kiválóan alkalmazható poliatomos reakciók termékelemzése során és mára már számos kutatócsoport használja világszerte.

#### 3.2. Vízklaszterek dinamikája

A folyékony víz nélkülözhetetlen az élet kialakulásához és fenntartásához. Amíg gáz-halmazállapotban a víz egymással alig kölcsönható H<sub>2</sub>O molekulákból áll, addig a folyékony vízben a molekulák hidrogénkötésekkel kapcsolódnak egymáshoz. Ezen hidrogénkötés rendszer legkisebb modellje a vízdimer, ahol két H<sub>2</sub>O molekulát kapcsol össze egy H-kötés. A víz-trimer gyűrűs szerkezetű, amit 3 H-kötés stabilizál, így ez a komplex tekinthető a legegyszerűbb H-kötés hálózathoz. Korábban magam is vizsgáltam kis vízklaszterek dinamikáját: (1) kidolgoztam egy zérusponti-energia megszorításos kvázi-klasszikus trajektória módszert,<sup>11</sup> amit a víz dimer<sup>11</sup> és trimer<sup>12</sup> esetén alkalmaztam, illetve (2) vizsgáltam a H<sub>2</sub>O és D<sub>2</sub>O dimerek disszociációs dinamikáját.<sup>13,14,15</sup>

A klasszikus molekuladinamikai szimulációk komoly hiányossága, hogy a rendszer zérusponti energiáját nem veszik figyelembe. Egy kvázi-klasszikus szimulációban a rendszernek adunk zérusponti energiát, viszont a klasszikus mechanika lehetővé teszi az intramolekuláris energia „szívargását”, ami a klaszter széteséséhez vezet. Az általunk 2010-ben kidolgozott megszorításos módszer<sup>11</sup> konzerválja a módszer-specifikus zérusponti energiát a dinamika szimuláció során és ezáltal megakadályozza a rendszer disszociációját. A módszert sikeresen alkalmaztuk a víz dimer<sup>11</sup> és trimer<sup>12</sup> dinamikájának leírására és a számított radiális eloszlásfüggvények kiváló egyezést mutattak a pontos kvantummechanika számítások eredményeivel.

Ha a hidrogén-kötésben lévő OH/OD nyújtást lézerrel gerjesztjük a H<sub>2</sub>O/D<sub>2</sub>O dimer monomerekre disszociál. Ezt a folyamatot modelleztük Reisler professzor (University of Southern California) kísérleti csoportjával együttműködve.<sup>13,14,15</sup> Kísérletileg azt tapasztalták, hogy a monomerek vagy rezgési alapállapotban képződnek, vagy az egyik termék-molekula hajlítási módusa egy kvantummal gerjesztett. Ezt az eredményt a tradicionális termékelemzési módszerrel nem tudták reprodukálni a kvázi-klasszikus trajektória számítások, viszont a korábban bemutatott 1GB módszer kitűnő egyezést adott a kísérlettel.

#### 3.3. Atom + metán reakciók dinamikája

A bimolekuláris reakciók története a H + H<sub>2</sub> reakció vizsgálatával kezdődött az 1970-es években, majd a H + H<sub>2</sub>O reakció kapott komoly figyelmet, a 2000-es években pedig az atom + metán reakciók váltak a poliatomos reakciók állatorvosi lovává. Ebbe a munkába kapcsolódtam be

2009-ben, amikor kifejlesztettem a  $F + CH_4$  reakció nagy pontosságú teljes-dimenziós PES-ét.<sup>16</sup> Azóta már a  $Cl$ ,  $O$  és a  $Br +$  metán reakciókra is publikáltunk hasonlóan jó minőségű PES-eket,<sup>1,17,18</sup> amelyek minden korábbinál pontosabb dinamika szimulációkat tettek lehetővé. Az alábbiakban csak a legfontosabb eredményeket mutatom be:

A magyar származású Nobel-díjas John Polanyi nevéhez fűződnek a reakciódinamika alapszabályai, miszerint a gát (átmeneti állapot) helyzete (szerkezete) szabja meg, hogy a rezgési vagy translációs energiába érdemes-e befektetni a nagyobb reaktivitás érdekében. Ezeket a szabályokat atom + diatom reakciók alapján figyelte meg Polanyi, ezért vitatható a Polanyi-szabályok érvényessége összetettebb, poliatomos rendszerek esetén. 2011-es *Science* cikkünkben<sup>1</sup> a  $Cl +$  metán reakció példáján rámutattunk, hogy kis ütközési energiák esetén a van der Waals komplexek alááshatják a szabályok érvényességét.

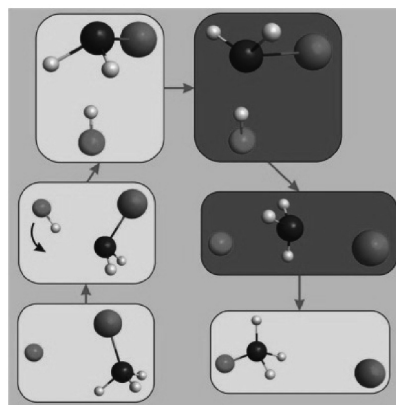
Egy kémiai reakció lejátszódásához általában egy energiagáton kell keresztül mennünk és a reaktivitást nagyban meghatározza a gát magassága és alakja. Gátmagasságokat széles körben vizsgáltak a kutatók, viszont a reakciógátak alakjáról kevesebbet tudunk. Sőt elmondhatjuk, hogy a gát alakjának direkt kísérleti meghatározására 2017-ig nem volt módszer, amikor Kopin Liu professzor tajvani csoportja kidolgozott egy új eljárást az átmeneti állapot hajlítás potenciáljának mérésére. Az új kísérleti technika működésének ellenőrzéséhez elengedhetetlen volt az elméleti együttműködés. Az eljárás kulcsa, hogy a reakciót orientált reaktánsokkal valósítjuk meg, amik sztereo-specifikus, úgynevezett polarizáció-függő differenciális hatáskeresztmetszeteket adnak. Ezeket a mennyiségeket a kvázi-klasszikus trajektória módszerrel kiszámítottam a  $Cl + CHD_3$  reakció esetén és lenyűgöző egyezést tapasztaltunk az elmélet és a kísérlet összehasonlítása során. Továbbá, a számított és a mérési adatokból kapott gátalakok is kiváló egyezést mutattak. A munka alapvető kémiai jelentőségét mutatja, hogy eredményeinket a *Nature Chemistry* folyóirat közölte.<sup>6</sup>

### 3.4. $S_N2$ reakciók dinamikája

Az  $S_N2$  reakciók fundamentális jelentőségük a szerves kémiában, melyek Walden-inverziós mechanizmusa talán a legismertebb tankönyvi reakciót. Az  $S_N2$  reakciók szimulációi korábban szinte kizárólag direkt dinamika számításokon alapultak, amelyek pontossága megkérdőjelezhető, ahogy a 2. fejezetben bemutatunk. 2013-ban kezdtünk el analitikus PES-eket fejleszteni  $S_N2$  reakciókra, ami új utakat nyitott e folyamatok minden korábbinál pontosabb és mélyrehatóbb tanulmányozása felé. Először a  $F + CH_3Cl$  reakciót vizsgáltuk, ami nem várt érdekes eredményekhez vezetett. Kidolgoztunk egy numerikus módszert, amellyel meghatároztuk a termékmolekulák konfigurációját és azt tapasztaltuk, hogy nem minden  $CH_3F$  termék keletkezett inverzióval. Ez persze nem teljesen meglepő, hiszen Ingold már az 1953-ban publikált könyvében<sup>19</sup> is ír egy előről támadásos retenciós mechanizmusról. Az viszont meglepő volt, hogy retenciós trajektóriákat találtunk olyan ütközési energiák esetén is, melyek jóval alacsonyabbak az előről támadásos mechanizmus gátmagasságánál. Trajektória animációk ezután

feldedtek egy új reakcióutat, amit dupla-inverziós mechanizmusnak nevezünk.<sup>2</sup> A dupla inverzió első lépése egy proton-absztrakció által indukált inverzió, amit egy második inverzió követ a szokásos Walden-inverziós átmeneti állapoton keresztül (lásd 2. ábra). A két inverzió (dupla inverzió) végül az eredeti konfiguráció megtartásához, azaz retencióhoz vezet. Mára a dupla inverzió az  $S_N2$  reakciók általánosan elfogadott mechanizmusának számít, amit később vizes közegben is kimutattak<sup>20</sup> és jelenleg is több kutatócsoport vizsgálja világszerte.

Az  $S_N2$  reakciók vizsgálatát szoros együttműködésben végezzük Roland Wester (University of Innsbruck) professzor kísérleti csoportjával, akik keresztezett ion-molekulasugár méréseikkel az élen járnak ezen a területen. Az elméleti és kísérleti eredmények összehasonlítása minden korábbinál jobb egyezést mutatott  $S_N2$  reakciók esetén. Továbbá, közös munkánk, amit 2016-ban a *Nature Chemistry*<sup>5</sup> közölte, rámutatott, hogy a távozócsoport komoly szerepet játszhat az  $S_N2$  reakciók dinamikájában. A megfigyelést további számításaink is alátámasztották 2017-ben,<sup>21</sup> amikor elsőként mutattuk ki kvantitatívan az előről támadásos komplex (pl.  $F \cdot ICH_3$ ) jelentőségét egy  $S_N2$  reakció dinamikájában. 2018-ban pedig egy újabb elméleti-kísérleti együttműködés keretében vizsgáltuk a  $F + CH_3I$  reakció módspecifikus dinamikáját, amit a rangos *Science Advances* folyóirat közölte.<sup>4</sup> Az  $S_N2$  reakciók dinamikájának területén elért eredményeinkről az érdeklődő olvasó részletesebben is tájékozódhat a *Journal of Physical Chemistry* folyóirat szerkesztőjének felkérésére írt összefoglaló cikkünkben,<sup>22</sup> amit az újság a címlapján emelt ki.



2. Ábra. A dupla-inverziós reakcióút<sup>2</sup>

### 4. Összefoglalás és kitekintés

A 21. századra a számítógép egyre jelentősebb szerepet játszik a kémiában. Az elmúlt évtizedek módszerfejlesztései és a számítógépek segítségével ma már kémiai reakciókat atomi-felbontásban nézhetünk a laptopunkon. A reakciódinamikai szimulációkkal új reakcióutakat tárhatunk fel, illetve a folyamatok kimenetele is jóslhatóvá, sőt akár irányíthatóvá válik, aminek később akár az iparban és a gyógyszerkutatásban is komoly jelentősége lehet. Továbbá az alapvető kémiai folyamatok mélyebb megértésével bővíthetjük a kémiai alaptudásunkat és kiegészíthetjük a jövő tankönyveit.



A reakciódinamika területén elért eredményeink közül kiemelném a következőket:

- Az 1GB módszer kifejlesztése, amivel kvantummechanikai információkat nyerhetünk klasszikus trajektóriákból.<sup>8,10</sup>
- A zérusponti-energia megszorításos molekuladinamika szimulációk bevezetése.<sup>11,12</sup>
- Teljes-dimenziós analitikus PES-ek fejlesztése a F, O, Cl és Br + metán reakciókra.<sup>1,16,17,18</sup>
- A Polanyi-szabályok módosítása.<sup>1</sup>
- A szögfüggő energiagát meghatározása.<sup>6</sup>
- A dupla inverziós S<sub>N</sub>2 mechanizmus felfedezése.<sup>2</sup>
- A távozócsoport és az előlről támadásos komplex jelentősége az S<sub>N</sub>2 reakciók dinamikájában.<sup>5,21</sup>

Végül szeretném megemlíteni, hogy jelenleg is dolgozunk számos ígéretes reakciódinamikai kutatáson. Céljaink között szerepel a PES fejlesztés automatizálása és vizsgálatainak kiterjesztés komplexebb kémiai folyamatok felé.

### Köszönetnyilvánítás

A reakciódinamikai kutatásokat elsősorban a Bolyai és a Magyar Ösztöndíj programok, az OTKA/NKFIH (PD-111900 és K-125317) és a 20391-3/2018/FEKUSTRAT támogatta. Továbbá köszönetemet szeretném kifejezni az Elméleti Reakciódinamika Kutatócsoport jelenlegi és korábbi munkatársainak, illetve a hazai és nemzetközi kollégáknak a gyümölcsöző együttműködésekért.

### Hivatkozások

1. Czakó, G.; Bowman, J. M. *Science* **2011**, *334*, 343–346. <https://doi.org/10.1126/science.1208514>
2. Szabó, I.; Czakó, G. *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 5972. <https://doi.org/10.1038/ncomms6972>
3. Olasz, B.; Szabó, I.; Czakó, G. *Chem. Sci.* **2017**, *8*, 3164–3170. <https://doi.org/10.1039/C7SC00033B>
4. Stei, M.; Carrascosa, E.; Dörfler, A.; Meyer, J.; Olasz, B.; Czakó, G.; Li, A.; Guo, H.; Wester, R. *Sci. Adv.* **2018**, *4*, eaas9544. <https://doi.org/10.1126/sciadv.aas9544>
5. Stei, M.; Carrascosa, E.; Kainz, M. A.; Kelkar, A. H.; Meyer, J.; Szabó, I.; Czakó, G.; Wester, R. *Nat. Chem.* **2016**, *8*, 151–156. <https://doi.org/10.1038/nchem.2400>
6. Pan, H.; Wang, F.; Czakó, G.; Liu, K. *Nat. Chem.* **2017**, *9*, 1175–1180. <https://doi.org/10.1038/nchem.2858>
7. Lin, J. J.; Zhou, J.; Shiu, W.; Liu, K. *Science* **2003**, *300*, 966–969. <https://doi.org/10.1126/science.1083672>
8. Czakó, G.; Bowman, J. M. *J. Chem. Phys.* **2009**, *131*, 244302. <https://doi.org/10.1063/1.3276633>
9. Bonnet, L.; Rayez, J. C. *Chem. Phys. Lett.* **1997**, *277*, 183–190. [https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(97\)00881-6](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(97)00881-6)
10. Czakó, G. *J. Phys. Chem. A* **2012**, *116*, 7467–7473. <https://doi.org/10.1021/jp3044797>
11. Czakó, G.; Kaledin, A. L.; Bowman, J. M. *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 164103. <https://doi.org/10.1063/1.3417999>
12. Czakó, G.; Kaledin, A. L.; Bowman, J. M. *Chem. Phys. Lett.* **2010**, *500*, 217–222. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2010.10.015>
13. Czakó, G.; Wang, Y.; Bowman, J. M. *J. Chem. Phys.* **2011**, *135*, 151102. <https://doi.org/10.1063/1.3655564>
14. Ch'ng, L. C.; Samanta, A. K.; Czakó, G.; Bowman, J. M.; Reisler, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 15430–15435. <https://doi.org/10.1021/ja305500x>
15. Samanta, A. K.; Czakó, G.; Wang, Y.; Mancini, J. S.; Bowman, J. M.; Reisler, H. *Acc. Chem. Res.* **2014**, *47*, 2700–2709. <https://doi.org/10.1021/ar500213q>
16. Czakó, G.; Shepler, B. C.; Braams, B. J.; Bowman, J. M. *J. Chem. Phys.* **2009**, *130*, 084301. <https://doi.org/10.1063/1.3068528>
17. Czakó, G.; Bowman, J. M. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2012**, *109*, 7997–8001. <https://doi.org/10.1073/pnas.1202307109>
18. Czakó, G. *J. Chem. Phys.* **2013**, *138*, 134301. <https://doi.org/10.1063/1.4797467>
19. Ingold, C. K. *Structure and Mechanism in Organic Chemistry*; Cornell University Press: Ithaca, NY, 1953.
20. Liu, P.; Wang, D. Y.; Xu, Y. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, *18*, 31895–31903. <https://doi.org/10.1039/C6CP06195H>
21. Szabó, I.; Olasz, B.; Czakó, G. *J. Phys. Chem. Lett.* **2017**, *8*, 2917–2923. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.7b01253>
22. Szabó, I.; Czakó, G. *J. Phys. Chem. A* **2017**, *121*, 9005–9019. <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.7b08140>

### Dynamics and mechanisms of fundamental chemical reactions

Computer simulations of reactions reveal how chemical processes proceed step by step, thereby providing new insights into the mechanisms and dynamics of reactive chemical systems. Such simulations require the description of the motions of the electrons and nuclei. The former is carried out quantum mechanically, whereas the nuclear dynamics may be studied using classical mechanics. Electronic structure computations provide the potential energy surface (PES), which governs the motion of the nuclei in a chemical reaction.

The key of our approach is to represent the PESs with an analytical function obtained by fitting high-level *ab initio* electronic energies. The full-dimensional analytical PESs allow efficient and accurate quasiclassical trajectory (QCT)

simulations and open the door for quantum dynamics studies at least in reduced dimensions. To close the gap between the classical results and experiment, we developed a mode-specific quasi-classical product analysis method and the one-dimensional Gaussian binning (1GB) technique to determine “quantized” product vibrational distributions from quasiclassical trajectories. The 1GB method assigns Gaussian weights to the trajectories based on the difference between the classical and quantum vibrational energies of the product molecules. The computational cost of the 1GB approach is independent of the number of vibrational modes; therefore, 1GB has become a practical and widely used tool for mode-specific polyatomic product analysis.

Our newly developed methods have been found useful for many applications including our studies on the zero-point energy (ZPE) constrained dynamics of small water clusters as well as the dissociation dynamics of  $(\text{H}_2\text{O})_2$  and  $(\text{D}_2\text{O})_2$ . The ZPE-constrained QCT method conserves the mode-specific ZPEs, thereby preventing the unphysical dissociation of the clusters and providing radial distribution functions with excellent agreement with exact quantum results. In the case of the dissociation of the water dimer experiment shows that either both fragments are produced in vibrational ground state or one of the monomers is bending excited. These quantum-state specific results cannot be reproduced by the standard QCT product analysis, whereas can be described well with the 1GB method.

For the reactions of methane with F, O, Cl, and Br atoms we developed full-dimensional *ab initio* PESs and investigated their dynamics with the quasiclassical trajectory method. Our most important results involve the modification of the Polanyi rules in the case of polyatomic processes and the direct mapping of the transition state bending potential of a chemical reaction. The Polanyi rules predict that vibrational excitation promotes the late-barrier reactions the most efficiently, whereas translational energy drives the early-barrier processes. However, our simulations reveal departures from these rules at low collision energies, where van der Waals complexes may play a significant steering role in the dynamics. The determination of the polarization-dependent differential cross sections (PDDCSs) is the key for mapping the angle-dependent barrier height of a chemical reaction. The QCT computations give PDDCSs with excellent agreement with experiment, showing that the quasi-classical trajectory method can capture the main features of the dynamics of a polyatomic chemical reaction. The *ab initio* transition state bending potential validates the direct experimental approach to obtain the angle dependence of the reaction barrier.

In the case of the bimolecular nucleophilic substitution ( $\text{S}_{\text{N}}2$ ) reactions we initiated a new analytical-PES-based approach superseding the accuracy of the previous direct dynamics studies. We reported the first chemically accurate analytical PES for a  $\text{S}_{\text{N}}2$  reaction, namely  $\text{F} + \text{CH}_3\text{Cl}$ , in 2013. Later we also developed high-level global PESs for the  $\text{F} + \text{CH}_3\text{F}$  and  $\text{F} + \text{CH}_3\text{I}$  reactions, which describe both the  $\text{S}_{\text{N}}2$  and the proton-abstraction (proton transfer from the methyl-halide to F) channels. In 2015 our reaction dynamics simulations revealed a novel double-inversion mechanism for the  $\text{F} + \text{CH}_3\text{Cl}$   $\text{S}_{\text{N}}2$  reactions. The first step of double inversion is a proton abstraction induced inversion, which is followed by a second inversion via the usual Walden-inversion transition state, thereby providing products with retention of the initial configuration. Later we found double inversion for other gas-phase  $\text{S}_{\text{N}}2$  reactions as well. Nowadays double inversion is considered as a general retention mechanism of  $\text{S}_{\text{N}}2$  reactions, which occurs both in gas and condensed phases. The analytical-PES-based QCT simulations provide statistically accurate differential cross sections and product internal energy distributions with unprecedented agreement with crossed-beam experiments. Our joint theoretical-experimental studies uncover the influence of the leaving group in  $\text{S}_{\text{N}}2$  dynamics and the spectator character of the symmetric CH stretching mode in the substitution process. Our dynamics computations provide the first quantitative characterization of the non-traditional front-side complex formation in  $\text{S}_{\text{N}}2$  reactions, thereby explaining the experimental finding that the  $\text{F} + \text{CH}_3\text{I}$   $\text{S}_{\text{N}}2$  reaction is indirect, whereas the seemingly similar  $\text{F} + \text{CH}_3\text{Cl}$  substitution process is more direct.

Currently, we are working on method developments for automatically constructing high-level global analytical *ab initio* PESs and extending our approach to describe even more complex systems, such as the reactions of atoms with ethane, ions with ethyl-halides, and complex ions with methyl-halides.