

SZEGEDI TUDOMÁNYEGYETEM



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

MTA-SZTE Lendület

Elméleti Reakciódinamika Kutatócsoport

DOKTORI ÉRTEKEZÉS TÉZISEI

Szilícium központi atomú ion–molekula rendszerek kvázi-klasszikus dinamikája

Készítette:

Dékány Attila Ádám

Témavezető:

Dr. Czakó Gábor

Szeged, 2025

1 Bevezetés

Az elméleti kémia legfőbb céljai közé a kémiai reakciók mechanizmusainak és dinamikájának részletes megértése tartozik. Számítógépes szimulációk segítségével rendkívül nagy részletességgel tanulmányozhatunk olyan átalakulásokat, amelyek kísérleti módszerekkel nehezen vagy egyáltalán nem vizsgálhatók.

A kisméretű gázfázisú rendszerek klasszikus dinamikai szimulálásának két fő megközelítését különböztetjük meg. A direkt dinamikai módszerben a szimuláció minden időlépésében elektronszerkezet számító program közreműködésével nyerik az erőhatásokat. A trajektóriák futtatása kevés előkészületet igényel, ugyanakkor számításigényük rendkívül magas, ezáltal a praktikusan elérhető legmagasabb elméleti szint erősen korlátolt. Ezzel szemben ezen módszer alternatívája globális analitikus potenciálisenergia-felületet használ, amely alkalmazásával az egyes trajektóriák nagyon alacsony számítási költséggel nyerhetők, ugyanakkor magának a potenciálisenergia-felületet reprezentáló függvénynek az előállítása kihívásokat tartogató, összetett folyamat. Analitikus energiafelületeket 6–10 atomos izolált rendszerek esetében akár csatolt klaszter minőségben is lehetséges fejleszteni. A kiemelő hatatomos rendszerek közé az $X^- + CH_3Y$ típusúak tartoznak, amelyek legjellemzőbb átalakulásai a bimolekuláris nukleofil szubsztitúció (S_N2) és a protonabsztrakció. Az S_N2 tovább bontható inverziós és retenciós termékcsatornákra.

Az S_N2 és egyéb reakciók más központi atomokat, például nitrogént, foszfort, szilíciumot tartalmazó rendszerekben is tanulmányozhatók, ahol eltérő kémiai sajátosságok figyelhetők meg. A szilícium központi atomú rendszerek dinamikai vizsgálata kevésbé tanulmányozott, analitikus szilícium központi atomú ion–molekula energiafelületet pedig korábban még nem közöltek.

2 Célkitűzések

A PhD kutatómunkám során a szililhalidok halidionokkal történő gázfázisú reakcióinak elméleti kémiai vizsgálatát tűztem ki célul, több összefüggő projekten keresztül.

Az első projekt célja az egymással analóg metil-, illetve szililhalidok halidionokkal végbemenő S_N2 reakcióinak jellemző stacionáriuspontjainak optimalálása, zéruspontri rezgési analízise és relatív energiáinak számítása csatolt klaszter kvantumkémiai módszerrel.

A további célok között két szilícium központiatomú rendszer, a szililklorid és fluorid, valamint szililjodid és fluorid kvázi-klasszikus dinamikájának vizsgálata szerepelt. Az analitikus energiafelületek kifejlesztése is a projektek része.

A dinamikai szimulációkkal a termékcsatornák reakcióvalószínűségeinek, hatáskeresztmetszeteinek, energetikai jellemzőinek meghatározása, továbbá új reakciómechanizmusok felfedezése a célunk.

3 Módszerek

Az elektronszerkezet számításokat, beleértve geometriai optimalizálást, harmonikus zéruspontri rezgési analízist és az energiaszámítást, a MOLPRO kvantumkémiai programcsomag 2015.1-es verziójának segítségével végeztük. Az alkalmazott elektronszerkezet számító módszerek közé egy explicit korrelált csatolt klaszter, CCSD(T)-F12b, és a Brueckner-féle perturbatív (T) hozzájárulást tartalmazó kompozit csatolt klaszter, CCSD-F12b + BCCD(T) – BCCD, tartozott. A csatolt klaszter módszereket diffúz függvényekkel kiegészített korreláció konzisztens bázisokkal, aug-cc-pVTZ-vel és aug-cc-pVQZ-vel használtuk. A jódatomot tartalmazó rendszerek esetében a relativisztikus hatások figyelembevétele miatt effektív törzspotenciálokat, valamint aug-cc-pVTZ-PP és aug-cc-pVQZ-PP bázisokat alkalmaztunk.

A potenciálisenergia-felület fejlesztések automatizálását a ROBOSURFER programmal végeztem, az illesztéshez pedig a Bastiaan Braams-féle PES könyvtárat használtam. Az $\text{SiH}_3\text{I} + \text{F}^-$ PES fejlesztéséhez a Hartree–Fock konvergenciaproblémák előfordulásának csökkentésére a ManyHF-et alkalmaztuk.

A trajektóriaszimulációk elemzéséhez saját fejlesztésű Python programokat készítettem.

4 Eredmények

T1. Szisztematikus stacionáriuspont összehasonlítást végeztünk az $\text{AH}_3\text{Y} + \text{X}^-$ [$\text{A} = \text{C}, \text{Si}$; $\text{X}, \text{Y} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$] típusú $\text{S}_{\text{N}}2$ reakciókra CCSD(T)-F12b/aug-cc-pVQZ(-PP)//CCSD(T)-F12b/aug-cc-pVTZ(-PP) elméleti szinten, továbbá több mellékreakció esetében számítottunk reakcióenergiákat ugyanezen elméleti módszerrel. A vizsgált mellékreakciók közé a protonabsztrakció, hidridion szubsztitúció, valamint a HY , XHY^- és az XY^- termékek képződésére vezető reakciók tartoznak.

A $\text{CH}_3\text{Y} + \text{X}^-$ [$\text{X}, \text{Y} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$] típusú metilhalid és halidion, valamint a szilíciumanalóg $\text{SiH}_3\text{Y} + \text{X}^-$ [$\text{X}, \text{Y} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$] szililhalid és halidion rendszerek inverziós, retenciós, továbbá dupla inverziós mechanizmusú $\text{S}_{\text{N}}2$ reakcióit jellemző stacionáriuspontok szisztematikus jellemzését végeztük CCSD(T)-F12b/aug-cc-pVTZ(-PP) szintű geometria optimalizációval. Az optimált geometriákhoz tartozó harmonikus zérusponthoz tartozó rezgési energiákat is kiszámítottuk ugyanezen elméleti szinten, a klasszikus relatív energiákat pedig a CCSD(T)-F12b/aug-cc-pVQZ(-PP) módszerrel nyertük.

A halidion szubsztitúciókon kívül a protonabsztrakció, hidridion szubsztitúció, továbbá a HY , XHY^- és az XY^- termékképződések esetében klasszikus és adiabatikus reakcióentalpiákat is számítottunk ugyanezen,

CCSD(T)-F12b/aug-cc-pVQZ(-PP)//CCSD(T)-F12b/aug-cc-pVTZ(-PP) elméleti szinten.

A széncentrumú rendszerek termékképződései közül egyedül a halidion szubsztitúciók bizonyultak exotermnek, míg az F^- támadóionos protonabsztrakciók és XHY^- képződések, továbbá a legtöbb halogénabsztrakció (XY^- képződés) 50 kcal/mol alatti reakcióentalpiájú, tehát magas ütközési energián elérhető reakció. A szilíciumanalóg reakciók közül a halidion szubsztitúciók, az F^- támadóionos protonabsztrakciók és hidridion szubsztitúciók, továbbá az $SiH_2 + FHI^-$ képződés voltak exotermek vagy közel atermikusak és a többi protonabsztrakció és bihalidion képződés 50 kcal/mol alatti reakcióentalpiával rendelkezik.

T2. Csatolt klaszter minőségű [(CCSD-F12b + BCCD(T) – BCCD)/aug-cc-pVTZ] analitikus potenciálisenergia-felületet fejlesztettünk az $SiH_3Cl + F^-$ rendszer reakcióinak kvázi-klasszikus dinamikai szimulálására. Megmutattuk, hogy a legjellemzőbb reakciók közé a kloridion szubsztitúció és a protonabsztrakció tartoznak, továbbá a HCl , H^- , $FHCl^-$, H_2 , $H_2 + Cl^-$ és a $HF + Cl^-$ termékek képződését is megfigyeltük. A retenciós kloridion szubsztitúció a teljes vizsgált ütközési energia tartományban (1–40 kcal/mol) aktívnak bizonyult és aránya 10%-ról 45%-ra nőtt az ütközési energia növelésével.

Kutatómunkám során egy csatolt klaszter minőségű [(CCSD-F12b + BCCD(T) – BCCD)/aug-cc-pVTZ] teljes dimenziós analitikus permutációra invariáns potenciálisenergia-felületet fejlesztettünk az $SiH_3Cl + F^-$ rendszer gázfázisú reakcióinak kvázi-klasszikus dinamikai szimulálására.

Az energiafelületen többmillió trajektóriaszimulációt futtattunk az 1–40 kcal/mol ütközési energia tartományban. A szimulációs adatokat saját fejlesztésű Python programokkal elemeztük és beazonosítottuk a rendszer legjellemzőbb termékképződéseit. A jellemző reakciók közé a kloridion

szubsztitúció ($\text{SiH}_3\text{F} + \text{Cl}^-$), a protonabsztrakció ($\text{SiH}_2\text{Cl}^- + \text{HF}$), az $\text{SiH}_2\text{F}^- + \text{HCl}$, $\text{SiHFCl}^- + \text{H}_2$, $\text{SiH}_2\text{FCl} + \text{H}^-$ és az $\text{SiH}_2 + \text{FHCl}^-$ két fragmensből, továbbá az $\text{SiHF} + \text{H}_2 + \text{Cl}^-$ és az $\text{SiH}_2 + \text{HF} + \text{Cl}^-$ három fragmensből álló termékek képződése tartozik. Ütközési energia függő integrális hatáskeresztmetszetek számításával megállapítottuk, hogy a kloridion szubsztitúciós és a protonabsztrakciós csatornák a legvalószínűbbek. A kloridion szubsztitúció hatáskeresztmetszete eléri az 1000 bohr^2 -et, a protonabsztrakcióé pedig a 400 bohr^2 -et a legalacsonyabb ütközési energián. A szubsztitúció esetében kimutattuk, hogy inverziós és retenciós termékek egyaránt keletkeznek a teljes ütközési energia tartományban és a retenciós termékek hatáskeresztmetszetének teljes szubsztitúciós hatáskeresztmetszethez viszonyított aránya 10%-ról 45%-ra nő, miközben a teljes hatáskeresztmetszet monoton csökken.

T3. Az $\text{SiH}_3\text{Cl} + \text{F}^-$ rendszer kvázi-klasszikus dinamikai szimulációinak elemzése alapján az inverziós és retenciós kloridion szubsztitúciók egyaránt indirekt mechanizmusokat követnek, míg a protonabsztrakció direkt és indirekt mechanizmusokkal is lejátszódik. A HCl képződés transzlációs energia eloszlása egyértelműen indirekt mechanizmusra utal.

Az $\text{SiH}_3\text{Cl} + \text{F}^-$ rendszer reakcióinak dinamikai szimulációinak elemzésével transzlációs- és belsőenergia eloszlásokat nyertünk, amelyek betekintést adnak a reakciók direkt vagy indirekt természetébe. A direkt reakciók jellemzője, hogy a reaktánsok transzlációs energiája a termékek transzlációjára fordul, míg az indirekt reakciókban a reaktáns transzlációs energia a termékek belső mozgásformáinak adódik át. Mind az inverziós, mind a retenciós kloridion szubsztitúció, továbbá a hidrogénklorid képződés energiaeoszlásai indirekt mechanizmust jeleztek, míg a protonabsztrakció esetében a transzlációs- és a belsőenergia eloszlások kettős maximummal rendelkeztek, amely kevert mechanizmusra utal, azaz a protonabsztrakció direkt és indirekt mechanizmussal is lejátszódik.

T4. Nagy részletességgel, trajektória animációk segítségével vizsgáltuk az $\text{SiH}_3\text{Cl} + \text{F}^-$ rendszer jellemző termékképződéseinek mechanizmusait. Az alacsony ütközési energián történő retenciós kloridion szubsztitúció valószínűségének ütközési paramétertől való függése magyarázható a reaktánsok reorientációjával és az ebből következő energiaátadási folyamatokkal. Leírtuk a másodlagos protonabsztrakciós mechanizmusokat, amelyekben HCl és H_2 termékek keletkeznek, továbbá egy dihidrogénkötést tartalmazó komplex kialakulásán keresztül H_2 és $\text{H}_2 + \text{Cl}^-$ képződésre vezető mechanizmust, amely a meghatározó molekuláris hidrogén képző útvonal alacsony ütközési energián.

Az $\text{SiH}_3\text{Cl} + \text{F}^-$ rendszer reakciómechanizmusait trajektória animációk segítségével vizsgáltuk. A kloridion szubsztitúció 1 kcal/mol ütközési energián számított ütközési paraméter függő reakcióvalószínűségét inverziós és retenciós csatornákra bontva megfigyeltük, hogy az inverziós csatorna valószínűsége széles ütközési paraméter tartományban közel konstans, a retenciós csatornáé pedig monoton, közel lineárisan csökken. Az animációk alapján magyarázatot adtunk erre a jelenségre. Alacsony ütközési energián a reaktánsok a hátulról támadásos Walden komplex (WMIN) kialakulásának kedvező irányba fordulnak. Magas ütközési paraméter mellett ez a folyamat a kialakuló komplex forgómozgásának ad energiát, amely inverziós termék képződésével bomlik. Alacsony ütközési paraméteren a reaktáns transláció a kialakuló WMIN F-Si-Cl kötésének hajlító módját gerjeszti, így a WMIN komplex képes előlről támadásos komplexszé alakulni, amely retenciós terméké bomlik.

A kloridion- valamint hidridion szubsztitúciós reakciók távozó ionjainak protonabsztrakcióit is leírtuk. A kloridion általi protonabsztrakció a HCl képződés meghatározó mechanizmusa, míg a hidridion protonabsztrakciója a molekuláris hidrogén képződésének egyik jellemző, de nem kizárólagos folyamata. 1 kcal/mol ütközési energián molekuláris hidrogén egy jóval összetettebb, többlépéses

mechanizmusban keletkezik, amelyben a HCl képződését követő dihidrogénkötést tartalmazó komplex, ClDHBMIN alakul ki, majd H₂-t veszít. A ClDHBMIN bomlásakor SiHF + H₂ + Cl⁻ keletkezik, amelyek közül az SiHF és Cl⁻ gyakran rekombinálnak.

T5. Az SiH₃I + F⁻ rendszer saját fejlesztésű, csatolt klaszter minőségű [(CCSD-F12b + BCCD(T) – BCCD)/aug-cc-pVTZ(-PP)] potenciálisenergia-felületén kvázi-klasszikus dinamikai szimulációkat futtattunk, amelyek eredményeképp felfedeztük az SiH₃Cl + F⁻ rendszer jódanalóg reakcióit. Ezen reakciók közé az inverziós és retenciós jodidion szubsztitúció, továbbá protonabsztrakció, HI, H⁻, FHI⁻, H₂, H₂ + I⁻ és HF + I⁻ termékek képződései tartoznak. Hatáskeresztmetszeteik alapján mind az inverziós, mind a retenciós jodidion szubsztitúció, továbbá a protonabsztrakció a legjelentősebbek. Trajektória animációk szerint a molekuláris hidrogén képződése hidridion általi protonabsztrakció és dihidrogénkötést tartalmazó komplex kialakulásán keresztüli mechanizmusokkal is lejátszódik.

Kifejlesztettük az SiH₃I + F⁻ rendszer (CCSD-F12b + BCCD(T) – BCCD)/aug-cc-pVTZ(-PP) minőségű potenciálisenergia-felületét, amelyen kvázi-klasszikus dinamikai szimulációkat futtattunk 1–80 kcal/mol ütközési energia tartományban. A szimulációk elemzését saját fejlesztésű Python programokkal végeztük. A korábban vizsgált SiH₃Cl + F⁻ rendszerre jellemző valamennyi termékképződés jódanalógiát azonosítottuk, köztük a halidion szubsztitúciót, amely inverziós és retenciós csatornája a teljes ütközési energia tartományban aktív, a protonabsztrakciót, továbbá a HI, H⁻, FHI⁻, H₂, H₂ + I⁻ és HF + I⁻ termékek képződésével járó reakciókat.

A reakciók integrális hatáskeresztmetszetei alapján a halidion szubsztitúció a legjelentősebb, 1 kcal/mol ütközési energián 1000 bohr²-tel rendelkezik. Az SiH₃Cl + F⁻ rendszer esetében megfigyeltük, hogy a retenciós szubsztitúció hatáskeresztmetszetének aránya 10% és 45% között változik. Az SiH₃I + F⁻

retencióra vezető szubsztitúciójának aránya közelítőleg ugyanígy változik az ütközési energia növelésének hatására.

A második legnagyobb hatáskeresztmetszettel rendelkező reakció a protonabsztrakció, amelynél 400 bohr²-et meghaladó értéket számítottunk a legalacsonyabb ütközési energián.

Trajektória animációk alapján a molekuláris hidrogén képződésének fő mechanizmusai az SiH₃Cl + F⁻ rendszerben megfigyelt mechanizmusok analógjai: a hidridion szubsztitúció távozó ionjának protonabsztrakciója, továbbá egy dihidrogénkötést tartalmazó komplex kialakulásán keresztül vezető útvonal. Utóbbi mechanizmus alacsony ütközési energián jellemző.

5 Közlemények

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: 10.1021/acs.jpca.1c07574

IF₂₀₂₁: 2,944

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: 10.1063/5.0153083

IF₂₀₂₃: 3,1

Attila Á. Dékány; Gábor Czakó; Detailed quasiclassical dynamics of the F⁻ + SiH₃Cl multi-channel reaction. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2024, **26**, 10008–10020. DOI: 10.1039/D4CP00048J

IF₂₀₂₃: 2,9

Balázs J. Molnár; Attila Á. Dékány; Gábor Czakó; Automated potential energy surface development and quasi-classical dynamics for the $F^- + SiH_3I$ system. *J. Chem. Phys.* 2024, **161**, 194306. DOI: 10.1063/5.0238366

IF₂₀₂₃: 3,1

$$\sum IF = 12,044$$

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: 10.1002/jcc.26767

IF₂₀₂₂: 3,0

$$\frac{\sum IF = 3,0}{\sum \sum IF = 15,044}$$

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: 10.1007/s10562-017-2087-4

IF₂₀₁₇: 2,911

$$\frac{\sum IF = 2,911}{\sum \sum \sum IF = 17,955}$$

6 Előadások

MTA Reakciókinetikai és Fotokémiai Munkabizottsági Ülés, online, 2021. május 27.

Dékány Attila, Czakó Gábor; Az α -alanin protonaffinitásának és gázfázisú bázicitásának nagy pontosságú elméleti kémiai meghatározása

KeMoMo–QSAR szimpózium, Szeged, 2022. június 2.

Dékány Attila, Czakó Gábor; S_N2 reakciók szilícium centrumon: a $F^- + SiH_3Cl$ rendszer dinamikája

MTA Reakciókinetikai és Fotokémiai Munkabizottsági Ülés, Balatonvilágos, 2023. június 9.

Dékány Attila, Czakó Gábor; A $F^- + SiH_3Cl$ reakció dinamikája analitikus potenciálisenergia-felületen

7 Nyilatkozatok

Alulírottak, mint a *Dékány Attila Ádám* jelölt *Szilícium központi atomú ion–molekula rendszerek kvázi-klasszikus dinamikája* című doktori értekezéshez kapcsolódó *Balázs J. Molnár; Attila Á. Dékány; Gábor Czakó; Automated potential energy surface development and quasi-classical dynamics for the $F^- + SiH_3I$ system. J. Chem. Phys. 2024, 161, 194306* publikáció társszerzői ezúton nyilatkozunk arról, hogy az ehhez a publikációhoz és a jelölt T5 tézispontjához kapcsolódó eredmények elérésében a jelölt szerepe meghatározó fontosságú volt, ezért ezeket az eredményeket eddig nem használtuk fel tudományos fokozat megszerzésekor, s ezt a jövőben sem tesszük.


Molnár Balázs József

Dr. Czakó Gábor

Alulírott, mint *Dékány Attila Ádám* jelölt doktori témavezetője a *Szilícium központi atomú ion–molekula rendszerek kvázi-klasszikus dinamikája* című doktori értekezéshez kapcsolódó *Balázs J. Molnár; Attila Á. Dékány; Gábor Czakó; Automated potential energy surface development and quasi-classical dynamics for the $F^- + SiH_3I$ system. J. Chem. Phys. 2024, 161, 194306* publikációval és a jelölt T5 tézispontjával kapcsolatban ezúton nyilatkozok arról, hogy az értekezésben felhasznált eredmények tükrözik a jelölt önálló hozzájárulását.

Dr. Czakó Gábor