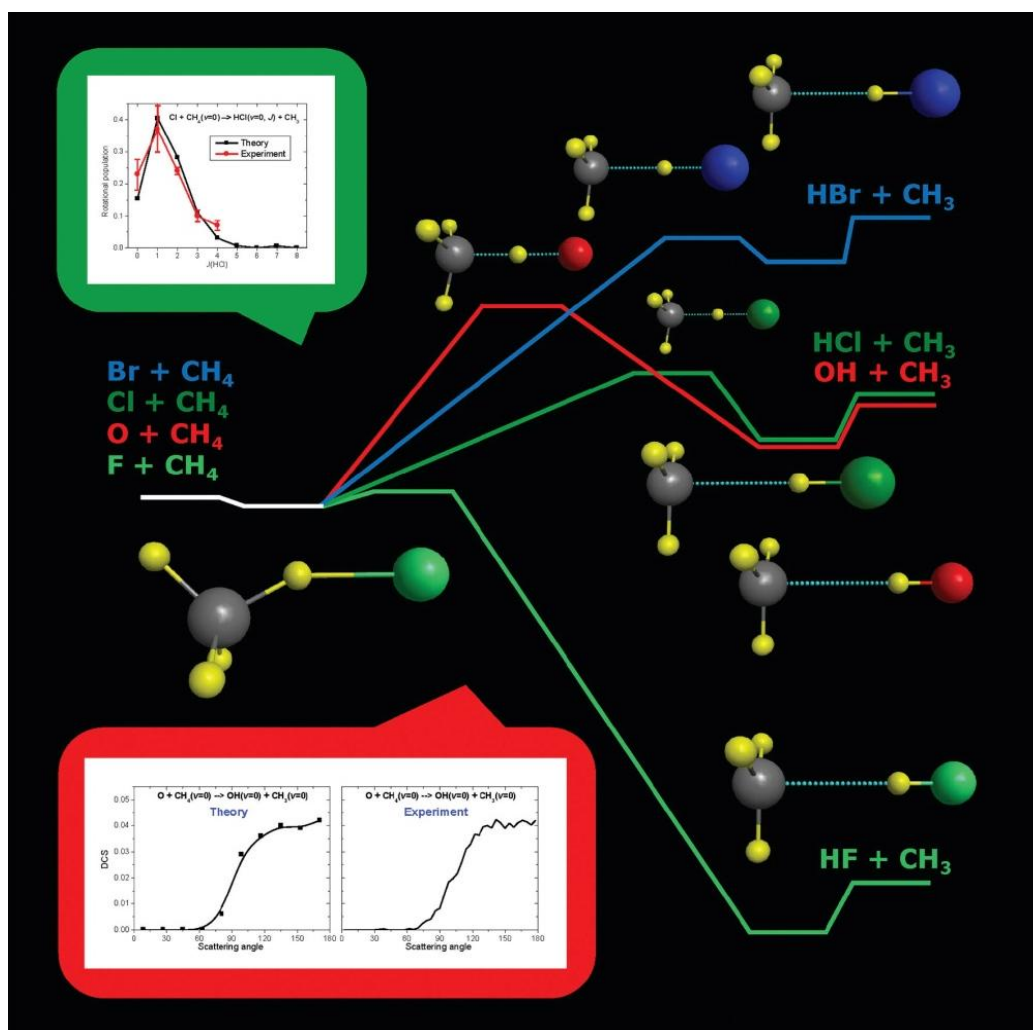


Kémiai reakciók dinamikája *ab initio* potenciális energia felületeken

Czakó Gábor

MTA doktori értekezés tézisei

**Szegedi Tudományegyetem
Fizikai Kémiai és Anyagtudományi Tanszék
2015**



A Journal of Physical Chemistry A folyóirat címlapja

G. Czako and J. M. Bowman, *J. Phys. Chem. A* 118, 2839 (2014)

I. Bevezetés és célkitűzések

A reakciók atomi-szintű dinamikájának és mechanizmusának megértése a kémia egyik alapvető feladata. A legegyszerűbb kémiai reakció a hidrogénatom és a hidrogénmolekula reaktív ütközése, amelynek háromdimenziós kvantummechanikai leírását a 70-es években oldotta meg Schatz és Kuppermann. A $H + H_2$ mellett számos más $A + BC$ típusú reakciót (pl. $F + H_2/HD$, $Cl + H_2/HD$, stb.) vizsgáltak a reakciódinamika korai korszakában. Később az érdeklődés nagyobb rendszerek felé irányult, és a kutatók elkezdték az atom + poliatom típusú reakciók tanulmányozását. Kísérleti oldalon a 90-es években Crim és Zare csoportjai értek el úttörő eredményeket a $H + H_2O/HDO$ reakciók vizsgálata során, ezzel letéve a mód- és kötés-szelektív kémia alapjait. Megjegyzendő, hogy a mért eredményeket Schatz és munkatársai már 1984-ben megjósolták dinamikai szimulációk alapján. A 90-es években az atom + metán reakciók elméleti és kísérleti vizsgálata is elkezdődött, majd 2003-ban Liu és munkatársai kifejlesztettek egy új kísérleti technikát, amely minden korábbinál mélyebb betekintést adott az atom + metán reakciók mód-specifikus dinamikájába. A Liu kísérletek modellezése és a meglepő eredmények (a CH nyújtási gerjesztés gátolja a reakciót, a Polanyi-szabályok sérülése, stb.) értelmezése komoly kihívást jelentett az elméleti reakciódinamikával foglalkozó kutatók számára. Magam ebbe az elméleti munkába kapcsolódtam be 2008-ban, és kezdtem el az $F + CH_4$ reakció tanulmányozását, majd később a Cl , $O(^3P)$ és $Br + CH_4$ reakciókat is vizsgáltam. A reakciódinamikai számítások számos alapkérdésre adhatnak választ, ezáltal bővítve a kémiai ismereteinket. Az egyik fő kérdés a Polanyi-szabályokhoz kapcsolódik. Ezeket a szabályokat a Nobel-díjas John Polanyi $A + BC$ reakciók vizsgálata során fogalmazta meg, miszerint az ún. *early-barrier* (korai nyeregponttal rendelkező) reakciók esetén az ütközési energiának nagyobb hatása van a reaktivitásra, mint a reaktáns rezgési gerjesztésének és ennek a fordítottja igaz a *late-barrier* (késői nyeregponttal rendelkező) reakciókra. Hogyan terjeszthetők ki a Polanyi-szabályok többatomos reakciókra? Milyen hatása van a forgásnak és a reaktánsok orientációjának a reaktivitásra? Milyen rezgési és forgási állapotban képződnek a termékek egy kémiai reakció során? Számításaim ezekre és még számos más kérdésre adtak minden korábbinál megbízhatóbb választ.

A reakciódinamikai számítások két fő lépése a potenciális energia felület (*potential energy surface*, PES) meghatározása, és az atomok (atommagok) mozgásának leírása a PES-en. Munkám során a permutációra invariáns polinom módszer alkalmazásával analitikus *ab initio* teljes-dimenziós PES-eket fejlesztettem számos 6-atomos reaktív rendszerre, és a reakciók dinamikáját a kvázi-klasszikus trajektória (*quasi-classical trajectory*, QCT) módszerrel tanulmányoztam. A F, Cl, O(³P), Br + CH₄ hidrogén-absztrakciós reakciók mellett 2012-ben elkezdjük a bimolekuláris nukleofil szubsztitúciós (S_N2) reakciók vizsgálatát is. Az S_N2 reakciók alapvető jelentőségűek a szerves kémiában, de kémiai pontosságú analitikus globális PES-t mégsem fejlesztettek ki korábban ezekre a reakciókra. Célunk volt ilyen globális *ab initio* PES-ek kifejlesztése az X⁻ + CH₃Y (X, Y = F, Cl, stb.) S_N2 reakciókra, amelyek lehetővé teszik a dinamika minden eddiginél (direkt-dinamika számítások) pontosabb leírását, sőt akár új reakcióutak felfedezését is.

A poliatomos kémiai reakciók szimulációja számos elméleti kihívást rejt magában. Melyik a leghatékonyabb elektronszerkezet számító módszer a globális PES fejlesztéséhez? Hogyan kezelhetjük a zérusponti energia problémáját a QCT számítás során? Hogyan számíthatunk mód-specifikus rezgési kvantumszámokat egy klasszikus trajektória elemzése során? Hogyan vehetünk figyelembe kvantumeffektusokat a QCT módszer keretein belül? Módszerfejlesztési eredményeim javaslatokkal és megoldásokkal szolgálnak a fenti kérdésekre. Az új módszerek tették lehetővé a víz dimer és trimer dinamikájának vizsgálatát, számos kísérleti eredmény reprodukálását, illetve új eredmények jóslását.

Végül kiemelném az elméleti kutatómunkám szoros kapcsolatát a kísérlettel, hiszen egyrészt az elmélet és a kísérlet motiválhatja egymást, másrészt a számítások elengedhetetlenek a kísérleti adatok értelmezéséhez, sőt néha rávilágíthatnak a mérések hibáira is. A kísérleti eredmények ugyanakkor fontos referenciaként szolgálnak az elméleti módszerek tesztelése során. A víz dimer dinamikáját Hanna Reisler (University of Southern California, CA, USA), az atom + metán rendszereket Kopin Liu (Academia Sinica, Tajvan) és az S_N2 reakciókat Roland Wester (University of Innsbruck, Ausztria) professzorok kísérleti csoportjaival vizsgáltuk közösen.

II. Eredmények

1. A kvázi-klasszikus termékelemzés módszereinek fejlesztése

1.1. *Poliatomos termékek mód-specifikus rezgési analízise*

A kvázi-klasszikus trajektóriák elemzése során hagyományosan csak a poliatomos termékek teljes belső energiáját határozták meg a kutatók. A legújabb kísérleti eredmények értelmezése viszont megkívánja a termékek mód-specifikus rezgési analízisét, ezért eljárást fejlesztettem ki a rezgési kvantumszámok meghatározására [4,17]. A módszer főbb lépései: (1) normálmód analízis a referencia szerkezetben; (2) a forgási impulzusmomentum levonása a sebességek változtatásával; (3) egzakt transzformáció a referencia szerkezetnek megfelelő Eckart rendszerbe; (4) a termék Descartes koordinátáinak és sebességeinek transzformálása a normál koordináták terébe; (5) a mód-specifikus harmonikus rezgési energiák számítása; és (6) a rezgési hatások meghatározása és egész kvantumszámokra történő kerekítése.

1.2. *A Gaussian binning*

A QCT számítások során a kvantumeffektusok figyelembe vételére az ún. Gaussian binning (GB) módszert javasolták a 90-es években. A GB módszer annál nagyobb súlyt rendel egy reaktív trajektóriához, minél közelebb van a termékmolekula klasszikus valószínű rezgési „kvantumszáma” egy egész számhoz. A GB módszer kiváló eredményeket adott kétatomos termékek esetén, de a módszer nem bizonyult hatékonnak a poliatomos termékelemzés során. A 2009-ben javasolt 1GB (1-dimenziós GB) módszerem [4] viszont alkalmazható nagy rendszerek vizsgálatára is, mert az 1GB közelítés a teljes rezgési energia alapján számolja a súlyokat, ellentétben a mód-specifikus kvantumszámokon alapuló GB módszerrel. Így az 1GB módszer számítási ideje – a rendszer méretétől függetlenül – nagyságrendileg 10-szeres a standard QCT-hez képest, míg a GB módszer 10^{3N-6} szerint exponenciálisan skálázódik, ahol N az atomok száma. Az elmúlt években számos kutatócsoport alkalmazta sikeresen az 1GB módszert.

2. Kis víz klaszterek dinamikája

2.1. Zérusponi energia megszorításos dinamika

A gázfázisú reakciódinamikai szimulációk során sikeresen alkalmazott QCT módszer használata igen problémás klaszterek és folyadékok esetén, mert a zérusponi energia a nagyfrekvenciájú intramolekuláris rezgési módusokról a kisfrekvenciájú intermolekuláris módusokra „szivárog”, ami idővel a klaszter széteséséhez vezet. A probléma megoldására 1989-ben javasoltak egy aktív megszorításos módszert, ami végül technikai nehézségek miatt – néhány tesztrendszerrel eltekintve – nem került széleskörű alkalmazásra. A 2009-ben végzett módszerfejlesztéseim [4] lehetővé tették az aktív megszorításos dinamika hatékony implementálását. A módszert a víz dimer [5] és trimer [8] dinamikájának vizsgálatára alkalmaztam sikerrel. Megmutattam, hogy a megszorításos QCT módszer sokkal pontosabban reprodukálja a kvantummechanikai radiális eloszlásfüggvényeket, mint a hagyományos klasszikus molekuladinamika [5,8].

2.2. A víz dimer disszociációs dinamikája

A H_2O és D_2O dimerek disszociációs dinamikáját Hanna Reisler kísérleti csoportjával közösen vizsgáltuk [12,18,28]. Az elméleti szimuláció kulcsa volt az általam javasolt 1GB módszer alkalmazása. Megmutattuk, hogy a hidrogénkötés-donor OH/OD nyújtás gerjesztése által kiváltott disszociációt követően a monomerek elsősorban a (000) + (010) rezgési állapotban keletkeznek. A kísérlet a disszociáció után nem tud különbséget tenni a dimer donor és akceptor molekulái között. A számítások megmutatták, hogy a donor és akceptor fragmensek rezgési és forgási eloszlásai gyakorlatilag azonosak, mivel a disszociációs folyamat során a donor és akceptor szerepek akár többször is felcserélődhetnek.

3. A metán reakciója F, O, Cl és Br atomokkal

3.1. Potenciális energia felületek

A F , $\text{O}(^3\text{P})$, Cl , Br + CH_4 reakciókra teljes-dimenziós *ab initio* PES-eket fejlesztettem ki, illetve meghatároztam a fontosabb stacionárius pontok nagypontosságú relatív energiáit is az ún. *focal-point* analízis (FPA) módszer

segítségével [2,9,10,13,14,16,21]. Az azonos atomok permutációjára invariáns, analitikus PES függvények paramétereit néhány tízezer CCSD(T)/TZ, vagy QZ minőségű kompozit *ab initio* energiapont illesztésével határoztam meg. Az FPA számítások extrapolációval közelítik a végtelen bázis határt, valamint figyelembe veszik a CCSD(T) szinten túli elektronkorrelációt, a törzselektronok korrelációját, a skaláris relativisztikus effektusokat és a spin-pálya csatolást. Az FPA eredményeim a jelenleg elérhető legpontosabb referencia adatok a fenti reakciókra. A PES-eket számos (kvantum) reakciódinamikai számításokkal foglalkozó kutatócsoport használja Kínától az Egyesült Államokig.

3.2. Reakciódinamika

A F, O(³P), Cl, Br + CH₄ reakciókra az általam fejlesztett analitikus PES-eken végzett QCT számítások legfontosabb eredményei a következők:

- A F + CH₄(*v* = 0) reakcióban rezgésileg gerjesztett HF termék keletkezik, elsősorban *v* = 2 rezgési állapotban. A számított rezgési és forgási eloszlás kiváló egyezést mutat a kísérleti adatokkal [2].
- A CH nyújtás gerjesztése a D atomhoz irányítja a lassú F atomot a F + CHD₃ reakcióban [3,4]. Ez az elméleti megfigyelés adta egy korábbi meglepő kísérleti eredmény magyarázatát.
- Az ütközési energia növelésével a visszaszórás helyett az előreszórás válik dominánssá a Cl + CH₄ reakcióban, ami a direkt *rebound* helyett a *stripping* mechanizmus jelentőséget mutatja nagy ütközési energiánál [15].
- A CH nyújtás gerjesztése növeli a „reaktív tölcser”, ezáltal növelve az O(³P) + CHD₃ reakció hatáskeresztmetszetét [16].
- A Br + CH₄ reakció hatáskeresztmetszete igen kicsi, viszont a metán rezgési gerjesztése jelentősen növeli a reaktivitást [21].
- A Polanyi-szabályok általánosítása poliatomos reakciókra (lásd 3.4).

3.3. A X[−]–CH₄ [X = F, Cl, Br, I] anionok fotoelektron spektroszkópiája

Ab initio számításaim megmutatták, hogy az X[−]–CH₄ anion komplexek fotoelektron spektrumaiban kísérletileg megfigyelt dublett felhasadások – a felhasadás X = F esetben kb. háromszorosa a fluor atom spin-pálya felhasadásának,

míg $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ esetén alig tér el az atomi értéktől – megfelelnek az $X + \text{CH}_4$ rendszer két elektronállapota közti átmenetnek [11].

3.4. A Polanyi-szabályok

2011-ben a $\text{Cl} + \text{CHD}_3$ reakció esetén megmutattuk, hogy a reakciódinamika $A + \text{BC}$ reakciókra kidolgozott alapszabályai (az ún. Polanyi-szabályok) nem mindig terjeszthetők ki poliatomos rendszerekre [13]. A $\text{Cl} + \text{CHD}_3$ reakció szimulációi rámutattak a van der Waals komplexek jelentőségére, ami kis ütközési energiánál egy nem-reaktív orientációba irányíthatja a reaktánsokat. Ilyen esetben az ütközési energiának nagyobb szerepe lehet, mint a rezgési gerjesztésnek még egy *late-barrier* reakció esetén is, ami a Polanyi-szabályok sérülését eredményezi. A 2012-ben közölt kvantumdinamikai eredményeink megerősítették a Polanyi-szabályok sérülését kis ütközési energiáknál, de nagyobb energiákon a szabályok érvényesülését mutatták, ellentétben a korábbi kísérleti eredményekkel [19]. Munkánk hatására megismételték a kísérletet, és az új mérések már összhangba kerültek az elméleti eredményekkel.

3.5. A forgás hatása a reaktivitásra

A Cl és $\text{O}(^3\text{P}) + \text{CHD}_3(v_1 = 1, JK)$ reakciók esetén megmutattuk, hogy a reaktáns forgási gerjesztése növeli a reaktivitást [29,30]. A forgás hatása jelentős, ha $J > 0$ és $K = 0$, míg $K = J$ esetén csak kis forgási effektus tapasztalható.

4. Bimolekuláris nukleofil szubsztitúciós reakciók

4.1. Potenciális energia felületek

Teljes-dimenziós *ab initio* analitikus PES-eket fejlesztettünk a $\text{F}^- + \text{CH}_3\text{Cl}$ [24,31] és $\text{F}^- + \text{CH}_3\text{F}$ [34] reakciókra. A globális PES-ek a jól ismert Walden-inverziós reakcióút mellett leírják az előlről támadásos és az általunk felfedezett dupla-inverziós retenciós mechanizmusokat és a proton absztrakciós csatornát is. A stacionárius pontok relatív energiáit a nagy pontosságú FPA módszerrel is meghatároztuk.

4.2. Reakciódinamika

Az általunk fejlesztett analitikus PES-ek minden eddignél pontosabb reakciódinamikai szimulációkat tettek lehetővé, a legfontosabb kapcsolódó eredmények a következők:

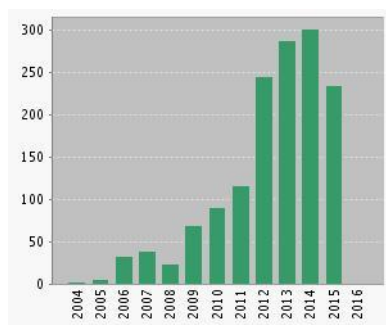
- Az $F^- + CH_3Cl$ S_N2 reakció hatáskeresztmetszete csökken az ütközési energia növekedésével [24,31].
- Alacsony ütközési energiánál a komplexképződéssel járó indirekt reakcióút dominál, míg magasabb energiákon a direkt *rebound* mechanizmus [24].
- Alacsony ütközési energiánál a reaktivitás szinte független a reaktánsok relatív orientációjától, míg magasabb energiákon a hátulról támadás esetén jóval nagyobb a reakció valószínűsége [24,34].
- A CH nyújtás gerjesztése kis hatással van a szubsztitúciós reakcióra, és jelentősen növeli a proton absztrakció valószínűségét [31].
- A forgási gerjesztés gátolja a $F^- + CH_3Y(JK)$ [$Y = F$ és Cl] reakciókat [35].
- A $F^- + CH_3Cl$ reakcióra végzett szimulációink kiváló egyezést mutatnak a kísérleti eredményekkel, és rávilágítanak, hogy a távozó csoport jelentősen befolyásolja a $F^- + CH_3Y$ [$Y = Cl$ és I] S_N2 reakciók dinamikáját [36].

4.3. A dupla-inverziós mechanizmus

Felfedeztünk egy új retenciós reakcióutat a $F^- + CH_3Cl$ S_N2 reakció QCT szimulációja során, amely a „dupla-inverziós mechanizmus” nevet kapta [31]. A dupla-inverzió első lépése egy proton absztrakció által indukált inverzió, amelyet egy második inverzió követ, így a reakció végül retencióhoz vezet. Azonosítottunk egy $FH\cdots CH_2Cl^-$ típusú átmeneti állapotot is, amelyen keresztül az indukált inverzió lejátszódik. A szimulációk rávilágítottak, hogy a dupla inverzió egy lassú, indirekt folyamat, míg a szintén retenciós előlről támadás egy gyors, direkt mechanizmus. Később megmutattuk, hogy a $XH\cdots CH_2Y^-$ átmeneti állapot létezik $X, Y = F, Cl, Br$ és I esetén is, és ha $X = F$, akkor a dupla inverzió gátmagassága jóval alacsonyabb, mint az előlről támadásos mechanizmusa [33]. Végül kiemelném, hogy a $F^- + CH_3F$ reakció szimulációja során is találtunk dupla-inverziós trajektóriákat [34].

III. Publikációk

1. Tudománymetriai adatok (2015. 11. 19.)



Évenkénti hivatkozások
(Web of Science, 2015. 11. 19.)

Cikkek száma: **64** (első szerzős: **28**, levelező szerzős (*): **32**)

Összes hivatkozás: **>1400**

H-index: **23**

Impakt faktor: **283** (*Science, PNAS, Acc. Chem. Res., Nature Chem., Nat. Commun., JACS, Chem. Sci.,...*)

2. Az értekezés alapjául szolgáló közlemények

- [1] **G. Czakó**,* B. J. Braams, and J. M. Bowman
Accurate *ab initio* structure, dissociation energy, and vibrational spectroscopy of the F^-CH_4 anion complex, *J. Phys. Chem. A* **112**, 7466 (2008)
- [2] **G. Czakó**,* B. C. Shepler, B. J. Braams, and J. M. Bowman
Accurate *ab initio* potential energy surface, dynamics, and thermochemistry of the $F + CH_4 \rightarrow HF + CH_3$ reaction, *J. Chem. Phys.* **130**, 084301 (2009)
JCP Editors' Choice for 2009
- [3] **G. Czakó*** and J. M. Bowman
CH stretching excitation steers the F atom to the CD bond in the $F + CHD_3$ reaction,
J. Am. Chem. Soc. **131**, 17534 (2009)
Science, Editors' Choice: Fluorine diverted
- [4] **G. Czakó*** and J. M. Bowman
Quasiclassical trajectory calculations of correlated product distributions for the $F + CHD_3(v_1 = 0, 1)$ reactions using an *ab initio* potential energy surface,
J. Chem. Phys. **131**, 244302 (2009)
- [5] **G. Czakó**,* A. L. Kaledin, and J. M. Bowman
A practical method to avoid zero-point leak in molecular dynamics calculations: Application to the water dimer, *J. Chem. Phys.* **132**, 164103 (2010)
- [6] J. M. Bowman, B. J. Braams, S. Carter, C. Chen, **G. Czakó**, B. Fu, X. Huang, E. Kamarchik, A. R. Sharma, B. C. Shepler, Y. Wang, and Z. Xie
Ab initio-based potential energy surfaces for complex molecules and molecular complexes,
J. Phys. Chem. Lett. **1**, 1866 (2010)
- [7] **G. Czakó**,* Q. Shuai, K. Liu, and J. M. Bowman

- Communication: Experimental and theoretical investigations of the effects of the reactant bending excitations in the $F + CHD_3$ reaction, *J. Chem. Phys.* **133**, 131101 (2010)
„Top 20 Most Downloaded” JCP cikk 2010 októberében
- [8] **G. Czakó**,* A. L. Kaledin, and J. M. Bowman
 Zero-point energy constrained quasiclassical, classical, and exact quantum simulations of isomerizations and radial distribution functions of the water trimer using an *ab initio* potential energy surface, *Chem. Phys. Lett.* **500**, 217 (2010)
- [9] **G. Czakó*** and J. M. Bowman
 An *ab initio* spin-orbit-corrected potential energy surface and dynamics for the $F + CH_4$ and $F + CHD_3$ reactions, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13**, 8306 (2011)
- [10] J. M. Bowman, **G. Czakó**, and B. Fu
 High-dimensional *ab initio* potential energy surfaces for reaction dynamics calculations, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13**, 8094 (2011)
- [11] M. Cheng, Y. Feng, Y. Du, Q. Zhu, W. Zheng, **G. Czakó**,* and J. M. Bowman
 Communication: Probing the entrance channels of the $X + CH_4 \rightarrow HX + CH_3$ ($X = F, Cl, Br, I$) reactions via photodetachment of X^-CH_4 , *J. Chem. Phys.* **134**, 191102 (2011)
- [12] **G. Czakó**,* Y. Wang, and J. M. Bowman
 Communication: Quasiclassical trajectory calculations of correlated product-state distributions for the dissociation of $(H_2O)_2$ and $(D_2O)_2$, *J. Chem. Phys.* **135**, 151102 (2011)
„Top 20 Most Downloaded” JCP cikk 2011 októberében
- [13] **G. Czakó*** and J. M. Bowman
Dynamics of the reaction of methane with chlorine atom on an accurate potential energy surface, *Science* **334**, 343 (2011)
Kiemelte a ChemPhysChem: „Reaction Dynamics: Rules Change with Molecular Size”
- [14] **G. Czakó*** and J. M. Bowman
 Accurate *ab initio* potential energy surface, thermochemistry, and dynamics of the $Cl(^2P, ^2P_{3/2}) + CH_4 \rightarrow HCl + CH_3$ and $H + CH_3Cl$ reactions, *J. Chem. Phys.* **136**, 044307 (2012)
Egyike a „Most Cited 2012 JCP” cikkeknek
- [15] B. Zhang, K. Liu, **G. Czakó**, and J. M. Bowman
 Translational energy dependence of the $Cl + CH_4(v_b = 0, 1)$ reactions:
 A joint crossed-beam and quasiclassical trajectory study, *Mol. Phys.* **110**, 1617 (2012)
- [16] **G. Czakó*** and J. M. Bowman
Dynamics of the $O(^3P) + CHD_3(v_{CH} = 0, 1)$ reactions on an accurate *ab initio* potential energy surface, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **109**, 7997 (2012)
- [17] **G. Czakó***
 Gaussian binning of the vibrational distributions for the $Cl + CH_4(v_{4/2}=0,1) \rightarrow H + CH_3Cl(n_1n_2n_3n_4n_5n_6)$ reactions, *J. Phys. Chem. A* **116**, 7467 (2012)
- [18] L. C. Ch’ng, A. K. Samanta, **G. Czakó**, J. M. Bowman, and H. Reisler

- Experimental and theoretical investigations of energy transfer and hydrogen-bond breaking in the water dimer, *J. Am. Chem. Soc.* **134**, 15430 (2012)**
- [19] Z. Zhang, Y. Zhou, D. H. Zhang, **G. Czako**, and J. M. Bowman
Theoretical study of the validity of the Polanyi rules for the late-barrier Cl + CHD₃ reaction, *J. Phys. Chem. Lett.* **3**, 3416 (2012)
Science, Editors' Choice: Stretching the Polanyi Rules
- [20] R. Liu, M. Yang, **G. Czako**,* J. M. Bowman, J. Li, and H. Guo
Mode selectivity for a "central" barrier reaction: Eight-dimensional quantum studies of the O(³P) + CH₄ → OH + CH₃ reaction on an ab initio potential energy surface, *J. Phys. Chem. Lett.* **3**, 3776 (2012)
- [21] **G. Czako***
Accurate *ab initio* potential energy surface, thermochemistry, and dynamics of the Br(²P, ²P_{3/2}) + CH₄ → HBr + CH₃ reaction, *J. Chem. Phys.* **138**, 134301 (2013)
- [22] D. Y. Wang and **G. Czako**
Quantum dynamics study of the F + CH₄ → HF + CH₃ reaction on an ab initio potential energy surface, *J. Phys. Chem. A* **117**, 7124 (2013)
- [23] **G. Czako**,* R. Liu, M. Yang, J. M. Bowman, and H. Guo
Quasiclassical trajectory studies of the O(³P) + CX₄(*v*_k=0,1) → OX(*v*) + CX₃(*n*₁*n*₂*n*₃*n*₄) [X = H and D] reactions on an ab initio potential energy surface, *J. Phys. Chem. A* **117**, 6409 (2013)
- [24] I. Szabó, A. G. Császár, and **G. Czako***
Dynamics of the F⁻ + CH₃Cl → Cl⁻ + CH₃F S_N2 reaction on a chemically accurate potential energy surface, *Chem. Sci.* **4, 4362 (2013)**
"HOT Chemical Science articles for October" és Chemical Science borító
- [25] **G. Czako**,* I. Szabó, and H. Telekes
On the choice of the ab initio level of theory for potential energy surface developments, *J. Phys. Chem. A* **118**, 646 (2014)
- [26] **G. Czako*** and J. M. Bowman
Reaction dynamics of methane with F, O, Cl, and Br on ab initio potential energy surfaces, *J. Phys. Chem. A* **118**, 2839 (2014) *Feature Article*
JPCA címlap
- [27] **G. Czako***
Communication: Direct comparison between theory and experiment for correlated angular and product-state distributions of the ground-state and stretching-excited O(³P) + CH₄ reactions, *J. Chem. Phys.* **140**, 231102 (2014)
„Editors' Picks from The Journal of Chemical Physics"
- [28] A. K. Samanta, **G. Czako**, Y. Wang, J. S. Mancini, J. M. Bowman, and H. Reisler
Experimental and theoretical investigations of energy transfer and hydrogen-bond breaking in small water and HCl clusters, *Acc. Chem. Res.* **47, 2700 (2014)**

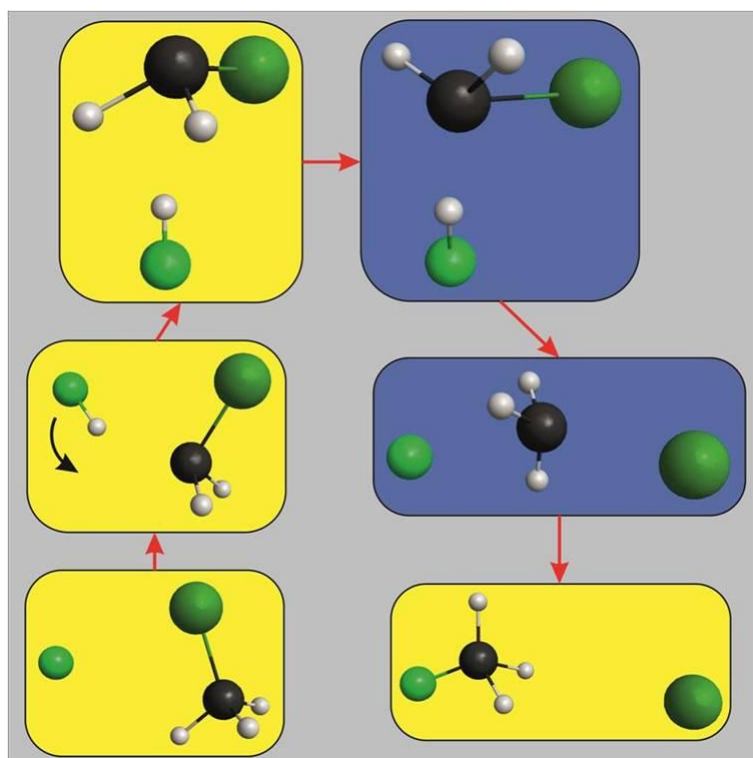
- [29] R. Liu, F. Wang, B. Jiang, **G. Czakó***, M. Yang, K. Liu, and H. Guo
Rotational mode specificity in the $\text{Cl} + \text{CHD}_3 \rightarrow \text{HCl} + \text{CD}_3$ reaction,
J. Chem. Phys. **141**, 074310 (2014)
- [30] **G. Czakó***
Quasiclassical trajectory study of the rotational mode specificity in the
 $\text{O}(^3\text{P}) + \text{CHD}_3(v_1=0,1, JK) \rightarrow \text{OH} + \text{CD}_3$ reactions, *J. Phys. Chem. A* **118**, 11683 (2014)
- [31] I. Szabó and **G. Czakó***
Revealing a double-inversion mechanism for the $\text{F}^- + \text{CH}_3\text{Cl}$ $\text{S}_{\text{N}}2$ reaction,
Nat. Commun. **6**, 5972 (2015)
Kiemelte a National Geographic Magyarország és az Index.hu
- [32] B. Zhang, K. Liu, and **G. Czakó***
Correlated dynamics of the $\text{O}(^3\text{P}) + \text{CHD}_3(v=0)$ reaction: A joint crossed-beam and
quasiclassical trajectory study, *J. Phys. Chem. A* **119**, 7190 (2015)
- [33] I. Szabó and **G. Czakó***
Double-inversion mechanisms of the $\text{X}^- + \text{CH}_3\text{Y}$ [$\text{X}, \text{Y} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$] $\text{S}_{\text{N}}2$ reactions,
J. Phys. Chem. A **119**, 3134 (2015)
- [34] I. Szabó, H. Telekes, and **G. Czakó***
Accurate *ab initio* potential energy surface, thermochemistry, and dynamics of the $\text{F}^- + \text{CH}_3\text{F}$ $\text{S}_{\text{N}}2$
and proton-abstraction reactions, *J. Chem. Phys.* **142**, 244301 (2015)
- [35] I. Szabó and **G. Czakó***
Rotational mode specificity in the $\text{F}^- + \text{CH}_3\text{Y}$ [$\text{Y} = \text{F}$ and Cl] $\text{S}_{\text{N}}2$ reactions,
J. Phys. Chem. A DOI: 10.1021/acs.jpca.5b06212 (2015)
- [36] M. Stei, E. Carrascosa, M. A. Kainz, A. H. Kelkar, J. Meyer, I. Szabó, **G. Czakó***, and R. Wester
Influence of the leaving group on the dynamics of a gas-phase $\text{S}_{\text{N}}2$ reaction,
Nature Chem. DOI: 10.1038/nchem.2400 (2015)

3. További közlemények

- [37] V. Szalay, **G. Czakó**, Á. Nagy, T. Furtenbacher, and A. G. Császár
On one-dimensional discrete variable representations with general basis functions,
J. Chem. Phys. **119**, 10512 (2003)
- [38] **G. Czakó**, T. Furtenbacher, A. G. Császár, and V. Szalay
Variational vibrational calculations using high-order anharmonic force fields,
Mol. Phys. **102**, 2411 (2004)
- [39] **G. Czakó**, V. Szalay, A. G. Császár, and T. Furtenbacher
Treating singularities present in the Sutcliffe-Tennyson vibrational Hamiltonian in orthogonal
internal coordinates, *J. Chem. Phys.* **122**, 024101 (2005)
- [40] A. G. Császár, **G. Czakó**, T. Furtenbacher, J. Tennyson,

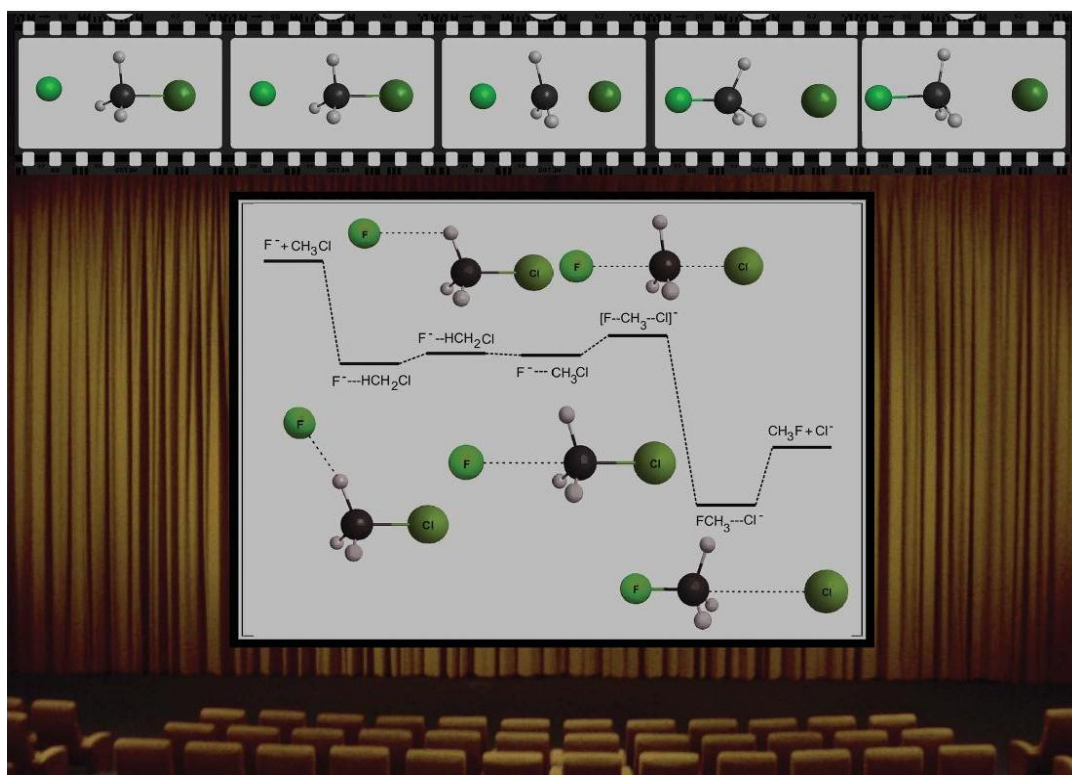
- V. Szalay, S. V. Shirin, N. F. Zobov, and O. L. Polyansky
On equilibrium structures of the water molecule, *J. Chem. Phys.* **122**, 214305 (2005)
- [41] G. Tarczay, T. A. Miller, **G. Czako**, and A. G. Császár
Accurate *ab initio* determination of spectroscopic and thermochemical properties of mono- and dichlorocarbenes, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **7**, 2881 (2005)
- [42] T. Furtenbacher, **G. Czako**, B. T. Sutcliffe, A. G. Császár, and V. Szalay
The methylene saga continues: stretching fundamentals and zero-point energy of X^3B_1 CH₂, *J. Mol. Struct.* **780-781**, 283 (2006)
- [43] **G. Czako**, V. Szalay, and A. G. Császár
Finite basis representations with nondirect-product basis functions having structure similar to that of spherical harmonics, *J. Chem. Phys.* **124**, 014110 (2006)
- [44] A. G. Császár, T. Furtenbacher, and **G. Czako**
The greenhouse effect on Earth and the complete spectroscopy of water, *Magy. Kém. Foly.* **112**, 123 (2006)
- [45] **G. Czako**, A. G. Császár, V. Szalay, and B. T. Sutcliffe
Adiabatic Jacobi corrections for H₂⁺-like systems, *J. Chem. Phys.* **126**, 024102 (2007)
- [46] A. G. Császár, **G. Czako**, T. Furtenbacher, and E. Mátyus
An active database approach to complete rotational-vibrational spectra of small molecules, *Ann. Rep. Comp. Chem.* **3**, 155 (2007)
- [47] **G. Czako**, T. Furtenbacher, P. Barletta, A. G. Császár, V. Szalay, and B. T. Sutcliffe
Use of a nondirect-product basis for treating singularities in triatomic rotational-vibrational calculations, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **9**, 3407 (2007)
- [48] E. Mátyus, **G. Czako**, B. T. Sutcliffe, and A. G. Császár
Vibrational energy levels with arbitrary potentials using the Eckart–Watson Hamiltonians and the discrete variable representation, *J. Chem. Phys.* **127**, 084102 (2007)
- [49] **G. Czako**, E. Mátyus, A. C. Simmonett, A. G. Császár, H. F. Schaefer III, and W. D. Allen
Anchoring the absolute proton affinity scale, *J. Chem. Theory Comput.* **4**, 1220 (2008)
- [50] G. Tarczay, T. A. Miller, **G. Czako**, and A. G. Császár
Additions and corrections to "Accurate *ab initio* determination of spectroscopic and thermochemical properties of mono- and dichlorocarbenes", *Phys. Chem. Chem. Phys.* **10**, 7324 (2008)
- [51] T. Szidarovszky, **G. Czako**, and A. G. Császár
Conformers of gaseous threonine, *Mol. Phys.* **107**, 761 (2009)
- [52] **G. Czako**, B. Nagy, G. Tasi, Á. Somogyi, J. Simunek, J. Noga, B. J. Braams, J. M. Bowman, and A. G. Császár
Proton affinity and enthalpy of formation of formaldehyde, *Int. J. Quant. Chem.* **109**, 2393 (2009)
- [53] E. Mátyus, **G. Czako**, and A. G. Császár

- Toward black-box-type full- and reduced-dimensional variational (ro)vibrational computations, *J. Chem. Phys.* **130**, 134112 (2009)
- [54] C. Fábri, **G. Czakó**, G. Tasi, and A. G. Császár
Adiabatic Jacobi corrections on vibrational band origins of H_2^+ isotopologues, *J. Chem. Phys.* **130**, 134314 (2009)
- [55] **G. Czakó**, E. Mátyus, and A. G. Császár
Bridging theory with experiment: a benchmark study of thermally averaged structural and effective spectroscopic parameters of the water molecule, *J. Phys. Chem. A* **113**, 11665 (2009)
- [56] E. Mátyus, C. Fábri, T. Szidarovszky, **G. Czakó**, W. D. Allen, and A. G. Császár
Assigning quantum labels to variationally computed rotational-vibrational eigenstates of polyatomic molecules, *J. Chem. Phys.* **133**, 034113 (2010)
- [57] T. Szidarovszky, A. G. Császár, and **G. Czakó***
On the efficiency of treating singularities in triatomic variational vibrational computations. The vibrational states of H_3^+ up to dissociation, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **12**, 8373 (2010)
- [58] A. G. Császár, C. Fábri, T. Szidarovszky, E. Mátyus, T. Furtenbacher, and **G. Czakó**
The fourth age of quantum chemistry: molecules in motion, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **14**, 1085 (2012)
„Top 10 Most Downloaded” PCCP cikk 2011 decemberében és PCCP címlap
- [59] V. Szalay, T. Szidarovszky, **G. Czakó**, and A. G. Császár
A paradox of grid-based representation techniques: accurate eigenvalues from inaccurate matrix elements, *J. Math. Chem.* **50**, 636 (2012)
- [60] I. Szabó, C. Fábri, **G. Czakó**, E. Mátyus, and A. G. Császár
Temperature-dependent, effective structures of the $^{14}\text{NH}_3$ and $^{14}\text{ND}_3$ molecules, *J. Phys. Chem. A* **116**, 4356 (2012)
- [61] A. G. Császár, **G. Czakó**, T. Furtenbacher, E. Mátyus, C. Fábri, T. Szidarovszky, I. Szabó, and J. Sarka
Molecular structure and dynamics, *Magy. Kém. Foly.* **118**, 181 (2012)
- [62] C. Fábri, A. G. Császár, and **G. Czakó***
Reduced-dimensional quantum computations for the rotational-vibrational dynamics of F^-CH_4 and $\text{F}^-\text{CH}_2\text{D}_2$, *J. Phys. Chem. A* **117**, 6975 (2013)
- [63] **G. Czakó***, A. G. Császár, and H. F. Schaefer III
Surprising quenching of the spin-orbit interaction significantly diminishes $\text{H}_2\text{O}\cdots\text{X}$ [$\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$] dissociation energies, *J. Phys. Chem. A* **118**, 11956 (2014)
- [64] H. Wang, Y. Qiu, **G. Czakó**, and H. F. Schaefer III
Pathways for the $\text{OH} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{HOCl} + \text{Cl}$ and $\text{HOCl} + \text{Cl} \rightarrow \text{HCl} + \text{ClO}$ reactions, *J. Phys. Chem. A* **119**, 7802 (2015)



Egy S_N2 reakció „dupla-inverziós” mechanizmusa

I. Szabó and G. Czakó, *Nat. Commun.* 6, 5972 (2015)



A Chemical Science folyóirat borítója

I. Szabó, A. G. Császár, and G. Czakó, *Chem. Sci.* 4, 4362 (2013)