



M Ű E G Y E T E M 1 7 8 2

Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem
Vegyésmérnöki és Biomérnöki Kar

Fémklaszter-katalizált szén-dioxid elektroredukciós folyamatok szimulációja

Készítette:

Haffner Ádám Balázs

Negyedéves vegyésmérnök BSc-hallgató

Témavezető:

Dr. Höltzl Tibor

Címzetes egyetemi docens

BME Szervetlen és Analitikai Kémia Tanszék

Tudományos főmunkatárs

HUN-REN-BME Számítógépvezérelt Kémia Kutatócsoport



TDK

Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem
Szervetlen és Analitikai Kémia Tanszék

Lezárás dátuma: 2024.05.24.

Ezúton szeretnék köszönetet mondani mindazoknak, akik
lehetővé tették, hogy a kutatásom megvalósuljon.
Kiemelném témavezetőmet, Dr. Höltzl Tibort, aki fáradhatatlanul
buzdított a nehéz pillanatokban és bármely felmerülő kérdésem
esetén készséggel rendelkezésre állt.
Ezen kívül köszönettel tartozom a BME Szervetlen és Analitikai
Kémia Tanszéken működő Nanoreaktivitás
kutatócsoport tagjainak, akik szakmai
segítséget nyújtottak a kutatómunkámhoz.

1. Tartalomjegyzék

1. Tartalomjegyzék	3
2. Rövidítésjegyzék	5
3. Bevezetés.....	6
4. Irodalmi összefoglaló.....	9
4.1. A szén-dioxid redukció	9
4.2. Réz nanoklaszterek tulajdonságai és katalitikus aktivitása	11
4.3. Az elektrolit szerepe a redukcióban	16
4.3.1. A víz kölcsönhatása fémekkel, fémklaszterekkel.....	18
4.4. Katalizátortervezés kvantumkémiai módszerek segítségével.....	19
4.4.1. Oldószeres szimulációja	21
4.4.2. Hordozófelület szimulációja	23
4.4.3. Számítási hidrogénelektrod-modell.....	26
5. Munkám célja	28
6. Eredmények	30
6.1. Nanocsepp modell.....	30
6.1.1. Metánképződéssel végződő reakcióút vonal	31
6.1.2. Metanolképződéssel végződő reakcióútvonalak	33
6.1.3. A klaszter oxidációjával induló reakcióútvonalak.....	37
6.2. Az explicit oldószer és a felület együttes hatása	39
6.2.1. Eredmények.....	42
6.2.1.1. Az elektrokémiai potenciál figyelembevétele	48
7. Összefoglalás és kitekintés	54
8. Függelék.....	56
8.1. Korábbi munkám	56
8.1.1. Módszertesztelés a Q-Chem-programmal	56
8.1.2. Néhány explicit vízmolekula hatása	60
8.2. Kiegészítés a nanocsepp modellhez	64
8.2.1. Klasztermodellek építése	64
8.2.2. Számítási módszerek	65
8.2.2.1. A GPAW-program tesztelése és alkalmazása	66
8.2.2.2. Molekuladinamikai szimulációk	68
8.3. Kiegészítés a felületen végzett szimulációkhoz.....	70
8.3.1. A szimuláció optimális paramétereinek beállítása	70

8.3.2. Számítások elektrokémiai potenciál figyelembevételével	74
8.4. Elméleti összefoglaló	79
8.4.1. A kvantumkémia alapjai	79
8.4.2. Dirac-egyenlet	79
8.4.3. Közelítések a kvantumkémiaiában.....	80
8.4.3.1. Első közelítés: a nem relativisztikus kvantummechanika.....	80
8.4.3.2. Második közelítés: A Born–Oppenheimer-közelítés	81
8.4.3.3. Harmadik közelítés: A függetlenrészecske-modell.....	83
8.4.4. Molekuladinamika	84
8.4.5. A Hartree–Fock-modell	86
8.4.6. Az elektronsűrűség	88
8.4.7. Sűrűségfunkcionál-elmélet (DFT)	89
8.4.8. Szimulációk vizes közegben.....	89
8.4.8.1. Implicit oldószermodellel.....	90
8.4.8.2. Explicit oldószermodellel.....	92
8.4.9. Hullámfüggvény alapú módszerek	92
8.4.9.1. CI-módszer.....	92
8.4.9.2. CC-módszer.....	93
8.4.10. Optimalizálás a reciproktérben a PAW-módszerrel	93
8.4.11. Az eredmények értelmezése	93
8.4.11.1. Természetes kötőpályák (NBO).....	95
8.4.11.2. Kölcsönhatási energiák felbontása.....	96
8.4.11.3 Nemkovalens kölcsönhatás-index (NCI).....	97
9. Irodalomjegyzék	98

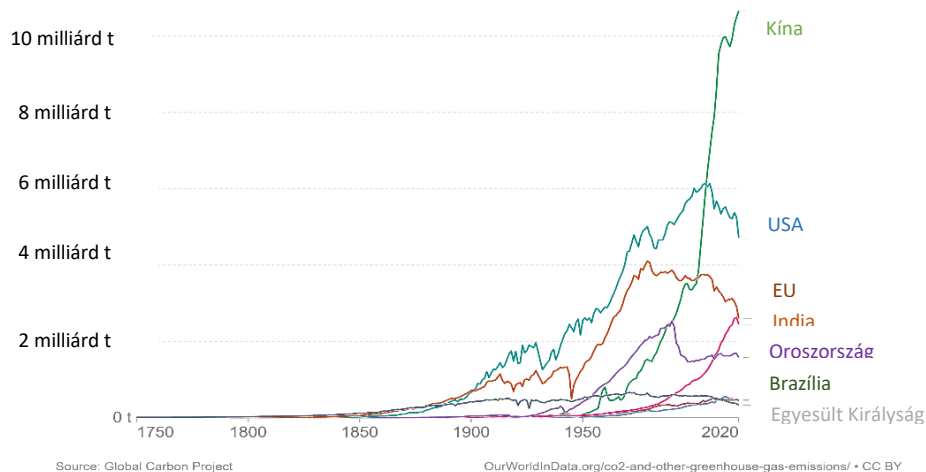
2. Rövidítésjegyzék

A.E.	atomi egység (egy természetes eredetű mértékegységcsalád, melynek tagjai a Bohr-sugár mint az atomi távolságegység; az elemi töltés; egy elektron tömege mint az atomi tömegegység; illetve az energia atomi egysége, a redukált Planck-állandó)
ALMO-EDA	abszolút lokalizált molekulapályákon alapuló energiafelbontási analízis (Absolute Localized Molecular Orbitals- Energy Decomposition Analysis)
BSSE	báziskészlet-szuperpozíciós hiba (Basis Set Superposition Error)
CC	csatolt klaszterek módszere (Coupled Cluster)
CHE	számítási hidrogénelektrod-modell (Computational Hydrogen Electrode model)
CI	konfigurációs kölcsönhatások módszere (Configuration Interaction)
COVP	Komplementer betöltött-virtuális pályapár (Complementary Occupied-Virtual Pairs)
DFT	sűrűségfunkcionál-elmélet (Density Functional Theory)
ECP	effektív törzspotenciál (Effective Core Potential)
EDA	energiafelbontási analízis (Hydrogen Evolution Reaction)
HER	A szén-dioxid redukció konkurensként fellépő hidrogénfejlődési reakció
HF	Hartree-Fock
HOMO	legnagyobb energiájú betöltött molekulapálya
LUMO	legalacsonyabb energiájú betöltetlen molekulapálya
NBO	természetes kötőpályák (Natural Bond Orbitals)
NCI	nemkovalens kölcsönhatás-index (Non-Covalent Interactions index)
PAW	projektorral kiegészített hullám módszer (Projector Augmented Wave method)
PEH	potenciális energia-hiperfelület
RDS	egy reakcióútvonalon a legnagyobb pozitív irányú szabadentalpia-változáshoz tartozó reakciólépés (Rate Determining Step)
SCF	önmagával konzisztens tér (Self Consistent Field)
TS	átmeneti állapot, illetve átmeneti állapotban lévő molekulaszervezet (Transition State/Transition Structure)
XAS	röntgenadszorpciós spektroszkópia (X-ray Adsorption Spectroscopy)

3. Bevezetés

A globális felmelegedés manapság jól ismert fogalom, aminek köszönhetően gyakran negatív jövőképet festenek a bolygónk sorsáról szóló előrejelzések. Bár a Föld átlaghőmérsékletét vizsgálva az elmúlt néhány ezer évre visszamenőleg, azt láthatjuk, hogy a bolygó átlaghőmérséklete ciklikusan emelkedik és csökken, (úgynevezett glaciálisok és interglaciálisok figyelhetők meg ^[1]) ma már a kutatók egybehangzó véleménye alapján a mostani, rendkívül gyors felmelegedés emberi tevékenység következménye, melyhez legfőképp a fosszilis tüzelőanyagok felhasználásával működő ipar, illetve a közlekedési-logisztikai szektor járul hozzá, jelentős mértékben a szén-dioxid mint üvegházhatású gáz kibocsátása révén. ^[2] A statisztikák azt mutatják, hogy manapság a gazdasági növekedés és a CO₂-kibocsátás fokozódása kéz a kézben jár. ^[3] Ráadásul, ha a fosszilis tüzelőanyagokat sikerülne is helyettesíteni valamivel, egyes ipari technológiák fenntartása akkor is óhatatlanul szén-dioxid-kibocsátással járna. ^[4]

Ha a bolygó átlaghőmérséklete a jelenlegi trendeknek megfelelően emelkedik tovább, akkor számos negatív következménnyel fogunk szembesülni az elkövetkező években, melyek közül megítélésem szerint az egyik legfenyegetőbb az éghajlati övek eltolódása, ami miatt bizonyos termények termesztésének megfelelő éghajlat a jövőben olyan területeken lehet jellemző, ahol a termőtalaj minősége rosszabb. Ez hosszú távon élelmezési nehézségekhez vezethet. ^[5]



1. ábra: A szén-dioxid-kibocsátás mértékének változása a legnagyobb kibocsátó területeken (millió tonna/év) ^[6]

A szén-dioxid kibocsátásának csökkentésére vannak törekvések, például a Párizsi Egyezmény, ^[7] melyet 2016-ban 195 állam írt alá, vállalva, hogy 2050-ig évi 3%-kal csökkentik CO₂-kibocsátásukat, ezzel megteremtve az átlaghőmérséklet 2 °C-ot meg nem haladó mértékű növekedésének feltételeit. Azonban a jelenlegi trendek arra utalnak, hogy az egyezmény

kritériumait kevés ország képes betartani, ezekben az energiahordozók kereskedelmének szempontjából inséges időkben például Magyarországon is a Mátrai Erőmű több blokkjának újranyitására került sor és a kérdés egyébként is kicsit háttérbe szorult az általános társadalmi-politikai palettán. ^[8] Mindazonáltal nem lett kevésbé fontos!

Az előzőekben részletezettek miatt felértékelődnek azok a fejlesztések, amik lehetővé teszik a légkörbe kerülő szén-dioxid mennyiségének csökkentését. Ennek egy jó módszere a gáz megkötése, még jobb módszere pedig az, ha a katalizátorral a CO₂-ot rögtön a kibocsátás helyén, megújuló energiaforrások alkalmazásával átalakítjuk iparilag hasznosítható termékekké, például alkohollá vagy hangyasavvá, tehát redukáljuk, ezáltal a CO₂ bekerül az ipari körforgásba is. ^[9] Az olaszországi Troia városában működik egy telep, ahol elektroredukcióval szén-dioxidból ipari metánt állítanak elő egy olyan cseppfolyósított földgázhoz (LNG) hasonló termék előállításához, mely tisztán megújuló forrásból származó összetevőkből áll. ^[10] Megfelelő katalizátorokkal az elérhető redukált termékek száma és az átalakítás hatásfoka tovább növelhető. A kutatócsoportnál mi is ilyen katalizátorokat vizsgálunk, személyesen én egy hat rézatomból álló, mint később látni fogjuk, hat mozgékony elektront tartalmazó, aromás jellegű ^[11] nanoklaszter esetén vizsgáltam az elektroredukciós környezet specifikus hatásait a szén-dioxid redukció mechanizmusára és a folyamat kinetikai, illetve termodinamikai paramétereire vonatkozóan. Különös figyelmet fordítottam az explicit vizes közegben megfigyelhető hatások értelmezésére, ezt követően felületi és dinamikus hatásokkal bővítettem a felépített modellt, végül megvizsgáltam a feszültség és az ionok szimulációjának lehetőségeit is.

A víz kémiai szempontból különleges, például azért, mert nagy moláris tömege ellenére folyékony halmazállapotú szobahőmérsékleten és számos reakció kiindulási- vagy végtermékeként is szolgál, mindamellett olcsó és könnyen elérhető, ami miatt az egyik legelterjedtebben alkalmazott poláris karakterű ipari oldószer. ^[12] A munkámat megelőzően a rézklasztereken történő szén-dioxid elektroredukciós folyamatok modellezésekor általában az volt a kiindulási pont, hogy a víz csupán oldószer, illetve protonforrás, ^[13] más fémek esetén azonban már látunk példát explicit oldószerben történő szimulációra, ^[14] hiszen, ha valami ilyen reaktív, nehezen lehet elképzelni azt, hogy nem befolyásolja a lejátszódó folyamatokat.

Korábbi TDK-munkám során szisztematikusan felépítve vizsgáltam kis számú expliciten szimulált vízmolekula hatását a Cu₆-katalizátoron folyó szén-dioxid redukció mechanizmusára, illetve kinetikai és termodinamikai paramétereire nézve, a kizárólag implicit oldószerben végzett szimuláció során kapott eredményekkel összehasonlítva. Megállapítottam, hogy az explicit víz nemcsak kvantitatív, de kvalitatív változásokat is okoz a reakciómechanizmusban.

A számításhoz hidrogénelektrod-modell szisztematikus alkalmazásával explicit víz nélkül, illetve klaszterenként egy és két explicit vízmolekula esetén réz-hidrid klaszterek képződését tapasztalhatjuk, minthogy azonban a réz-hidrid szobahőmérsékleten nem stabil és képződéséhez különleges körülményekre van szükség, azt a következtetést vontam le, hogy a számításhoz hidrogénelektrod-modell (CHE) explicit víz szimulációja nélkül nem szolgáltat megfelelő eredményeket. Nagyobb számú explicit vízmolekula esetén (mely a munkámban hat darab volt, azaz minden egyes rézatomra egy-egy vízmolekula jutott) a réz-hidrid képződés már nem állt fent, külső feszültségtől mentes környezetben a klaszter oxidációját figyeltem meg, miközben hidrogéngáz fejlődött. Nagyobb negatív elektromos potenciál esetén az oxidáció visszaszorítható, ekkor az alkalmazott potenciál függvényében a kapott főtermék is változik.

Jelen munkámban sűrűségfunkcionál-elméleten (DFT) alapuló kvantumkémiai szimuláció segítségével az első teljes oldószerhéj esetén vizsgáltam a redukció mechanizmusát, illetve a modell továbbfejlesztéseként a klaszterek hordozójául szolgáló elektródot is figyelembe vettem a szimuláció során. Ezt a modellemben kristályhibával rendelkező grafénfelület segítségével szimuláltam, mely a gyakorlatban általánosan alkalmazott grafitos szén elterjedten használt modellje. A számításokhoz periodikus határfeltételeket alkalmazó szoftvert használtam, mely lehetővé tette, hogy sok atomból álló rendszerek esetén is rövid idő alatt konvergáljanak a számítások, ezzel egy olyan modellrendszert tudtam kidolgozni, mely kellően gyors számításokat tesz lehetővé, mégis képes a valóságot a jelenlegi szimulációs módszereknél jobban leírni. A modell fejlesztésének következő lépéseként az elektroredukció során alkalmazott elektromos potenciál szimulációjának lehetőségeit is elemeztem a munkámban. Ezt elektronok, illetve káliumionok hozzáadásával végzett molekuladinamikai szimulációk segítségével tettem meg. Utóbbi az oldatban lévő ionok hatásainak kezdetleges vizsgálatára is lehetőséget nyújt. A modell fejlesztésének valamennyi állomásán részletesen értelmeztem az eredményeket, a tapasztalatokat pedig a modell továbbfejlesztésére használtam, illetve használok fel.

4. Irodalmi összefoglaló ^[15]

Az irodalmi összefoglaló tartalmaz szó szerinti átvételeket a korábbi TDK-munkámból, elsősorban a 4.1 és 4.3. fejezetekben. ^[16]

4.1. A szén-dioxid redukció

Az önmagában, hogy az emberi társadalom fosszilis tüzelőanyagot használ jelentős hányadban az energiaszükségletének fedezésére, nem lenne hatalmas probléma, ha a kibocsátott szén-dioxiddal valamit tudnánk kezdeni, az nem egyenesen a légkörbe kerülne, hanem redukció során újabb reakciók, szintézisek alapanyagaként zárt ciklus alakulna ki. ^[17] Ráadásul a lakossági kibocsátás eltörpül az ipari mellett, például a cementgyártás a világ szén-dioxid kibocsátásának mintegy 8%-áért felelős. ^[18]

A szén-dioxid hidrogénezéssel történő redukciója bár termodinamikailag lehetséges volna, a folyamatok kinetikailag gátoltak. ^[19] Ezért katalizátorok alkalmazása szükséges, melyek képesek akár szelektíven lecsökkenteni a redukált termékek keletkezéséhez szükséges energiagátakat. ^[20]

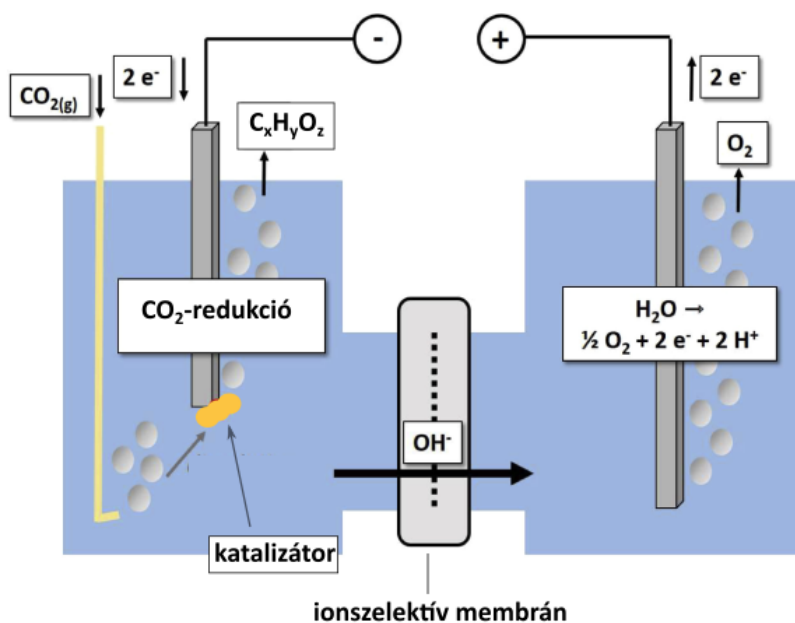
A katalízis típusát tekintve négy lehetőséget különböztethetünk meg, ^[21] ezek a termikus, biológiai, fotokémiai, illetve elektrokémiai katalízisek. ^[22]

A termikus katalízis során Porosoff és társai kutatásának ^[23] nyomán háromféle terméket kaphatunk, ez alapján első lépésben fordított vízgáz reakcióban szén-monoxid képződik, mely további hidrogéneződéssel metanollá alakul, vagy Fischer-Tropsch-szintézissel kis szénatomszámú szénhidrogéneket, mind alkánokat, mind pedig alkéneket kaphatunk termékül, a szén-dioxid erőteljesebb oxidációjával pedig metánhoz és metanolhoz juthatunk.

A biológiai redukció alatt főleg a szén-dioxid enzimátikus metanálását értik a szakirodalomban. ^[24] Eltekintve attól, hogy a metán közvetlen, illetve a metán égetésének környezetre gyakorolt hatásait tárgyaljam, maga a folyamat számos perspektívát rejt magában, mégis kevésbé tekinthető hatékony alternatívának, hiszen értékes termőföldet vesz el a mezőgazdaságtól.

A fotokémiai redukcióhoz a fény, pontosabban a Nap energiájának igénybevételére van szükség. Először a félvezető katalizátorban a foton egy elektront gerjeszt, mely egy „lyukat” hagy maga után, ^[25] a töltések szétválnak, majd megtörténik a szén-dioxid redukciója, illetve a víz oxidációja oxigéngázzá. Mivel a folyamat nagyon hasonlít a fényenergiával történő vízbontás folyamatához, ^[26] erősen konkurál a szén-dioxid redukciójával a proton redukciója ^[27], mely nem kívánatos, hiszen ekkor hidrogén fejlődik a katalizátoron a kívánt céltermékek valamelyike helyett. Ez a konkurens reakció mind a foto-, mind az elektrokémiai redukciós folyamatok vizsgálatakor fontos tényező.

Az elektrokémiai redukció során ^[28] – mellyel munkámban én is foglalkozom – elektromos energia hatására a megfelelő fémelektrodok elektront képesek átadni a felületükön adszorbeált szén-dioxidnak, (vagy a katalizátornak, melyen az adszorpció történt) mely így redukálódik, és vizes közegben végzett reakció esetén közvetlenül a vízből származó protonok segítségével alakítható át különböző redukált molekulákká. Az egyik legegyszerűbb gyakorlati megvalósítása az úgynevezett H-cella, mely jellegzetes alakjáról kapta a nevét. (2. ábra) Ebben a megvalósításban a szén-dioxidot a katódra leválasztott katalizátorra buborékoltatják, ahol megtörténik a redukciója, miközben az anódon vízbontás történik. A töltésegyensúlyt a két félcellát elválasztó ionszelektív membrán biztosítja. A redukció hatékonyabbá tehető gázdiffúziós réteg beépítésével. ^[29]



2. ábra: Egy szén-dioxid redukciós H-cella sematikus ábrázolása ^[30]

Az elektrokémiai redukció közönséges hőmérsékleten, elektromos energia hatására játszódik le. Az áramot ideális esetben megújuló energiaforrásból nyerve a módszernek minimális az ökológiai lábnyoma. A kapott termékek raktározhatók és később ismételt felhasználhatóak energiatermelésre, így az akkumulátorok alternatívájaként is számításba jön a módszer. ^[31] Amennyiben a redukciós folyamat során olyan terméket sikerül előállítani, ami hosszú távon stabil és biztonságosan tárolható, például metanolt, akkor egy, az akkumulátoroknál jobb megoldást kínáló energiahordozót sikerült találnunk, hiszen az akkumulátoroknál az önleszívás jelensége töltésvesztést okozhat. További előnye a megoldásnak, hogy kis mennyiségű katalizátorral nagy mennyiségű redukált terméket elő lehet állítani. Az elektromos áram segítségével valamely nagy energiatartalmú (általában szerves) vegyület előállítására, majd ennek az elektromos áram termelésére történő felhasználására építő

technológiákat elterjedt gyűjtőnevükön P2X-technológiáknak („Power-to-X”) nevezik. [32] Láthattuk természetesen, hogy a többi redukciós módszer is rendelkezik számos előnnyel, egy ideális jövőben a különböző redukciós módszerek nem egymás ellen, hanem egymás mellett jelennek majd meg és együtt segítenek mérsékelni az üvegházhatású gázok kibocsátását.

A megfelelő katalizátor megtalálásáról nagyszámú korábbi publikáció lelhető fel, általában nemesfémek, (Au, Ag, Pt, Cu, stb) illetve a belőlük képzett, több atomos fémklaszterek jönnek szóba, illetve mutatják a legjobb eredményeket. [33]

Bagger és munkatársainak munkája a szén-dioxid redukció során képződő termékek alapján sorba veszi a leggyakrabban alkalmazott fém katalizátorokat. [34] (3. ábra)

Ti	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge
	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn
	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb

			
H₂	CO	HCOOH	ALKOHOLOK ÉS SZÉNHIDROGÉNEK

3. ábra: Különböző fémekből CO₂-redukció során elsődlegesen keletkező termékek [35]

A réz különleges reaktivitást mutat a szén-dioxid elektrokatalitikus redukciója során, ugyanis képes különféle szénhidrogének, illetve alkoholok előállítását katalizálni. Y. Hori és társai mutatták meg először, hogy hidrogénkarbonátos oldatba réz elektródot merítve, azon a várározással ellentétben nem hidrogén, hanem főleg metán és kisebb mennyiségben egyéb szénhidrogének fejlődnek. [36] A réz nemcsak tömbi vagy atomos formában, hanem klaszterként képes katalizálni a redukciós folyamatokat, erről részletesen beszámolok a következő fejezetben.

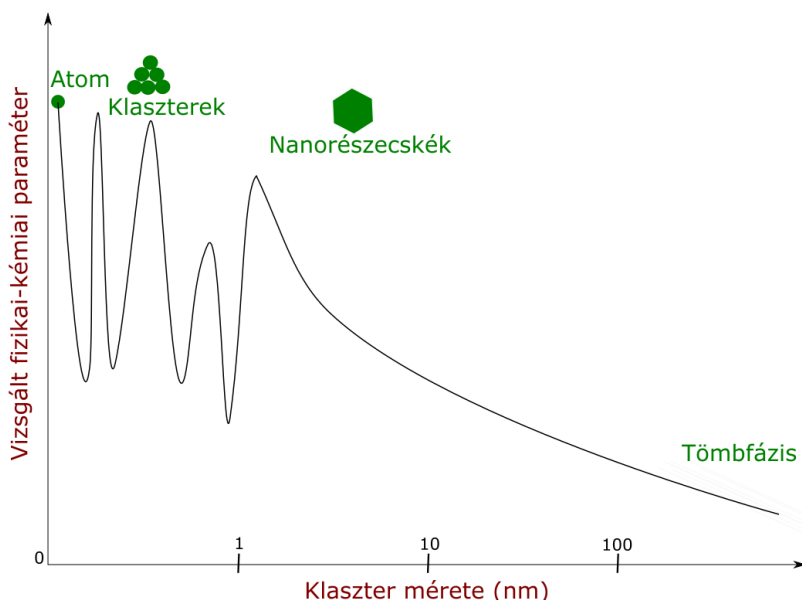
4.2. Réz nanoklaszterek tulajdonságai és katalitikus aktivitása

Ahogy korábban említettem, munkám során réz nanoklasztereket vizsgálok. A klaszterek bizonyos számú atomból (vagy molekulából) álló szupermolekuláris halmazok, melyekben az atomok elsőrendű kötással kapcsolódnak egymáshoz, azonban a klaszterek között (illetve a klaszter és a hordozófelület között) másodrendű kölcsönhatások lépnek fel. [37]

Abban az esetben, ha a klaszter elemei fémek, egy különleges jelenség, a kvantummérethatás figyelhető meg, mely azt jelenti, hogy - megfelelően kis atomszámú (nanoléptékű) részecskehalmaz esetén - amennyiben az egyedi klasztereket felépítő atomok

számát növeljük, a rendszer tulajdonságai nem lineárisan konvergálnak a tömbi tulajdonságokhoz, hanem a méret függvényében jelentős oszcillációt mutatnak. ^[38] (4. ábra) Ez annak köszönhető, hogy a klaszterekben az elektronok csak diszkrét energiaszinteken lehetnek jelen, a tömbi fémekre jellemző „sávos” szintszerkezet ebben a mérettartományban megszűnik.

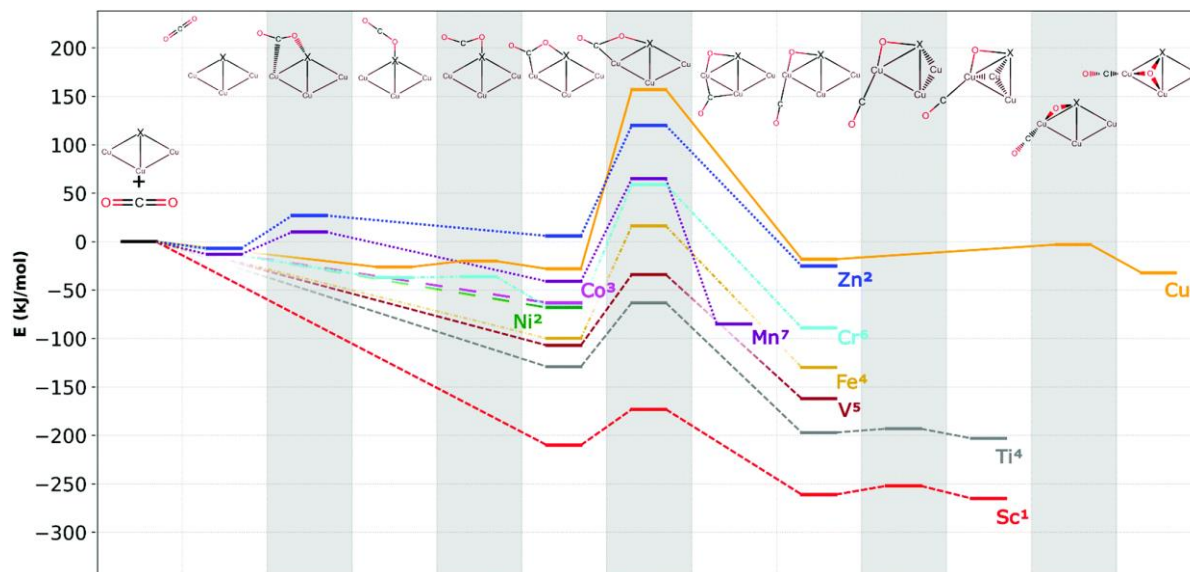
Ez az erőteljes méretfüggés lehetővé teheti azt, hogy specifikusabb, a felmerülő problémára sokkal jobban alkalmazható katalizátorokat tervezzünk. ^[39]



4. ábra: A tulajdonságok oszcillálásának szemléltetése fémklaszterek esetén ^[40]

A rézklasztereket, és általában a fémklasztereket is, előszeretettel alkalmazzák katalizátorokként. ^[41] A legelterjedtebben gázfázisú lézeres eljárásokat alkalmaznak a klaszterek előállítására, mely során vákuumban egy fém céltárgyat nagyenergiájú lézerrel elpárologtatnak, majd a keletkező gázban hideg héliumgáz segítségével agglomeráltatják a klasztereket. ^[42] A megfelelő méretű klaszter ezután például tömegspektroszkóp segítségével választható ki. Egy érdekes módszer, amikor fémionokat reagáltatnak fémtartalmú, ligandumokat tartalmazó molekulákkal, (például $\text{Fe}(\text{CO})_x$) majd a ligandum elbontását követően megkapják a klasztereket ionos formában. Ez a módszer remekül alkalmazható több fémeket tartalmazó, vagy más fémmel dópolt klaszterek előállítására is. ^[43]

A rézet számos átmenetifémmel (Mn, Pd, Co, V, stb.) szokták dópolni. Cu_3X , tehát három réz- és egy heteroatomból felépülő klaszterek vizsgálata során azonban a legnegatívabb szabadentalpia-változást (ilyen módon a legnagyobb termodinamikai hajtóerőt) a szkandiummal dópolt rézklaszter esetében regisztrálták Szalay Máté és munkatársai. ^[44] (5. ábra)



5. ábra: Különböző fémekkel dópolt rézklaszterek esetén a szén-dioxid aktiváció mechanizmusa és a lépésekhez tartozó energiaszintek ^[45]

Fontos kiemelni azt is, hogy klaszterek önszerveződően is képesek kialakulni elektromos potenciál hatására. Réz-oxid katalizátor szén-nitrid hordozófelületen történő alkalmazása esetén például röntgenadszorpciós spektroszkópiai (XAS) vizsgálatok igazolják, hogy az aktív fázis Cu_2 -, illetve Cu_3 -klaszterekből áll, melyek külső beavatkozás nélkül alakultak ki, mindössze a rendszerre kapcsolt feszültség hatására. ^[46] Grafitos szén hordozóra leválasztott, atomosan diszpergált rézkatalizátor esetén is klaszterek önszerveződése figyelhető meg. ^[47] XAS-vizsgálatok alapján külső feszültségtől mentes állapotban a réz túlnyomórészt ionos állapotban, réz-oxidként van jelen a hordozón. Feszültség hatására megváltozik a katalizátor szerkezete és tulajdonképpen aktív centruma, a réz három, illetve négy atomos, szabályos háromszög, illetve tetraéder alakú agglomerátumokba rendeződik, megszűnik az atomosan diszpergált állapot és önszerveződően fémes (Cu_3 - és Cu_4 -) klaszterek alakulnak ki a hordozón. Utóbbi katalizátor feszültség hatására erőteljes szelektivitást mutatott CO_2 etanollá történő redukciójára, -0,7 V feszültség alkalmazása mellett a kapott termék több, mint 90%-ban etanol. ^[48]

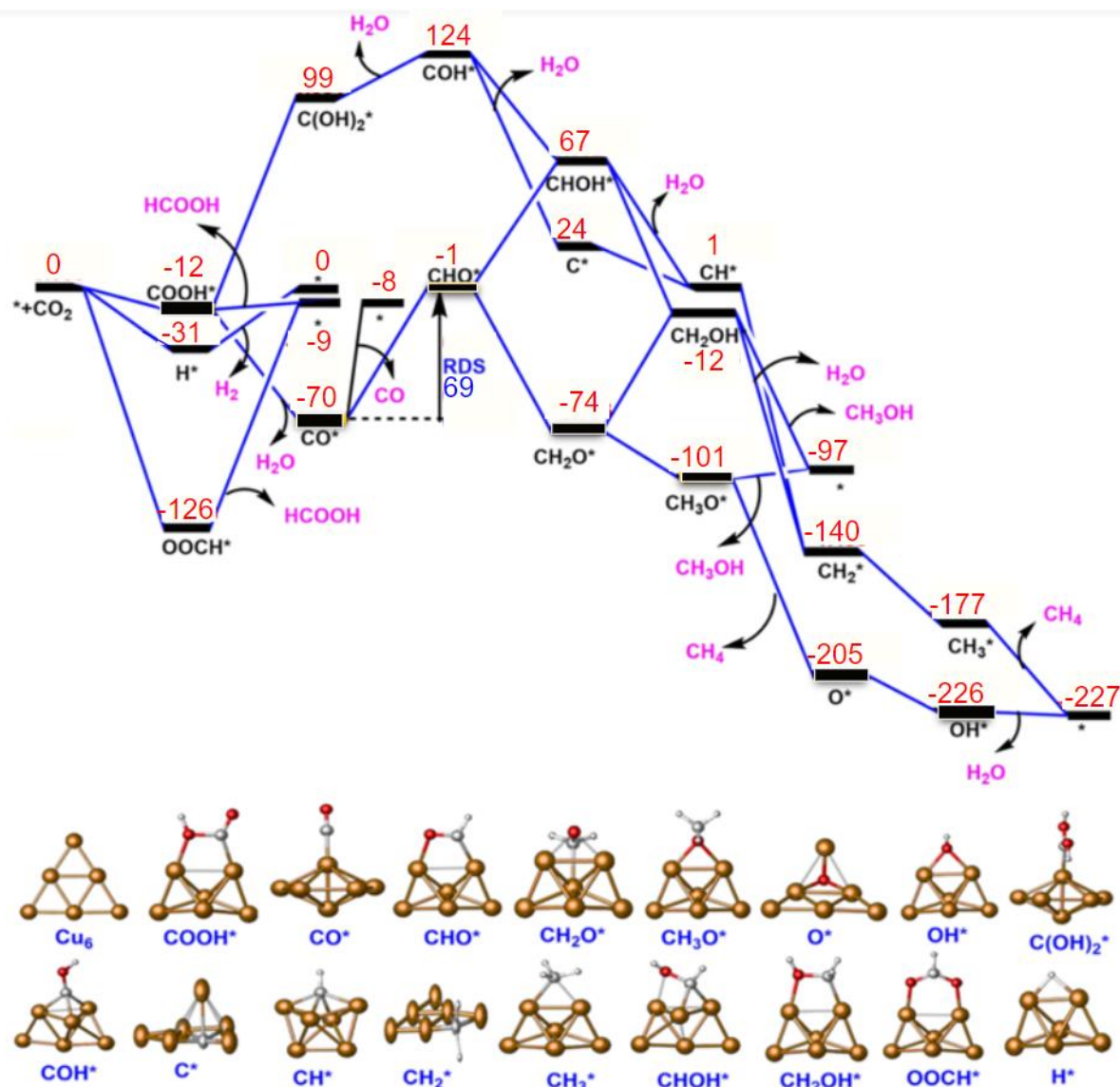
Elektrokémiai módszerekkel már Cu_5 -klasztert is sikerült előállítani. ^[49] Ehhez potenciosztátot használtak, 1000 másodpercen keresztül erőteljes mágneses kevertetés, nitrogén atmoszféra alkalmazása, valamint állandó hőmérséklet (12 °C) alkalmazása mellett tartották állandó feszültség (-1 V) alatt egy réz munkaelektrodból, platina ellenelektrodból és hidrogén referenciaelektrodból álló rendszert, miközben elektrolitként ultratiszta vizet használtak. A klaszter kizárólagos jelenlétét tömegspektroszkópiai vizsgálatok igazolták, a klaszter UV-látható elnyelési spektruma két év elteltével is gyakorlatilag változatlan maradt,

ami a klaszter jelentős stabilitására utal. Ezek az eredmények mindenképpen felhívják a figyelmet arra, hogy a fémklaszterek ténylegesen megjelennek a kémiai környezetben.

Egy, a kutatásom korai szakaszában meghatározó jelentőséggel bíró cikk^[50] alapvetően a klaszterek között a párosítatlan elektronokkal magyarázható méretbeli különbségekkel foglalkozik. Azt találták, hogy a párosítatlan elektront tartalmazó Cu₃- és Cu₅-klasztereken más a redukció mechanizmusa, mint a zárt héjú, párosítatlan elektront nem tartalmazó Cu₄- és Cu₆-klasztereken. (6. ábra) Implicit oldószermodellt (amit részletesen az elméleti összefoglalóban mutatok be) alkalmazva valamennyi klaszter esetében a termodinamikai szempontból leginkább kedvezményezett reakcióút metán fejlődéséhez vezet, azonban a legnagyobb szabadentalpia-gáttal rendelkező és ilyen módon a folyamatra nézve limitáló lépés (angol eredetű rövidítéssel RDS, Rate Determining Step) előbbi két klaszter esetében a legutolsó lépés, mely során leválik a hidroxilcsoport vizet formázva. Az általam is vizsgált hat rézatomos, illetve a négy rézatomból álló klaszter esetén a limitáló lépés a proton-elektron-transzfer során CO-csoportból CHO-csoport keletkezése.

Mint, ahogy említettem, kutatásaim központjában a Cu₆-klaszter áll, elsősorban ezzel a klaszterrel foglalkozom jelenlegi munkám során. A fent bemutatott cikk több reakcióútvonalat tartalmaz erre a klaszterre vonatkozóan, ezek rendre elektrokémiai redukciók, a hidrogénatomok az oldószerként szolgáló vízből származnak. Alapvetően ezekből indultam ki a számításaimhoz.

Az energetikai szempontból legkedvezőbb reakcióút esetében a szén-dioxid megkötődését követően a következő fragmensek jelennek meg sorrendben a katalizátoron: *COOH - *CO - *CHO - *CH₂O - *CH₃O - *O - *OH. A folyamat során 2 mol víz kilépése mellett egy mol szén-dioxidból egy mol metán keletkezik. A diagram alapján a szabadentalpia-változás végig negatív, ami azt jelenti, hogy ezek a reakciók termodinamikai szempontból megengedettek.

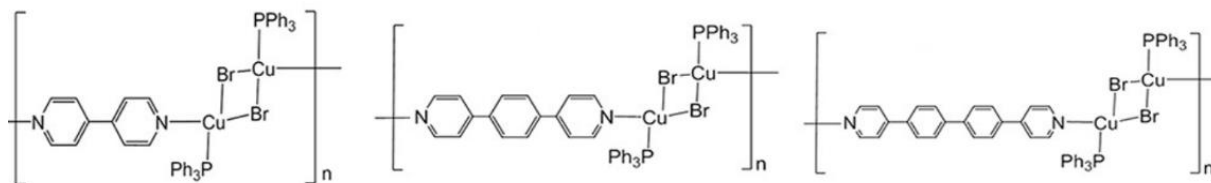


6. ábra: A Cu_6 -klaszteren történő CO_2 -redukció jellemző reakcióútvonalainak szabadentalpia-változását bemutató diagram és a vonatkozó optimált geometriákhoz tartozó szabadentalpia-változások értékei (kJ/mol egységben) ^[51]

A közelmúltban a Cu_5 -klaszterrel kapcsolatos szén-dioxid redukciós folyamatokat is jelentős érdeklődés kísérte. López-Caballero és társainak munkájában ^[52] a Cu_5 -klaszternek a szén-dioxid *CO- és *O- fragmensekre történő disszociációjára vonatkozó reakcióenergia-gát mérséklő hatását vizsgálták és azt találták, hogy rutil (TiO_2) hordozó alkalmazásakor a reakció nemcsak, hogy kedvezményezettebbé válik, mint a szén-dioxid spontán deszorpciója, de ezen kívül látható fény hatására töltésátmenet történik a katalizátor és a szén-dioxid között, ami a redukció további lefolyása szempontjából is meghatározó lehet.

Az általam a modell kidolgozása során felhasznált hatatomos rézklaszter háromszög alakú és mivel mozgékony elektronokkal rendelkeznek, aromás jellegű. ^[53] Az s-vegyértékelektronok - az atomok síkjában található csomósíktól eltekintve - a benzol π -pályáihhoz hasonló pályákat hoznak létre. ^[54]

A rézet a különböző fémek mellett polimerekkel is kombinálták már, néhány lehetséges réztartalmú polimert a 7. ábrán mutatok be. Ezek közül a jobb oldalon láthatóval különösen hatékonyan sikerült a szén-dioxidot redukálni, -1,34 V feszültség alkalmazása esetén 20%-ban keletkezett csupán hidrogéngáz, 80%-ban metán, etán és etanol képződött. [55]



7. ábra: Néhány réztartalmú polimer CO_2 -elektroredukcióhoz (az ábrán a 'Ph'-rövidítés fenilcsoporthoz jelöl) [56]

A klaszter mérete is befolyásolja azt, hogy elektrokémiai értelemben milyen szerepet tölt be a katalizátor. Passalacqua és munkatársai csupasz, explicit vízmolekuláktól mentes Cu_5 - és Cu_{20} -klasztereket hasonlítottak össze. [57] Kísérleteik alapján külső feszültségtől mentes esetben mindkét klaszter oxidálódik, réz-oxid, illetve réz-hidroxid képződik a rézből. Az öt rézatomos klaszter ellenben sokkal kisebb túlfeszültség nyeri vissza oxidálatlan állapotát. A kutatók ezt a viselkedést a klaszterek sav-bázis jellegével magyarázták, hiszen bár a kisebb klaszternél a felületen elhelyezkedő rézatomok kisebb pozitív töltéssel rendelkeznek, de átlagosan kevesebb rézatommal alakítanak ki kötést és nagyobb közöttük a zsúfolt elhelyezkedésükből adódóan fellépő feszültség, így a kisebb klaszter savasabb karakterű. Gyakorlatilag Lewis sav-bázis reakció játszódhat le a klaszter és a víz között. Ez az explicit víz szerepét hangsúlyozza.

4.3. Az elektrolit szerepe a redukcióban

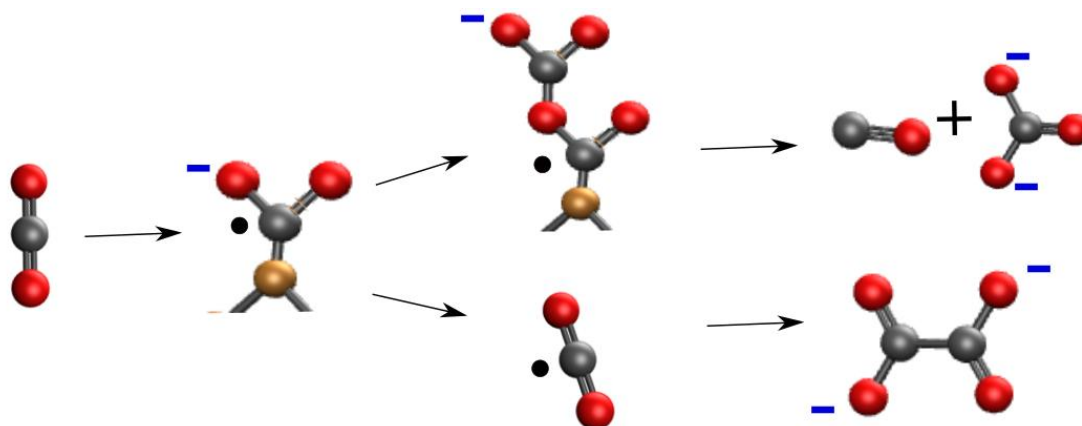
Ebben a fejezetben annak járok utána, hogy milyen oldószereket alkalmaznak legelterjedtebben fémklasztereken, illetve kiemelten rézklasztereken végzett heterogén katalitikus folyamatok során, és miért annyira elterjedt ilyen célokra a vizes közeg alkalmazása. Emellett röviden összefoglalom a víz és különböző klaszterek kölcsönhatásairól szóló irodalmat.

A vizes közegű redukció során alkalmazott elektrolit minősége (miből áll, milyen koncentrációjú, milyen a pufferkapacitása és pH-ja) nagyban befolyásolja a katalizátor teljesítményét. Egyéb oldószerek esetén meghatározó faktor lehet azok bázikussága, vezetőképessége, toxicitása is, illetve, hogy mennyire képesek oldani a szén-dioxidot. Maximilian König és munkatársai cikkjükben [58] részletesen tárgyalják a különböző oldószerek hatását a szén-dioxid redukciójára nézve. Az általuk tárgyalt oldószerek a következők: acetonitril, dimetil-formamid, dimetil-szulfoxid, hexametil-foszforamid, metanol, propilén-karbonát, illetve tetrahidrofurán. Láthatjuk, hogy a felsoroltak mindegyike szerves oldószer, és mint ilyen fokozott körütekintést igényel a velük való munka, hiszen például azt is szem előtt

kell tartani, hogy miközben a szén-dioxid környezeti problémáira keresünk megoldást, ne juttassunk a környezetbe arra nézve esetlegesen káros hatású anyagokat. Figyelembe véve azt, hogy a víz elérhetősége, ára és utókezelése adott esetben mennyivel gazdaságosabb a többi felsorolt oldószernél, valójában reálisan csak akkor merül fel valamelyik szerves kihívójának alkalmazása, ha az egyértelműen jelentős előnyökkel jár, sokkal nagyobb kitermelési hatékonyság érhető vele el, esetleg a kapott termék tekinthető lényegesen értékesebbnek.

Protikus oldószerek esetén a mechanizmus lehet egy proton transzportja az oldószer és a katalizátor felszínén lévő intermedier között, ebben az esetben jellemzően szénhidrogének, hangyasav, metanol vagy etanol képződik, míg ha az intermedierről lehasad egy oxigéngyök, a várható termék a szén-monoxid lesz. Ez már ismerős, ami nem véletlen, hiszen a víz is egy protikus poláris oldószer, ezért az ilyen karakterű oldószerek alkalmazása nem jelentene számottevő előnyt, például a szén-dioxid metanolban való oldhatósága a vízben valónak kevesebb, mint kétszerese, ^[59] azonban egy megfelelő vizes elektrolit vezetőképessége a metanolénak akár tízszerese is lehet. ^[60]

Az aprotikus oldószerekben való szén-dioxid redukciót Kaiser és Heinz írták le, ^[61] ez alapján itt is kétféle reakciómechanizmus fordulhat elő, és ez esetben a katód anyaga igen meghatározó. Azon fémek esetén, melyek erősen kemisorbeálják a szén-dioxidot, jellemzően szén-monoxid és karbonátok képződnek, míg ellentétes esetben oxalátok keletkezésére lehet számítani. Ciklikus voltammetriai vizsgálatok igazolják, hogy a feszültség növelése, valamint az alacsony szén-dioxid-koncentráció is növeli a szelektivitást az oxalátokra nézve. ^[62] A szén-monoxid aprotikus közegben a protikusnál jóval könnyebben képes deszorbeálódni. Ez feltételezések szerint annak köszönhető, hogy a katalizátor és az oldószer között erősebb kölcsönhatás alakul ki, mint a katalizátor és a szén-monoxid között. ^[63] A redukció lehetséges mechanizmusait a 8. ábrán illusztráltam. Ezen folyamatok esetén nehézséget az jelent, hogy a negatív töltésű CO₂-gyökkanion képződéséhez nagyobb túlfeszültségre van szükség, mint a jellemző protikus oldószerekben lejátszódó folyamatok esetén keltett gyökkation létrejöttéhez.

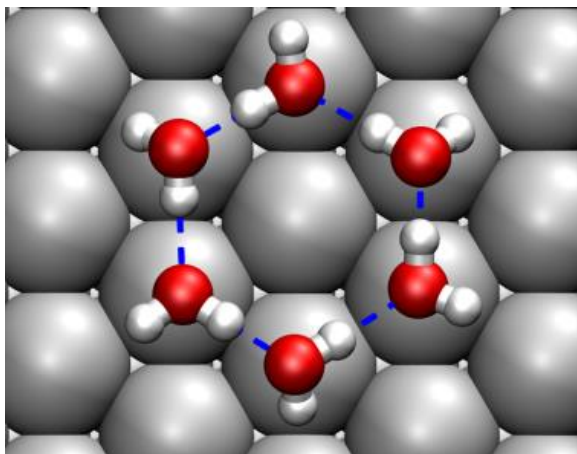


8. *ábra: A szén-dioxid redukciójának jellemző mechanizmusai aprotikus oldószerek alkalmazása esetén (a képen sárga színű atom tetszőleges fémot jelölhet, a fekete pötty gyököt, míg a kék vonal negatív töltést jelöl, a szürke atom szén, a piros pedig oxigén)* ^[64]

4.3.1. A víz kölcsönhatása fémekkel, fémklaszterekkel

Mielőtt megvizsgáljuk, hogy befolyásolja-e a reakciók mechanizmusát a víz jelenléte, először érdemes utánajárni, milyen kölcsönhatásokat tud kialakítani a víz fémklaszterekkel.

Jellemzően a víz az oxigénatomjával kötődik az átmenetifém felületéhez, miközben a hidrogén-oxigén kötések a felülettel közel párhuzamosak. Ennek oka, hogy az oxigén HOMO-pályája a fém egy betöltetlen d-pályájával könnyen képes kölcsönhatást kialakítani. Ez az elrendeződés lehetővé teszi egy kizárólag vízmolekulákból álló, hidrogénkötésekkel sűrűn átszőtt solvatációs réteg kialakulását a felülettel párhuzamosan, (9. ábra) amire újabb oldószerrétegek képesek épülni. A felülethez közeli vízmolekulák erőteljesen polarizáltak. ^[65]



9. *ábra: Solvatációs réteg kialakulása fémek felületén* ^[66]

A 9. ábrán megfigyelhető hexagonális elrendeződés jellemző a hidrátrétegre, azonban csak külső feszültségtől mentes környezetben. ^[67] Palládiumfelület esetén vizsgálták a hidrátburok vízmolekuláinak elrendeződését az alkalmazott negatív elektromos potenciál függvényében. ^[68] A potenciál fokozatos növelésével a felszínhez legközelebb eső vízmolekulák már a hidrogénatomokon keresztül kapcsolódnak a negatív töltésű felszínhez, így ezen molekulák dipólusmomentuma a klaszterhez képest irányt vált. Ez a második solvatációs réteg felülettől való távolságának lecsökkenése mellett a vízréteg redukciós aktivitásának növekedésével jár, ami a palládium esetén a felület hidridesedésében mutatkozik meg, míg más, hidridképzésre kevésbé alkalmas fémek (például az általam is vizsgált réz ^[69]) esetén a vízburok aktivitásának növekedése potenciálisan felhasználható az adszorbátum (esetünkben a szén-dioxid) redukciójára.

Általánosságban a molekulák és fémklaszterek között fellépő reakciók tekinthetők Lewis sav-bázis reakcióknak, mely során a víz magányos elektronpárját a klaszter felszíne Lewis-

savként akceptálja. Amennyiben azonban az akceptálás környezetében van jelen olyan másik, klasztert képző fématom, mely Lewis-bázisként képes elektront donálni, akkor egy OH-kötés felhasadásával könnyen létrejöhethet egy hidroxilfragmens és egy disszociált hidrogénatom. A klaszter megfelelő geometriája hozzájárulhat egy esetleges spontán hidrogénfejlődéshez.

Alumínium és vas-oxid szén-dioxiddal való reakciója során sikerült bebizonyítani azt, hogy van jelentősége a képződő termékek szempontjából annak, hogy van-e jelen adszorbeált víz az oxid felszínén. ^[70] Ennek hiányában, de vizes közegben folytatott reakció esetén az oxid felszíne hidroxileződik és ezek a hidroxilcsoportok reagálnak a szén-dioxiddal hidrogén-karbonátokat formázva. A vízréteg jelenlétében a szén-dioxid azzal fog először reakcióba lépni szénsavat formálva, mely ezt követően deprotonálódik, ennek eredményei a felszínen adszorbeálódott karbonátok lesznek. Így ez a néhány atom vastagságú felszíni réteg amfoter tulajdonsággal bír. ^[71]

Kvantumkémiai szimulációs módszerek alkalmazásával vizsgálták, hogy a Cu^{2+} ion hány vízmolekulával képzi a legstabilabb réz-víz ($[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_n]^{2+}$) komplexet. ^[72] Az eredmények azt mutatják, hogy a komplex stabilitása a vízmolekulák számával növekszik, amennyiben az összes vízmolekula száma nem haladja meg a nyolcat, melyek közül az első solvatációs héjban maximálisan hat darab képes elhelyezkedni. ^[73] A legstabilabb komplex, amit találtak, az első oldószerekhéjban 5, míg a másodikban 3 vízmolekulát tartalmazott. Az öt molekula tetragonális alakban helyezkedett el az ion körül, az első és a második réteg tagjai között erőteljes hidrogénkötések jelentették a stabilizáló erőt. ^[74] Az eredményeket később neutrondiffrakciós kísérlet segítségével sikerült igazolniuk. ^[75]

A víz-fém felületi kölcsönhatások leírására általában elegendő a sűrűségfunkcionál-elméleten alapuló számítások alkalmazása távolságszeparált hibrid funkcionálok használata esetén, azonban a Grotthuss-mechanizmus pontosabb leírásához például a hidrogénatom kis atomtömege miatt kvantumdelokalizációs hatások figyelembevételére is szükség lehet a számítások során. ^[76]

4.4. Katalizátortervezés kvantumkémiai módszerek segítségével

A különböző fémek redukciós aktivitása alaposan kutatott terület. A katalizátor aktivitását mint egy jól megválasztott kötéserősség (úgynevezett deszkriptor) függvényét általában vulkánhoz hasonlító diagramokkal szokták bemutatni, (10. ábra) ahol a vulkán csúcán, illetve annak közelében helyezkednek el a megvalósítani kívánt feladat szempontjából - ebből az aspektusból nézve - legmegfelelőbb katalizátorfémek. ^[77] Ennek magyarázata az, hogy ha egy katalizátor és szubsztrátja között kialakuló kötés gyenge, nem lesznek elegendő ideig megkötve

a komponensek a reakció lezajlásához. Azonban a túl erős kötés kialakulása sem előnyös, hiszen ez esetben akár a katalizátor szerkezete is megváltozhat, vagy a katalizátor mérgeződhet. ^[78] Ezt az elvet Paul Sabatier már 1920-ban leírta. ^[79] A róla elnevezett Sabatier-elv azóta meghatározóvá vált a katalizátorfejlesztés szempontjából. A modell népszerűsége egyszerűségéből fakad, ^[80] és számos probléma leírására kitűnően alkalmas ez a szemlélet, emiatt a gyakorlatban is előszeretettel alkalmazzák.



10. ábra: A vulkángörbe szerkezetének sematikus ábrázolása ^[81]

Amikor a rezet választottam témavezetőmmel közösen klaszteralapanyagnak, meghatározó szempont volt az, (amellett, hogy korábban rézzel kapcsolatos kutatás folyt már a kutatócsoportban, így a témám jól illeszkedett a Tanszéken folyó kutatások közé) hogy a legtöbb vulkángörbe-reprezentációban a vulkán tetejéhez közel helyezkedett el, tehát általánosan nagy aktivitás jellemzi, könnyen lép reakcióba különféle anyagokkal. ^[82] Azonban kvantitatív tartalomtól kevéssel szolgál egy ilyen ábra, így a katalizátortervezés során további szempontok figyelembevétele szükséges.

A katalizátorok tervezésében nagy előrelépést jelent, hogy a sűrűségfüggvény-elméleten (DFT) alapuló számítások elegendően pontos reakcióenergiákat szolgáltatnak. ^[83] A tervezési gyakorlatban két stratégia elterjedt. Vagy a szubsztrátokat hagyjuk változatlanul, miközben a reakció körülményeit változtatjuk, ^[84] vagy a mechanizmust tekintjük állandónak, beleértve a reakció körülményeit is, ilyenkor a szimulációval különböző szubsztrátok viselkedését, illetve egymáshoz viszonyított stabilitásukat és a vonatkozó energia-, illetve szabadentalpia-gátakat vizsgálhatjuk. ^[85]

Az elektrokatalitikus rendszerek modellezése komoly feladat, sok még a megválaszolatlan kérdés, ahogy erre egy, a közelmúltban megjelent publikáció is rámutat. ^[86] A feszültség hatására fellépő változások vákuumban lévő molekulákkal, elszigetelt modellrendszerekkel való vizsgálata meglehetősen durva közelítést jelent. Oldószer közegű rendszerben az

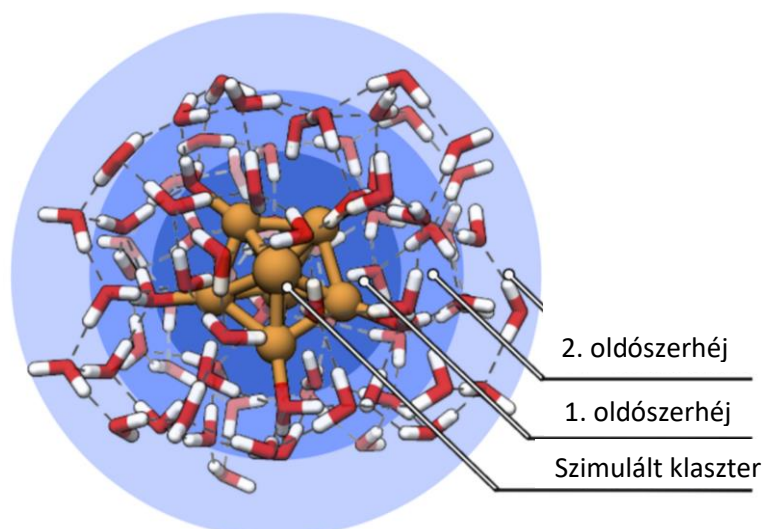
oldószerben elektromos áram hatására bekövetkező változásokat is hatékonyan kell szimulálnunk. Az említett tanulmány azt találta, hogy egy hat platinaatomból álló klaszteren történő szén-dioxid redukciót vizsgálva a rendszer pillanatnyi állapotát DFT-alapú módszerek hatékonyan írják le, ám az implicit oldószermodell az elektromos hatások és a kémiai reakciók leírása során már nem hatékony. Molekuladinamikával mindezek jól szimulálhatók, a szabadentalpiák pontos értéke viszont nem határozható meg, mert a felülethez közeli iondiffúziót a módszer nem veszi figyelembe. A problémára a legjobb megoldást a mesterséges intelligencia bevonása jelentheti. A legmodernebb számítógépes rendszerek temérdek korábbi kísérleti eredményt rendszereznek adatbázisukban, hogy az adott problémával kapcsolatban legrelevánsabbak alapján válasszák ki a módszert és tudják az eredményeket empirikusan korrigálni.^[87] Azonban az ionok és a töltött felület hosszú távú kölcsönhatásainak leírása még így is problémába ütközik.

4.4.1. Oldószer szimulációja

A fentebbiek alapján az a következtetést vonható le, hogy jelenlegi ismereteink és a rendelkezésre álló eszközeink, erőforrásaink mellett a víz tekinthető optimális oldószernek. Emiatt kiemelt jelentőségű azzal foglalkozni, hogy hogyan lehet az oldószer szimulálni, hogy reális eredményt kapjunk, mégse legyen túl nagy méretű a vizsgált rendszer, hiszen ha a nagyon nagy számú vízmolekulát szeretnénk expliciten szimulálni, az lehetetlenné tenné a szimulációt, még ha le is tudna az számítás, az eredmények értelmezése akkor is bonyolult lenne.

A kvantummechanikai számítások során a legelterjedtebb az úgynevezett implicit oldószermodellek alkalmazása.^[88] Ez azt jelenti, hogy úgy tekintjük, mintha a vizsgált atomjaink, illetve molekuláink a folytonos közegnek tekintett oldószerben lévő üregben helyezkednének el. Ez a nagy egyszerűsítés szimulációs szempontból igen kedvező, hiszen egyetlen dielektromos állandóval jellemezhető a teljes közeg és jelentősen kisebb a számítási igény annál, mintha expliciten vizsgálnánk az oldószermolekulákat, de az oldószer és a szimulált rendszer molekulái között lejátszódó esetleges reakciókat teljesen figyelmen kívül hagyja. Emellett nem képes például a kialakuló hidrogénkötések vagy a lejátszódó protonátlépés leírására sem, emiatt az elektrokémiai folyamatok megfelelő pontosságú leírása tisztán implicit oldószermodell alkalmazása esetén problémás.^[89]

Stenlid és munkatársai^[90] Cu₇-klasztert szimuláltak és vizsgálták a kapott eredményeket implicit, illetve részben explicit oldószermodell alkalmazása esetén. Az eredményeik alapján a legcélravezetőbb az első, illetve második oldószerreteg, avagy oldószerhéj expliciten történő szimulálása. (11. ábra)



11. ábra: Részben explicit oldószermodellel szimulált rendszer vizualizációja (a sárga atom inntől kizárólag rezet jelöl) ^[91]

Előbbire a pontosabb oldószer és reaktánsok közötti kölcsönhatások leírása miatt van szükség, utóbbira pedig éppen az oldószerburok és az oldószerhéj közöttiek leírására, hiszen a vizsgált rendszer annyira polarizálhatja például az első oldószerreteget, ami már nem tenné lehetővé az oldószer-oldószer kölcsönhatások kellő pontosságú leírását. Megjegyzendő, hogy a csapat a klaszter részleges felszíni oxidációját vizsgálta, mely során a kapcsolódó vízmolekulák is részt vettek a reakcióban, ezért volt kiemelten indokolt a második solvatációs héj, melynek szimulációja a kizárólag a felszínt érintő folyamatok esetén molekuladinamikai módszerekkel is történhet. Eredményeik alapján a Cu₇-klaszter felszínéhez kapcsolódó vízmolekulák különösen hajlamosak az *OH-fragmenssé történő disszociációra, miközben a rendszer hidrogéngázt fejleszt.

Cheng és munkatársai ^[92] rézfelületen történő szén-dioxid redukció során vizsgálták az explicit víz hatását molekuladinamikai módszerekkel. Ennek során egy négyszer négy rézatomból álló három rétegű rézfelület környezetében nem kevesebb, mint öt oldószerretegnyi vizet, azaz 48 vízmolekulát helyeztek el. Nagy, -0,9 V-os túlfeszültség mellett a felületen adszorbeált szén-dioxid redukciója elsődlegesen a *CO-fragmens irányába indult. A kutatók korábban ^[93] ilyen túlfeszültség mellett kompetitív reakcióként tartották számon a formiácion képződését, ez azonban a csapat eredményei alapján más úton keletkezik, a felületi *H-fragmensek közvetlenül reagálnak a szolvatált szén-dioxiddal.

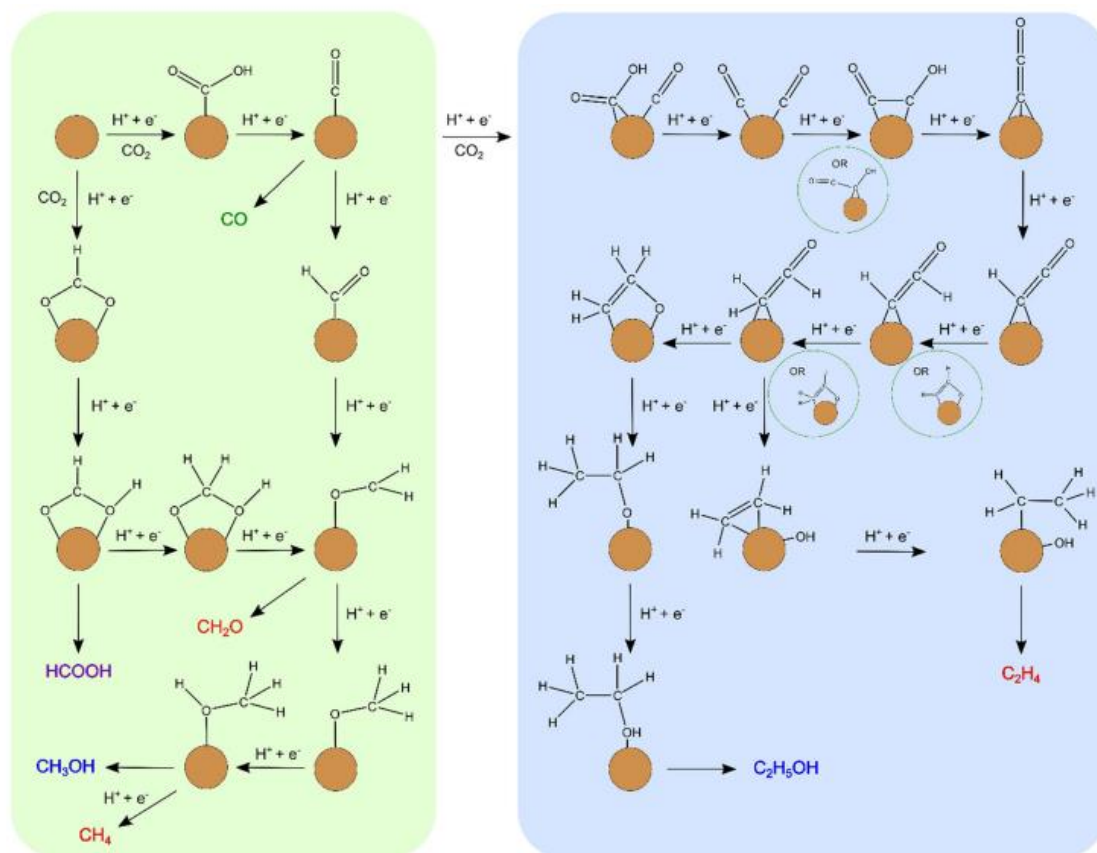
Kirchhoff és munkatársainak cikkje ^[94] az elektrokatalitikus reakciók szimulációja során a solvatációs energia számításának nehézségét emeli ki. A csoport oxigénredukciós reakciókat vizsgált bórral dópolt grafénfelületen. Néhány jellemzően keletkező fragmenst (*O, *OH és *OOH) használtak deskriptorként és ezen fragmensek képződése során kiszámították a reakció-szabadentalpia változásának mértékét az explicit víz nélkül szimulált rendszer és a

különböző számú, maximálisan négy explicit vízréteget tartalmazó rendszerek között, amit solvatációs stabilizációs energiának neveztek. Négy különböző funkcionálkészlettel végeztek számításokat, mind statikusan, mind pedig molekuladinamika alkalmazásával, azonban egy esetben sem tapasztalták azt, hogy a solvatációs stabilizációs energiák értékei egy adott számértékhez konvergálnak az explicit oldószerhéjak számának növekedésével, a kapott adatok minden esetben erőteljes szórást mutattak. A cikk szerint a háttérben a különböző korrekciók hatása, (diszperzió-, dipólus-, és kvadrupóluskorrekció, melyek a csoport számításai alapján gyakran igen nagy, a különböző méretű rendszerek esetén jelentősen eltérő járulékot szolgáltatottak a teljes energiából) a periodikus számításokhoz választott cellaméret, valamint az implicit és explicit oldószermodellek együttesen történő, úgynevezett hibrid alkalmazása is az okok közé sorolható. Utóbbi elsősorban annak köszönhetően, hogy az implicit oldószer és a felület között kialakuló kölcsönhatások jelentősen eltérnek az implicit és az explicit oldószer között kialakulóaktól. Fontos megjegyezni, hogy egy korábbi, nitrogénnel dópolt grafénfelületet vizsgáló cikkben a solvatációs stabilizációs energia konvergenciáját olvashatjuk, azaz a pontos rendszerméret és a kellően pontos eredményekhez szükséges explicit oldószerretek száma jelentősen eltérhet különböző típusú rendszerek és folyamatok vizsgálata esetén.

4.4.2. Hordozófelület szimulációja

A hordozó szimulációja is kulcsfontosságú ahhoz, hogy egy pontos modellt tudjunk kidolgozni, hiszen a klaszter az elektrolitban az elektródhoz rögzítetten, arra leválasztva helyezkedik el, a hordozófelülettel való kölcsönhatások pedig a katalizátor tulajdonságait, így a redukció lefutását is befolyásolhatják. A gyakorlatban általánosan alkalmazott grafitos szent a kvantumkémiái számítások során általában grafénfelülettel modellezik.^[95] Mivel a grafén és a rézatomok között kialakuló kölcsönhatás jellemzően gyenge, a felület heteroatommal történő dópolására lehet szükség, mely során a szénrács bizonyos elemeit egyéb fémme helyettesíthetjük. Bórral dópolt grafénfelületen történő szén-dioxid redukciós mechanizmusokkal foglalkozott cikkében Barhács Balázs és csapata.^[96] A bór hatására a felület és a réz közötti kölcsönhatás erőssége megnő, emellett a bór hatására a réz képes klaszterbe rendeződni is. Mivel a bór azon kevés dópolóatom egyike, mely a grafén elektrokatalitikus aktivitását nem növeli, emiatt feltehető, hogy az elektroredukciós folyamatért a rézklaszter katalitikus aktivitása, illetve felülettel való kölcsönhatása felel. A felületet magát egy grafén nanopehellyel szimulálták, melynek közepén egy szénatom hiányzott, a vakancia környezetében pedig bóratomok helyezkedtek el. Az eredmények azt mutatták, hogy a kisméretű, 3-8 rézatomos klaszterek esetén a redukciós mechanizmus méretfüggése nem

jelentős, a klaszterek mind egy-, mind két szénatomos termékek felé irányulóan jelentős katalitikus aktivitást mutattak. (12. ábra)



12. ábra: Általános séma a különböző CO₂-redukciós útvonalakra vonatkozóan kis atomszámú rézklaszterek esetén ^[97]

Korábban említettem, hogy munkámban én is grafén hordozófelületet alkalmazok, és annak érdekében, hogy a valóságos rendszert minél jobban megközelítse a modell, a grafén hordozófelületen mesterségesen kristályhibát helyeztem el. Forte és munkatársai korábbi publikációjukban ^[98] a hibamentes, illetve a különböző típusú kristályhibákkal rendelkező grafén hordozófelületek szimulációjának lehetőségeit vizsgálták DFT-alapú számításokban. Vizsgálták a vakanciával rendelkező szerkezet mellett a kemisorbeált hidrogénatomot és a szubsztitúciós protont tartalmazó szerkezeteket is. Számításaik alapján a 37 benzolgyűrűt tartalmazó koronén szerkezetű molekularészlet már elegendő a teljes hordozófelület megfelelő szimulációjához, különösen a molekula középső részén, ennél nagyobb szénatomszám esetén a rendszer HOMO-LUMO távolsága (melyet ebben a cikkben a grafénfelület fizikai-kémiai tulajdonságaira vonatkozó deskriptorként használtak) a semmilyen kristályhibát nem tartalmazó felület esetén még számottevően csökkent a benzolgyűrűk számának növelésével. Azonban a mesterséges hibával szimulált felületek esetén már csak minimális változást tapasztaltak, sőt a szubsztitúciós protont tartalmazó felület esetén a 37 aromás gyűrűt tartalmazó rendszer már a konvergenciakritériumon belülre esett.

García-Rodríguez és társai DFT-számításokkal meghatározta a kis méretű (4, 5, 6, 7 és 13 atomból álló) rézklaszterek kötési energiáit és a legstabilabb felületi megkötődésre vonatkozó geometriákat különböző hibatípusokkal mesterségesen ellátott grafénfelület esetén. ^[99] Az egyszerű vakancia, azaz ponthiba mellett különböző típusú vonalmenti hibák esetén is vizsgálták a legstabilabb kötési módokat periodikus határfelületeket alkalmazó számítások segítségével. A 13. ábrán látható a Cu₆-klaszter geometriája vakanciával rendelkező grafénfelületen. A cikkben a számítási pontosság meghatározására egyetlen rézatom grafénfelülethez történő adszorpciójának energiáját vették alapul. Különböző méretű felületeket és különböző kötésmódokat is megvizsgáltak a periodikus határfelületet alkalmazó módszerrel, valamint GGA-funkcionál segítségével (PBE) is. A legnagyobb energiaeltérések is valamivel 0,3 eV alatt mozogtak, azaz nem érték el a 40 kJ/mol-t. Ez alapján a számításokat kellően pontosnak tekintették.



13. ábra: A Cu₆-klaszterre jellemző adszorpció vakanciával rendelkező grafénfelületen ^[100]

Egy másik publikációban szén-dioxid vizes közegű fotoredukciója során kísérletileg vizsgálták a hordozófelület hatását. ^[101] Réz-, illetve vaskatalizátort vizsgáltak titán-dioxid hordozóra leválasztva. Eredményeik alapján a vastartalom növelése az etanolképződésnek kedvez a metanollal szemben, azonban a redukció csak optikai szálra mint hordozóra történő leválasztás esetén mutatott számottevő konverziót, ami a felhasznált optikai szál mennyiségének függvényében tovább nőtt.

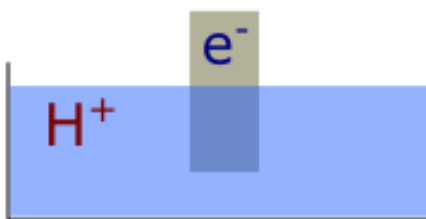
Kustov és munkatársai szén-monoxid metanizációja során MgAl₂O₄- és Al₂O₃-hordozók esetén vizsgáltak különböző összetételű vas-nikkel katalizátorokat. ^[102] A magnéziumtartalmú hordozó esetén a maximális katalitikus aktivitás sokkal magasabb nikkelt tartalmazó katalizátor esetén jelentkezett és mintegy 40%-kal nagyobb konverziót mutatott, mint az alumínium-oxid hordozó esetén. Ennek hátterében az állhat, hogy a nikkel képes szubsztituálni a hordozófelületben elhelyezkedő magnéziumot, NiAl₂O₄-spinelt kialakítva, ezzel megváltozik a katalizátor aktív centrumának szerkezete. ^[103]

Periodikus szimulációkkal rézfelületek esetén már vizsgálták az explicit víz szén-dioxid redukcióra gyakorolt hatását. A C₂-termékek felé vezető reakcióútvonalak kulcsfontosságú intermedierei esetén indiai kutatók hasonlították össze ^[104] a redukciós folyamatok szabadentalpiáit és az aktiválási energiákat vákuumban, illetve három rétegnyi explicit vízmolekula szimulációja mellett. Különböző mértékű volt az explicit víz hatása az

intermedierek stabilitására nézve, de szinte minden esetben stabilizáló volt ez a hatás, ráadásul a szén-szén kötés kialakulásának aktiválási energiája is jóval kisebbnek bizonyult a szolvátrétegek explicit szimulációja mellett. Egy másik, periodikus feltételek mellett rézfelületet szimuláló kutatásban ^[105] szintén hangsúlyozzák azt, hogy explicit vízmolekulák szimulációja nélkül félrevezető eredményeket kaphatunk, az implicit szolvatációs modellek sok esetben nem képesek megfelelően leírni a redukciós folyamatot, illetve a termodinamikai és kinetikai paramétereket.

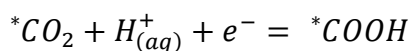
4.4.3. Számításos hidrogénelektrod-modell

Egy elektrokémiai félcellában (14. ábra) az elektród elektrolitba merül. Ha a teljes cellában lévő elektródok közé feszültséget kapcsolunk, az elektrokémiai folyamatokat indít el. Ennek során az adszorbeált fragmenseket az elektródban áramló elektronok redukálhatják.



14. ábra: Egy elektrokémiai félcella általános elrendezése

A felülethez kötött szén-dioxid redukciója során egy lehetséges folyamat a hidrogén belépésével egy *COOH-fragmens kialakulása.

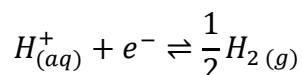


Erre a reakcióra felírhatjuk a kémiai potenciálok megváltozásának egyenletét.

$$\Delta\mu = \mu_{COOH} - \mu_{CO_2} - \mu_{H^+} - \mu_{e^-}$$

A reakció-szabadentalpia ebben az esetben elvileg számítható kvantumkémiai módszerekkel, azonban ehhez nehéz kiszámítani a fémbe az elektron, illetve az elektrolitban a proton kémiai potenciálját. Erre kínál egyszerű megoldást a számításos hidrogénelektrod-modell.

A számításos hidrogénelektrod-modell könnyű alkalmazhatósága miatt az egyik legelterjedtebb modell elektrokémiai rendszerek energiájának számítására. ^[106] A számítások során abból indulunk ki, hogy egy reverzibilis hidrogénelektrodon a hidrogéngáz egyensúlyt tart az elektrolitban lévő protonokkal és az elektródban található elektronokkal.



Egyensúlyban nulla feszültségnél az egyenlet két oldalán a kémiai potenciálok megegyeznek, U feszültség alkalmazása esetén pedig $e \cdot U$ -val térnek el, ahol e az elemi töltés.

$$\mu(H^+) + \mu(e^-) = 0,5\mu(H_2) - eU$$

Ezt más elektrokémiai rendszerekre adaptálva, a redukció során belépő elektron és proton szabadentalpiáját ugyanekkora anyagmennyiségű hidrogéngáz szabadentalpiájának felével közelíthetjük. Eltekinthetünk a pH befolyásoló szerepétől is, amennyiben a hidrogénelektrodon lejátszódó folyamatot reverzibilisnek tekintjük. A dolgozatomban feltüntetett szabadentalpia-értékeket minden esetben a reverzibilis hidrogénelektroddhoz viszonyítom.

Magát a modellt a legkülönbébb számításokra használják, például sztenderd hidrogénelektrodd adott oldatban mérhető potenciáljának előrejelzésére. ^[107] Ezen számításokhoz csupán arra az információra volt szükség, hogy egy ismert összetételű oldatban a mérőműszer milyen pH-t jelez és máris a kívánt eredményhez jutottak.

Vastartalmú katalizátoron zajló explicit vízben szimulált nitrogénredukciós folyamat esetén a modell szisztematikus alkalmazása is kellően pontos, a kísérleti eredményekkel összeegyeztethető adatokat adott. A számítások alapján a nitrogén adszorpciója -0,68 V alatt valósul meg. Az eredmények alátámasztják, hogy az alkalmazott elektromos potenciál függvényében a katalizátor aktivitása, illetve a reakciófolyamatok változhatnak. ^[108]

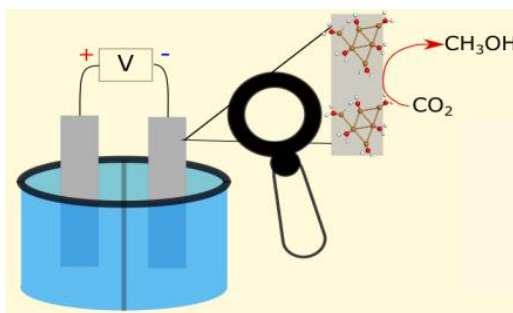
Bár a modellt gyakran alkalmazzák, fontos tekintettel lenni a korlátaira is. ^[109] Hiszen amíg például kationok hiányában egy adott köztitermék felületi adszorpciójának energetikai leírására jól működhet a modell, ha a folyamat során az elektrolitból ionok, például kationok is adszorbeálódhatnak, akkor a modell már csak akkor ad megbízható eredményt, ha ezeket is figyelembe veszik. A modell a reakció-szabadentalpiák változásában mutatkozó trendek meghatározására alkalmas, azonban pontos eredményeket már a stabil geometriák energiájának számításakor sem mindig szolgáltat, átmeneti szerkezetek számításakor pedig akár a valóstól jelentősen eltérő eredményeket is kaphatunk. A Sundararaman és csapata által kidolgozott úgynevezett nagykanonikus modell ^[110] megengedi az elektronok számának és az oldatban az elektrodd mellett az ionok koncentrációjának változását a folyamat modellezése során, ami jelentősen pontosabbá teszi elektrokatalitikus folyamatok számításakor történő alkalmazását, azonban ez a modell is szolvatációt feltételez. Alkalmazásához mindenképpen periodikus rendszerre van szükség, a nagy számítási igény miatt pedig csak kis rendszerek szimulálhatóak ezzel a módszerrel.

5. Munkám célja

Kutatómunkám célja egy szimulációs modell építése fémklaszter-katalizált szén-dioxid elektroredukciós folyamatok szimulációjára sűrűségfunkcionál-elméleten alapuló kvantumkémiai számítások segítségével. Korábbi munkámban már elkezdtem szisztematikusan felépíteni egy olyan modellt, mellyel hatékonyan és pontosan képesek lehetünk szimulálni az elektroredukciós folyamatok általános környezetét szolgáló vizes közeget, illetve az elektródot magát, amire a klasztert leválasztják. Vizsgáltam néhány explicit vízmolekula és a rézklaszterek jellemző kölcsönhatásait, illetve az explicit oldószer hatását a redukciós folyamatok termodinamikai és kinetikai paramétereire vonatkozóan. Felmértem a modell hiányosságait is, ezek a vízmolekulák közötti hiányzó kölcsönhatás mellett a felületi és dinamikus hatások megfelelő leírásában jelentkeztek.

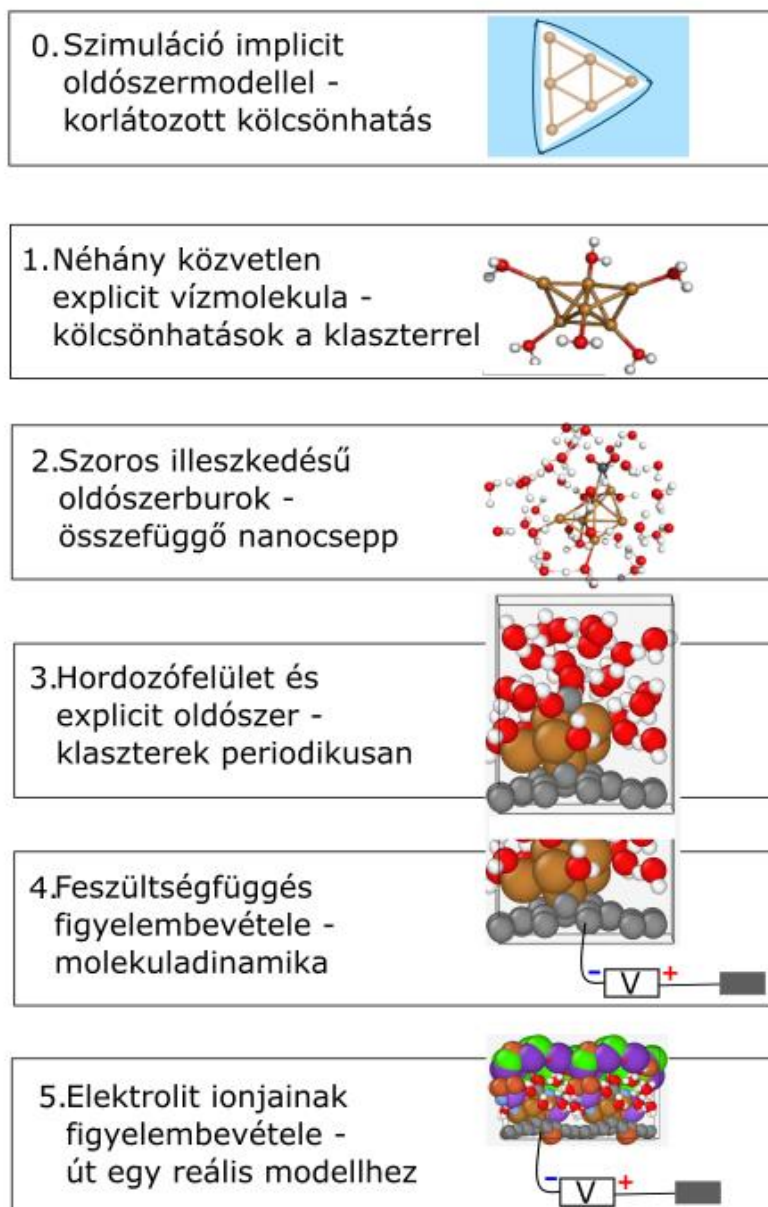
Munkám következő szakaszában, melyet ebben a dolgozatban mutatok be, milyen hatással van az explicit vizek számának további növelése a reakciómechanizmusra. Ehhez egy olyan „nanocseppet” készítettem, amelyben a vízmolekulák komplex kölcsönhatásokat képesek kialakítani mind a klaszterrel, mind az adszorbátummal, mind pedig a szolvátréteg további molekuláival. A korábbi számításaim tanulságait felhasználva szisztematikusan feltérképeztem a reakcióútvonalakat explicit oldószerhéjban és a kapott eredményeket összevettem a „csupasz”, kizárólag implicit oldószerben szimulált klaszter esetén kapott eredményekkel. A kölcsönhatások elemzése révén további tanulságokat vontam le a folyamatok jellegéről, illetve jellemzőiről.

Egy hatékony modell felépítéséhez meg kell vizsgálni az egyes körülmények és részfolyamatok hatását, és a fontosak közül minél többet érdemes figyelembe venni. A gyakorlati körülményekhez közelítve a modellt, munkám folytatásaként megvizsgáltam, hogy az elektródfelület (melyre a klasztereket leválasztják) hogyan befolyásolja a reakciómechanizmust. A gyakorlatban leggyakrabban elektródként használt grafitos szén szimulációjára vakanciával ellátott grafén hordozófelületet használtam, ezen a rendszeren szintén vizsgáltam a redukcióútvonalak lefutását, illetve a jellemző mechanizmusokat. A statikus szimulációkat követően a legérdekesebb szerkezeteken molekuladinamikai számításokat is futtattam. A molekuladinamikai szimulációk során megvizsgáltam a feszültség modellezésének lehetőségeit, amit elektronok, illetve káliumatomok hozzáadásával is megtettem. Utóbbi által szembetűnővé vált az is, hogy az elektrolitban jelen lévő ionok szerepe szintén jelentősen meghatározza az elektroredukciós folyamatokat.



15. ábra: Az elektrodukciónak megvalósításának egyszerűsített sémája

Ezen az oldalon megjelenítettem egy sémát, melyen bemutatom az elektrodukciónak modell felépítésének állomásait. Ezek közül az első három pont az, amit már sikerült figyelembe venni, illetve a negyedikre és ötödikre vonatkozóan is találhatóak kezdeti számítások a dolgozatban.



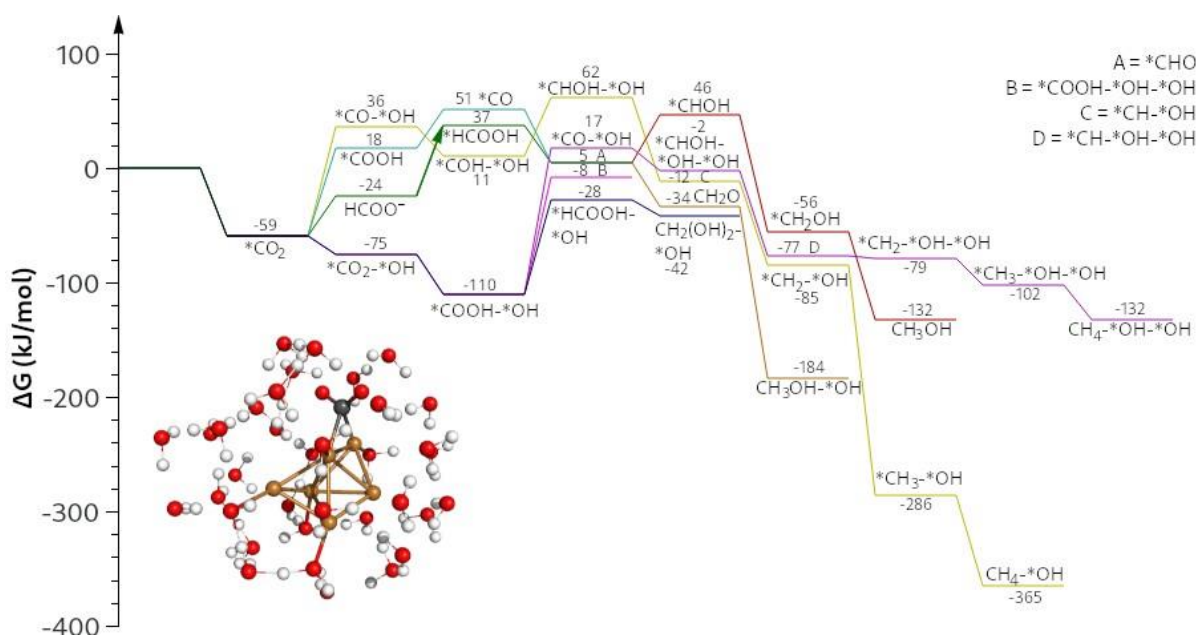
16. ábra: A modellépítés fontosabb állomásai

6. Eredmények

A dolgozatban az eredmények bemutatását a 16. ábrán szereplő modellek közül a nanocsepp eredményeivel kezdem. Az ezt megelőző számításaim eredményei a Függelékben olvashatók, ahol emellett megtalálható egy részletes leírás arról, hogy milyen módszereket használtam fel és hogyan zajlott a modellépítés és a módszertesztelés a munkám ebben a dolgozatban bemutatott fázisában. Ez minden egyes modellépítési állomás esetén külön fejezetre bontva olvasható.

6.1. Nanocsepp modell

Ebben az úgynevezett nanocsepp modellben a rézklasztert 35 vízmolekulával vettem körbe és így szimuláltam a hidrogénezés során kapott reakcióútvonalakat. A teljes reakcióútvonal a vonatkozó szabadentalpia-értékekkel a 17. ábrán látható. Az ábra egyes részeit, a vonatkozó geometriákat, illetve az explicit vízmolekuláktól mentes, „csupasz” klaszter útvonalaival való összehasonlítást a fejezet további ábrái tartalmazzák.



17. ábra: Az explicit vízburokkal rendelkező klaszteren lejátszódó reakcióútvonalak külső feszültség alkalmazása nélkül (a színek az útvonalak közötti könnyebb eligazodást segítik, a nyíl a formiát visszakötődésétől kezdődő reakcióútvonalat jelöli) Módszer: geometria és frekvenciaszámítás: PBE-D3/TZP; energia: Módszer: ω B97X-D/def2-TZVP

Az ábrán megjelenítettem a szén-dioxid adszorbeált klaszter geometriáját is. Első ránézésre szembetűnő lehet a szén-dioxid adszorpciójához tartozó jelentős szabadentalpia-csökkenés. Ki kell emelni, hogy a gyakorlatban a szén-dioxid adszorpciója mellett annak solvatációja is meghatározza a reakció-szabadentalpiát, amit a gázfázisú szimuláció miatt csak korlátozottan tudtam figyelembe venni. Ebből a modellből (csak a szabad szén-dioxidot solvatálva 35 explicit vízmolekulával) a CO_2 solvatációs szabadentalpiájának értéke -8 kJ/mol, míg a szakirodalmi érték 1 kJ/mol. ^[111] A számítási eredmények alapján a szén-dioxid

klaszteren történő adszorpciója tehát igen kedvezményezett folyamat a nanocsepp esetén, hiszen az implicit oldószerből származó reakciószabadentalpia-járulék az adszorpció során -21 kJ/mol.

A szám adatok értelmezésekor fontos megemlíteni további két olyan jelenséget, melyet elhanyagoltam munkám során. Az egyik ilyen a diffúzióból fakadó gát. Mivel az elektroredukciót a gyakorlatban általában kis feszültség, tipikusan 1 V, legfeljebb -1 ... -3 V alkalmazása mellett hajtják végre, ^[112] ez várhatóan kevésbé jelentős. Ezen felül elhanyagoltam továbbá a proton-elektron transzfer gátat, ^[113] azaz nem vettem figyelembe azt, hogy a proton és az elektron térben két különböző helyről érkezik, hiszen míg az elektronok az elektród felől áramlanak az adszorbátum felé, addig a protonokat a vízmolekulák szolgáltatják a redukcióhoz. Kísérletek bizonyítják azonban azt, hogy ennek a gátnak a nagysága jó közelítéssel függetlennek tekinthető a katalizátortól, illetve a konkrét redukciólépéstől is. ^[114] Befolyásoló hatása esetemben abban nyilvánul meg, hogy bár az ábrán szerepel olyan útvonal, mely végig a negatív szabadentalpia-tartományon mozog, tehát a számítási eredmények alapján lehetőség nyílna a redukció spontán lejátsszódására, a gyakorlatban a redukció megindulásához valamekkora negatív elektromos potenciálra (túlfeszültségre) feltétlenül szükségünk van ahhoz, hogy ezt a gátat leküzdjük.

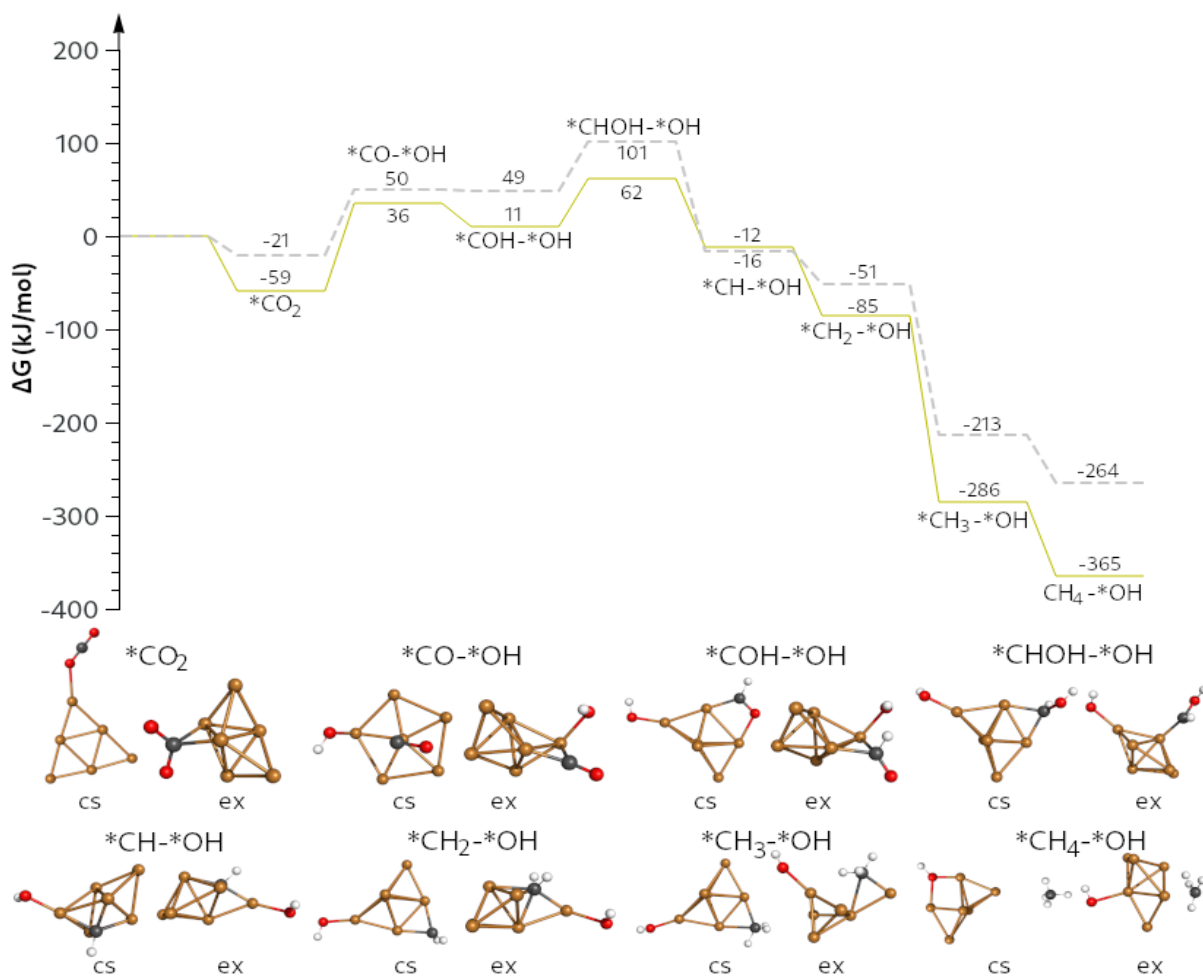
Az útvonalakhoz visszatérve megállapítható, hogy termodinamikai szempontból messze legkedvezőbb a metán képződése felé vezető (sárga) útvonal, azonban látjuk, hogy a köztitermékek szabadentalpiája igen nagy, emiatt csekély valószínűséggel játszódik le ez a redukció ezzel a mechanizmussal. A metanollal végződő útvonalak már jóval stabilabbak, zérus feszültség esetén azonban a legkedvezőbbek a klaszter oxidációjával járó mechanizmusok. Fontos kiemelni, hogy ez a zérus feszültségre vonatkozó állapot, korábbi munkám során megmutattam, hogy a negatív feszültség csökkenti az oxidált klaszter stabilitását, már kis feszültség esetén redukálódik a klaszter, ennek vizsgálatára azonban a számításos hidrogénelektrod-modell nem ad módot, hiszen az alapján mindkét reakcióútvonal első köztitermékének stabilitása azonos mértékben nő a feszültség rákapcsolásával.

Amennyiben az oxidált klaszterre vonatkozó reakcióútvonalakat nézzük, az energetikai szempontból legkedvezőbb útvonalon egy érdekes termék, a metándiol képződése figyelhető meg. Ez tulajdonképpen a formaldehid hidratált formájának tekinthető, vizes oldatban a $CH_2O + H_2O \rightleftharpoons CH_2(OH)_2$ reakció egyensúlyi állandója $2 \cdot 10^3$ azaz vizes oldatban jelentős mennyiségben van jelen. ^[115] A metándiol mint vegyület is előállítható, amiről elsőként egy 2021-es cikkben számoltak be. ^[116]

6.1.1. Metánképződéssel végződő reakcióútvonal

A 18. ábrán a sárgával jelölt reakcióútvonalat külön is ábrázoltam, illetve szaggatott vonallal feltüntettem az implicit oldószerben szimulált reakcióútvonalat, amennyiben a klaszter ugyanezen adszorbátumokat köti meg.

A konkrét geometriák, összehasonlítva a csupasz („cs”) és az explicit vízburokkal körbevett („ex”) klaszterek esetét, a diagram alján láthatóak. Az explicit vízburokkal rendelkező klaszterek esetén a vízmolekulákat nem, csupán a klaszteren adszorbeált fragmenseket jelenítettem meg.

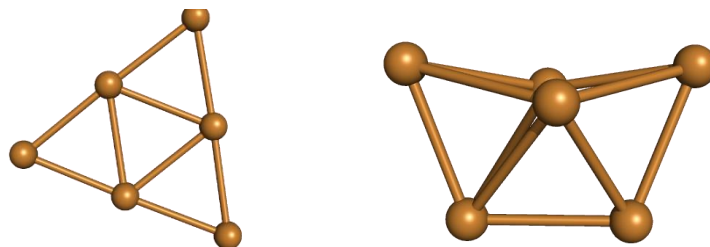


18. ábra: A metánképződéssel járó reakcióútvonal explicit vízben (ex) összehasonlítva a csupasz (cs) klaszter hasonló mechanizmussal lejátszódó reakcióútvonalával, (az implicit oldószerre vonatkozó útvonal szaggatott vonallal jelölve) valamint az egyes intermedierek szerkezete (piros:oxigén, fehér:hidrogén, sárga:réz, szürke:szén) Módszer: geometria és frekvenciaszámítás: PBE-D3/TZP; energia: ω B97X-D/def2-TZVP

Ez az a reakcióútvonal, melyet a legkevésbé befolyásolta az explicit vízburok megjelenése, a redukció energetikai lefutása tendenciálisan megegyezik a csupasz klaszteren számított hasonló reakcióútvonallal, bár a köztitermékekhez jellemzően valamivel negatívabb reakció-szabadentalpia értékek tartoznak. Hangsúlyozom, hogy az implicit vízben végzett összehasonlítás során nem az implicit vízben számított legkedvezőbb redukciós mechanizmusok alapján kapott reakcióútvonalakat tüntettem fel, hanem az explicit vízben szimulált köztitermékek legstabilabb szerkezetét kerestem implicit oldószerben, ezek fiktív

(hiszen implicit oldószerben nem feltétlenül ilyen módon játszódik le a reakció) reakciószabadentalpiái szerepelnek a képen. A klaszterek alakját figyelve elmondható, hogy a közttermékek legstabilabb szerkezete már explicit vízmolekulák nélkül sem a csupasz klaszter legstabilabb, háromszög alakú szerkezetének felel meg.

Explicit oldószerben azonban a kiindulási klaszter sem a háromszög alakú, planáris szerkezetet veszi fel, illetve a szén-dioxidot adszorbeált klaszter is háromdimenziós geometriájú. Megfigyelhető, hogy a csupasz klaszteren adszorbeált szén-dioxidhoz képest a két oxigénatom jóval kisebb szöget zár be. ($179,8^\circ$ -ról $121,9^\circ$ -ra csökkent a kötésszög, a kötéstávolság pedig $2,4 \text{ \AA}$ -ról $2,1 \text{ \AA}$ -re) A szén-dioxid hajlítottsága nagyobb katalitikus aktivitásra utal explicit víz jelenlétében. ^[117] A 19. ábrán látható a Cu_6 -klaszter szerkezete explicit víz nélkül, illetve explicit víz jelenlétében.



19. ábra: A Cu_6 -klaszter geometriája explicit víz jelenlétében, (jobbra) illetve anélkül (balra)

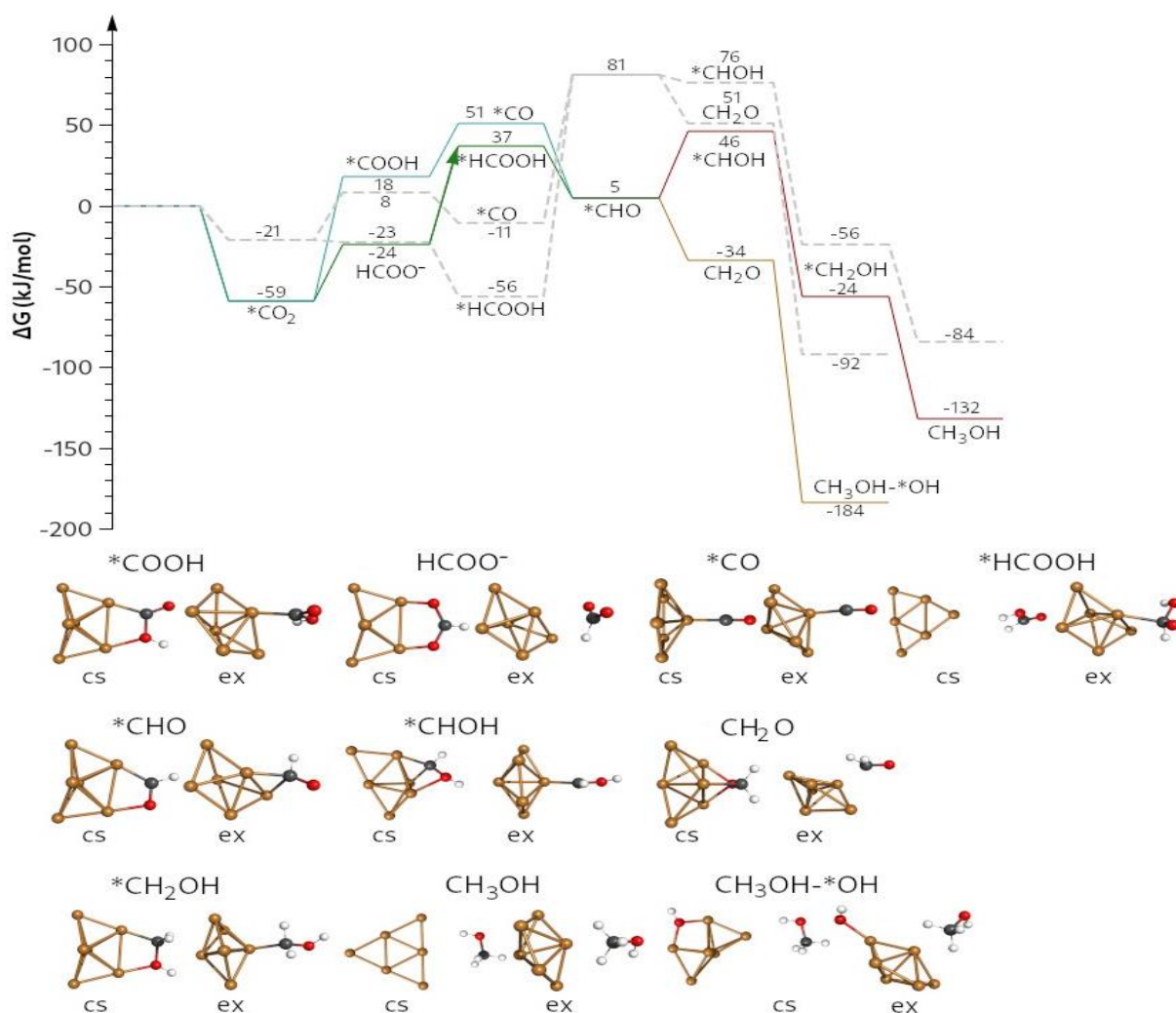
Korábbi kutatómunkám során megállapítottam, ^[118] hogy a klaszterek bizonyos, nagyobb koordinációval rendelkező atomjain, melyek vélhetően intenzívebben vesznek részt a fémek kötés kialakításában, az explicit vízmolekulák kötődése nem preferált. A háromszög alakú klaszter esetén ilyen atomból három, míg a 19. ábra jobb oldalán látható, explicit vízmolekulák esetén megjelenő klaszter esetén mindössze kettő található.

6.1.2. Metanolképződéssel végződő reakcióútvonalak

A formiát-, illetve karboxilképződéssel induló reakcióútvonalak a csupasz klaszterrel való összehasonlítással és a geometriákkal együtt a 20. ábrán láthatók.

Ezek a reakcióútvonalak már jobban eltérnek az implicit vizes közegben számítottól. Elmondható, hogy míg explicit víz nélkül mindkét mechanizmus esetén a $^*\text{CHO}$ -fragmens kialakulása jelentette a sebességmeghatározó lépést, (Rate Determining Step, RDS) addig az explicit vízmolekulák megjelenését követően ennek az intermediernak a kialakulása már a szabadentalpia csökkenésével jár, hiszen újabb hidrogénkötések kialakítására nyílik mód. Azt is fontos kiemelni, hogy a mechanizmus is némileg eltér a gázfázisban, illetve implicit vízben tapasztaltaktól, ^[119] hiszen míg implicit vízben $^*\text{HCOOH}$ - $^*\text{H}_2\text{COOH}$ - $^*\text{CH}_2\text{O}$ - $^*\text{CH}_3\text{O}$ - CH_3OH a mechanizmus (felületre leválasztott klaszter esetén) a zölddel, majd sárgával jelölt

reakcióútvonalon, explicit vízben a vízkilépés egyből megtörténik, a lépések *HCOOH - *CHO - $\text{*CH}_2\text{O}$ - CH_3OH ; *OH .

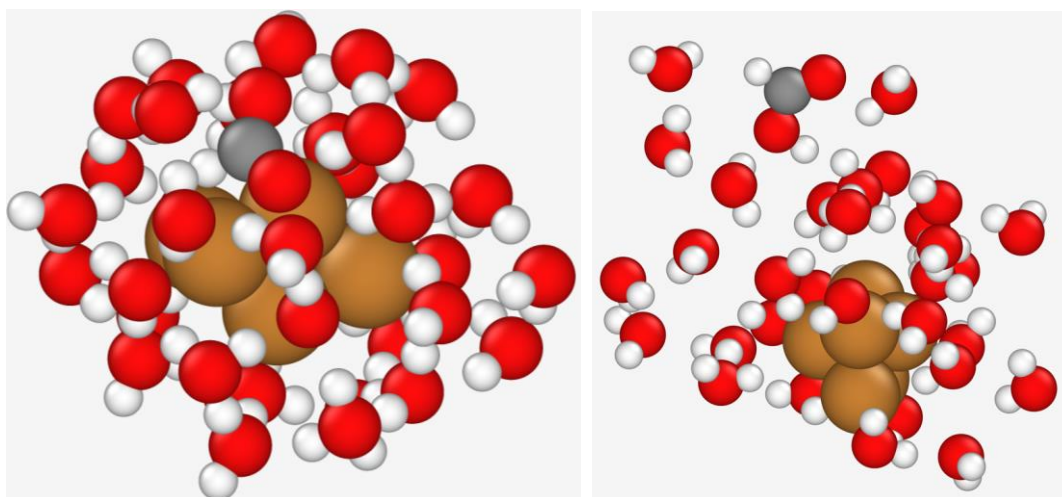


20. ábra: A metanolképződéssel járó reakcióútvonalak (ex) összehasonlítva a csupasz (cs) klaszter hasonló mechanizmussal lejátszódó reakcióútvonalaival, (az implicit oldószerre vonatkozó útvonal szaggatott vonallal jelölve) valamint az egyes intermedierek szerkezete (piros:oxigén, fehér:hidrogén, sárga:réz, szürke:szén)

Módszer: geometria és frekvenciaszámítás:PBE-D3/TZP; energia: ω B97X-D/def2-TZVP

Eggyel kevesebb redukciólépésre van tehát szükség, (amennyiben teljesen képes lejátszódni a folyamat) az egyik hidrogénatomot egy szomszédos explicit vízmolekulától képes felvenni a fragmens, miközben egy hidroxilcsoport adszorbeálódik a klaszteren.

Az is megfigyelhető, hogy a két eltérő mechanizmussal történő metanolképződés mellett két további helyen is azt láttam, hogy az adszorbátum levált a klaszterről, ezek a HCOO^- és CH_2O -fragmensek. A HCOO^- anion esetére elvégzett molekuladinamikai számítás alapján nemcsak, hogy formiátként válik le az adszorbátum, de a vízburkon belül megtörténik a hangyasavvá történő protonálódása is, majd ezt követően a termék elhagyja a klaszter szolvátburkát, amit újabb vízmolekulák állítanak helyre. Ez a 21. ábrán is megfigyelhető.



21. ábra: A formiátot adszorbeált klaszter szerkezete a molekuladinamikai szimuláció elején, (bal oldalon) illetve végén, (jobb oldalon) (piros:oxigén, fehér:hidrogén, sárga:réz, szürke:szén) Módszer: PBE-D3/DZP

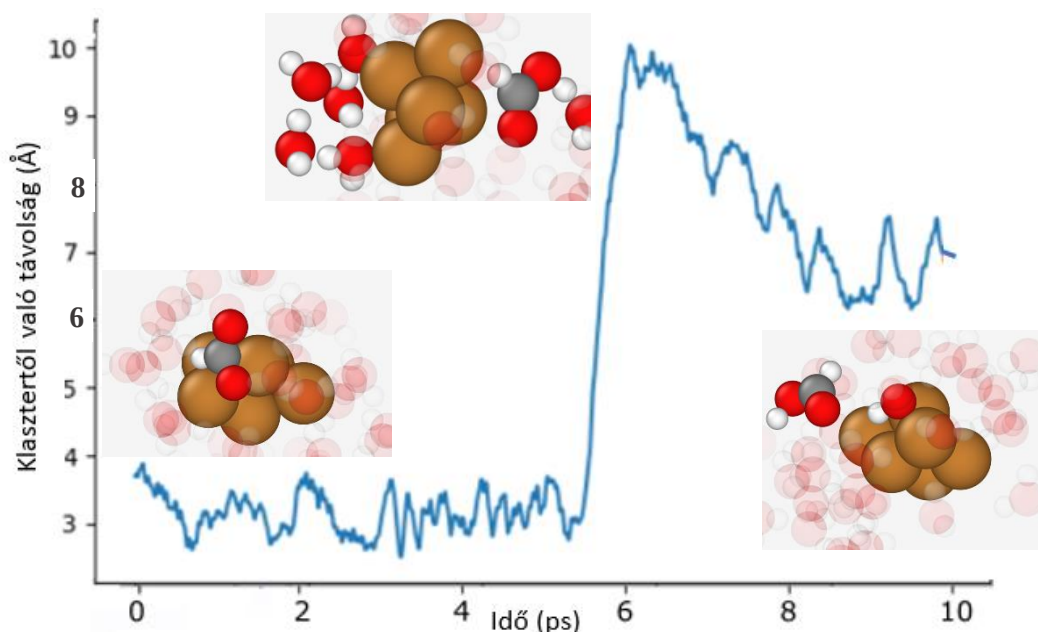
Összehasonlító analízist is végeztem a klaszterhez kötött *COOH- , illetve az arról disszociált HCOO^- -fragmenssel rendelkező klaszterek kölcsönhatási szabadentalpiáinak vizsgálatára. Amennyiben külön fragmensként kezeljük az adszorbátumot és explicit vizek mellett vizsgáljuk a teljes kölcsönhatási energiát, a formiát esetén valamivel nagyobb értéket kapunk, mint a karboxil esetén. Azonban, ha a másik fragmensnek csupán a klasztert alkotó hat rézatomot választjuk, a tendencia megfordul, azt látjuk, hogy míg a karboxilfragmens teljes kölcsönhatási energiájának 70%-át a klaszterrel való kölcsönhatás teszi ki, addig a formiátfragmens esetén ez az érték a 40%-ot sem éri el, azaz a formiát erősebben kötődik a szolvátburokhoz az explicit vizes közegben, mint magához a klaszterhez. (1. táblázat) Mivel az oldószerreteget alkotó molekulák dinamikus egyensúlyra vezető folyamatban folyamatosan cserélődnek, a formiát könnyen képes lehet elhagyni a szolvátburkot.

1. táblázat: Az első redukciós lépés két lehetséges termékének analízise explicit vízburok esetén Módszer: $\omega\text{B97X-D/def2-TZVP}$

	Kölcsönhatási energia		
	teljes	klaszterrel	
	(kJ/mol)	(kJ/mol)	(%)
HCOO^-	-421	-153	36,3
*COOH	-348	-245	70,4

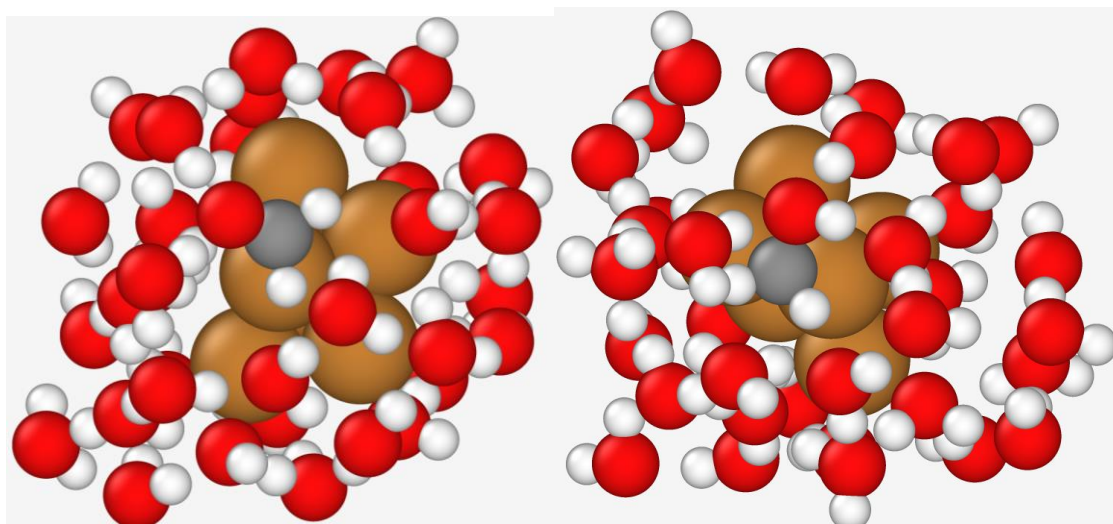
A modell szerint tehát a redukció képes lehet megállni formiátnál, ebben az esetben pedig hangyasav lesz a redukció végterméke. Az eredményt érdekesnek találtam, ezért az optimalizáció eredményeképpen kapott szerkezeten 10 ps-os molekuladinamikai szimulációt végeztem. Ennek során a fragmens klasztertől való távolsága kezdetben nagyjából 3-4 Å volt, és egészen közel 6 ps-ig nagyjából ezen érték környékén fluktuált. Ezt követően a távolság rövid idő alatt drasztikusan megnőtt, miközben a szolvátburok a klaszter körül regenerálódott, a fragmens klasztertől való távolsága pedig mintegy 7 Å környékén stabilizálódott a 10 ps

hosszúságú szimuláció végére. A 22. ábrán a klasztertől való távolság változása nyomon követhető.



22. ábra: A formiát klasztertől való távolságának változása (a fenti ábrán látható a pillanat, amikor felvette a hidrogént a fragmens; a klaszter másik oldalán alakult ki a felületi *OH a vízmolekulák pentagonális hálózatából; a folyamat szempontjából indifferens vízmolekulákat átlátszóvá tettem) Módszer: PBE-D3/DZP

Amennyiben a hidrogénezést statikus körülmények között tovább folytattam, a fragmens hangyasavként visszakötődött a klaszterre. A 20. ábrán ezt a lépést nyíl jelöli, hiszen gyakorlatilag egy új redukciós útvonal kezdetéről beszélhetünk. A *HCOOH esetén látottak szépen egyeznek korábbi publikációkban olvasható tapasztalatokkal, ^[120] hiszen míg felületre leválasztott klaszter esetén (implicit oldószerben) a *HCOOH adszorbeálódik a klaszteren, kizárólag implicit oldószermodell alkalmazása esetén, a felület modellezése nélkül, a fragmens hangyasav formájában leválik a Cu₆-klaszterről. Az adszorbátum hidrogénezését folytatva a redukció továbbhaladt CH₂O-fragmens kialakulásáig (formaldehidig), ami szintén deszorbeálódott. Az optimalizálás eredményeképpen kapott szerkezeten végzett 10 ps-os molekuladinamikai szimuláció alapján azonban a formaldehid nem tekinthető a redukciós folyamat lehetséges termékének, ugyanis a szimulációs időtartam végére *CH₂OH formájában ismét adszorbeálódik a klaszteren, így a redukciós folyamat jó eséllyel a 27. ábra alján narancssárga színnel látható útvonalon, metanolképződéssel fejeződik be. A molekuladinamikai szimuláció kezdeti és végállapota a 23. ábrán látható.



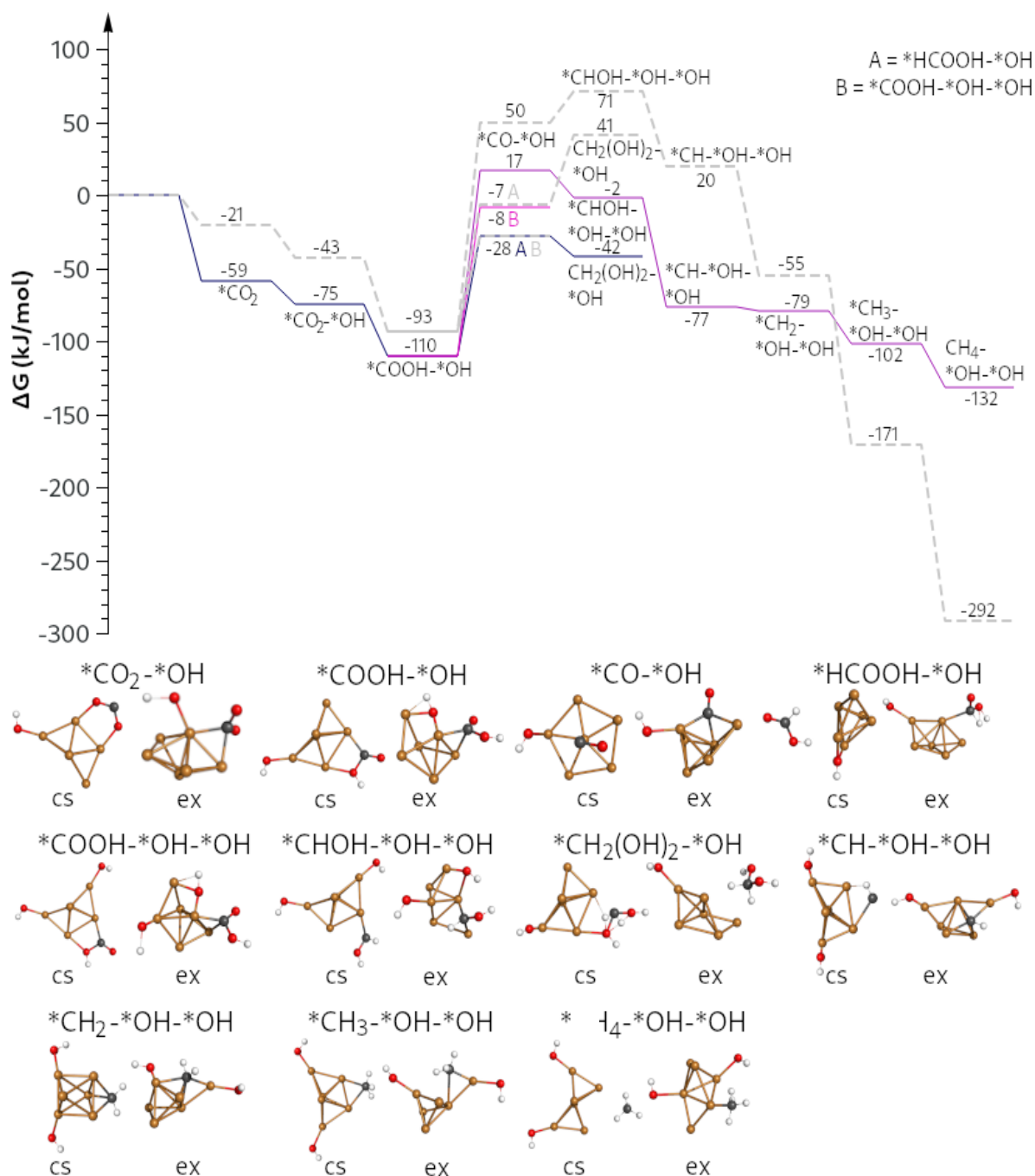
23. ábra: A leváló CH_2O a molekuladinamikai szimuláció végére $^*\text{CH}_2\text{OH}$ -ként adszorbeálódott (piros:oxigén, fehér:hidrogén, sárga:réz, szürke:szén) Módszer: PBE-D3/DZP

6.1.3. A klaszter oxidációjával induló reakcióútvonalak

A 24. ábrán láthatóak azok a reakcióútvonalak, melyek a klaszter vizes közegben történő oxidációjával kezdődtek. Az explicit vizekkel körbevett klasztert úgy oxidáltam, hogy a hidrogénatomot a vízrétegen kívülre helyeztem, ekkor egy hidrogénmolekula leválása mellett egy adszorbeált $^*\text{OH}$ -csoport jelent meg a klaszteren. A második oxidációs lépés esetén azonban hiába helyeztem a hidrogént a vízburkon kívülre, a klaszter oxidációja nem valósult meg, hanem Grotthuss-mechanizmussal a proton a szén-dioxidhoz vándorolt és redukálta azt. Az ezt követő lépésben az oxidáció képes volt folytatódni, de a reakcióútvonalak minél szélesebb körű feltérképezése érdekében azokat a lehetőségeket is vizsgáltam, ahol az adszorbatum redukciója valósult meg.

Explicit vizek nélkül, implicit oldószerben az oxidáció közvetlenül nem játszódhat le. Így összehasonlítás alapjául szolgáló, implicit vízbe helyezett csupasz klaszterek felületéhez $^*\text{OH}$ -csoportokat rögzítettem.

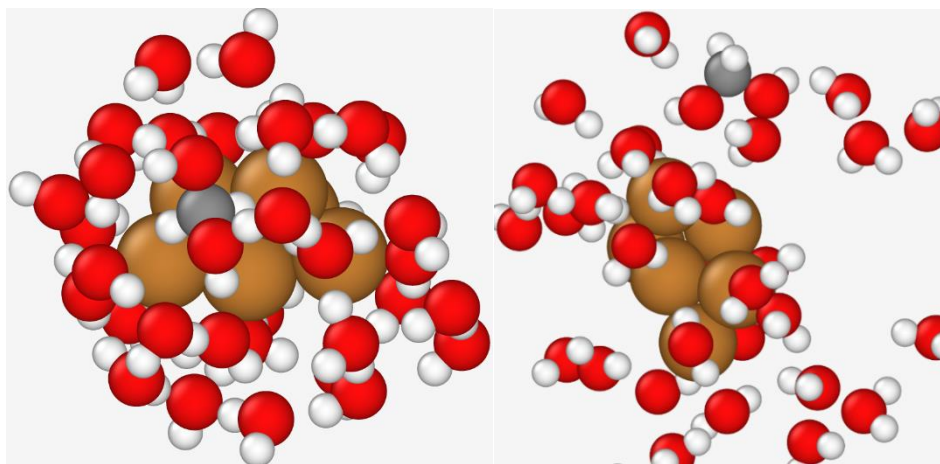
A folyamatokat vizsgálva láthatjuk, hogy amennyiben a klaszter csak a szén-dioxidot adszorbeálja, a klaszter oxidációja termodinamikailag kedvezményezett folyamat, a további oxidáció, illetve a redukció megkezdődését követően az oxidáció folytatása azonban már nem az. A legkedvezőbb útvonalon metándiol képződése figyelhető meg.



24. ábra: A klaszter oxidációjával induló reakcióútvonalak (ex) összehasonlítása a csupasz (cs) klaszter hasonló mechanizmussal lejátszódó reakcióútvonalaival, (az implicit oldószerre vonatkozó útvonal szaggatott vonallal jelölve) valamint az egyes intermedierek szerkezetével (piros:oxigén, fehér:hidrogén, sárga:réz, szürke:szén) Módszer: geometria és frekvenciaszámítás: PBE-D3/TZP; energiac. ω B97X-D/def2-TZVP

A nanocsepp modellben és implicit vízben számított útvonalak a *HCOOH-*OH-fragmensig hasonló lefutású energetikai profillal jellemezhetőek, azonban a metándiol fragmens kialakulása és deszorpciója implicit oldószerben jelentős energiagáttal rendelkezik. Molekuladinamikai szimulációk rávilágítottak arra, hogy a metándiol esetén valóban felszakad a szén- és rézatom közötti kötés, a két külön szolvárburok kialakulása azonban kevésbé figyelhető meg, mint korábban a formiát esetén. A metándiol dehidratációja a gázfázisú környezetbe érve – talán azért, mert végig közvetlen érintkezésben marad a felszínhez közeli vízmolekulákkal –

nem történt meg a 10 ps-os szimuláció időtartama alatt. A molekuladinamikai szimuláció kezdeti és végállapota a 25. ábrán látható.



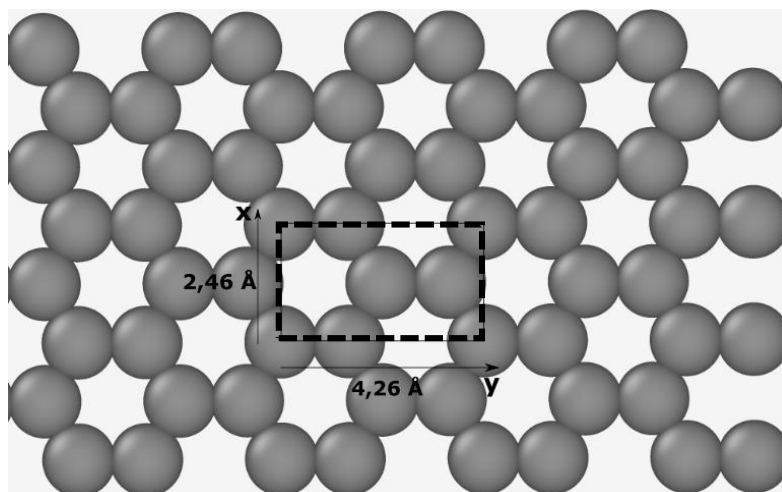
25. ábra: A metándiol a molekuladinamikai szimuláció végére (jobb oldali kép) eltávolodik a klasztertől (piros:oxigén, fehér:hidrogén, sárga:réz, szürke:szén) Módszer: PBE-D3/DZP

A klaszterek szerkezetét figyelve látható, hogy az explicit vizes környezetben sokkal változatosabb geometriákat képes felvenni a klaszter, a vízzel való kölcsönhatás miatt a rézatomok gyakran szabálytalan geometriába rendeződnek, megfigyelhető az is, hogy időnként az egyik rézatom távolsága megnő a többihez képest, ami elsősorban a $\text{*CH}_2\text{-*OH-*OH}$ és a $\text{*CH}_3\text{-*OH-*OH}$ szerkezetek esetén jelentős.

A nanocseppben történő szimuláció során számos érdekes jelenség nem a valóságnak megfelelően játszódik le, például néhány vízmolekulából álló cseppecskében a HCl gyenge savnak tekinthető, ^[121] ami mutatja, hogy ezen a ponton a modell még további szisztematikus fejlesztést igényelt. A továbbiakban, annak érdekében, hogy minél realisabb modellt tudjak felépíteni, a klasztert mesterségesen vakanciával ellátott grafén hordozófelületre választottam le.

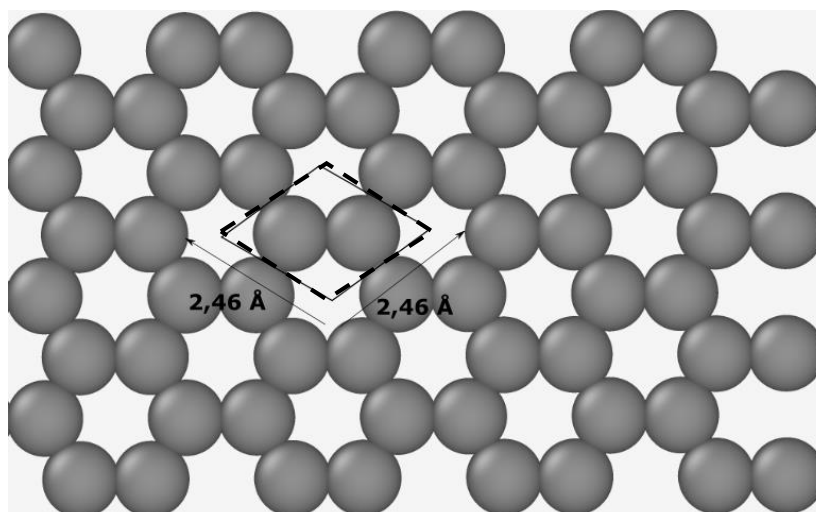
6.2. Az explicit oldószer és a felület együttes hatása

A hordozófelületre leválasztott klaszterek kezdeti geometriájának felépítéséhez a grafénfelület ortogonális cellájából indultam ki, mely a 26. ábrán látható, feltüntetve a rácsállandókat x-, illetve y-térirányokba. Az ortogonális cella használata azért előnyös, mert a benne kijelölhető természetes irányok megegyeznek a descartesi koordinátarendszer x-, y- és z-irányaival, így az ortogonális cella könnyen felhasználható a szolvatált szerkezetek felépítésére. Az ortogonális cella kialakításakor az elemi cella (34. ábra) természetes bázisvektorainak lineáris kombinációjaként kapjuk a derékszögű koordinátarendszer irányvektorait.



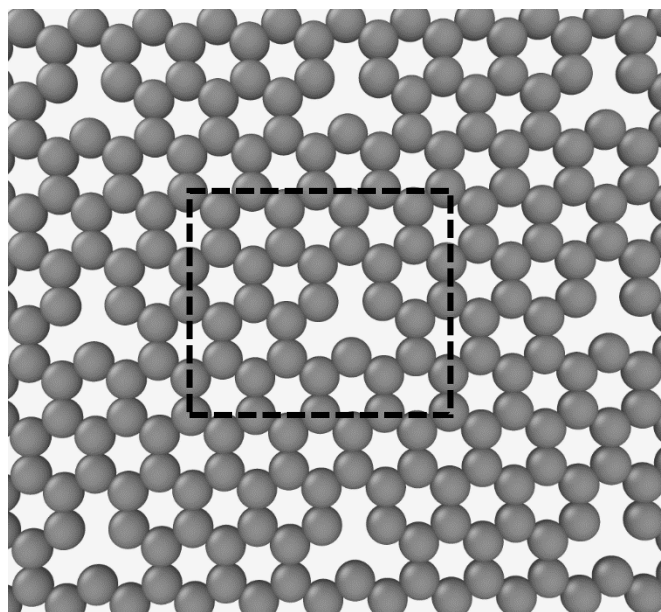
26. ábra: A grafénfelület ortogonális cellája

Érdeemes megjegyezni, hogy ez a cella nem azonos a grafén elemi cellájával, amit a 27. ábrán tüntettem fel a rácsállandóval együtt.



27. ábra: A grafén elemi cellája

A kiindulási ortogonális cellát x-térirányban négyszer, míg y- térirányban kétszer ismételt meg, ezáltal a klasztermodell kiindulási szupercellájához jutottam, ami 32 atomot tartalmazott. Ennek belsejéből eltávolítottam az egyik szénatomot, azaz vakanciát képeztem, az így kapott szerkezet a 28. ábrán látható. A vakanciára azért van szükség, mert a réz és a hibahelymentes grafén között a kölcsönhatás jellemzően gyenge, ezért a felületre történő leválasztás hatékonyságát célszerű a kémiai szerkezet megváltoztatásával növelni. Később a 28. ábrán bemutatott szerkezet minden térirányban történő ismétlésével jutottam a hordozófelület modelljéhez.



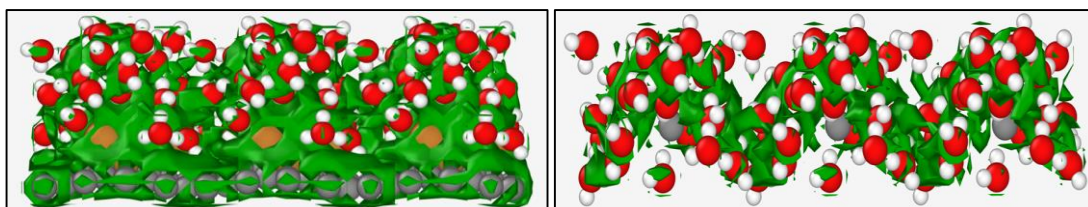
28. ábra: A mesterségesen vakanciával ellátott grafén hordozófelület

A szerkezetet, mely később a hordozófelületre került, (klaszter+explicit víz) a Packmol program segítségével készítettem el. Ehhez a megfelelő számú vízmolekulát (mely optimális értékének a Függelékben részletezett megfontolások alapján 25 darab adódott (10. táblázat)) egy, a klaszteren aszimmetrikusan elhelyezett képzeletbeli dobozba (melynek x- és y-irányban a méretei megegyeztek a grafénfelület modelljének méretével, melyre a klaszter később rákerült, z-irányban mérete 20 angström volt) helyeztem és így végeztem el az erőter alapú előoptimalizációt. Természetesen ez esetben valamennyi vízmolekula a klaszter azonos oldalán helyezkedett el. A klaszter és a hordozófelület összeillesztését az ASE Python könyvtár szerkezetépítő funkciója segítségével tudtam megtenni. Az explicit vizes klaszter geometriai középpontját a felület geometriai középpontjával egy síkba helyeztem, majd a z-tengely irányában (mellyel a későbbiekben is azt a tengelyt jelölöm majd, amely irányban a kétdimenziós hordozófelület nem mutat periodicitást, azaz ebben a térirányban a vizsgált rendszerek aperiodikusak) eltoltam a felülethez képest, hogy a klaszter a felszíntől 1 angström távolságra helyezkedjen el. Ezen megfontolások segítségével egy jól alkalmazható modellrendszerhez jutottam, mely a periodikus határfeltételek figyelembevételével a valóságos elektrokémiai katalitikus rendszereket jól közelítő leírást nyújt, hiszen egyaránt figyelembe veszi a katalizátor környezetében jelen levő oldószert és az elektród felületét is, melyre a klaszter le van választva a redukcióhoz. A szimuláció optimális paramétereinek tesztelése, (k -pontok száma, illetőleg a cella mérete a nemperiodikus irányban) valamint az alkalmazott számítási módszerek eredménye a Függelékben olvasható.

6.2.1. Eredmények

A felületre leválasztott és 25 explicit vízmolekulával körbevett klasztert a periodikus határfeltételeket alkalmazó GPAW-szoftver segítségével szimuláltam, a feltüntetett szabadentalpia-értékek is ezekből a szimulációkból származnak. A módszer pontosságának tesztelése a Függelékben részletesen megtalálható. A klaszter kezdeti geometriáját García-Rodríguez és társainak publikációjából vettem. [122]

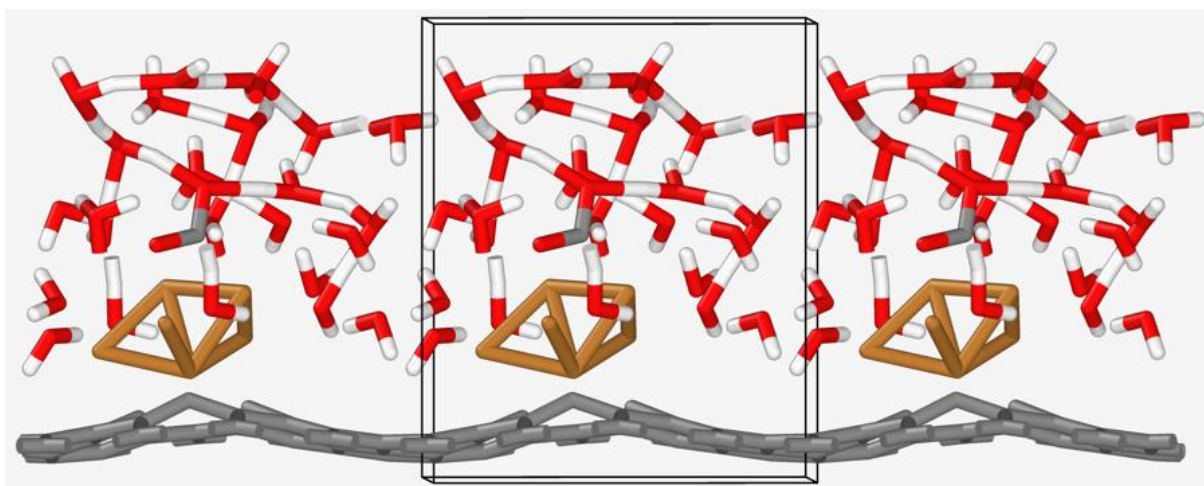
A klasztermodellek építése során törekedtem arra, hogy olyan méretű cellát válasszak és abban olyan mennyiségű vízmolekulát helyezzek el, ami a rendszerek valós oldószerben történő viselkedését minél jobban képes leírni. Ennek vizsgálata, főleg a periodikus számítások során az egymással szomszédos cellákban nem egyszerű, azonban annak érdekében, hogy visszajelzést kapjak az oldószerburok jellegéről és viselkedéséről, egy három egymás mellé helyezett cellából álló nemperiodikus rendszeren (szén-dioxidot adszorbeált klaszter) NCI-analízist végeztem a Q-Chem-programmal. (29. ábra) Előbb elvégeztem a teljes rendszerre (azaz a felületre leválasztott klaszter, az explicit vízmolekulák és az adszorbátum) az analízist, ezen az ábrán azonban a fématomok közötti elsőrendű kölcsönhatások domináltak, a vízmolekulák közötti hidrogénkötések nehezen látszódtak. Emiatt eltávolítottam a felületi atomokat, illetve a rézklaszter atomjait és az így kapott rendszeren külön is elvégeztem az NCI-analízist.



29. ábra: A teljes rendszeren végzett (balra) és a csak az oldószermolekulákból és a CO₂-ból álló (jobbra) NCI-analízisek eredményei (piros:oxigén, fehér:hidrogén, sárga:réz, szürke:szén) (a szintfelületet zölddel ábrázoltam) Módszer: ω B97X-D/def2-TZVP

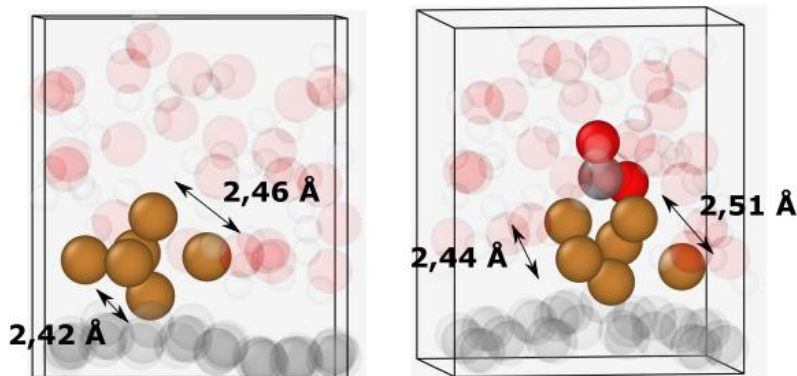
Az eredmény jól mutatja, hogy kiterjedt hidrogénkötés-rendszer van jelen a vízmolekulák között, mely nemcsak az egy cellán belül elhelyezkedő vízmolekulák között jelenik meg, hanem a szomszédos cellákban lévőek között is. A bal oldali ábra tetején látható kisebb hézagok oka az, hogy a grafénfelület hullámos, így periodikus szimuláció esetén azon a helyen már a felület lenne jelen. Ez megerősített abban, hogy a felépített rendszer jó kiindulási pontot jelent az oldószer és a felület hatásainak vizsgálatára elektroredukációs folyamatokban.

Érdekes megfigyelni, hogy a klaszter a mesterségesen kialakított vakancián adszorbeálódik és az adszorpciót követően a felület kétdimenziós jellege megszűnik, a hordozó hullámossá válik. (30. ábra) A szén-dioxidra vonatkozó kötősszög és -távolság tovább csökken. (119° és 1,9 Å)



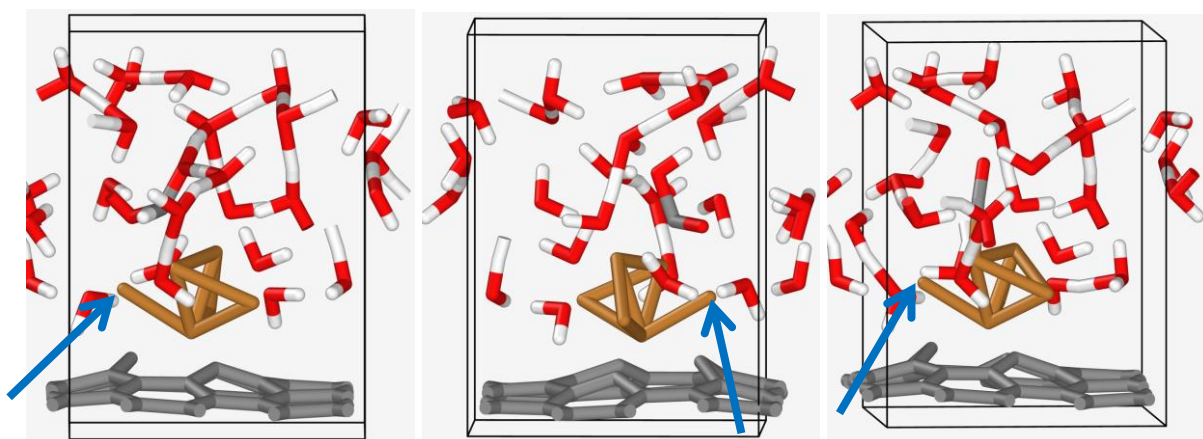
30. ábra: A hordozófelületre leválasztott klaszter a szén-dioxid adszorpció után; az ábrán az atomokat csak a kötések reprezentálják (sárga:réz, fehér:hidrogén, szürke:szén, piros:oxigén) Módszer: PBE-D3/TZP

Megfigyelhető, hogy a klaszter rézatomjai egymástól nem azonos távolságra helyezkednek el, ráadásuk az egyik rézatom távolsága bizonyos adszorbátumok adszorpciója esetén megnő. Ez egy Cu₅-klaszterhez gyengébben kötődő rézatomnak is tekinthető. Érdekes azonban, hogy az adszorbátummal nem rendelkező klaszter nagyjából szimmetrikus szerkezetű. (31. ábra) A klaszter reaktivitását a fejezet hátralévő részében részletesen tárgyalom. Az ábrán a szén-dioxidot adszorbeált klaszterre és a sima klaszterre vonatkozó kötéstávolságok hasonlíthatók össze. (egy-egy adszorbátumok esetén a hatás még jelentősebb)



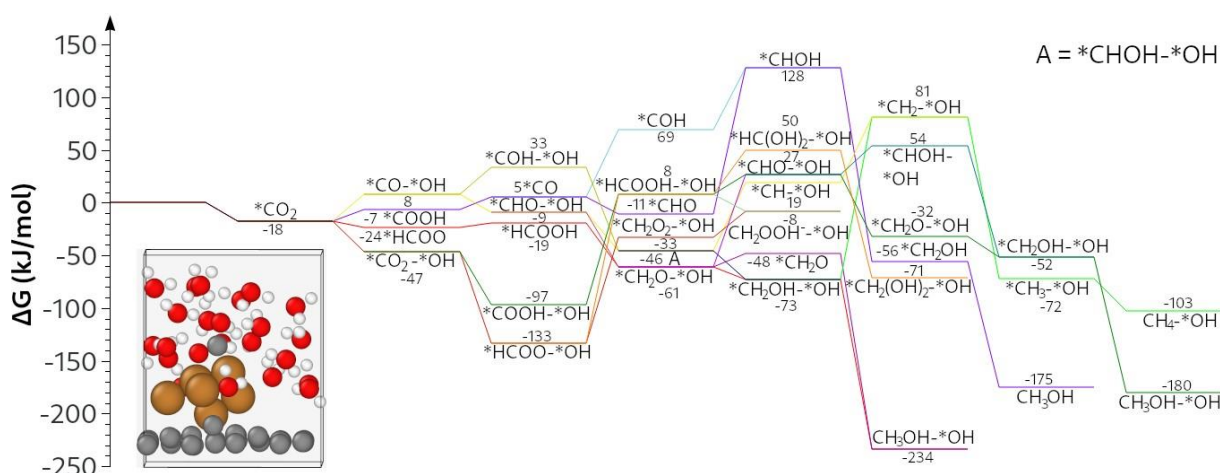
31. ábra: A felületre leválasztott klaszter szerkezete és a jellemző kötéstávolságok adszorbátum nélkül (balra) és bizonyos adszorbátumok esetén (jobbra) (sárga:réz, fehér:hidrogén, szürke:szén, piros:oxigén) (a felület és a vízmolekulák átlátszóak) Módszer: PBE-D3/TZP

A szakirodalmi összefoglalóban írtam arról, hogy a Cu₅-klaszter igen stabil elektrokémiai körülmények között.^[123] A Cu₅-klaszter stabilitása összhangban van az általam tapasztaltakkal. Természetesen ez esetben arról nem beszélhetünk, hogy a hatodik rézatom az adszorpciót, illetve a redukciós mechanizmust nem befolyásolja, de ez egy feltűnően érdekes jelenség. Az egyik rézatom némileg megnövekedett távolságára további példákat mutatok be a 32. ábrán.



32. ábra: A $*HCOO^-$, (bal oldalt) $*COOH^-$, (középen) és a $*CO-*OH$ -fragmenssel (jobb oldalt) rendelkező klaszterek (az eltávolított rézatomokat kék nyílal jelöltem; piros:oxigén, fehér:hidrogén, sárga:réz, szürke:szén) Módszer: PBE-D3/TZP

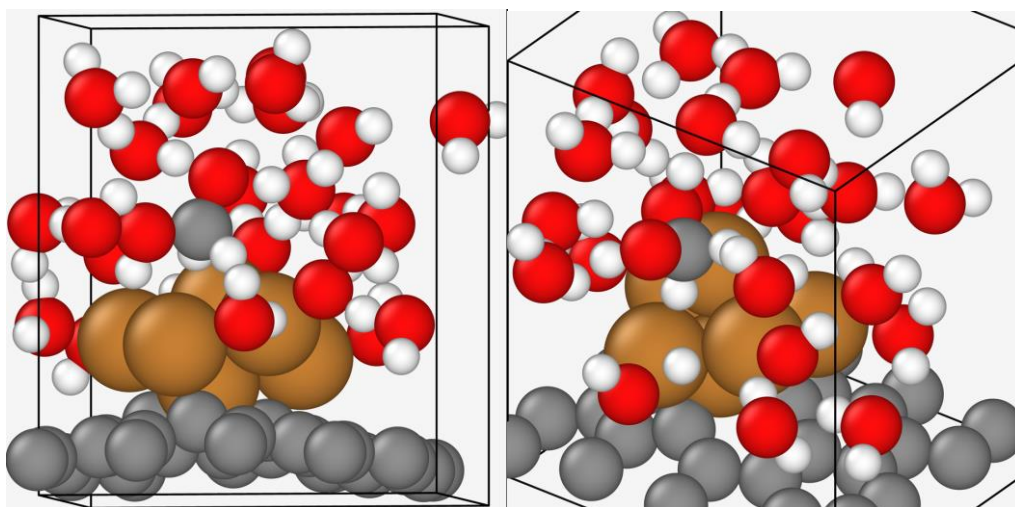
A 33. ábrán látható a teljes reakcióút vonal és a reakció-szabadentalpiák számított értékei statikus DFT-számításokra (azaz optimalizációra, molekuladinamika nélkül) vonatkozóan. Fontos kiemelni, hogy a feltüntetett számértékek egy-egy cella szabadentalpiájának változására vonatkoznak, melynek a felületként szolgáló szupercella 31 szénatomja is részét képezi. Az értékek explicit oldószerre vonatkoznak és tartalmazzák a BSSE-korrekcíót.



33. ábra: A teljes reakcióút vonal hordozóra leválasztott, explicit vízzel körbevett klaszter esetén (a színek az egyes útvonalak közötti könnyebb eligazodást segítik) Módszer: PBE-D3/TZP

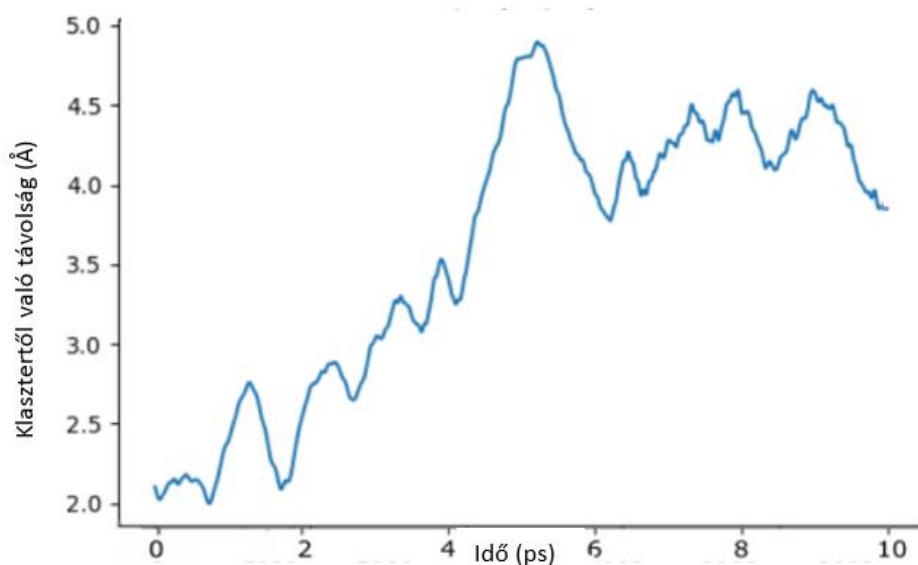
Az útvonalakat nézve látható, hogy jellegüket tekintve hasonlóak, mint a nanocseppben történő szimuláció esetén, azonban a reakció-szabadentalpiák változásának mértéke jellemzően kevésbé drasztikus az egymást követő intermedierek között. Érdekes megfigyelni, hogy a klaszter oxidációjával lejátszódó termodinamikailag legkedvezőbb reakcióút vonalon már a metándiol képződése előtt, a CH_2OOH^- -anion esetén megtörténik a deszorpció. Mivel a jelenséget érdekesnek találtam, 10 ps-os molekuladinamikai szimulációt végeztem az optimalizáció eredményeként kapott szerkezeten. A szimuláció rámutatott arra, hogy ez esetben is megtörténik az átalakulás metándiollá, egy újabb $*OH$ -fragmens klaszteren történő adszorpciója mellett. (34. ábra) A statikus és dinamikus számítások eredménye közti eltérés oka

vélhetően az, hogy a molekuladinamika során az oldószerhő regenerálódása az egyes lépések között megengedett, míg a statikus számítások során a rendszer a potenciális energia-hiperfelület lokális minimumába konvergál, ami ez esetben kedvezőtlen. A hidrogénezést az oldószerburkon belül folytatva szintén metándiolhoz jutunk végtermékként. Az oxidált klaszterek reakcióútvonalaik közül kettőt, melyek más modellekben nem megszokott intermedierek képződésén keresztül játszódnak le, ráadásul a kezdeti reakciólépéseik energetikailag a legkedvezőbbek, a 47. ábrán a csupasz, explicit vízmolekuláktól mentes klaszter hasonló köztitermékek képződésével lejátszódó reakcióútvonalaival való összehasonlításban is ábrázoltam.



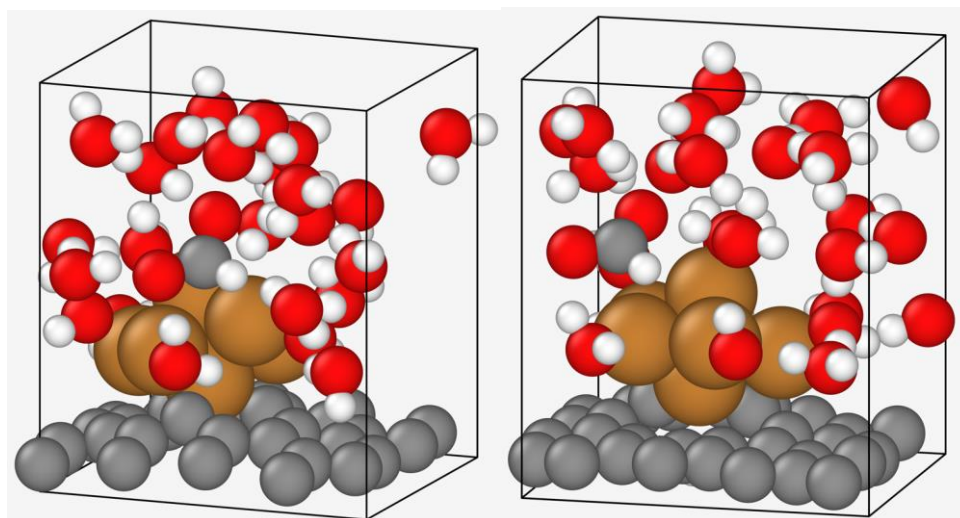
34. ábra: A CH_2OOH^- anion (bal oldalon) a molekuladinamikai szimuláció végére (jobb oldalon) $\text{CH}_2(\text{OH})_2$ -vé alakul (piros:oxigén, fehér:hidrogén, sárga:réz, szürke:szén) Módszer: PBE-D3/DZP

A $^*\text{HCOO}$ -fragmens kialakulásával induló, metanolképződéssel járó reakcióútvonalon a nanocseppben szimulált klaszterrel ellentétben a formiát deszorpcióját a statikus szimuláció során nem tapasztaltam, azonban az optimalizáció eredményeképpen kapott szerkezeten elvégzett 10 ps-os molekuladinamikai szimuláció során az egyensúlyi kötéstávolság nagyjából a kétszeresére nőtt. (35. ábra)



35. ábra: A formiát távolságának változása a klasztertől Módszer: PBE-D3/DZP

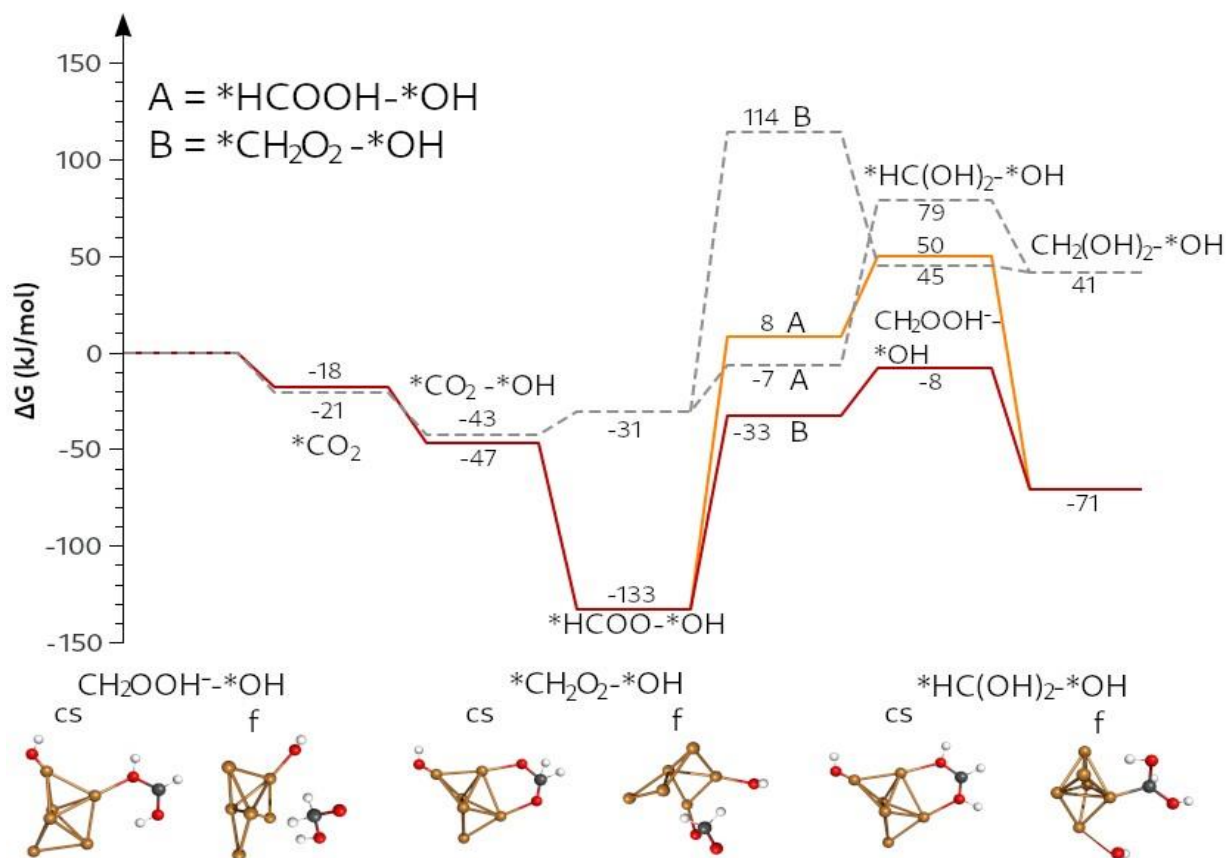
A formiát a periodikus határfeltételek alkalmazása miatt nem tudta elhagyni az oldószerburkot, ettől eltekintve a nanocsepp modellhez hasonló eredményt kaptam, ami eltér az implicit oldószerben végzett szimuláció eredményétől. A szimuláció kezdeti- és végállapota a 36. ábrán látható. Azt, hogy ez az útvonal vagy az oxidációval járó útvonal-e az energetikailag kedvezőbb, vélhetően a feszültség nagyban befolyásolja, azonban a számításos hidrogénelektrod-modellből kiindulva mindkettő stabilitása azonos mértékben nő.



36. ábra: A formiát molekuladinamikai szimulációjának kezdeti- (balra) és végállapota (jobbra) (piros:oxigén, fehér:hidrogén, sárga:réz, szürke:szén) Módszer: PBE-D3/DZP

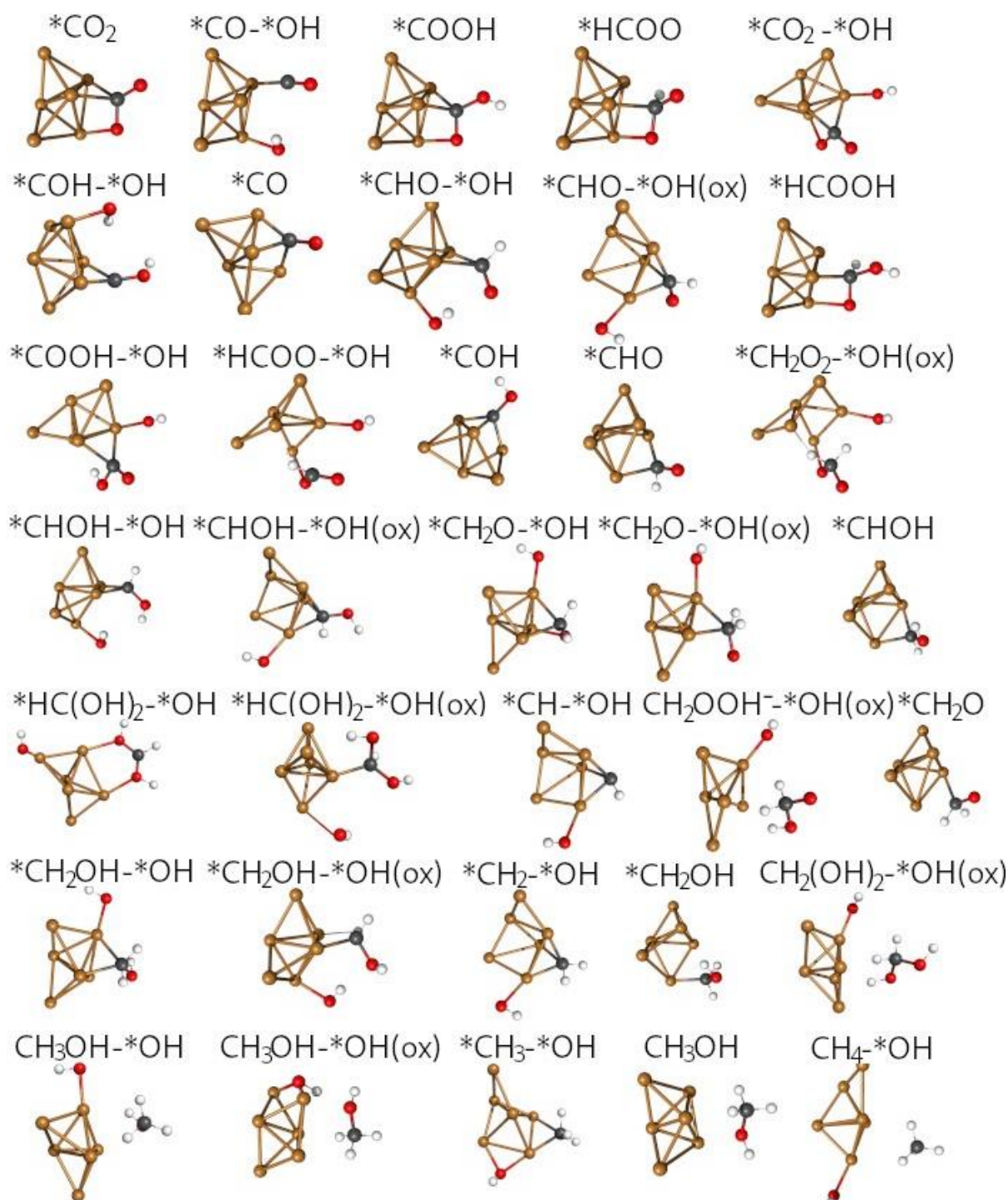
A 37. ábrán látható kettő, a klaszter oxidációjával induló reakcióút esetén a lépések reakció-szabadentalpiái, összehasonlításban a csupasz klaszter hasonló intermediereken keresztül lejátszódó reakcióútvonalaival, valamint a legfontosabb geometriák. Az összes intermedier szerkezete megtekinthető a 38. ábrán. A hordozófelületet és a vízmolekulákat a 37. és a 38. ábrán nem jelenítettem meg. Az oxidált útvonalon szereplő klasztereket a név mögé zárójelbe írt „ox” felirattal különböztettem meg. A geometriákat nézve továbbra is az egyik

rézatom megnövekedett távolságára hívnám fel a figyelmet a hordozós klaszter esetén, aminek köszönhetően a szerkezetek nemhogy az implicit oldószerben szimulált klaszterre, de még a nanocseppben szimulált klaszterre sem hasonlítanak jelentősen.



37. ábra: A külső feszültség nélkül termodinamikailag legkedvezőbb reakcióútvonalak a felületre leválasztott klaszter (f) esetén összehasonlítva a kizárólag implicit oldószerben szimulált (cs) klaszter hasonló intermediereinek reakció-szabadentalpiáival (az implicit oldószerre vonatkozó útvonal szaggatott vonallal jelölve) és a különlegesebb szerkezetek, illetve a klaszterek geometriái (piros:oxigén, fehér:hidrogén, sárga:réz, szürke:szén) Módszer: PBE-D3/TZP

Ezzel a külső feszültség nélkül végzett szimulációk bemutatásának végére értem, ezen a ponton a modell már nagyon érdekes eredményeket szolgáltat, azonban továbbra is rendelkezik néhány hiányossággal, hiszen zérus potenciálra vonatkoznak a számítások, ami egy elektroredukciós folyamatra nézve természetesen nem igaz. Emellett, amint azt már ebben a fejezetben is érzékeltettem, ilyen nagy mennyiségű explicit vízmolekula esetén különösen fontos a dinamikai hatások vizsgálata is. Ezt a kettőt együttesen vizsgálom a következő fejezetben.

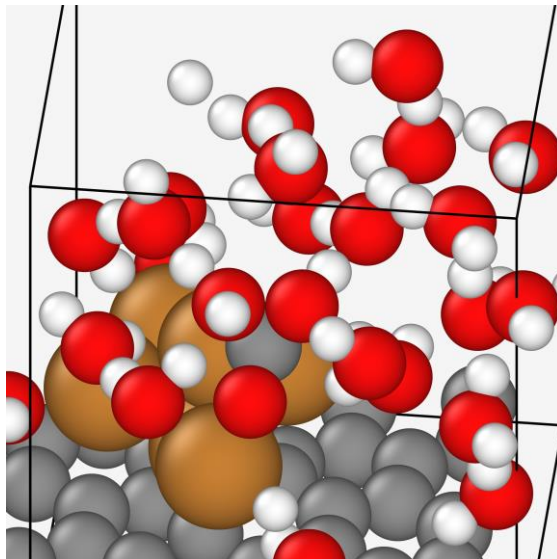


38. ábra: A felületre leválasztott klaszterek szerkezete különböző adszorbátumok esetén (piros:oxigén, fehér:hidrogén, sárga:réz, szürke:szén) Módszer: PBE-D3/TZP

6.2.1.1. Az elektrokémiai potenciál figyelembevétele

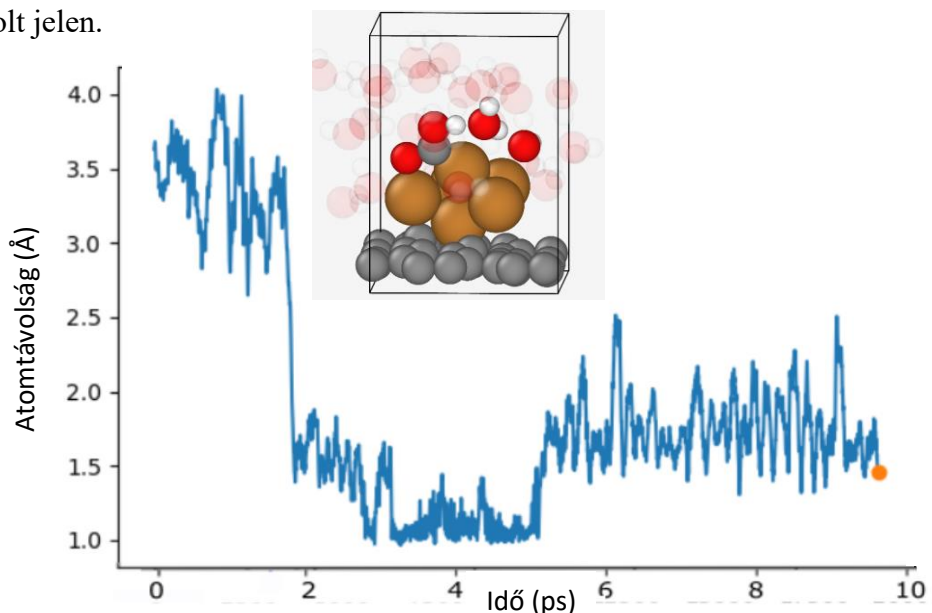
Különböző számú elektron, illetve káliumion hozzáadása mellett molekuladinamikai szimulációkat futtattam a szén-dioxidot adszorbeált klaszteren. További részletek a számítások körülményeivel kapcsolatban a Függelékben olvashatók. Először ismertetem az elektronok hozzáadásakor tapasztaltakat. A redukció szempontjából azt látni, hogy 0-tól 3 elektron hozzáadásáig a redukció nem kezdődik meg spontán, a klaszterhez kapcsolódó fragmens maga a redukálatlan szén-dioxid maradt. Az, hogy a semleges töltés esetén változatlan maradt az

adszorbátum szerkezete, azt is jelzi, hogy a klaszteroxidáció nem játszódik le spontán, szemben a statikus szimulációk során tapasztaltakkal. 4 elektron hozzáadása esetén a helyzet már érdekesebb. 3 ps-hoz közelítve a szén-dioxid redukciója megkezdődik, méghozzá $^*\text{COOH}$ -fragmens irányába. Az így kialakuló szerkezet a 39. ábrán látható.



39. ábra: A $^*\text{COOH}$ -fragmens szerkezete (az 5 ps elteltekor tapasztalt állapot) (piros:oxigén, fehér:hidrogén, sárga:réz, szürke:szén) Módszer: PBE-D3/DZP

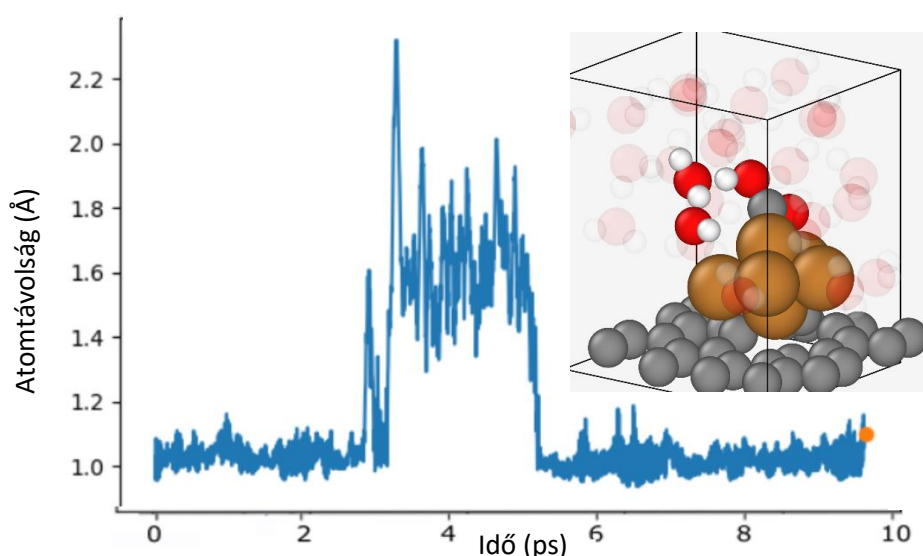
Vizsgálva a szén-dioxid és a redukáló hidrogénatom távolságát a szimulációs idő függvényében, (40. ábra) jól látható, hogy nagyjából 3 ps és 5 ps között a klaszter redukált formája volt jelen.



40. ábra: A szén-dioxid és az azt redukáló hidrogénatom távolságának időfüggése (az ábrán a folyamat szempontjából kevésbé fontos vízmolekulák átlátszóak) (piros:oxigén, fehér:hidrogén, sárga:réz, szürke:szén) Módszer: PBE-D3/DZP

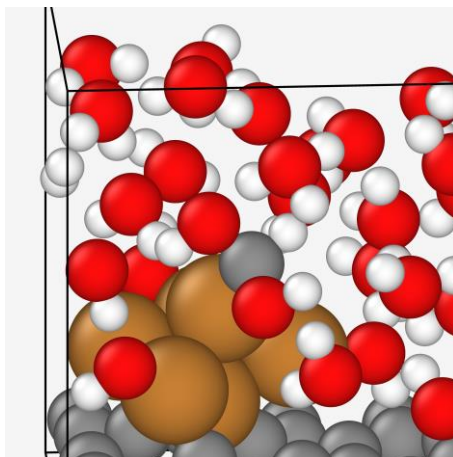
Ezt követően azonban, a kijelölt hidrogén még mindig közel maradt a szén-dioxidhoz, de már nem kötéstávolságon belül. Ezzel egyidejűleg a redukció időtartamára kialakuló $^*\text{OH}$ -csoport is visszavette a hidrogént, így ismét a redukálatlan CO_2 volt jelen. Érdekesség, hogy a Grotthuss-mechanizmusra is megfigyelhettünk egy példát, hiszen nem abból a vízmolekulából

képződött az *OH-csoport, amelyikről a hidrogén a szén-dioxidhoz kötődött, hanem viszonylag rövid időn belül néhány protontranszportra is sor került. A 41. ábrán látható a távolsága annak az oxigénnek, ami a végül kialakuló *OH-csoport része, és az eredetileg ehhez az oxigénhez kapcsolódó egyik hidrogénatom távolsága a szimulációs idő függvényében. Megfigyelhető, hogy az az időintervallum, amíg a hidrogénatom eltávolodott az oxigéntől, gyakorlatilag megegyezik azzal, ameddig a szén-dioxid redukált formában volt jelen.



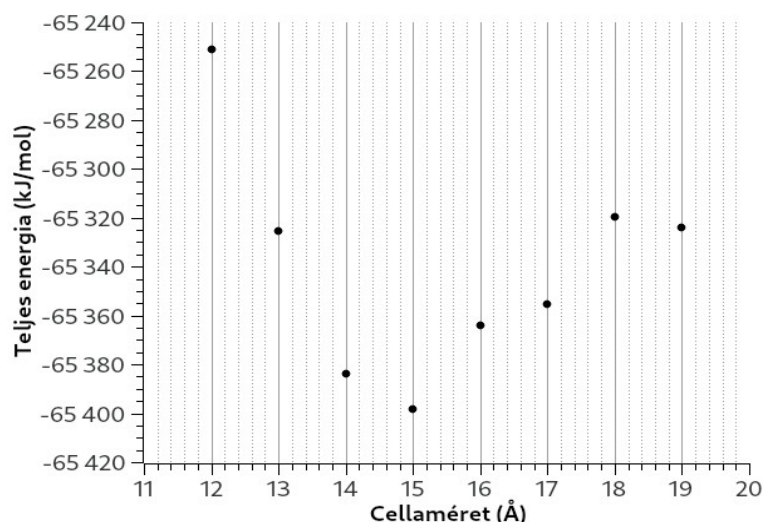
41. ábra: 3 ps és 5 ps között kialakult a hidroxilfragens (az ábrán a folyamat szempontjából kevésbé fontos vízmolekulák átlátszóak) (piros:oxigén, fehér:hidrogén, sárga:réz, szürke:szén) Módszer: PBE-D3/DZP

5 hozzáadott elektronnal végzett szimuláció esetén a redukció nagyon gyorsan megindult, kevesebb, mint 1 ps alatt sorrendben *HCOO- *HCOOH- és *HC(OH)₂-fragmensek alakultak ki. Ezt követően azonban a redukció nem folytatódott tovább. Ami megfigyelhető, hogy egy-egy hidrogénatom fokozatosan kilép, majd újra belép, ezzel folyamatos átalakulás játszódik le a *HCOOH- és a *HC(OH)₂-fragmensek között. Ez összhangban áll azzal a statikus szimulációk során tapasztalt jelenséggel, hogy a $*HCOOH + H^+ + e^- \rightarrow *HC(OH)_2$ -részfolyamat tekinthető a redukció sebességmeghatározó lépésének. (Rate Determining Step, RDS) Kiemelendő, hogy rézklaszterek esetén korábban nem tapasztalták ezen intermedier kialakulását, esetemben azonban ez már a második, egymástól részben független módszer, ahol ki tudott alakulni, ami a metándiol képződésének lehetőségét is felveti ismét. Meg kell azonban jegyezni, hogy ezen a ponton a redukciós folyamat a metándiol képződése mellett egy víz kilépése esetén *CHOH-intermedieren keresztül még metanolt, sőt, egy újabb vízmolekula távozása esetén metánt is eredményezhet végtermékként. A szimulált időtartam alatt a klaszter redukciója ilyen formális töltés (feszültség) mellett nem folytatódott. A redukció végállapota, azaz a *HC(OH)₂-fragmens szerkezete a 42. ábrán látható.



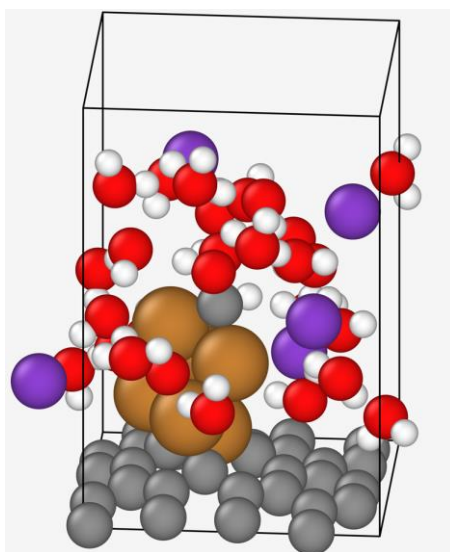
42. ábra: A redukált fragens szerkezete 5 hozzáadott elektron esetén (piros:oxigén, fehér:hidrogén, sárga:réz, szürke:szén) Módszer: PBE-D3/DZP

A káliumatomok esetén 1 db hozzáadása még nem okozott változást, 2, 3, 4 és 5 db esetén azonban a szén-dioxid $^*\text{COOH}$ -ig redukálódott. Az, hogy mindkét fajta feszültségmodell esetén kisebb potenciálnál jelenik meg a (termodinamikailag a formiátnál kevésbé stabil) karboxil mint redukált fragens, azt jelzi, hogy vélhetően a képződéséhez vezető szabadentalpia-gát kisebb, így a kialakulás kinetikailag kedvezményezett. Érdekesség, hogy ebben az esetben a kialakuló hidroxilfragens a káliumionhoz kapcsolódik, nem pedig a klaszterhez, így kálium-hidroxid alakul ki melléktermékként. Ez jól mutatja, hogy az elektrolit minősége, azaz a jelen lévő ionok jelentősen képesek befolyásolni a redukció kimenetelét, illetve többek között a pH-viszonyokat is, hiszen az $^*\text{OH}$ -fragens nem a klaszterhez kötődik, hanem az explicit oldószerben szabadon jelenik meg. A szén-dioxid redukciója a káliumatomok számának növelése ellenére nem folytatódott tovább, legalábbis az eddig lefutott szimulációs időtartam alatt. A káliumatomok hozzáadásakor felmerült a gyanúm, hogy a korábban meghatározott cellaméret már nem elég nagy, emiatt nincs lehetőség a legstabilabb szerkezet kialakulására. Emiatt a későbbiekben fontos lehet a cellaméret optimalítása vagy állandó nyomás biztosítása a molekuladinamikai szimulációk során, hogy a cella mérete a vízmolekulák relaxációjának megfelelően változzon. Tettem kísérletet a cellaméret növelésére az öt káliumatomos rendszer esetén, azonban a 11,75 angström méretű cella esetén optimált szerkezet (52. ábra) energiáit a cellaméret egész angströmként való növelése esetén vizsgálva (optimalizálás nélkül) a 15 angström méretű cella adódott mint optimális méret. (43. ábra)



43. ábra: A cellaméret optimalizációs kísérlete során tapasztalt energiák 5 káliumatom esetén. Módszer: PBE-D3/DZP

15 Å cellaméret mellett elvégeztem a geometriaoptimalizációt, majd az optimált szerkezeten elindítottam a molekuladinamikai számítást is. Ebben az esetben a redukció már az optimalizáció során megkezdődött, ekkor *CHOH-fragmens, illetve 4 KOH alakult ki. (44. ábra) Az eddig lefutott 1,5 ps-os molekuladinamikai szimuláció során a redukció *CH₂OH-fragmens képződéséig haladt tovább, statikusan pedig a *CH₂OH-CH₃OH reakcióútvonalon zajlott a folyamat, így metanol lett a végtermék.



44. ábra: Az optimalizáció eredménye 5 káliumatommal 15 Å cellaméret mellett (piros:oxigén, fehér:hidrogén, sárga:réz, szürke:szén, lila:kálium) Módszer: PBE-D3/TZP

Az így kapott rendszer azonban láthatóan nagy üres térrel rendelkezik a vízmolekulák felett, ezzel egy „buborékot” vinnénk a rendszerbe, ami nem írná le megfelelően a rendszer viselkedését az elektroredukció körülményei között. Ennek a jelenségnek a pontos magyarázatát még nem sikerült megfejtetni. Ebben az esetben a cellaméret meghatározásánál a geometriákat nem optimaltam, ami a hibának egy lehetséges oka lehet. Előfordulhat azonban az is, hogy az egyre több hozzáadott káliumion és elektron miatt lokálisan egyre jobban megnő

a töltéssűrűség és az így fellépő Coulomb-taszítás eredményezte az öt kálium esetén tapasztalt anomáliát. Ezt esetleg az explicit vízmolekulák számának növelésével ki lehet küszöbölni. Azt is ki kell emelni, hogy a redukció akár kevesebb hozzáadott elektron esetén is lejátszódhat, csak lassabban.

Ez a megfigyelés jól mutatja azt, hogy bár egyre több felmerülő körülményt képes a modell megfelelően szimulálni, még számos megválaszolatlan kérdés áll előttünk, de alátámasztja azt is, hogy a feszültségnek és az elektrolit ionjainak is jelentős a szerepük az elektroredukcióban. Az ehhez hasonló jelenségek értelmezése hosszú távon képes hozzájárulni a számítások módszertanának fejlődéséhez, ami az én modellem fejlesztésén túl is nagy jelentőséggel bírhat.

7. Összefoglalás és kitekintés

Kutatómunkám során szimulációs modellt fejleszték elektroredukációs folyamatok hatékony szimulációjára, mely során fókuszban katalizátorként fémklaszterek, (elsősorban rézklaszterek) illetve a szén-dioxid mint redukálendő termék áll. Szisztematikus munkám során lépésről lépésre építem fel a modellt és minden egyes szinten elemzem a tapasztaltakat, illetve azok alapján folytatom a modellépítést.

Jelen dolgozatban ismertetett eredményeimet tekintve előbb a klasztert egy explicit vízmolekularéteggel vettem körbe, „nanocseppet” formálva. A modellben a korábbi tapasztalatoknak megfelelően külső feszültség alkalmazása nélkül a klaszter oxidációja kedvezményezett volt. Egyes intermedierek klaszterről történő deszorpciója volt tapasztalható, ami más modellek esetén nem jelentkezett. A redukációs termékek között termodinamikailag az egyik legstabilabbnak tűnt fel a metándiol, a formaldehid hidratált formája, amit korábban nem tartottak számon lehetséges redukációs termékként, azonban szimulációm során több fajta modell esetén is metándiolt kaptam termékül a statikus szimulációk során, ami kiemeli ennek a terméknek a jelentőségét explicit vizes közegben. Mint arról beszámoltam, a formaldehid vízben jelentős részben metándiolként fordul elő, így a jelenség a tényleges elektroredukáció körülményei között sem kizárt. Az explicit és implicit vizes eredmények közötti további lényeges különbség, hogy míg implicit vízben a formiát erősen adszorbeálódik a rézklaszterhez, sőt, a legstabilabb intermedierek számát az első hidrogénatom hozzáadását követően, addig explicit oldószeres közegben a fragmens a hidrogénezési lépést követően hajlamos leválni a klaszterről. Ez a viselkedés a többi intermedier, például a karboxil esetén nem jelentkezik.

Ezt követően a modellt az elektród felületének modellezésével bővítettem. Sikertült egy olyan modellrendszert felépítenem, ami a periodikus határfeltételek mellett történő szimulációnak köszönhetően egybefüggő oldószermolekulákból álló rendszerrel határolja a klasztert, mely vakanciával rendelkező, összefüggő grafénfelületre leválasztva, szintén periodikus időközönként helyezkedik el. Statikus optimalizálás esetén továbbra is meghatározó szerepet játszottak a klaszter oxidációjával kapcsolatos jelenségek, míg töltés alkalmazása esetén a molekuladinamikai szimulációk során láttuk, hogy a klaszter redukciója spontán is megkezdődhet, a redukció lépéseit vizsgálva $^*HC(OH)_2$ -fragmensig jutottunk, mely intermediert klaszterek esetén korábban nem írták még le, és amelyik szintén eredményezheti metándiol képződését végtermékként.

Káliumatomok (azaz a gyakorlatban káliumionok és elektronok) hozzáadása mellett végzett molekuladinamikai szimuláció esetén szintén elindult a redukció, a lefutott időtartam

alatt változatlan cellaméret esetén minden esetben *COOH-fragmensig, ami szintén alátámasztja ennek a szerkezetnek a stabilitását a *HCOO-fragmenssel szemben. A jövőben természetesen a feszültség és az ionok minél széles körűbb figyelembevétele lesz a célom, ennek érdekében a feszültség szimulációjára további módszerek kipróbálását tervezem, illetve fontos lesz a jelen lévő ionok mennyiségét és helyzetüket is a valóságos körülményeknek megfelelően alakítani, hogy ezzel minél közelebb kerüljünk a folyamatok pontos szimulációjához. A jövőben populációanalízist szeretnék végezni annak érdekében, hogy megállapítsam az atomi töltéseket és ezek eloszlását a rendszerben. Szimulációs szempontból megoldást kell találnom arra, hogy a cella mérete szabadon változhasson, ezáltal a legkedvezőbb elrendeződést vehessék fel az explicit vízmolekulák és az ionok is.

A munkám végére egy olyan modellig jutottam, amivel az explicit vízmolekulák, káliumionok és elektronok révén a Helmholtz-réteg szimulációjára sikerült megoldást kínálnom. A pontos szimulációs körülmények (vízmolekulák és ionok száma, távolsága) megtalálása mellett fejlődési irányt jelenthet a Gouy–Chapman-réteg szimulációjának vizsgálata, melyben a tömbi vizes oldószer mellett további, a felülettől távolabb, diffúzan elhelyezkedő anionok és kationok vannak jelen. Tervezem annak vizsgálatát, hogy a réteg elemei milyen hatással vannak a redukációs folyamatokra, van-e meghatározó jelentőségük a mechanizmusra nézve.

8. Függelék

Ebben a fejezetben részletes leírás olvasható arról, hogy az egyes szinteken hogyan építettem a modelleket, olvashatóak a tesztelésem eredményei, a módszerek pontosságának értékelése és vizsgálata, valamint egy kvantumkémiai összefoglaló. (8.4. fejezet) A 8.1. és 8.4. fejezetek nagy részben tartalmazznak szó szerinti átvételt a 2022-ben bemutatott TDK-dolgozatomból. ^[124] Ennek oka az, hogy az itt bemutatott eredmények a korábbi munkám folytatásának tekinthetők, ezért fontosnak tartottam röviden összefoglalni az ott leírt információkat.

8.1. Korábbi munkám ^[125]

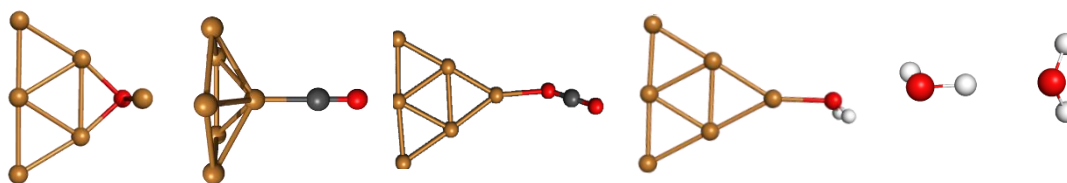
8.1.1. Módszertesztelés a Q-Chem-programmal

A konkrét számítások megkezdése előtt minden esetben kiemelten fontos a számítási módszerek (bázisok, funkcionálok, illetve esetemben oldószermodellek) tesztelése, hogy az adott problémához legmegfelelőbb, pontos eredményeket szolgáltató, azonban nem túlságosan nagy számítási igényű módszert, módszereket tudjuk kiválasztani. Az alábbiakban az általam végzett tesztelés eredményeit tüntetem fel táblázatosan és a függelékben található diagramok segítségével egyaránt. A leírásban szereplő bázisokkal, illetve funkcionálokkal optimalizációt és frekvenciaszámítást végeztem öt, a kutatás szempontjából releváns geometrián. A CCSD(T)/def2-QZVPPD módszerrel energiaszámítást végeztem a ω B97X-D/def2-TZVP-szinten optimált geometriákon, ezt követően a 6. ábrán szereplő reakcióútvonalaknak megfelelően kiszámítottam a klaszterből, szén-dioxidból és hidrogénből való képződésük reakcióenergiáit, amiket a 2. táblázatban ΔE megjelöléssel tüntettem fel. A tesztelést gázfázisban végeztem, ami lehetővé tette, hogy a referenciaként szolgáló, hullámfüggvény alapú CCSD(T)/def2-QZVPPD-módszerrel ^[126] össze tudjam hasonlítani az eredményeket. Ezek a módszerteszteléshez számított energiaértékek sem zérusponthoz viszonyított energiát, sem pedig termikus korrekciót nem tartalmaznak.

2. táblázat: A CCSD(T)/def2-QZVPPD-módszerrel végzett számítások eredményei

	Cu ₆ *O	Cu ₆ *CO	Cu ₆ *CO ₂	Cu ₆ *H ₂ O	H ₂ O-H ₂ O
ΔE (kJ/mol)	-58	-8	-17	-57	-19

Az említett releváns geometriák a 6. ábrán szereplő kiemelt reakcióútvonalon a katalizátorhoz kötött *CHO-, illetve *O-fragmenst tartalmazó geometriák, maga a *CO₂-addukt a vizet adszorbeált klaszter, illetve a víz dimer. Ezeket alább a 45. ábrán is feltüntettem.



45. ábra: A teszteléshez felhasznált geometriák (sárga=réz, piros=oxigén, fehér=hidrogén, szürke=szén)

Először a bázisokat teszteltem, amihez referenciaként a CCSD(T)/def2-QZVPPD-módszer^[127] szolgált. A tesztelt bázisokat és funkcionálokat a témavezetőmmel való egyeztetést követően a Q-Chem weboldalon^[128] javasoltak és a szakirodalomban alkalmazottak^[129] közül válogattam. A reakcióútvonal alapján kiszámítottam az energiaváltozásokat, majd a különbségeket diagramos és táblázatos formában is ábrázoltam, illetve kiszámítottam a referenciaértékektől való eltérések négyzetösszegének gyökét is. (3. táblázat; 46. ábra) A funkcionál a referenciát kivéve valamennyi esetben a B3LYP volt, mert a korábbi munkámat megelőző próbaszámításokat ezzel a funkcionállal (és LANL2DZ bázissal^[130]) végeztem. Az energiakülönbségeket a következő oldal tetején olvasható egyenletek alapján számoltam.

$$\Delta E(^*O) = E(\text{Cu}_6^*O) + E(\text{H}_2\text{O}) + E(\text{CH}_4) - E(\text{Cu}_6) - E(\text{CO}_2) - 6 \cdot \frac{1}{2} \cdot E(\text{H}_2)$$

$$\Delta E(^*CO) = E(\text{Cu}_6^*CO) + E(\text{H}_2\text{O}) - E(\text{Cu}_6) - E(\text{CO}_2) - 2 \cdot \frac{1}{2} \cdot E(\text{H}_2)$$

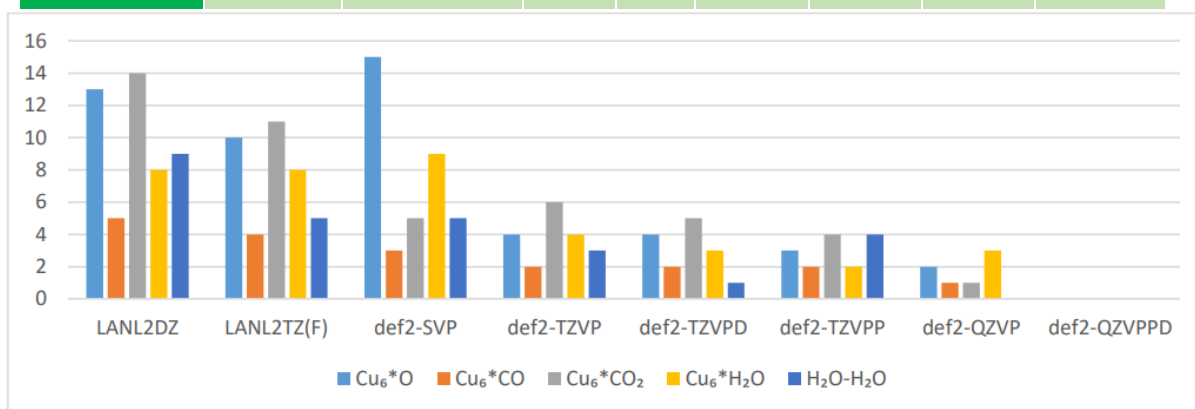
$$\Delta E(^*CO_2) = E(\text{Cu}_6^*CO_2) - E(\text{Cu}_6) - E(\text{CO}_2)$$

$$\Delta E(^*H_2O) = E(\text{Cu}_6^*H_2O) - E(\text{Cu}_6) - E(\text{H}_2\text{O})$$

$$\Delta E(\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O}) = E(\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O}) - 2 \cdot E(\text{H}_2\text{O})$$

3. táblázat: A referenciabázistól vett energiaváltozás-beli (ΔE) eltérések négyzetösszegének gyöke (Eltérés) kJ/mol egységben, B3LYP (a referencia esetén CCSD(T)) funkcionállal számítva

	LANL2DZ	LANL2TZ (f)	def2-SVP	def2-TZVP	def2-QZVP	def2-TZVPD	def2-TZVPP	def2-QZVPPD
Eltérés (ΔE)	23	18	18	12	5	12	11	0



46. ábra: A referenciabázistól vett reakcióenergia-beli eltérések abszolút értéke kJ/mol egységben

A várakozásoknak megfelelően a legjobb egyezést a def2-QZVP bázis adta, emellett a def2-TZVP, def2-TZVPP és def2-TZVPD^[131] bázisok is jó eredményeket mutattak, sőt a víz

dimer kölcsönhatási energiáját ez utóbbi a QZVP-nél is pontosabban adta meg, ami egy gyengén kölcsönható rendszernél diffúz függvények alkalmazásával nem meglepő. A diffúz függvények kis exponenssel rendelkeznek, ami miatt a gyengébb kölcsönhatások leírása pontosabb lesz. A számítási idők figyelembevételével (4. táblázat) a def2-TZVP bázist választottam, a diffúz függvények hatását elhanyagoltam.

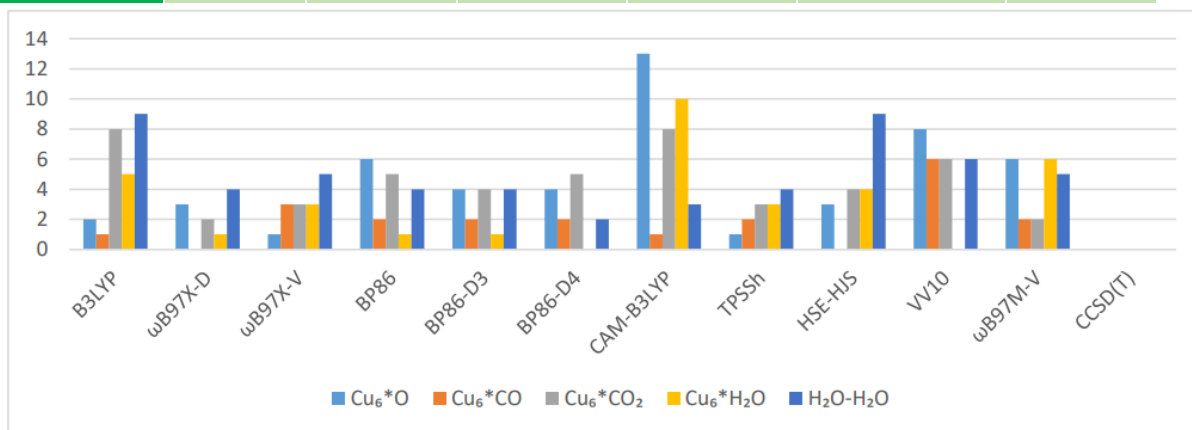
4. táblázat: A bázistesztelés során mért átlagos számítási idők (4 processzormagon, percre kerekítve)

	LANL2DZ	LANL2TZ(f)	def2-SVP	def2-TZVP	def2-QZVP	def2-TZVPD	def2-TZVPP
Átlagos számítási idő (perc)	141	277	176	422	1184	497	541

A funkcionálesztelés a bázistesztelést követően, azzal analóg módon, a már kiválasztott def2-TZVP bázissal és különböző, irodalmi források alapján ^[132] válogatott funkcionálokkal végeztem, referenciaként pedig a hullámfüggvény alapú CCSD(T)-módszer szolgált. (5. táblázat; 47. ábra)

5. táblázat: A referencifunkcionáltól vett energiaváltozás-beli (ΔE) eltérések négyzetösszegének gyöke (Eltérés) kJ/mol egységben, def2-TZVP bázissal számítva

	B3LYP	ω B97X-D	ω B97X-V	BP86	BP86-D3	BP86-D4
Eltérés (ΔE)	13	5	7	9	7	7
	CAM-B3LYP	TPSSh	HSE-HJS	VV10	ω B97M-V	CCSD(T)
Eltérés (ΔE)	19	6	11	13	10	0



47. ábra: A referencifunkcionáltól vett reakcióenergiabeli-eltérések abszolút értéke kJ/mol egységben

A legjobb egyezést az energiák esetén az ω B97X-D ^[133] adta, de megjegyzendő, hogy a kutatócsoportunkban más klaszterekkel végzett számításokhoz használt TPSSh funkcionál ^[134] is kiemelkedően jól szerepelt ezen a teszten. A számításokat tehát ω B97X-D/def2-TZVP-szinten végeztem, mely tapasztalataim alapján a hullámfüggvény alapú módszerrel számított eredményekhez közeli értékeket adott.

Az oldószermodellek esetén a funkcionálok vagy a bázisok tesztelésével ellentétben nem áll rendelkezésünkre számításos referencia, ^[135] a számolt energiakülönbségeket a 6. táblázat tartalmazza.

6. táblázat: Az egyes oldószermodellekkel számított reakcióenergiák (ΔE) kJ/mol egységben Módszer: $\omega B97X-D/def2-TZVP$

		SMD	SM12	CPCM	COSMO
Cu_6^*O	(ΔE)	-55	-57	-57	-53
Cu_6^*CO	(ΔE)	-12	-10	-11	-10
$Cu_6^*CO_2$	(ΔE)	-22	-20	-21	-22
$Cu_6^*H_2O$	(ΔE)	-42	-41	-43	-43

A CPCM-modellel ^[136] végeztem a számításokat, melynél a Q-Chem-programban a magkoordináták szerinti analitikus első és második deriváltak is rendelkezésre állnak. ^[137] Látható, hogy a különböző folytonos szolvatációs modellekkel kapott eredmények között nincs jelentős eltérés, az oldószermodell kiválasztása kevésbé meghatározó, mint a bázis vagy a funkcionál megfelelő tesztelése és kiválasztása. A GPAW-programmal végzett számítások esetén a szimulációt gázfázisban végeztem, ezért a feltüntetett értékek explicit vizes közegre és gázfázisra vonatkoznak.

Nem hallgathatjuk el a szolvatációs számítások egyik fontos nehézségét. Míg gázfázisban megengedett a molekulák szabad rotációja és translációja, addig oldószerfázisban már nem ez a helyzet. Ha oldószerben végzett számításaink során ugyanazokat a statisztikus termodinamikai formulákat használjuk, mint gázfázisban (vagyis szabad mozgásként kezeljük a molekulák translációját és rotációját), az szisztematikus hibát okoz. ^[138] Ezért én az oldószerfázisban végzett számításaim során Sakaki és munkatársainak javaslata alapján teljesen figyelmen kívül hagytam a molekulák translációjának és rotációjának szabadentalpia-járulékát. ^[139] Elektrokémiai szimulációk során általában ezt a közelítést használják. ^[140] Azonban más kutatók azt javasolják, hogy a gázfázisú translációs és rotációs entrópiát 50%-os súllyal vegyük figyelembe. ^[141] A vízmolekula implicit vízben történő szimulációja esetén a CPCM-modellel számított szolvatációs szabadentalpia értéke a külső transláció és rotáció statisztikus termodinamikai járuléka nélkül -29 kJ/mol, míg a szakirodalmi referenciaérték -26 kJ/mol, ^[142] ami nem számít jelentős eltérésnek. Ugyanakkor ezen járulékok különböző mértékben történő figyelembevételével kapott értékek közötti eltérés akár ~20 kJ/mol is lehet. ^[143]

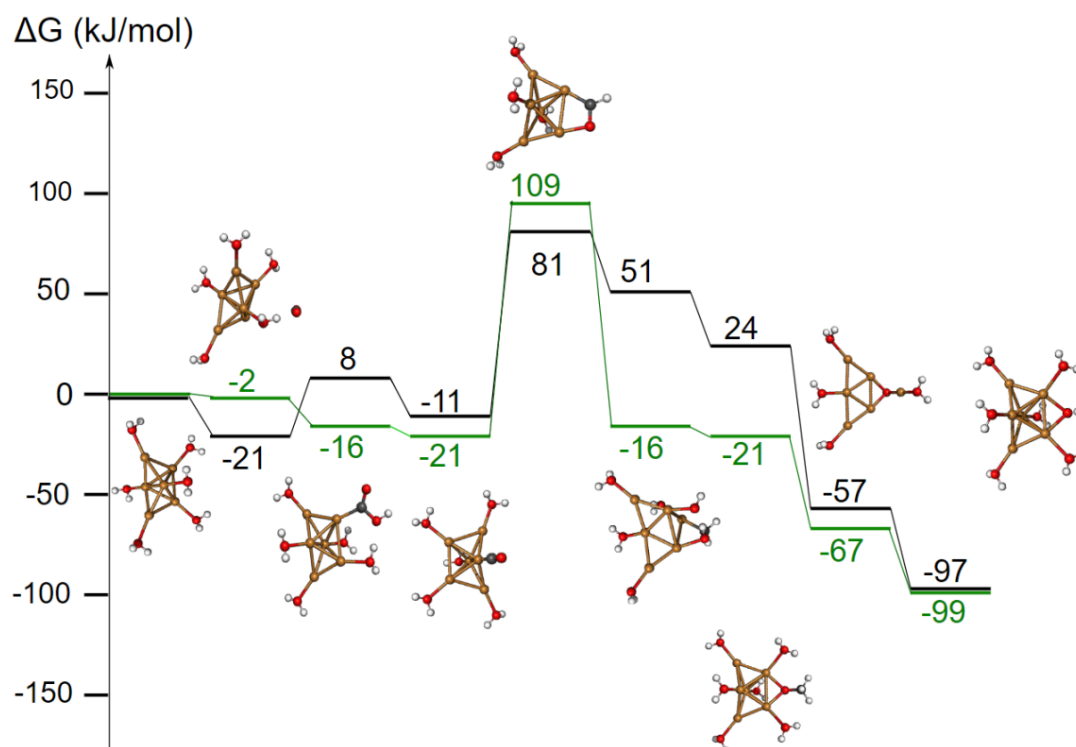
Szerencsére ez a hiba főként gáz-folyadék adszorpció esetén (mint amilyen az előbbiekből bemutatott víz példája is) befolyásolja jelentősen az eredményeket, homogén fázisban lezajló reakció esetén hatása várhatóan kevésbé jelentős. A gyakorlati alkalmazás során a klasztereket elektród felületéhez rögzítik (azaz általában gátolt a transláció és a rotáció), továbbá

munkámban a szén-dioxidot, a hidrogént és a metánt gázként szimuláltam, így ez a hibafaktor esetében csak a redukció során távozó víz esetén jön szóba. A különféle reakcióutak összehasonlításakor hibakompenzációra számíthatunk, hiszen ez a hiba az összes vizsgált klaszter esetén fellép.

8.1.2. Néhány explicit vízmolekula hatása

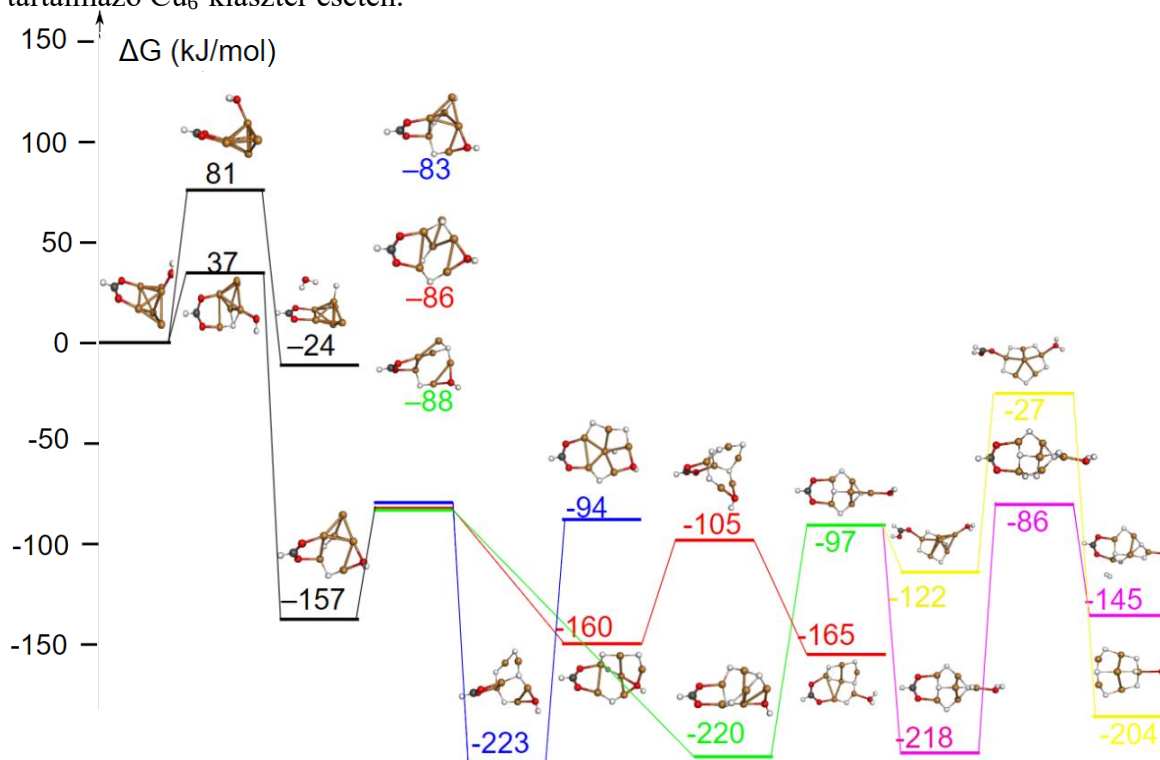
A Cu₆-klaszter esetén vizsgáltam a szén-dioxid és a víz preferált kötésmódját, és elemeztem azt, hogy hogyan viselkednek különböző adszorbátummal rendelkező klaszterek abban az esetben, ha explicit vízmolekulá(ka)t helyezünk rájuk. Egy korábbi publikációban^[144] szereplő, termodinamikailag igen kedvező reakcióútvonal minden egyes geometriáját újraoptimáltam egy nagyobb méretű, így elvi értelemben pontosabb számításokat lehetővé tevő^[145] bázis, (def2-TZVP, míg a cikkben def2-SVP szerepelt) és a cikkben szereplővel megegyező funkcionál (ωB97X-D) alkalmazásával. Ezt követően az optimált geometriákra előbb 1, majd 2, később pedig 6 db (tehát rézatomonként 1-1 db) explicit vízmolekulát helyeztem és elvégeztem a geometriaoptimalást. A hat explicit vízmolekula esetén (melyek közül némelyik nem kötődött közvetlenül a klaszterhez, ezeket az ábrán nem tüntettem fel) kapott reakcióútvonal és az explicit víz nélküli eset a 48. ábrán hasonlítható össze.

Észrevehető, hogy a *CH₂O-, és *CH₃O-fragmensek esetén a reakció-szabadentalpia csökkenésének mértéke különösen nagy, ami annak köszönhető, hogy protonátlépés történt az egyik szomszédos vízmolekula és a fragmensek között, *CH₂OH- és *CH₃OH-fragmenseket eredményezve, megváltozik tehát a reakciótermék is. Ez kiemeli az explicit vízmolekulák szimulációjának fontosságát, hiszen az nem csupán kvantitatívan, de kvalitatívan is megváltoztatja a redukciófolyamatra vonatkozó számítások eredményét.



48. ábra: A vízmentes (fekete útvonal) és a minden rézatomon explicit vízzel rendelkező (zöld útvonal) klasztereken végbemenő reakcióútvonalak összehasonlítása és a stabil adduktok szerkezete (piros:oxigén, fehér:hidrogén, sárga:réz, szürke:szén) Módszer: ω B97X-D/def2-TZVP

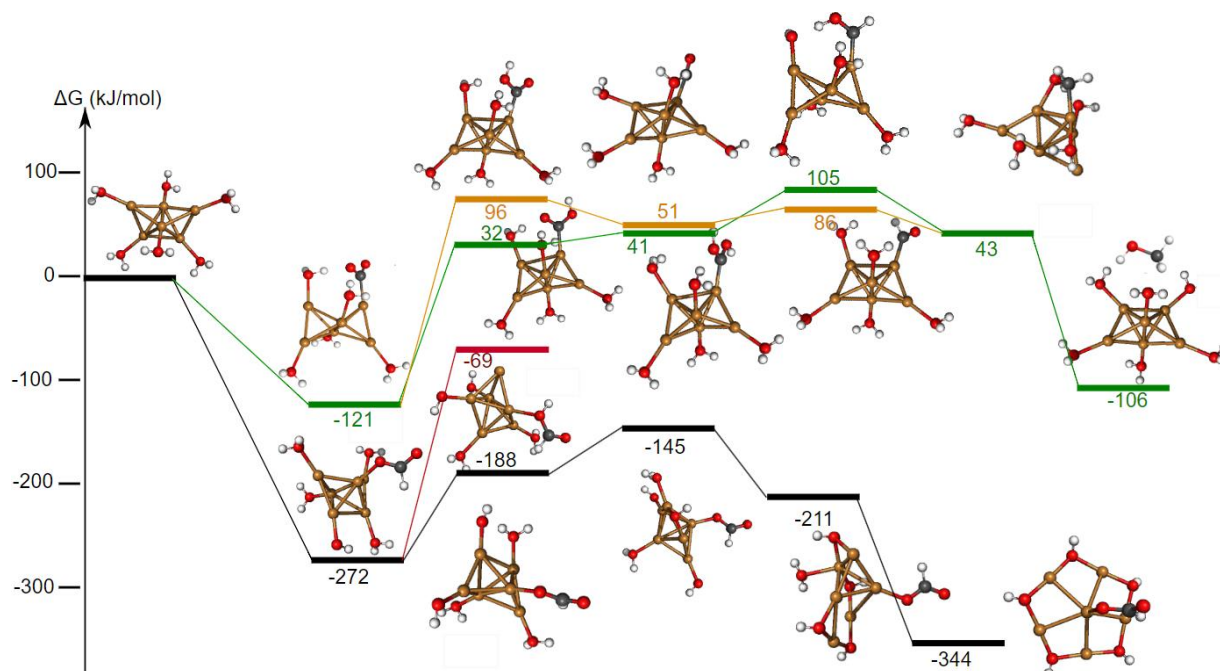
A kutatásom következő lépéseként vizsgáltam a redukciós útvonalak tényleges lefutását az explicit vízmolekulát nem tartalmazó, „csupasz” klaszter, valamint az 1, (49. ábra) illetve 2 vízmolekulát és a maximális számú, közvetlenül a rézatomokhoz kapcsolódó vízmolekulát tartalmazó Cu₆-klaszter esetén.



49. ábra: A teljes reakcióútvonal egy explicit vízmolekula esetén (piros:oxigén, fehér:hidrogén, sárga:réz, szürke:szén) Módszer: ω B97X-D/def2-TZVP

A reakcióútvonalakat szisztematikusan térképeztem fel, ami azt jelenti, hogy a belépő formális hidrogénatom összes lehetséges kötésmódját megvizsgáltam egy, a kutatócsoportban kifejlesztett félautomata program segítségével. Munkámat megelőzően az általános gyakorlat ^[146] az volt, hogy a belépő hidrogént az adszorbátumra helyezték, azon lehetőségeket, amikor a hidrogén a klaszterhez kötődik, a rézklaszterek esetén nem vizsgálták. Ez a feltételezés jogosnak tűnt, hiszen maga a réz-hidrid közönséges körülmények között nem stabil és az előállítása is nehéz. ^[147] Ennek ellenére, amennyiben az eredmények kiértékelésére a számítási hidrogénelektrod-modellt alkalmaztam, (a módszerről bővebben írtam az Elméleti összefoglalóban) a réz-hidrid klaszterek képződéséhez vezető reakcióútvonal bizonyult a legstabilabbnak. Ez a váratlan eredmény mind a csupasz klaszter, mind 1, illetve 2 explicit vízmolekula esetén fennállt.

A vízmolekulák számának további növelése esetén (munkámban azt a reakcióútvonalat szimuláltam, melyen hat, a rézatomokhoz közvetlenül, az oxigénatomon keresztül kapcsolódó vízmolekulával indult a reakcióútvonal) ezt a jelenséget már nem tapasztaltam. (50. ábra)



50. ábra: Reakcióútvonalak potenciálfüggése néhány darab explicit vízmolekula jelenléte esetén (piros:oxigén, fehér:hidrogén, sárga:réz, szürke:szén) (a színek az útvonalak közötti könnyebb eligazodást segítik) Módszer: ω B97X-D/def2-TZVP

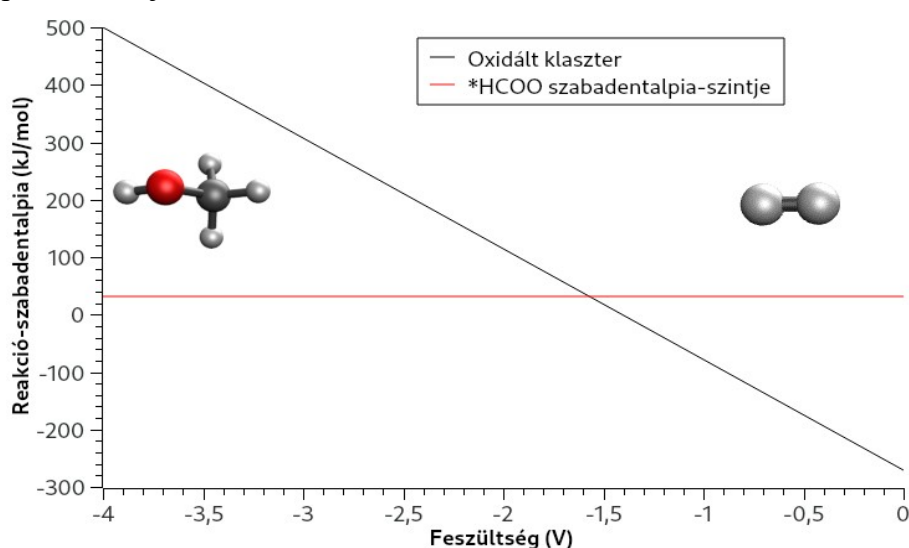
Ezáltal arra a következtetésre jutottam, hogy a számítási hidrogénelektrod-modell explicit víz nélküli (kizárólag implicit szolvatáció mellett történő) használata a valósággal nem összhangban álló számítási eredményekhez vezethet. Továbbá megbizonyosodtam afelől, hogy a számítások szisztematikus felépítésével, a tapasztalatok folyamatos értelmezésével és azok a modell szempontjából történő felhasználásával lépésről lépésre közelebb kerülhetek a célomhoz, mely egy hatékony szimulációs modell kidolgozása szén-dioxid elektroredukciós

folyamatok szimulációjára. Ezen kívül további két megfigyelést tettem. Egyrészt a legstabilabb útvonalon (elektromos potenciál alkalmazása nélkül) a klaszter fokozatos oxidációját tapasztaltam, hidrogéngáz fejlődése közben. A másik megfigyelés, melynek a TDK-munkámban még csak a megalapozott gyanúját vettem fel, az volt, hogy az alkalmazott elektromos potenciál csökkentésével (katódos polarizációval) a klaszter oxidációs hajlama visszaszorítható, az alkalmazott potenciál függvényében a redukció (a számításos hidrogénelektrod-modell alapján) különböző főtermékeket eredményezhet. Ezt a feltételezést már a TDK-konferencia előadására sikerült érdemlegesen igazolnom azáltal, hogy végigszámítottam az oxidálatlan klaszterhez tartozó reakcióútvonalat is, a reakcióútvonalak a 49. ábrán láthatók.

A különböző feszültség alkalmazása esetén kapható főtermékek az 51. ábrán olvashatók. Ehhez a szén-dioxid adszorpciója során közvetlenül oxidálódott klaszter visszaredukálásának feszültségigényét vettem alapul az alábbi, a számításos hidrogénelektrod-modellen alapuló egyenlet alapján:

$$\Delta G = G_{\text{vizsgált klaszter}} - G_{\text{Cu}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} + \frac{1}{2} G_{\text{H}_2} - F \cdot U$$

Az egyenletben U az alkalmazott elektromos potenciál értéke, míg F a Faraday-állandó. Nagyjából $-1,4$ V feszültségig a klaszter oxidációja termodinamikailag kedvező, a metanolképződéssel és hidrogénképződéssel járó reakcióútvonalak első intermedierjének reakció-szabadentalpiája pedig $-1,6$ V környékén egyezik meg. Ezt az értéket az ábrán vízszintes vonallal jelöltem. Ennél nagyobb negatív feszültség esetén válik tehát kedvezőbbé a metanol képződésével járó reakcióútvonal.

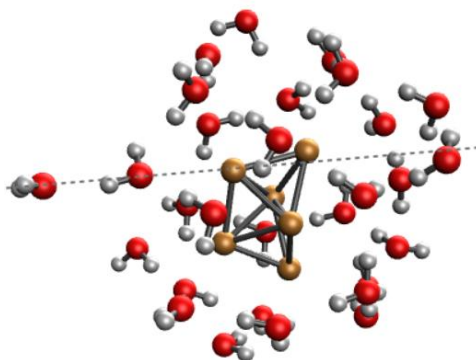


51. ábra: A redukció főterméke a különböző elektromos potenciáltartományokban

8.2. Kiegészítés a nanocsepp modellhez

8.2.1. Klasztermodellek építése

Ebben a fejezetben az első teljes oldószerhéjjal rendelkező klaszterek felépítését mutatom be. A kiindulási klasztergeometriához a korábbi munkámban hat adszorbeált vízmolekula mellett optimált kiindulási Cu₆-klaszterből indultam ki. E köré Packmol szoftver segítségével illesztettem annyi vízmolekulát, amennyi az első oldószerburkot alakította ki. Ezeket a programban egy képzeletbeli dobozba helyeztem, melynek éltávolsága 9 angström volt és a klaszter a doboz közepén helyezkedett el. Az ebben a dobozban a program által véletlenszerűen elhelyezett vízmolekulákból álló geometrián egy gyors, félempirikus előoptimalizációt (GFN-FF) végeztem az XTB programmal és az így kapott szerkezetet vizsgáltam, illetve használtam fel a későbbi geometriaoptimalás során. A vízmolekulák számának növelésével a további vízmolekulák már a második solvatációs réteget kezdték el felépíteni. Ezt abból láttam, hogy az előoptimalizációt követően volt olyan vízmolekula, melynek oxigénatomja és a hozzá legközelebb eső rézatom által kialakított tengelyen egy másik vízmolekula oxigénatomja helyezkedett el. (52. ábra) A második oldószerháj kiépülésének kezdetére az adott molekula klasztertől számított megnövekedett távolsága is utalt. (14. táblázat)



52. ábra: A 36. vízmolekula a második oldószerháját kezdi el felépíteni (a szaggatott vonal a klaszter és az említett vízmolekulák tengelyét jelöli; piros:oxigén, fehér:hidrogén, sárga:réz)

Az előbb említett módon a szén-dioxidot adszorbeált klaszternél is vizsgáltam az első oldószerháját felépítő explicit vízmolekulák számát és nem találtam eltérést. A későbbi redukciólépések során ugyanezt a vizsgálatot nem végeztem el, az adszorbátumhoz formális hidrogénatomot adtam és minden lépésben csak az optimalizációt futtattam. Ezáltal a számítások közvetlenül összehasonlíthatóak voltak, az eredményeket könnyen tudtam értelmezni. Fontos megjegyezni azonban, hogy a reakcióútvonal néhány további köztiterméke esetén a szerkezeten önmagában szembetűnő, hogy vagy a csupasz klaszternél valamivel kevesebb, vagy pedig annál több vízmolekula található a klaszter környezetében.

8.2.2. Számítási módszerek

Korábbi munkám során kvantumkémiai számításokat a Q-Chem-programcsomag 5.4-es verziójának ^[148, 149] segítségével végeztem. Később azonban a nagyobb, több mint száz atomot tartalmazó rendszerek esetén végzett optimalizációk esetén a GPAW-szoftverre ^[150] váltottam, ezzel a programmal optimaltam a geometriákat, míg a Q-Chem-programmal csupán (úgynevezett „single-point”) energiaszámítást végeztem a korábban tesztelt távolságszeparált hibrid funkcionál (ω B97X-D) alkalmazásával, mely a GPAW-programban nem állt rendelkezésre a számításokhoz. ^[151] A klaszterek geometriáit az IQmol-programmal, ^[152] valamint az OVITO molekulamegjelenítő programmal ábrázoltam. ^[153] A diagramok, ábrák megszerkesztése részben az Origin, részben az Inkscape rajzprogramokkal történt. ^[154] Kiindulási klasztergeometriák szerkesztésében segítségemre volt még a Packmol ^[155] számítógépes szoftver, az ASE ^[156] Python könyvtár szerkezetépítő funkciója, valamint az XTB-program, ^[157] mellyel félempirikus előoptimalizációt futtattam az elkészített szerkezeteken. A korábbi, Q-Chem-programmal végzett számításaim eredményei vizes közegre, oldószerfázisra vonatkoztak, a GPAW-val nagy mennyiségű explicit vízmolekula esetén végzett számítások azonban gázfázisra vonatkoznak, esetükben a báziskészlet-szuperpozíciós hibát (basis set superposition error, BSSE) az úgynevezett ellensúly (counterpoise) eljárással korrigáltam. ^[158] Valamennyi eredmény tartalmazza a zérus ponti energiát is, 298 K hőmérsékletre és 1 bar nyomásra vonatkozik. A Q-Chem- és GPAW-programokban felhasznált módszerek tesztelését szintén gázfázisban végeztem. Ez lehetővé tette, hogy az eredményeket a referenciaként szolgáló, hullámfüggvény alapú CCSD(T)/def2-QZVPPD-módszerrel ^[159] számított eredményekkel össze tudjam hasonlítani. Ezek a módszerteszteléshez számított energiaértékek sem zérus ponti energiát, sem pedig termikus korrekciót nem tartalmaznak. A GPAW-val végzett optimalizáció pontosságát kis rendszerek esetén szintén teszteltem, az eredményeket pedig az energiaszámítás (úgynevezett „single point”) során felhasznált ω B97X-D funkcionál alkalmazásakor kapott eredményekkel is összevetettem. A termodinamikai értékekből a vonatkozó szabadentalpia-különbségeket a számításos hidrogénelektrod-modell alapján számítottam. Az elektronszerkezetet kötésrend-, kötőpálya-, (NBO) ^[160] energiafelbontási analízis, (ALMO-EDA) ^[161] valamint nemkovalens kölcsönhatás-index (NCI) ^[162] segítségével értelmeztem. Tehát az optimalizációhoz PBE funkcionált és a GPAW beépített, háromszoros zeta típusú, polarizációs függvényekkel ellátott (TZP) bázisát használtam, D3 diszperziókorrekció alkalmazásával, a nemperiodikus számításaim esetén az energiaértékeket a Q-Chem-programmal ω B97X-D/def2-TZVP-szinten optimalt energiákkal helyettesítettem. A molekuladinamikai szimulációkat szintén a GPAW-

programmal végeztem, esetükben a PBE funkcionál mellett kétszeres zeta minőségű, polarizációs függvényekkel ellátott bázist (DZP) használtam, energiakorrekciót nem végeztem. A hordozóra leválasztott klaszterek esetén is ugyanezeket a módszereket alkalmaztam.

8.2.2.1. A GPAW-program tesztelése és alkalmazása

A GPAW-szoftvert a használata előtt szintén teszteltem a 17. ábrán korábban bemutatott, kisméretű molekulákon. Vizsgáltam az energiaváltozások értékeit közvetlenül a GPAW-programból és a GPAW-val történő optimalizálást követő energiaszámítás eredményét is, melyhez a korábbi számításaim során használt ω B97X-D/def2-TZVP-szintet használtam fel gázfázisban, ezzel a későbbiekben a GPAW-ból származó energiákat korrigáltam. Az eredményeket kJ/mol egységben a 7. táblázat tartalmazza.

7. táblázat: A GPAW-szoftver tesztelése (a reakcióenergiák kJ/mol egységben vannak feltüntetve)

Szerkezet	GPAW (PBE-D3/TZP)	GPAW (PBE-D3/DZP)	Q-Chem (ω B97X-D/def2-TZVP)	GPAW (PBE-D3/TZP), majd single point Q-Chem (ω B97X-D/def2-TZVP)
Cu_6^*CO_2	-16	-12	-19	-18
Cu_6^*CO	-40	-39	-8	-27
$\text{Cu}_6^*\text{H}_2\text{O}$	-65	-74	-56	-58
Cu_6^*O	-45	-41	-55	-48
$\text{H}_2\text{O-H}_2\text{O}$	-20	-20	-23	-22

A GPAW-programmal végzett optimalizációhoz PBE funkcionált^[163] használtam, mely egy GGA-funkcionál, a bázis továbbra is háromszoros zeta típusú volt és tartalmazott polarizációs függvényeket. (TZP) A GPAW-val végzett molekuladinamikai számításokhoz PBE funkcionált és a kétszeres zeta minőségű, polarizált DZP bázist használtam.

A tisztán explicit oldószerburokkal ellátott, szabad (felületre nem leválasztott) klaszter szimulációjakor gamma-pontos számításokat végeztem, (mivel a rendszer eltolási szimmetriával nem rendelkezett) a vákuumot pedig minden térirányban 10 angströmnek választottam. Ez tapasztalatom szerint kellően nagy cellát eredményezett, mert az egyes rendszerek között több kötési távolságot tapasztaltam. Itt kizárólag arra kellett figyelni, hogy a periodikus határfeltételek alkalmazása miatt formálisan egymás melletti rendszerek egymással ne hassanak kölcsön, hiszen az jelentősen befolyásolná viselkedésüket, ami téves számítási eredményekhez és következtetésekhez vezetne. A redukció egyes lépései között a rendszerre vonatkozó paramétereket – beleértve a vízmolekulák és a felületi szénatomok számát – állandó értéken tartottam, hogy a reakcióenergiákat könnyebben és relevánsabban össze lehessen hasonlítani. A redukciót – a számításos hidrogénelektrod-modellnek megfelelően – formálisan hidrogénatomok hozzáadásával szimuláltam, melyeket az adszorbátum különböző atomjaira és a szolvátburkon kívülre is helyeztem szisztematikusan.

Az energiaszámítást követően frekvenciaszámítást is végeztem a GPAW segítségével, ezáltal Helmholtz-féle szabadenergiát kaptam, mely a zérusponti energiát is tartalmazta. Fontos megjegyezni, hogy a munkám során a periodikus számításokhoz használt GPAW-program (Helmholtz-féle) szabadenergiát, nem pedig (Gibbs-féle) szabadentalpiát szolgáltat mint termodinamikai függvény, ezek a fogalmak ráadásul az angol nyelvű szakirodalomban is gyakran keverednek. A szabadenergiát akkor tudjuk összehasonlítani a szabadentalpiával, ha a két függvény közötti különbséget jelentő pV -szorzatot nullának tekintjük, ez oldószerfázisban észszerű elhanyagolás. Mivel korábbi munkám során a translációs és rotációs szabadentalpia-járulékokat elhanyagoltam, esetemben az összehasonlítás során élhetünk azzal a feltételezéssel, hogy a két függvény értéke gyakorlatilag megegyezik,

Nemperiodikus rendszerekre az energiaértéket ezt követően a Q-Chem-programmal ω B97X-D/def2-TZVP-szinten gázfázisban végzett energiaszámítás során kapott értékkel helyettesítettem, így jutottam a feltüntetett szabadentalpiákhoz. Periodikus rendszerekre ω B97X-D/def2-TZVP-szinten nem tudtam számolni, ezért ebben az esetben a PBE-D3/TZP eredményeket használtam.

Az első oldószerhéj meghatározására a vízmolekulák oxigénatomjának klasztertől való távolságait hasonlítottam össze. A távolságokat, illetve azok átlagát és mediánját a 8. táblázat tartalmazza. A harminchatodik vízmolekulát már nem soroltam az első oldószerhéjhoz.

8. táblázat: A vízmolekulák oxigénatomjainak távolsága a legközelebbi rézatomtól nanocsepp szimulációja esetén

Vízmolekula sorszáma	Távolság a klasztertől (Å)	Vízmolekula sorszáma	Távolság a klasztertől (Å)
1.	1,99	19.	4,66
2.	3,37	20.	4,38
3.	4,46	21.	3,28
4.	3,05	22.	3,91
5.	3,50	23.	3,77
6.	3,11	24.	2,99
7.	4,41	25.	3,81
8.	2,86	26.	3,45
9.	2,80	27.	4,22
10.	3,11	28.	4,46
11.	3,27	29.	3,89
12.	3,92	30.	3,02
13.	3,18	31.	3,95
14.	4,42	32.	4,71
15.	2,97	33.	3,61
16.	2,74	34.	3,91
17.	3,24	35.	3,16
18.	3,18	36.	6,21
Átlag	3,56	Medián	3,45

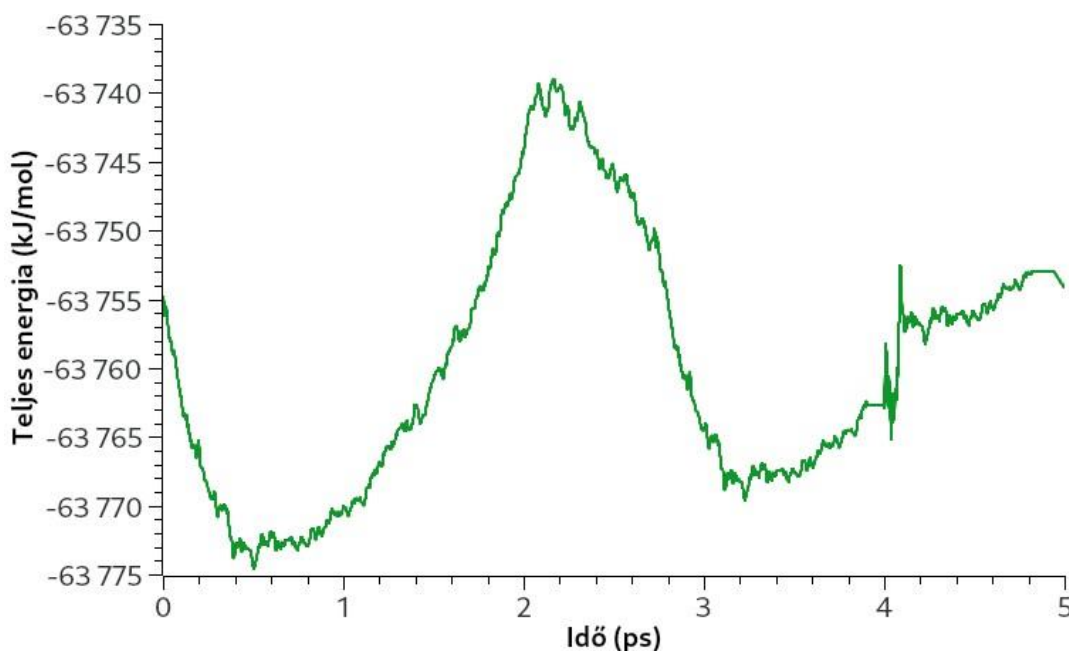
8.2.2.2. Molekuladinamikai szimulációk

A DFT-alapú geometria-optimalizálást követően a GPAW-programmal molekuladinamikai számításokat is végeztem az ígéretes szerkezetek esetén. A megfelelő időlépés kiválasztásához a számítások megkezdését megelőzően tesztelést végeztem. A tesztelés során a teljes energia (a kinetikus és potenciális energia összege) időbeli változását vizsgáltam. A teljes energiának (beleértve az atommagok kinetikus energiáját is) mikrokanonikus esetben a dinamikai szimuláció során állandónak kell lennie, az csupán egy általam megszabott tűréshatáron belül változhat, és nem mutathat monoton csökkenést vagy növekedést. ^[164] A tesztelés során Velocity Verlet-algoritmussal 298 K kiindulási hőmérséklet és Maxwell Boltzmann-eloszlású kiindulási molekulasebességek mellett különböző időlépések esetén (0,4-1,0 fs) 1000 fs időtartamon vizsgáltam a teljesenergia-idő függvény lefutását a szén-dioxidot adszorbeált, hordozóra leválasztott explicit vizes klaszter esetén. Valamennyi molekuladinamikai számításhoz kétszeres zeta bázist használtam, D3 diszperziókorrekcióval. A kiértékelés során az első 10 fs-ot (mely során az energiaértékek a nagy kiindulási kinetikus energia miatt jelentősen változtak) nem vettem figyelembe. Az intervallumok nagysága, melyben a teljes energia nagysága változott különböző időlépések esetén, a 9. táblázatban látható.

9. táblázat: Molekuladinamikai időlépések tesztelése Módszer: PBE-D3/DZP

Időlépés (fs)	1	0,9	0,8	0,7	0,6	0,5	0,4
Tartomány (kJ/mol)	29	32	19	44	45	18	15

Észrevehetjük, hogy amennyiben az időlépés nem kellően kicsi, az energia adott esetben véletlenszerűen változhat, ennek köszönhetően fordulhat elő az is, hogy több esetben bár csökkent az időlépés, a tapasztalt intervallum növekedett. Ezen megfontolás alapján a 0,5 fs-ot választottam, mely esetén már kellően kicsi ez a vizsgált tartomány, így a kapott eredmények pontosnak tekinthetők. A 0,5 fs-hoz tartozó tesztelési teljes energia-idő függvény az 53. ábrán látható. 4 ps környékén a vízmolekulák között több proton egyidejű vándorlása figyelhető meg, ennek tulajdonítható a csúcsok megjelenése.



53. ábra: A tesztelési függvény lefutása 0,5 fs időlépés esetén Módszer: PBE-D3/DZP

A függvény a kezdeti szakaszon csökken, majd emelkedik, ezután pedig újból csökkenésnek indul, tehát a szimuláció időtartama alatt nem mutat folyamatos egyirányú tendenciális változás, illetve jelentős nagyságú eltolódás sem figyelhető meg. Az energia azonban, hosszabb szimuláció esetén meglehetősen széles tartományon változik. Az időlépés választását így a pontosság mellett az észszerű számítási idő is motiválta. Gyakran ennél jóval hosszabb időlépéseket (1,2 fs) ^[165] is alkalmaznak explicit vizes szimulációkra publikációkban, igaz, az időlépés széles körű tesztelését sem minden esetben szokták elvégezni. A további számításokhoz tehát 0,5 fs időlépést használtam, a tényleges molekuladinamikai számításokat azonban már a Langevin-termosztát alkalmazásával (a választást az Elméleti összefoglalóban indoklom) végeztem, 298 K hőmérsékleten 0,001 ps⁻¹-os súrlódási koefficiens alkalmazásával. Utóbbi beállítást korábban aranyklasterekre is használták. ^[166] A számítások megkezdése előtt több súrlódási koefficiens értéket is teszteltem, azonban minden egyéb

esetben a hőmérséklet drasztikus változása volt megfigyelhető. Amennyiben ennél kisebb sűrűlási koefficienszt választottam, a hőmérséklet jelentős ingadozást mutatott, amennyiben nagyobbat választottam, a hőmérséklet $+\infty$ -hez tartott, a szimuláció nem volt reális. Ezen beállítások mellett a hőmérséklet a 298 ± 20 K-es tartományon belül lassú oszcillációt mutat 298 K körül.

8.3. Kiegészítés a felületen végzett szimulációkhoz

8.3.1. A szimuláció optimális paramétereinek beállítása

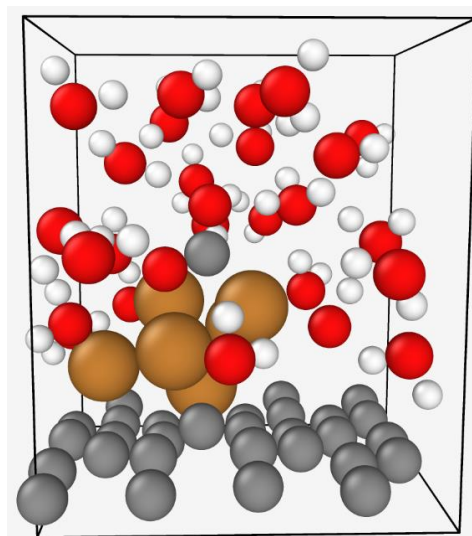
A hordozófelületre leválasztott klaszter esetén a vízmolekulák számának meghatározásához szintén a vízmolekulák oxigénatomjának klasztertől való távolságait hasonlítottam össze. A távolságokat, illetve azok átlagát és mediánját a 10. táblázat tartalmazza. A huszonhatodik vízmolekulát már nem soroltam az első oldószerhéhoz.

10. táblázat: A vízmolekulák oxigénatomjának távolsága a legközelebbi rézatomtól hordozófelületre leválasztva

Vízmolekula sorszáma	Távolság a klasztertől (Å)	Vízmolekula sorszáma	Távolság a klasztertől (Å)
1.	2,06	14.	4,51
2.	3,11	15.	4,81
3.	3,71	16.	3,75
4.	4,21	17.	3,43
5.	4,06	18.	3,92
6.	3,17	19.	2,41
7.	1,91	20.	2,38
8.	1,99	21.	2,29
9.	2,85	22.	3,16
10.	3,98	23.	4,10
11.	3,43	24.	3,46
12.	3,92	25.	4,81
13.	4,67	26.	6,65
Átlag	3,44	Medián	3,46

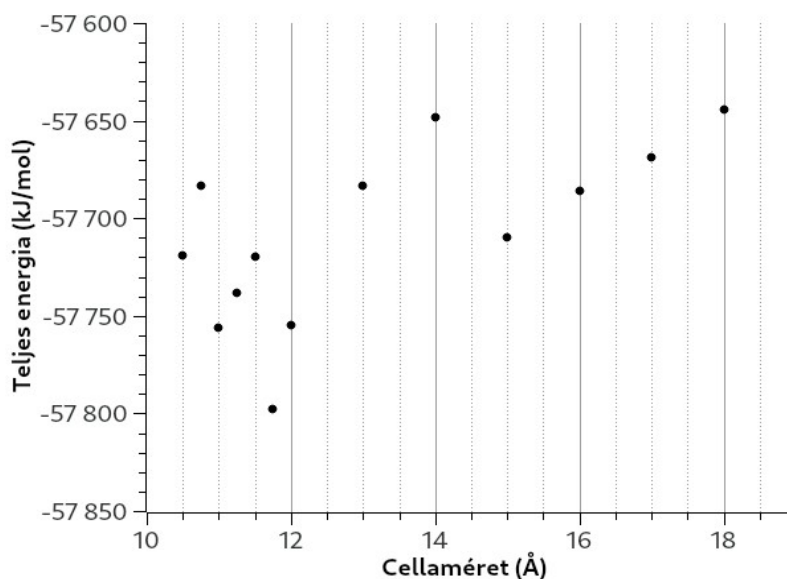
Miután optimalizáltam a kiindulási szerkezetet, a szén-dioxid preferált adszorpcióját vizsgáltam. Az így optimált geometrián előbb a cella méretét, majd ezt követően a reciprokrácsbeli k -pontok számát optimaláltam.^[167] A GPAW-program a rendszer első Brillouin-zónáján belül elhelyezett k -pontokban fejti sorba a pályákat, a Kohn–Sham-egyenleteket a reciproktérben elegendő csupán a k -pontokban megoldani. A k -pontok optimális száma a rendszer valós térbeli szimmetriaviszonyaival áll összefüggésben, függ azonban a cellamérettől is, ezért először azt optimaláltam, amihez (1.1.1)-es k -pont rácsot (gamma-pontos számítás) használtam. A cella mérete két geometriai irányban a grafén természetes periodicitása miatt meghatározott, így a cellaméret optimalálását csupán a z -tengely irányában (mely tehát a nemperiodikus irány) végeztem el. Gázfázisú rendszerekre az igaz, hogy a nemperiodikus

cellaméret növelésével a rendszer teljes energiája csökken, az érték pedig egy bizonyos cellaméretet követően konvergál, így az optimális cellaméret a lehető legkisebb, de már a konvergált energiatartományba eső méret, mert ekkor a nemperiodikus irányban elhanyagolható a rétegek közötti kölcsönhatás. Explicit vizet tartalmazó rendszerek (mint amilyen az én modellem is) esetén azonban valóban beszélhetünk egy optimális cellaméretéről, mely esetén az energia minimális értéket vesz fel. Ennél kisebb cellaméret esetén a rendszer nem tudja felvenni az optimális szerkezetet, hiszen nem feltétlenül van lehetőség az egyensúlyi kötéstávolságok és kötésszögek kialakulására, ennél nagyobb méret esetén pedig az explicit oldószerréteg molekulái lesznek hajlamosak arra, hogy a felülettől túlzottan eltávolodjanak, ami szintén az energiaminimumra törekvés ellen hat.



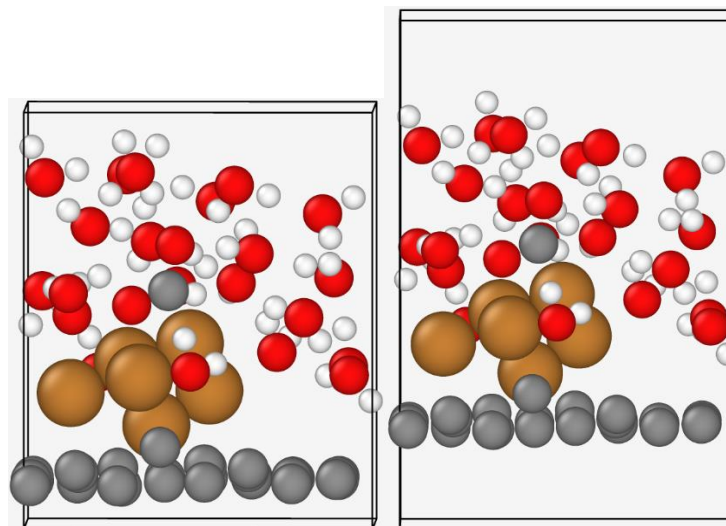
54. ábra: Az optimális paraméterek (cellaméret, k-pontok száma) kereséséhez felhasznált geometria (piros:oxigén, fehér:hidrogén, sárga:réz, szürke:szén)

Különböző cellaméretetek esetén vizsgáltam a szén-dioxidot adszorbeált, felületre leválasztott, explicit vízzel körbevett Cu₆-klaszter (54. ábra) teljes energiáját kJ/mol mértékegységben. Kezdetben nemperiodikus irányban a cella méretét egész angströmönként változtattam, majd a feltételezett minimum környezetében 0,25 angströmönként végeztem el az optimalizációt, majd határoztam meg az energiát. Az adatokat az 55. ábrán diagramos formában ábrázoltam, a diagramon feltüntetett energiák közvetlenül a GPAW-programból származnak.



55. ábra: A cellaméret optimalizálása Módszer: PBE-D3/TZP

Az optimális cellaméret, amelyhez a minimális energiaérték tartozik, 11,75 Å-nél található, a későbbiekben is ezt a cellaméretet használtam valamennyi optimalizálás során. Megfigyelhető azonban, hogy 15 Å-nél egy lokális minimum is észlelhető. Az 56. ábrán a két szerkezetet összehasonlítva a minimális eltérés a szén-dioxidtól enyhén balra figyelhető meg, ahol néhány vízmolekula rétegződése energetikailag kedvező hatású. (véltetően 11 Å esetén is egy hasonló, kedvező konformáció kialakulása okozza a lokális minimum megjelenését)



56. ábra: A 11,75 Å-höz (balra) és a 15 Å-höz (jobbra) tartozó szerkezetek (piros:oxigén, fehér:hidrogén, sárga:réz, szürke:szén) Módszer: PBE-D3/TZP

Az optimális cellaméret után a k -pontok optimális számát határoztam meg. Ebben az esetben éppen azon térirányokban érdemes változtatni a k -pontok számát, melyekben a rendszer természetes periodicitást mutat, tehát a z -térirányban a k -pontok száma 1 maradt, a másik két térirányban pedig különböző k -pontmennyiségek esetén vizsgáltam a gamma-pontos számítással optimált szén-dioxidot adszorbeált, hordozóra leválasztott explicit vízzel körbevett klaszter teljes energiáját. Ez esetben a k -pontok számának növelése javítja a számítási

pontosságot, de jelentősen megnöveli a számítások idejét, így célszerű olyan beosztást választani, mely eléri a kívánt konvergenciaszintet, de emellett a számítási idő még megfelelő. Mind a két térirányban 1-től 5-ig vizsgáltam a k -pontok számának összes lehetséges kombinációját, az adatokat a 11. táblázatban tüntettem fel, a modellrendszer továbbra is a 36. ábrán szereplő klaszter volt az optimális z -iránybeli cellaparaméterrel. (11,75 Å)

11. táblázat: A k -pont rács kiválasztása (k_x az x -tengely irányú, k_y az y -tengely irányú k -pontok száma, E a rendszer abszolút energiája kJ/mol egységben; z -irányban a k -pontok száma 1)

k_x	k_y	E (kJ/mol)	Eltérés	k_x	k_y	E (kJ/mol)	Eltérés
1	1	-63188	60	3	4	-63248	0
1	2	-63285	37	3	5	-63249	1
1	3	-63279	31	4	1	-63155	93
1	4	-63278	30	4	2	-63252	4
1	5	-63280	32	4	3	-63248	0
2	1	-63162	86	4	4	-63248	0
2	2	-63255	7	4	5	-63249	1
2	3	-63249	1	5	1	-63156	92
2	4	-63250	2	5	2	-63252	4
2	5	-63250	2	5	3	-63248	0
3	1	-63155	93	5	4	-63249	1
3	2	-63252	4	5	5	-63248	0
3	3	-63248	0	Referencia (5.5.1)		-63248	0

Ha a k -pontok növekvő száma esetén vizsgáljuk az energiát, a (3.3.1)-es és (4.4.1)-es k -pont rácsokhoz képest az (5.5.1)-es rács energiája már alig változik. Azaz az (5.5.1)-es k -pont rács esetén az energiát konvergálnak tekinthetjük, ezért érdemes ahhoz viszonyítani a pontosságot. (a táblázatban ezt tekintettem referenciának) Látható, hogy valamivel kevesebb k -pont esetén még szintén ezzel gyakorlatilag megegyező értékeket kapunk. Az, hogy végül a félkövérrel kiemelt (2.2.1)-es k -pont rácsra esett a választásom, a pontosság és az időfaktor együttes figyelembevételének köszönhető. Míg ebben az esetben a tesztelt geometrián egy SCF-iteráció időtartama átlagosan kevesebb, mint 5 perc, a (3.3.1)-es k -pont rács esetén (mely az adott tesztrendszerre gyakorlatilag azt az energiát adja, mint a referenciaként szolgáló (5.5.1)-es rács) ugyanez közel 14 perc, tehát átlagosan majdnem háromszor lassabbak lennének a számítások, miközben a pontosság csupán minimálisan javulna. Fontos még megemlíteni, hogy maga az optimált geometria a k -pontok számának további növelése során tapasztalatom szerint nem változott.

A továbbiakban tehát valamennyi, felülethez kötött klaszterre vonatkozó számítás során (2.2.1)-es k -pont rács és 11,75 angström nagyságú z -irányú cellaméretet alkalmaztam. Az energiaszámítást követően frekvenciaszámítást is végeztem a GPAW segítségével, ezáltal Helmholtz-féle szabadenergiát kaptam, mely a zérusponthoz tartozó energiát is tartalmazta. Ezt követően

minden reakciólépés esetén elvégeztem a BSSE-korrekcíót, így jutottam a feltüntetett szabadentalpiákhoz. Periodikus számításokról lévén szó, az energiaértékeket nem tudtam a Q-Chemből származó energiákkal helyettesíteni, így a GPAW PBE funkcionáljának értékeit használtam TZP bázissal. A 6. táblázatban bemutattam a funkcionál tesztelésének eredményét. A korábban használt ω B97X-D funkcionálhoz képest az eltérés a legtöbb rendszer esetén 10-15 kJ/mólnál kisebb.

8.3.2. Számítások elektrokémiai potenciál figyelembevételével

A korábbi fejezetekben tárgyalt számítások kivétel nélkül zérus potenciálra vonatkoztak, azonban a valóságban az elektroredukció során természetesen valamekkora feszültséget alkalmaznak. A feszültség figyelembevételére már tettem kísérletet a számításos hidrogénelektrod-modell révén, azonban a periodikus számításaim során azonos számú hidrogén hozzáadásakor az energiaviszonyok a modell alapján azonos mértékben változtak. A jelen fejezetben emiatt két további módszerrel vizsgálom a potenciál hatását. Először különböző töltések beállítása mellett futtatott molekuladinamikai szimulációk segítségével vizsgálom a klaszteren adszorbeált szén-dioxid (49. ábra) viselkedését. Arra vagyok kíváncsi, hogy csupán feszültséget kapcsolva a klaszterre, hidrogénatomok hozzáadása nélkül (azaz ebben az esetben a redukcióhoz szükséges hidrogén csak az oldószerből származhat) képes-e lejátszódni redukciós folyamat és ez hogyan függ az alkalmazott elektromos potenciál nagyságától. Fontos azonban elmondani, hogy a GPAW-program a rendszerhez adott elektron töltését homogén, pozitív háttértöltéssel kompenzálja, hiszen egy negatív töltés egy periodikus rendszerben tulajdonképpen végtelen nagyságú negatív töltésnek felelne meg. Emiatt merült fel az az ötlet, hogy a rendszerre kapcsolt potenciált kation és elektron hozzáadásával is lehetne modellezni, ezért szintén molekuladinamikai számításokkal vizsgáltam a rendszer viselkedését különböző mennyiségű káliumatom hozzáadása esetén. A káliumatom vízben gyakorlatilag káliumionként van jelen, ^[168] így ebben az esetben az extra elektron redukálhatja a szén-dioxidot. A fejezet további részében mindkét modellt bemutatom.

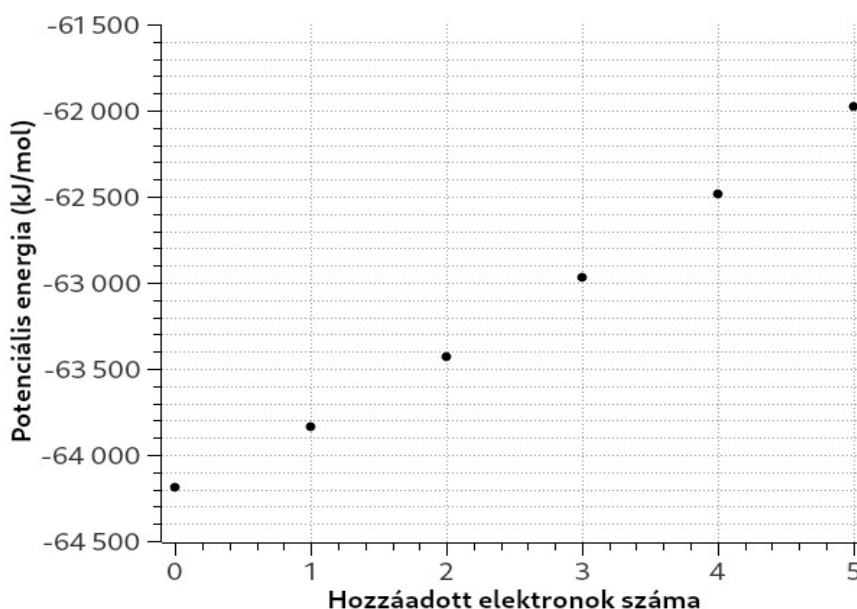
Először nézzük meg, hogy az egyes elektronok hozzáadása mekkora elektrokémiai potenciált jelentenek a vizsgált rendszerben. Ehhez egy Legendre-transzformációt kell végrehajtanunk. Az elektrokémiai potenciált a potenciális energia részecskeszám szerinti deriváltjaként írjuk fel:

$$\tilde{\mu} = \frac{\partial E(n)}{\partial n}$$

Mivel a részecskeszám a formális töltés megjelenése (azaz az elektronok számának változása, ahol a hozzáadott elektronok száma pont a formális töltés -1-szerese) által változik meg, az alábbi egyenlet lesz érvényes (ahol n_e jelöli a hozzáadott elektronok számát):

$$\tilde{\mu} = \left. \frac{\partial E}{\partial n_e} \right|_{n_e}$$

Tehát a potenciális energia hozzáadott elektronok száma szerinti deriváltjának -1 -szerese az adott számú hozzáadott elektronnak megfelelő pontban megadja az elektrokémiai potenciált. A potenciális energia értékének a molekuladinamikai szimulációk első lépéseinek potenciális energiáit (talán pontosabb lenne az energiák valamilyen átlagát venni, de vizes oldat esetén ez várhatóan igen hosszú szimulációkat jelentene, ezért ezt később tervezem tanulmányozni) tekintettem, ezeket ábrázoltam a hozzáadott elektronok számának függvényében az 57. ábrán.

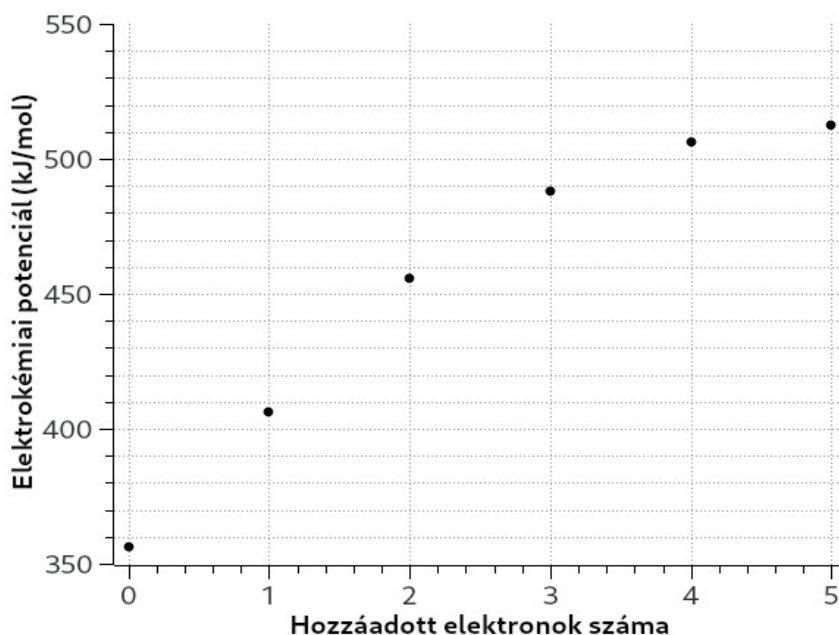


57. ábra: A potenciális energia változása a hozzáadott elektronok számának függvényében

A deriváltakat differenciahányadossal közelítettem

$$\frac{f(x) - f(x_0)}{x - x_0} = \frac{E(n) - E(n-1)}{1}$$

A differenciahányadosok -1 -szeresét ábrázolva a hozzáadott elektronok számának függvényében megkaptam az elektrokémiai potenciál függését a hozzáadott elektronok számától. (50. ábra)



58. ábra: Az elektrokémiai potenciál a hozzáadott elektronok számának függvényében

Mint az 58. ábrán látható, több hozzáadott elektron (nagyobb formális negatív töltés alkalmazása) esetén az elektrokémiai potenciál (és ezáltal, mint később látjuk, a negatív elektromos potenciál nagysága is) szigorúan monoton nő, de a tapasztalt növekedés üteme fokozatosan csökken. A feszültséget a töltésmentes állapothoz képest az elektrokémiai potenciál definíciója alapján kaphatjuk meg, ha a rendszer kémiai potenciáljának külső feszültségtől mentes állapotban az elektronok hozzáadása nélkül kapott elektrokémiai potenciált vesszük. Ezután már csak a Faraday-számmal és az elektron töltésével ($z=-1$) kell osztani, hogy megkapjuk a feszültséget a külső feszültségtől mentes állapothoz képest.

$$U = \frac{\tilde{\mu} - \tilde{\mu}_0}{z \cdot F}$$

A 12. táblázat a számítások eredményeit részletesen tartalmazza.

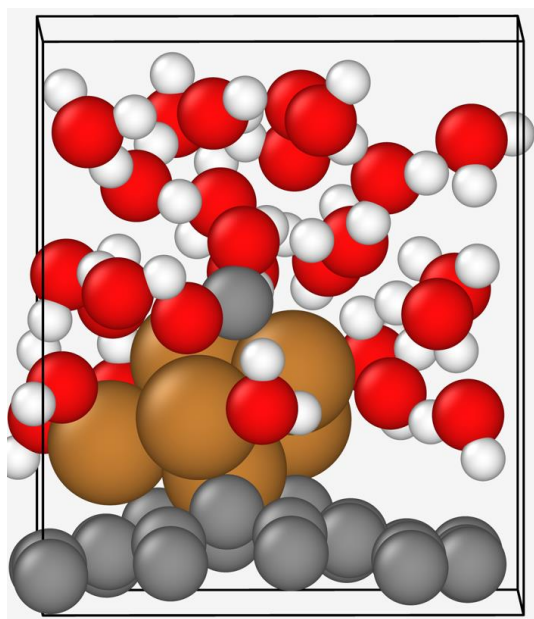
12. táblázat: A feszültség meghatározása adott töltés esetén

Formális töltés	Hozzáadott elektronok száma	E_{pot} (kJ/mol)	dE_{pot}/dq (kJ/mol)	$\tilde{\mu}$ (kJ/mol)	Elektromos energia (kJ/mol)	Feszültség a külső feszültségtől mentes állapothoz képest (V)
0	0	-64189	-356	356	0	0
-1	1	-63833	-406	406	50	-0,52
-2	2	-63427	-456	456	100	-1,03
-3	3	-62971	-488	488	132	-1,37
-4	4	-62483	-503	503	147	-1,53
-5	5	-61980	-513	513	157	-1,62

Természetesen a molekuladinamikai számítások során a modell szempontjából problémás, hogy a potenciális energia ingadozik, így a szimuláció során nem tudunk állandó potenciált biztosítani, erre a jövőben megoldást szeretnék találni, ennek egy lehetősége például a

hozzáadott elektronok számának változtatása az idő függvényében. Arra is megoldást kell találni, hogy a feszültségeket a sztenderd hidrogénelektroódhoz tudjuk majd viszonyítani.

A káliumionokkal és elektronokkal történő szimuláció a modell egy újabb fontos állomásának kezdeti lépéseként is értelmezhető, hiszen az elektrolit vezetőképességének növelése érdekében elsősorban kálium-hidrogénkarbonát oldatot alkalmaznak elektrolitként a gyakorlatban elektroredukációs folyamatok során. ^[169] Az alkálifémionok elősegítik a szén-dioxid adszorpciót és stabilizálják az intermediereket. A kation méretének növelésével a kation pufferelő hatása csökken, emiatt a lokális szén-dioxid-koncentráció megnő az anód környékén. ^[170] Ennek köszönhető, hogy káliumionokat tartalmazó elektrolit használata elterjedtebb, mint például nátrium-hidrogénkarbonát alkalmazása. A szimulációk során az 59. ábrán szereplő szerkezet környezetében véletlenszerűen helyeztem el a káliumatomokat, a molekuladinamikai szimulációt megelőzően a geometriákat optimáltam. A hozzáadott elektronok és a káliumatomok számának hatását 1 db-tól 5 db-ig vizsgáltam a szimulációkban.



59. ábra: A szimulációk kiindulási geometriája (piros:oxigén, fehér:hidrogén, sárga:réz, szürke:szén)

A káliumionok elméleti koncentrációját is kiszámíthatjuk a káliumatomokkal szimulált rendszerekben. Tudjuk, hogy az adott összetételnél 25 mol vízre jut 1-5 mol káliumion, a vízre vonatkozóan pedig a koncentráció 55,56 mol/l, tehát n káliumatom hozzáadása esetén a koncentráció:

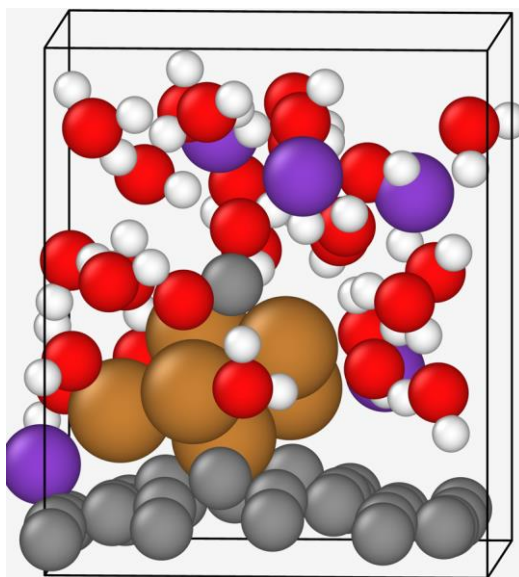
$$c_{K^+} = \frac{55,56 \text{ mol/l}}{25 \text{ mol}} \cdot n \text{ mol}$$

Az ezen a módon kiszámított koncentrációkat a 13. táblázat tartalmazza:

13. táblázat: A káliumion-koncentráció az egyes szimulált rendszerekben

Hozzáadott káliumatomok	Koncentráció (mol/l)
1	2,22
2	4,44
3	6,67
4	8,89
5	11,11

Az 5 káliumatom hozzáadása esetén tapasztalt 11,11 mol/l már egy igen nagy koncentrációnak számít, de ez egyrészt egy szimulációs modell fejlesztésének csupán egy köztes lépése, másrészt fontos elmondani, hogy az elektród környezetében a lokális ionkoncentráció várhatóan nagyobb, mint a tömbfázisbeli. A feszültség hatására elektromos kettősréteg alakul ki, a negatív töltésű elektród környezetében az oldószer molekulái mellett pozitív töltésű kationok halmozódnak fel. A Helmholtz-réteget a káliumatomok szimulációjának köszönhetően expliciten tudom szimulálni. A két réteg kiválóan megfigyelhető az 5 káliumatom hozzáadása mellett végzett molekuladinamikai szimuláció kiindulási szerkezetén. (60. ábra)



60. ábra: Az öt káliumatomos molekuladinamikai szimulációhoz felhasznált kiindulási geometria (piros:oxigén, fehér:hidrogén, sárga:réz, szürke:szén, lila:kálium)

A különböző hozzáadott elektron- és káliumatomszám esetén a 10 ps-os szimulációk jelenleg is folyamatban vannak, a lefutott időtartamokat a 14. táblázatban tüntettem fel.

14. táblázat: A molekuladinamikai szimulációkból lefutott időtartamok

Hozzáadott elektronok száma	Lefutott idő (ps)	Káliumatomok száma	Lefutott idő (ps)
0	9,1		
1	6,5	1	2,7
2	8,9	2	3,1
3	8,8	3	1,9
4	9,6	4	1,7
5	7,1	5	1,5

8.4. Elméleti összefoglaló ^[171, 172]

A kvantumkémiai összefoglalót szinte teljes egészében korábbi TDK-munkámból ^[173] vettem át szó szerint.

A számítástechnika fejlődése új távlatokat nyitott a kémiai problémák megoldásában. Szimulációkat már régóta használnak a kutatók arra, hogy előjelezzenek, megbecsüljenek, avagy felmérjenek különböző folyamatok során bekövetkező változásokat, reakciók lefutását, körülményeit, termodinamikai, elektromos, illetve optikai tulajdonságokat, vegyületek stabilitásviszonyait és még számos egyéb jelenséget. A lehetőségek tára gyakorlatilag végtelen, és ahogy a technika fejlődik, az alkalmazások még tovább fognak bővülni. Munkám során a klaszterekkel megvalósított szén-dioxid redukció mechanizmusát és ebben a víz szerepét kvantumkémiai módszerek segítségével vizsgáltam, a továbbiakban ezt a területet mutatom be vázlatosan.

8.4.1. A kvantumkémia alapjai

A mindennapi életben megszokott az, hogy folytonos függvényekkel írjuk le a minket körülvevő környezetet. Például minél nagyobb erőt fejtünk ki egy tárgyra, az annál gyorsabban mozog. Mikrorendszerek, például molekuláris struktúrák esetében azonban a megfigyelés az, hogy a tulajdonságok nem folyamatosan változnak, hanem az energiát csomagokban, úgynevezett kvantumokban veszik fel. Ahhoz, hogy egy ilyen viselkedésű rendszert le tudjunk írni, a megszokottól eltérő matematikai apparátusra van szükség, leginkább sajátérték-egyenletek alkalmazására. ($\hat{A}\lambda = s\lambda$, ahol $\hat{A}$ egy operátor (mátrix), λ egy függvény (vektor), míg s egy szám)

8.4.2. Dirac-egyenlet

A kvantummechanika alapegyenlete a Dirac-egyenlet. Ez, a később látható egyenletekkel, például a Schrödinger-egyenlettel szemben nem tartalmaz semmilyen kémiai szempontból releváns elhanyagolást, összhangban van a relativitáselmélettel, (az idő és a hely szerinti első deriváltakat tartalmazza, tehát az úgynevezett Lorentz-transzformációval szemben invariáns) viszont matematikai megoldása csak kis rendszerek, például egy hidrogénatom esetében

lehetséges, minden egyéb esetben különböző közelítéseket kell alkalmaznunk a számításoknál.

A Dirac-egyenlet általános alakja az alábbi:

$$\frac{\partial \Psi}{\partial t} = \alpha_x \frac{\partial \Psi}{\partial x} + \alpha_y \frac{\partial \Psi}{\partial y} + \alpha_z \frac{\partial \Psi}{\partial z} + \beta mc^2 \Psi,$$

ahol Ψ a mikrorendszer állapotát egyértelműen leíró, úgynevezett hullámfüggvény, mely az egyes részecskék koordinátáin felül az időtől is függ, m a részecske nyugalmi tömege, c a fénysebesség, α_x , α_y , α_z és β együtthatók pedig nem egyszerű számok, hanem 4×4 -es mátrixok, így tehát a hullámfüggvénynek négy komponense van, négy, csatolt differenciálegyenletet kell megoldanunk.

A Dirac-egyenlet az elektronok leírására négy megoldást ad. Ezek közül kettő-kettő megoldás degenerált energiaállapotot ír le, mely degeneráció megszűnik abban az esetben, ha külső mágneses teret alkalmazunk, tehát ez a két megoldás csupán spinjében tér el egymástól. A közelítést alkalmazó egyenletek a spin nem tartalmazzák, azokhoz ezt posztulátumként kell hozzáilleszteni. A másik két megoldás azonban formálisan negatív kinetikus energiájú állapotot ír le, ami úgy lehetséges, ha pozitív energiájú, ámde pozitív töltésű részecske van jelen. Egyenletével tehát Dirac nem csak egy általános érvényű egyenletet talált kvantumrendszerek leírására, de megjósolta a pozitronok létezését is.

8.4.3. Közelítések a kvantumkémiaiában

A Dirac-egyenlet matematikai megoldását keresve nagyobb rendszerek esetén problémába ütközünk, ezért számításos kémiai szimulációs módszerek alapjaként való felhasználása csak abban az esetben jöhet szóba, ha bizonyos közelítésekhez folyamodunk. A kvantumkémiai számítások tehát alapvetően egyfajta kompromisszum megtalálásáról szólnak, hiszen olyan módszerek alkalmazására van szükség, melyek belátható időn belül szolgáltatnak megoldást és ezek a megoldások kellő pontosságúak.

8.4.3.1. Első közelítés: a nemrelativisztikus kvantummechanika

Az első közelítés során a relativisztikus effektusokat hagyjuk el. A nemrelativisztikus közelítés után a Schrödinger-egyenletet kapjuk eredményül, melynek, ha szeparáljuk a változóit, felírhatjuk az időtől független alakját.

$$\hat{H}\Psi = E\Psi$$

Az egyenletben Ψ hullámfüggvény már csak a részecskék térkoordinátáitól függ, $\hat{H}$ az úgynevezett Hamilton-operátor, mely tartalmazza a rendszerre vonatkozó potenciális és kinetikus energiaoperátorokat, E pedig a rendszer teljes energiája.

A relativisztikus hatások annál jelentősebbek, minél nagyobb rendszámú elemről beszélünk, ezért általában a könnyű elemek esetén elhanyagolásukból nem származik

probléma, nehezebb elemek esetén pedig általában a nemrelativisztikus módszerekhez empirikus vagy félempirikus összefüggések hozzáillesztésével igyekszünk ezeket a hatásokat figyelembe venni. Az egyik legelterjedtebb módszer esetén a nehezebb elemek belső elektronjait jól megválasztott, úgynevezett effektív törzspotenciálokkal (Effective Core Potential, ECP) helyettesítjük, melyeket a Dirac-egyenlet megoldásán alapuló nagy pontosságú kvantumkémiai számítással határoztak meg. Ekkor csupán a külső elektronok szimulációjára van szükség, ami a processzorigényt is nagyban csökkenti. A tesztelés során én is ECP-k segítségével vizsgáltam a relativisztikus hatások nagyságát. Érdekesség, hogy míg a relativisztikus hatások elhagyása kis rendszámú elemek esetén valóban nem jár számottevő következménnyel, addig például az arany tulajdonságait nemrelativisztikus közelítéssel, ECP alkalmazása nélkül számítva azt az eredményt kapnánk, hogy az arany a többi fémhez hasonlóan szürke színű. A számítások során a spin- és a pályaimpulzusmomentum csatolását (a spin-pálya csatolást) elhanyagoljuk.

8.4.3.2. Második közelítés: A Born–Oppenheimer-közelítés

A Born–Oppenheimer-közelítés az általánosan elterjedt kémiai modellek alapja. A közelítés célja az atommagok és elektronok mozgásának szétválasztása, hiszen előbbiek több nagyságrenddel nehezebbek utóbbiaknál, így az elektronok gyakorlatilag pillanatszerűen képesek követni a magok mozgását.

Ahogy már említettem, a Hamilton-operátor a részecskék potenciális és kinetikus energiaoperátorait tartalmazza, ezek szétválasztása a feladat, ezek közül némelyik egzaktul megtehető, mint a kinetikus energiák, illetve az elektron-elektron és a mag-mag tasztítás.

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} = \sum_i^n \hat{T}_{e_i} + \sum_\alpha^N \hat{T}_{M_\alpha} + \frac{1}{2} \sum_i^n \sum_j^n \hat{V}_{e_i e_j} + \frac{1}{2} \sum_\alpha^N \sum_\beta^N \hat{V}_{M_\alpha M_\beta} + \sum_i^n \sum_\alpha^N \hat{V}_{e_i M_\alpha}$$

A fenti egyenletben pirossal az elektronokhoz, míg kézzel a magokhoz egzakt módon hozzárendelhető tagok láthatóak. Az elektron-mag vonzás azonban éppen a két részecsketípus között lép fel, így a változók szeparálásakor ezen a ponton problémába ütközünk. Itt következik a közelítés, ami azon alapul, hogy az elektronok és magok mozgásának sebessége között több nagyságrend különbség van, hiszen utóbbiak közel 2000-szer nehezebbek. Első lépésként a magokat egy adott elrendezésben rögzítjük, azt az elektronok mozgását leíró Schrödinger-egyenlet szempontjából nem mint változót, hanem mint paramétert kezeljük. Ekkor az összes potenciális energia jellegű tagot az elektronok Hamilton-operátorához ($\hat{H}_e$) tudjuk rendelni. Az elektronok hullámfüggvénye valójában nem lenne független a magok kinetikus energiájától, de mi a közelítés során annak tekintjük. Az elektronok Schrödinger-egyenletének megoldásával

nyert energia formálisan a magok potenciális energiáját adja meg, hiszen az elektronok energiája a magok helyzetétől fog függeni. A pontos matematikai formulák az elektronok ($\hat{H}_e$) és magok ($\hat{H}_n$) Hamilton-operátoraira vonatkozóan alább olvashatók.

$$\hat{H}_e = \sum_i^n \hat{T}_{e_i} + \frac{1}{2} \sum_i^n \sum_j^n \hat{V}_{e_i, e_j} + \frac{1}{2} \sum_\alpha^N \sum_\beta^N \hat{V}_{M_\alpha, M_\beta} + \sum_i^n \sum_\alpha^N \hat{V}_{e_i, M_\alpha}$$

$$\hat{H}_n = \sum_\alpha^N \hat{T}_{M_i} + E_e$$

Az érdekesség az, hogy ezzel a közelítéssel nem csak számítási időt spórolunk, de a valódi kémiai tartalmak is tisztábban láthatóak, mint az eredeti Schrödinger-egyenlet esetén. Ha megoldjuk a magok Schrödinger-egyenletét, csak a rezgési-forgási energianívókat kapjuk meg. Ezt a gyakorlatban általában nem is oldjuk meg, hanem harmonikus közelítést alkalmazunk, vagyis a stacionárius pontokra (minimumokra vagy elsőrendű nyeregpontra) parabolát illesztünk.

Az elektronok Schrödinger-egyenlet a magok lehetséges elrendezéseire megoldva a potenciális energia-hiperfelületet kapjuk, mely egy $3n-6$ (lineáris molekula esetén $3n-5$, ahol n az atommagok száma) dimenziós felület. A potenciális energia-hiperfelület segítségével definiálni tudjuk a molekulákat, átmeneti állapotokat és aktiválási energiákat.

A molekulákat a felület minimumai jelentik, de csak abban az esetben, ha abban a lokális minimumban legalább egy rezgési nívó, az úgynevezett zérus ponti rezgés megtalálható, mely a kvantummechanikában minden rendszer szükséges jellemzője, ennek hiányában az adott minimum olyan sekély, hogy a molekula nem létezhet.

Az elsőrendű nyeregpontra jelentik az átmeneti állapotokat, a hozzájuk tartozó energiák alapján pedig aktiválási energiák adhatók meg. Éppen ezért minden optimalizáció után frekvenciaszámítást is szükséges végezni, annak megállapítására, hogy nem nyeregpontra vagyunk-e. Amennyiben minden rezgési frekvencia valós, a talált geometria tényleg minimumhoz tartozik. Ellenkező esetben a szerkezetet relaxálni kell. Ez történhet úgy, hogy a geometriát kis mértékben manuálisan változtatjuk meg, az egyes atomokat a rezgés irányába mozgatva. Amennyiben kis (tipikusan legfeljebb néhány 10ⁱ alatti) imaginárius frekvenciáról van szó, ez a módszer nem mindig vezet eredményre, feltételezhetően lapos a potenciális energia-hiperfelület, így a programok numerikus beállításai (elsősorban az integrálszámítás pontosságát megadó paraméterek) is befolyásolják az eredményt. A geometria relaxálásával, illetve szigorúbb numerikus beállítások alkalmazásával a kisebb imaginárius frekvenciákat rendre sikerült eltüntetnem a számítások során, ha a szerkezet ezek után is rendelkezett nem

valós frekvenciával, akkor valóban nyeregpontról volt szó, így nem vettem minimumként figyelembe. Az átmeneti szerkezetek pontosan egy imaginárius frekvenciával rendelkeznek, ezek a potenciális energia-hiperfelület elsőrendű nyeregpontjai. Két minimumot a potenciális energia-hiperfelületen reakcióutak kötnek össze. Ezek keresztülhaladnak az adott minimumok közötti nyeregpontokon, azoktól mindkét irányban a minimumok felé eső gradiensek irányába haladnak tovább egészen a minimumokig.

8.4.3.3. Harmadik közelítés: A függetlenrészecske-modell

Az elektronmozgás Schrödinger-egyenlete még mindig nem oldható meg a számunkra érdekes rendszerekre. Komoly számítási előnyhöz jutunk, ha az elektronok hullámfüggvényét egyelektron-függvényekre szeparáljuk.

Az előző fejezetben látott változószeperáláshoz hasonlóan most is megvizsgáljuk, hogy szét lehet-e a Hamilton-operátort szedni olyan tagokra, melyek csupán egy-egy elektrontól (vagy egytől sem) függenek és azokkal a tagokkal, amik több elektrontól is függenek egyszerre, megpróbálunk kezdeni valamit. A szétválasztással a következő eredményhez jutunk:

$$\begin{aligned}\hat{H}_0 &= e^2 \sum_{\alpha} \sum_{\beta} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta}}{R_{\alpha\beta}} \\ \hat{H}_1 &= \sum_{i=1}^n \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \sum_{\alpha} \frac{e^2 Z_{\alpha}}{r_{\alpha i}} \right) = \sum_{i=1}^n \hat{h}_1(i) \\ \hat{H}_2 &= \sum_{i < j} \sum_j \frac{e^2}{r_{ij}} = \sum_{i < j} \sum_j \hat{h}_2(i, j)\end{aligned}$$

$\hat{H}_0$ csupán a magok helyzetétől függ, melyeket a második közelítés értelmében rögzítettnek tekintünk, ezért ez a tag konstans. $\hat{H}_1$ csupán egy adott elektrontól függ, viszont $\hat{H}_2$ miatt az egzakt szeperálás újfent nem lehetséges. A megoldást ezúttal egy olyan modell jelenti, mely szerint minden elektron a többtől függetlenül mozog, a többi elektron egy átlagos, „effektív” potenciállal hat rá. Ez a potenciál számunkra akkor a legmegfelelőbb, ha alakja az alábbi:

$$\sum_{j=1}^n \langle \varphi_j(j) | \frac{e^2}{r_{ij}} (1 - \hat{P}_{ij}) \varphi_j(j) \rangle$$

Az egyenletben φ az egyelektron-függvényeket jelöli, míg a $\hat{P}_{ij}$ operátor az utána következő két függvény elektronjait felcseréli. Ha ehhez hozzáadjuk az adott elektronhoz tartozó $\hat{H}_1$ operátort és összegezzük az összes elektronra, akkor az úgynevezett Fock-operátorhoz jutunk ($\hat{F}$), mely a későbbiekben nagy szerephez fog még jutni.

Érdekesség, hogy a Pauli-elv értelmében a hullámfüggvény feles spinű részecskék, azaz fermionok esetén (mint amilyen az elektron is) a részecskék felcserélésére nézve

antiszimmetrikus, azaz, ha két elektront felcserélünk, a hullámfüggvény előjelet vált. Egy megszokott, szorzat alakú hullámfüggvény nem rendelkezik ilyen tulajdonsággal, ezért a molekuláris rendszerek leírása determináns alakú hullámfüggvény (úgynevezett Slater-determináns) segítségével lehetséges, melyben a determináns elemei az egyes elektronok hullámfüggvényei. Ez a függvény azontúl, hogy két sor felcserélésére előjelet vált, rendelkezik azzal a tulajdonsággal is, hogy ha két sora azonos, akkor értéke zérus, vagyis a rendszer nem tartalmazhat két olyan elektront, melynek minden kvantumszáma megegyezik.

8.4.4. Molekuladinamika

Az eddig megismert modellek segítségével többlépéses, bonyolult reakciók mechanizmusát deríthetjük fel. Olyan rendszerek esetén azonban, melyek esetén a potenciális energia-hiperfelület több egymáshoz közeli, hasonló energiájú és kis energiagáttakkal összekötött minimumot tartalmaz, (például a szénhidrogének szegmensei változtatják konformációjukat, de a legtöbb vizes rendszer is hasonló viselkedést mutat, ezért foglalkozom dolgozatomban ezzel a témával) a rendszert több minimum jellemzi egyszerre, a rendszer dinamikus viselkedést mutat, időben változik. Ezért a rendszer jellemzésére időfüggő módszereket kell alkalmazni. A Born–Oppenheimer-közelítés szerint az elektronok pillanatszerűen követik a magok mozgását, ezért az elektronok esetén elegendő a stacionárius Schrödinger-egyenletet megoldani, csak a magokra alkalmazunk időfüggő egyenletet. A magok nehezek, így a kvantumos hatásuk általában kicsi. Ezért a klasszikus mechanika eszközeihez nyúlunk és tömegpontoknak tekintjük a magokat, így mozgásegyenletük a klasszikus newtoni mozgásegyenlet segítségével megadható.

$$m_i \frac{d^2 R_i}{dt^2} = -\text{grad}(E(R))_i$$

Ezzel veszünk néhány dolgot, például a zéruspontrezgés leírása kapcsán, vagy az alagúthatást a hidrogénatomoknál, de nagyot nyerünk számítási idő terén. A kiindulási geometria meghatározása továbbra is a mi feladatunk, a kiindulási sebességeket pedig a kívánt kiindulási hőmérsékletnek megfelelően választhatjuk meg, a Maxwell–Boltzmann-eloszlásnak megfelelően. A környezet által a szimulált részecskékre erő hat, melyet általános fizikai összefüggések segítségével (például Coulomb-taszítás, van der Waals-vonzás) határozhatunk meg. Ez befolyásolja a részecskék kinetikus és potenciális energiáját, mely pedig ismét a részecskékre ható erőre van hatással. Ezáltal a rendszer egy dinamikus, időben változó leírásához jutunk.

Használat előtt teszteléssel határoztam meg az alkalmazott időlépés nagyságát. A tesztelés során használt sebesség Verlet-algoritmus azzal a trükkkel él, hogy a pozíciókat mind a pozitív,

mind a negatív időlépés irányába három-három lépésig fejt Taylor-sorba a koordinátákat, majd összeadja a kapott értékeket. Így egy olyan összefüggést kapunk, mely csak a másodrendű deriváltakat tartalmazza, mégis harmadrendben pontos. Fontos, hogy az időlépést kellően kicsire kell ahhoz választani, hogy az összes, a molekulában jelen lévő mozgást lássuk a dinamikával, és ne a rendszer állapotainak véletlenszerű leírásához jussunk. A tesztelés során a legfontosabb, hogy a kinetikus és potenciális energia összege állandó érték körül mozogjon, emellett érdemes ügyelni arra is, hogy az idő-energia függvény ne tartalmazzon úgynevezett eltolódást. (vagy csak egy kompromisszumnak megfelelően kis eltolódást tartalmazzon) Eltolódásnak (angolul driftnek) azt nevezzük, ha egy bizonyos, hosszabb időszakaszban az energia monoton nő, vagy csökken, ezt követően pedig ismét az eredeti érték környezetébe tér vissza.

A tesztelést követően a molekuladinamikai számításokat a megfelelőnek talált időlépéssel végezhetjük el. Ahhoz, hogy a rendszerben ne ingadozzon a hőmérséklet, egy laboratóriumi kísérlet során termosztálni tudjuk a rendszert. Ezt szimulációs kereteken belül virtuális termosztátokkal tehetjük meg. A legegyszerűbb termosztát szerint, amikor a magok kinetikus energiája nő és ezáltal nőne a hőmérséklet is a modellezett rendszerben, akkor egyszerűen megszorozzuk azt egy skálafaktorral, hogy a kiindulási hőmérséklet állandó maradjon. Munkámban az ennél valamivel pontosabb Langevin-termosztátot használtam, ami a newtoni mozgásegyenletekből számítja a kinetikus energia hozzájárulását a hőmérséklethez és ez alapján skáláz vissza. Maga a Langevin-egyenlet a részecskemozgást alapvetően leíró, a rendszer potenciális energiájának deriváltjaként kapott erő (f) mellett két másik, erő jellegű tagot is tartalmaz, melyek közül az egyik egy súrlódás jellegű tag, a másik pedig a Gauss-féle fehér zajt fejezi ki. Mind a két tag függ a súrlódási együtthatótól, (α) melyet paraméterként adhatunk meg a számítások során. Utóbbi tag átlagos értéke nulla és tartalmaz egy autokorrelációs függvényt is. (δ)

$$m_i \frac{d^2 R_i}{dt^2} = f - \alpha v + 2k_B \alpha \delta T dt$$

Az egyenletben v a részecskék sebessége, k_B a Boltzmann-állandó, T a hőmérséklet, t pedig az idő. A gyakorlatban dt -t gyakran az időlépéssel helyettesítik. ^[174]

Ha nem a Langevin-termosztátot használjuk, könnyen szembe találhatjuk magunkat a repülő jégkocka-effektussal, ami - ahogy arra a neve is utal - azt jelenti, hogy a kinetikus energia jelentősen megnő, miközben a hőmérséklet lecsökken, azaz a rendszer valós fizikai viselkedéséhez képest merőben eltérő eredményhez jutnánk.

8.4.5. A Hartree–Fock-modell

A Hartree–Fock-modell (HF) a legjobb egyelektron-modell. Úgy vezetjük le, hogy a variációs elv segítségével megkeressük azt a Slater-determináns alakú hullámfüggvényt, ami az adott rendszer esetén a legkisebb energiát szolgáltatja. A megoldás menete során először felvesszünk egy kezdeti egyelektronos függvényt, és szerkesztünk vele egy Fock-operátort, ezután pedig megoldjuk az úgynevezett kanonikus Hartree–Fock-egyenleteket, melyek számos matematikai és mátrixművelet után az alábbi alakban öltenek testet:

$$\hat{F}(i)\varphi_i = \sum_j \varepsilon_{ij}\varphi_j$$

ε az energia várható értékét jelöli. Az egyenletek megoldásával új függvényt nyerünk, mellyel új operátort. Az eljárást addig folytatjuk, amíg az eltérés két lépés közt megfelelően kicsi lesz, konvergenciakritériumon belüli, ekkor a rendszert önmagával konzisztensnek nevezzük. Ez az úgynevezett SCF-iteráció (Self Consistent Field, önkonzisztens tér). A konvergencia biztosításához azonban trükköket kell bevetni, különböző SCF-algoritmusok alkalmazása szükséges. Az általam alkalmazott programban a DIIS-módszer volt az alapértelmezett, mely az előző függvényt extrapolálva következtet az optimális alakra. Ez számításaim során a kisebb méretű molekuláknál eredményre vezetett, de a nagyobb méretűeknél (melyeknél kicsi volt a HOMO–LUMO-gát) nehezen konvergált, mert ilyenkor a megelőző függvényértékek hajlamosak voltak oszcillálni. Ekkor a DIIS-GDM-módszert használtam, mely DIIS-számítással kezd, de ha a konvergálás megakad, visszatér a variációs elvhez és a pályakoefficienseket variálva keresi az energia minimumát.

A HF-számítás során bonyolult függvényeket kellene variálni. Ügyesen megválasztott bázisok alkalmazásával azonban el lehet érni, hogy az iterációs lépések során a függvényt ne, csupán annak súlyát, lineárkoefficiensét kelljen meghatározni. Ezeknek a bázisoknak a szerepe kulcsfontosságú, ezért a munkát megelőzően a feladatra specializáltan a különböző bázisok tesztelése, kísérleti és részletes hullámfüggvény alapú számításos eredményekkel való összevetése indokolt. A legpontosabb bázisok a hidrogén egzakt Schrödinger-egyenletének megoldásaként kapott hullámfüggvényein alapuló Slater típusú pályák, mely esetében az integrálok kifejtése a függvény éles csúcsai miatt nehéz. Ezért a Gauss-függvény típusú pályák használata a legelterjedtebb. Ezeket az atommagokra rakjuk, legalább annyit, mint az elektronok száma, de fontos, hogy a szabad atom gömbszimmetriája is megmaradjon, ezért p típusú pályákból mindig legalább három (p_x , p_y , p_z) szükséges. Ha pont ennek megfelelő pályával dolgozunk, minimális bázissal van dolgunk, de lehetőség van (akár kizárólag a nehezebb atomok esetén) több réteget is elhelyezni a pályákból, ekkor kétszeres zeta,

háromszoros zeta, négyszeres zeta, stb. pályákról beszélünk. Még pontosabb lenne az eredmény, ha a molekulák közé is helyeznénk pályafüggvényeket a molekula szimmetriájának megfelelően, de ezek helyét nehéz általánosan definiálni. Javíthatók a számítások polarizációs függvényekkel (ekkor nagyobb kvantumszámú pályákat is elhelyezünk, például hidrogénatomra p típusú pályákat is) és diffúz függvényekkel. (ezek kis exponensű függvények, melyek a gyengébb kölcsönhatások értelmezésében segítenek)

Az általam használt def2-TZVP bázis egy Karlsruhe típusú, háromszoros zeta bázis, mely beépítve tartalmazza a polarizációs függvényeket. A GPAW-szoftverrel végzett számítások esetén az optimalizálásokhoz háromszoros zeta, míg a molekuladinamikai számításokhoz kétszeres zeta minőségű, a programba beépített bázist alkalmaztam. A kezdeti számításokhoz LANL2-típusú (Los Alamos National Laboratory; az USA energiaügyi minisztériumának laboratóriuma) bázisokat használtam, DZ, (kétszeres zeta) valamint TZ (háromszoros zeta) méretben.

Mindenképpen szót kell ejteni a báziskészlet-szuperpozíciós hibáról ^[175] (Basis Set Superposition Error, BSSE) is. Egy $A+B=AB$ kémiai reakció esetén a reakcióenergia elméletileg a következőképpen lenne számítható:

$$\Delta E = E_{AB}^{AB} - E_A^A - E_B^B$$

Az izolált fragmensek esetén az 'A' fragmenst kizárólag az 'A' fragmenshez tartozó bázisfüggvényekkel írjuk le, azonban amikor az 'AB'-komplexet vizsgáljuk, a dimerben a 'B' fragmenst leíró bázisfüggvények is jelen vannak, melyek javítják az 'A' fragmens pályáinak leírását, így a képződő dimer a modellből fakadóan stabilizálódik, negatívabb reakcióenergiát számítunk a valósnál.

Ez a hiba mindig fennáll, de minél nagyobb a bázis, annál kisebb a BSSE értéke. A tesztelés során alkalmazott def2-QZVPPD bázis négyszeres zeta minőségű és diffúz függvényeket is tartalmaz, emiatt ennél a bázisnál a BSSE kicsi. Az eredményeket ehhez a bázishoz viszonyítottam, az eltérések így a BSSE-t is tartalmazták, a def2-TZVP bázis esetén a def2-QZVPPD-től való eltérés átlagosan 2-3%-os (10-15 kJ/mol) volt. A GPAW a def2-típusú bázisoknál rosszabb minőségű atomcentrált bázisai esetén azonban minden esetben jelentős BSSE-re lehet számítani, ami indokoltá teszi a korrekciót. Ezt az úgynevezett ellensúly (counterpoise) eljárás ^[176] segítségével végeztem el. Ennek során a BSSE számítása az $A+B=AB$ kémiai reakcióra a következő képlet alapján történik:

$$BSSE = E_A^{AB} - E_A^A + E_B^{AB} - E_B^B$$

Az egyenletben az alsó index jelöli, hogy a két reagáló molekula közül melyiknek a bázisfüggvényeit használjuk fel, a felső index pedig azt jelöli, hogy melyik molekula, illetve

molekularészlet leírására, 'AB' a terméket jelöli. A számítások elvégzése után a reakcióenergiát a BSSE értékével tudjuk korrigálni, amennyiben azt kivonjuk az előzőleg számított reakcióenergiából. A kapott érték valamennyi esetben negatív, hiszen a molekula energiájának számításakor a szomszédos bázisfüggvények javítják az elektronszerkezet leírását.

8.4.6. Az elektronsűrűség

Born valószínűségi értelmezése alapján a következő egyenlet annak valószínűségét adja meg, hogy az 1-es számú részecske r_1 , az n . részecske r_n infinitezimálisan kis környezetében található.

$$\Psi^*(1,2, \dots, n)\Psi(1,2, \dots, n)dr_1dr_2 \dots dr_n = \mathbb{P}(n:r_n)$$

Ennek a formulának a teljes térre vett integrálja 1, hullámfüggvényként csak ennek a feltételnek eleget tevő függvények jöhetnek szóba.

Ha azonban egy adott elektron helyzetére vagyunk kíváncsiak, a többi elektron adott térrészben való tartózkodásának valószínűségét kiintegrálva megkapjuk azt, hogy az adott elektron mekkora valószínűséggel tartózkodik a vizsgált térrészben. (r_1 és r_1+dr_1 között a 12. egyenletben szemléltetett esetben)

$$\rho_1 = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \dots \int_{-\infty}^{\infty} \Psi^*(1,2, \dots, n)\Psi(1,2, \dots, n)dr_2dr_3 \dots dr_n$$

Mivel az elektronok egymástól megkülönböztethetetlenek, ugyanakkora a megtalálási valószínűségük a térrészben, így a fenti egyenletet megszorozva az elektronok számával azt kapjuk, hogy mekkora valószínűséggel találunk pontosan egy darab elektront az n darabból a vizsgált térrészben. Ezt a függvényt elektronsűrűségnek hívjuk (jele: $\rho(r)$).

Egy molekula elektronsűrűségét meghatározza az elektronokra ható külső potenciál (azaz az atommagoknak az elektronokra kifejtett hatása). A külső potenciállal a hullámfüggvény azonban egyértelmű hozzárendelésben áll és ugyanez igaz a hullámfüggvény és az alapállapotú elektronsűrűség-függvény viszonylatában is, tehát ez alapján az elektronsűrűség a külső potenciált egyértelműen megadja. Ez alapján mondja ki az első Hohenberg–Kohn-tétel: egy kvantummechanikai rendszerben minden megfigyelhető mennyiséget egyértelműen meghatároz az alapállapot elektronsűrűsége.

Ez azt jelenti, hogy a $3n$ változós hullámfüggvény helyett találtunk egy mindössze 3 változós függvényt, melynek információtartalma megegyezik a hullámfüggvény információtartalmával. Érthető tehát, hogy az elektronsűrűség felhasználásán alapuló, úgynevezett DFT-módszer a legelterjedtebb kvantumkémiai számítási módszer manapság.

8.4.7. Sűrűségfunkcionál-elmélet (DFT)

Az elektronsűrűség meghatározásához a második Hohenberg–Kohn-tétel nyújt segítséget, mely szerint léteznie kell egy $E[\rho]$ energiafunkcionálnak, melyre igaz, hogy ha az alapállapot energiasűrűségére alkalmazzuk, az alapállapot energiáját adja eredményül, míg bármely egyéb (jó) sűrűségfüggvényt behelyettesítve ennél nagyobb értéket kapunk. Ez már előrevetíti, hogy a megoldás menete a HF-egyenletekhez hasonlítani fog. A gond már csak az, hogy - az egyébként egzakt megoldást adó - funkcionált nem ismerjük. A hullámfüggvény várható értéke alapján:

$$E[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho] + V_{ne}[\rho]$$

Nézzük az egyes tagokat. V_{ne} az elektron-mag vonzás, ezt analitikusan ismerjük. Az elektron-elektron vonzás és az elektronok kinetikus energiája okoz gondot. Ezeket egy funkcionálba is össze lehet vonni. (Hohenberg–Kohn-funkcionál, jellemzően F-fel jelölik)

Kohn és Sham fejlesztett ki egy eljárást, mely során egy olyan referenciarendszert veszünk alapul, amelyben az elektronok között nincs kölcsönhatás, de az alapállapotú energiasűrűsége a kölcsönható rendszerével megegyező. Ennek a rendszernek a Schrödinger-egyenlete szétesik egyelektronos egyenletekre, ezért hullámfüggvénye pontosan leírható. A rendszer kinetikus energiafunkcionálja pontosan meghatározható. Az elektron-elektron kölcsönhatáshoz tartozó helyett pedig közelítő formulát alkalmazunk (J funkcionál). Az egyes tagok összegzéséből kapott funkcionál a valós rendszer funkcionáljával nem egyezik meg, így elhanyagolásoktól mentes egyenlethez csak akkor jutunk, ha a valós és az így kapott kinetikus energiafunkcionálok különbségét (az úgynevezett kicserélődési-korrelációs funkcionált, E_{xc}) is figyelembe vesszük. Mivel a kicserélődési-korrelációs funkcionált nem ismerjük, ennek minél jobb becslése határozza meg, hogy milyen pontos a módszerünk, a különböző problémákra különböző „funkcionál” módszerek alkalmazása lehet szükséges, melyeket a bázisokhoz hasonlóan szintén indokolt tesztelni a munka megkezdése előtt.

$$E[\rho] = T_s[\rho] + J[\rho] + V_{ne}[\rho] + E_{xc}[\rho]$$

A variációs elv segítségével a HF-módszerhez hasonlóan felírhatók a kanonikus Kohn–Sham-egyenletek, melyek az SCF-iteráció módszerével megoldhatóak.

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + v_{eff}(r) \right] \varphi_i = \varepsilon_i \varphi_i$$

Az E_{xc} -funkcionál becslése tehát a fő kérdés. Ehhez felbontjuk ezt a funkcionált egy kicserélődési és egy korrelációs funkcionál összegére. Ebből a kicserélődési funkcionál egzakt alakját homogén elektrongázra Dirac már levezette. Ezt használjuk az úgynevezett lokális sűrűségközelítésen alapuló (Local Density Approximation, LDA) módszerekben. Pontosabb

eredményhez jutunk, ha a funkcionáloknak nem csak magától a sűrűségfüggvénytől, de annak deriváltjaitól való függését is figyelembe vesszük. Az úgynevezett általánosított gradiensfunkcionálok (Generalized Gradient Approximation, GGA) az elektronsűrűség első deriváltjától, míg a meta-GGA-funkcionálok az elektronsűrűség magasabb deriváltjaitól is függenek. A PBE funkcionál, melyet a GPAW-szoftverrel végzett számítások során használtam, egy GGA típusú funkcionál, különlegessége, hogy fizikai alapokból kiindulva fejlesztették ki, semmilyen empirikus paramétert nem tartalmaz. Még pontosabbnak számítanak a hibrid funkcionálok, például az általam a Q-Chem-programban használt ω -B97X-D, vagy a B3LYP, amit az első próbaszámításokhoz használtam. Ezekben a HF-számításokból egyelektronos modellben egzaktul nyert kicserélődési és a DFT-módszerből származó kicserélődési-korrelációs funkcionál kombinációjából indulunk ki. Ezenkívül például a BP86-D3 és az ω -B97X-D funkcionálok empirikus diszperziókorrekciót is tartalmaznak. Ez azért szükséges, mert a funkcionálok többsége nem írja le pontosan a távoli kölcsönhatásokat. A D2 típusú korrekció az atom-atom párkölcsönhatásokat veszi figyelembe, a D3 esetén már a három atom között kialakuló kölcsönhatásokkal is korrigálunk, míg a D4 korrekció a polarizációs és elektronikus kölcsönhatásokat is figyelembe veszi. A GPAW-val végzett számítások során a PBE funkcionált D3 diszperziókorrekcióval alkalmaztam. A távolságszeparált funkcionálok esetén (mint amilyen az ω -B97X-D) az elektron-elektron kölcsönhatást rövid és hosszú távú kölcsönhatások összegére bontjuk, majd a hosszú távú kölcsönhatást skálázzuk.

8.4.8. Szimulációk vizes közegben

Említettem már az irodalmi bevezetésben, hogy a szén-dioxid elektroredukációs folyamatok oldószerben, leggyakrabban vízben játszódnak le. Szimulációs szempontból ez nehézséget okoz, éppen abból kifolyólag, hogy adott esetben, noha (általában) a reagensek átalakulása az, ami mérvadó egy kémiai reakció során, láthattuk, hogy az oldószer befolyásolhatja a pontos mechanizmust, a pontos paramétereket. A szimuláció során tehát fontos figyelembe venni az oldószeret, de mivel nagy számú oldószermolekula jut egy-egy reagensmolekulára, így ez számítástechnikailag kihívást jelent. Most sorra veszem, hogy milyen lehetőségek vannak az oldószer számítások során történő figyelembevételére.

8.4.8.1. Implicit oldószermoddellel

A legkisebb számításigényű, leggyakrabban alkalmazott módszer az oldószer implicit módon történő szimulációja, mely során azt feltételezzük, hogy az oldószer folytonos, adott dielektromos állandóval rendelkező közeg, a szimulált rendszerünk az oldószer üregében helyezkedik el. Az ilyen folytonos solvatációs módszerek tehát egyszerű elektrosztatikus

kölcsönhatásként kezelik az oldószert, homogénnek és izotrópnak feltételezve azt, mely azonban polarizálódni képes és ebben a modellben minden egyes oldószer jellemezhető egy adott számmal, ami jelentősen gyorsítja a számításokat.

Ahhoz, hogy felírjuk ennek a rendszernek a Hamilton-operátorát, szükségünk van a szimulált rendszerünk, az oldószer, illetve a két tér kölcsönhatásából származó Hamilton-operátorok összegére. Esetünkben azonban az oldószeres tagot teljesen elhanyagoljuk. A molekula Hamilton-operátorának számítását korábban ismertettem, már csak egy, elektrosztatikus kölcsönhatáson alapuló operátort kell meghatároznunk.

$$\hat{H}_{teljes} = \hat{H}_{szimulált\ rendszer} + \hat{H}_{oldószer} + \hat{H}_{kölcsönhatás}$$

Ez ismét iterációval történik. Először kiszámítjuk a molekula töltéseloszlását, (az elektronsűrűség és az atommagok segítségével) majd megoldjuk az elektrosztatika alapegyenletét, a Poisson-egyenletet, ami megadja a teljes (oldószerből és szimulált molekulából álló) rendszer potenciálját, ennek segítségével módosítjuk a kiindulási Hamilton-operátort és így iterálunk az önkonzisztenciáig.

$$-\nabla^2 \varepsilon(r) V(r) = \rho(r)$$

Szolvatációs modelleknél állandó hőmérsékletet és nyomást alkalmazunk, ezért az így számított értékek rögtön szabadentalpiát, nem pedig energiát adnak, de oda kell figyelni, hogy ez csak a solvatációs járulékot tartalmazza, a rezgést nem, ezért minden esetben frekvenciaszámítást kell végezni és a kapott szabadentalpia-értéket ki kell egészíteni a rezgési entalpia és entrópia értékével. Az oldószemben szabad transláció és rotáció nincsen, így ezek járulékát elhanyagoltam.

$$G = E + H_{vibrációs} - T \cdot S_{vibrációs}$$

Az általam használt modell (CPCM) ^[177] a Poisson-egyenletet nem közvetlen oldja meg, (hiszen az csak numerikusan lenne lehetséges) hanem átfogalmazza a problémát, hogy ne kelljen a teljes oldószertér és a bonyolult alakú üveg töltéseloszlását kiszámítani. Az üreg falára veszi fel a töltéseloszlás-értékeket diszkrét pontokban. Egy másik, általam is tesztelt modell (SMD) egy másik egyenletet, az általános Born-közelítést alkalmazza, ahol a molekula töltéseloszlását atomi töltésekkel helyettesítik. Bár a tesztelés során néhány problémára ez utóbbi módszer a kísérleti eredményeket (nagyon kicsivel) jobban megközelítette, nem álltak rendelkezésre a frekvenciaszámításhoz szükséges analitikus második deriváltak az általam alkalmazott Q-Chem-programban, így jelentősen nőtt volna a számítási idő ennek a modellnek az alkalmazásával, ugyanakkor alig javította volna a pontosságot.

8.4.8.2. *Explicit oldószermodellel*

Az implicit oldószermodellek olyan esetben adnak jó eredményt, ahol az oldószer a vizsgált molekulákkal csak gyenge kölcsönhatásokat alakít ki és a reakcióban nem vesz részt. Ha ezeket a kölcsönhatásokat megfelelően szeretnénk szimulálni, a molekulák körül érdemes elhelyezni bizonyos számú oldószermolekulát. Az úgynevezett klasztermodell alkalmazása esetén a teljes környezetet csupán ez a korlátozott mennyiségben elhelyezett oldószer szimulálja. Ezeket érdemes lehet héjszerűen elhelyezni a vizsgált rendszer környezetében. Gondot jelent a felületi hatás, mely során kialakul a klaszter és környezete között egy, a valóságban nem létező határréteg, mely akár jelentősen is befolyásolhatja a számításokat.

Explicit modellel leginkább a Helmholtz-réteg molekulái szimulálhatók. Ez egy, a molekulák környezetében kialakuló elektromos kettősrétegnek a belső része, melyben jellemzően a molekulák szorosan kötődnek a felülethez, ezzel megbomlik saját szolvátburkuk. A külső Helmholtz-réteg molekulái már főleg ionok, melyek önálló szolvátburokkal rendelkeznek, a két rétegben azonban közös, hogy a még távolabb elhelyezkedő diffúz kettősréteg molekuláival szemben, melyek száma exponenciálisan csökken a távolsággal, (Gouy–Chapman-modell) a Helmholtz-rétegben ez a csökkenés lineáris. Jelenlegi szimulációim során az oldószerben jelenlévő ionok hatását elhanyagoltam.

8.4.9. Hullámfüggvény alapú módszerek

Mivel a DFT-módszerrel történő szimulációkhoz nagy számban rendelkezésre áll funkcionál és bázis is, melyek mind más elvekkkel, paraméterekkel, vagy empirikus módosításokkal dolgoznak, a munka megkezdése előtt célszerű tesztelni, hogy az általunk kutatott probléma leírására melyik módszer megfelelő. Ez, a probléma szempontjából releváns (például hat rézatomból álló rendszer, mely réz-víz, réz-oxigén kötést tartalmaz) geometriák DFT-módszerrel számított energiáinak kísérletben mért energiákkal, ennek hiányában pontos, a korreláció szintjével szisztematikusan javítható hullámfüggvény alapú módszerekkel (például CC) számított energiaértékekkel történő összevetésével és a hibák mértékének súlyozott átlagolásával történhet.

8.4.9.1. *CI-módszer*

Ennek során a Slater-determinánsból új determinánsokat állítunk elő úgy, hogy egy betöltött egyelektronos pályát egy betöltetlen, virtuális pályára cseréljük ki, formálisan gerjesztünk egy elektront. A következő lépésben két betöltött pályát cserélünk ki, két elektront gerjesztünk. Ha minden lehetséges gerjesztést elkészítünk és a hullámfüggvényt sorba fejtjük a gerjesztett determinánsokkal, majd a sorfejtés lineáris koefficienseit variáljuk, adott bázisban megkaphatjuk akár az egzakt nemrelativisztikus Schrödinger-egyenlet megoldását is. Ezt Full

CI-nek hívják. Erre a hatalmas számítási igény miatt általában nem kerülhet sor. Adott sorfejtést adott gerjesztésnél elvágva a módszer nem méretkonzisztens, mert például két berilliumatom esetén a kétszeresen gerjesztett elektronkonfigurációnak a dimerben egy négyszeresen gerjesztett konfiguráció felelne meg. Azaz n darab nem kölcsönható, azonos molekulából álló rendszer energiájának összege nem egyenlő egyetlen ilyen molekula energiájának n -szeresével és ha egy AB molekula A és B tagját egymástól eltávolítjuk, az energia nem tart a szeparált A és B molekulák energiájának összegéhez.

8.4.9.2. CC-módszer

A CC-módszer ezt azzal cselezi ki, hogy a gerjesztési operátorok exponenciálisát veszi és így végzi el a sorbafejtést, így a kétszeres gerjesztések operátora a négyszeres, hatszoros, stb. gerjesztéseket is tartalmazza. Ilyen módszerekkel akár már spektroszkópai pontosságú számítások is végezhetők, a CCSD(T)-módszerrel néhány tíz atomos molekulák esetén kaphatunk kémiai pontosságot, így én is ezt a módszert használtam a teszteléshez.

8.4.10. Optimalizálás a reciproktérben a PAW-módszerrel ^[178]

A nagy méretű, sok explicit vízmolekulát tartalmazó rendszerek esetén a Q-Chem-szoftver már nem volt alkalmas az optimalizációk lefuttatására, hiszen azok számos esetben több, mint két hét alatt sem konvergáltak. Ez jelentősen lelassította volna a munkát, ezért a nagy, több mint 100 atomból álló rendszerek esetén munkámban a GPAW-szoftvert alkalmaztam a számítások gyorsítására. Ez a szoftver az úgynevezett projektorral kiegészített hullám (PAW) módszert alkalmazva képes jelentősen lecsökkenteni a számítási időt. Ez egy pszeudopotenciálhoz hasonló módszer, amely külön kezeli a törzs- és vegyértékelektronokat, azonban a legtöbb gyakorlatban alkalmazott módszerrel szemben a törzselektronok energiáinak nem közvetlenül az izolált atomok esetére vonatkozó elektronenergiákat tekinti, hanem bizonyos mértékig a törzselektronok relaxációját is képes figyelembe venni.

A GPAW-szoftver ezenkívül periodikus határfeltételeket alkalmaz. Ezt elsősorban a diszkrét eltolási szimmetriával rendelkező rendszerek esetén tudjuk kihasználni. (tehát amikor egy megfelelő vektorral való eltolásra szimmetrikus a rendszerünk) Mielőtt részletesebben bemutatnám ennek módját, ismertetem a felhasznált kristálytani fogalmakat. Elemi cellának nevezzük egy kristály azon legkisebb, paralelepipedon alakú egységét, amelynek a tér három térirányába való translációjával a teljes kristályrács felépíthető. Az elemi cellák alapján a kristályok hét különböző rács típusba sorolhatók. (monoklin, triklin, rombos, köbös, trigonális, tetragonális, hexagonális) Egyes esetekben, ha a kristályok translációs szimmetriáját is figyelembe vesszük, nem feltétlenül határozható meg egyértelműen az elemi cella típusa, illetve az elemi cella nem feltétlenül rendelkezik a kristályra jellemző szimmetriatulajdonságokkal.

Erre az esetre vezethetjük be a Bravais-cella fogalmát, mely az adott kristályra vonatkozóan mutatja a rács szimmetriáit is. A 7 elemi (a Bravais-cella meghatározásának szempontjából más néven primitív, mivel nem tartalmaz centrálást) cella mellett 7 úgynevezett centrált rács alkotja az összesen 14-féle Bravais-rácsot, centrált rácsról akkor beszélhetünk, ha a primitív cella által létrehozott test testátlóinak vagy a primitív cella rácspontjai által létrehozott lap lapátlóinak metszéspontjában további rácspont(ok) helyezkednek el. A reciprokrács egy olyan, valós térbeli rácsból megszerkeszthető rács, melyre jellemző, hogy a rácssíkok merőlegesek a valós térbeli rács rácssíkjaira, az origóhoz legközelebb eső rácspontok távolsága pedig a valós térbeli rácspontok távolságainak reciprokaival egyeznek meg. Különös jelentősége van például röntgendiffrakciós mérések során, hiszen a valós rács diffrakciós képe maga a reciprokrács. Egy adott diffrakciós intenzitásmaximumot létrehozó szórt röntgensugárzás az egy elemi cellában található összes szórócentrum hozzájárulásának összegeként jön létre. Ennek jellemzésére vezethetjük be a szerkezeti tényezőt, melyben az atomok szórásait faktorial szorozva összegezzük. A szerkezeti tényező inverz Fourier-transzformálásával az elektronsűrűséget kapjuk eredményül. A reciprokrács használható ezenkívül a kristályrácsok leírására a reciproktérben. A reciproktérben vagy hullámszámtérben egy függvényt annak Fourier-transzformáltjaként tudunk értelmezni.

Amennyiben periodikus rendszerrel van dolgunk, a rendszer tulajdonságait leíró függvények, így a hullámfüggvény is, eltolási szimmetriával rendelkeznek. A Fourier-sorról tanultak alapján tudjuk, hogy minden periodikus függvény felírható megfelelő számú síkhullám összegeként. A GPAW azt használja ki, hogy a Fourier-transzformációval a reciproktérbe transzformált elektronsűrűség-függvények esetén egy új kvantumszám jelenik meg, ez a hullámszám-, vagy k -vektor. A Bloch-tétel értelmében az egyes hullámszámok és elektronállapotok között kölcsönösen egyértelmű kapcsolat áll fenn, emiatt ez a mennyiség valóban jól használható periodikus rendszerek leírására a reciproktérben. Az optimalizáláshoz a program bizonyos, a jelen lévő természetes periodicitás alapján elhelyezett pontokban, úgynevezett k -pontokban fejtí sorba a pályákat, ezt követően zajlik az SCF-iteráció. A rendszer úgynevezett első Brillouin-zónája egy olyan, síkokkal közrezárt térfogat, melynek szerkesztése úgy zajlik, hogy a rendszer origójaként figyelembe vett rácspontot és az ezzel szomszédos rácspontokat összekötő szakaszokat rendre elfelezzük. Ezáltal egy olyan struktúrához jutunk, mely a periodikus rendszer összes jellemző szimmetriaelemét tartalmazza. A zónának a reciproktér három különböző térirányba történő translációjával a teljes reciprokrács felépíthető a reciproktérben. Ezen a zónán belül tudjuk kijelölni a k -pontokat, melyek optimális száma a rendszer valós térbeli szimmetriaviszonyaival van összefüggésben és a számítások

megkezdésekor a cellamérettel egyetemben optimalást igényel. A k -pontok elhelyezése a Monkhorst–Pack-séma szerint történik, ami például a (2.2.1)-es k -pontrács esetén azt jelenti, hogy a k -pontokat a Brillouin-zóna x -tengelye mentén az origótól $\frac{1}{3}a$, illetve $\frac{2}{3}a$ távolságra helyezzük el, ahol ' a ' jelöli a zóna méretét az x -irányban. A transzformáció által tehát a Kohn–Sham-egyenletek megoldása jelentősen egyszerűsödik, hiszen azokat elegendő csupán a k -pontokban megoldani. Aperiodikus rendszerek (mint egy rézklaszter) esetén nagyobb méretű cellába kell helyezni a klasztert, méretet úgy határozom meg, hogy a periodikusan elhelyezkedő molekulák egymással lehetőleg csak kellően kicsi, valamilyen megszabott konvergenciakritériumnak megfelelő mértékű kölcsönhatásba lépjenek, (azaz a vizsgált rendszer környezetében vákuumot alkalmazunk) és a k -pontbeli mintavételezést egyetlen pontban, a cella első Brillouin-zónájának középpontjában érdemes elvégezni. (ezt a szakirodalomban gamma-pontnak nevezik) A felületen történő számítások esetén a k -pontok optimális számát teszteléssel határoztam meg, mely során különböző k -pontrácsok esetén vizsgáltam a 25 vizes oldószerburokkal körbevett, szén-dioxidot adszorbeált klaszter és maga a hordozófelület együttes összenergiáját és kiválasztottam közülük a legalacsonyabb értéket. A vakanciával ellátott grafénfelület esetén a (2.2.1)-es rács bizonyult a legoptimálisabbnak, így ezzel végeztem az optimalizációt a további redukciólépések során.

8.4.11. Az eredmények értelmezése

Munkám során a kapott eredmények értelmezésében segítségemre voltak az iQmol-programmal (a Q-Chem-programhoz készült ingyenes grafikus felület) kirajzolható HOMO- és LUMO-pályák, valamint a természetes kötőpályák (NBO) számítása által a parciális töltések és kötésrendek, az ALMO-EDA-módszer révén az intermolekuláris kölcsönhatási energiák, illetve a nemkovalens kölcsönhatások értelmezésében a nemkovalens kölcsönhatás-index. (NCI)

8.4.11.1. Természetes kötőpályák (NBO) ^[179]

Az elektronsűrűség a rendszer minden tulajdonságáról információt szolgáltat, azonban az egyes atomokhoz tartozó parciális töltések meghatározása nem könnyű feladat. Voltak kísérletek a töltésfelhő atomok közötti szétosztására, ez volt a Mulliken-féle populációs analízis, mely azonban egy önkényes felosztást jelentett és nagy információvesztéssel járt, a természetes kötőpályák vizsgálata már egy kifinomultabb módszer. Első lépésként minden esetben a sűrűségmátrixot kell, hogy felírjuk, mely alapján az elektronsűrűség is konstruálható.

$$\rho_{nm} = \sum_{i=1}^x c_{in} c_{im} n_i$$

Itt n_i betöltési szám az i -edik pályán lévő elektronok száma, míg a lineárkoefficiensek a HF-bázisok lineárkoefficiensei. A sűrűségmátrix elemeit atomok szerint sorba rendezve, majd az egyes atomokhoz tartozó blokkokból új mátrixot konstruálva és azt diagonalizálva megkaphatjuk a természetes atompályákat, a két atomhoz tartozó elemekkel hasonlóan eljárva pedig a természetes kötőpályákat, melyek analízise megadja az atomokhoz tartozó parciális töltéseket, hiszen az elektronsűrűséget lokalizált darabokra szedtük szét. A számítással megkaphatjuk egyes atompályák adott kötéshez való hozzájárulását, valamint a Wiberg-féle kötésindex értékét is. Ez a kötésrendet a sűrűségmátrix megfelelő elemeinek négyzetösszegeként definiálja:

$$W_{AB} = \sum_{n \in A} \sum_{m \in B} |\rho_{nm}|^2$$

Azt azonban fontos megjegyezni, hogy a konkrét számérték önmagában nem (feltétlenül) hordoz kémiai információt, csak más kötésindexekkel való összehasonlításban. (például egy egyszeres kötés értéke lehet 0,85 körüli, ebben az esetben a kétszeres kötésekhez 1,7 körüli index rendelhető)

8.4.11.2. Kölcsönhatási energiák felbontása ^[180]

Az energiafelbontás-analízis (EDA) módszerével két (vagy több) fragmens közötti kölcsönhatási energiát tudjuk felbontani kémiai szempontból releváns tagokra, ezek az elektrosztatikus és diszperziós kölcsönhatás, valamint a Pauli-taszítás, (e három együttese az úgynevezett befagyasztott vagy frozen tag) illetve a relaxációs, (az optimált fragmensek és a molekulában felvett geometriájú fragmensek energiakülönbsége) polarizációs és töltéstranszfer (a fragmensek közti töltésátadás nagysága) energia tagok.

A meghatározás lépései a következők: először a szeparált fragmenseken végzünk energiaszámítást, mellyel megkapjuk az energiaösszegüket a kölcsönhatások nélkül, illetve az úgynevezett abszolút lokalizált molekulapályákat, (ALMO) mely molekulapályák rendre csupán az egyik fragmens molekulapályáiból épülnek fel. Ha az összes lehetséges ALMO-t felépítjük a fragmenseken belül, azok lineáris kombinációjával a komplex összes molekulapályája is kikeverhető. Ezután végzünk egyetlen energiaszámítást (formálisan egyetlen SCF-lépést) az ALMO-kkal, a két energia különbségével megkapjuk az úgynevezett fagyott (frozen) tag nagyságát. Ezt követően az ALMO-k által alkotott bázisban elvégezzük a teljes SCF-iterációt, azzal a megkötéssel, hogy az ALMO-k csak az egyes fragmenseken belül keveredhetnek, ezzel megkapjuk a polarizációs energiát. Végül engedélyezzük valamennyi pálya keveredését, ekkor már töltésátmenet is meg tud valósulni a két fragmens között, a kapott tag a töltéstranszfer-energiát fejezi ki. A módszer segítségével elemezni tudjuk azt is, hogy a

töltésátmenet során melyik volt a donor, illetve az akceptor molekulapálya, ezáltal további következtetéseket tudunk levonni a kölcsönhatást, illetve magát a vizsgált kémiai reakciót illetően.

Az EDA-analízis során lehetőségünk van arra is, hogy megvizsgáljuk, pontosan melyik pályák és milyen mértékben felelősek a két fragmens közötti töltéstranszferért. Az ALMO-k megfelelő transzformációjával ugyanis a töltéstranszfer energiatag egzaktul felbontható olyan pályapárokhoz tartozó energiák összegére, melyek egy betöltött és egy virtuális pályából állnak. (Complementary Occupied-Virtual Pairs, COVP) Ezekben a pályapárokból a betöltött pálya az egyik, míg a virtuális pálya a másik vizsgált fragmenshez tartozik.

8.4.11.3 Nemkovalens kölcsönhatás-index (NCI) ^[181]

A nemkovalens kölcsönhatás-index segítségével lehetővé válik a másodrendű kölcsönhatások kvantitatív és vizuális elemzése egy adott rendszerben. Ehhez a redukált sűrűséggradiens kiszámítására van szükség:

$$s(r) = \frac{1}{2(3\pi^2)^{1/3}} \cdot \frac{|\nabla\rho(r)|}{\rho(r)^{4/3}}$$

Az egyenletben az elektronsűrűség gradiensenek abszolút értékét az elektronsűrűséggel osztjuk. Amennyiben a függvény értéke zérus és emellett az elektronsűrűség értéke is kicsi, az nemkovalens jellegű kölcsönhatást mutat. Munkámban az NCI-analízist elsősorban a hidrogénkötések vizsgálatára használtam, de például van der Waals-kölcsönhatások esetén is kiválóan alkalmazható. Kovalens kölcsönhatás esetén is nulla a redukált sűrűséggradiens értéke, azonban ebben az esetben az elektronsűrűség nagy.

3. Irodalomjegyzék

- ¹ Loving, Jolene L., et al. "Mechanisms for climate variability during glacial and interglacial periods." *Paleoceanography* 20.4 (2005).
- ² Landsberg, Helmut E. "Man-Made Climatic Changes: Man's activities have altered the climate of urbanized areas and may affect global climate in the future." *Science* 170.3964 (1970): 1265-1274.
- ³ Acheampong, Alex O. "Economic growth, CO₂ emissions and energy consumption: what causes what and where?." *Energy Economics* 74 (2018): 677-692.
- ⁴ He, Zhijun, et al. "Comparison of CO₂ emissions from OPC and recycled cement production." *Construction and Building Materials* 211 (2019): 965-973.
- ⁵ King, Myron, et al. "Northward shift of the agricultural climate zone under 21st-century global climate change." *Scientific Reports* 8.1 (2018): 1-10.
- ⁶ <https://ourworldindata.org/co2-emissions>; (letöltés dátuma: 2022-07-27)
- ⁷ Agreement, Paris. "Paris agreement." Report of the Conference of the Parties to the United Nations Framework Convention on Climate Change (21st Session, 2015: Paris). Retrived December. Vol. 4. *HeinOnline*, 2015.
- ⁸ Magyar Közlöny 2022. évi 121. szám; Magyar Energetikai és Közmű-szabályozási Hivatal elnökének 6/2022. (VII. 21.) MEKH rendelete
- ⁹ Bocchini, Sergio, et al. "The virtuous CO₂ circle or the three Cs: capture, cache, and convert." *Journal of Nanomaterials* 2017 (2017).
- ¹⁰ <https://www.storeandgo.info/demonstration-sites/italy/index.html> (letöltés dátuma: 2023. 09. 18.)
- ¹¹ Zubarev, Dmitry Yu, et al. "Aromaticity and antiaromaticity in transition-metal systems." *Physical Chemistry Chemical Physics* 10.2 (2008): 257-267.
- ¹² Cheremisinoff, Nicholas P. *Industrial solvents handbook*, revised and expanded. CRC press, 2003.
- ¹³ Stenlid, Joakim H., et al. "Aqueous solvation and surface oxidation of the Cu₇ nanoparticle: Insights from theoretical modeling." *The Journal of Physical Chemistry C* 120.3 (2016): 1977-1988.
- ¹⁴ Estejab, Ali, et al. "Influence of an electrified interface on the entropy and energy of solvation of methanol oxidation intermediates on platinum (111) under explicit solvation." *Physical Chemistry Chemical Physics* 24.7 (2022): 4251-4261.
- ¹⁵ Saját korábbi TDK-dolgozatom; elérhető online: <https://tdk.bme.hu/VBK/anyag7/A-viz-szerepenek-modellezese-szendioxid>, letöltés dátuma: 2023.09.04.
- ¹⁶ Saját korábbi TDK-dolgozatom; elérhető online: <https://tdk.bme.hu/VBK/anyag7/A-viz-szerepenek-modellezese-szendioxid>, letöltés dátuma: 2023.09.04.
- ¹⁷ Nitopi, Stephanie, et al. "Progress and perspectives of electrochemical CO₂ reduction on copper in aqueous electrolyte." *Chemical reviews* 119.12 (2019): 7610-7672.
- ¹⁸ Shen, Lei, et al. "Factory-level measurements on CO₂ emission factors of cement production in China." *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 34 (2014): 337-349.
- ¹⁹ Chang, Xiaoxia, et al. "CO₂ photo-reduction: insights into CO₂ activation and reaction on surfaces of photocatalysts." *Energy & Environmental Science* 9.7 (2016): 2177-2196.
- ²⁰ Chang, Ribooga, et al. "Calcium carbonate precipitation for CO₂ storage and utilization: a review of the carbonate crystallization and polymorphism." *Frontiers in Energy Research* 5 (2017): 17.
- ²¹ Lee, Woo Jin, et al. "Recent trend in thermal catalytic low temperature CO₂ methanation: A critical review." *Catalysis Today* 368 (2021): 2-19.
- ²² Bailera, Manuel, et al. "Power to Gas projects review: Lab, pilot and demo plants for storing renewable energy and CO₂." *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 69 (2017): 292-312.
- ²³ Porosoff, Marc D., et al. "Catalytic reduction of CO₂ by H₂ for synthesis of CO, methanol and hydrocarbons: challenges and opportunities." *Energy & Environmental Science* 9.1 (2016): 62-73.
- ²⁴ Geppert, Florian, et al. "Bioelectrochemical power-to-gas: state of the art and future perspectives." *Trends in biotechnology* 34.11 (2016): 879-894.
- ²⁵ Koshy, David M., et al. "Chemical modifications of Ag catalyst surfaces with imidazolium ionomers modulate H₂ evolution rates during electrochemical CO₂ reduction." *Journal of the American Chemical Society* 143.36 (2021): 14712-14725.
- ²⁶ Maeda, Kazuhiko, and Kazunari Domen. "Photocatalytic water splitting: recent progress and future challenges." *The Journal of Physical Chemistry Letters* 1.18 (2010): 2655-2661.
- ²⁷ Goyal, Akansha, et al. "Competition between CO₂ reduction and hydrogen evolution on a gold electrode under well-defined mass transport conditions." *Journal of the American Chemical Society* 142.9 (2020): 4154-4161.
- ²⁸ Memming, R. "Mechanism of the electrochemical reduction of persulfates and hydrogen peroxide." *Journal of The Electrochemical Society* 116.6 (1969): 785.
- ²⁹ Liu, Kai, et al. "Introductory guide to assembling and operating gas diffusion electrodes for electrochemical CO₂ reduction." *ACS energy letters* 4.3 (2019): 639-643.
- ³⁰ Gawel, Alina, et al. "Electrochemical CO₂ reduction-the macroscopic world of electrode design, reactor concepts & economic aspects." *IScience* (2022).

- ³¹ Ausfelder, Florian, and Hanna Ewa Dura. "Optionen für ein nachhaltiges Energiesystem mit Power-to-X Technologien." *Roadmap des Kopernikus-Projektes „Power-to-X“: Flexible Nutzung erneuerbarer Ressourcen*, S 168 (2018).
- ³² <https://www.ramboll.com/net-zero-explorers/power-to-x-explained> (letöltés dátuma: 2023. 09. 18.)
- ³³ Nitopi, Stephanie, et al. "Progress and perspectives of electrochemical CO₂ reduction on copper in aqueous electrolyte." *Chemical reviews* 119.12 (2019): 7610-7672.
- ³⁴ Bagger, Alexander, et al. "Electrochemical CO₂ reduction: a classification problem." *ChemPhysChem* 18.22 (2017): 3266-3273.
- ³⁵ Bagger, Alexander, et al. "Electrochemical CO₂ reduction: a classification problem." *ChemPhysChem* 18.22 (2017): 3266-3273.
- ³⁶ Hori, Y., et al. "Electrochemical reduction of carbon dioxide at various series of copper single crystal electrodes." *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 199.1-2 (2003): 39-47.
- ³⁷ Saito, Sakae. "Interaction between clusters and Pauli principle." *Progress of Theoretical Physics* 41.3 (1969): 705-722.
- ³⁸ Ekimov, Alexey I., et al. "Quantum size effect in semiconductor microcrystals." *Solid State Communications* 56.11 (1985): 921-924.
- ³⁹ Meurig Thomas, John, and Robert Raja. "Designing catalysts for clean technology, green chemistry, and sustainable development." *Annu. Rev. Mater. Res.* 35 (2005): 315-350.
- ⁴⁰ Tsukuda, Tatsuya, and Hannu Häkkinen. Protected metal clusters: from fundamentals to applications. Elsevier, 2015.
- ⁴¹ Muetterties, Earl L., and Michael J. Krause. "Catalysis by molecular metal clusters." *Angewandte Chemie International Edition in English* 22.2 (1983): 135-148.
- ⁴² O'Hair, et al. "Gas phase ion chemistry of transition metal clusters: production, reactivity, and catalysis." *Journal of Cluster Science* 15.3 (2004): 331-363.
- ⁴³ O'Hair, et al. "Gas phase ion chemistry of transition metal clusters: production, reactivity, and catalysis." *Journal of Cluster Science* 15.3 (2004): 331-363.
- ⁴⁴ Szalay, Máté, et al. "Screening of transition metal doped copper clusters for CO₂ activation." *Physical Chemistry Chemical Physics* 23.38 (2021): 21738-21747.
- ⁴⁵ Szalay, Máté, et al. "Screening of transition metal doped copper clusters for CO₂ activation." *Physical Chemistry Chemical Physics* 23.38 (2021): 21738-21747.
- ⁴⁶ Su, Xiaozhi, et al. "Complementary operando spectroscopy identification of in-situ generated metastable charge-asymmetry Cu₂-CuN₃ clusters for CO₂ reduction to ethanol." *Nature Communications* 13.1 (2022): 1322.
- ⁴⁷ Liu, Li-Juan, et al. "Mediating CO₂ Electroreduction Activity and Selectivity over Atomically Precise Copper Clusters." *Angewandte Chemie* 134.35 (2022): e202205626.
- ⁴⁸ Xu, Haiping, et al. "Highly selective electrocatalytic CO₂ reduction to ethanol by metallic clusters dynamically formed from atomically dispersed copper." *Nature Energy* 5.8 (2020): 623-632.
- ⁴⁹ Huseyinova, Shahana, et al. "Synthesis of highly stable surfactant-free Cu₅ clusters in water." *The Journal of Physical Chemistry C* 120.29 (2016): 15902-15908.
- ⁵⁰ Raju, Rajesh Kumar, et al. "Can a single valence electron alter the electrocatalytic activity and selectivity for CO₂ reduction on the subnanometer scale?." *The Journal of Physical Chemistry C* 123.23 (2019): 14591-14609.
- ⁵¹ Raju, Rajesh Kumar, et al. "Can a single valence electron alter the electrocatalytic activity and selectivity for CO₂ reduction on the subnanometer scale?." *The Journal of Physical Chemistry C* 123.23 (2019): 14591-14609.
- ⁵² Lopez-Caballero Patricia, et al. "Exploring the catalytic properties of unsupported and TiO₂-supported Cu₅ clusters: CO₂ Decomposition to CO and CO₂ photoactivation." *The Journal of Physical Chemistry C* 123.37 (2019): 23064-23074.
- ⁵³ Jug, Karl, et al. "Structure and stability of small copper clusters." *The Journal of chemical physics* 116.11 (2002): 4497-4507.
- ⁵⁴ Höltzl, Tibor, et al. "14 Phenomenological Shell Model and Aromaticity in Metal Clusters." *Aromaticity and Metal Clusters* (2010): 271.
- ⁵⁵ Sakamoto, Naonari, et al. Self-assembled Cuprous Coordination Polymer as a Catalyst for CO₂ Electrochemical Reduction into C₂ Products
- ⁵⁶ Sakamoto, Naonari, et al. Self-assembled Cuprous Coordination Polymer as a Catalyst for CO₂ Electrochemical Reduction into C₂ Products
- ⁵⁷ Passalacqua, Rosalba, et al. "Electrochemical behaviour of naked sub-nanometre sized copper clusters and effect of CO₂." *Catalysis Science & Technology* 6.18 (2016): 6977-6985.
- ⁵⁸ König, Maximilian, et al. "Solvents and supporting electrolytes in the electrocatalytic reduction of CO₂." *Iscience* 19 (2019): 135-160.
- ⁵⁹ https://www.researchgate.net/figure/Solubility-of-CO-2-in-various-solvents-at-25-o-C_tbl1_228673257; (letöltés dátuma: 2022.08.04.)
- ⁶⁰ Edmondson, C. A., et al. "Electrical conductivity and NMR studies of methanol/water mixtures in Nafion membranes." *Electrochimica acta* 43.10-11 (1998): 1295-1299.
- ⁶¹ Kaiser, U., and E. Heitz. "Zum Mechanismus der elektrochemischen Dimerisierung von CO₂ zu Oxalsäure." *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie* 77.10-11 (1973): 818-823.

- ⁶² König, Maximilian, et al. "Effect of Solvents on Aprotic CO₂ Reduction: A Study on the Role of CO₂ Mass Transport in the Product Selectivity between Oxalate and Carbon Monoxide." *The Journal of Physical Chemistry C* (2023).
- ⁶³ Deacon-Price, Connor, et al. "Solvent Effect on Electrochemical CO₂ Reduction Reaction on Nanostructured Copper Electrodes." *The Journal of Physical Chemistry C* 127.29 (2023): 14518-14527.
- ⁶⁴ König, Maximilian, et al. "Solvents and supporting electrolytes in the electrocatalytic reduction of CO₂." *Iscience* 19 (2019): 135-160.
- ⁶⁵ Groß, Axel, and Sung Sakong. "Ab initio simulations of water/metal interfaces." *Chemical Reviews* 122.12 (2022): 10746-10776.
- ⁶⁶ Groß, Axel, and Sung Sakong. "Ab initio simulations of water/metal interfaces." *Chemical Reviews* 122.12 (2022): 10746-10776.
- ⁶⁷ Carrasco, Javier, Andrew Hodgson, and Angelos Michaelides. "A molecular perspective of water at metal interfaces." *Nature materials* 11.8 (2012): 667-674.
- ⁶⁸ Filhol, Jean-Sébastien, and Matthew Neurock. "Elucidation of the electrochemical activation of water over Pd by first principles." *Angewandte Chemie* 118.3 (2006): 416-420.
- ⁶⁹ Fitzsimons, Nuala P., et al. "Studies of copper hydride. Part 1.—Synthesis and solid-state stability." *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions* 91.4 (1995): 713-718.
- ⁷⁰ Rihko-Struckmann, Liisa K., et al. "Hydrogen and carbon monoxide production by chemical looping over iron-aluminium oxides." *Energy Technology* 4.2 (2016): 304-313.
- ⁷¹ Baltrusaitis, Jonas, et al. "Surface reactions of carbon dioxide at the adsorbed water–oxide interface." *The Journal of Physical Chemistry C* 111.40 (2007): 14870-14880.
- ⁷² Sukrat, Kanjarat, and Vudhichai Parasuk. "Importance of hydrogen bonds to stabilities of copper–water complexes." *Chemical Physics Letters* 447.1-3 (2007): 58-64.
- ⁷³ Chillemi, Giovanni, et al. "Equilibrium between 5-and 6-fold coordination in the first hydration shell of Cu (II)." *The Journal of Physical Chemistry A* 120.22 (2016): 3958-3965.
- ⁷⁴ Bowron, Daniel T., et al. "The hydration structure of Cu 2+: more tetrahedral than octahedral?." *RSC Advances* 3.39 (2013): 17803-17812.
- ⁷⁵ Salmon, P. S., and G. W. Neilson. "The coordination of Cu (II) in a concentrated copper nitrate solution." *Journal of Physics: Condensed Matter* 1.31 (1989): 5291.
- ⁷⁶ Lan, Jinggang, et al. "Ionization of water as an effect of quantum delocalization at aqueous electrode interfaces." *The journal of physical chemistry letters* 11.9 (2020): 3724-3730.
- ⁷⁷ Wodrich, Matthew D., et al. "On the generality of molecular volcano plots." *ChemCatChem* 10.7 (2018): 1586-1591.
- ⁷⁸ Brown, I. D. "The bond-valence method: an empirical approach to chemical structure and bonding." *Structure and bonding in crystals* 2 (1981): 1-30.
- ⁷⁹ Sabatier, Paul. *La catalyse en chimie organique*. 1920.
- ⁸⁰ Quaino, Paola, et al. "Volcano plots in hydrogen electrocatalysis—uses and abuses." *Beilstein journal of nanotechnology* 5.1 (2014): 846-854.
- ⁸¹ Medford, Andrew J., et al. "From the Sabatier principle to a predictive theory of transition-metal heterogeneous catalysis." *Journal of Catalysis* 328 (2015): 36-42.
- ⁸² Jaksic, M. M. "Volcano plots along the periodic table, their causes and consequences on electrocatalysis for hydrogen electrode reactions." *Journal of New Materials for Electrochemical Systems* 3.2 (2000): 153-168.
- ⁸³ Ahn, Seihwan, et al. "Design and optimization of catalysts based on mechanistic insights derived from quantum chemical reaction modeling." *Chemical reviews* 119.11 (2019): 6509-6560.
- ⁸⁴ Cherkasov, Artem, et al. "QSAR modeling: where have you been? Where are you going to?." *Journal of medicinal chemistry* 57.12 (2014): 4977-5010.
- ⁸⁵ Kim, Yeonjoon, et al. "Efficient prediction of reaction paths through molecular graph and reaction network analysis." *Chemical science* 9.4 (2018): 825-835.
- ⁸⁶ Le, Jia-Bo, et al. "Recent progress toward ab Initio modeling of electrocatalysis." *The Journal of Physical Chemistry Letters* 12.37 (2021): 8924-8931.
- ⁸⁷ Behler, Jörg. "Perspective: Machine learning potentials for atomistic simulations." *The Journal of chemical physics* 145.17 (2016): 170901.
- ⁸⁸ Roux, Benoit, and Thomas Simonson. "Implicit solvent models." *Biophysical chemistry* 78.1-2 (1999): 1-20.
- ⁸⁹ Im, Wonpil, Dmitrii Beglov, and Benoit Roux. "Continuum solvation model: computation of electrostatic forces from numerical solutions to the Poisson-Boltzmann equation." *Computer physics communications* 111.1-3 (1998): 59-75.
- ⁹⁰ Stenlid, Joakim H., et al. "Aqueous solvation and surface oxidation of the cu₇ nanoparticle: Insights from theoretical modeling." *The Journal of Physical Chemistry C* 120.3 (2016): 1977-1988.
- ⁹¹ Stenlid, Joakim H., et al. "Aqueous solvation and surface oxidation of the cu₇ nanoparticle: Insights from theoretical modeling." *The Journal of Physical Chemistry C* 120.3 (2016): 1977-1988.
- ⁹² Cheng, Tao, et al. "Reaction mechanisms for the electrochemical reduction of CO₂ to CO and formate on the Cu (100) surface at 298 K from quantum mechanics free energy calculations with explicit water." *Journal of the American Chemical Society* 138.42 (2016): 13802-13805.
- ⁹³ Hori, Yoshio, et al. "Infrared spectroscopic observation of adsorbed CO intermediately formed in the electrochemical reduction of CO₂ at a nickel electrode." *Bulletin of the Chemical Society of Japan* 65.11 (1992): 3008-3010.

- ⁹⁴ Kirchhoff, Björn, et al. "On the challenge of obtaining an accurate solvation energy estimate in simulations of electrocatalysis." *Topics in Catalysis* (2023): 1-16.
- ⁹⁵ Shen, Hao, et al. "Pushing the activity of CO₂ electroreduction by system engineering." *Science Bulletin* 64.24 (2019): 1805-1816.
- ⁹⁶ Barhács, Balázs, et al. "C₂ product formation in the CO₂ electroreduction on boron-doped graphene anchored copper clusters." *Physical Chemistry Chemical Physics* 24.35 (2022): 21417-21426.
- ⁹⁷ Barhács, Balázs, et al. "C₂ product formation in the CO₂ electroreduction on boron-doped graphene anchored copper clusters." *Physical Chemistry Chemical Physics* 24.35 (2022): 21417-21426.
- ⁹⁸ Forte, G., et al. "Modeling vacancies and hydrogen impurities in graphene: A molecular point of view." *Physics Letters A* 372.40 (2008): 6168-6174.
- ⁹⁹ García-Rodríguez, et al. "A DFT study of Cu nanoparticles adsorbed on defective graphene." *Applied Surface Science* 412 (2017): 146-151.
- ¹⁰⁰ García-Rodríguez, et al. "A DFT study of Cu nanoparticles adsorbed on defective graphene." *Applied Surface Science* 412 (2017): 146-151.
- ¹⁰¹ Nguyen, The-Vinh, and Jeffrey CS Wu. "Photoreduction of CO₂ in an optical-fiber photoreactor: Effects of metals addition and catalyst carrier." *Applied Catalysis A: General* 335.1 (2008): 112-120.
- ¹⁰² Kustov, A. L., et al. "CO methanation over supported bimetallic Ni–Fe catalysts: From computational studies towards catalyst optimization." *Applied Catalysis A: General* 320 (2007): 98-104.
- ¹⁰³ Guo, Jianjun, et al. "Dry reforming of methane over nickel catalysts supported on magnesium aluminate spinels." *Applied Catalysis A: General* 273.1-2 (2004): 75-82.
- ¹⁰⁴ Santatiwongchai, Jirapat, et al. "Comprehensive mechanism of CO₂ electroreduction toward ethylene and ethanol: the solvent effect from explicit water–Cu (100) interface models." *ACS catalysis* 11.15 (2021): 9688-9701.
- ¹⁰⁵ Du, Yuanyuan, and Wei An. "Effects of uniaxial lattice strain and explicit water solvation on CO₂ electroreduction over a Cu electrode: a density functional theory perspective." *The Journal of Physical Chemistry C* 125.17 (2021): 9138-9149.
- ¹⁰⁶ Abidi, Nawras, et al. "Atomistic modeling of electrocatalysis: Are we there yet?." *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science* 11.3 (2021): e1499.
- ¹⁰⁷ Busch, Michael, et al. "From absolute potentials to a generalized computational standard hydrogen electrode for aqueous and non-aqueous solvents." *Physical Chemistry Chemical Physics* 23.20 (2021): 11727-11737.
- ¹⁰⁸ Qian, Sheng-Jie, et al. "Critical role of explicit inclusion of solvent and electrode potential in the electrochemical description of nitrogen reduction." *ACS Catalysis* 12.18 (2022): 11530-11540.
- ¹⁰⁹ Alfonso, Dominic R., et al. "First-principles modeling in heterogeneous electrocatalysis." *Catalysts* 8.10 (2018): 424.
- ¹¹⁰ Sundararaman, Ravishankar, et al. "Grand canonical electronic density-functional theory: Algorithms and applications to electrochemistry." *The Journal of chemical physics* 146.11 (2017): 114104.
- ¹¹¹ J. F. Lide and H. P. R. Fredrikse, CRC Handbook of Chemistry and Physics, 75th ed. (CRC Press, Boca Raton, FL, 1995).
- ¹¹² Gewirth, Andrew A., and Matthew S. Thorum. "Electroreduction of dioxygen for fuel-cell applications: materials and challenges." *Inorganic chemistry* 49.8 (2010): 3557-3566.
- ¹¹³ Mayer, James M., and Ian J. Rhile. "Thermodynamics and kinetics of proton-coupled electron transfer: stepwise vs. concerted pathways." *Biochimica et Biophysica Acta (BBA)-Bioenergetics* 1655 (2004): 51-58.
- ¹¹⁴ Sheng, Tian, and Shi-Gang Sun. "Identifying the significance of proton-electron transfer in CH₄ production on Cu (100) in CO₂ electro-reduction." *Journal of Electroanalytical Chemistry* 793 (2017): 184-187.
- ¹¹⁵ Hansen, Heine A., et al. "Electroreduction of methanediol on copper." *Catalysis letters* 143 (2013): 631-635.
- ¹¹⁶ Zhu, Cheng, et al. "Synthesis of methanediol [CH₂ (OH) ₂]: The simplest geminal diol." *Proceedings of the National Academy of Sciences* 119.1 (2022): e2111938119.
- ¹¹⁷ Austin, Natalie, Brandon Butina, and Giannis Mpourmpakis. "CO₂ activation on bimetallic CuNi nanoparticles." *Progress in Natural Science: Materials International* 26.5 (2016): 487-492.
- ¹¹⁸ Saját korábbi TDK-dolgozatom; elérhető online: <https://tdk.bme.hu/VBK/anyag7/A-viz-szerepenek-modellezese-szendioxid>, letöltés dátuma: 2023.09.04.
- ¹¹⁹ Barhács, Balázs, et al. "C₂ product formation in the CO₂ electroreduction on boron-doped graphene anchored copper clusters." *Physical Chemistry Chemical Physics* 24.35 (2022): 21417-21426.
- ¹²⁰ Raju, Rajesh Kumar, et al. "Can a single valence electron alter the electrocatalytic activity and selectivity for CO₂ reduction on the subnanometer scale?." *The Journal of Physical Chemistry C* 123.23 (2019): 14591-14609.
- ¹²¹ Vargas-Caamal, Alba, et al. "How many water molecules does it take to dissociate HCl?." *Chemistry–A European Journal* 22.8 (2016): 2812-2818.
- ¹²² García-Rodríguez, et al. "A DFT study of Cu nanoparticles adsorbed on defective graphene." *Applied Surface Science* 412 (2017): 146-151.
- ¹²³ Lopez-Caballero Patricia, et al. "Exploring the catalytic properties of unsupported and TiO₂-supported Cu₅ clusters: CO₂ Decomposition to CO and CO₂ photoactivation." *The Journal of Physical Chemistry C* 123.37 (2019): 23064-23074.
- ¹²⁴ Saját korábbi TDK-dolgozatom; elérhető online: <https://tdk.bme.hu/VBK/anyag7/A-viz-szerepenek-modellezese-szendioxid>, letöltés dátuma: 2023.09.04.
- ¹²⁵ Saját korábbi TDK-dolgozatom; elérhető online: <https://tdk.bme.hu/VBK/anyag7/A-viz-szerepenek-modellezese-szendioxid>, letöltés dátuma: 2023.09.04.

- ¹²⁶ Stanton, John F. "Why CCSD (T) works: a different perspective." *Chemical Physics Letters* 281.1-3 (1997): 130-134.
- ¹²⁷ Stanton, John F. "Why CCSD (T) works: a different perspective." *Chemical Physics Letters* 281.1-3 (1997): 130-134.
- ¹²⁸ <https://manual.q-chem.com/5.1/sect-XCfuncs.html>; letöltés dátuma: 2022. 08.15.
- ¹²⁹ Li, Wan-Lu, et al. "Optimized pseudopotentials and basis sets for semiempirical Density Functional Theory for electrocatalysis applications." *The Journal of Physical Chemistry Letters* 12.42 (2021): 10304-10309.
- ¹³⁰ Check, Catherine E., et al. "Addition of polarization and diffuse functions to the LANL2DZ basis set for p-block elements." *The Journal of Physical Chemistry A* 105.34 (2001): 8111-8116.
- ¹³¹ Zheng, Jingjing, et al. "Minimally augmented Karlsruhe basis sets." *Theoretical Chemistry Accounts* 128 (2011): 295-305.
- ¹³² Liu, Fenglai, et al. "Comparison of the performance of exact-exchange-based density functional methods." *The Journal of Chemical Physics* 137.11 (2012): 114104.
- ¹³³ Remya, Karunakaran, and Cherumuttathu H. Suresh. "Which density functional is close to CCSD accuracy to describe geometry and interaction energy of small noncovalent dimers? A benchmark study using Gaussian09." *Journal of computational chemistry* 34.15 (2013): 1341-1353.
- ¹³⁴ Szalay, Máté, et al. "Screening of transition metal doped copper clusters for CO₂ activation." *Physical Chemistry Chemical Physics* 23.38 (2021): 21738-21747.
- ¹³⁵ Roux, Benoit, and Thomas Simonson. "Implicit solvent models." *Biophysical chemistry* 78.1-2 (1999): 1-20.
- ¹³⁶ Young Lee, Ga, et al. "Evaluation of DFT Methods and Implicit Solvation Models for Anion-Binding Host-Guest Systems." *Helvetica Chimica Acta* 102.5 (2019): e1900032.
- ¹³⁷ Mirzaei, Saber, et al. "Improving Performance of the SMD Solvation Model: Bondi Radii Improve Predicted Aqueous Solvation Free Energies of Ions and pK_a Values of Thiols." *The Journal of Physical Chemistry A* 123.44 (2019): 9498-9504.
- ¹³⁸ Mejias, J. A., and S. Lago. "Calculation of the absolute hydration enthalpy and free energy of H⁺ and OH⁻." *The Journal of Chemical Physics* 113.17 (2000): 7306-7316.
- ¹³⁹ Ohnishi, Yu-ya, et al. "A theoretical study of nickel (0)-catalyzed phenylcyanation of alkynes. Reaction mechanism and regioselectivity." *Organometallics* 28.8 (2009): 2583-2594.
- ¹⁴⁰ Hossain, Md Delowar, et al. "Reaction mechanism and kinetics for CO₂ reduction on nickel single atom catalysts from quantum mechanics." *Nature communications* 11.1 (2020): 1-14.
- ¹⁴¹ Finkelstein, Alexei V., and Joël Janin. "The price of lost freedom: entropy of bimolecular complex formation." *Protein Engineering, Design and Selection* 3.1 (1989): 1-3.
- ¹⁴² Marenich, Aleksandr V., Christopher J. Cramer, and Donald G. Truhlar. "Generalized born solvation model SM12." *Journal of Chemical Theory and Computation* 9.1 (2013): 609-620.
- ¹⁴³ Nakai, Hiromi, and Atsushi Ishikawa. "Quantum chemical approach for condensed-phase thermochemistry: Proposal of a harmonic solvation model." *The Journal of Chemical Physics* 141.17 (2014): 174106.
- ¹⁴⁴ Raju, Rajesh Kumar, et al. "Can a single valence electron alter the electrocatalytic activity and selectivity for CO₂ reduction on the subnanometer scale?." *The Journal of Physical Chemistry C* 123.23 (2019): 14591-14609.
- ¹⁴⁵ Mackie, Iain D., and Gino A. DiLabio. "Accurate dispersion interactions from standard density-functional theory methods with small basis sets." *Physical Chemistry Chemical Physics* 12.23 (2010): 6092-6098.
- ¹⁴⁶ Rendon-Calle, Alejandra, et al. "A brief review of the computational modeling of CO₂ electroreduction on Cu electrodes." *Current Opinion in Electrochemistry* 9 (2018): 158-165.
- ¹⁴⁷ Fitzsimons, Nuala P., et al. "Studies of copper hydride. Part 1.—Synthesis and solid-state stability." *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions* 91.4 (1995): 713-718.
- ¹⁴⁸ Shao, Yi-han, et al. "Advances in molecular quantum chemistry contained in the Q-Chem 4 program package." *Molecular Physics* 113.2 (2015): 184-215.
- ¹⁴⁹ Epifanovsky, Evgeny, et al. "Software for the frontiers of quantum chemistry: An overview of developments in the Q-Chem 5 package." *The Journal of chemical physics* 155.8 (2021): 084801.
- ¹⁵⁰ Enkovaara, Jussi, et al. "Electronic structure calculations with GPAW: a real-space implementation of the projector augmented-wave method." *Journal of physics: Condensed matter* 22.25 (2010): 253202.
- ¹⁵¹ Lisesivdin, Sefer Bora, and Beyza Sarikavak-Lisesivdin. "gpaw-tools—higher-level user interaction scripts for GPAW calculations and interatomic potential based structure optimization." *Computational Materials Science* 204 (2022): 111201.
- ¹⁵² Gilbert, A. T. B. "IQmol." URL <http://iqmol.org> [Google Scholar] (2019). letöltés dátuma: 2022.08.14.
- ¹⁵³ Stukowski, Alexander. "Visualization and analysis of atomistic simulation data with O+VITO—the Open Visualization Tool." *Modelling and simulation in materials science and engineering* 18.1 (2009): 015012.
- ¹⁵⁴ Bah, Tavmjong. "Inkscape." Guide to a Vector Drawing Program, 4th ed. Prentice Hall, Upper Saddle River (2011).
- ¹⁵⁵ Martínez, Leandro, et al. "PACKMOL: A package for building initial configurations for molecular dynamics simulations." *Journal of computational chemistry* 30.13 (2009): 2157-2164.
- ¹⁵⁶ Larsen, Ask Hjorth, et al. "The atomic simulation environment—a Python library for working with atoms." *Journal of Physics: Condensed Matter* 29.27 (2017): 273002.
- ¹⁵⁷ Plett, Christoph, et al. "ONIOM meets xtb: Efficient, Accurate, and Robust Multi-Layer Simulations Across The Periodic Table." *Physical Chemistry Chemical Physics* (2023).

- ¹⁵⁸ Sherrill, C. David. "Counterpoise correction and basis set superposition error." *School of chemistry and biochemistry, Georgia Institute of Technology* 130.37.140 (2010).
- ¹⁵⁹ Stanton, John F. "Why CCSD (T) works: a different perspective." *Chemical Physics Letters* 281.1-3 (1997): 130-134.
- ¹⁶⁰ Weinhold, Frank. "Natural bond orbital analysis: a critical overview of relationships to alternative bonding perspectives." *Journal of computational chemistry* 33.30 (2012): 2363-2379.
- ¹⁶¹ Su, Peifeng, and Hui Li. "Energy decomposition analysis of covalent bonds and intermolecular interactions." *The Journal of chemical physics* 131.1 (2009): 014102.
- ¹⁶² Contreras-García, Julia, et al. "NCIPLOT: a program for plotting noncovalent interaction regions." *Journal of chemical theory and computation* 7.3 (2011): 625-632.
- ¹⁶³ Ernzerhof, Matthias, and Gustavo E. Scuseria. "Assessment of the Perdew–Burke–Ernzerhof exchange–correlation functional." *The Journal of chemical physics* 110.11 (1999): 5029-5036.
- ¹⁶⁴ Tuckerman, M. B., et al. "Reversible multiple time scale molecular dynamics." *The Journal of chemical physics* 97.3 (1992): 1990-2001.
- ¹⁶⁵ Cheng, Tao, et al. "Reaction mechanisms for the electrochemical reduction of CO₂ to CO and formate on the Cu (100) surface at 298 K from quantum mechanics free energy calculations with explicit water." *Journal of the American Chemical Society* 138.42 (2016): 13802-13805.
- ¹⁶⁶ Jing, Xiaodun, et al. "Ab initio molecular-dynamics simulations of Si clusters using the higher-order finite-difference-pseudopotential method." *Physical Review B* 50.16 (1994): 12234.
- ¹⁶⁷ Romero, Nichols A., et al. "Design and performance characterization of electronic structure calculations on massively parallel supercomputers: A case study of GPAW on the Blue Gene/P architecture." *Concurrency and Computation: Practice and Experience* 27.1 (2015): 69-93.
- ¹⁶⁸ <https://www.lenntech.com/periodic/water/potassium/potassium-and-water.htm> (letöltés dátuma: 2023. 09. 26.)
- ¹⁶⁹ Arán-Ais, et al. "Structure and electrolyte sensitivity in CO₂ electroreduction." *Accounts of chemical research* 51.11 (2018): 2906-2917.
- ¹⁷⁰ Singh, Meenesh R., et al. "Hydrolysis of electrolyte cations enhances the electrochemical reduction of CO₂ over Ag and Cu." *Journal of the American chemical society* 138.39 (2016): 13006-13012.
- ¹⁷¹ Höltzl Tibor–Veszprémi Tamás (2019): Kémiai szimulációk az atomoktól a vegyipari reaktorokig [Digitális kiadás.] Budapest: Akadémiai Kiadó, letöltés dátuma: 2023. 08. 15.
- ¹⁷² Saját korábbi TDK-dolgozatom; elérhető online: <https://tdk.bme.hu/VBK/anyag7/A-viz-szerepenek-modellezese-szendioxid>, letöltés dátuma: 2023.09.04.
- ¹⁷³ Saját korábbi TDK-dolgozatom; elérhető online: <https://tdk.bme.hu/VBK/anyag7/A-viz-szerepenek-modellezese-szendioxid>, letöltés dátuma: 2023.09.04.
- ¹⁷⁴ Farago, Oded. "Langevin thermostat for robust configurational and kinetic sampling." *Physica A: Statistical Mechanics and Its Applications* 534 (2019): 122210.
- ¹⁷⁵ Sherrill, C. David. "Counterpoise correction and basis set superposition error." *School of chemistry and biochemistry, Georgia Institute of Technology* 130.37.140 (2010).
- ¹⁷⁶ Van Duijneveldt, et al. "State of the art in counterpoise theory." *Chemical Reviews* 94.7 (1994): 1873-1885.
- ¹⁷⁷ Takano, Yu, and K. N. Houk. "Benchmarking the conductor-like polarizable continuum model (CPCM) for aqueous solvation free energies of neutral and ionic organic molecules." *Journal of Chemical Theory and Computation* 1.1 (2005): 70-77.
- ¹⁷⁸ Gali Ádám és Bodrog Zoltán: Atomi szintű számítógépes szimuláció szilárdtestekben: elmélet és gyakorlat I. Jegyzet; bővített és javított kiadás 2018.
- ¹⁷⁹ Weinhold, Frank, and Landis, Clark R. *Discovering Chemistry With Natural Bond Orbitals*. New Jersey: John Wiley & Sons. pp. 132–133. 2012.
- ¹⁸⁰ Levine, Daniel S., and Martin Head-Gordon. "Energy decomposition analysis of single bonds within Kohn–Sham density functional theory." *Proceedings of the National Academy of Sciences* 114.48 (2017): 12649-12656.
- ¹⁸¹ Contreras-García, Julia, et al. "NCIPLOT: a program for plotting noncovalent interaction regions." *Journal of chemical theory and computation* 7.3 (2011): 625-632.