

Univerzita Karlova
Přírodovědecká fakulta

Studijní program: Chemie

Studijní obor: Chemie a fyzika speciálních materiálů



Tereza Benešová

Teoretické zkoumání interakce vody se zeolity za vysokých teplot
Theoretical investigation of water-zeolite interactions under steaming conditions

Bakalářská práce

Školitel: **Christopher James Heard, Ph.D.**

Konzultanti: **prof. RNDr. Petr Nachtigall, Ph.D., RNDr. Lukáš Grajciar, Ph.D.**

Praha, 2020

Prohlašuji, že jsem závěrečnou práci zpracovala samostatně a že jsem uvedla všechny použité informační zdroje a literaturu. Tato práce ani její podstatná část nebyla předložena k získání jiného nebo stejného akademického titulu.

V Praze, 15. 6. 2020

.....

Tereza Benešová

Ráda bych poděkovala mému školiteli Jamesi Christopherovi Heardovi, Ph.D. za jeho metodické vedení a prof. RNDr. Petru Nachtigalovi, Ph.D. za cenné konzultace. Poděkování patří i dalším členům skupiny za užitečnou pomoc. V neposlední řadě patří poděkování mé rodině a mým nejbližším za jejich nehynoucí podporu při mém studiu.

Název: Teoretické zkoumání interakce vody se zeolity za vysokých teplot

Abstrakt:

Tato práce se zabývala teoretickým studiem hydrolyzy a izotopické výměny kyslíků v zeolitu chabazitu za vysokých teplot. Teoretická studie byla provedena metodami výpočetní chemie, konkrétně s využitím teorie funkcionálu hustoty. Reakce vody se zeolitem byly modelovány pomocí periodického modelu, ve kterém byl chabazit reprezentován periodicky se opakující supercelou sestávající z 36 Si/Al tetraedrů. Reakce byly studovány pro jednu nebo dvě molekuly vody, tedy pro situace odpovídající vysokým teplotám. Byly nalezeny relevantní mechanismy izotopické výměny kyslíku a byla diskutována jejich kompetice s hydrolyzou zeolitové mřížky.

Klíčová slova: teorie funkcionálu hustoty, zeolity, hydrolyza, deaktivace katalyzátoru, kvantová chemie

Title: Theoretical investigation of water-zeolite interactions under steaming conditions

Abstract:

The thesis is focused on theoretical study of hydrolysis and isotopic oxygen exchange in zeolite chabazite under steaming conditions. The theoretical study was performed by the methods of computational chemistry, namely density functional theory. Reactions of water with zeolites were investigated within the periodic model with chabazite supercell consisting of 36 Si/Al tetrahedra. Reactivity was investigated for one or two water molecules corresponding to the conditions relevant to high-temperature steaming. Relevant mechanisms of isotopic oxygen exchange were found and their competitiveness with hydrolysis was discussed.

Key words: density functional theory, zeolites, hydrolysis, catalyst deactivation, quantum chemistry

Obsah

1	Úvod	- 8 -
2	Cíl práce	- 9 -
3	Teoretická část	- 10 -
3.1	Zeolity	- 10 -
3.2	Výpočetní chemie	- 11 -
3.2.1	Teorie funkcionálu hustoty (DFT)	- 12 -
3.2.2	Periodické modely v rámci DFT	- 14 -
3.2.3	Hyperplocha potenciální energie (PES)	- 15 -
4	Použité metody a modely	- 18 -
4.1	Metody	- 18 -
4.2	Modely	- 18 -
5	Předchozí výsledky hydrolýzy CHA	- 20 -
5.1	Hydrolýza křemičitého CHA jednou molekulou vody	- 20 -
5.2	Hydrolýza hlinito-křemičitého CHA jednou molekulou vody	- 21 -
6	Výsledky	- 23 -
6.1	Křemičitý CHA v přítomnosti jedné molekuly vody	- 25 -
6.2	Křemičitý CHA v přítomnosti dvou molekul vody	- 26 -
6.3	Hlinito-křemičitý CHA v přítomnosti jedné molekuly vody	- 29 -
6.4	Hlinito-křemičitý CHA v přítomnosti dvou molekul vody	- 31 -
6.4.1	Přeskok vodíku z molekuly vody v LAS vedoucí k tvorbě BAS	- 32 -
6.4.2	Výměna kyslíku v LAS	- 34 -
6.4.3	Výměna kyslíku v BAS	- 36 -
7	Diskuse	- 39 -
7.1	Vliv hydrolýzy systému na výměnu kyslíku	- 39 -
7.1.1	Křemičitý CHA	- 39 -
7.1.2	Hlinito-křemičitý CHA	- 40 -
7.2	Vliv druhé molekuly vody na hydrolýzu hlinito-křemičitého CHA	- 41 -
7.3	Výměna kyslíku jako reakce konkurující hydrolýze	- 41 -
7.3.1	Křemičitý CHA	- 41 -

7.3.2	Hlinito-křemičitý CHA.....	- 42 -
8	Závěr	- 44 -
9	Bibliografie	- 45 -

Seznam zkratek

NMR	Nukleární magnetická rezonance (<i>Nuclear Magnetic Resonance</i>)
DFT	Teorie funkcionálu hustoty (<i>Density Functional Theory</i>)
EFAL	Mimo-mřížkové částice hliníku (<i>Extra-Framework Aluminium Species</i>)
HF	Hartree–Fockova metoda
KS	Kohnovy–Shamovy (rovnice, orbitaly, energie...)
LDA	Aproximace lokální hustoty (<i>Local Density Approximation</i>)
GGA	Aproximace zobecněných gradientů (<i>Generalized Gradient Approximation</i>)
PBE	Funkcionál PBE (zkratka jmen Perdew–Burke–Erzenhof)
PES	Hyperplocha potenciální energie (<i>Potential Energy Surface</i>)
CG	Metoda konjugovaných gradientů (<i>Conjugate Gradient method</i>)
NEB	Metoda NEB (<i>Nudged Elastic Band</i>)
CI-NEB	Metoda CI-NEB (<i>Climbing Image Nudged Elastic Band</i>)
VASP	Kód VASP (<i>Vienna Ab initio Simulation Package</i>)
VTST	VTST rozšíření kódu VASP (<i>VASP Transition State Theory</i>)
CHA	Chabazit (<i>Chabazite</i>)
Si-CHA	Čistě křemičitá forma chabazitu
Al-CHA	Hlinito-křemičitá forma chabazitu
LAS	Aktivní místo splňující definici Lewisovy kyseliny (<i>Lewis Acid Site</i>)
BAS	Aktivní místo splňující definici Brønstedovy kyseliny (<i>Brønsted Acid Site</i>)
IS	Počáteční stav reakce (<i>Initial State</i>)
TS	Transitní stav reakce (<i>Transition State</i>)
IM	Meziprodukt reakce (<i>Intermediate</i>)
FS	Koncový stav reakce (<i>Final State</i>)
RS	Referenční stav (<i>Reference State</i>)

1 Úvod

Zeolity jsou mikroporézní hlinito-křemičité krystalické látky využívané jako katalyzátory či molekulární síta. Při svém využití jsou často vystavovány zahřívání ve vodném prostředí, které vede k jejich částečné či úplné hydrolyze.

Nedávné studie ukazují, že zeolity jsou v kontaktu s vodou nestabilní i při pokojových teplotách.^{1,2} Klíčem k potvrzení této nečekané labilitě a flexibility zeolitových struktur experimentálními metodami je NMR spektroskopie. Využije-li se ke zkoumání reakcí vody se zeolity izotopicky značená voda H_2^{17}O , je možné signály pozorovat technikou NMR díky nenulovému jadernému spinu kyslíku ^{17}O . Využije-li se izotopicky značená voda H_2^{18}O , je možné signály pozorovat technikou hmotnostní spektrometrie. Experimenty ukazují, že značený kyslík se zabudovává do mřížky zeolitů a to velmi rychle při zvýšené³ i pokojové teplotě.^{1,2,4} Tento jev je nazýván izotopická výměna kyslíku (v angl. *Oxygen Exchange*).

Mechanismus výměny kyslíku není znám a není zjistitelný experimentálními metodami. Naproti tomu metody výpočetní chemie poskytují geometrie reaktantů, produktů i transitních stavů a dávají odhady reakčních bariér. Výzkum této práce je proveden *in silico* pomocí teorie funkcionálu hustoty (DFT, z angl. *Density Functional Theory*), která je vhodnou metodou pro studium krystalických materiálů vzhledem ke své spolehlivosti i proveditelné výpočetní náročnosti.

2 Cíl práce

Tato bakalářská práce je zaměřena na teoretické studium reakcí probíhajících v zeolitech v přítomnosti vody, kdy dochází k hydrolýze a výměně mřížkových kyslíků za izotopicky značené kyslíky. Cílem této práce je nalezení relevantních mechanismů izotopické výměny kyslíku. Hydrolýza i výměna kyslíků byla pozorována při vysokých i pokojových teplotách, tato teoretická studie je zaměřena na reakce při vysokých teplotách. V kanálu zeolitu se za vysokých teplot vyskytují pouze izolované molekuly vody či dvojice molekul vody, čemuž odpovídá použitý model, ve kterém je přítomna vždy jedna nebo dvě molekuly vody na supercelu periodického modelu zeolitu chabazitu.

3 Teoretická část

3.1 Zeolity

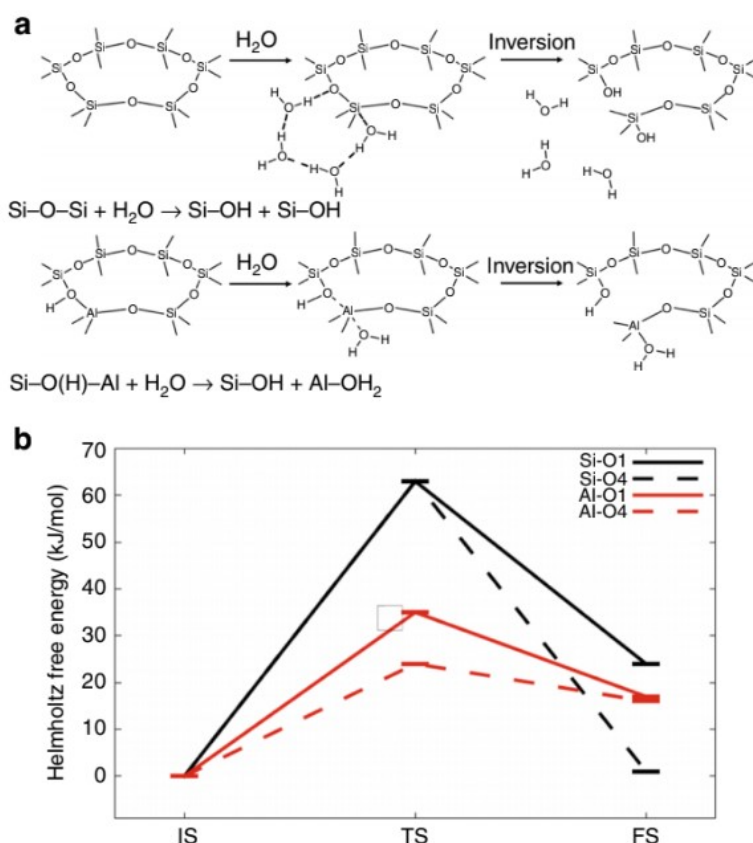
Zeolity jsou mikroporézní krystalické trojdimenzionální materiály skládající se z TO_4 tetraedrů navzájem propojených sdílením vrcholových kyslíků, kde T je centrální T-atom. Nejběžnějším T-atomem je křemík, který může být nahrazen hliníkem nebo jiným heteroatomem, např. germaniem, galiem či borem.⁵

Nahrazení čtyřmocného křemíku např. trojmocným hliníkem vytváří záporný náboj krystalové mřížky, který je kompenzován mimo-mřížkovými kationty kovů (např. sodným, vápenatým či draselným) nebo je kompenzován kationtem vodíku. Skupina Si-O(H)-Al je nazývána Brønstedovou skupinou, jelikož splňuje definici Brønstedovy kyseliny, a náboj kompenzující kation vodíku se nazývá Brønstedovým vodíkem. Tyto kyselé zeolity jsou důležité pro svoji katalytickou aktivitu.

Zeolity se od sebe navzájem liší sestavením tetraedrů v rámci 3D sítě a uspořádáním kanálků a dutin, které vytvářejí. Díky těmto kanálkům se zeolity používají jako molekulární síta schopná selektivně adsorbovat a separovat určité látky.⁵

V praktických aplikacích jsou zeolity často vystaveny velkému množství vody a vysokým teplotám. Za takovýchto podmínek dochází k částečné či úplné hydrolýze vedoucí až k tvorbě mimo-mřížkových částic hliníku $Al(OH)_3OH_2$ zvaných EFAL (*Extra-Framework Aluminium Species*), která vede ke změně katalytické aktivity zeolitů a vzniku mesopórů.^{6,7}

Nedávné studie^{1,6} ukazují, že k částečné hydrolýze Si-O a Al-O vazeb dochází i při kontaktu s neutrální kapalnou vodou při pokojové teplotě. Tato hydrolýza je reverzibilní a nevede k degradaci celé struktury. Hydrolýza Si-O vazby (Obrázek 1) probíhá jako adsorpce molekuly vody na Si a za vytvoření řetězce dalších molekul vody přeskochí atom vodíku z poslední molekuly vody v řetězci na protilehlý kyslík (Grotthussův mechanismus). Toto vede k oslabení vazby v *anti* pozici k adsorbované molekule vody s následnou inverzí křemíkového tetraedru za vzniku axiálního produktu hydrolýzy. Hydrolýza Al-O vazby (Obrázek 1) probíhá spontánně při adsorpci molekuly vody na Al v pozici *anti* k Brønstedově vodíku.¹



Obrázek 1: Reakční cesta hydrolyzy vazeb v zeolitu chabazitu. **a** Reakční mechanismus hydrolyzy Si-O vazby probíhající jako adsorpce molekuly vody na Si a přesun vodíku Grotthusovým mechanismem (za účasti dalších molekul vody), oslabení vazby v pozici *anti* k adsorbované molekule vody s následnou inverzí Si tetraedru; oslabení Al-O vazby probíhá spontánně při adsorpci molekuly vody na Al v pozici *anti* k Brønstedově vodíku. **b** Relativní energie těchto procesů ukazující velmi malou reakční bariéru. Převzato z článku 1.

Teoretické studie¹ i experimenty⁸ ukazují, že čistě křemičité zeolity jsou nestabilní v horké kapalně vodě (hydrolyza probíhá za účasti více molekul vody) a zeolity s hliníkem jsou nestabilní ve vodní páře (k hydrolyze stačí jednotlivé molekuly vody).

3.2 Výpočetní chemie

Výpočetní chemie umožňuje studovat chemické a fyzikální vlastnosti molekul a materiálů pomocí kvantově-chemických výpočtů a molekulových simulací. Spolehlivost získaných výsledků závisí na přesnosti zvolené metody a vždy je nutno najít rovnováhu mezi potřebnou přesností a výpočetní náročností.

Všechny vlastnosti studovaného systému se dají počítat z vlnové funkce. Základní úloha kvantové chemie je tak v prvním kroku redukována na řešení Schrödingerovy rovnice pro daný systém. K řešení elektronové struktury chemických systémů obvykle postačuje stacionární nerelativistická Schrödingerova rovnice

$$\hat{H} \psi = E \psi, \quad (1)$$

kde \hat{H} je hamiltonián, tj. operátor celkové energie, ψ je vlnová funkce a E je energie.

3.2.1 Teorie funkcionálu hustoty (DFT)

Tradiční *ab initio* metody (Hartree–Fockova (HF) metoda, post-HF metody a multireferenční metody) jsou založeny na hledání vlnové funkce, která je funkcí prostorových a spinových souřadnic všech elektronů v daném systému (s využitím Bornovy–Oppenheimerovy aproximace). Naproti tomu teorie funkcionálu hustoty (DFT, z angl. *Density functional theory*) je založena na hledání elektronové hustoty $\rho(\mathbf{r})$, která je funkcí pouze tří prostorových proměnných

$$\rho(\mathbf{r}_1) = N \int |\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)|^2 d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N, \quad (2)$$

kde N je počet elektronů v systému. Na základě principu nerozlišitelnosti částic se řeší elektronová hustota pro „jakýkoliv“ elektron a tato je poté vynásobena počtem elektronů. U systémů s otevřenou elektronovou strukturou se používá elektronová hustota závislá i na spinových souřadnicích elektronů.⁹

Se znalostí elektronové hustoty základního stavu lze zjistit energii i ostatní vlastnosti základního stavu systému, jak dokazují dva Hohenbergovy–Kohnovy teorémy. První z nich dokazuje, že energie je funkcionálem elektronové hustoty základního stavu a druhý ukazuje, že získaná energie podléhá variačnímu principu a tedy pravá elektronová hustota základního stavu minimalizuje přesný funkcionál energie.¹⁰

Přesný funkcionál energie není znám. Funkcionál elektronové energie $E[\rho(\mathbf{r})]$ lze rozepsat do několika členů

$$E[\rho(\mathbf{r})] = T_e[\rho(\mathbf{r})] + V_{ee}[\rho(\mathbf{r})] + V_{ne}[\rho(\mathbf{r})] + E_{xc}[\rho(\mathbf{r})], \quad (3)$$

kteří zahrnují kinetickou energii neinteragujících elektronů $T_e[\rho(\mathbf{r})]$, repulzní energii mezi elektrony $V_{ee}[\rho(\mathbf{r})]$, energii interakce mezi jádry

a elektrony $V_{ne}[\rho(\mathbf{r})]$ a výměnně-korelační funkcionál $E_{XC}[\rho(\mathbf{r})]$, jehož exaktní forma není známa.¹¹

Řešení Schrödingerovy rovnice se v rámci metody DFT redukuje na řešení Kohnových–Shamových (KS) rovnic (rovnice vlastního problému pro KS hamiltonián \hat{h}_i^{KS}), které poskytnou jednoelektronové KS orbitaly φ_i a KS orbitální energie ε_i

$$\hat{h}_i^{KS} \varphi_i = \varepsilon_i \varphi_i. \quad (4)$$

Elektronová hustota $\rho(\mathbf{r})$ je součtem elektronových hustot jednotlivých elektronů

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i |\varphi_i|^2. \quad (5)$$

Celkové řešení bude ve formě antisymetrizovaného součinu (tzv. Slaterova determinantu) vytvořeného z jednoelektronových KS orbitalů.^{9,11}

Ke konstrukci KS hamiltoniánu je ale třeba znalost elektronové hustoty. Výpočetní řešení tohoto problému je tzv. metodou self-konzistentního pole. Na základě zkusmé elektronové hustoty se sestaví KS hamiltonián, získají se KS orbitaly, které určují nový odhad elektronové hustoty dle rovnice (5). Tento proces je opakován do té doby, než změna elektronové hustoty již bude pod konvergenčním kritériem (dojde ke konvergenci).¹¹

Jelikož není znám přesný výměnně-korelační funkcionál energie, je třeba nalézt vhodnou aproximaci. Nejjednodušší aproximací výměnně-korelačního funkcionálu je aproximace lokální hustoty (LDA, z angl. *Local Density Approximation*), která vychází z představy (uniformního) homogenního elektronového plynu. Funkcionál LDA závisí pouze na hodnotě elektronové hustoty v daném bodě prostoru.⁹

Vylepšením LDA o informaci o gradientu hustoty v daném bodě prostoru $\nabla\rho(\mathbf{r})$ se dostaneme k metodám zobecněného gradientu (GGA, z angl. *Generalized Gradient Approximation*). Výměnně-korelační funkcionál E_{XC}^{GGA} má pak obecný tvar

$$E_{XC}^{GGA} = \int \rho(\mathbf{r}) f[\rho(\mathbf{r}), \nabla\rho(\mathbf{r})] d\mathbf{r}. \quad (6)$$

Takovýmto funkcionálem je i PBE (zkratka jmen Perdew–Burke–Erzenhof), který byl použit v této práci.¹²

Standardní funkcionály neposkytují dobrý popis disperzních sil. Toto je napravitelné použitím nelokálních funkcionálů nebo empirickým zahrnutím disperze do standardního funkcionálu (např. LDA, GGA).¹³ Celková energie je pak dána součtem energie spočtené standardním funkcionálem a energie disperzní. Disperzní energie E_{disp} má obecný tvar

$$E_{\text{disp}} = \sum_{A,B} f(r_{AB}, A, B) \frac{C_{AB}}{r_{AB}^6}, \quad (7)$$

kde $f(r_{AB}, A, B)$ je škálovací funkce, C_{AB} je disperzní koeficient závislý na páru atomů A a B a r_{AB} je vzdálenost atomů A a B. Takovouto disperzní korekcí je i Grimmeho disperzní korekce s Beckeho–Johnsonovou škálovací funkcí použitá v této práci.^{14,15}

3.2.2 Periodické modely v rámci DFT

Krystalické materiály obsahují základní strukturní jednotku (soubor atomů), která se translačně opakuje ve třech směrech a vyplňuje celý prostor, aniž by se překrývala. Základní strukturní jednotka je ohraničena jednotkovou celou, která je popsána nekomplanárními vektory \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 , \mathbf{a}_3 . Podle Blochova teorému je veškerá elektronová struktura ideálního krystalického materiálu popsána elektronovou strukturou v jednotkové cele.

Elektrony v periodickém potenciálu jader v krystalu lze popsat Blochovými vlnami $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$, které jsou součinem planárních vln $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$ s periodickou funkcí $u(\mathbf{r})$ se stejnou periodicitou jako má krystalová mříž

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u(\mathbf{r}), \quad (8)$$

kde \mathbf{k} je vlnový vektor.

Pro Blochovy vlny rovněž platí

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{T}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{T}} \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \quad (9)$$

kde $\mathbf{T} = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3$, $n_i = 0, 1, 2, \dots$ Hustota pravděpodobnosti $|\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})|^2$ má stejnou periodicitu jako krystalová mříž.

Jelikož $u(\mathbf{r})$ je periodická funkce, lze ji rozvést do Fourierovy řady a rovnici (8) lze poté psát

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\mathbf{G}} c_{\mathbf{k}}(\mathbf{G}) e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}}, \quad (10)$$

kde $c_{\mathbf{k}}(\mathbf{G})$ jsou rozvojové koeficienty Fourierovy řady, součet přes \mathbf{G} reprezentuje součet přes všechny mřížkové vektory reciprokého prostoru a Ω je objem jednotkové cely reciprokého prostoru. Reciproký prostor je Fourierův obraz přímého prostoru.

Vlnovou funkci je v rámci výpočtů nutno rozvinout do konečné báze. Z rovnice (10) se pro periodické systémy nabízí využít jako bázi planární vlny $\varphi_{\mathbf{G}}^{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$

$$\varphi_{\mathbf{G}}^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i(\mathbf{k} + \mathbf{G}) \cdot \mathbf{r}} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \quad (11)$$

a z řady (10) počítat jen konečný počet členů, který bude nastaven jako parametr výpočtu. Běžně se místo počtu členů řady nastavuje parametr pro největší kinetickou energii planární vlny (která s počtem členů řady přímo souvisí).

V recipročném prostoru v bázi planárních vln lze Schrödingerovu rovnici přepsat do tzv. ústřední rovnice, která se poté počítá pro všechny body \mathbf{k} v jednotkové cele reciprokého prostoru. Ve výpočtech je zvolen diskrétní počet \mathbf{k} -bodů a hustota těchto bodů je další parametr výpočtů. Při výpočtech na modelech zeolitů je jednotková cely reálného prostoru velká (někdy se označuje jako supercely) a tedy jednotková cely reciprokého prostoru je velmi malá. Pro takovéto výpočty obvykle stačí jediný \mathbf{k} -bod. Střed recipročné jednotkové cely se označuje jako bod Γ .

Chemických reakcí se běžně účastní pouze valenční elektrony. Vnitřní elektrony je tedy kvůli snížení výpočetní náročnosti výhodné nahradit pseudopotenciály (tzv. *frozen core approximation*). Pseudopotenciály se spočtou pro každý atom zvlášť a další výpočty se provádějí jen s valenčními elektrony.^{16,17}

3.2.3 Hyperplocha potenciální energie (PES)

Hyperplocha potenciální energie (PES, z angl. *Potential Energy Surface*) je ústřední koncept výpočetní chemie. PES ukazuje energii jako funkci polohy jader atomů studovaného systému a je přímým důsledkem Bornovy–Oppenheimerovy aproximace v rámci které se elektrony okamžitě přizpůsobují geometrii jader. Hyperplocha potenciální energie je plocha o $3N - 6$ dimenzích (resp. $3N - 5$ pro lineární molekuly), kde N je počet atomů. Sestavení celé hyperplochy by bylo

výpočetně velmi náročné, při studiu chemických reakcí se omezujeme na lokalizaci důležitých bodů.

Bod **a** nazveme stacionárním bodem funkce f , jestliže

$$\nabla f(\mathbf{a}) = 0. \quad (12)$$

Mezi stacionární body patří minima, sedlové body a maxima. Chemickou reakci lze chápat jako přechod ze stabilního stavu (reaktant) do jiného stabilního stavu (produkt) přes transitní stav (stav s nejvyšší energií na dané reakční koordinátě). Pomocí konceptu PES popisujeme chemickou reakci jako přechod z lokálního minima do jiného lokálního minima přes sedlový bod 1. řádu. Energetický rozdíl mezi reaktantem a transitním stavem je energetická bariéra chemické reakce.¹⁸

K charakterizaci stacionárních stavů lze využít Hessovy matice druhých derivací (derivuje se podle prostorových souřadnic jader). Pokud tato matice je pozitivně definitní kvadratickou formou, jedná se o minimum. V případě sedlového bodu je Hessova matice indefinitní kvadratickou formou. K určení definitnosti Hessovy matice lze využít určení jejích vlastních čísel. Pokud jsou všechna její vlastní čísla kladná, jedná se o minimum. Sedlový bod 1. řádu má právě jedno vlastní číslo záporné.¹⁹

Pro hledání minim na PES je možno využít různých algoritmů využívajících první a druhé derivace, případně metody nederivační. Metoda největšího spádu (*Steepest Descent Method*) posouvá aktuální strukturu ve směru opačném ke směru gradientu (tedy ve směru síly působící v daném bodě). V této bakalářské práci (využívající program VASP) byla použita metoda konjugovaných gradientů (CG, z angl. *Conjugate Gradient Method*), která vylepšuje metodu největšího spádu také o informaci o gradientu bodu z předcházejícího konvergenčního kroku.

Pro hledání transitních stavů je také možné využít různých algoritmů. Jedná se o globální metody založené na interpolaci mezi reaktanty a produkty a dále o lokální metody, které jsou založeny na optimalizaci domnělé transitní struktury. Globální metody zaručují, že nalezená struktura leží na reakční cestě mezi reaktantem a produktem, ale pomaleji konvergují a nezaručují, že se jedná o pravý transitní stav.²⁰ Efektivním přístupem pro lokalizaci transitních stavů je spojení globálních a lokálních metod.

Lokální metodou pro hledání transitních stavů je metoda dimer, která využívá pouze první derivace energie.²¹ Často používanou globální metodou je metoda NEB (*Nudged Elastic Band*),^{22,23} která optimalizuje několik struktur mezi reaktantem a produktem s cílem najít reakční cestu s nejnižší energií. Tato metoda dává lepší pohled na celou reakční cestu a dovoluje například postřehnout, zda chemická reakce nemá více kroků, a tedy více transitních stavů. Nicméně tato metoda nezaručuje, že bude nalezen opravdu energeticky nejvyšší bod reakční cesty. S tímto vylepšením přišla metoda CI-NEB (*Climbing Image Nudged Elastic Band*).²⁴ Metoda dimer a metody NEB a CI-NEB jsou implementovány v programu VASP, používaném v této bakalářské práci.

K potvrzení nalezení stacionárního bodu se ve výpočetní chemii používá vibrační analýza. Vlastní čísla Hessovy matice a jim příslušející vlastní vektory totiž souvisí s normálními vibračními módy. Minima mají všechna vlastní čísla odpovídající vibračním módům kladná. Sedlový bod 1. řádu (tedy transitní stav) má právě jedno vlastní číslo odpovídající vibračnímu módu záporné. Tomuto vibračnímu módu odpovídá průběh reakce.

4 Použité metody a modely

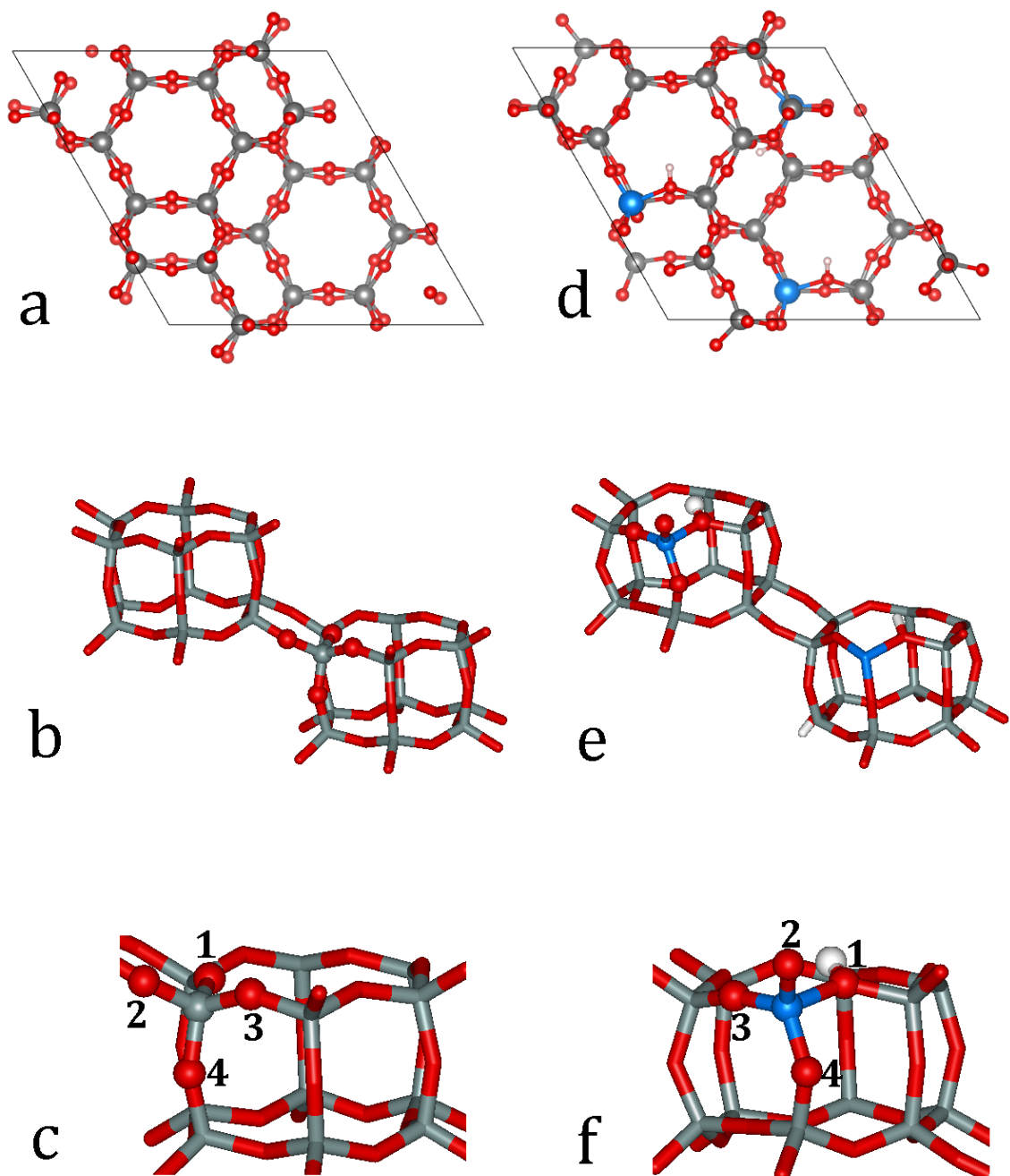
4.1 Metody

Výpočty byly provedeny na periodickém modelu využívajícím DFT v kódu VASP^{25,26}–5.3.5 a ve stejném kódu s rozšířením VTST^{23,24}. Použitým funkcionálem byl funkcionál PBE (Perdew–Burke–Erzenhof) řadící se k metodám zobecněného gradientu. Vlnové funkce byly rozvinuty do báze, která byla popsána planárními vlnami s cut-off pro kinetickou energii (*kinetic energy cut-off*) 400 eV. K výpočtům byla přidána empirická disperze GD3, což je Grimmeho disperzní korekce s Beckeho–Johnsonovou škálovací funkcí. Elektronické stavy byly vzorkovány pouze v **k**-bodě Γ . Kritérium konvergence bylo pro změnu energie 10^{-6} eV. Kritérium konvergence bylo pro změnu sil, které působí na každý atom $0,01 \text{ eV \AA}^{-1}$ pro nalezení minim, resp. $0,02 \text{ eV \AA}^{-1}$ pro nalezení transičních stavů. Nalezené transiční stavy byly potvrzeny selektivní vibrační analýzou, kdy kvůli příliš velkému množství atomů v supercele (a tedy velké výpočetní náročnosti) byly pro vibrační analýzu vybrány pouze atomy v nejbližším okolí chemické reakce. Poloha atomů při hledání stacionárních bodů nebyla nikterak omezena.

4.2 Modely

Pro teoretické studium výměny kyslíku byl vybrán model zeolitu chabazitu (CHA), který obsahuje pouze jeden druh T-atomů s čtyřmi neekvivalentními atomy kyslíku. Používané značení atomů kyslíků je ukázáno na Obrázku 2.

Prvním modelem je čistě křemičitá forma CHA (označeno Si-CHA) a druhým modelem je hlinito-křemičitá forma CHA s poměrem Si/Al = 11 (označeno Al-CHA). Velikost supercely byla na úrovni funkcionálu PBE zoptimalizována dříve a byl přijat předpoklad, že její velikost se se změnou T-atomů a přidáním jedné či dvou molekul vody mění zanedbatelně. Parametry supercely jsou následující: $a = 13,76 \text{ \AA}$, $b = 13,81 \text{ \AA}$, $c = 14,30 \text{ \AA}$, $\alpha = 90,05^\circ$, $\beta = 89,88^\circ$, $\gamma = 119,79^\circ$. Objem cely je $2359,70 \text{ \AA}^3$. Supercela obsahuje tři základní strukturní jednotky, každou po 12 Si/Al tetraedrech, dohromady tedy 36 tetraedrů.



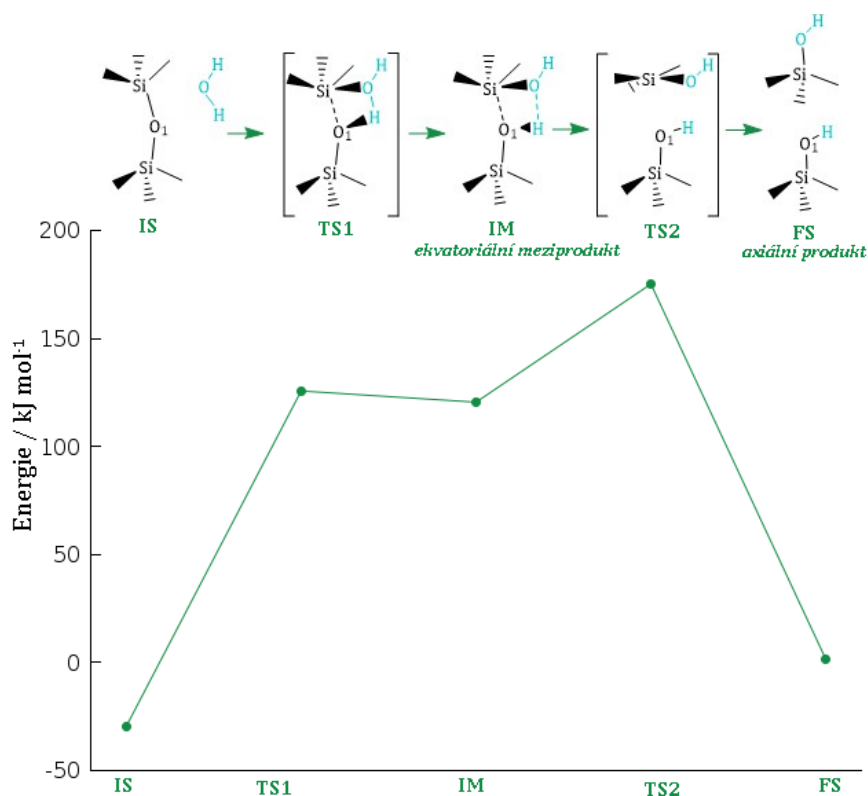
Obrázek 2: Modely zeolitu chabazitu použité v této práci. **a, b** Dva různé pohledy na supercelu čistě křemičité formy chabazitu (Si-CHA). **d, e** Dva různé pohledy na supercelu hlinito-křemičité formy chabazitu (Al-CHA) s Brønstedovým vodíkem na kyslíku O₁. **c, f** Standardní číslování kyslíků, použité i v této práci. Některé části v obrázcích **b, c, e** a **f** byly pro přehlednost odstraněny. Barevná legenda: Al – modrá, Si – šedá, O – červená, H – bílá.

5 Předchozí výsledky hydrolyzy CHA

Hydrolyza obou forem chabazitu (křemičitého i hlinito-křemičitého) jednou molekulou vody již byla zčásti studována. Pro úplnost jsou v této kapitole uvedeny výsledky, na něž tato bakalářská práce navazuje.

5.1 Hydrolyza křemičitého CHA jednou molekulou vody

Reakční cesta hydrolyzy jedné z Si-O vazeb křemičitého chabazitu jednou molekulou vody pro hydrolyzu vazby Si-O₁ je znázorněna na Obrázku 3.ⁱ (Pro studium mechanismů výměny kyslíku v Si-CHA je v této bakalářské práci zvolen kyslík O₁). Referenční nulou pro relativní energie je zvolena energie struktury Si-CHA a molekuly vody v plynné fázi.



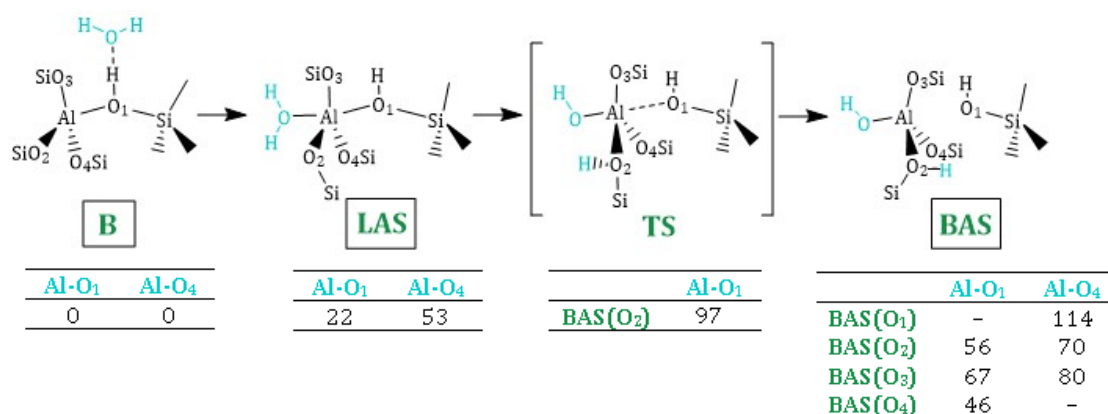
Obrázek 3: Reakční cesta hydrolyzy křemičitého chabazitu jednou molekulou vody. Molekula vody atakuje atom křemíku a dochází k přeskočení vodíku na sousední mřížkový kyslík za vzniku ekvatoriálního meziprojektu hydrolyzy (IM). Následně může dojít k inverzi atakovaného tetraedru za vzniku axiálního produktu hydrolyzy (FS).

ⁱ K objasnění mechanismu hydrolyzy byl použit stejný systém, nicméně mírně odlišné nastavení výpočetních parametrů, než jaké je používáno v sekci Výsledky.

Molekula vody atakuje atom křemíku a dochází k přeskoku vodíku z molekuly vody na sousední mřížkový kyslík O₁ s reakční bariérou 154 kJ mol⁻¹ za oslabení vazby mezi (atakovaným) křemíkem a kyslíkem O₁. Tím vzniká ekvatoriální meziproduct hydrolyzy IM, u kterého může následně dojít k inverzi (atakovaného) Si tetraedru za vzniku axiálního produktu (FS) s reakční bariérou 53 kJ mol⁻¹.

5.2 Hydrolyza hlinito-křemičitého CHA jednou molekulou vody

Dříve již byly provedeny také některé výpočty hydrolyzy hlinito-křemičitého chabazitu jednou molekulou vody, které byly použity v této práci jako výchozí struktury.ⁱⁱ Schematické zobrazení nalezených struktur a jejich relativní energie (v kJ mol⁻¹) jsou na Obrázku 4.



Obrázek 4: Hlinito-křemičitý chabazit v přítomnosti jedné molekuly vody. **B** Molekula vody vázaná na Brønstedově vodíku. **LAS** Adsorpce molekuly vody na hliník v pozici *anti* k Brønstedově vodíku. **TS** Přeskok vodíku z molekuly vody vázané na hliníku na sousední kyslík – transitní stav. **BAS** Tvorba aktivního místa splňujícího definici Brønstedovy kyseliny. Energie jsou uvedeny v kJ mol⁻¹. Na obrázku je zobrazena struktura, ve které Brønstedův vodík leží na kyslíku O₁ a dochází k tvorbě BAS na kyslíku O₂. Brønstedův vodík je na kyslíku O₁ (označeno Al-O₁) či na kyslíku O₄ (označeno Al-O₄), BAS(O₁) značí, že došlo k tvorbě BAS na kyslíku O₁, analogicky pro další kyslíky.

ⁱⁱ Uvedené energie (až na energii TS) jsou spočteny na stejném systému, nicméně s mírně odlišným nastavením výpočetních parametrů, než jaké je používáno v sekci Výsledky. Rozdíl mezi metodami je přibližně 2 kJ mol⁻¹. Energie TS byla spočtena na stejné úrovni jako je použita v sekci Výsledky.

Nejlepším vazebným místem pro molekulu vody je Brønstedův vodík (struktura B). Energie struktur B jsou zvoleny jako referenční nula pro relativní energie (v kJ mol⁻¹) ostatních struktur Al-CHA v přítomnosti jedné molekuly vody. V tabulkách na Obrázku 4 jsou uvedeny relativní energie pro struktury s Brønstedovým vodíkem na kyslíku O₁ (označeno Al-O₁) a na kyslíku O₄ (označeno Al-O₄). Struktura B pro Al-O₄ je o 34 kJ mol⁻¹ níže v energii než pro Al-O₁.

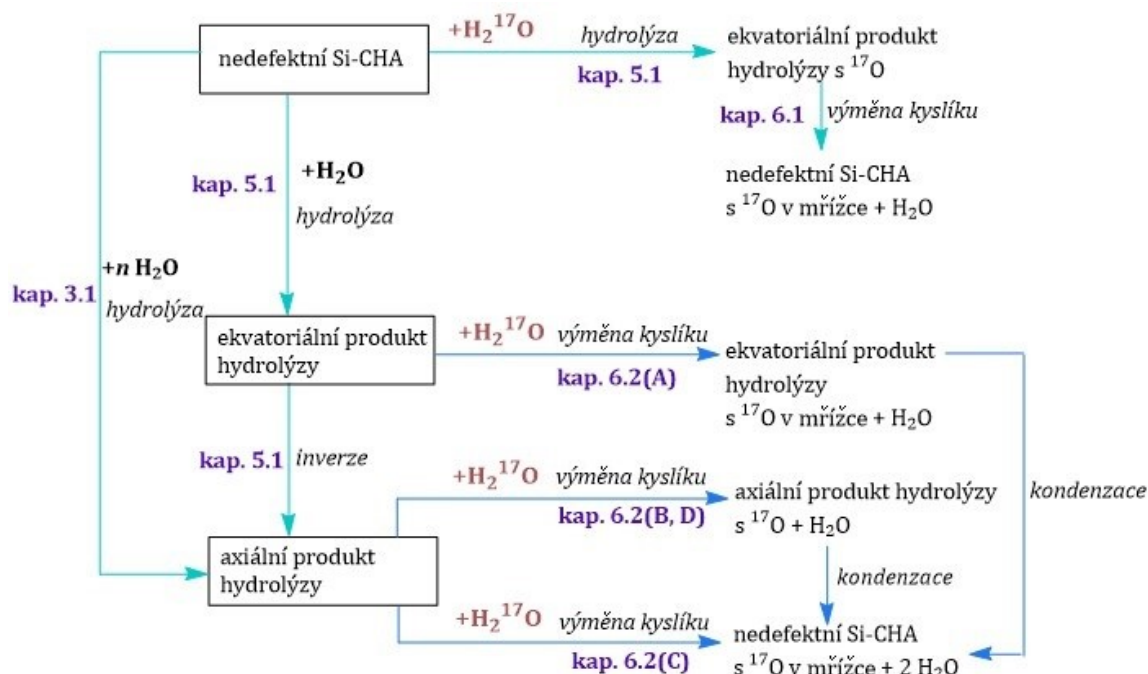
Při adsorpci molekuly vody na hliník v pozici *anti* k Brønstedově vodíku dochází k oslabení vazby mezi hliníkem a kyslíkem s Brønstedovým vodíkem. Mřížkový hliník zaujímá konfiguraci trigonální bipyramidy. Mřížkový hliník s takto vázanou molekulou vody splňuje definici Lewisovy kyseliny a je označen LAS (z angl. *Lewis acid site*).

Vodík z molekuly vody vázané k hliníku může přeskočit na některý ze sousedních kyslíků přes transitní stav (označeno TS). Tato změna dokončuje hydrolyzu jedné z Al-O vazeb, jelikož dochází k dokončení inverze hliníkového tetraedru, a tedy k úplnému zániku vazby mezi hliníkem a kyslíkem s Brønstedovým vodíkem. Místo, na které přeskočil vodík, splňuje definici Brønstedovy kyseliny a je označeno BAS (z angl. *Brønsted acid site*).ⁱⁱⁱ

ⁱⁱⁱ Místem splňujícím definici Brønstedovy kyseliny je i místo s Brønstedovým náboj kompenzujícím vodíkem (ve struktuře B na Obrázku 4 je na něm vázaná molekula vody). Pro jednoduchost je ale v této bakalářské práci označením BAS myšleno místo vzniklé přeskokem vodíku z molekuly vody v LAS na sousední mřížkový kyslík.

6 Výsledky

Prvním systémem pro studium výměny kyslíku je čistě křemičitá forma chabazitu. Schéma studovaných reakcí je na Obrázku 5, ze kterého je rovněž patrné, jaké jsou předchozí výsledky (kapitola 5), na které tato bakalářská práce navazuje.



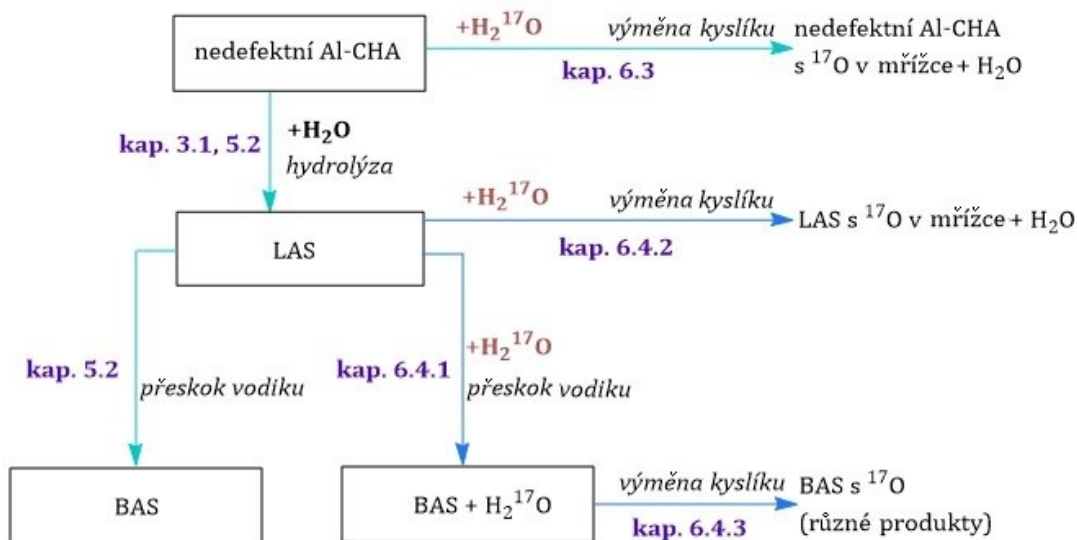
Obrázek 5: Schéma studovaných reakcí na modelu čistě křemičité formy chabazitu.

Hydrolyza křemičitého chabazitu byla popsána v kapitole 3.1 při velkém zavodnění za vzniku axiálního produktu a v kapitole 5.1 v přítomnosti jedné molekuly vody, kdy hydrolyza probíhá přes ekvatoriální meziprodukt, u kterého může dojít k inverzi křemíkového tetraedru za vzniku axiálního produktu. V ekvatoriálním produktu může dojít také k výměně kyslíku, kdy se na výměnu kyslíku podílí izotopicky značená molekula vody H_2^{17}O , která původně chabazit hydrolyzovala (kapitola 6.1). Výsledným produktem je nedefektní chabazit s vyměněným kyslíkem ^{17}O v mřížce.

Výměna kyslíku může probíhat v ekvatoriálním produktu hydrolyzy, který atakuje značená molekula vody (kapitola 6.2, mechanismus A). Po výměně kyslíku může dojít ke kondenzaci za vzniku nedefektního chabazitu s vyměněným kyslíkem v mřížce.

Dalším studovaným mechanismem je výměna kyslíku v axiálním produktu hydrolýzy v přítomnosti jedné značené molekuly vody. Tento mechanismus vede ke vzniku axiálního produktu hydrolýzy se značeným kyslíkem v jedné ze silanolových skupin (kapitola 6.2, mechanismy B a D), kdy se po kondenzaci může značený kyslík zabudovat do mřížky zeolitu. Ke kondenzaci a zabudování značeného kyslíku do mřížky může jiným mechanismem dojít přímo při ataku značené molekuly vody v axiálním produktu hydrolýzy (kapitola 6.2, mechanismus C).

Druhým systémem pro studium výměny kyslíku je hlinito-křemičitá forma chabazitu. Schéma studovaných reakcí je na Obrázku 6, ze kterého je rovněž patrné, jaké jsou předchozí výsledky (kapitola 5), na něž tato bakalářská práce navazuje.



Obrázek 6: Schéma studovaných reakcí na modelu hlinito-křemičité formy chabazitu.

Výměna kyslíku může probíhat v nedefektním hlinito-křemičitém chabazitu při ataku značené molekuly vody (kapitola 6.3).

Molekula vody může hydrolyzovat nedefektní chabazit za vzniku LAS (kapitola 3.1, resp. 5.2). Výměna kyslíku může probíhat v takto částečně zhydrolyzovaném systému po přidání značené molekuly vody (kapitola 6.4.2) za vzniku LAS se značeným kyslíkem v mřížce.

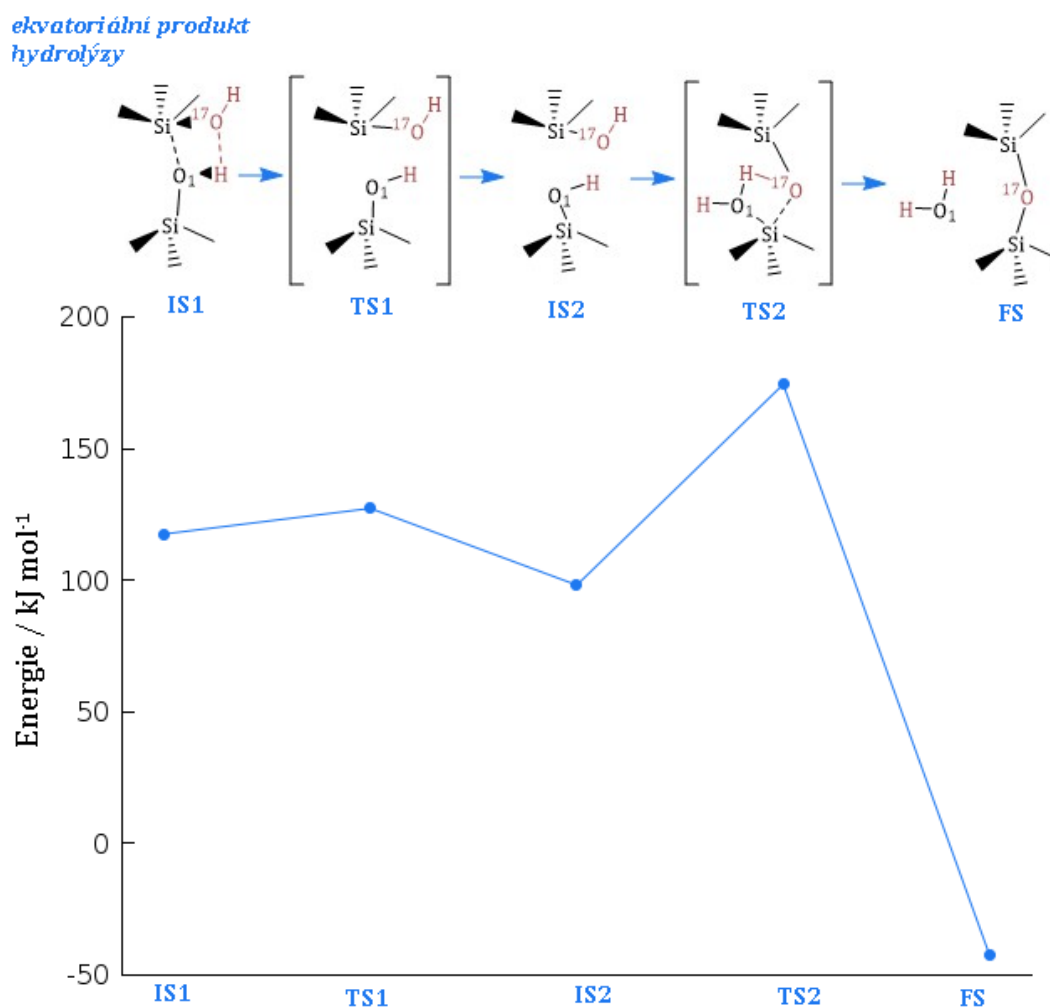
Po přeskoku vodíku z molekuly vody v LAS na některý ze sousedních kyslíků vzniká BAS (kapitola 5.2, resp. 6.4.1 v přítomnosti (značené) molekuly vody vázané na Brønstedově vodíku či na molekule vody tvořící LAS). Výměna kyslíku probíhající

v takto zhydrolyzovaném systému vede k různým produktům, jak je popsáno v kapitole 6.4.3.

Všechna data jsou pro hydrolyzu kyslíku O₁, není-li uvedeno jinak.

6.1 Křemičitý CHA v přítomnosti jedné molekuly vody

Reakční cesta výměny kyslíku v Si-CHA v přítomnosti jedné (značené) molekuly vody je znázorněna na Obrázku 7. Referenční nulou je pro tento graf zvolena energie struktury Si-CHA a molekuly vody v plynné fázi.



Obrázek 7: Reakční cesta výměny kyslíku v křemičitém chabazitu v přítomnosti jedné (značené) molekuly vody. Reakční mechanismus vychází z ekvatoriálního produktu hydrolyzy (IS1), v němž dochází k úplnému zániku vazby mezi atakovaným křemíkem a kyslíkem (IS2) a k přeskočení atomu vodíku ze značené silanolové skupiny na kyslík nezačené silanolové skupiny (TS2) za odstupu nově vzniklé molekuly vody a zabudování značeného kyslíku do mřížky zeolitu (FS).

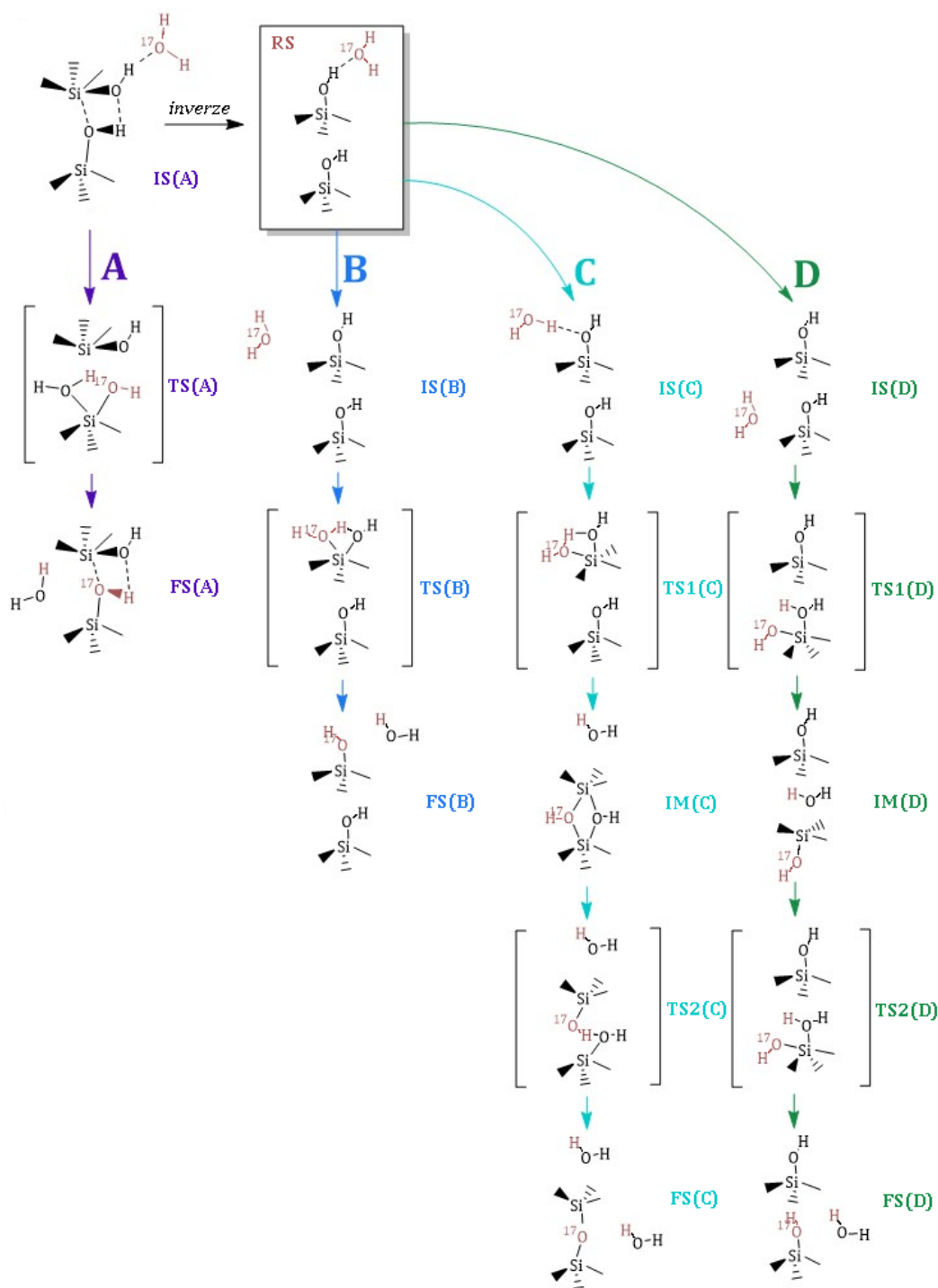
Značená molekula vody atakuje křemík za vzniku ekvatoriálního produktu hydrolýzy IS1 (vznik tohoto produktu je popsán v kapitole 5.1, reakční bariéra vzniku ekvatoriálního produktu je 154 kJ mol^{-1}). S reakční bariérou 10 kJ mol^{-1} dochází k úplnému zániku vazby mezi atakovaným křemíkem a sousedním mřížkovým kyslíkem (struktura IS2). Ekvatoriální produkt IS2 je o 19 kJ mol^{-1} níže v energii než původní ekvatoriální produkt IS1. S reakční bariérou 76 kJ mol^{-1} může následně dojít k přeskoku vodíku ze značené silanolové skupiny na neznačenou silanolovou skupinu a odstupu nově vzniklé molekuly vody za zabudování značeného kyslíku do mřížky zeolitu.

6.2 Křemičitý CHA v přítomnosti dvou molekul vody

Tato kapitola pojednává o Si-CHA v přítomnosti dvou molekul vody, z nichž jedna chabazit hydrolyzuje (kapitola 5.1) a druhá (značená) vyměňuje kyslík.

Výměna kyslíku může probíhat v ekvatoriálním produktu hydrolýzy (mechanismus **A** na Obrázku 8) nebo v axiálním produktu hydrolýzy (mechanismy **B**, **C** a **D** na Obrázku 8). K výměně kyslíku v axiálním produktu může dojít, pokud bude značená molekula vody atakovat Si tetraedr invertovaný při hydrolýze (mechanismy **B** a **C** na Obrázku 8) nebo Si tetraedr, který nebyl při hydrolýze invertován (mechanismus **D** na Obrázku 8).

Nejlepším vazebným místem pro (značenou) molekulu vody je silanolová skupina axiálního produktu hydrolýzy (struktura RS na Obrázku 8). Tato struktura byla použita jako referenční nula pro relativní energie nalezených reakčních minim a transičních stavů v grafu na Obrázku 9.



Obrázek 8: Schéma mechanismů výměny kyslíku značenou molekulou vody v ekvatoriálním a axiálním produktu hydrolýzy křemičitého chabazitu. Výměna kyslíku v ekvatoriálním produktu hydrolýzy – mechanismus **A**. Axiální produkt hydrolýzy – výměna kyslíku v silanolové skupině invertované prvním krokem hydrolýzy bez další inverze konfigurace – mechanismus **B**, nebo s opětovnou inverzí konfigurace – mechanismus **C**, který vede ke kondenzaci. Axiální produkt hydrolýzy – výměna kyslíku v silanolové skupině neinvertované prvním krokem hydrolýzy s inverzí konfigurace – mechanismus **D**.

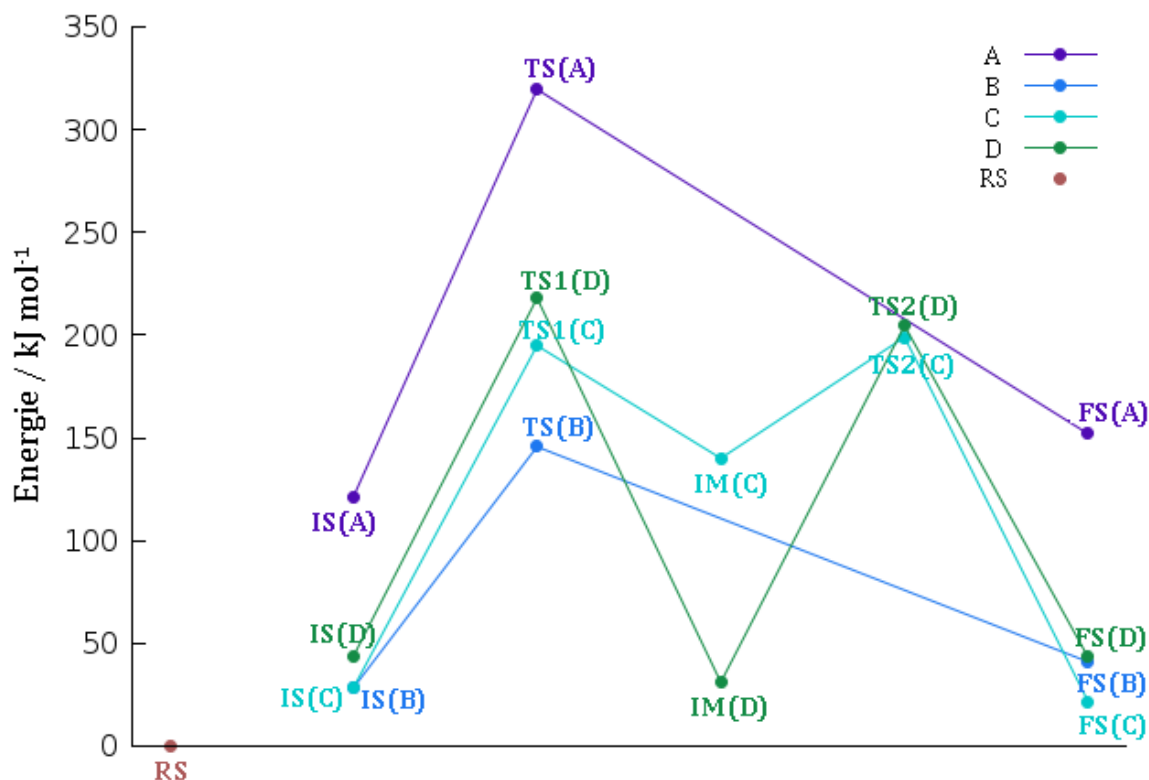
Mechanismus **A** je mechanismus výměny kyslíku v ekvatoriálním produktu hydrolyzy. Značená molekula vody atakuje křemík se silanolovou skupinou a dochází k přeskoku vodíku ze značené molekuly vody na kyslík silanolové skupiny (TS(A)) s reakční bariérou 202 kJ mol^{-1} . Nově vzniklá molekula vody odstupuje a značený kyslík je zabudován do mřížky zeolitu (FS(A)). Koncový stav FS(A) je až na změnu izotopu kyslíku stejný jako počáteční stav (IS(A)), rozdíl v jejich energiích je dán jinou polohou molekuly vody v zeolitovém kanálu, jejíž přesun bude mít ale malou bariéru. Po kondenzaci vznikne nedefektní zeolit se značeným kyslíkem v mřížce.

Mechanismus **B** probíhá jako přeskok vodíku ze značené molekuly vody na kyslík invertované silanolové skupiny (TS(B)) s reakční bariérou 118 kJ mol^{-1} za odstupu nově vzniklé molekuly vody (FS(B)). Značený kyslík může být po kondenzaci zabudován do mřížky zeolitu.

Mechanismus **C** probíhá s inverzí konfigurace Si tetraedru invertovaného při hydrolyze. S reakční bariérou 167 kJ mol^{-1} dochází k přeskoku vodíku ze značené molekuly vody na silanolovou skupinu (TS1(C)) a k inverzi konfigurace Si tetraedru za vzniku vicinálního disilanolu (IM(C)). Vodík ze značené silanolové skupiny vicinálního disilanolu může přeskočit na neoznačenou silanolovou skupinu s reakční bariérou 59 kJ mol^{-1} . Takto vzniklá molekula vody odstupuje a značený kyslík je zabudován do mřížky zeolitu.

Mechanismus **D** probíhá jako atak značené molekuly vody na Si tetraedr, který nebyl hydrolyzou invertován. Tento mechanismus (alespoň pro kyslík O_1) probíhá pouze s inverzí konfigurace (atakovaného) Si tetraedru. Dochází k přeskoku vodíku ze značené molekuly vody na kyslík silanolové skupiny za odstupu vzniklé molekuly vody a k inverzi tetraedru okolo Si. Takto vzniká invertovaný stabilní intermediát IM(D). Reakční bariéra tohoto procesu je 174 kJ mol^{-1} . Vzniklý intermediát může přes bariéru 174 kJ mol^{-1} přejít do stejné konfigurace, jakou měl původní axiální produkt hydrolyzy FS(D) a po kondenzaci může být značený kyslík zabudován do mřížky zeolitu.

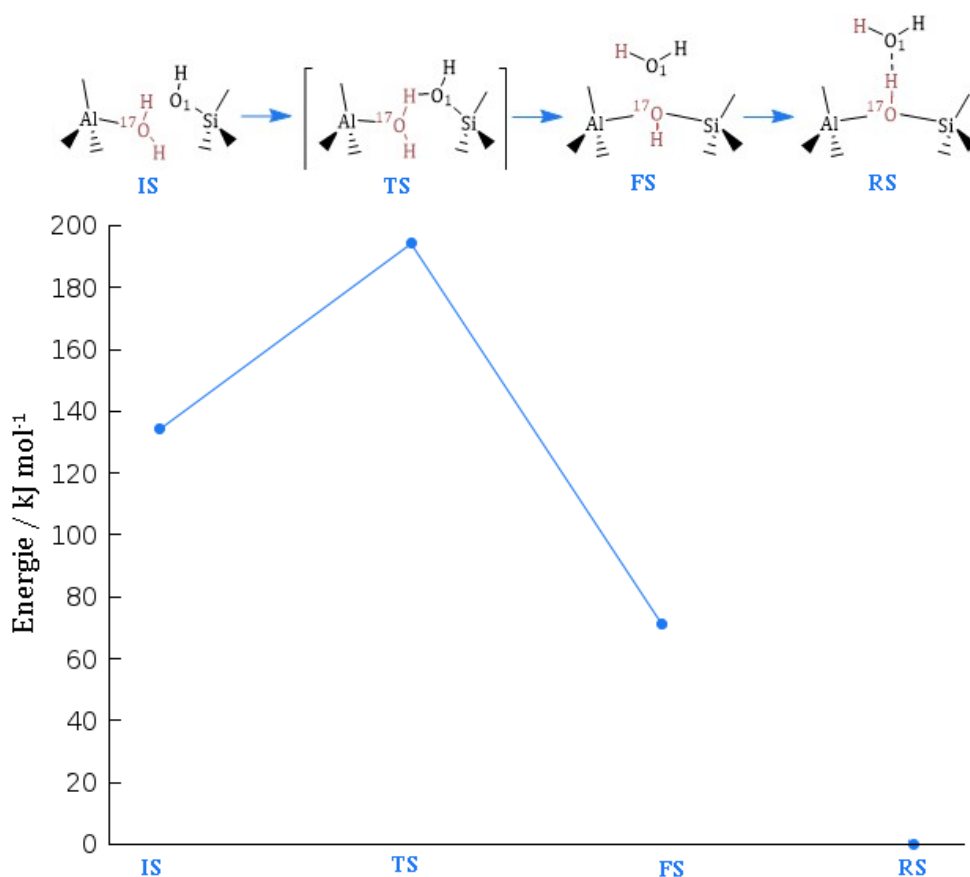
Souhrnná data nalezených minim a transičních stavů pro mechanismy **A**, **B**, **C** a **D** výměny kyslíku značenou molekulou vody v ekvatoriálním a axiálním produktu hydrolyzy křemičitého CHA jsou v grafu na Obrázku 9.



Obrázek 9: Energie nalezených reakčních minim a transičních stavů mechanismů výměny kyslíku značenou molekulou vody v ekvatoriálním produktu (A) a axiálním produktu (B, C, D) hydrolýzy křemičitého chabazitu. Použité značení a schéma mechanismů A, B, C a D je na Obrázku 8.

6.3 Hlinito-křemičitý CHA v přítomnosti jedné molekuly vody

Výměna kyslíku může probíhat v nedefektním Al-CHA v přítomnosti jedné (značené) molekuly vody. Reakční cesta výměny kyslíku je znázorněna na Obrázku 10. Referenční nulou RS je zvolena nejstabilnější struktura, kdy se molekula vody váže vodíkovou vazbou na Brønstedův vodík (struktura RS z Obrázku 10, resp. struktura B z Obrázku 4).



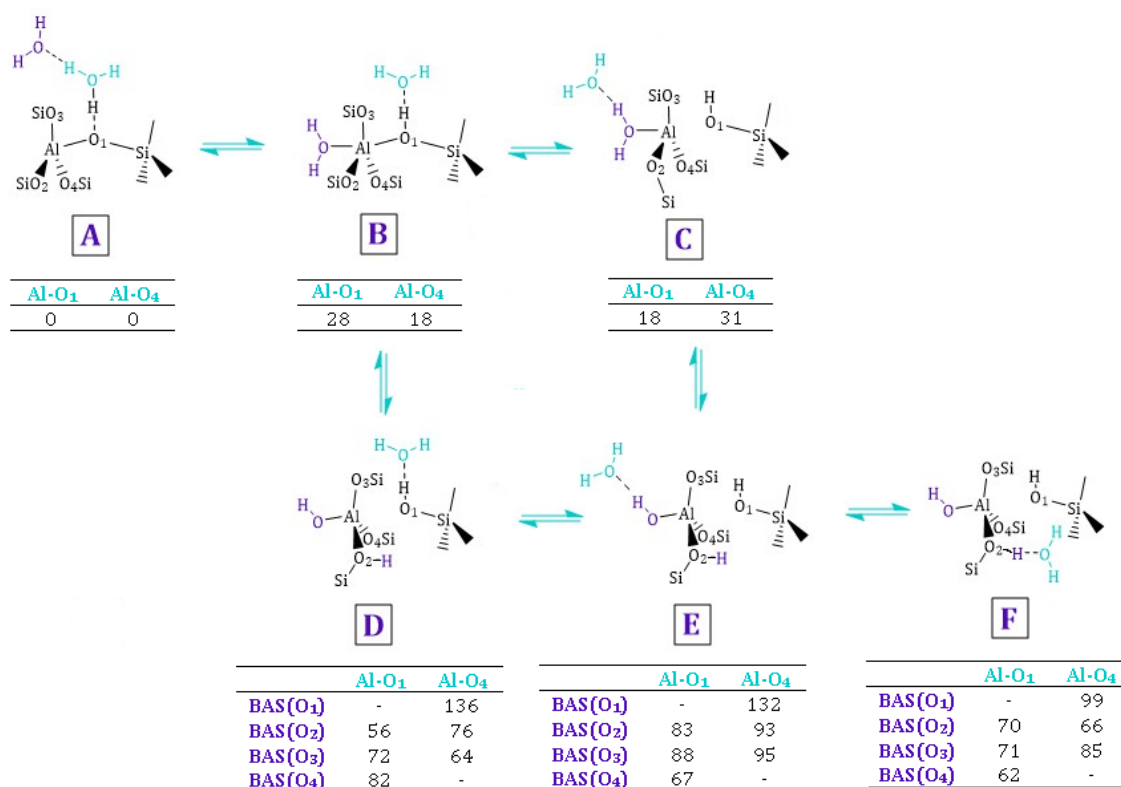
Obrázek 10: Reakční cesta výměny kyslíku v hlinito-křemičitém chabazitu v přítomnosti jedné (značené) molekuly vody. Značená molekula vody se adsorbuje na hliník (IS), dochází k přeskočení vodíku ze značené molekuly vody na silanolovou skupinu (TS) a nově vzniklá molekula vody odstupuje za zabudování značeného kyslíku do mřížky zeolitu (FS). Po rotaci vodíku okolo značeného kyslíku je molekula vody vázaná na Brønstedově vodíku (RS).

Značená molekula vody se adsorbuje na hliník za zániku vazby mezi hliníkem a mřížkovým kyslíkem s Brønstedovým vodíkem, čímž vzniká silanolová skupina (IS). Počáteční stav pro výměnu kyslíku je o 134 kJ mol⁻¹ výše v energii než referenční nula RS. Dosažení tohoto počátečního stavu je komplikováno tím, že jeho geometrie je velice odlišná od geometrie RS. Reakční bariéra vzniku IS není známa. Po adsorpci značené molekuly vody na hliník může dojít k přeskočení vodíku na silanolovou skupinu s reakční bariérou 60 kJ mol⁻¹. Nově vzniklá molekula vody odstupuje a značený kyslík je zabudován do mřížky zeolitu (FS). Dále může dojít k rotaci vodíku okolo značeného kyslíku za vzniku struktury, kdy se molekula vody váže na Brønstedův vodík na značeném kyslíku (RS). Reakční bariéra této rotace nebyla studována, předpokládáme, že je značně menší než předchozí bariéry.

6.4 Hlinito-křemičitý CHA v přítomnosti dvou molekul vody

V přítomnosti dvou molekul vody v supercele Al-CHA je uvažována výměna kyslíku značenou molekulou vody v systému s LAS (kapitola 6.4.2), dále je uvažován přeskok vodíku z molekuly vody v LAS na sousední kyslík za vzniku BAS (s druhou molekulou vody na Brønstedově vodíku nebo na molekule vody v LAS) (kapitola 6.4.1) a konečně výměna kyslíku v systému, v němž je jedna molekula vody použita na tvorbu BAS a druhá (značená) molekula vody vyměňuje kyslík (kapitola 6.4.3).

Nejprve jsou uvažovány struktury A až F znázorněné na Obrázku 11.



Obrázek 11: Schéma a příslušné relativní energie (v kJ mol⁻¹) uvažovaných struktur hlinito-křemičitého chabazitu v přítomnosti dvou molekul vody. **A** Tvorba Zundelova kationtu. **B** Tvorba LAS s (druhou) molekulou vody na Brønstedově vodíku. **C** Tvorba LAS s (druhou) molekulou vody na molekule vody v LAS. **D** Tvorba BAS s molekulou vody na Brønstedově vodíku. **E** Tvorba BAS s molekulou vody na aluminolové skupině. **F** Molekula vody na BAS. Schéma je pro situaci, kdy je Brønstedův vodík na kyslíku O₁ a ve strukturách D až F dochází k přeskoku na kyslík O₂. Uvedené energie jsou pro struktury s Brønstedovým vodíkem na kyslíku O₁ (označeno Al-O₁) či na kyslíku O₄ (označeno Al-O₄). BAS(O₁) značí, že došlo k tvorbě BAS na kyslíku O₁, analogicky pro další kyslíky.

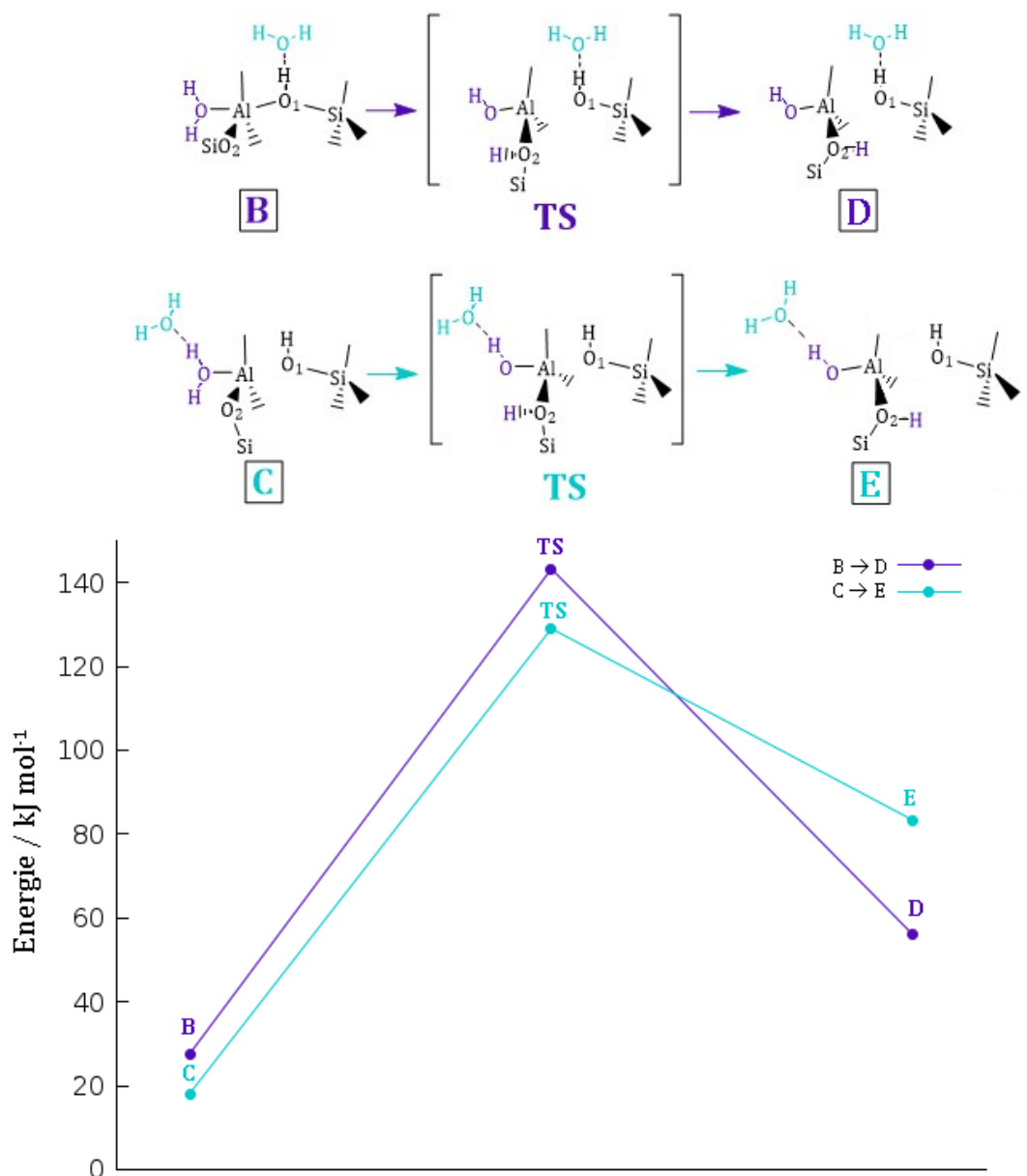
Nejstabilnější strukturou je Zundelův kationt (struktura A) – jedna molekula vody přitahuje Brønstedův vodík kompenzující náboj na hliníku a druhá molekula vody se váže na první. Struktura A byla zvolena jako referenční nula pro relativní energie ostatních struktur (uvedené energie jsou v kJ mol^{-1}). Brønstedův vodík je na kyslíku O_1 (značeno Al- O_1) nebo na kyslíku O_4 (značeno Al- O_4). Struktura A pro Al- O_4 je o 13 kJ mol^{-1} níže v energii než pro Al- O_1 . Takto zvolené nulové hladiny budou konzistentní pro celou kapitolu 6.4.

Při ataku molekuly vody na Al v pozici *anti* k Brønstedově vodíku dochází k její adsorpci, která způsobuje oslabení vazby mezi hliníkem a kyslíkem, na němž je Brønstedův vodík, a dochází k tvorbě LAS. Druhá molekula vody je vázaná na Brønstedově vodíku (struktura B), nebo se váže na molekulu vody tvořící LAS, přičemž dochází k úplnému zániku vazby mezi hliníkem a kyslíkem s Brønstedovým vodíkem (struktura C).

Vodík z molekuly vody v LAS může přeskočit na jeden ze sousedních kyslíků a vytvořit BAS. Jedná se o strukturu D, resp. E (na Obrázku 11 je znázorněn přeskok vodíku na kyslík O_2). BAS je dalším možným vazebným místem pro molekulu vody (struktura F).

6.4.1 Přeskok vodíku z molekuly vody v LAS vedoucí k tvorbě BAS

Reakční cesta tvorby BAS z LAS je znázorněna na Obrázku 12. Dochází k přeskoku vodíku z molekuly vody v LAS na sousední kyslík (zde kyslík O_2) a k dokončení inverze Al tetraedru za úplného zániku vazby mezi hliníkem a (mřížkovým) kyslíkem. (Druhá) molekula vody je vázaná na Brønstedově vodíku (reakce B \rightarrow D z Obrázku 11, resp. 12), nebo je vázaná na molekule vody tvořící LAS (reakce C \rightarrow E z Obrázku 11, resp. 12).

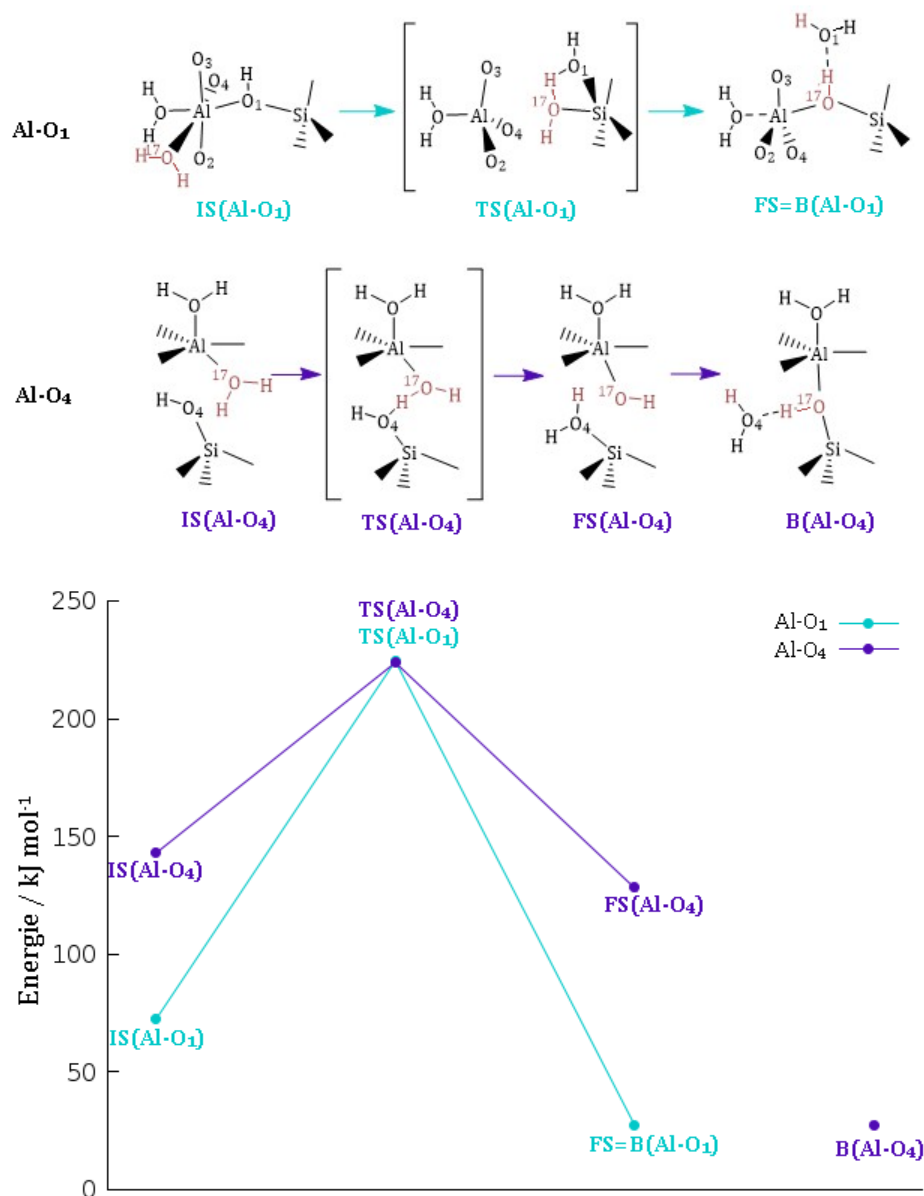


Obrázek 12: Reakční cesta hydrolyzy hlinito-křemičitého chabazitu v přítomnosti dvou molekul vody. Jedna molekula vody se adsorpuje na hliník v pozici *anti* k Brønstedově vodíku (tvorba LAS) a dochází k přeskočení vodíku na sousední kyslík (zde O₂) a tvorbě BAS za dokončení inverze Al tetraedru. (Druhá) molekula vody je na Brønstedově vodíku (B → D) nebo na molekule vody tvořící LAS (C → E).

Reakční bariéra reakce B → D je 116 kJ mol⁻¹, reakce C → E 111 kJ mol⁻¹. Tento mechanismus v přítomnosti pouze jedné (hydrolyzující) molekuly vody má reakční bariéru 75 kJ mol⁻¹ (Obrázek 4 v kapitole 5.2), přidáním druhé molekuly vody dochází k navýšení reakční bariéry.

6.4.2 Výměna kyslíku v LAS

Mechanismus výměny kyslíku v Al-CHA, ve kterém je jedna molekula vody použita na tvorbu LAS a druhá (značená) molekula vody vyměňuje kyslík, je znázorněn na Obrázku 13 pro strukturu s Brønstedovým vodíkem na kyslíku O₁ (označeno Al-O₁) nebo na O₄ (označeno Al-O₄).



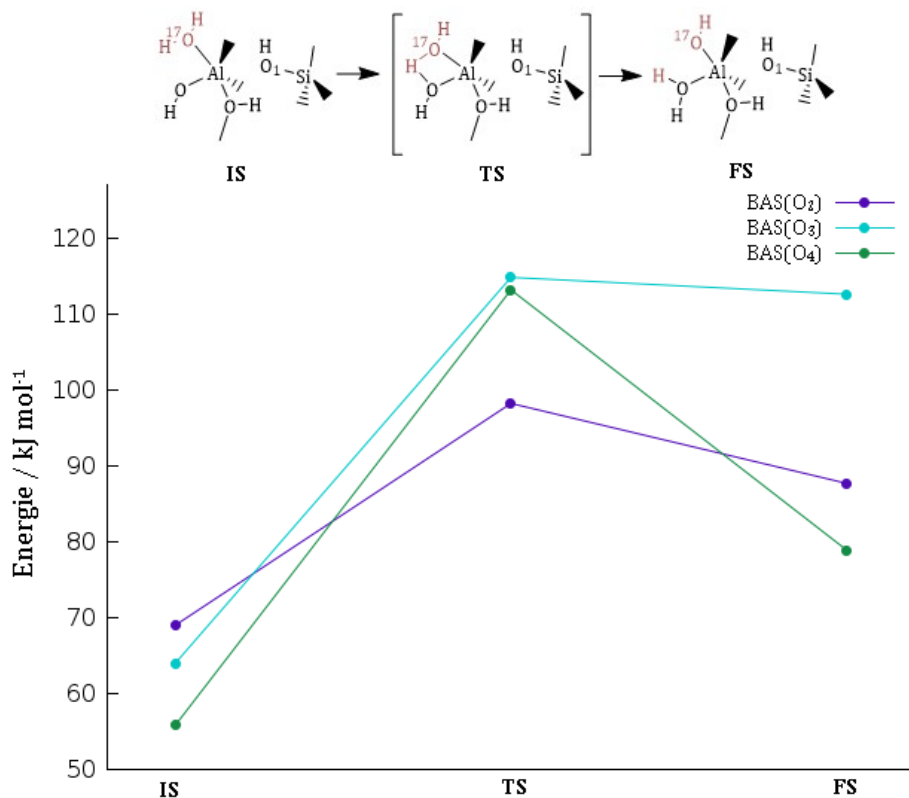
Obrázek 13: Reakční cesta výměny kyslíku v hlinito-křemičitém chabazitu v přítomnosti dvou molekul vody. Jedna molekula vody vytváří LAS, druhá (značená) molekula vody vyměňuje kyslík. Vodík ze značené molekuly vody přeskakuje na silanolovou skupinu, vzniklá molekula vody odstupuje a značený kyslík se stává mřížkovým. Jsou znázorněny struktury s Brønstedovým vodíkem na O₁ (označeno Al-O₁) a na O₄ (označeno Al-O₄).

Pro situaci Al-O₁ dochází k adsorpci značené molekuly vody na hliník v *syn-*pozici k Brønstedově vodíku a mřížkový hliník zaujímá konfiguraci tetragonální bipyramidy (IS(Al-O₁)). Značená molekula vody následně atakuje atom křemíku a dochází k přeskoku vodíku ze značené molekuly vody na kyslík O₁ (TS(Al-O₁)). Nově vzniklá molekula vody odstupuje a váže se na Brønstedův vodík na značeném kyslíku, který je nyní zabudován do mřížky (FS=B(Al-O₁)). Koncovým stavem reakce je struktura B z Obrázku 11. Reakční bariéra je 152 kJ mol⁻¹.

Pro situaci Al-O₄ rovněž dochází k adsorpci značené molekuly vody na hliník (IS(Al-O₄)). Tento počáteční stav je již aktivovaným stavem, k jehož dosažení bude třeba přejít z jiné stabilní struktury s reakční bariérou, jež není známa. Po dosažení IS(Al-O₄) může dojít k přeskoku vodíku ze značené molekuly vody na kyslík O₄ (přes TS(Al-O₄)) za vzniku FS(Al-O₄)). Reakční bariéra této dílčí reakce je 81 kJ mol⁻¹. Přes další reakční bariéru, u níž předpokládáme, že bude výrazně menší než předchozí bariéry, lze přejít opět do stabilní struktury B(Al-O₄).

6.4.3 Výměna kyslíku v BAS

Jeden z možných mechanismů výměny kyslíku v Al-CHA, ve kterém je jedna molekula vody použita na tvorbu BAS a druhá (značená) molekula vody vyměňuje kyslík, je znázorněn na Obrázku 14.

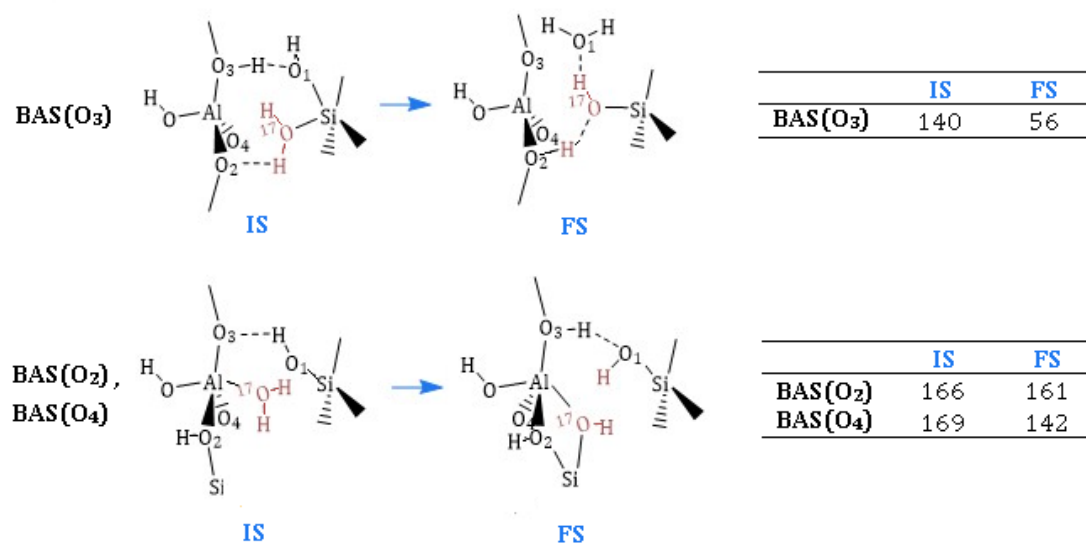


Obrázek 14: Reakční cesta jednoho z možných mechanismů výměny kyslíku v hlinito-křemičitém chabazitu, který obsahuje BAS a (značenou) molekulu vody, která vyměňuje kyslík. Dochází k adsorpci značené molekuly vody na hliník v pozici *anti* k BAS a k přeskočení vodíku ze značené molekuly vody na aluminolovou skupinu.

Značená molekula vody se adsorbuje na hliník v pozici *anti* k BAS (IS) a dochází k přeskočení vodíku (TS) na sousední aluminolovou skupinu (FS). FS je výše v energii než IS, jedná se o molekulu vody v *syn*-pozici k BAS. Po vytvoření FS bude vzniklá molekula vody snadno odstupovat. Reakční bariéry tohoto mechanismu pro BAS na kyslicích O₂, O₃ a O₄ jsou postupně 29 kJ mol⁻¹, 51 kJ mol⁻¹ a 57 kJ mol⁻¹.

Tento mechanismus ne nezbytně vede k zabudování značeného kyslíku do mřížky zeolitu, ale díky své nízké reakční bariéře se bude snadno uplatňovat a konkurovat hydrolyze druhé Al-O vazby.

Další navržené mechanismy výměny kyslíku v Al-CHA, ve kterém je jedna molekula vody použita na tvorbu BAS a druhá (značená) molekula vody vyměňuje kyslík, jsou znázorněny na Obrázku 15.



Obrázek 15: Reakční minima dalších možných mechanismů výměny kyslíku v hlinito-křemičitém chabazitu, který obsahuje BAS a (značenou) molekulu vody, která vyměňuje kyslík. Pro BAS(O₃) se značená molekula vody adsorbuje na křemík a následně vzniká silanolová skupina se značeným kyslíkem. Pro BAS(O₂) a BAS(O₄) se značená molekula vody adsorbuje na hliník a následně se tvoří vicinální silanol-aluminol. Uvedené energie jsou v kJ mol⁻¹.

Pro strukturu s BAS na kyslíku O₃ se značená molekula vody adsorbuje na křemík (IS) a dochází k přeskočení vodíku z BAS(O₃) na silanolovou skupinu (za odstupem nově vzniklé molekuly vody) a rovněž dochází k přeskočení jednoho vodíku ze značené molekuly vody na kyslík O₂, čímž se vytvoří BAS na kyslíku O₂ a silanolová skupina se značeným kyslíkem (FS). Finální stav je situace E z Obrázku 11. Po další kondenzaci je značený kyslík zabudován do mřížky zeolitu.

Pro strukturu s BAS na kyslíku O₂ (a analogicky i pro strukturu s BAS na kyslíku O₄) se značená molekula vody adsorbuje na hliník (IS). Jeden vodík ze značené molekuly vody přeskočí na silanolovou skupinu a vodík ze silanolové skupiny pak na blízký kyslík O₃, čímž se vytvoří BAS na O₃. Značený kyslík s vodíkem následně vytvoří vicinální silanol-aluminol (FS). K zabudování značeného kyslíku do

mřížky zeolitu by došlo po kondenzaci molekuly vody z vicinálního silanolu-aluminolu a po další kondenzaci BAS \rightarrow LAS s následným odstupem molekuly vody.

Z důvodu komplexity těchto reakcí byla nalezena pouze reakční minima, nikoliv transitní stavy, a nejsou tedy známé reakční bariéry. Zároveň počáteční stavy jsou již aktivované a není známa bariéra jejich dosažení. Předpokládáme, že alespoň pro situaci s BAS na O₃ bude reakční bariéra nízká, jelikož se jedná o přeskok dvou vodíků na velmi blízké kyslíky. Navíc koncovým stavem této reakce je stabilní struktura (struktura E z Obrázku 11). Energeticky nejnáročnější bude tedy nejspíše samotná tvorba počátečního stavu IS, stejně tak i tvorba počátečních stavů s BAS na O₂ a O₄.

7 Diskuse

Pro studium výměny kyslíku byl pro tuto bakalářskou práci zvolen kyslík O_1 . Energie nalezených stacionárních stavů ale závisí na reakčním okolí, a tedy poloze studovaného kyslíku. Některé výpočty byly proto provedeny rovněž pro kyslík O_4 k potvrzení kvantitativní správnosti nalezených výsledků (Obrázek 11). Bylo zjištěno, že v některých případech se energie relevantních struktur opravdu liší, např. pro struktury D, E a F (Obrázek 11) jsou vyšší energie struktur v případě Brønstedova vodíku na kyslíku O_4 s BAS na O_1 způsobeny sterickou repulzí lokálního okolí. I některé mechanismy mohou probíhat v závislosti na reakčním okolí mírně odlišně (Obrázek 13, kdy mechanismus pro Al- O_4 je v porovnání s Al- O_1 více krokový). Nicméně pro většinu reakcí lze očekávat velmi podobný průběh pro všechny mřížkové kyslíky.

Tato teoretická studie interakcí vody se zeolity si pokládá následující otázky: Je výměna kyslíku snazší v již zhydrolyzovaném systému oproti systému nedefektnímu (kap. 7.1)? Sníží se reakční bariéry výměny kyslíku (kap. 7.1) a hydrolyzy (kap. 7.2) po přidání druhé molekuly vody? Je výměna kyslíku reakcí konkurující hydrolyze (kap. 7.3)? Odpovědi na jednotlivé otázky jsou diskutovány v následujících podkapitolách.

7.1 Vliv hydrolyzy systému na výměnu kyslíku

7.1.1 Křemičitý CHA

Pro případ čistě křemičitého chabazitu bylo ukázáno, že i v případě výměny kyslíku v nedefektním chabazitu je potřeba k výměně kyslíku provést hydrolyzu za vzniku ekvatoriálního produktu (bariéra pro vznik tohoto produktu je 154 kJ mol^{-1} , Obrázek 3). Z ekvatoriálního produktu hydrolyzy je možné provést výměnu kyslíku s (limitující) bariérou 76 kJ mol^{-1} (Obrázek 7).

Další otázkou je, zda bariéru reakce sníží některý z alternativních mechanismů, ve kterých je systém hydrolyzován jednou molekulou vody a produkty této hydrolyzy (ekvatoriální či axiální) následně reagují se (značenou) molekulou vody tak, aby došlo k výměně kyslíku.

Při porovnání výměny kyslíku (značenou) molekulou vody v ekvatoriálním produktu hydrolýzy (mechanismus A z Obrázku 8) bylo zjištěno, že se reakční bariéra výrazně zvýší na 202 kJ mol^{-1} . O něco menší reakční bariéry byly nalezeny pro výměnu kyslíku v axiálním produktu hydrolýzy. Bariéra pro reakci přímo vedoucí k zabudování značeného kyslíku do mřížky (mechanismus C z Obrázku 8) je 167 kJ mol^{-1} a tento mechanismus je tedy relevantní za vysokých teplot. Mechanismy vedoucí k výměně kyslíku, které ale k zabudování značeného kyslíku do mřížky budou vyžadovat ještě další kondenzační krok (mechanismy B a D z Obrázku 8), mají bariéry 118 kJ mol^{-1} a 174 kJ mol^{-1} a rovněž jsou relevantní za vysokých teplot. Z hodnot těchto reakčních bariér lze usoudit, že přidání (pouze) druhé molekuly vody nesníží reakční bariéru výměny kyslíku.

Axiální produkt hydrolýzy je za pokojových teplot dosažitelný Grotthusovým mechanismem za účasti několika molekul vody (kapitola 3.1) s výrazně nižší reakční bariérou, než má hydrolýza pouze jednou molekulou vody (kapitola 5.1). Navržené mechanismy výměny kyslíku v axiálním produktu hydrolýzy mají ale poměrně velké reakční bariéry a za pokojových teplot se tedy nebudou uplatňovat. Klíčem k nižším reakčním bariérám výměny kyslíku v Si-CHA je zjevně složitější mechanismus, v němž bude kooperovat větší množství molekul vody. Ostatně za mírných teplot se v kanálu zeolitu nachází větší množství molekul vody.

7.1.2 Hlinito-křemičitý CHA

Výměna kyslíku v nedefektním hlinito-křemičitém CHA (Obrázek 10) vychází z počátečního vysoce aktivovaného stavu (jež je o 134 kJ mol^{-1} výše v energii než nejstabilnější struktura Al-CHA v přítomnosti jedné molekuly vody) a má reakční bariéru 60 kJ mol^{-1} . Kvůli velké energetické náročnosti tvorby počátečního stavu je výměna kyslíku v nedefektním Al-CHA málo pravděpodobná, nicméně za vysokých teplot dosažitelná.

Přidání druhé molekuly vody, kdy jedna molekula vody systém hydrolyzuje za vzniku LAS, případně BAS a druhá (značená) molekula vody vyměňuje kyslík, poskytuje více různých mechanismů výměny kyslíku oproti nedefektnímu CHA. Byly nalezeny mechanismy, které probíhají z vysoce aktivovaného počátečního stavu (Al-O₄, Obrázek 13 a reakční mechanismy z Obrázku 15), případně mají velkou reakční

bariéru (Al-O₁, Obrázek 13). Tyto reakční bariéry jsou dosažitelné za vysokých teplot. Byl nalezen mechanismus s velmi malou reakční bariérou (29–57 kJ mol⁻¹), který se bude uplatňovat i za pokojových teplot (Obrázek 14). Nicméně tento mechanismus ne nutně vede k zabudování značeného kyslíku do mřížky. Z těchto dat usuzujeme, že ačkoliv hydrolyza Al-CHA poskytuje více možných mechanismů výměny kyslíku, tak nebyl nalezen mechanismus, který by snížil reakční bariéru výměny kyslíku vedoucí k zabudování značeného kyslíku do mřížky zeolitu oproti výměně kyslíku v původně nezhydrolyzovaném systému.

7.2 Vliv druhé molekuly vody na hydrolyzu hlinito-křemičitého CHA

Navržený mechanismus hydrolyzy hlinito-křemičitého CHA probíhá jako adsorpce molekuly vody v pozici *anti* k Brønstedově vodíku (tvorba LAS) s následným přeskokem jednoho atomu vodíku na některý ze sousedních kyslíků za dokončení inverze Al tetraedru. Pro hydrolyzu v přítomnosti jedné molekuly vody byla nalezena reakční bariéra 75 kJ mol⁻¹ (Obrázek 4). V přítomnosti druhé molekuly vody, jež je vázaná na Brønstedově vodíku (reakce B → D, Obrázek 12) nebo na molekule vody tvořící LAS (reakce C → D, Obrázek 12), byly nalezeny reakční bariéry 116 kJ mol⁻¹, resp. 111 kJ mol⁻¹. Nedávno byly navrženy jiné mechanismy této hydrolyzy, pokud je v systému přítomno více molekul vody. Více molekul vody může reakční bariéru hydrolyzy navyšovat (jak je uváděno v této práci), ale díky jiným mechanismům ji může i snižovat.^{27,28}

7.3 Výměna kyslíku jako reakce konkurující hydrolyze

7.3.1 Křemičitý CHA

Hydrolyza čistě křemičitého CHA jednou molekulou vody (Obrázek 3) probíhá přes ekvatoriální produkt (reakční bariéra pro jeho vznik je 154 kJ mol⁻¹). U něho může dojít k inverzi jednoho z Si tetraedrů a s bariérou 53 kJ mol⁻¹ vzniknout výrazně stabilnější axiální produkt hydrolyzy. Ekvatoriální produkt hydrolyzy ale může být i počátečním stavem reakce výměny kyslíku (Obrázek 7), jejíž (limitující) bariéra je 76 kJ mol⁻¹. Z těchto dat je zřejmé, že výměna kyslíku za těchto podmínek konkuruje samotné hydrolyze.

Nabízí se otázka, zda výměna kyslíku je konkurující reakcí k další hydrolýze (hydrolýze druhé Si–O vazby) i v systému s jednou zhydrolyzovanou Si–O vazbou. Atak druhé molekuly vody na již zhydrolyzovaný systém vede k několika možným mechanismům výměny kyslíku (vedoucí k různým produktům) (Obrázek 8), u kterých byly nalezeny reakční bariéry 118, 167, 174 a 202 kJ mol⁻¹. Výpočty prováděné kolegy ve vědeckém týmu na stejném systému jako v této bakalářské práci ukazují, že reakční bariéry hydrolýzy druhé Si–O vazby vycházející z axiálního produktu hydrolýzy první Si–O vazby jsou v rozmezí 150–200 kJ mol⁻¹ (v závislosti na tom, která z vazeb je hydrolyzována). I v tomto případě je tedy výměna kyslíku reakcí konkurující hydrolýze.

7.3.2 Hlinito-křemičitý CHA

Hydrolýza hlinito-křemičitého chabazitu jednou molekulou vody má obecně nízké reakční bariéry.⁶ Reakční bariéra vzniku BAS(O₂) z LAS uvedená v této práci je 75 kJ mol⁻¹ (Obrázek 4). Reakce výměny kyslíku probíhající v hlinito-křemičitém CHA v přítomnosti jedné molekuly vody (Obrázek 10) vychází z aktivovaného počátečního stavu, jež je o 134 kJ mol⁻¹ výše v energii, než je energie nejstabilnější struktury tohoto systému. Samotná výměna kyslíku má bariéru 60 kJ mol⁻¹. Jelikož je ale počáteční stav vysoce aktivovaný, výměna kyslíku nebude v tomto případě konkurovat hydrolýze.

Hydrolýza druhé Al–O vazby probíhá jako adsorpce molekuly vody v pozici *anti* k BAS. V nedávné studii⁷ byla nalezena reakční bariéra druhého kroku hydrolýzy CHA, která je 114 kJ mol⁻¹ (nicméně pro hydrolýzu vazby s jiným kyslíkem, reakční bariéru je tedy třeba brát spíše pro představu). Počáteční stav pro hydrolýzu druhé Al–O vazby je ale totožný s počátečním stavem jednoho z navržených mechanismů výměny kyslíku (Obrázek 14), který sice nemusí směřovat k zabudování značeného kyslíku do mřížky, ale díky své malé reakční bariéře (pro různé kyslíky se jedná o bariéru 29–57 kJ mol⁻¹) bude konkurovat druhému kroku hydrolýzy. Ostatní mechanismy (Obrázek 13, Obrázek 15) vedoucí k zabudování značeného kyslíku do mřížky mají podstatně vyšší reakční bariéry, příp. vycházejí z vysoce aktivovaných počátečních stavů a hydrolýze konkurovat nebudou.

Nalezené mechanismy výměny kyslíku jsou relevantní za vysokých teplot jak pro křemičitý, tak pro hlinito-křemičitý zeolit. To je ve shodě s experimenty,³ které ukazují, že za vysokých teplot je značený kyslík zabudováván do mřížky různých zeolitů a reakce probíhá pro kyslík spojující dva křemíky i pro kyslík mezi křemíkem a hliníkem.

Výměna kyslíku byla pozorována i za pokojových teplot. Experimenty ukazují,^{1,4} že k výměně kyslíku, která není spojena s degradací mřížky, dochází jak pro kyslík spojující dva křemíky, tak pro kyslík mezi křemíkem a hliníkem. Nicméně výměna kyslíku mezi křemíkem a hliníkem je rychlejší. Mechanismy nalezené v této práci nejsou pro svoje vysoké reakční bariéry relevantní pro výměnu kyslíku za pokojových teplot. To potvrzuje dříve vyslovenou domněnku, že k výměně kyslíku za pokojových teplot je nezbytná kapalná voda.¹ Za pokojových teplot se nachází v kanálu zeolitu větší množství molekul vody. Simulaci takových podmínek metodami výpočetní chemie vyžaduje zahrnutí více molekul vody do supercely modelu a studium i komplexnějších mechanismů. Taková studie by byla logickým pokračováním předložené bakalářské práce.

8 Závěr

Předmětem této studie byla interakce vody se zeolity za vysokých teplot v zeolitu chabazitu. Výzkum byl proveden *in silico* pomocí kvantově-chemických výpočtů s využitím teorie funkcionálu hustoty. Zvolenými modely byly periodické modely čistě křemičité formy chabazitu a hlinito-křemičité formy chabazitu s Si/Al poměrem 11 s jednou či dvěma molekulami vody v supercele modelu. Zvolený model umožňuje simulovat reakce probíhající za vysokých teplot.

Zkoumanými reakcemi vody se zeolity byla hydrolýza a izotopická výměna mřížkových kyslíků. Ta byla studována v nedefektním chabazitu i v chabazitu v různých stadiích hydrolýzy. Výsledky získané v této práci ukazují, že za vysokých teplot může v zeolitu v přítomnosti vody dojít k izotopické výměně mřížkových kyslíků, což je ve shodě s experimentálními daty.³ Byly navrženy různé mechanismy výměny kyslíku vedoucí k zabudování izotopicky značeného kyslíku do mřížky zeolitu, které se budou uplatňovat za vysokých teplot. Bylo potvrzeno, že výměna kyslíku je za vysokých teplot reakce konkurující hydrolýze.

Nedávné studie^{1,27,28} ukazují důležitost mechanismů hydrolýzy, ve kterých kooperuje několik molekul vody pro křemičitý i pro hlinito-křemičitý zeolit. Přítomnost více molekul vody, které jsou v kanálu zeolitu přítomné za pokojových teplot, umožňuje komplexnější mechanismy s nižšími reakčními bariérami. Toto bude pravděpodobně klíčem k porozumění rovněž mechanismů výměny kyslíku za pokojových teplot, což by mohlo být zajímavé téma pro navazující výzkum.

9 Bibliografie

- (1) Heard, C. J.; Grajciar, L.; Rice, C. M.; Pugh, S. M.; Nachtigall, P.; Ashbrook, S. E.; Morris, R. E. Fast Room Temperature Lability of Aluminosilicate Zeolites. *Nat. Commun.* **2019**, *10*, 4690.
- (2) Bignami, G. P. M.; Dawson, D. M.; Seymour, V. R.; Wheatley, P. S.; Morris, R. E.; Ashbrook, S. E. Synthesis, Isotopic Enrichment, and Solid-State NMR Characterization of Zeolites Derived from the Assembly, Disassembly, Organization, Reassembly Process. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 5140–5148.
- (3) Mizuno, N.; Mori, H.; Mineo, K.; Iwamoto, M. Isotopic Exchange of Oxygen between Proton-Exchanged Zeolites and Water. *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 10393–10399.
- (4) Pugh, S. M.; Wright, P. A.; Law, D. J.; Thompson, N.; Ashbrook, S. E. Facile, Room-Temperature ¹⁷O Enrichment of Zeolite Frameworks Revealed by Solid-State NMR Spectroscopy. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 900–906.
- (5) Millini, R.; Bellussi, G. Chapter 1. Zeolite Science and Perspectives. In *Zeolites in Catalysis*; Čejka, J., Morris, R. E., Nachtigall, P., Eds.; The Royal Society of Chemistry: London, 2017; pp 1–26.
- (6) Silaghi, M. C.; Chizallet, C.; Petracovschi, E.; Kerber, T.; Sauer, J.; Raybaud, P. Regioselectivity of Al-O Bond Hydrolysis during Zeolites Dealumination Unified by Brønsted-Evans-Polanyi Relationship. *ACS Catal.* **2015**, *5*, 11–15.
- (7) Silaghi, M. C.; Chizallet, C.; Sauer, J.; Raybaud, P. Dealumination Mechanisms of Zeolites and Extra-Framework Aluminum Confinement. *J. Catal.* **2016**, *339*, 242–255.
- (8) Ravenelle, R. M.; Schübler, F.; Damico, A.; Danilina, N.; Van Bokhoven, J. A.; Lercher, J. A.; Jones, C. W.; Sievers, C. Stability of Zeolites in Hot Liquid Water. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 19582–19595.
- (9) Slavíček, P.; Muchová, E.; Hoolas, D.; Svoboda, V.; Svoboda, O. *Kvantová Chemie*, První vyd.; VŠCHT: Praha, 2019.
- (10) Hohenberg, P.; Kohn, W. Inhomogeneous Electron Gas. *Phys. Rev.* **1964**, *136*, B864–B871.

- (11) Kohn, W.; Sham, L. J. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Phys. Rev.* **1965**, *140*, 1133–1138.
- (12) Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865–3868.
- (13) Klimeš, J.; Michaelides, A. Perspective: Advances and Challenges in Treating van Der Waals Dispersion Forces in Density Functional Theory. *J. Chem. Phys.* **2012**, *137*, 120901.
- (14) Grimme, S.; Antony, J.; Ehrlich, S.; Krieg, H. A Consistent and Accurate Ab Initio Parametrization of Density Functional Dispersion Correction (DFT-D) for the 94 Elements H-Pu. *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 154104.
- (15) Grimme, S.; Ehrlich, S.; Goerigk, L. Effect of the Damping Function in Dispersion Corrected Density Functional Theory. *J. Comput. Chem.* **2011**, *32*, 1456–1465.
- (16) Piela, L. Ideas of Quantum Chemistry. In *Ideas of Quantum Chemistry*; Elsevier: Amsterdam, 2013; pp 505–572.
- (17) Kohanoff, J. *Electronic Structure Calculations for Solids and Molecules: Theory and Computational Methods*; Cambridge University Press: Cambridge, 2006; pp 128–187.
- (18) Lewars, E. G. *Computational Chemistry: Introduction to the Theory and Applications of Molecular and Quantum Mechanics*, Third Edit.; Springer: Peterborough, 2016; pp 9–46.
- (19) Kopáček, J. *Matematická Analýza Nejen pro Fyziky (II)*, Čtvrté vyd.; MatfyzPress: Praha, 2015; pp 128–138.
- (20) Heyden, A.; Bell, A. T.; Keil, F. J. Efficient Methods for Finding Transition States in Chemical Reactions: Comparison of Improved Dimer Method and Partitioned Rational Function Optimization Method. *J. Chem. Phys.* **2005**, *123*, 224101.
- (21) Henkelman, G.; Jónsson, H. A Dimer Method for Finding Saddle Points on High Dimensional Potential Surfaces Using Only First Derivatives. *J. Chem. Phys.* **1999**, *111*, 7010–7022.

- (22) JÓNSSON, H.; MILLS, G.; JACOBSEN, K. W. Nudged Elastic Band Method for Finding Minimum Energy Paths of Transitions. In *Classical and Quantum Dynamics in Condensed Phase Simulations*; Berne, B. J., Ciccotti, G., Coker, D. F., Eds.; 1998; pp 385–404.
- (23) Henkelman, G.; Jónsson, H. Improved Tangent Estimate in the Nudged Elastic Band Method for Finding Minimum Energy Paths and Saddle Points. *J. Chem. Phys.* **2000**, *113*, 9978–9985.
- (24) Henkelman, G.; Uberuaga, B. P.; Jónsson, H. Climbing Image Nudged Elastic Band Method for Finding Saddle Points and Minimum Energy Paths. *J. Chem. Phys.* **2000**, *113*, 9901–9904.
- (25) Kresse, G.; Furthmüller, J. Efficient Iterative Schemes for Ab Initio Total-Energy Calculations Using a Plane-Wave Basis Set. *Phys. Rev. B* **1996**, *54*, 11169–11186.
- (26) Kresse, G.; Joubert, D. From Ultrasoft Pseudopotentials to the Projector Augmented-Wave Method. *Phys. Rev. B* **1999**, *59*, 1758–1775.
- (27) Stanciakova, K.; Ensing, B.; Gøttl, F.; Bulo, R. E.; Weckhuysen, B. M. Cooperative Role of Water Molecules during the Initial Stage of Water-Induced Zeolite Dealumination. *ACS Catal.* **2019**, *9*, 5119–5135.
- (28) Nielsen, M.; Hafreager, A.; Brogaard, R. Y.; De Wispelaere, K.; Falsig, H.; Beato, P.; Van Speybroeck, V.; Svelle, S. Collective Action of Water Molecules in Zeolite Dealumination. *Catal. Sci. Technol.* **2019**, *9*, 3721–3725.