

*Instytut Chemii i Technologii Nafty i Węgla
Politechniki Wrocławskiej*

Bartłomiej Szyja

Modelowanie Zjawisk Fizykochemicznych w Katalizatorze Pt/Al₂O₃

Praca Doktorska
wykonana pod kierownictwem
dr. hab. inż. Janusza Trawczyńskiego
w Instytucie Chemii i Technologii Nafty i Węgla
Politechniki Wrocławskiej

Wrocław 2004

*Chciałbym wyrazić swoją wdzięczność wszystkim osobom,
dzięki którym życzliwości i osobistemu zaangażowaniu
możliwa była realizacja tego przedsięwzięcia.*

*Panu dr. Jerzemu Szczygłowi dziękuję
za całokształt współpracy.*

*Panu dr. hab. Januszowi Trawczyńskiemu dziękuję
za merytoryczną pomoc w napisaniu tej pracy.*

*Panu prof. Bohdanowi Radomyskiemu dziękuję
za ciągle zachęcanie mnie do poszerzania horyzontów.*

*Dziękuję także dyplomantom naszego zespołu badawczego
za pomoc w przeprowadzeniu niektórych symulacji.*

SPIS TREŚCI

Wstęp.....	5
1. Cel pracy.....	7
2. Reforming.....	9
2.1. Katalizatory reformingu.....	11
2.2. Mechanizm reakcji dehydrocyklizacji.....	15
3. Modelowanie molekularne – energia.....	17
3.1. Powierzchnia energii potencjalnej.....	18
3.2. Pola siłowe.....	21
<i>Uniwersalne pole siłowe (Universal)</i>	23
<i>Spójne walencyjne pole siłowe (CVFF)</i>	23
3.3. Teoria funkcjonału gęstości (DFT).....	24
4. Modelowanie molekularne – właściwości.....	26
4.1. Periodyczne warunki brzegowe.....	26
4.2. Konwencja najbliższego obrazu.....	28
5. Optymalizacja Geometrii.....	31
5.1. Metoda największego spadku.....	31
5.2. Metoda sprzężonych gradientów.....	32
5.3. Metoda Newtona-Raphsona.....	32
5.4. Linear and Quadratic Synchronous Transit (LST/QST).....	33
6. Metody dynamiki molekularnej.....	35
6.1. Zastosowanie metody dynamiki molekularnej.....	36

7. Metoda Monte Carlo.....	38
7.1. Metoda Metropolis.....	39
7.2. GCMC – Monte Carlo w wielkim kanonicznym zespole statystycznym.....	40
7.3. Dokowanie.....	41
8. Model i Szczegóły obliczeniowe.....	44
8.1. Dobór pola siłowego.....	45
8.2. Budowa modelu katalizatora.....	50
<i>Drgania atomów nośnika/katalizatora.....</i>	53
9. Energetycznie preferowane lokalizacje węglowodorów w strukturze katalizatora	
Pt-Sn/ γ -Al ₂ O ₃	54
9.1. Model Pt-Sn/ γ -Al ₂ O ₃ wykorzystany w obliczeniach.....	54
9.2. Szczegóły metody dokowania.....	56
9.3. Wyniki.....	57
<i>Ułożenie cząsteczek.....</i>	58
<i>Energia oddziaływania węglowodoru z katalizatorem.....</i>	62
<i>Najbliższy kontakt.....</i>	63
10. Adsorpcja <i>n</i> -heptanu w modelu Pt-Sn/ γ -Al ₂ O ₃ : wpływ metali.....	66
10.1. Adsorpcja w katalizatorze Pt/ γ -Al ₂ O ₃	66
<i>Budowa modeli.....</i>	66
<i>Wyniki.....</i>	68
10.2. Adsorpcja w modelu Sn/ γ -Al ₂ O ₃	75
<i>Budowa modeli.....</i>	75
<i>Wyniki.....</i>	75
10.3. Adsorpcja w katalizatorze Pt-Sn/ γ -Al ₂ O ₃	78
<i>Modele i szczegóły obliczeniowe.....</i>	78
<i>Wyniki.....</i>	79

11. Badanie zjawisk adsorpcji i dyfuzji benzenu.....	81
11.1. Konstrukcja modelu katalizatora.....	81
11.2. Symulacje adsorpcji.....	82
<i>Szczegóły obliczeniowe.....</i>	<i>82</i>
<i>Wyniki</i>	<i>82</i>
11.3. Symulacje dyfuzji.....	86
<i>Szczegóły obliczeniowe.....</i>	<i>86</i>
<i>Wyniki.....</i>	<i>87</i>
12. Dyfuzja węglowodorów w wąskich porach katalizatora	92
12.1. Dyfuzja wymuszona.....	92
<i>Model i szczegóły obliczeniowe.....</i>	<i>92</i>
<i>Wyniki.....</i>	<i>95</i>
12.2. Dynamika molekularna.....	98
<i>Model i szczegóły obliczeniowe.....</i>	<i>98</i>
<i>Wyniki.....</i>	<i>100</i>
13. Relacja pomiędzy wartościami współczynników dyfuzji węglowodorów a średnicą mikroporu.....	106
13.1. Model i szczegóły obliczeniowe.....	107
13.2. Wyniki.....	108
14. Reakcja tworzenia wiązania C-C na centrum platynowym.....	113
14.1. Modele i szczegóły obliczeń.....	113
14.2. Wyniki.....	115
15. Dyskusja.....	121
16. Podsumowanie.....	129
Spis ilustracji.....	131
Literatura.....	135

The fundamental laws necessary for the mathematical treatment of a large part of physics and the whole of chemistry are thus completely known, and the difficulty lies only in the fact that application of these laws leads to equations that are too complex to be solved. -

- Paul Dirac

WSTĘP

Odkrycie fundamentalnych praw chemii teoretycznej nastąpiło w stosunkowo krótkim okresie czasu na początku ubiegłego wieku. W 1900 roku na zebraniu Niemieckiego Towarzystwa Fizycznego Max Planck zreferował swoją pracę dotyczącą teorii kwantów. Około 10 lat później Ernst Rutherford odkrył, że atomy składają się z ciężkiego jądra i lekkich elektronów, a wkrótce potem Niels Bohr ogłosił teorię dotyczącą orbit elektronowych w atomach. Relację pomiędzy dodatnim ładunkiem jądra, liczbą atomową i pozycją pierwiastka w układzie okresowym wyjaśniono na początku lat 20-tych. W 1926 roku znane już było równanie Schrödingera, w którym ruch cząstek elementarnych opisywała funkcja falowa. Wkrótce potem Dirac zaproponował uogólnienie równania Schrödingera uwzględniające efekty relatywistyczne.

Rozwiązanie równania Schrödingera dla atomu wodoru okazało się stosunkowo proste, a ponadto otrzymane wyniki dawały prawie idealną zgodność z danymi eksperymentalnymi. Wkrótce jednak strony okazało się, że natura jest bardziej skomplikowana niż się początkowo mogło wydawać. Stwierdzono bowiem, że niemożliwe jest analityczne rozwiązanie równania dla bardziej złożonych układów (czyli wszystkich!).

Zdanie z poprzedniej strony stanowiące motto do niniejszej pracy wypowiedziane zostało przez Paula Diraca w 1929 roku. W roku 1998 John Pople, laureat nagrody Nobla z chemii, wspominał je w czasie swojego wystąpienia przed komisją: „Był to zarówno krzyk triumfu i wołanie rozpaczy. Oznaczał koniec etapu odkrywania praw chemii, lecz wymagał kolosalnego nakładu pracy w ich matematycznej

implementacji. [...] Oto przed chemikami kwantowymi lat 30-tych stanęło wyzwanie. Podczas gdy nieosiągalne jest dokładne rozwiązanie, jak może być możliwe opracowanie przybliżonych procedur matematycznych, które dostarczą pomocy przy jakościowej interpretacji zjawisk chemicznych oraz dostarczą możliwości przewidywania właściwości” [1].

Szczęśliwie jednak „niedokładne” nie znaczy „bezużyteczne”. W większości przypadków obliczania energii takich jak ciepło tworzenia lub potencjał jonizacji wystarczająca jest dokładność rzędu 1 kcal/mol. Jeśli dodatkowo weźmie się pod uwagę, że każdy eksperyment również jest obarczony błędem, przybliżone metody okazują się całkiem niezłe. Kluczem do sukcesu staje się zatem wybranie odpowiedniego przybliżenia.

W ciągu minionych kilku dekad opracowano wiele metod pozwalających na otrzymanie zadowalających wyników. Istnieją metody w przybliżony sposób określające energię układu takie jak np. metoda Hartree-Focka [2], teoria funkcjonału gęstości (DFT) [3] czy cały szereg metod półempirycznych [4] i pól siłowych [5]. Przy symulacjach zbyt złożonych układów wykorzystuje się przybliżenia w postaci np. okresowych warunków brzegowych, skróconego zasięgu oddziaływań lub konwencję najbliższego obrazu. Również zjawiska fizykochemiczne opisuje się matematycznie w sposób przybliżony za pomocą metod dynamiki molekularnej i Monte Carlo [6].

Rozwój algorytmów oraz gwałtowny wzrost mocy obliczeniowej komputerów jaki nastąpił w minionych latach spowodował że modelowanie molekularne w katalizie osiągnęło do dziś wysoki poziom i stało się metodą komplementarną do badań eksperymentalnych [7, 8]. Czy zatem zadanie jakie stało przed chemikami w latach 30-tych ubiegłego wieku można uznać za zakończone sukcesem? W miarę sukcesywnego osiągania kolejnych jego etapów przed badaczami stają nowe cele. W szczególności w katalizie heterogenicznej można wyliczyć ich kilka [9].

Przede wszystkim katalizatory heterogeniczne są ciałami stałymi, zatem zazwyczaj znaczący jest wpływ wysoce rozwiniętej powierzchni na geometrię i właściwości chemiczne centrów aktywnych katalizatora. Jedną z najszybszych obecnie metod opisu energii modelu – pola siłowe – posiada ciągle dwa zasadnicze ograniczenia

polegające na zaniedbywaniu efektów kwantowych oraz ciągle niewystarczającej wydajności. Celem badań w tym wypadku jest opracowanie metody pozwalającej na posługiwanie się jeszcze większymi modelami katalizatorów, uwzględniającymi w swojej budowie istnienie makro- i mikroporów.

Kolejny problem stanowi brak punktu odniesienia, który umożliwiłby porównanie wyników obliczeniowych z eksperymentalnymi. Większość katalizatorów heterogenicznych stanowią układy wielofazowe, a ich fazy aktywne z uwagi na niskie stężenie są słabo scharakteryzowane eksperymentalnie. Mimo, że to zadanie może wydawać się przeznaczone wyłącznie dla eksperymentatorów, bardzo pomocne mogłoby być opracowanie metod obliczeniowych analogicznych do ilościowej zależności aktywności od struktury (Quantitative Structure Activity Relationship – QSAR) [10] wykorzystywanych w naukach biochemicznych.

Duże trudności w porównaniu wyników obliczeń z eksperymentem sprawiają same materiały mikroporowate o nieregularnej strukturze. Katalizatory oparte na nośnikach mikroporowatych (np. na formie γ tlenku glinu, stanowiący przedmiot badań w niniejszej pracy) zawierają dużą liczbę porów o różnych kształtach i rozmiarach, a ich powierzchnia wewnętrzna jest bardzo rozwinięta. Odtworzenie takiej struktury w postaci modelu matematycznego jest przy zastosowaniu współczesnych komputerów niemożliwe.

1. CEL PRACY

Celem niniejszej pracy jest dostarczenie przy pomocy metod chemii obliczeniowej opisu wybranych zjawisk zachodzących w porach katalizatora reformingowego Pt-Sn/ γ -Al₂O₃:

- określenie współczynników dyfuzji węglowodorów oraz mechanizmu ich dyfuzji w porach katalizatora,
- określenie wpływu warunków (temperatura i ciśnienie), a także niektórych cech budowy katalizatora, takich jak rozmiar porów i rozmieszczenie atomów Pt i Sn, na położenie równowag adsorpcyjnych węglowodorów,
- sposobu oddziaływania atomów metali z cząsteczkami węglowodorów,
- określenie mechanizmu tworzenia wiązania C-C podczas reakcji dehydrocyklizacji.

Realizacja tych zadań jest możliwa dzięki opracowaniu odpowiedniego modelu obliczeniowego, który powinien dawać możliwość jak najdokładniejszego wglądu w przebieg zjawisk towarzyszących cyklowi katalitycznemu.

Zadaniem jakie postawił sobie autor niniejszej pracy jest wykazanie, że dzięki zastosowaniu odpowiedniego połączenia różnych metod obliczeniowych, możliwe jest otrzymanie precyzyjnego i wiarygodnego opisu zachowania cząsteczek węglowodorów w porach katalizatora Pt-Sn/ γ -Al₂O₃. W ten sposób zostanie wykazane, że dzięki wykorzystaniu odpowiednio zbudowanych modeli, metody chemii obliczeniowej zastosowane do badania zjawiska katalizy, nie zostają w tyle za eksperymentem, a w niektórych sytuacjach są wręcz niezastąpione.

2. REFORMING

Kataliza heterogeniczna zaistniała w świecie nauki wraz z raportem H. Davy'ego z 1818 roku. Raport ten dotyczył szybkiego utleniania wodoru na powierzchni Pt [11], jednak dopiero w 1836 roku J. Berzelius wprowadził termin „kataliza”. W 1902 roku P. Sabatier zaproponował katalityczny proces uwodornienia etylenu, a wkrótce potem (1905) V. Ipatieff stwierdził właściwości katalityczne gliny w wielu procesach uwodornienia, odwodornienia, izomeryzacji i polimeryzacji związków organicznych. Jednakże dopiero proces reformingu benzyn okazał się być przełomem w zastosowaniu katalizy w przemyśle paliwowym.

Katalityczny reforming benzyn, wdrożony do przemysłu w roku 1949 (UOP), jest obecnie (obok krakingu katalitycznego), jednym z dwóch podstawowych źródeł wysokooktanowych komponentów benzyn [12]. Celem procesu reformingu jest zwiększenie liczby oktanowej frakcji benzyny poprzez rekonstrukcję cząsteczek zawartych w surowcu – ciężkiej benzynie reformingowej. W warunkach reformingu katalitycznego zachodzi szereg reakcji z których najważniejsze to:

- odwodornienie naftenów,
- izomeryzacja naftenów,
- dehydrocyklizacja węglowodorów parafinowych,
- izomeryzacja węglowodorów parafinowych,
- hydrokraking.

Surowcem do reformowania benzyn, jest frakcja benzyny wrząca w temperaturach od 60-80°C do 160-190°C. W wyniku reformowania takiego surowca,

temperatura końca wrzenia produktów wzrasta o około 15°C ponieważ węglowodory aromatyczne mają wyższe temperatury wrzenia. Ponieważ dąży się do ograniczenia zawartości benzenu w benzynach, z surowca do reformowania usuwa się prekursory benzenu, zwłaszcza nafteny C₆, co prowadzi do podniesienia początku temperatury wrzenia wsadu powyżej 85°C.

Na przebieg procesu reformingu mają wpływ warunki w jakich prowadzi się proces – ciśnienie, temperatura, szybkość przepływu reagentów oraz stosunek molowy wodoru do węglowodorów [13].

Ciśnienie w reaktorze zazwyczaj określa się w sposób przybliżony, jako ciśnienie podawanego surowca. Wpływa ono na wydajność procesu, wymaganą temperaturę reaktora i stabilność katalizatora. W zależności od typu reaktora i procesu stosowane są różne ciśnienia: od ok. 350 kPa, do ok. 4 800 kPa. Zmniejszenie ciśnienia podnosi wydajność reakcji, lecz skraca cykl pracy katalizatora na skutek zwiększenia szybkości koksowania.

Temperatura jest głównym czynnikiem decydującym o jakości produktu. Poprzez podwyższenie temperatury można otrzymać większą liczbę oktanową (LO) i zwiększyć ilość produkowanych aromatów. Współczesne katalizatory są przystosowane do pracy w szerokim zakresie temperatur, zwykle stosuje się temperaturę od 490 °C do 540 °C.

Objęściową szybkość przepływu (LHSV) mierzy się za pomocą stosunku objętości przetworzonej ropy do objętości katalizatora w jednostce czasu. Szybkość przepływu jest ściśle uzależniona od temperatury procesu – im większa szybkość przepływu, tym wyższa musi być temperatura procesu aby utrzymać odpowiednią LO produktu. Podniesienie LO może zatem odbywać się na 2 sposoby – poprzez podniesienie temperatury, lub zmniejszenie LHSV.

Stosunek molowy wodoru do węglowodorów (H₂/HC) wpływa na szybkość reakcji koksowania. Początkowo wartość tę określano na 8 a nawet 10:1, obecnie stosunek ten jest mniejszy niż 5:1, niekiedy nawet 2:1.

Liczba oktanowa surowca wynosi zwykle około 60 (MB) natomiast produkt, w zależności od warunków prowadzenia procesu ma LO w granicach 80-105 (zwykle 92-102).

Główny składnik większości katalizatorów reformingu – platyna – jest wrażliwy na zatrucie organicznymi związkami siarki i azotu. Dlatego surowiec reformingu musi być wcześniej poddany hydrrafinacji [14].

Reakcja dehydrocyklizacji alkanów do aromatów została odkryta niezależnie przez kilka grup badawczych w latach 30-tych ubiegłego wieku [15, 16, 17, 18, 19]. Odkrycie to zostało uznane za niezwykle ważne z uwagi na ówczesny kryzys polityczny, który ostatecznie doprowadził do wybuchu II Wojny Światowej. Stąd też wynikły opóźnienia w publikacji wyników badań. Wdrożenie procesu do przemysłu nastąpiło w 1949 roku w firmie UOP, a wkrótce potem proces stał się standardem w rafineriach na całym świecie. Znaczenie reformingu benzyn w petrochemii ciągle jest wielkie – badania nad coraz bardziej selektywnymi katalizatorami dehydrocyklizacji trwają do dziś, o czym świadczą choćby prace poświęcone zastosowaniu zeolitu Pt-KL w reakcji dehydrocyklizacji [20, 21].

2.1. Katalizatory reformingu

Pierwszym katalizatorem na którym stwierdzono zachodzenie reakcji dehydrocyklizacji alkanów był tlenek chromu. Miał on niestety dwie zasadnicze wady, które uniemożliwiały jego praktyczne wykorzystanie: pod ciśnieniem atmosferycznym wodoru szybko ulegał zakoksowaniu, a pod wysokim ciśnieniem wodoru (które powinno zapobiegać koksowaniu), jego aktywność znacznie malała [22, 23, 24, 25].

Współczesne katalizatory reformingu benzyn, zawierają metale szlachetne (Pt, Re, Ir) oraz dodatki (np. Sn) zdyspergowane na nośniku (zwykle η - lub γ - Al_2O_3) o dobrze rozwiniętej powierzchni. W początkowym okresie rozwoju procesu, nie przywiązywano większego znaczenia do rodzaju nośnika, gdyż uważano, że jedynym jego zadaniem jest rozwinięcie powierzchni katalizatora. Rezultaty dokładniejszych

badania katalizatora Pt-Al₂O₃ spowodowały wzrost zainteresowania centrami aktywnymi na powierzchni nośnika [26]. Katalizatory reformingu są katalizatorami dwufunkcyjnymi – posiadają dwa rodzaje centrów aktywnych: metaliczne i kwasowe [27]. Funkcja kwasowa pochodzi od nośnika – są to centra kwasowe typu Broensteda lub Lewisa (grupy hydroksylowe tlenku glinu, często podstawione chlorem) [28]. Na centrach tych zachodzą reakcje prowadzące do rekonstrukcji szkieletu węglowego alkanów; są to reakcje zachodzące z udziałem jonów karboniowych [29]. Funkcja metaliczna pochodzi od metali szlachetnych – metale przejściowe są znanymi katalizatorami reakcji uwodornienia/odwodornienia [13]. Dla uzyskania maksymalnej efektywności niezbędne jest odpowiednie wyważenie obu tych funkcji katalizatora, jednakże sama platyna, bez udziału funkcji kwasowej, również katalizuje reakcję dehydrocyklizacji [30, 31].

Od 1949 w praktyce przemysłowej są katalizatory platynowe, później wprowadzono inne katalizatory bi- i polimetaliczne. Nośnikiem tych katalizatorów jest na ogół tlenek glinu odmiany γ - lub η -. Forma γ -Al₂O₃ jest bardziej odporna na spiekanie i ma większą stabilność powierzchni. Funkcja kwasowa katalizatora jest utrzymywana na odpowiednim poziomie przez dodatek chloru, rzadziej fluoru [32].

Wprowadzenie renu do katalizatora platynowego zwiększyło jego tolerancję na koksowanie i pozwoliło na obniżenie ciśnienia roboczego oraz podwyższenie temperatury procesu. W literaturze patentowej podawane są dodatki bardzo wielu metali, zwłaszcza cyny, germanu, galu, ołowiu i irydu. Zawartość Pt początkowo wynosiła 0,6% wag., obecnie zwykle około 0,3% wag., chociaż są stosowane katalizatory zawierające 0,2% wag. Pt. Zawartość renu i pozostałych składników metalicznych jest ogólnie biorąc tego samego rzędu co platyny.

Wpływ centrów kwasowych nośnika na selektywność procesu ilustrują prace B. Davisa i P. Venuto oraz L.-G. Fogelberga i in. [33, 34, 35]. Badali oni handlowy katalizator Pt/Al₂O₃, oraz taki sam katalizator z centrami kwasowymi zneutralizowanymi poprzez kalcynację. Wykazano, że w tym drugim przypadku selektywność reakcji cyklizacji alkanów w kierunku produktów dozwolonych przez mechanizm bezpośredniego utworzenia 6-członowego pierścienia wynosiła ponad 90%. Autorzy

konkludują, że funkcja metaliczna jest odpowiedzialna za katalizowanie reakcji dehydrocyklizacji poprzez bezpośrednie zamknięcie pierścienia.

Często katalizatory platynowe przygotowuje się poprzez impregnację kwasem chloroplatynowym. Dlatego jest prawdopodobnym, że chlorki pozostające w katalizatorze po jego kalcynacji i redukcji, mogą wpływać na mechanizm cyklizacji. K.W. McHenry i in. zaproponowali, że platyna jest obecna w katalizatorze nie w formie metalicznej, lecz jonowej, i w tej postaci może być rozpuszczona w kwasie fluorowodorowym [36]. Uważali oni, że związek platyny rozpuszczalny w kwasie to kompleks chloroplatynowy, a aktywność katalizatora $\text{Pt-Cl-Al}_2\text{O}_3$ jest bezpośrednio zależna od ilości Pt w formie jonowej. W późniejszych pracach [37, 38] wykazano, że związki platyny rozpuszczają się w HF tylko po ekspozycji katalizatora na powietrze, i tym samym zakwestionowano wyniki McHenry'ego. Dalsze badania [39] wykazały, że w obu typach katalizatorów $\text{Pt-Al}_2\text{O}_3$ i $\text{Pt-Cl-Al}_2\text{O}_3$ cyklizacja przebiega według tego samego mechanizmu, natomiast obecność chloru powoduje powstanie dodatkowej ścieżki izomeryzacji.

W 1976 roku, firma Chevron jako pierwsza zastosowała do reformowania benzyn katalizator bimetaliczny $\text{Pt-Re/Al}_2\text{O}_3$ [40]. Uważa się, że jego wyższa, w porównaniu do $\text{Pt/Al}_2\text{O}_3$, aktywność jest wynikiem tworzenia się stopu Pt-Re, który jest bardziej odporny na spiekanie.

Równolegle prowadzone były prace nad zastosowaniem układu Pt-Sn [32]. Stwierdzono, że w takich samych warunkach reakcji, katalizator bimetaliczny Pt-Sn wykazuje zarówno większą aktywność jak i żywotność niż katalizator platynowy. Wykazano także, że optymalny stosunek Pt:Sn w katalizatorze wynosi 1:4 dla 0,6% wagowego Pt.

J. Sinfelt i in. zaprojektowali katalizator $\text{Pt-Ir/Al}_2\text{O}_3$, który według tych autorów zbudowany jest z klasterów obu metali osadzonych na nośniku [41]. Przedstawili oni obszerną charakterystykę, z której wynikało, że klaster Pt-Ir mają jednorodną budowę. Obecnie uważa się, że wbudowanie Ir w katalizator modyfikuje właściwości Pt zwłaszcza poprzez obniżenie aktywności hydrokrakingu, dodatkowo katalizatory Pt-Ir mają jeszcze większą stabilność niż Pt-Re.

Poza kilkoma wyjątkami – wspomniane już badania K. McHenry'ego i in. [36] oraz późniejsza praca M. Botmana i in. [42] – dosyć powszechnie uważa się, że platyna jest obecna w katalizatorze Pt/Al₂O₃ w formie metalicznej. W większości tych katalizatorów Pt jest bardzo mocno zdyspergowana i praktycznie wszystkie atomy Pt są wyeksponowane na powierzchni nośnika [32]. Chemisorpcja wodoru zachodzi ze stechiometrią H/Pt = 1. W wyniku starzenia katalizatora stosunek ten maleje, a Pt tworzy większe skupiska.

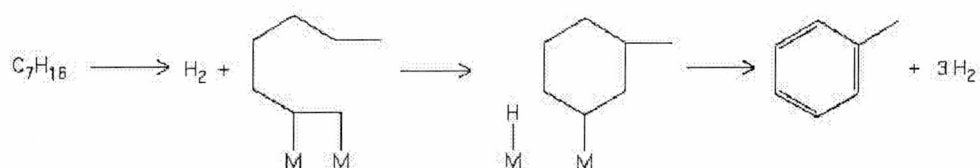
Sytuacja jest bardziej skomplikowana w wypadku katalizatorów bimetalicznych. Katalizator Pt-Ir/Al₂O₃ ma najprawdopodobniej budowę klasterową [32], a w Pt-Sn/Al₂O₃ tworzy się stop Pt-Sn [43, 44] jednakże zależy to od użytej techniki preparacji [45, 46, 47].

Oprócz centrów metalicznych istotną rolę w aktywności katalitycznej układu Pt/Al₂O₃ odgrywają grupy hydroksylowe. Decydują one w znacznej mierze o właściwościach kwasowych nośnika. Budowa centrów tego rodzaju była przedmiotem wielu badań już od lat 70-tych ubiegłego wieku. W celu scharakteryzowania połączenia grup -OH z powierzchnią nośnika stosowano wiele różnych technik badawczych – termoprogramowaną desorpcję [48], kalorymetrię [49, 50], spektroskopię w podczerwieni [51, 52, 53, 54] czy magnetyczny rezonans jądrowy [55]. Zwłaszcza te dwie ostatnie techniki wybitnie ułatwiły scharakteryzowanie powierzchniowych grup hydroksylowych. W szczególności określono, że w widmie IR, w zakresie wysokiej częstotliwości (powyżej 3 000 cm⁻¹) w zależności od użytej techniki preparacji katalizatora znajduje się nawet 7 pasm odpowiadających drganiom rozciągającym grup -OH [54].

Całkiem niedawno do metod tych dołączyło także modelowanie molekularne [56]. M. Digne i współpracownicy wykorzystując obliczenia DFT oznaczyli 3 rodzaje grup hydroksylowych – dwa na powierzchni (110) i jeden na powierzchni (100) o częstościach z zakresu 3 730 - 3 840 cm⁻¹. Za drgania o niższej częstości – poniżej 3 700 cm⁻¹ – odpowiedzialne są grupy mostkowe, gdzie atom wodoru jest wspólny dla dwóch atomów tlenu – powierzchnia (110) lub nawet trzech atomów tlenu na powierzchni (100).

2.2. Mechanizm reakcji dehydrocyklizacji

Pierwszy mechanizm przebiegu reakcji dehydrocyklizacji *n*-heptanu, przedstawiony na Rys. 1 został zaproponowany przez Twigga w 1939 roku [57]. Zakłada on, że najpierw zachodzi cyklizacja cząsteczki alkanu, która prowadzi do pochodnych cykloheksanu zaadsorbowanego na powierzchni katalizatora, po czym następuje odwodornienie do formy aromatycznej. Twigg założył, że w wyniku cyklizacji powstaje bezpośrednio 6-węglowy pierścień.



Rys. 1. Mechanizm Twigga dehydrocyklizacji *n*-heptanu.

W przypadku alkanów o dłuższych łańcuchach istnieją inne możliwości [32]:

- bezpośrednie utworzenie pierścienia 6-węglowego o różnym ułożeniu podstawników;
- wcześniejsza izomeryzacja na funkcji kwasowej nośnika i następująca po niej cyklizacja i odwodornienie;
- wcześniejsze odwodornienie i cyklizacja powstałych w ten sposób alkenów.

Każdy z tych mechanizmów jest prawdopodobny i najczęściej przyjmuje się, że kolejność etapów reakcji uzależniona jest od właściwości użytego katalizatora. Badania mechanizmu reakcji na katalizatorze dwufunkcyjnym dodatkowo komplikują się ze względu na reakcję izomeryzacji, gdyż nie można wówczas zastosować znaczników izotopowych [32]. W takim przypadku stosuje się zazwyczaj badania kinetyki poszczególnych etapów reakcji. Wykazano np. że konwersja *n*-oktanu zachodzi poprzez izomeryzację do metyloheptanu, dimetyloheksanów i etyloheksanów [58, 59, 60]. Dehydrocyklizacja tą ścieżką zachodzi szybciej niż dehydrocyklizacja na katalizatorze

monofunkcyjnym nie zawierającym centrów kwasowych. Można zatem przypuszczać, że funkcja kwasowa uczestniczy w znacznej mierze w etapie cyklizacji.

Inną istotną kwestią jest wielkość pierścienia węglowego tworzonego w etapie cyklizacji. Początkowo uważano, że cyklizacja może przebiegać przez pierścienie 5-węglowe, które następnie ulegają powiększeniu do pierścienia sześcioczłonowego. Jest to prawdopodobne z uwagi na możliwość izomeryzacji pierścienia na katalizatorach dwufunkcyjnych. Jednakże dokładne badania wszystkich reagentów przejściowych tworzonych w czasie procesu [61] prowadzą do konkluzji, że pięciowęglowy produkt pośredni jest raczej mało prawdopodobny, a wyniki są spójne jeśli założy się bezpośrednią cyklizację do C_6 .

Późniejsze badania wykorzystujące znaczniki izotopowe [62, 63] w reakcji dehydrocyklizacji *n*-heptanu, doprowadziły do uzyskania rozkładu znaczników w pierścieniu toluenu. Okazało się, że prawdopodobieństwo wystąpienia znacznika w pozycji C_2 (0,40-0,44) plasuje się w połowie pomiędzy wartościami 0,5 – oczekiwanej dla bezpośredniej cyklizacji C_6 , i 0,33 – spodziewanej dla mechanizmu z pięciowęglowym produktem pośrednim.

H. Pines i in. badali dehydrocyklizację *n*-heptanu i *n*-oktanu na różnych katalizatorach w celu określenia wpływu kwasowości nośnika na mechanizm tej reakcji [64, 65]. Do tego celu stosowano katalizatory chromowe na nośniku Al_2O_3 ze zneutralizowaną funkcją kwasową. Dla węglowodorów C_7 oczekiwane było występowanie znacznika izotopowego w grupie metylowej toluenu z prawdopodobieństwem 0,5. Nieoczekiwanym wynikiem był znacznie bardziej równomierny rozkład znaczników, a w grupie metylowej izotop ^{14}C występował z prawdopodobieństwem ok. 0,17.

Zaproponowano zatem mechanizm, w którym jednym z etapów pośrednich był pierścień 7-członowy, który następnie ulegał przemianie do toluenu.

Na podstawie wyników analizy literatury tematu można uznać, że możliwych jest wiele mechanizmów dehydrocyklizacji *n*-heptanu. Reakcja przebiega jedną z możliwych dróg w zależności od wielu różnych czynników, takich jak: sposób preparacji katalizatora, obecność i siła funkcji kwasowej katalizatora, warunki prowadzenia reakcji itp.

3. MODELOWANIE MOLEKULARNE – ENERGIA

Chemistry is knowing the energy as a function of the nuclear coordinates –

– F. Jensen.

Chemia jest nauką o budowie, właściwościach i przekształceniach cząsteczek. Chemia obliczeniowa – nazywana też czasami chemią teoretyczną lub modelowaniem molekularnym – jest jej wyjątkową poddziedziną. Jest ona wyjątkowa dlatego, że jest zarówno stara jak i młoda. Celem chemii obliczeniowej jest zastosowanie metod matematycznych w połączeniu z fundamentalnymi prawami fizyki do badania zjawisk chemicznych [66]. Podwaliny chemii teoretycznej powstały wraz z powstaniem mechaniki kwantowej na początku XX wieku, o czym wspomniano na wstępie. Wykorzystanie modeli w chemii jest jednak dużo starsze – modele w postaci drewnianych kul czy nawet odlewów z brązu budowano już w XIX wieku. A.W. Hofmann, F. Kekulé i J. Dewar obrazowali za ich pomocą różne procesy chemiczne [67]. Z drugiej strony dziedzina ta jest wyjątkowo młoda, ponieważ jej rozkwit umożliwił dopiero gwałtowny rozwój komputeryzacji na świecie: żadna technologia w historii ludzkości nie rozwijała się w takim tempie jak cyfrowe maszyny obliczeniowe w ciągu ostatnich 40 lat.

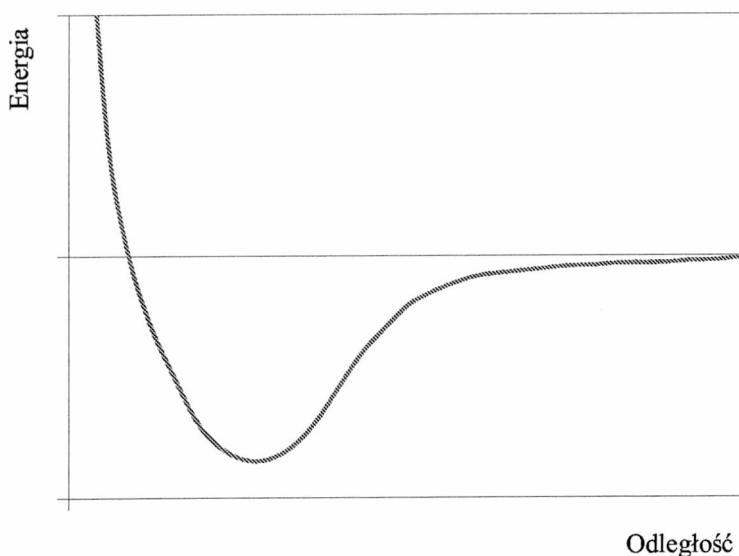
Cząsteczki chemiczne postrzega się obecnie jako zespół atomów, bądź dokładniej jako zbiór elektrycznie naładowanych cząstek: jąder i elektronów. Cząsteczki różnią się, ponieważ zbudowane są z jąder o różnej liczbie nukleonów, bądź też ułożenie przestrzenne jąder tego samego pierwiastka jest różne. Reakcje chemiczne polegają na

przegrupowaniu układu atomów czyli zmianie ich rozmieszczenia geometrycznego, a jedyną siłą fizyczną jaka powoduje zajście tych procesów jest siła oddziaływań elektrostatycznych Coulomba między jądrami i elektronami [68].

3.1. Powierzchnia energii potencjalnej

Minimalna ilość informacji niezbędna do opisanie pojedynczej cząsteczki chemicznej to jej wzór strukturalny, czyli atomy z jakich jest zbudowana i sposób w jaki te atomy są połączone. Ponieważ jednak ciągle brakuje jednoznacznej definicji wiązania chemicznego, należy podejść bardziej ogólnie – konieczna jest znajomość położenia atomów w przestrzeni względem siebie. W rzeczy samej określenie najlepszej – czyli mającej najniższą energię – struktury jest najczęstszym zadaniem chemii obliczeniowej.

Najprostszym przykładem powierzchni energii potencjalnej jest krzywa Morse'a dla cząsteczek dwuatomowych (Rys. 2). Uzależnia ona energię potencjalną cząsteczki od odległości pomiędzy atomami – energia rośnie lub maleje w miarę zbliżania lub oddalania się atomów od położenia równowagowego.



Rys. 2. Krzywa Morse'a dla cząsteczki dwuatomowej.

Powierzchnia energii potencjalnej (Potential Energy Surface – PES) jest w zasadzie hiperpowierzchnią dla wszystkich wieloatomowych cząsteczek, z uwagi na wiele

stopni swobody ruchu atomów. W pełni zdefiniowana PES danej cząsteczki określa jej energię w każdej możliwej (prawdopodobnej lub nie) konfiguracji atomów [69]. Posługiwanie się całą powierzchnią jest stosunkowo niewygodne, jednak pomocny jest fakt, że zazwyczaj interesujący jest tylko mały wycinek owej powierzchni – przy zajściu reakcji chemicznej współrzędną reakcji definiuje zazwyczaj zmiana jednej lub dwu współrzędnych wewnętrznych – odległości między reagującymi atomami, kąta płaskiego lub dwuściennego tworzonego odpowiednio przez 3 lub 4 atomy uczestniczące w transformacji. Ruch pozostałych atomów z całą pewnością występuje, lecz nie jest kluczowy dla zajścia danej reakcji. W takim przypadku powierzchnia jest zdefiniowana w trójwymiarowym układzie kartezjańskim i jej wizualizacja nie przedstawia kłopotów.

Określenie najkorzystniejszej konfiguracji atomów w cząsteczce polega zatem na odnalezieniu minimum na powierzchni energii potencjalnej. Minima są punktami gdzie zerują się pierwsze pochodne funkcji energii, a drugie pochodne są dodatnie. Są szczególnymi punktami na powierzchni, gdyż odpowiadają im stabilne struktury cząsteczek. W zależności od układu na powierzchni może znaleźć się kilka minimów lokalnych i minimum globalne, które odpowiada najbardziej stabilnej konfiguracji atomów.

Innymi interesującymi punktami na powierzchni są punkty siodłowe, w których również zerują się pierwsze pochodne, lecz druga pochodna w jednym kierunku jest ujemna. Innymi słowy, gdy odchodzimy od punktu siodłowego w dowolną (z wyjątkiem jednej) stronę – energia rośnie. Można jednak znaleźć taki kierunek w którym energia zmaleje. Z analizy matematycznej wynika, że punkty te są najmniejszymi barierami na ścieżce łączącej dwa minima. Punktem siodłowym na powierzchni energii potencjalnej odpowiadają stany przejściowe reakcji chemicznych [68]. Stany przejściowe charakteryzują się jedną ujemną częstością drgań. Wynika to z ukształtowania powierzchni energii potencjalnej. W minimum wszystkie drugie pochodne są dodatnie, a wszystkie częstości drgań mają dodatnią częstość. W stanie przejściowym jest taki kierunek, gdzie druga pochodna jest ujemna, i odpowiadające temu kierunkowi drganie ma urojoną częstość.

Co sprawia, że powierzchnia energii potencjalnej przyjmuje taką a nie inną postać? Energię (E) każdego układu chemicznego opisuje równanie Schrödingera w postaci bezczasowej, które wiąże ją z funkcją falową (Ψ) za pomocą operatora energii, tzw. Hamiltonianu ($\hat{H}$):

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

Funkcja falowa zależna jest od położenia jąder i elektronów. Jądra są jednak znacznie cięższe niż elektrony, a w konsekwencji poruszają się znacznie wolniej, można zatem oddzielić ruch jąder od ruchu elektronów. W taki sposób otrzymuje się dwa równania Schrödingera: w jednym z nich współrzędne jąder są tylko parametrami, a funkcja falowa zależna jest tylko od położenia elektronów. Rozwiązując to równanie otrzymuje się wyrażenie na energię w zależności od położenia elektronów – czyli powierzchnię energii potencjalnej. Drugie z równań opisuje ruch jąder po tej powierzchni.

Przybliżenie to, wprowadzone w 1927 roku przez Borna i Oppenheimera [70], zwykle sprawdza się bardzo dobrze. Dla cząsteczki wodoru uzyskuje się błąd rzędu 10^{-4} , dla cięższych jąder przybliżenie jest jeszcze lepsze. Ponieważ zwykle nie udaje się rozwiązać równania Schrödingera z dokładnością większą niż 10^{-4} , jest to naprawdę dobre przybliżenie w porównaniu z innymi.

Wykorzystanie innych, bardziej radykalnych przybliżeń często jest konieczne z uwagi na dużą czasochłonność rozwiązywania równania Schrödingera dla zespołu elektronów w cząsteczce. Z problemem tego rodzaju borykano się w latach 50-tych ubiegłego wieku, kiedy to rozpoczynano pierwsze symulacje komputerowe. Konieczne było przyjęcie niekiedy drastycznych uproszczeń. Pierwszym z modeli opisu oddziaływania między cząsteczkami był model sztywnych kul [71].

W założeniu tym przyjmuje się wyidealizowany model cząsteczek w postaci kul. Potencjał opisujący oddziaływanie tych kul jest bardzo prosty, przyjmuje bowiem wartość 0 gdy kule znajdują się w odległości większej niż suma ich promieni, oraz wartość ∞ jeżeli ich odległość jest mniejsza. Innymi słowy niedozwolone jest tylko nakładanie się kul, każda inna sytuacja jest możliwa i prawdopodobna.

Kozszerzenie tego modelu na niesteryczne cząstki było oczywistym następstwem – modelowano dwuatomowe cząsteczki za pomocą dwu nakładających się kul [72], trójatomowe – za pomocą trzech kul o kącie pomiędzy wiązaniami wahającym się od 60° do 180° [73], itd.

W 1957 roku przeprowadzona została pierwsza symulacja wykorzystująca potencjał Lennarda-Jonesa [74], który z dobrym przybliżeniem opisuje właściwości jednoatomowych gazów. Pozwoliło to m.in. na porównanie po raz pierwszy w historii danych eksperymentalnych dotyczących właściwości ciekłego argonu z danymi obliczeniowymi.

4.1. Pola siłowe

Jak wspomniano wcześniej, poważnym problemem obliczania energii układu jest określenie energii elektronowej dla danej konfiguracji jąder. W metodzie pól siłowych (Forcefields) krok ten jest pomijany dzięki zastosowaniu stałych parametrów dla danych typów wiązań. Parametryzacja ta bazuje na pewnej obserwacji: cząsteczki chemiczne zbudowane są z jednostek, które posiadają podobną budowę w różnych cząsteczkach [68]. Na przykład: we wszystkich cząsteczkach długość wiązania C-H waha się w granicach 1,06 do 1,10 Å, a częstość drgań od 2 900 do 3 300 cm⁻¹, zatem stałe siłowe drgań są podobne. Jeśli dodatkowo weźmie się pod uwagę dodatkowe czynniki, takie jak rzędowość atomu węgla, atomy z jakimi tworzy on wiązania, przewidywania stają się jeszcze dokładniejsze.

Parametry pól siłowych są dopasowywane do danych eksperymentalnych bądź do wyników obliczeniowych wyższego poziomu. Cząsteczka jest zatem reprezentowana jako zespół atomów połączonych wiązaniami – często jako analog takiego modelu stosuje się model drgających kul i sprężyn [75, 76, 77]. Wiązania te mogą być bardziej lub mniej sztywne; atomy większe lub mniejsze. Stąd też pochodzi inna nazwa metody pól siłowych – mechanika molekularna – gdyż najmniejszym modelem na którym dokonuje się operacji jest molekuła zbudowana z atomów.

Założenie takie pociąga za sobą pewne konsekwencje: z powodu pominięcia rozwiązywania równania Schrödingera, zaniebawiane są wszystkie kwantowe aspekty ruchu jąder. Oznacza to, że dynamiczne zachowanie atomów opisywane jest klasycznie, czyli drugą zasadą Newtona. Nie ma możliwości uwzględnienia tworzenia i zrywania wiązań chemicznych czy oszacowania właściwości optycznych układu. Paradoksalnie, to drastyczne uproszczenie jest jednocześnie największą zaletą metody – oczywistą korzyścią jest tu znacznie krótszy czas obliczeń i zapotrzebowanie na zasoby komputera. W konsekwencji możliwym staje się modelowanie stosunkowo dużych układów, a w wielu przypadkach metoda pól siłowych jest jedyną możliwą do zastosowania.

W metodzie pól siłowych energię cząsteczki przedstawia się jako sumę energii składowych, które odpowiadają zmianom w konformacji cząsteczki w pewien określony sposób. Ogólne wyrażenie na energię można zatem zapisać następująco [68]:

$$E = E_{\text{wiązań}} + E_{\text{kątów}} + E_{\text{kątów dwuściennych}} + E_{\text{van der Waalsa}} + E_{\text{Coulomba}} + E_{\text{mieszana}}$$

gdzie poszczególne człony reprezentują odpowiednio energie rozciągania wiązań, zginania kątów płaskich i dwuściennych, oddziaływania van der Waalsa i Coulomba oraz oddziaływania mieszane (cross-terms) odpowiedzialne za wzajemny wpływ powyższych oddziaływań.

Przy tworzeniu parametrów pól siłowych stosowane są dwie metody postępowania. Jeśli dane pole siłowe ma być wykorzystywane do wykonywania obliczeń dużych układów np. DNA czy białka, wyrażenie na energię musi być możliwie proste, aby dało się je szybko policzyć. Rezygnuje się zatem z oddziaływań mieszanych, $E_{\text{wiązań}}$ i $E_{\text{kątów}}$ opisuje się wielomianem 2-go stopnia (oscylator harmoniczny), a E_{vdW} – potencjałem Lennarda-Jonesa. Pola takie często nazywa się polami klasy I. Pola klasy II przeznaczone są dla mniejszych układów, lecz większą wagę przykładają się tu zwiększonej dokładności obliczeń. Człony $E_{\text{wiązań}}$ i $E_{\text{kątów}}$ opisuje się wielomianami 3-go lub 4-go stopnia, wykorzystuje wiele członów mieszanych i potencjał eksponencjalny dla E_{vdW} . Od niedawna kładzie się także nacisk nie tylko na prawidłowe odwzorowanie geometrii i energii cząsteczek, lecz także na częstości drgań [69]. Oczywiście nic nie stoi na przeszkodzie, aby pola II klasy zastosować do modelowania bardziej złożonych układów, lecz należy brać pod uwagę wzrost czasu obliczeń.

Uniwersalne pole siłowe (Universal)

Pole Universal zostało opracowane przez A.K. Rappe i in. w 1992 roku [78, 79, 80]. Zawiera ono parametry dla wszystkich atomów układu okresowego, przez co nadaje się do symulacji dowolnych układów chemicznych. Pod względem formy funkcyjnej pole to jest polem diagonalnym – co oznacza, że nie zawiera członów wzajemnego wpływu różnego rodzaju drgań atomów (tzw. cross-terms). Rozciąganie wiązań jest w tym polu opisywane za pomocą oscylatora harmonicznego, a zginanie kątów i kątów dwuściennych między wiązaniami przez 3-członowe rozwinięcie Fouriera. Do opisanie oddziaływań van der Waalsa zastosowano potencjał Lennarda-Jonesa, a do oddziaływań elektrostatycznych ładunki atomowe i zależny od odległości człon Coulomba.

Spójne walencyjne pole siłowe (CVFF)

Pole CVFF zostało zaprojektowane przez A.T. Haglera i współpracowników [81, 82, 83, 84, 85, 86, 87, 88] w celu badania oddziaływań w układach biologicznych. Początkowo pole obejmowało oddziaływania powstałe w wyniku tworzenia się wiązań wodorowych, a także właściwości układów krystalicznych. Wkrótce potem stwierdzono że po dodaniu parametrów dla metali [89] pole może zostać zastosowane do nieorganicznych układów krystalicznych takich jak np. zeolity.

W stosunku do pola Universal, wyrażenie na energię pola CVFF zawiera ponadto człony mieszane, opisujące wpływ drgających atomów na zmiany długości sąsiednich wiązań i zginanie kątów i kątów dwuściennych między wiązaniami. Drganie pojedynczego wiązania może być opisane zarówno krzywą Morse'a, jak i funkcją oscylatora harmonicznego [90].

Oddziaływania typu van der Waalsa opisane są podobnie jak w polu Universal potencjałem Lennarda-Jonesa, a oddziaływania elektrostatyczne – człon Coulomba niezależny od odległości dzięki zastosowaniu stałej dielektrycznej. Wiązania wodorowe są w tym polu naturalną konsekwencją oddziaływań van der Waalsa, zatem nie ma potrzeby dopisywania oddzielnego członu do wyrażenia na energię.

Pole to nie zawiera jednak parametrów dla wszystkich pierwiastków układu okresowego, a jedynie do najczęściej używanych w biochemii i chemii organicznej, a także niektórych metali.

4.2. Teoria funkcjonału gęstości (DFT)

Z uwagi na niedostatki metody pól siłowych w zakresie opisu tworzenia i zrywania wiązań chemicznych oraz nie zawsze wystarczającą dokładność obliczeń, często konieczne jest stosowanie bardziej złożonych metod obliczeniowych uwzględniających efekty kwantowe.

Podstawą metody DFT jest dowód P. Hohenberga i W. Kohna [91] z roku 1936, że energia elektronowa w stanie podstawowym zależy wyłącznie od gęstości elektronowej – innymi słowy istnieje korelacja pomiędzy gęstością elektronową układu i jego energią. Gęstość elektronowa zależy tylko od współrzędnych elektronów i nie zależy od ilości elektronów w układzie, a tymczasem złożoność funkcji falowej rośnie wraz ze wzrostem rozmiarów układu. Jedynym problemem metody DFT jest nieznan funkcjonal, wiążący ze sobą te dwie wartości [92], który – aby móc wykorzystać metodę – musi być odnaleziony.

Funkcjonał energii jest sumą trzech składników: energii kinetycznej elektronów, przyciągania jądra i elektronów oraz wzajemnego odpychania elektronów, jako że odpychanie jąder jest stałe w myśl założenia Borna-Oppenheimera. Energia odpychania elektronów jest z kolei sumą oddziaływań elektrostatycznych i energii wymiany. Przyciąganie elektronów przez jądro i odpychanie elektrostatyczne są opisane klasycznym wyrażeniem Coulomba, problem stanowią tylko funkcjonały energii kinetycznej i wymiany.

Stosowane początkowo funkcjonały Thomasa-Fermiego i Thomasa-Fermiego-Diraca nie sprawdziły się, gdyż dotyczyły one modelu jednolitego gazu elektronowego. Krokiem naprzód była teoria orbitali Kohna-Shama [93], która dokładniej opisywała energię kinetyczną elektronów. Klucz do tej teorii stanowiło założenie braku wzajem-

nego wpływu elektronów na obliczoną energię kinetyczną. Jednakże wyniki otrzymane tą metodą ciągle były niezadowalające. W rzeczywistości wpływ ten istnieje, a w wyrażeniu na energię odpowiada mu człon wymiennie-korelacyjny, który jest największym problemem z jakim musi poradzić sobie metoda DFT.

Potencjał wymiennie-korelacyjny jest potencjałem wyjątkowym, obowiązującym we wszystkich układach, jednakże forma funkcjonału nie jest jednoznaczna. W praktyce różnice pomiędzy odmianami obliczeń DFT polegają na stosowaniu różnych potencjałów wymiennie-korelacyjnych.

Najogólniej odmiany metody DFT można podzielić na lokalne i zawierające poprawkę na gradient. W metodach lokalnych (LDA – Local Density Approximation) przyjmuje się założenie, że gęstość elektronowa może w pewnym punkcie w przestrzeni być traktowana jako jednorodny gaz elektronowy, innymi słowy gęstość elektronowa w całym układzie zmienia się bardzo powoli. Potencjał wymiennie-korelacyjny rozdziela się w tych metodach na dwa odrębne człony korelacyjny i wymienny. Energia odpowiadająca członowi wymiennemu jest taka sama dla wszystkich odmian metody lokalnej, różnią się one członem korelacyjnym.

Metody uwzględniające gradient (GGA – Generalized Gradient Approximation) stosują bardziej złożone funkcjonały opisujące zarówno człon korelacyjny jak i wymienny. Uwzględnia się tutaj zmiany w całkowitej gęstości elektronowej układu, a czasami także pochodne poszczególnych orbitali. Funkcjonały stosowane w tym przybliżeniu pod względem matematycznym mogą stanowić poprawki do metod LDA uwzględniające gradient, lecz częściej korzysta się z funkcjonałów zaprojektowanych całkiem od nowa [68, 69].

MODELOWANIE MOLEKULARNE – WŁAŚCIWOŚCI

Properites are knowing how the energy changes upon adding a perturbation –

– F. Jensen

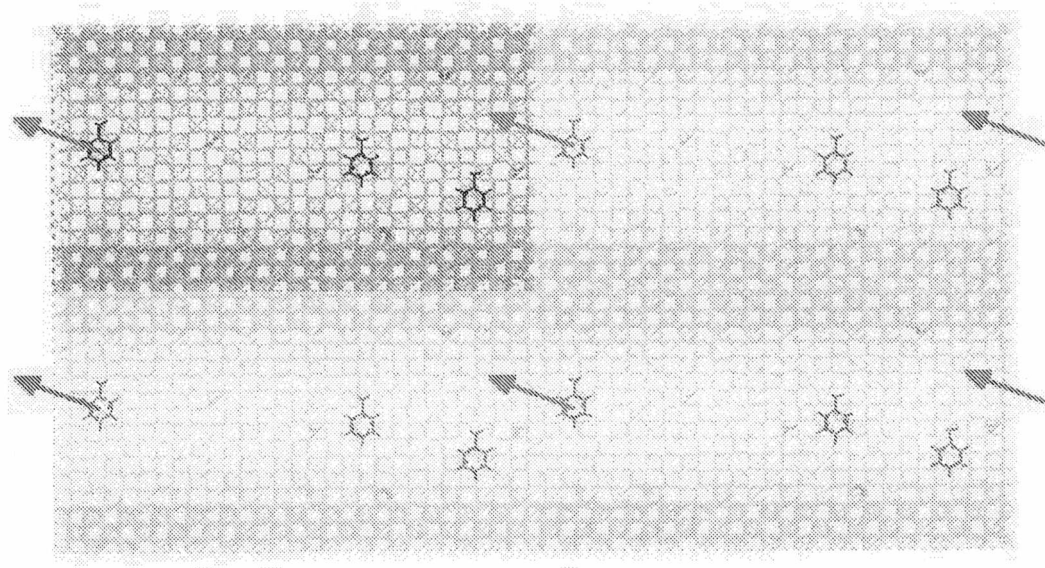
Na co jednak przydaje się samo określenie energii potencjalnej? Chemików zazwyczaj znacznie bardziej interesują zmiany w układach cząsteczek prowadzące do zajścia reakcji chemicznej. W odniesieniu do katalizy heterogenicznej szczególnie interesujące jest badanie zjawisk zachodzących na granicy faz katalizator-reagent.

W latach 50-tych ubiegłego wieku powstały pierwsze algorytmy [94] umożliwiające stworzenie pomostu pomiędzy fundamentalnymi równaniami mechaniki statystycznej a makroskopowym zachowaniem rzeczywistych układów [95]. Modelowanie zarówno właściwości termodynamicznych jak i dynamicznych płynów i ciał stałych stało się tematem wielu prac. Początkowe studia wykorzystywały zgodność wyników obliczeniowych i eksperymentalnych jako test dokładności modelu i przyjętych oddziaływań atomowych. Z upływem czasu coraz więcej prac w tej dziedzinie poświęcano układom zbyt złożonym do badania bez pomocy metod obliczeniowych.

4.3. Periodyczne warunki brzegowe

Symulacje komputerowe bazują na wirtualnym – zazwyczaj uproszczonym – modelu rzeczywistego układu. Model taki musi spełniać kilka warunków. Przede

wszystkim należy zredukować jego rozmiar do tego stopnia, aby możliwe było opisanie go w postaci matematycznej w pamięci komputera. Z drugiej strony model taki powinien posiadać właściwości jak najbliższe rzeczywistym układom, aby symulacja w ogóle miała sens. Bardzo eleganckie rozwiązanie w postaci periodycznych warunków brzegowych znane było od 1912 roku [96], wystarczyło je zaadaptować do potrzeb symulacji. W skrócie można to ująć następująco: układ o periodycznych warunkach brzegowych konstruuje się poprzez otoczenie centralnej części układu (pudełka) kopiami jego samego. Przyjmuje się ponadto, że jeżeli w centralnym pudełku cząsteczki poruszają się, to we wszystkich sąsiadujących obrazy tych cząsteczek poruszają się dokładnie w taki sam sposób. Jeśli zatem jakaś cząsteczka opuszcza granice pudełka przez którąś ze ścian, jej obraz z przeciwległego pudełka wchodzi do pudełka centralnego. Rysunek 3 przedstawia to przybliżenie na przykładzie toluenu dyfundującego w strukturze porów tlenku glinu.



Rys. 3. Model Al_2O_3 z periodycznymi warunkami brzegowymi. Cząsteczka toluenu wydostaje się z centralnego pudełka oznaczonego ciemniejszym kolorem w kierunku wskazywanym przez zieloną strzałkę. Jednocześnie kopia cząsteczki przedostaje się z sąsiedniego do centralnego pudełka.

Uzyskuje się w ten sposób układ nieskończony, o budowie zbliżonej do kryształu, w którym komórce elementarnej odpowiada pudełko symulacji [6]. Gęstość w centralnym pudełku – a zatem i w całym układzie – zostaje zachowana, nie ma potrzeby (ani możliwości!) przechowywać w pamięci współrzędnych atomów we wszystkich sąsiadujących pudełkach.

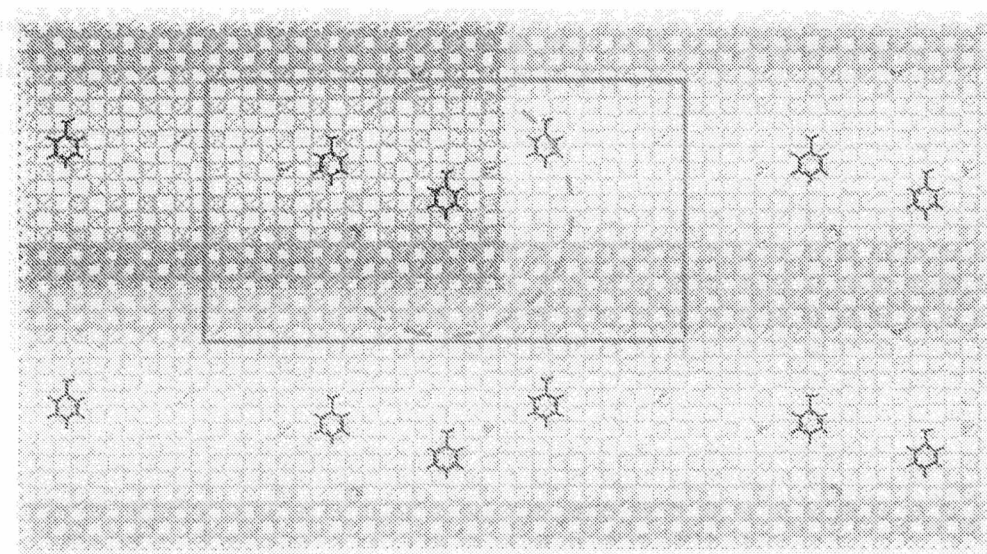
Czy jednak właściwości nieskończonego systemu identycznych pudełek i właściwości rzeczywistego układu przezeń reprezentowanego są takie same? W głównej mierze zależy to od zasięgu oddziaływań międzycząsteczkowych. Jeśli zasięg oddziaływań np. w prostym potencjale Lennarda-Jonesa jest mniejszy od połowy rozmiaru pudełka, nie ma możliwości, aby oddziałujące cząsteczki zdawały sobie sprawę z istnienia uporządkowanego zestawu pudełek.

Przy istnieniu oddziaływań długozasięgowych typu oddziaływań Coulomba i małych rozmiarach pudełka, może wystąpić wspomniany powyżej problem, gdzie cząsteczka „widzi” obrazy samej siebie. Najprostszym rozwiązaniem jest wtedy zwiększenie rozmiaru pudełka do wartości dwukrotnie większej niż zasięg oddziaływań. Nie jest to niestety najlepsze rozwiązanie z uwagi na znaczny wzrost ilości cząstek w układzie – przy dwukrotnym zwiększeniu rozmiaru komórki ilość atomów rośnie ośmiokrotnie (2^3). Pociąga to za sobą oczywiście znaczne zwiększenie czasu symulacji [6].

4.4. Konwencja najbliższego obrazu

Często stosowanym – z uwagi na niewielki koszt obliczeniowy – rozwiązaniem powyższego problemu jest obliczanie tylko oddziaływań cząstek z najbliższymi sąsiadami. Metoda ta znana jest pod nazwą konwencji najbliższego obrazu. Można ją wyjaśnić na przykładzie, gdy w sąsiadującym pudełku obraz cząstki z którą obliczane jest oddziaływanie znajduje się bliżej niż „oryginalna” cząstka z tego samego pudełka. Wygodnie jest w takim wypadku skonstruować „pudełko” o takim samym kształcie i rozmiarze co centralne pudełko, lecz ze środkiem umieszczonym tam, gdzie badana cząsteczka. Zapewnia się wówczas brak oddziaływań podwójnych czyli liczonych

jednocześnie i z cząsteczką i z jej obrazem. Cząsteczka oddziałuje zatem z najbliższymi obrazami cząsteczek głównego pudełka. Zostało to zilustrowane na Rysunku4.



Rys. 4. Zasięg oddziaływań w modelu Al_2O_3 z periodycznymi warunkami brzegowymi. Pudełko z oddziałującą cząsteczką w środku oznaczono kolorem zielonym, dodatkowo maksymalny dozwolony zasięg oddziaływań oznaczono przerywaną linią.

Aby uniknąć obliczania energii z kilkoma obrazami tej samej cząsteczki przyjmuje się kolejne przybliżenie w postaci obcięcia lub stopniowego wygaszenia potencjału w pewnej odległości od cząsteczki. Podstawą jest założenie, że największy wpływ na potencjał ma oddziaływanie z najbliższymi leżącymi cząstkami.

Innym z rozwiązań omawianego problemu jest tzw. suma Ewalda [9/, 98]. Metoda ta zakłada sumowanie oddziaływań cząsteczki z obrazami z sąsiednich pudełek. Twórcy metody zaobserwowali, że wyrażenie takie jest warunkowo zbieżne w zależności od przyjętej kolejności sumowania. Zazwyczaj wybiera się naturalną kolejność – najpierw sumuje się oddziaływania pochodzące z najbliższych położonych pudełek, potem z coraz dalszych. Po osiągnięciu odpowiedniego kryterium zbieżności suma obrazuje całkowity potencjał oddziaływania.

W początkowych symulacjach w celu skrócenia czasu obliczeń przeprowadzano tylko obliczenia w układach dwuwymiarowych, gdyż można było ograniczyć złożoność obliczeń w zasadzie bez straty jakości przedstawienia układu. Pudełko miało kształt kwadratu lub prostokąta. W obecnie prowadzonych obliczeniach stosuje się modele trójwymiarowe, które np. w przypadku zeolitów dokładnie odzwierciedlają położenie atomów w rzeczywistym układzie.

5. OPTYMALIZACJA GEOMETRII

Wiele problemów chemii obliczeniowej sprowadza się do optymalizacji funkcji wielowymiarowej, opracowano wiele metod służących do tego celu [99, 100, 101, 102, 103]. Celem może być nie tylko odnalezienie minimum na powierzchni energii potencjalnej, lecz np. minimalizacja funkcji błędu zależnej od różnych parametrów, wykorzystywana w m.in. w doborze parametrów pól siłowych i wiele innych.

Optymalizacja zachodzi aż do osiągnięcia punktu stacjonarnego czyli minimum lokalnego, globalnego lub punktu siodłowego. W zależności jednak od pożądanego wyniku stosuje się różne metody optymalizacji.

5.1. Metoda największego spadku

W metodzie tej powtarzana jest wielokrotnie operacja poszukiwania kierunku i odnajdywania minimum funkcji w danym kierunku. Wektor gradientu w punkcie początkowym wskazuje kierunek w którym funkcja rośnie najszybciej. Do minimalizacji wybierany jest zatem kierunek przeciwny, czyli ten, w którym osiągnie się największy spadek. Poprzez przesuwanie się w tym kierunku aż do momentu, gdy funkcja zaczyna rosnać, określa się minimum w danym kierunku. Następnym etapem jest obliczenie gradientu w odnalezionym punkcie a zarazem określenie nowego kierunku minimalizacji. W tym tkwi jedna z niedoskonałości algorytmu, gdyż aby określić nowy kierunek trzeba znaleźć kilka innych punktów o różnej energii, często o wyższej niż w punkcie początkowym. Algorytm zatem częściowo „cofa się” w każdej iteracji.

W algorytmie tym istnieje 100% pewność, że najbliższe minimum zostanie odnalezione. Mimo, że ścieżka nie jest najkrótsza i nie prowadzi bezpośrednio do minimum to oscyluje wokół optymalnego kierunku i konsekwentnie dąży w stronę punktu o najniższej energii.

Stosunkowa prostota algorytmu decyduje, że z jego pomocą można znaleźć jedynie najbliższe minimum lokalne lub globalne, a nie punkt siodłowy. Z drugiej strony wspomniana prostota jest także zaletą algorytmu, gdyż nie jest trudny do implementacji i wymaga stosunkowo mało zasobów systemowych.

W praktyce algorytm największego spadku stosuje się głównie w celu częściowej optymalizacji z punktu początkowego, który często bywa daleki od optymalnej energii, zanim zostanie użyty któryś z bardziej zaawansowanych algorytmów [90].

5.2. Metoda sprzężonych gradientów

Algorytm tej metody stara się wyeliminować niedoskonałość „cofania się” występującą w algorytmie największego spadku. Kierunek poszukiwania minimum w każdej iteracji (z wyjątkiem pierwszej, gdzie odszukuje się kierunek największego spadku) określa się za pomocą nie tylko bieżącego gradientu, lecz na podstawie kierunku sprzężonego z poprzednim.

Istnieje kilka metod określania nowego kierunku na podstawie poprzedniego, w praktyce najczęściej stosowana jest odmiana Polaka-Ribiere'a [68].

Algorytm ten pozwala na osiągnięcie minimum lokalnego w mniejszej ilości iteracji niż pozwala na to algorytm najmniejszego spadku, jednakże wymaga nieco więcej zasobów na przechowywanie poprzednich kierunków poszukiwania minimum.

Metodą tą, podobnie jak w wypadku metody sprzężonych gradientów można odszukać tylko najbliższe minimum.

5.3. Metoda Newtona-Raphsona

Algorytm tej metody jest zdecydowanie najbardziej złożony obliczeniowo i wymaga najwięcej zasobów systemowych. Opiera się on na rozwinięciu badanej funkcji w szereg 2-go stopnia w okolicach punktu początkowego [68]. Dzięki temu możliwe jest obliczenie Hessianu czyli macierzy drugich pochodnych energii, przez co zyskuje się korzyść w postaci najdokładniejszego odszukania kierunku poszukiwania punktu końcowego optymalizacji. Jeśli funkcję, którą poddaje się minimalizacji można dokładnie opisać szeregiem 2-go stopnia, algorytm odszuka minimum już po jednej iteracji.

Również w przypadku gdy funkcja jest bardziej złożona, metoda ta jest bardzo wydajna, ponieważ z każdą iteracją rośnie dokładność odszukania właściwego kierunku w stopniu N^2 . Znaczy to, że jeżeli gradient określony jest 10-krotnie lepiej w drugiej iteracji w stosunku do pierwszej, to w trzeciej będzie 100 razy a w czwartej 10 000 razy dokładniejszy.

Największą niedogodnością metody jest wspomniana złożoność obliczeniowa, która rośnie z kwadratem ilości atomów w układzie. Dla bardziej złożonych układów praktycznie niemożliwe stają się operacje na tak dużych macierzach, a programy wykorzystujące ten algorytm zazwyczaj wprowadzają ograniczenie liczby atomów.

Interesujące jest ponadto, że algorytm „zbiega się” nie koniecznie do minimum, lecz do najbliższego punktu stacjonarnego – może być to minimum lecz także może być to punkt siodłowy. W praktyce nie ma możliwości skierowania algorytmu np. w stronę minimum, co staje się niedogodnością metody.

5.4. Linear/Quadratic Synchronous Transit (LST/QST)

Odszukiwanie minimów jest stosunkowo proste. W przypadku, gdy zawiodą wszystkie metody, zawsze pozostaje algorytm największego spadku. Niestety nie ma tak pewnej metody w poszukiwaniu punktów siodłowych. Zaproponowanych zostało wiele metod, lecz najpowszechniej znaną jest metoda LST/QST [104].

W metodzie LST oznaczany jest kierunek ruchu atomów w miarę postępu reakcji, a następnie lokalizowany jest punkt o najwyższej energii pomiędzy reagentami. Zakłada się w ten sposób, że wszystkie atomy poruszają się jednostajnie w miarę postępu reakcji. Nie jest to zazwyczaj dokładne przybliżenie i tylko w prostych układach można w ten sposób odnaleźć stan przejściowy.

Rozwinięciem tej metody jest algorytm QST, który przybliża ścieżkę reakcji parabolą a nie prostą. Początkowo stosuje się metodę LST, a po odnalezieniu maksimum dokonuje się minimalizacji w kierunku prostopadłym do ścieżki LST. Parabolę określa się zatem mając dane 3 minima: substrat, produkt i wynik minimalizacji prostopadłej do LST. Na tej paraboli odszukuje się punkt o najwyższej energii odpowiadający stanowi przejściowemu.

Jak wspomniano jednak metoda LST/QST nie daje 100% gwarancji odnalezienia stanu przejściowego, w szczególności zależy to od przyjętego układu współrzędnych.

6. METODY DYNAMIKI MOLEKULARNEJ

Należy pamiętać, że w rzeczywistości nie mamy do czynienia ze statycznymi, izolowanymi cząsteczkami w temperaturze 0 K, lecz z dynamicznymi układami oscylującymi blisko położenia równowagowego. Znacznie bardziej interesujący jest zatem ruch atomów po powierzchni energii potencjalnej.

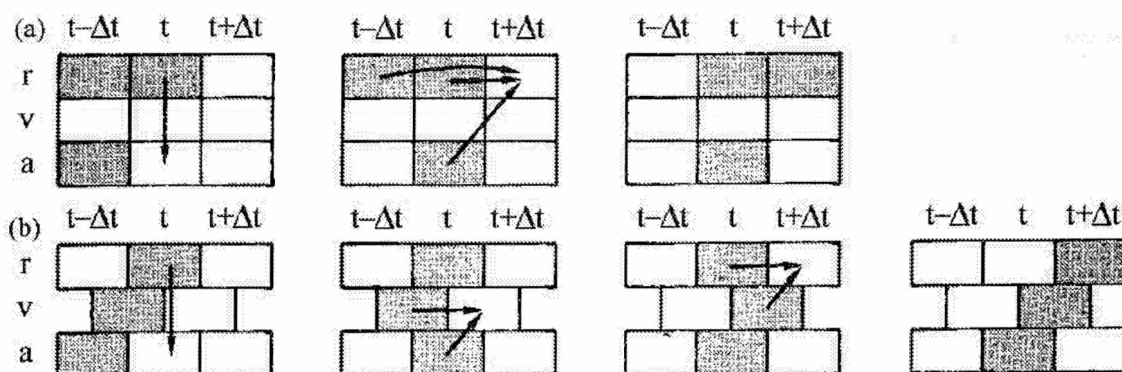
W pierwszych pracach dotyczących dynamicznego zachowania się układów [71, 105] stosowano model sztywnych kul poruszających się ruchem jednostajnym, a zderzenia między kulami uważano za doskonale sprężyste. Rozwiązanie równań ruchu w takim układzie było bardzo proste, a dokładność obliczeń ograniczona tylko dokładnością reprezentacji liczb w pamięci komputera.

Pierwsza symulacja wykorzystująca potencjał Lennarda-Jonesa została przeprowadzona dopiero w roku 1964 [106]. W tym wypadku konieczna jest szczegółowa procedura rozwiązywania równań ruchu krok po kroku, z uwagi na fakt, że w czasie ruchu zmieniają się siły działające na cząstki.

Zastosowano zatem specyficzne algorytmy, które noszą nazwę algorytmów skończonych różnic. Najczęściej używaną obecnie odmianą jest metoda Verleta [107, 108]. W ogólności polega ona na obliczaniu położenia i prędkości cząsteczek w czasie $t+\Delta t$, mając znane położenia i prędkości w czasie t . W oryginalnej formie Verleta algorytm w ogóle nie liczył prędkości, a przyspieszenia; i tak: znając $r(t-\Delta t)$, $r(t)$ i $a(t)$ obliczane było $r(t+\Delta t)$, a w następnym kroku na podstawie $r(t+\Delta t)$ obliczane było $a(t+\Delta t)$.

Metoda, która liczy także prędkości, wprowadzona została przez R. Hockney'a i D. Pottera [109, 110], i znana jest pod nazwą „leap-frog”. W metodzie tej na podstawie $r(t)$ obliczane jest $a(t)$, w drugim etapie mając dane $v(t-\frac{1}{2}\Delta t)$ oraz $a(t)$ obliczane jest $v(t+\frac{1}{2}\Delta t)$, i wreszcie na podstawie $v(t+\frac{1}{2}\Delta t)$ i $r(t)$ obliczane jest $r(t+\Delta t)$.

Działanie tych algorytmów zostało zobrazowane na Rys. 5.



Rys. 5. Schemat działania algorytmów skończonych różnic wykorzystywanych w dynamice molekularnej (a) oryginalny algorytm Verleta (b) algorytm „leap-frog” [6].

6.1. Zastosowanie metody dynamiki molekularnej

Metoda dynamiki molekularnej posiada wiele zastosowań. Jednym z nich jest generowanie zestawu konformerów danej cząsteczki do wykorzystania w innych symulacjach. Dokonuje się tego poprzez obserwację dynamiki izolowanej cząsteczki w podwyższonej temperaturze, gdyż w takich warunkach drgania atomów w cząsteczce są wyraźniej obserwowalne. Przyjmuje się, że temperatura próbkowania konformacji powinna przekraczać temperaturę docelową symulacji, ponieważ istnieją inne czynniki wpływające na kształt cząsteczek poza drganiami termicznymi – np. oddziaływania z innymi cząsteczkami w układzie. Taka „niefizyczna” temperatura pozwala na osiągnięcie szerszego zakresu konformerów.

Co pewien okres czasu dynamiki molekularnej, chwilowe położenia atomów zapisuje się do pliku, i w ten sposób tworzona jest pożądana biblioteka konformerów. Można ją następnie wykorzystać w symulacjach adsorpcji lub dokowania, co jest bardzo korzystne zwłaszcza w przypadku długocząsteczkowych węglowodorów. Bardzo mało

prawdopodobne jest występowanie takich węglowodorów w konformacji wyprostowanej o najniższej energii, a raczej w postaci wygiętych cząsteczek. Uwzględnienie takich efektów może znacząco poprawić dokładność obliczeń, zwłaszcza w przypadku materiałów mikroporowatych, gdzie wolna przestrzeń mikroporów i rozmiary cząsteczek sorbentów są zbliżonej wielkości [6].

Symulacje dynamiki molekularnej wykorzystuje się także w czasie optymalizacji geometrii bardzo złożonych cząsteczek, np. białek. W przypadku takich struktur powierzchnia energii potencjalnej jest bardzo złożona i trudno jest zwykłą metodą optymalizacji doprowadzić układ bezpośrednio do minimum globalnego. Najczęściej optymalizacja zbiega się do któregoś z wielu minimów lokalnych. Drgania atomów takiej cząsteczki mogą wyprowadzić układ poza barierę oddzielającą minimum lokalne, dzięki czemu w wyniku kolejnej optymalizacji osiągane jest inne minimum. Oczywiście nie ma gwarancji na odnalezienie minimum globalnego, lecz w wyniku wielokrotnego powtarzania etapów optymalizacji i dynamiki molekularnej, prawdopodobieństwo takie znacznie wzrasta.

Samodzielne symulacje dynamiki molekularnej wykorzystuje się do badania zjawiska dyfuzji. Aby uzyskać informacje o współczynnikach dyfuzji w układzie wykorzystać można funkcję średniego wychylenia kwadratowego (Mean Squared Displacement – MSD), która opisuje ruch cząsteczek w czasie trwania symulacji. Jeśli układ stanowi fazę stałą, MSD stabilizuje się na pewnej skończonej wartości. Dla układów w fazie ciekłej lub gazowej, których atomy swobodnie poruszają się, funkcja MSD rośnie liniowo z czasem. Przy założeniu, że symulacja trwa wystarczająco długo i obserwowany ruch cząsteczek jest w rzeczywistości ruchem dyfuzyjnym, współczynnik dyfuzji D można zdefiniować jako [6]:

$$D = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{6t} \langle |r(t) - r(0)|^2 \rangle \quad \text{gdzie: } r(t) - \text{położenie cząsteczki w czasie } t$$

$r(0)$ – położenie początkowe cząsteczki

7. METODA MONTE CARLO

W przeciwieństwie do deterministycznych metod dynamiki molekularnej, metoda Monte Carlo jest metodą probabilistyczną. Została ona po raz pierwszy użyta przez J. von Neumana, S. Ulama i N. Metropolis'a pod koniec II Wojny Światowej do opisu transportu neutronów w materiale rozszczepialnym. Nazwy „Monte Carlo” użył sam Metropolis w tytule artykułu opisującego prace w Los Alamos [111] – nawiązuje ona do częstego wykorzystywania w algorytmach liczb losowych.

Jednakże próbkowanie statystyczne było wykorzystywane już znacznie wcześniej. Początki metody można datować na XVIII wiek, gdy francuski filozof Buffon odkrył pewną ciekawą zależność geometryczną. Jeśli igłę o długości l rzuca się na kartkę z równoległymi liniami narysowanymi w równomiernych odstępach d , wówczas prawdopodobieństwo że upadająca igła przetnie linię wynosi $2l/\pi d$. Włoski matematyk Lazzerini przeprowadził pierwszą symulację i rzucając igłę 3407 razy określił wartość π na 3,1415929 [112]. W 1908 roku W.S. Gosset „Student” oszacował współczynniki korelacji rozkładu t z pomocą próbkowania [113].

Pierwsze zastosowanie metod stochastycznych w chemii nastąpiło w 1901 roku, gdy asystent Lorda Kelvina wygenerował 5000 losowych trajektorii do zbadania sprężystych zderzeń cząstek [114].

Problemem, który zniechęcał do podjęcia bardziej zaawansowanych eksperymentów było generowanie liczb losowych oraz pewnie niezbyt skomplikowane lecz żmudne obliczenia arytmetyczne i logiczne, które należało powtórzyć „znaczącą statystycznie liczbę razy”. Zainstalowany w 1952 roku komputer MANIAC w ośrodku

w Los Alamos był więc radośnie przyjęty przez Metropolisa i jego współpracowników i przyczynił się do szybkiego rozwoju prac [94].

7.1. Metoda Metropolisa

Algorytm zastosowany przez Metropolisa w badaniach służył do symulacji ruchu cząsteczek w układzie, czyli wygenerowanie trajektorii cząstek w przestrzeni fazowej dla wybranego zespołu statystycznego [94]. Wyjściowy model stanowił stabilny układ cząstek. Pierwszą operacją było losowe wybranie cząsteczki i przesunięcie jej o losowo wybraną odległość w losowo wybranym kierunku. Sensowność takiego ruchu należało oczywiście w jakiś sposób ocenić – Metropolis jako kryterium przyjął zmianę energii układu. Ruch był akceptowalny jeśli energia układu w wyniku przesunięcia cząstki malała. Z drugiej strony, jeśli energia rośnie, to nie znaczy to wcale, że cząstka takiego ruchu nie może wykonać, lecz taki stan jest po prostu mniej prawdopodobny. Metropolis uznał, że stan taki należy zaakceptować z pewnym określonym prawdopodobieństwem, zależnym od zmiany energii układu. Do procedury takiej dobrze nadaje się funkcja wykładnicza $\exp(\Delta E/k_B T)$, gdzie ΔE oznacza różnicę energii w kolejnych iteracjach, k_B – stałą Boltzmann, a T – temperaturę. Dla energii rosnącej w wyniku przesunięcia cząstki ($\Delta E > 0$) funkcja przyjmuje wartość mniejszą od jedności, i tym bardziej dąży do 0 im bardziej rośnie energia układu – można zatem jej wartość uznać za prawdopodobieństwo zaistnienia układu cząstek w takim stanie. Zaakceptowanie takiego układu odbywa się po wylosowaniu liczby z przedziału (0,1) – jeśli wylosowano liczbę mniejszą od $\exp(\Delta E/k_B T)$, stan jest akceptowany, w przeciwnym wypadku stan jest odrzucany i przesunięta cząstka wraca do położenia wyjściowego.

Pewien problem stanowiło tu dobranie kroku, o jaki może przesuwać się cząstka. Aby algorytm był efektywny cząsteczka powinna poruszać się w jak największej części przestrzeni fazowej, więc wydawać by się mogło, że krok powinien być jak najdłuższy. Jednakże przy takim podejściu stosunkowo niewielka ilość kroków była akceptowana – istnieje duże ryzyko, że cząstki „powpadają na siebie”. Z drugiej strony zbyt mały krok stanowi w pewnym sensie marnowanie czasu procesora – cząsteczka porusza się

bardzo powoli i potrzebna jest większa ilość iteracji, aby cząstka „zwiedziła” jak największą część przestrzeni fazowej. Metropolis uznał, że najlepiej przyjąć taki krok, by połowa wygenerowanych stanów była przyjęta i połowa odrzucona.

Krok taki można dobrać poprzez przeprowadzenie kilku symulacji próbnych i obliczenie stosunku ilości zaakceptowanych kroków do całkowitej ilości iteracji, jednak obecnie bardzo często wykorzystuje się dopasowywanie maksymalnej długości kroku dynamicznie w czasie symulacji. Algorytm po oszacowaniu stosunku iteracji zakończonych sukcesem, zwiększa bądź zmniejsza maksymalną długość kroku o pewną wartość – zazwyczaj o 5% wartości.

Od tamtej pory wprowadzono wiele zmian do algorytmu Metropolisa. W. Wood i J. Jacobson stwierdzili, że ruch cząsteczek jest największy gdy tylko 10% wygenerowanych stanów jest akceptowanych [115]. W. Chapman i N. Quirke wykorzystywali w symulacjach akceptowalność 30% [116]. Nie ma jednak powodu by przypuszczać, że liczby te będą takie same dla innej metody opisu energii układu czy innego modelu, a ponieważ wydaje się stratą czasu odrzucanie 9 na 10 prób przesunięcia cząsteczek – wciąż najczęściej używa się wartości granicznej Metropolisa.

W kilku innych pracach [116, 117, 118] proponowano podejście, by nie jedna lecz kilka lub wszystkie cząstki poruszały się przy generowaniu nowego stanu. Stwierdzono nawet, że równowaga w układzie jest osiągnięta w tym wypadku szybciej niż gdy porusza się jedna cząstka na raz. Proponowano także podejście, by cząsteczkę poruszającą się wybierać nie losowo, a kolejno jedną po drugiej [119]. Pozwala to na zaoszczędzenie czasu na generowaniu liczb losowych, ale nie wpływa na jakość obliczeń – cząsteczki w tradycyjnym podejściu Metropolisa wybierane są z jednakowym prawdopodobieństwem, więc ich ruch jest tak samo prawdopodobny jak przy podejściu sekwencyjnym.

7.2. GCMC – Monte Carlo w wielkim kanonicznym zespole statystycznym

Metoda GCMC jest naturalnym rozwinięciem metody Metropolisa na zmianę nie tylko położeń cząstek, lecz ich ilości. Metodę zastosowano po raz pierwszy w 1959 roku

do badania gazu sieciowego [120], lecz większość współczesnych prac opiera się na zmodyfikowanej metodzie G. Normana i V. Filinova z 1969 roku [121].

W metodzie tej dozwolone są 3 rodzaje ruchów: (a) cząsteczka jest przesunięta do nowej pozycji, (b) cząsteczka zostaje usunięta z układu i (c) cząsteczka zostaje utworzona w losowym miejscu w układzie. W każdej z tych możliwości prawdopodobieństwo zaakceptowania bądź odrzucenia nowopowstałego stanu, analogicznie jak w metodzie Metropolis, jest proporcjonalne do różnicy energii układu w stosunku do stanu bezpośrednio go poprzedzającego. Według Normana i Filinova [121] największą efektywność algorytmu uzyskuje się wówczas, gdy jednakowo prawdopodobne jest przemieszczenie, usunięcie i utworzenie cząsteczki.

Obecnie stosowana często odmiana tej metody przewiduje ponadto rotację cząsteczki, a nie tylko jej przesunięcie. Nie jest to jednak traktowane jako oddzielna możliwość ruchu, a sposób przemieszczenia cząsteczki – jeśli w danym kroku ma być wykonane przemieszczenie, to może to być translacja lub rotacja.

Symulacja GCMC świetnie sprawdza się w modelowaniu sorpcji. Wykorzystuje się tu fakt osiągnięcia przez układ stanu równowagi – po wykonaniu określonej liczby powtórzeń można zaobserwować, że liczba dodanych do układu cząsteczek jest w przybliżeniu równa liczbie cząsteczek usuniętych. Stan taki odpowiada dynamicznej równowadze adsorpcji, gdzie na powierzchni adsorbentu osadza się pewna ilość cząsteczek sorbatu i taka sama ilość desorbuje się w jednostce czasu.

Określenie równowagowej liczby cząsteczek w układzie w różnych warunkach pozwala na otrzymanie w wyniku np. izoterm adsorpcji, stałych Henry'ego czy izosterycznego ciepła adsorpcji [122, 123, 124].

7.3. Dokowanie

Kolejnym, eleganckim przykładem zastosowania metody Monte Carlo w adsorpcji jest metoda dokowania, opracowana przez C. Freemana i in. [125]. Metoda ta łączy w sobie nie tylko algorytm bazujący na generowaniu losowych położeń cząste-

czek, lecz także deterministyczną metodę dynamiki molekularnej i optymalizację geometrii układu.

Celem symulacji dokowania jest jak najkorzystniejsze energetycznie ułożenie względem siebie dwóch cząsteczek – np. białka i receptora, czy w wypadku katalizy – reagenta i katalizatora. Można dzięki temu odszukać potencjalne miejsca adsorpcji, w których energia oddziaływania cząsteczek układu jest najniższa. Podobnie jak w oryginalnej metodzie Metropolis, położenie cząsteczki jest określane losowo. Algorytm nie przewiduje jednak jakiegokolwiek ruchu cząsteczek analogicznego do fizycznego poruszania się cząsteczek reagentów w porach katalizatora. W konsekwencji nie jest możliwe zaakceptowanie czy odrzucenie położenia bazując na energetyce układu w poprzednim kroku.

Twórcy metody zaproponowali zatem oznaczenie pewnej wartości progowej energii, która służy jako kryterium akceptacji danego położenia. Jeśli po wylosowaniu danego położenia, obliczona energia układu jest niższa od przyjętej wartości – dany stan jest akceptowany, w przeciwnym razie – odrzucany. Wartość tę najlepiej jest określić w symulacji wstępnej, gdyż jest ona oczywiście inna dla każdego układu. Etap ten powtarza się aż do uzyskania żądanej ilości korzystnych położeń.

Istnieje jednak pewna niedogodność: adsorbująca się cząsteczka zazwyczaj ulega pewnym zmianom geometrycznym aby dopasować się do układu. Konieczne jest w takim wypadku podjęcie dodatkowych kroków w postaci optymalizacji geometrii układu złożonego już z obu cząsteczek. Struktura uzyskana bezpośrednio po etapie Monte Carlo charakteryzuje się istnieniem naprężeń, które zostają zniwelowane właśnie w czasie optymalizacji.

Pozostaje jeszcze pewien problem występujący zwłaszcza w przypadku długich węglowodorów łańcuchowych. Może mianowicie zaistnieć taki przypadek, gdy w okolicach centrum adsorpcji nie mieści się długa cząsteczka w konformacji „wyprostowanej”, a bardzo korzystne jest jej ułożenie w tym miejscu w konformacji „zagiętej”. Jest wysoce prawdopodobne, że na etapie losowania ułożeń cząsteczek miejsce to zostanie pominięte z uwagi na zbyt wysoką energię oddziaływania. Podniesienie poprzeczki wartości progowej energii nie rozwiązuje tego problemu, ponieważ symulacja taka

wygeneruje poza tymi specyficznymi centrami adsorpcji znaczną ilość innych niekorzystnych położeń. Twórcy metody zaproponowali inne rozwiązanie: przed etapem Monte Carlo można dokonać symulacji dynamiki molekularnej izolowanej cząsteczki sorbatu. Atomy należące do cząsteczki w podniesionej temperaturze poruszają się w dość dużym zakresie, jednakże cały czas dając realny układ. Obserwując taki układ można wygenerować szereg konformacji danej cząsteczki węglowodoru, które można potraktować jako początkowe modele do symulacji Monte Carlo.

8. MODEL I SZCZEGÓŁY OBLICZENIOWE

Przed przejściem do części eksperymentalnej należy przypomnieć cel pracy, postawiony w początkowej części. Zadaniem było opracowanie takiego modelu badawczego, który umożliwił dostarczenie przy pomocy metod chemii obliczeniowej opisu zjawisk zachodzących w porach katalizatora Pt-Sn/ γ -Al₂O₃. Poprzez model badawczy należy rozumieć zarówno wirtualny model reprezentowany w pamięci komputera, jak i model matematyczny opisujący zjawiska towarzyszące cyklowi katalitycznemu.

Z opracowaniem takiego modelu wiąże się szereg zadań do wykonania. Począwszy od zaprojektowania struktury katalizatora, innej dla każdego typu symulacji, uwzględniającej różne aspekty budowy rzeczywistego katalizatora: rozmiar porów, czy zawartość i dyspersję metali na powierzchni nośnika; poprzez dobór odpowiednich warunków symulacji i sposobu opisu oddziaływań międzycząsteczkowych poprzez przeprowadzenie symulacji próbnych; a skończywszy na przeprowadzeniu właściwych symulacji, analizie i interpretacji wyników.

Do osiągnięcia tego celu wykorzystano komercyjne oprogramowanie firmy Accelrys (dawniej MSI) zakupione dla środowiska akademickiego przez KBN, zainstalowane na superkomputerach SGI ośrodków obliczeniowych: Wrocławskiego Centrum Sieciowo-Superkomputerowego, Akademickiego Centrum Komputerowego „Cyfronet” w Krakowie, Trójmiejskiej Akademickiej Sieci Komputerowej w Gdańsku, Poznańskiego Centrum Superkomputerowo-Sieciowego i Interdyscyplinarnego Centrum Modelowania w Warszawie, a także na stacji graficznej Instytutu Chemii i Technologii Nafty i Węgla Politechniki Wrocławskiej.

Modelowaniu poddawano zjawiska zachodzące w układzie węglowodór (głównie *n*-heptan) – katalizator reformingu ($\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{Pt-Sn}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$).

Do osiągnięcia tego celu wykorzystano następujące metody obliczeniowe:

- dokowanie Monte Carlo w celu odnalezienia potencjalnych centrów adsorpcji na powierzchni katalizatora, i określenie wpływu atomów metali na położenie zaadsorbowanych cząsteczek (p. 9.),
- sorpcja GCMC w celu opisanie równowag adsorpcyjnych w modelach katalizatora i określenia wpływu zawartości i dyspersji Pt oraz zawartości Sn na zdolności sorpcyjne modeli (p. 10. i 11.),
- dynamika molekularna w celu obliczenia współczynników dyfuzji węglowodorów i ich zależności od warunków zewnętrznych oraz od średnicy mikroporów (p. 11., 12. i 13.),
- dyfuzja wymuszona w celu określenia właściwości dyfuzyjnych cząsteczek w wąskich mikroporach (p. 12.),
- mechanika kwantowa DFT w celu zidentyfikowania produktów pośrednich i określenia mechanizmu reakcji tworzenia się wiązania C-C na centrum platynowym (p. 14.).

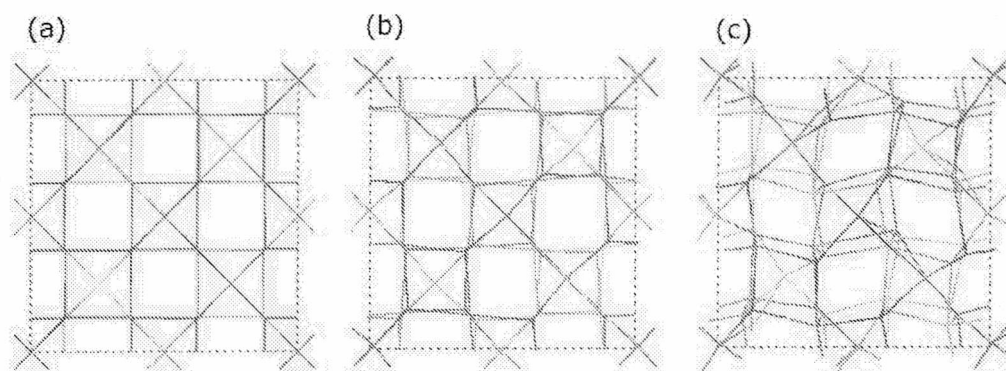
8.1. Dobór pola siłowego

W wypadku każdej symulacji konieczne jest dobranie odpowiednich warunków, które najczęściej pociągają za sobą wybór konkretnej metody obliczeniowej. W wielu przypadkach – również i w niniejszej pracy – w kwestii doboru metody obliczania energii największą rolę odgrywa rozmiar modelu. Katalizator $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ stanowiący przedmiot badań niniejszej pracy ma budowę mikroporowatą, zatem model obliczeniowy, który powinien być zbliżony do układu rzeczywistego, powinien tę strukturę odzwierciedlać. Na etapie budowania początkowych modeli ustalono, że liczba atomów jaką musi posiadać model $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, który umożliwia utworzenie w nim

choćby najmniejszego mikroporu jest rzędu 1 000. Praktycznie jedyną metodą przeznaczoną do symulacji układów o takim rozmiarze są pola siłowe.

Każda symulacja wykorzystująca pola siłowe jako metodę obliczania energii powinna być poprzedzona doбором odpowiedniego pola dla danego układu. Istnieje wiele pól siłowych przeznaczonych do modelowania różnych układów: szkieł, układów biologicznych, ciał stałych, wreszcie są także pola uniwersalne umożliwiające symulacje w każdym układzie.

Spośród nich do badań wytypowano dwa: CVFF [81, 82, 83, 84, 85, 86, 87, 88, 89] przeznaczone do symulacji oddziaływań międzycząsteczkowych oraz pole ogólnego stosowania Universal [78, 79, 80]. Jako kryterium przydatności danego pola wybrano zgodność struktury krystalograficznej ze strukturą otrzymaną w wyniku optymalizacji geometrii. Pole siłowe Universal okazało się najdokładniejsze w optymalizacji geometrii modelu katalizatora, co ilustruje Rysunek 6. Położenia atomów obliczone w wyniku optymalizacji geometrii w tym polu są bliższe odpowiednim położeniom w strukturze otrzymanej w wyniku badań rentgenowskich [126], podobnie jak parametry komórki elementarnej. Według danych krystalograficznych komórka elementarna kryształu $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ma rozmiar $a=b=c=8,40 \text{ \AA}$, a kąty $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$; po optymalizacji parametry te wynoszą odpowiednio $a=b=c=8,08 \text{ \AA}$, $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$. Z kolei położenia atomów w strukturze otrzymanej jako wynik optymalizacji w polu siłowym CVFF są zbyt odległe by można uznać pole za odpowiednie.



Rys. 6. Zmiana położenia atomów struktury $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ w wyniku optymalizacji geometrii. (a) struktura rentgenowska, (b) po optymalizacji w polu Universal, (c) po optymalizacji w polu CVFF.

Przeprowadzono także próbne symulacje z polem siłowym PCFF, mającym wspólne „korzenie” z CVFF, ponieważ oba te pola stanowią modyfikację pola CFF. Pole to zawierało wszystkie konieczne parametry dla atomów układu, jednakże układ po optymalizacji znacznie różnił się od struktury rentgenowskiej, nie w sensie względnego położenia atomów ale parametrów komórki. Po optymalizacji kąty w modelu nie zmieniły się, lecz rozmiar komórki zwiększył się do $a=b=c=13,20 \text{ \AA}$. Błąd względny wynoszący prawie 60% dyskwalifikuje to pole.

Test pola siłowego poprzez optymalizację geometrii i porównanie wyników z danymi literaturowymi jest łatwy do wykonania i bardzo skuteczny, zatem dobór odpowiedniego pola siłowego do optymalizacji modeli katalizatora nie stanowił większego problemu. W wypadku modelowania oddziaływań międzycząsteczkowych brak jest tak jednoznacznego układu odniesienia jak struktura rentgenowska dla geometrii modelu. Wyznacznikiem takim mogłaby być np. izoterma adsorpcji uzyskana metodami eksperymentalnymi, lecz tu na przeszkodzie staje sam katalizator stanowiący przedmiot badań niniejszej pracy. Platyna na tlenku glinu jest bardzo reaktywna i praktycznie niemożliwym jest uzyskanie układu katalizator-adsorbat, gdyż bardzo szybko zachodzi reakcja i ustala się równowaga z wieloma reagentami.

W przypadku reakcji dehydrocyklizacji jednym z reagentów jest cząsteczkowy wodór, który może adsorbować się na powierzchni katalizatora i wpływać na położenie równowagi adsorpcyjnej. Cząsteczka wodoru ma bardzo małą objętość w porównaniu do pozostałych reagentów. Algorytm GCMC wykorzystany do symulacji sorpcji nie umożliwia ustalenia wzajemnego stosunku ilości reagentów wynikającego ze stechiometrii, a wynikiem takich obliczeń jest nieproporcjonalnie duża ilość wodoru zaadsorbowanego w układzie. Nie jest zatem możliwe odnalezienie odpowiedniego punktu odniesienia i porównanie wyników.

Konieczne było zatem zastosowanie innego kryterium doboru pola siłowego do opisu rozpatrywanych w pracy oddziaływań międzycząsteczkowych. Dobrym wyborem wydawało się być pole CVFF, które zostało sparametryzowane do badania oddziaływań w zeolitach, a więc zawierało parametry dla układów zbudowanych z glinu, krzemu i tlenu. Dodatkowe parametry pozwalały ponadto na oznaczenie oddzia-

tywań z centrami platynowymi. Przeprowadzone wstępne obliczenia dały spójne i sensowne wyniki.

Program wykorzystany do obliczeń umożliwiał także zastosowanie pól siłowych specjalnie sparametryzowanych dla sorpcji w różnych układach. Były to pola: demontis, yashonath i wantabe-austin. Pola te jednakże nie zawierały parametrów dla centrów platynowych bądź atomów glinu. Jest oczywiście możliwe uzupełnienie pola siłowego o odpowiednie parametry, lecz wymaga to obszernych danych eksperymentalnych i wykracza poza zakres niniejszej pracy. Ponadto, parametry tych pól przewidywały wyłącznie oddziaływania międzycząsteczkowe, co z kolei uniemożliwiało wykorzystanie tych pól np. w symulacjach dyfuzji. Wobec niemożności wygenerowania jakichkolwiek wyników prace nad tymi polami zostały zaniechane.

Oczywiście do opisu oddziaływań międzycząsteczkowych możliwe było zastosowanie tego samego pola ogólnego stosowania co do optymalizacji geometrii. Pole Universal zawierało odpowiednie parametry dla wszystkich atomów uwzględnionych w układach rozpatrywanych w pracy, opisywało poprawnie oddziaływania wewnątrzcząsteczkowe, zatem możliwe było otrzymanie wyników zarówno w postaci współczynników dyfuzji jak i izoterm adsorpcji. Jednakże należy pamiętać, że zazwyczaj pola ogólnego stosowania cechują się mniejszą dokładnością obliczeń, która jest wynikiem dopasowania parametrów do większej grupy układów – tak też stało się i w przypadku układu Pt-Sn/ γ -Al₂O₃-węglowodór. Przeprowadzone obliczenia testowe dały niezadowalające wyniki: nawet przy niskich ciśnieniach cząsteczki węglowodorów wysycaly wszystkie dostępne miejsca adsorpcji, ilość zaadsorbowanych cząsteczek nie rosła w miarę wzrostu ciśnienia. Należało zatem uznać, że pole to nie nadaje się do analizy sorpcji.

Prace z polem siłowym PCFF zostały zaniechane, mimo iż jego parametry są specjalnie dopasowane do układów polimerowych, zatem powinny także dobrze opisywać krótsze łańcuchy węglowodorowe. Mało dokładne są jednak parametry opisujące oddziaływania atomów Al, O i Pt, co wynika ze znacznie odbiegającej od rzeczywistej struktury modelu Al₂O₃ optymalizowanej w tym polu. W związku

z dostępnością innego pola opartego na CFF – CVFF, dającego dokładniejsze wyniki w czasie optymalizacji – należy uznać, że pole PCFF nie jest najlepszym wyborem.

W tabeli 1 zestawiono ocenę możliwości zastosowania testowanych pól siłowych dla osiągnięcia celów pracy.

Tab. 1. Ocena pól siłowych przetestowanych do zastosowania w pracy.

	<i>Universal</i>	<i>CVFF</i>	<i>PCFF</i>	<i>demontis</i>	<i>yasonath</i>	<i>wantabe-austin</i>
Dostępność parametrów dla atomów wykorzystanych w modelach	Tak	Tak	Tak	Nie (brak Pt)	Nie (brak Al, Sn i Pt)	Nie (brak Pt)
Możliwość przeprowadzenia optymalizacji geometrii układu	Tak	Tak	Tak	Nie (tylko oddziaływania międzycząsteczkowe)	Nie (tylko oddziaływania międzycząsteczkowe)	Nie (tylko oddziaływania międzycząsteczkowe)
Zgodność otrzymanej struktury z danymi krystalograficznymi	Dobra	Słaba (nieprawidłowe położenia atomów)	Słaba (nieprawidłowy rozmiar komórki)	-	-	-
Możliwość przeprowadzenia symulacji sorpcji i dyfuzji	Tak	Tak	Tak	Nie (brak parametrów atomów)	Nie (brak parametrów atomów)	Nie (brak parametrów atomów)
Jakość otrzymanych wyników.	Niefizyczne (adsorpcja zbyt intensywna)	Dobre	- (*)	-	-	-
Ocena ostateczna	Dobre do optymalizacji geometrii	Dobre do symulacji sorpcji i dyfuzji	Zbyt duże rozbieżności w budowie modelu	Brak koniecznych parametrów	Brak koniecznych parametrów	Brak koniecznych parametrów

(*) - nie przeprowadzano symulacji z uwagi na dostępność pola CVFF lepiej opisującego oddziaływania wiążące w strukturze Al_2O_3 .

Ostatecznie w pracy wykorzystano kombinację pól Universal i CVFF. Pole Universal nadawało się najlepiej do optymalizacji modelu katalizatora z uwagi na najlepszą zgodność otrzymanych wyników z danymi eksperymentalnymi. Z kolei pole CVFF najlepiej opisywało oddziaływania międzycząsteczkowe węglowodór-katalizator.

8.2. Budowa modelu katalizatora

W przeciwieństwie do zeolitów, gdzie układ porów jest determinowany przez strukturę krystaliczną, struktura porowata, jaką charakteryzuje się katalizator Al_2O_3 jest bardzo nieregularna. Prócz makroporów służących transportowi reagentów w katalizatorze, których średnica jest rzędu tysięcy Å, w katalizatorze występuje cała sieć mikroporów o średnicy od kilkunastu do kilkuset Å, rozwijających powierzchnię nośnika (Nomenklatura ta i podział na mikro- i makropory będzie stosowana w dalszej części pracy). Odtworzenie tak złożonej budowy w wirtualnym modelu jest z jednej strony niemożliwe z uwagi na ograniczone możliwości komputerów z drugiej strony niepożądane.

Można to wyjaśnić na przykładzie badania zjawiska dyfuzji. Wykorzystanie modelu o bardziej złożonej budowie – np. zawierającego kilka mikroporów o różnym kształcie i rozmiarze – stwarza problem w interpretacji wyników. Nie jest możliwe określenie w jaki sposób kształt i rozmiar mikroporu wpływają na wartość współczynników dyfuzji, ponieważ w dynamice molekularnej ruch cząsteczek jest całkiem swobodny i penetrują one wszystkie dostępne obszary. Dlatego też w symulacjach komputerowych wykorzystuje się znacznie uproszczone modele, pozwalające na wyeliminowanie czynników zaburzających obserwację właściwego zjawiska.

Drugim z wymienionych powyżej powodów jest koszt obliczeniowy towarzyszący modelowaniu dużych struktur. Mimo znacznego wzrostu mocy obliczeniowej komputerów liczba atomów w największych modelach na jakich można prowadzić symulacje jest rzędu jednego miliona. Z punktu widzenia złożoności obliczeń jest to liczba ogromna, lecz model Al_2O_3 o takim rozmiarze jest dosyć skromny – możliwe jest utworzenie w nim jedynie kilku porów o rozmiarze kilkunastu do kilkudziesięciu

angstremów. Dodatkowo należy wziąć pod uwagę skalowalność obliczeń wykorzystujących pola siłowe – N^2 . Oznacza to, że ilość obliczeń konieczna do symulacji rośnie z kwadratem liczby atomów w układzie. Czas konieczny dla symulacji niedużego – z punktu widzenia technologii chemicznej – układu, zawierającego milion atomów jest kilkadziesiąt tysięcy razy dłuższy niż układu zawierającego kilka tysięcy atomów. Szybka kalkulacja wystarcza aby stwierdzić słabości takiego podejścia.

Czy jest możliwe skonstruowanie modelu zawierającego kilka tysięcy atomów, który posiadałby właściwości zbliżone do układu rzeczywistego? Aby udzielić odpowiedzi na to pytanie należy najpierw określić jakie właściwości mają wpływ na badane zjawisko. Praktycznie wszystkie właściwości makroskopowe układu są przejawem mikroskopowych oddziaływań atomów i cząsteczek badanego układu. W przypadku właściwości sorpcyjnych odnosi się to do oddziaływania cząsteczki sorbatu z katalizatorem i z innymi cząsteczkami sorbatu. Jeśli dodatkowo weźmie się pod uwagę zasięg oddziaływań van der Waalsa i elektrostatycznych konieczne jest odwzorowanie kilkunastu angstremów otoczenia cząsteczki adsorbentu. Model Al_2O_3 spełniający powyższy warunek zawierać może maksymalnie kilkaset atomów. Przy wykorzystanych w pracy znacznie większych modelach, o wielkości około 10 tysięcy atomów, można uznać, że większy błąd wynika w tym wypadku z przyjętego opisu energii oddziaływania niż z niedoskonałego odzwierciedlenia budowy modelu, wynikającego z jego małych rozmiarów.

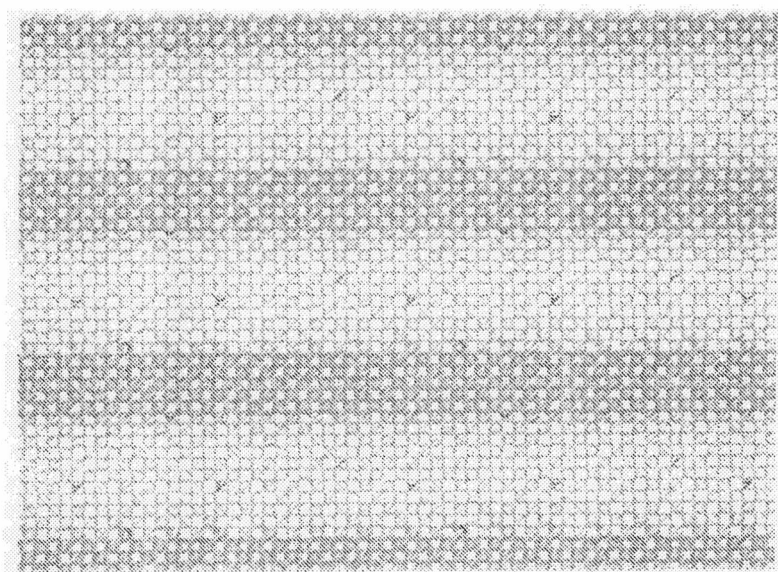
Na oddziaływania sorpcyjne ma oczywiście wpływ budowa powierzchni sorbentu, w szczególności dotyczy to obecności centrów adsorpcji na powierzchni katalizatora. Konieczne jest zatem uwzględnienie defektów sieci krystalicznej, czy też obecności heteroatomów – w niniejszej pracy dotyczy to w szczególności centrów metalicznych.

W badaniach zastosowano dwa rodzaje centrów platynowych odpowiadające różnemu stopniu jej zdyspersgowania – dla maksymalnej wartości przyjęto model pojedynczych atomów Pt połączonych z nośnikiem mostkami tlenowymi, oraz dla mniejszego stopnia dyspersji – model zawierający klaster platyny zbudowany z 7 atomów.

Nieco inna sytuacja ma miejsce w wypadku właściwości dyfuzyjnych takiego układu. Poruszająca się cząsteczka ciągle zmienia swoje otoczenie, a na jej ruch – poza oddziaływaniem z atomami katalizatora – mają wpływ przede wszystkim rozmiar i kształt mikroporu. Ponieważ są to parametry krytyczne, konieczne jest ich dokładne odwzorowanie w modelu, na przeszkodzie staje jednak bardzo nieregularna budowa katalizatora. Z uwagi na konieczność ograniczenia rozmiaru należy zastosować do obliczeń model przybliżony.

Wykorzystane w niniejszej pracy modele katalizatora posiadają pojedynczy mikropor o kształcie cylindrycznym, którego średnica zmienia się od 10 do 30 Å w różnych modelach. Na obliczone wartości współczynników dyfuzji nie może mieć zatem wpływu żaden inny czynnik, poza średnicą mikroporu oraz do pewnego stopnia także ukształtowaniem powierzchni, które także ulega zmianie przy wzroście rozmiaru poru.

Skończone rozmiary układu narzucają ponadto konieczność pewnego ograniczenia swobody ruchu dyfuzyjnego cząsteczek. Najwygodniej jest zastosować okresowe warunki brzegowe w taki sposób, aby kopia cząsteczki, która z jednej strony opuszcza mikropor, przedstawiała się do mikroporu na drugim jego końcu.



Rys. 7. Model katalizatora z równoległymi mikroporami przyjęty w niniejszej pracy, powstały poprzez zastosowanie okresowych warunków brzegowych. Niebieskim kolorem wyróżniono atomy platyny.

Ogólniejsze spojrzenie na tak zbudowany model pozwala dostrzec, że przedstawia on nieskończony układ, który charakteryzuje się równoległymi mikroporami – co zobrazowano na Rysunku 7. Wprawdzie jest to układ dość odległy od rzeczywistego, jednakże spełnia wszystkie wymogi symulacji. Modele uproszczone w podobny sposób stosuje się także w innych pracach poświęconych modelowaniu układów katalitycznych [127].

Drgania atomów nośnika/katalizatora

W niniejszej pracy założono, że atomy Al_2O_3 pozostają nieruchome w czasie symulacji. W symulacjach sorpcji nie ma innej możliwości – algorytm nie pozwala na uwzględnienie drgań struktury sorbentu – atomy są tylko źródłem oddziaływań, same żadnym oddziaływaniom nie ulegają. W symulacji dynamiki był to świadomy wybór za którym przemawiały dwa fakty: po pierwsze obliczenia dyfuzji węglowodorów zanedbujące ruch atomów katalizatora wydawały się bardziej spójne z symulacjami sorpcji przeprowadzonymi w takich samych warunkach; po drugie wielokrotnie skracał się czas obliczeń.

Wadą takiego rozwiązania jest dokładność otrzymanych wyników. A. Bouyer-maouen i A. Bellemans przeprowadzili dwa rodzaje symulacji dyfuzji *n*-butanu oraz *i*-butanu w silikalicie [128]. W czasie jednej z nich założono całkowitą sztywność struktury krystalicznej zeolitu, w drugiej zezwolono na jej drgania. Na podstawie otrzymanych wyników stwierdzono, że drgania struktury powodują fluktuacje rozmiarów mikroporów. Powoduje to ułatwienie dyfuzji cząsteczek węglowodorów.

Mimo tej niedokładności o wyborze takiego uproszczenia zdecydował czynnik ekonomiczny. Czas obliczeń dla układu zawierającego 10 dyfundujących cząsteczek *n*-heptanu – 230 atomów – wynosił około 7 dni czasu procesora. Przy uwzględnieniu drgań wszystkich atomów w układzie, których liczba była rzędu 10 tysięcy, czas trwania symulacji należałoby mierzyć prawdopodobnie w latach.

9. ENERGETYCZNIE PREFEROWANE LOKALIZACJE WĘGLOWODORÓW W STRUKTURZE KATALIZATORA Pt-Sn/ γ -Al₂O₃

Przedmiotem badań tego etapu pracy było oddziaływanie cząsteczek węglowodorów ze strukturą katalizatora reformingowego Pt-Sn/ γ -Al₂O₃ [129]. W pierwszym etapie procesu reformingu, na jego powierzchni adsorbują się substraty reakcji dehydrocyklizacji. Celem badań było odnalezienie na powierzchni katalizatora potencjalnych centrów aktywnych, oszacowanie ułożenia cząsteczek adsorbentu w pobliżu tego centrum, a także oszacowanie energii układu w odnalezionych usytuowaniach cząsteczek adsorbentu.

Jako narzędzie badawcze umożliwiające realizację tego zadania – określenie korzystnych energetycznie lokalizacji cząsteczek organicznych w strukturze katalizatora – przyjęto kombinację stochastycznej metody Monte Carlo (MC) i deterministycznej techniki dynamiki molekularnej (MD). Kombinacja obu tych metod, określana w literaturze metodą dokowania, została opisana w części teoretycznej pracy.

9.1. Model Pt-Sn/ γ -Al₂O₃ wykorzystany w obliczeniach

W każdej komputerowej symulacji zachowania układu rzeczywistego, kluczowym etapem jest zbudowanie odpowiedniego modelu. Model powinien mieć na tyle prostą budowę, aby wyeliminować wpływ niepożądanych czynników, co pozwala na

osiągnięcie jednoznacznych wyników. Małe rozmiary modelu pozwalają ponadto na zminimalizowanie kosztu obliczeń. Z drugiej strony, aby symulacja miała sens, model powinien być jak najbardziej zbliżony do rzeczywistego katalizatora. Aby spełnić oba te wymogi konieczne jest przyjęcie pewnych założeń.

W niniejszej pracy przyjęto, że tlenek glinu ma budowę polikrystaliczną, a jego komórka elementarna – sześciąt o boku $8,4\text{\AA}$ – charakteryzuje się dużym zagęszczeniem przestrzennym. W tak ciasnej strukturze niemożliwe jest utworzenie mikroporu. Na potrzeby pracy sporządzono więc większy model zbudowany z 64 komórek elementarnych ($4 \times 4 \times 4$), a następnie poprzez usunięcie odpowiednich atomów sporządzono w nim cylindryczny mikropor o średnicy $18\text{\AA}$.

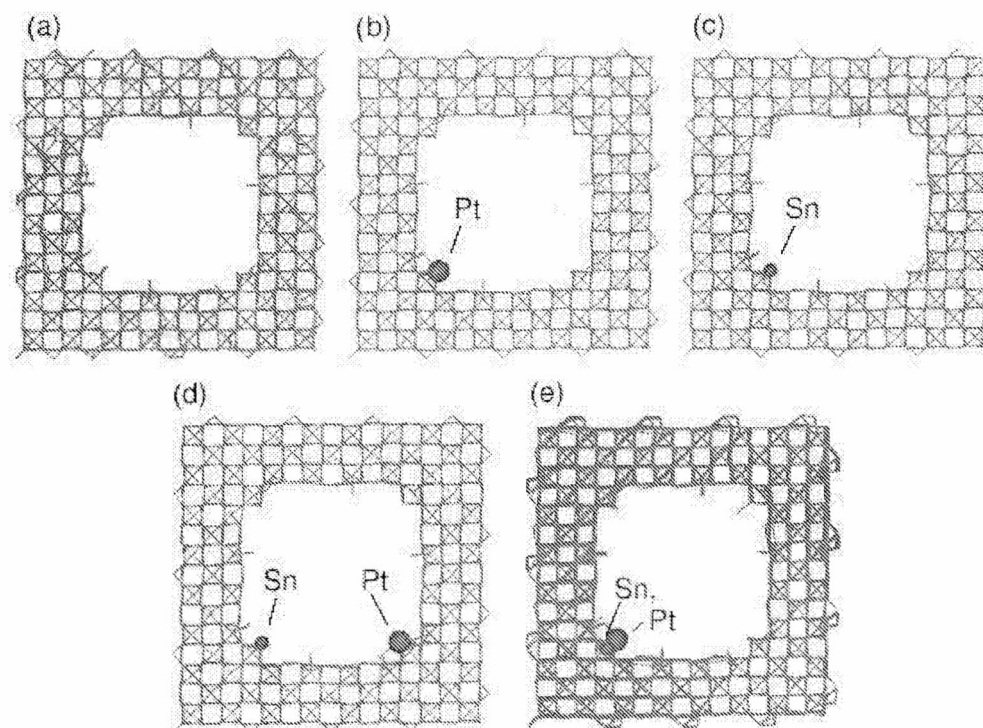
Dla przeprowadzenia symulacji przygotowano 5 modeli nośnika/katalizatora, które różniły się tylko zawartością i położeniem metali Pt i Sn. Model pierwszy to nośnik katalizatora. Drugi i trzeci to modele zawierające odpowiednio Pt (3 atomy – 0,98 % wag) i Sn (3 atomy – 0,60 % wag). Ostatnie dwa modele zawierały zarówno Pt jak i Sn lecz w różnym położeniu - jeden z nich posiadał atomy Sn i Pt położone po przeciwnych stronach mikroporu, drugi - leżące przy sobie (Rys. 8). Wybór taki pozwalał na określenie wpływu obecności różnych metali na położenie potencjalnych centrów adsorpcji i energię oddziaływania węglowodoru z katalizatorem.

Atomy metali połączone były z nośnikiem mostkami tlenowymi [45]. Po każdej modyfikacji modelu katalizatora poddawany był on optymalizacji geometrii.

W taki sposób przygotowane modele nie różniły się niczym poza rozmieszczeniem atomów metali. Dzięki temu uniknięto wpływu na wyniki symulacji innych czynników takich jak np. średnica mikroporu czy różny układ atomów nośnika.

Jako modele adsorbatów wybrano różne węglowodory o 7 atomach węgla – heptan, 3-etylopentan, metylocykloheksan i toluen. Zarówno tutaj jak i w dalszej części pracy zastosowano kryterium energetyczne dla porównania rozmiarów cząsteczki węglowodoru z rozmiarem mikroporu. Uznano, że cząsteczka adsorbentu mieści się w mikroporze katalizatora, jeżeli energia oddziaływania w takim układzie była niższa od $1\,500\text{ kcal/mol}$. W przeciwnym wypadku atomy oddziałujących cząsteczek znajdują

się zbyt blisko siebie i istnieje zbyt silne oddziaływanie odpychające, aby możliwe było istnienie takiego układu w rzeczywistości.



Rys. 8. Modele nośnika i katalizatora użyte w symulacji dokowania o różnym rozmieszczeniu atomów metali.

9.2. Szczegóły metody dokowania

Jako pierwszy etap wykonano symulację dynamiki molekularnej izolowanej cząsteczki węglowodoru w celu przygotowania zestawu konformacji cząsteczki. Etap ten przeprowadzono dla węglowodorów łańcuchowych: *n*-heptanu i 3-etylopentanu, które ze względu na swoją giętkość zdolne są do tworzenia dużej ilości konformerów. Temperaturę symulacji ustalono na 1 000 K, w celu uzyskania jak największego zestawu możliwych konformerów. Czas trwania symulacji ustalono na 10 ps, co 1 ps zapisywano bieżące współrzędne atomów do pliku bazy konformerów. Uzyskano w ten sposób bibliotekę 10 konformerów dla każdej cząsteczki. Etap ten pominięto dla metylocykloheksanu i toluenu, ponieważ z uwagi na pierścieniową budowę ich

cząsteczki, są one znacznie bardziej sztywne, przez to mniej zdolne do tworzenia konformerów.

Kolejny etap to właściwe dokowanie cząsteczek. Wykorzystuje się tu metodę Monte Carlo. Każdy odnaleziony konformer cząsteczki węglowodoru umieszczano w losowym miejscu w obrębie superkomórki katalizatora. Wartości progowe energii oddziaływania, które stanowiły kryterium zaakceptowania lub odrzucenia stanu układu zostały odpowiednio dobrane dla każdej cząsteczki węglowodoru w wyniku symulacji próbnych. Dobrano je w taki sposób, aby zostało odszukanych kilka potencjalnych miejsc adsorpcji o najniższej energii. Wynikiem tego etapu jest plik archiwum, którego każdym elementem jest zestaw współrzędnych atomów katalizatora i reagentów, dla położeń uznanych wstępnie za korzystne. Liczba elementów pliku równa jest ilości konformerów cząsteczki adsorbentu wygenerowanych w etapie 1, bądź dla cząsteczek sztywnych – wybranej arbitralnie liczby powtórzeń etapu dokowania. Procedurę dokowania wygodnie zatem było powtórzyć 10-krotnie dla cząsteczek sztywnych, aby można było w łatwy sposób porównać wyniki symulacji.

Trzecim etapem była minimalizacja energii zadokowanych struktur poprzez optymalizację ułożenia atomów adsorbentu i adsorbentu względem siebie. Wynikiem tego, a więc ostatecznym wynikiem symulacji jest plik zawierający współrzędne atomów zaadsorbowanych cząsteczek węglowodoru wewnątrz porowatej struktury katalizatora.

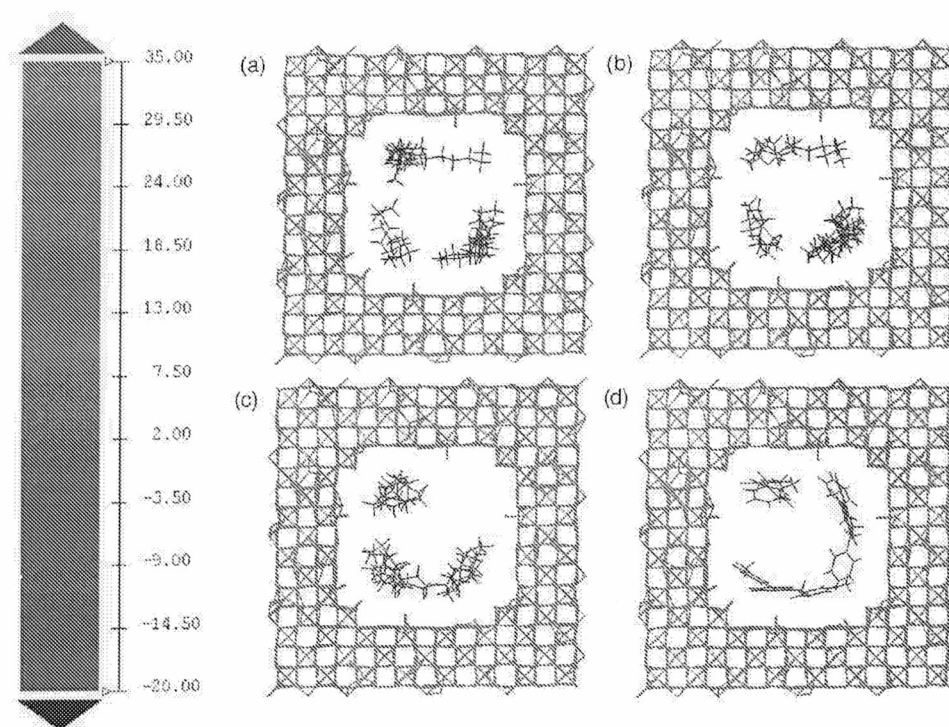
9.3. Wyniki

W celu przeprowadzenia dokładnej analizy wyników przeprowadzono interpretację ułożenia cząsteczek wewnątrz mikroporu, która dostarczyła informacji o rodzaju oddziaływania cząsteczek adsorbentu z katalizatorem. Oddzielnie została zinterpretowana energia układów, co pozwoliło na ilościowe porównanie intensywności oddziaływania poszczególnych centrów adsorpcji. Interesujące okazało się także porównanie odległości kontaktów (najbliżej położonych atomów) dwu oddziałujących cząsteczek.

Ułożenie cząsteczek.

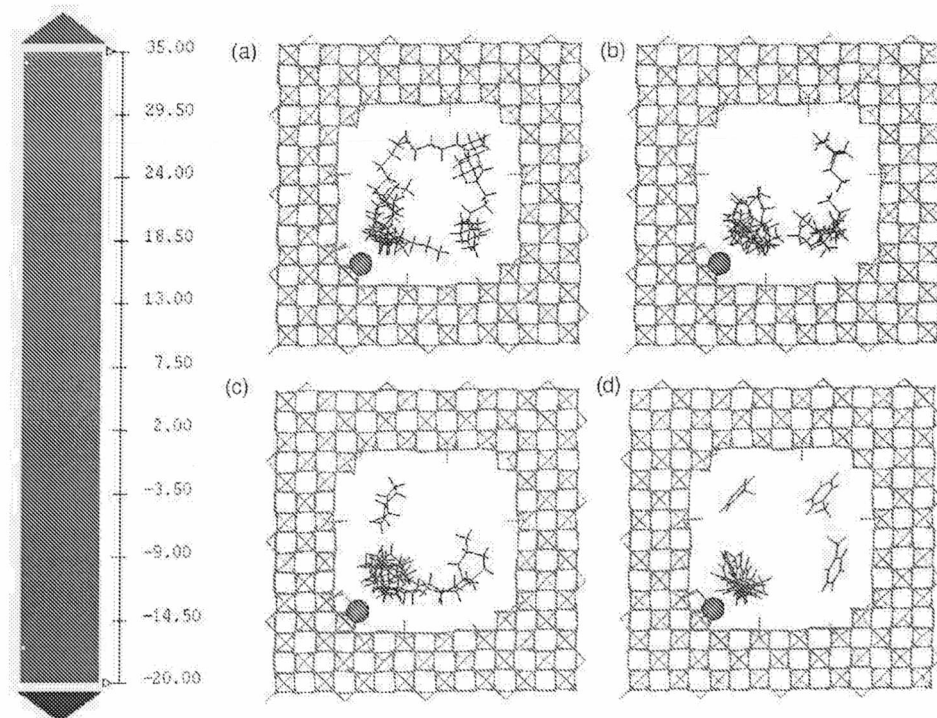
Rysunki 9-13 przedstawiają usytuowanie cząsteczek adsorbatów wewnątrz mikroporu badanego układu. Należy zwrócić uwagę na fakt przyciągania cząsteczek węglowodorów do ścianek mikroporu. Cząsteczki adsorbują się w niewielkiej odległości od ścianek, nie występują w centralnej części mikroporu – blisko jego osi. Dotyczy to wszystkich badanych układów, niezależnie od węglowodoru, obecności i ułożenia heteroatomów w katalizatorze.

Dla modelu nośnika Al_2O_3 , bez atomów metali (Rys. 9.) można zaobserwować, że cząsteczki adsorbują się przy charakterystycznych „zębach” położonych w narożnikach mikroporu. Jest to zapewne spowodowane korzystnym układem atomów tlenu glinu. Różnica energii dla różnych miejsc adsorpcji dochodzi nawet do kilkunastu kcal/mol dla metylocykloheksanu.



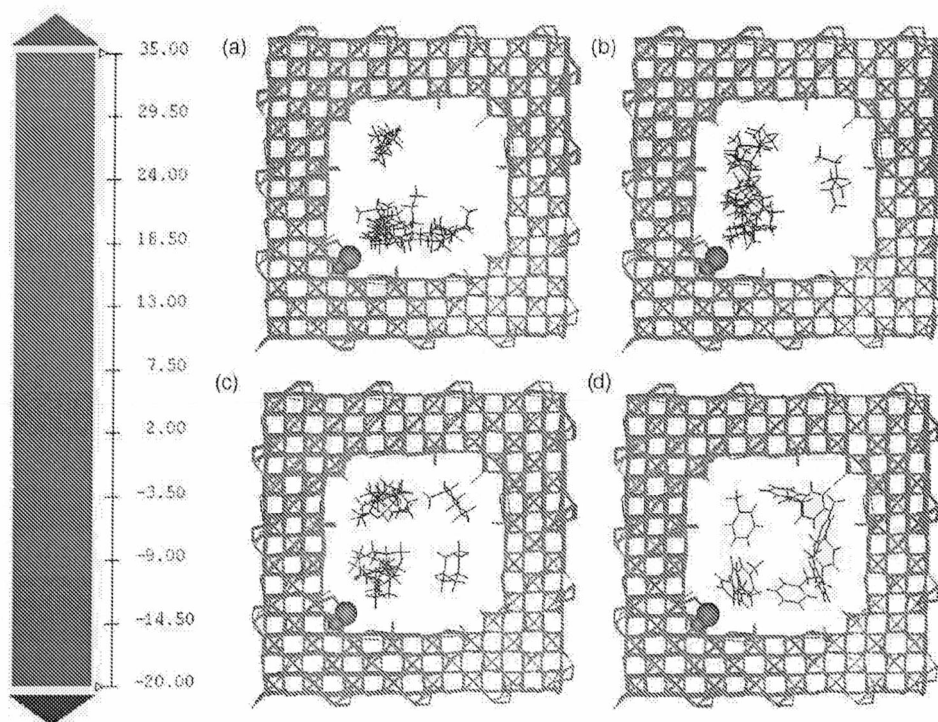
Rys. 9. Położenia zadokowanych cząsteczek heptanu (a), 3-etylopentanu (b), metylocykloheksanu (c) i toluenu (d) w modelu nośnika Al_2O_3 . Kolor cząsteczki odpowiada energii oddziaływania, jej wartość można porównać ze skalą.

W przypadku modelu zawierającego platynę (Rys. 10.), wyraźnie widoczne jest adsorbowanie się cząsteczek węglowodorów blisko centrów platynowych. Cząsteczki adsorbują się także w innych miejscach, lecz największe prawdopodobieństwo ich odnalezienia występuje w pobliżu atomów platyny.



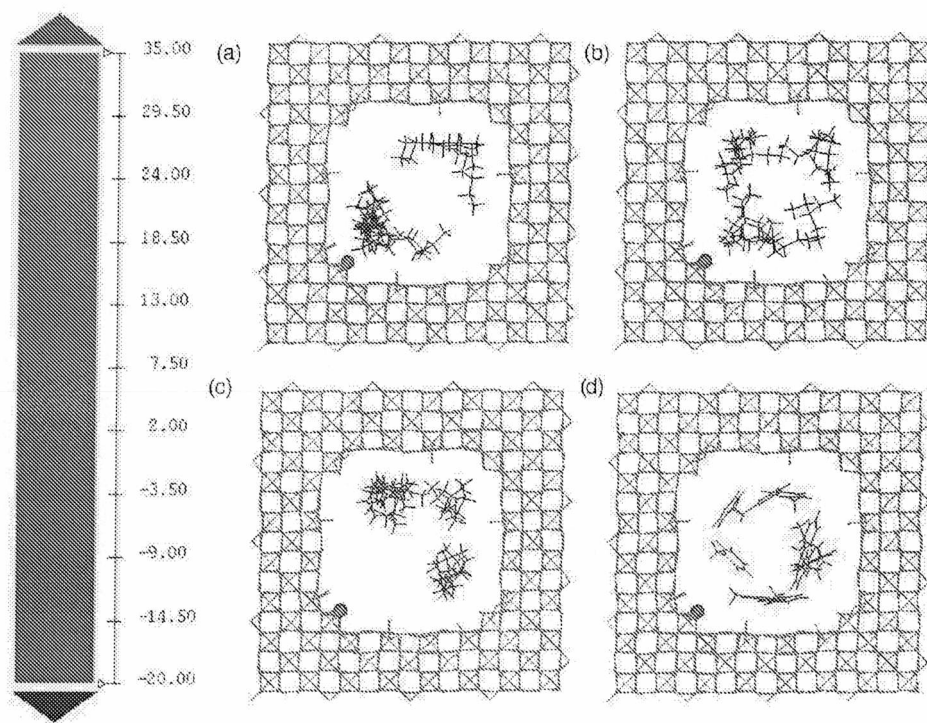
Rys. 10. Położenia zadokowanych cząsteczek heptanu (a), 3-etylopentanu (b), metylcykloheksanu (c) i toluenu (d) w modelu katalizatora Pt/Al₂O₃. Kolor cząsteczki odpowiada energii oddziaływania, jej wartość można porównać ze skalą.

Podobnie jest w przypadku modelu zawierającego platynę i cynę położone blisko siebie (Rys. 11). Widać, że cząsteczki węglowodorów gromadzą się w pobliżu atomów metali. Wyjątkiem jest tutaj toluen (Rys. 11d.), dla którego nie występuje preferowane miejsce adsorpcji wewnątrz mikroporu.



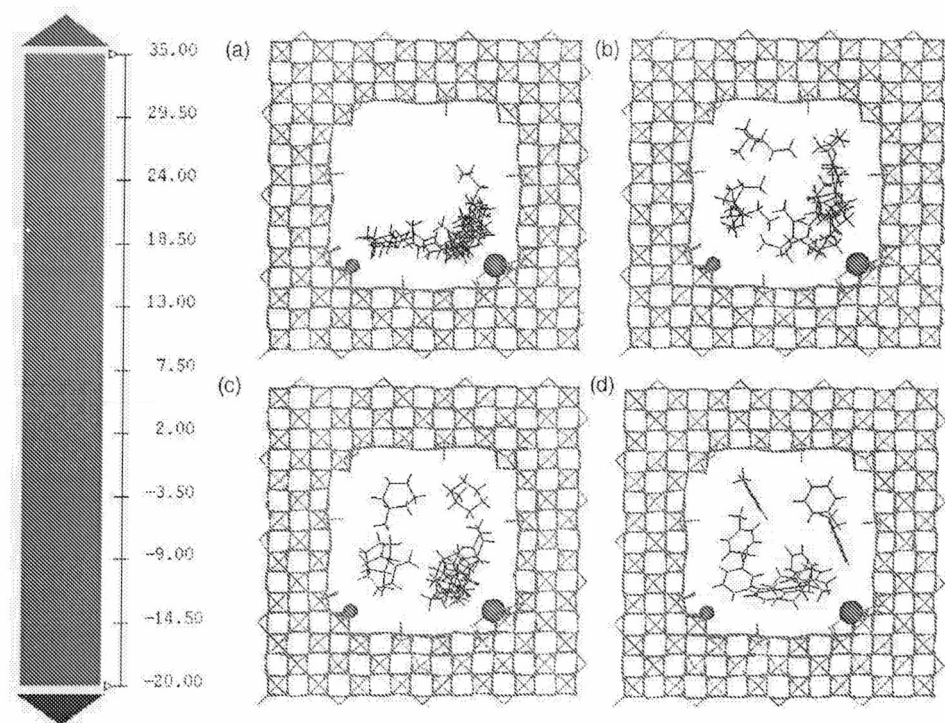
Rys. 11. Położenia zadokowanych cząsteczek heptanu (a), 3-etylopentanu (b), metylcykloheksanu (c) i toluenu (d) w modelu katalizatora Pt-Sn/ Al_2O_3 . Kolor cząsteczki odpowiada energii oddziaływania, jej wartość można porównać ze skalą.

Oddziaływania centrów cynowych (Rys. 12) nie są tak jednoznaczne jak platynowych. Cząsteczki heptanu są przyciągane w okolice atomów cyny, ale już cząsteczki 3-etylopentanu są rozłożone równomiernie po całej dostępnej przestrzeni, bez wyraźnych preferowanych centrów adsorpcji. Podobnie ma to miejsce w przypadku toluenu. Metylocykloheksan natomiast w ogóle nie adsorbuje się w pobliżu centrów cynowych, lecz prawdopodobnie nie jest to wynikiem oddziaływań odpychających cyny. Porównując rozmieszczenie cząsteczek węglowodorów w modelach bez heteroatomów (Rys. 9) oraz z cyną (Rys. 12) należy raczej stwierdzić, że rodzaj i intensywność oddziaływania cyny jest porównywalna z oddziaływaniami pochodzącymi od defektów struktury Al_2O_3 , więc nie wpływa w znacznym stopniu na rozmieszczenie zadokowanych cząsteczek.



Rys. 12. Położenia zadokowanych cząsteczek heptanu (a), 3-etylopentanu (b), metylcykloheksanu (c) i toluenu (d) w modelu Sn/Al₂O₃. Kolor cząsteczki odpowiada energii oddziaływania, jej wartość można porównać ze skalą.

Interesujące jest rozmieszczenie węglowodorów wewnątrz mikroporu modelu zawierającego oba heteroatomy umiejscowione w przeciwnych narożach mikroporu (Rys. 13). Przyciągające oddziaływania platyny w znacznym stopniu przeważają nad oddziaływaniami cyny w wypadku heptanu. 3-etylopentan jest rozproszony po całym mikroporze, lecz daje się zauważyć częstsze występowanie cząsteczek w pobliżu centrów platynowych. Podobnie ma to miejsce dla metylcykloheksanu (w większym stopniu) i dla toluenu (w mniejszym). Gdyby uznać oddziaływania cyny za odpychające, to biorąc pod uwagę przyciągające oddziaływania platyny wobec metylcykloheksanu, (Rys. 10c) należałoby spodziewać się nasilenia tych oddziaływań w modelu zawierającym oba heteroatomy w różnych narożach mikroporu. Jednakże ułożenie węglowodorów w mikroporze jest podobne do modelu zawierającego jedynie platynę. W związku z tym prawdopodobny wydaje się fakt podobnej intensywności oddziaływania cyny i atomów nośnika na adsorpcję.



Rys. 13. Położenia zadokowanych cząsteczek heptanu (a), 3-etylopentanu (b), metylcykloheksanu (c) i toluenu (d) w modelu katalizatora Pt-Sn/ Al_2O_3 , gdzie atomy metali położone są po przeciwnych stronach mikroporu. Kolor cząsteczki odpowiada energii oddziaływania, jej wartość można porównać ze skalą.

Energia oddziaływania węglowodoru z katalizatorem

Porównanie wartości energii oddziaływania węglowodorów z katalizatorem (Tab. 2) prowadzi do wniosku, że dla analizowanych modeli energie oddziaływań dla najbardziej korzystnych usytuowań adsorbatów mieszczą się w następujących granicach: dla heptanu od ok. -7 do ok. -5,2 kcal; dla 3-etylopentanu od ok. -0,7 do ok. 4 kcal; dla metylcykloheksanu od ok. 7 do ok. 10,9 kcal; dla toluenu od ok. 21,4 do ok. 30,7 kcal. Po uszeregowaniu rosnąco energii najbardziej korzystnych usytuowań cząsteczek adsorbentu, we wszystkich modelach adsorbentu otrzymuje się taki sam szereg:

$$E_{\text{heptan}} < E_{\text{3-etylopentan}} < E_{\text{metylcycloheksan}} < E_{\text{toluen}}$$

Wynika z tego, że niezależnie od modelu katalizatora najłatwiej adsorbuje się heptan, gdyż zysk energetyczny jest w jego wypadku największy. Toluen desorbuje się z centrów adsorpcji – energia oddziaływania jest dodatnia.

Tab. 2. Średnie energie oddziaływania węglowodorów ze strukturami katalizatorów w kcal/mol.

	<i>Nośnik</i> (Rys. 8a)	<i>Pt/Al₂O₃</i> (Rys. 8b)	<i>Sn/Al₂O₃</i> (Rys. 8c)	<i>Pt-Sn/Al₂O₃</i> (Rys. 8d)	<i>Pt-Sn/Al₂O₃</i> (Rys. 8e)
heptan	-5,93	-6,71	-5,22	-7,04	-6,14
3-etylopentan	1,15	-1,76	-0,73	1,34	3,99
metrylocykloheksan	9,93	9,98	6,93	7,10	10,89
toluen	26,69	21,45	30,73	29,83	27,65

Dalsza analiza wyników z tabeli pozwala wyciągnąć następujące wnioski: dla heptanu, 3-etylopentanu i toluenu najsilniejsze jest oddziaływanie z katalizatorem platynowym, (Rys. 10.) a dla metylocykloheksanu – z modelem zawierającym tylko cynę (Rys. 12.). Silne oddziaływania występują także w obu modelach katalizatorów Pt-Sn, przy czym widoczne jest nieco silniejsze oddziaływanie z węglowodorami modelu gdzie atomy Pt i Sn znajdują się po przeciwnych stronach mikroporu (Rys. 13.), a wyjątkiem jest tu tylko układ z toluenem.

Najbliższy kontakt

Interesujące wyniki daje porównanie średnich odległości pomiędzy najbliższymi sobie leżącymi atomami oddziałujących cząsteczek, określanymi często jako najbliższy kontakt (Tab. 3.). Bardzo wyraźna jest różnica odległości węglowodorów łańcuchowych i pierścieniowych do centrum adsorpcji. Podczas gdy odległość heptanu i 3-etylopentanu jest bardzo mała i wynosi około 0,5 Å, to odległości metylocykloheksanu i toluenu oscylują w granicach 2,5 Å. Nie ma przy tym znaczenia, że hybrydyzacja atomów C w metylocykloheksanie jest taka sama jak w węglowodorach łańcuchowych (sp^3), a w konsekwencji podobne jest wzajemne ułożenie w przestrzeni atomów węgla i wodoru.

Z kolei toluen posiada atomy węgla z hybrydyzacją sp^2 , oraz adsorbuje się w taki sposób by płaszczyzna pierścienia aromatycznego była równoległa do ścianek mikroporu (Rys. 8d-13d.). Najbliższy kontakt w tym wypadku jest znacznie większy niż dla modeli węglowodorów łańcuchowych i porównywalny z metylocykloheksanem.

Tab. 3. Średnia wartość najbliższego kontaktu cząsteczek badanych węglowodorów ze strukturami katalizatorów w angstroemach.

	<i>Nośnik</i> (Rys. 8a)	<i>Pt/Al₂O₃</i> (Rys. 8b)	<i>Sn/Al₂O₃</i> (Rys. 8c)	<i>Pt-Sn/Al₂O₃</i> (Rys. 8d)	<i>Pt-Sn/Al₂O₃</i> (Rys. 8e)
heptan	0,56	0,67	0,63	0,67	0,85
3-etylopentan	0,49	0,70	0,67	0,53	0,75
metylocykloheksan	2,45	2,50	2,68	2,24	2,65
toluen	2,41	2,47	2,93	2,65	2,62

Porównanie odległości cząsteczek od różnych modeli nośnika, wskazuje, że najbliższa jest odległość węglowodorów od modelu nośnika bez Pt i Sn (Tab. 3). Wyjątkiem jest jedynie metylocykloheksan, dla którego najbliższy kontakt zaobserwowano dla modelu z Pt i Sn w dwóch narożach mikroporu. Największe odległości dla węglowodorów łańcuchowych występują dla modelu z Pt i Sn w tym samym narożu. Odległości kontaktów dla metylocykloheksanu są porównywalne dla wszystkich modeli, za wyjątkiem wspomnianego modelu z platyną i cyną, gdzie odległości wyraźnie skracają się z ok. 2,5 do 2,24 Å.

W przypadku toluenu największe odległości kontaktów występują dla modelu z cyną.

Powyższe rezultaty wskazują na najsilniejszą adsorpcję alkanów do katalizatora Al_2O_3 w stosunku do węglowodorów cyklicznych i aromatycznych. Dowodzi tego zarówno najniższa energia oddziaływania jak i najmniejsze odległości kontaktów. Węglowodory aromatyczne desorbują z powierzchni katalizatora, odległość jest znacznie większa niż w przypadku alkanów, a ponadto energia oddziaływania z katalizatorem jest dodatnia. Oznacza to, że katalizator będzie w pewien sposób

promował zajście reakcji dehydrocyklizacji. Produkty reakcji – węglowodory aromatyczne – mają tendencję do desorpcji z powierzchni katalizatora, a zatem do zwalniania miejsc aktywnych dla substratów – alkanów – których adsorpcja jest w takim wypadku ułatwiona. Należy tu wyraźnie zaznaczyć, że są to jedynie przesłanki, a nie określona w pełni równowaga adsorpcyjna.

Trudno jest określić jednoznacznie sposób oddziaływania alkanów rozgałęzionych i cyklicznych. O ile energia oddziaływania jest bardzo zbliżona, to jednak odległości kontaktów są znacznie mniejsze w przypadku alkanów rozgałęzionych niż cykloalkanów.

Stosunkowo łatwy do interpretacji jest wpływ platyny, która ułatwia adsorpcję poprzez obniżenie energii oddziaływania z węglowodorem. Stosowana metoda nie nadaje się jednakże do jednoznacznego określenia wpływu cyny, ani na podstawie energii ani odległości kontaktów.

10. ADSORPCJA *n*-HEPTANU W MODELU Pt-Sn/ γ -Al₂O₃: WPŁYW METALI

W niniejszej części pracy przedstawiono rezultaty modelowania molekularnego adsorpcji na katalizatorze Pt-Sn/ γ -Al₂O₃. Wykorzystując metodę sorpcji w wielkim kanonicznym zespole statystycznym, określono wpływ zawartości i stopnia dyspersji platyny, a także zawartości cyny.

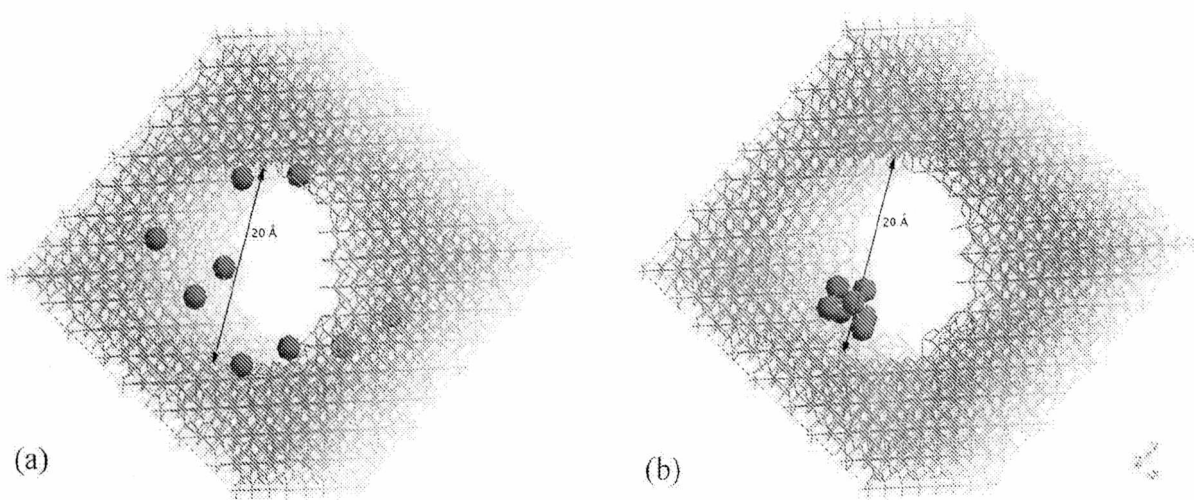
Informacje dotyczące przebiegu adsorpcji poszczególnych reagentów są trudne do uzyskania drogą eksperymentalną z uwagi na fakt, że warunki (temperatura, obecność katalizatora) sprzyjają zachodzeniu reakcji i ustalaniu się równowagi chemicznej. Symulacje komputerowe dają możliwość zablokowania zajścia reakcji chemicznej i dzięki temu obserwowanie tylko adsorpcji substratu reakcji dehydrocyklizacji.

10.1. Adsorpcja w katalizatorze Pt/ γ -Al₂O₃

Budowa modeli

Pojedyncza komórka elementarna γ -Al₂O₃ jest zbyt mała, aby możliwe było jej wykorzystanie w symulacjach, konieczne zatem było takie jej powielenie, aby umożliwić utworzenie w niej mikroporu. Jako podstawową jednostkę wybrano układ 112 komórek elementarnych tworzących prostopadłościan o wymiarach 24x24x56 Å (4x4x7 komórek). W powstałej w ten sposób superkomórce utworzono jeden cylindryczny mikropor o średnicy 20 Å. Mikropor był usytuowany równolegle do większych ścian superkomórki i jego oś przecinała mniejsze ściany w ich środkach.

Bazując na powyższym modelu nośnika stworzono 9 modeli katalizatora o różnej zawartości platyny: od 1 atomu do 9 atomów na superkomórkę, odpowiadających wagowym zawartościom Pt od 0,21% do 1,87%. Platyna została wbudowana w powierzchnię mikroporu w formie tlenków [45], tj. pomiędzy wszystkimi atomami metali (Al-Pt) znajdowały się mostki tlenowe. Miejsca podstawienia atomów platyny zostały wybrane losowo, w przeciwieństwie do części dotyczącej dokowania. W podobny sposób zbudowany został również model zawierający klastery Pt złożony z 7 atomów Pt (1,45% wag). Geometria klastera została przed umieszczeniem w strukturze Al_2O_3 zoptymalizowana, a następnie został on połączony z nośnikiem za pomocą trzech mostków tlenowych. Modele wykorzystane w symulacjach przedstawione zostały na Rys. 14.



Rys. 14. Modele Al_2O_3 wykorzystane w symulacji adsorpcji. (a) model o maksymalnej dyspersji platyny, (b) model z platyną wbudowaną w formie klastera.

Modyfikacja układu - utworzenie mikroporu oraz zastąpienie atomów Al atomami Pt - spowodowało zaburzenie struktury krystalicznej i pociągnęło za sobą konieczność optymalizacji geometrii modelu.

Metoda sorpcji w wielkim kanonicznym zespole statystycznym wykorzystana w pracy do analizy adsorpcji *n*-heptanu na katalizatorze Pt/ γ - Al_2O_3 jest metodą stochastyczną. Zgodnie z nią wzajemne położenia adsorbatu i adsorbentu są wybierane losowo i akceptowane bądź odrzucane w zależności od kryterium energetycznego

układu. Generowanie nowego stanu układu powtarza się wielokrotnie w celu osiągnięcia równowagi między ilością stanów zaakceptowanych do odrzuconych, która oznacza również osiągnięcie równowagi termodynamicznej. Liczba iteracji koniecznych do osiągnięcia równowagi była różna w zależności od ciśnienia w układzie; wahała się od 1 do 12,5 mln. iteracji.

Zakres ciśnień został dobrany w następujący sposób: przy najniższym ciśnieniu dla którego prowadzono obliczenia *n*-heptan prawie nie adsorbował się wewnątrz mikroporu. Następnie ciśnienie zwiększano 10-krotnie. Obliczenia powtarzano do momentu, gdy adsorbat wysycił już wszystkie dostępne miejsca, a dalszy wzrost ciśnienia nie powodował zwiększenia ilości zaadsorbowanych cząsteczek.

Z uwagi na elastyczność cząsteczki *n*-heptanu, konieczne było uwzględnienie możliwych konformacji tej molekuly występujących w podwyższonej temperaturze. Uzyskano to poprzez dokonanie symulacji dynamiki molekularnej izolowanej cząsteczki *n*-heptanu w temperaturze 1073 K – podobnie jak w części pracy dotyczącej dokowania. Stworzony został w ten sposób zestaw 10 możliwych konformacji wykorzystanych w symulacji Monte Carlo.

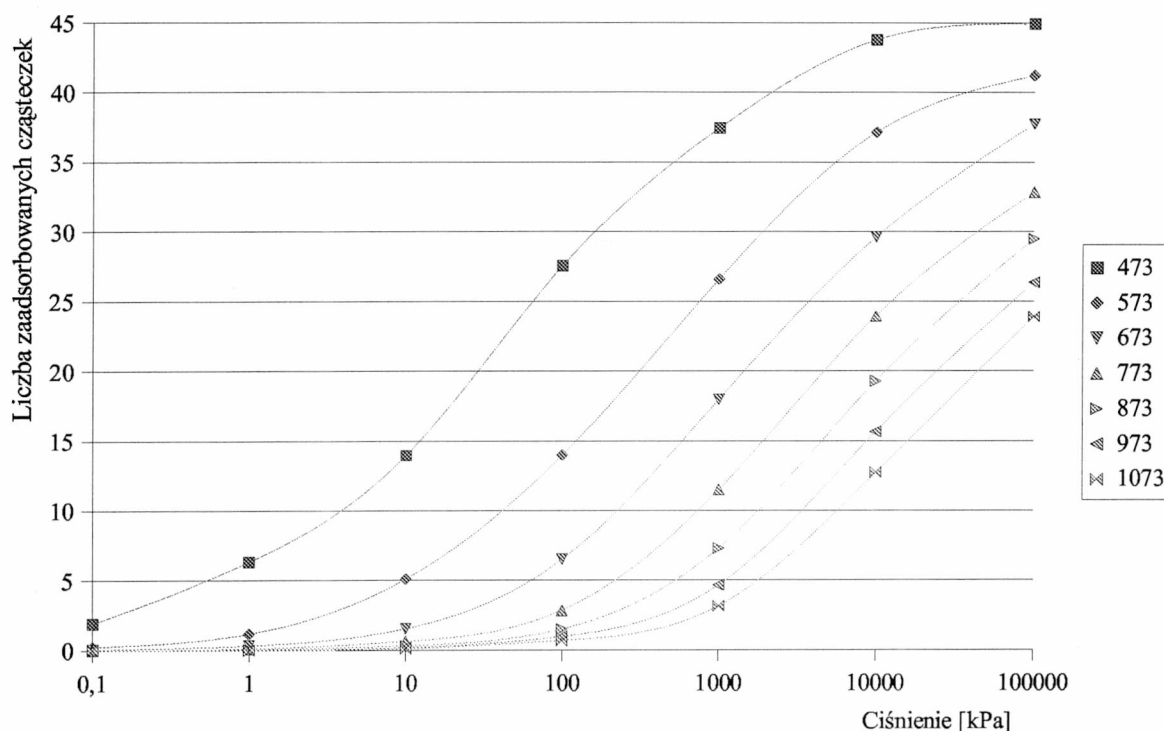
Procedura numeryczna GCMC, przy pomocy której przeprowadzono symulacje sorpcji *n*-heptanu, wymaga nałożenia na symulowany układ periodycznych warunków brzegowych. W tym celu zakłada się, że układ należy traktować jako nieskończony, zbudowany z jednakowych elementów - pudełek (periodic box) - poukładanych sąsiadująco. Najwygodniejszym rozwiązaniem było potraktowanie superkomórki jako pudełka elementarnego.

Symulacje przeprowadzono w temperaturach od 573 K do 1073 K w przedziałach co 100 K, dla każdego zbudowanego modelu. Dodatkowo w celu porównania przeprowadzono symulację w modelu nie zawierającym platyny.

Wyniki

Wykorzystana metoda pozwoliła na obliczenie równowagowej ilości zaadsorbowanych cząsteczek *n*-heptanu we wszystkich układach. Otrzymane w taki sposób

izotermy adsorpcji w modelu zawierającym 7 atomów Pt w superkomórce przedstawia przykładowy Rys. 15.

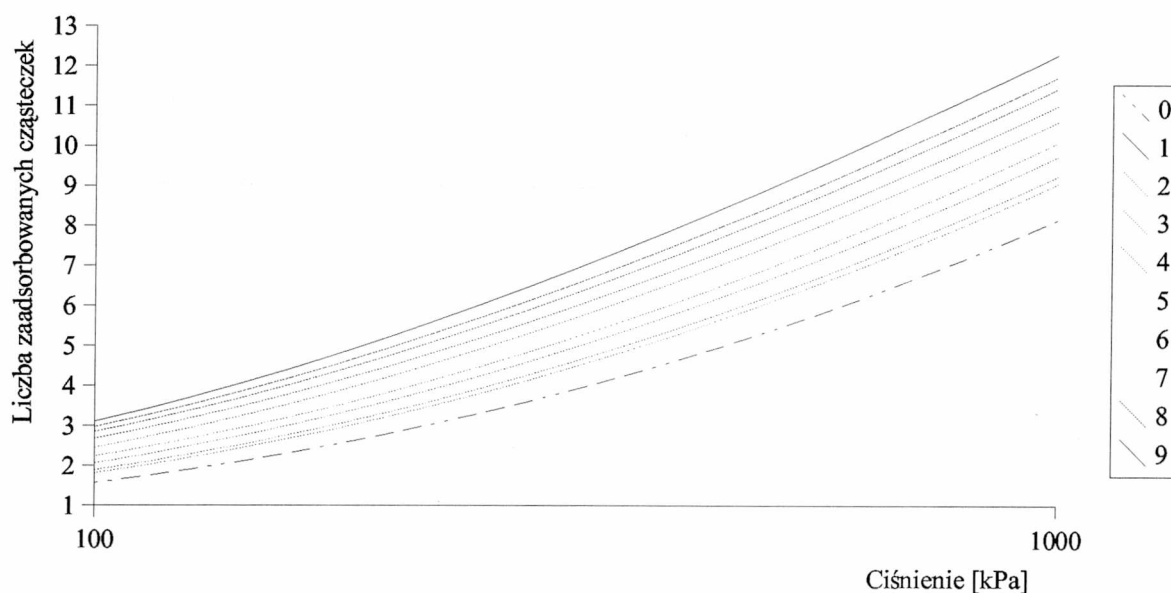


Rys. 15. Izotermy adsorpcji *n*-heptanu w modelu zawierającym 7 atomów Pt o maksymalnej dyspersji.

Można zauważyć, że ilość zaadsorbowanych cząsteczek wzrasta wraz ze wzrostem ciśnienia – co jest zgodne z oczekiwaniami, gdyż wyższe ciśnienie powoduje przesunięcie równowagi w kierunku adsorpcji. Ponadto podwyższenie temperatury zmniejsza adsorpcję – ilość zaadsorbowanych cząsteczek maleje wraz ze wzrostem temperatury. Wynik taki również jest zgodny z oczekiwaniami, gdyż wzrost temperatury powinien powodować desorpcję sorbatu z powierzchni katalizatora.

Wnioski te mogą wydawać się oczywiste, jednakże należy je potraktować jako podstawowy test modelu obliczeniowego. O ile ten wynik jest przynajmniej jakościowo zgodny z danymi eksperymentalnymi, należy oczekiwać tego samego w stosunku do pozostałych wyników. Analogiczne przebiegi izoterm adsorpcji obserwowano dla wszystkich modeli katalizatora o różnej zawartości platyny.

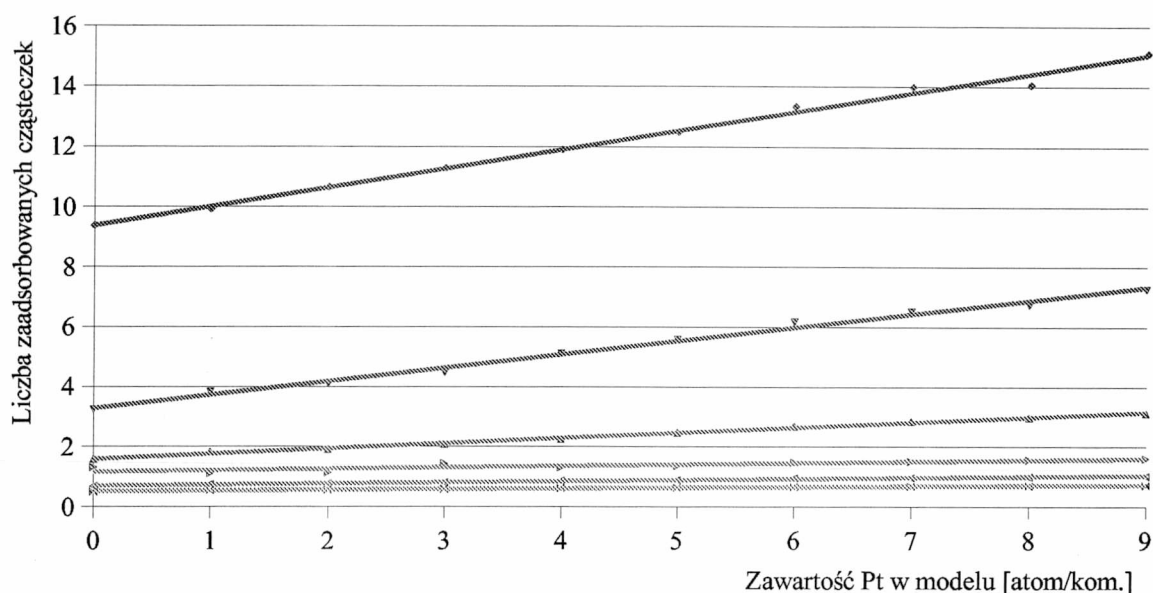
Rys. 16 przedstawia fragment izoterm adsorpcji w temperaturze 773 K dla modeli z różną ilością atomów Pt. Wpływ ilości platyny na adsorpcję *n*-heptanu jest wyraźnie widoczny, mimo że nie jest aż tak duży jak wpływ temperatury czy ciśnienia.



Rys. 16. Fragmenty izoterm adsorpcji w temperaturze 773 K w modelach o zawartości Pt od 1 do 9 atomów w superkomórce. Linia przerywaną oznaczono izotermę w modelu nośnika, bez atomów Pt.

Jak widać na Rys. 16, ze wzrostem zawartości platyny rośnie ilość zaadsorbowanych cząsteczek *n*-heptanu. Tak więc obecność platyny wpływa korzystnie na adsorpcję tego węglowodoru. Najbardziej odbiega od pozostałych izoterma adsorpcji w modelu nie zawierającym platyny – można uznać to za różnicę jakościową. Obserwacja ta jest zgodna z ogólnie znaną zdolnością platyny do silnego adsorbowania węglowodorów, którą to cechę wykorzystuje się często dla określenia stopnia jej dyspersji na powierzchni katalizatora [130].

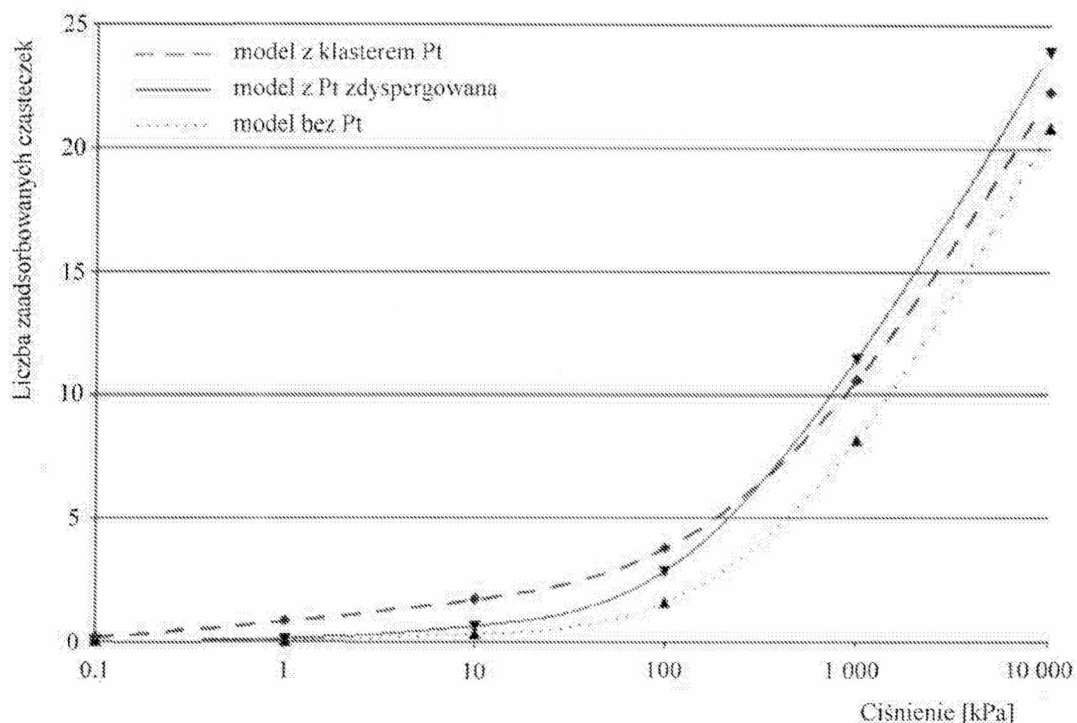
Rys. 17 przedstawia zależność ilości zaadsorbowanych cząsteczek *n*-heptanu od zawartości platyny w modelu katalizatora dla różnych temperatur pod ciśnieniem 100 kPa.



Rys. 17. Zależność równowagowej liczby zaadsorbowanych cząsteczek *n*-heptanu od zawartości Pt w modelu katalizatora, w ciśnieniu 100 kPa i temperaturach 1073 K (—), 973 K (---), 873 K (— · —), 773 K (·····), 673 K (— · — · —) i 573 K (— · — · — · —).

Ilość zaadsorbowanych cząsteczek wzrasta liniowo wraz z zawartością platyny w modelu. Zależność ma podobny charakter dla wszystkich badanych temperatur. Tak więc wpływ dodatkowych atomów platyny na adsorpcję *n*-heptanu jest addytywny. Z rysunku wynika również, że wpływ platyny na adsorpcję *n*-heptanu maleje ze wzrostem temperatury.

Nieco inny jest charakter zależności ilości zaadsorbowanego *n*-heptanu w modelu zawierającym klaster Pt (Rys. 18). W niższych ciśnieniach obserwuje się ułatwioną adsorpcję w modelu zawierającym klaster w stosunku do modelu o takiej samej zawartości ale zdyspergowanej Pt. Z kolei wzrost ciśnienia powoduje, że *n*-heptan łatwiej adsorbuje się w modelu o całkowicie zdyspergowanej Pt. Jednakże w każdych warunkach *n*-heptan adsorbuje się najtrudniej w modelu nośnika, nie zawierającym Pt.

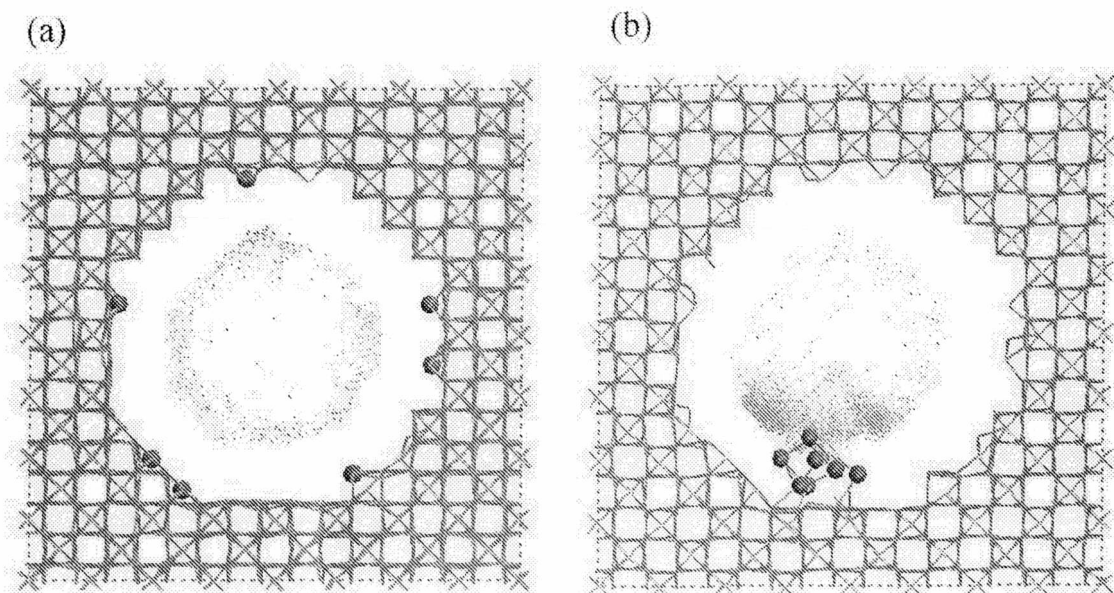


Rys. 18. Izotermy adsorpcji w modelach o różnym rozmieszczeniu atomów platyny.

Silniejsze oddziaływanie klastra platyny z *n*-heptanem w niskich ciśnieniach, może być wytłumaczone niższą energią oddziaływania węglowodoru w pobliżu tego centrum adsorpcji. Cząsteczki z większym prawdopodobieństwem adsorbują się na tym centrum, podczas gdy w przypadku platyny zdyspergowanej w większym stopniu, rozmieszczenie cząsteczek węglowodoru jest bardziej jednorodne, w pobliżu atomów Pt rozmieszczonych na całej powierzchni mikroporu. Zjawisko to zostało zilustrowane na Rys. 19.

Każdy punkt na Rys. 19 odpowiada środkowi masy cząsteczki *n*-heptanu po iteracji zakończonej sukcesem. Wyraźnie widoczne jest zwiększone prawdopodobieństwo adsorpcji *n*-heptanu w pobliżu klastra platyny (Rys. 19b) oraz brak uprzywilejowanego miejsca adsorpcji w modelu o platynie zdyspergowanej. Cząsteczki łatwiej adsorbują się w pobliżu skupiska platyny i blokują to miejsce dla innych cząsteczek. Dla wyższego ciśnienia parcjalego, gdy w układzie znajduje się więcej cząsteczek *n*-heptanu, mogą one adsorbować się tylko do ścianek nośnika, a ich energia oddziaływania jest większa. Wynikiem tego zjawiska jest ułatwiona adsorpcja przy niskich i utrudniona przy wysokich ciśnieniach. Gdy platyna jest zdyspergowana

(Rys. 19a), dostępnych jest więcej miejsc adsorpcji, które stopniowo wysycane są przy wzroście liczby cząsteczek w układzie. W wyższym ciśnieniu ułożenie takie jest korzystne, z uwagi na możliwość zaadsorbowania większej liczby cząsteczek *n*-heptanu.



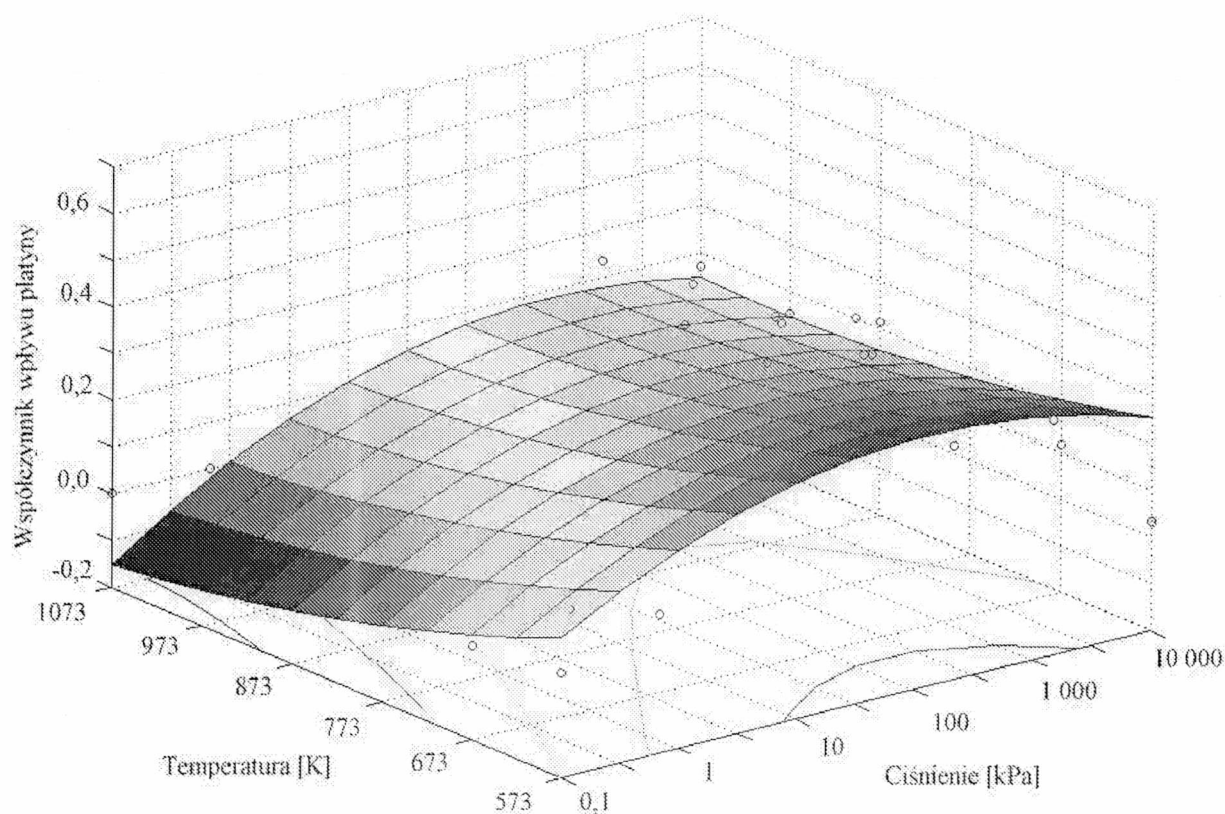
Rys. 19. Chmury masy *n*-heptanu w modelu o maksymalnej dyspersji Pt (a) i Pt w formie klastera (b).

Oba modele zawierają taką samą ilość platyny.

Interesujące rezultaty daje porównanie współczynników kierunkowych prostych zależności ilości zaadsorbowanych cząsteczek od zawartości platyny obliczonych dla różnych temperatur i ciśnień. Można przyjąć, że większa wartość współczynników oznacza większy wpływ platyny w danych warunkach – innymi słowy: im większy współczynnik kierunkowy w danej temperaturze i ciśnieniu, tym bardziej w tych warunkach platyna ułatwia adsorpcję.

Rys. 20 przedstawia wartości współczynników kierunkowych prostych opisujących zależność wpływu platyny na adsorpcję, aproksymowane dla różnych warunków symulacji wielomianem drugiego stopnia. Największy wpływ platyny na adsorpcję widoczny jest w niskiej temperaturze (573 K) i pod ciśnieniem około 100 kPa. Pod mniejszym jak i większym ciśnieniem wpływ platyny jest mniejszy (maleją współczynniki zależności), jednakże ciągle korzystny. Zwiększenie temperatury zmniejsza korzystny efekt dodatku platyny na adsorpcję *n*-heptanu (współczynniki

maleją). Nie można tu jednak mówić o desorpcji, bo cząsteczek *n*-heptanu adsorbuje się coraz więcej w miarę wzrostu zawartości Pt w modelu. Dodatek metalu zawsze zwiększa adsorpcję, ponieważ współczynniki zależności są zawsze dodatnie, jednakże w pewnych warunkach wpływ ten jest większy, w innych mniejszy. Interesujące jest, że maksimum wartości współczynników kierunkowych przesuwa się w stronę wyższych ciśnień wraz ze wzrostem temperatury.



Rys. 20. Wartości współczynników kierunkowych prostych opisujących zależność ilości zaadsorbowanego *n*-heptanu od ilości Pt w modelu katalizatora.

Przybliżenie wartości współczynników wielomianem drugiego stopnia ma charakter bardziej jakościowy z uwagi na stosunkowo niski współczynnik korelacji ($R=0,710$), jednakże należy spodziewać się dalszego wzrostu wpływu zawartości platyny na ułatwienie adsorpcji wraz ze spadkiem temperatury.

10.2. Adsorpcja w modelu Sn/ γ -Al₂O₃

Celem tej części pracy jest określenie wpływu Sn na adsorpcję węglowodorów w modelu Al₂O₃ i porównanie tego wpływu z efektem wywieranym przez platynę. Wykorzystano w tym celu model zawierający tylko cynę, bez platyny. W ten sposób wykluczona została interakcja pomiędzy dwoma metalami aktywnymi.

Założono, że cyna nie występuje w katalizatorze w postaci większych skupisk, a jest całkowicie zdyspergowana i jest wbudowana w nośnik w postaci SnO_x [45].

Budowa modeli

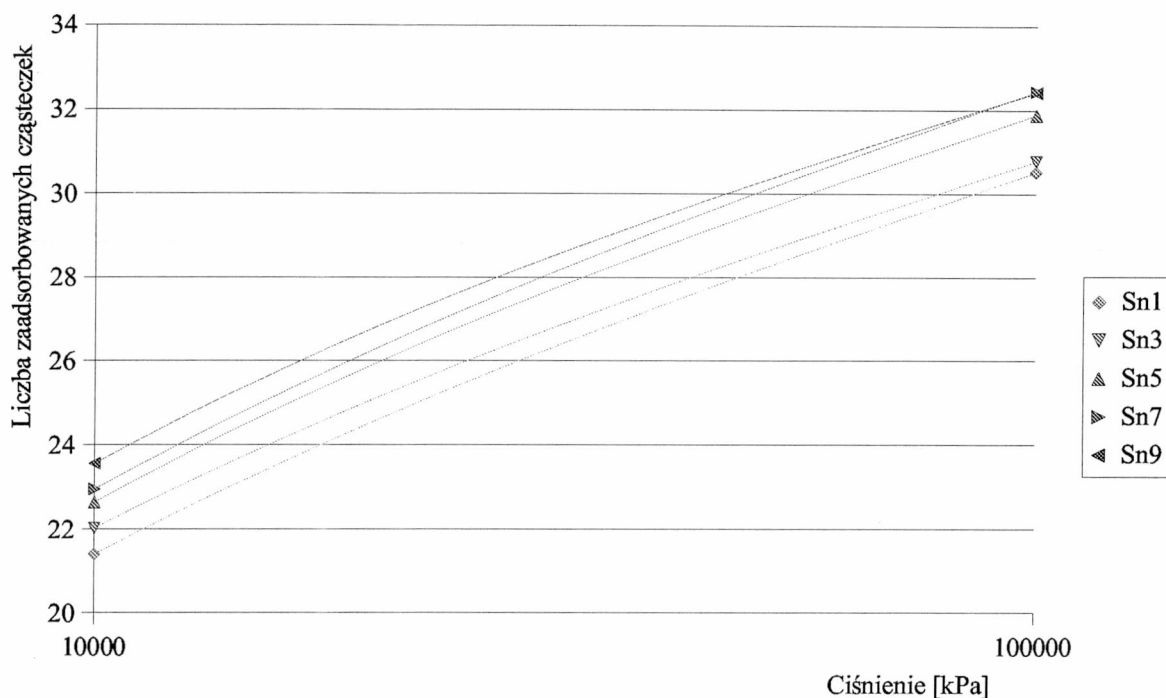
Modele wykorzystane w tej części pracy zostały utworzone w analogiczny sposób jak uprzednio dla katalizatora platynowego. Bazując na modelu nośnika zbudowano 5 modeli katalizatora o różnej zawartości cyny: 1, 3, 5, 7 i 9 atomów na superkomórkę, co odpowiadało wagowej zawartości od 0,12 % do 1,12 % Sn. Cyna, podobnie jak platyna, została wbudowana w powierzchnię mikroporu w formie tlenków, a miejsca podstawienia atomów metalu zostały wybrane losowo.

Wyniki

Ogólny przebieg izoterm adsorpcji *n*-heptanu jest bardzo zbliżony do przedstawionego na Rys. 15. Na ilość zaadsorbowanych cząsteczek *n*-heptanu wpływa przede wszystkim ilość wolnego miejsca w mikroporze i warunki narzucone na układ – ciśnienie i temperatura. W porównaniu z tymi czynnikami wpływ cyny na adsorpcję *n*-heptanu jest znacznie mniejszy.

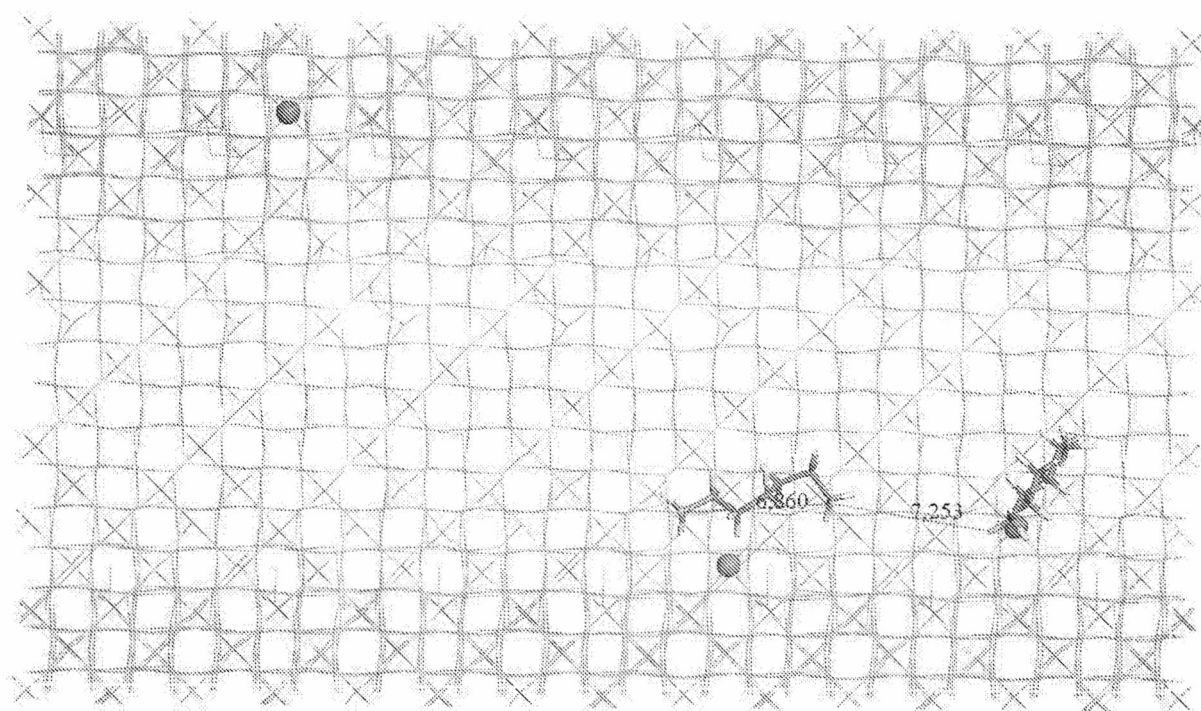
Fragmety izoterm adsorpcji *n*-heptanu w modelach o różnej zawartości Sn przedstawione zostały na Rys. 21. Podobnie jak w przypadku Pt, cyna w niewielkim stopniu ułatwia adsorpcję węglowodoru – w miarę wzrostu ilości metalu w modelu zwiększa się także równowagowa liczba zaadsorbowanych cząsteczek. Obserwuje się skokowy wzrost wielkości adsorpcji pomiędzy modelami z 3 atomami i z 5 atomami Sn.

Wzrost ten jest zauważalny w każdych warunkach (w większym lub mniejszym stopniu).



Rys. 21. Fragmenty izoterm adsorpcji *n*-heptanu w modelach Al_2O_3 o różnej zawartości Sn w temperaturze 773 K.

W celu wyjaśnienia tej obserwacji dokonano dokładnej analizy budowy modelu i rozmieszczenia atomów Sn na nośniku. W czasie budowy modelu przyjęto losowy rozkład atomów metalu na nośniku generowany automatycznie. W wyniku tego powstał model zawierający dwa atomy Sn położone w niewielkiej odległości (12,4 Å). W wyniku tego cząsteczka *n*-heptanu zaadsorbowana w jednym z centrów cynowych może ograniczać w pewnym stopniu dostęp innym cząsteczkom do drugiego centrum cynowego. Odległość ta jest jednak na tyle duża, że pojedyncza cząsteczka nie może zablokować obu tych centrów, a jedynie utrudnić adsorpcję w jednym z nich. Zjawisko to zostało zilustrowane na Rys. 22.

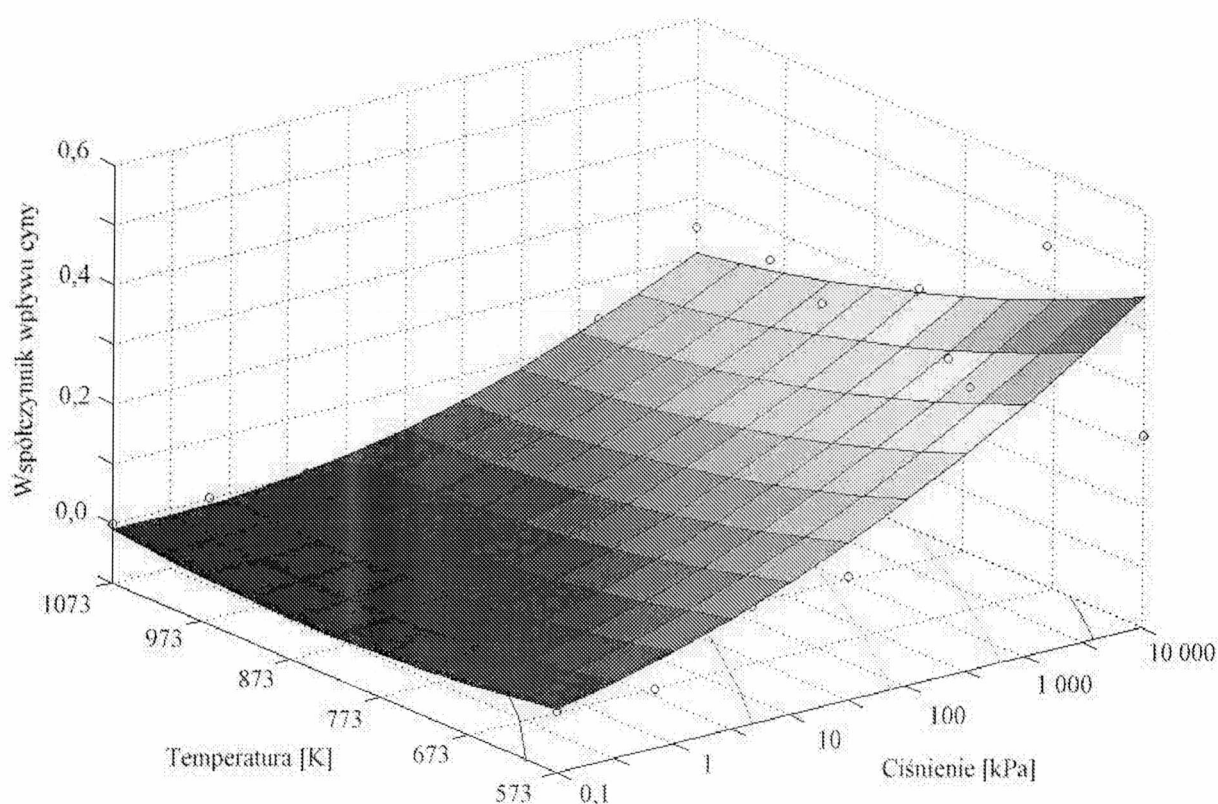


Rys. 22. Rozmieszczenie atomów Sn w porze modelu utrudniające adsorpcję w obu centrach.

Pomimo takiego rozmieszczenia atomów cyny, podobnie jak w modelu z Pt, równowagowa liczba cząsteczek *n*-heptanu wzrasta liniowo wraz ze wzrostem zawartości metalu (Sn) w modelu. Jednakże nachylenie prostych jest mniejsze niż w modelu z Pt w takich samych warunkach. Dla przykładu – w temperaturze 773 K i ciśnieniu 100 kPa współczynnik kierunkowy prostej ma wartość 0,008 dla Sn i 0,17 dla Pt. Tak więc można stwierdzić, że mechanizm wpływu metali na adsorpcję węglowodorów jest podobny, różni się tylko intensywnością. Adsorpcja *n*-heptanu zachodzi zatem głównie na centrach platynowych (i tam też zachodzi reakcja dehydrocyklizacji). Cyna nie odgrywa istotnej roli w tym procesie, a jej funkcja jest prawdopodobnie całkiem inna.

Rys. 23 przedstawia wartości współczynników kierunkowych w różnych ciśnieniach i temperaturach. Ogólny kształt zależności jest zbliżony do analogicznego wykresu dla modeli z platyną, jednakże w przeciwieństwie do niego na wykresie dla Sn nie występuje maksimum. Cyna ułatwia adsorpcję w największym stopniu w ciśnieniu 10 000 kPa i temperaturze 573 K. W przeciwieństwie do modeli z platyną należy zatem

oczekiwać silniejszego ułatwiania adsorpcji w niższych temperaturach i wyższych ciśnieniach.



Rys. 23. Wartości współczynników kierunkowych prostych opisujących zależność ilości zaadsorbowanego *n*-heptanu od ilości Sn w modelu katalizatora.

10.3. Adsorpcja w katalizatorze Pt-Sn/ γ -Al₂O₃

Dla uzyskania kompletnego opisu adsorpcji należy jeszcze ocenić wpływ interakcji obu metali na przebieg adsorpcji. Dokonano tego można poprzez zbudowanie modelu zawierającego zarówno Pt jak i Sn.

Modele i szczegóły obliczeniowe

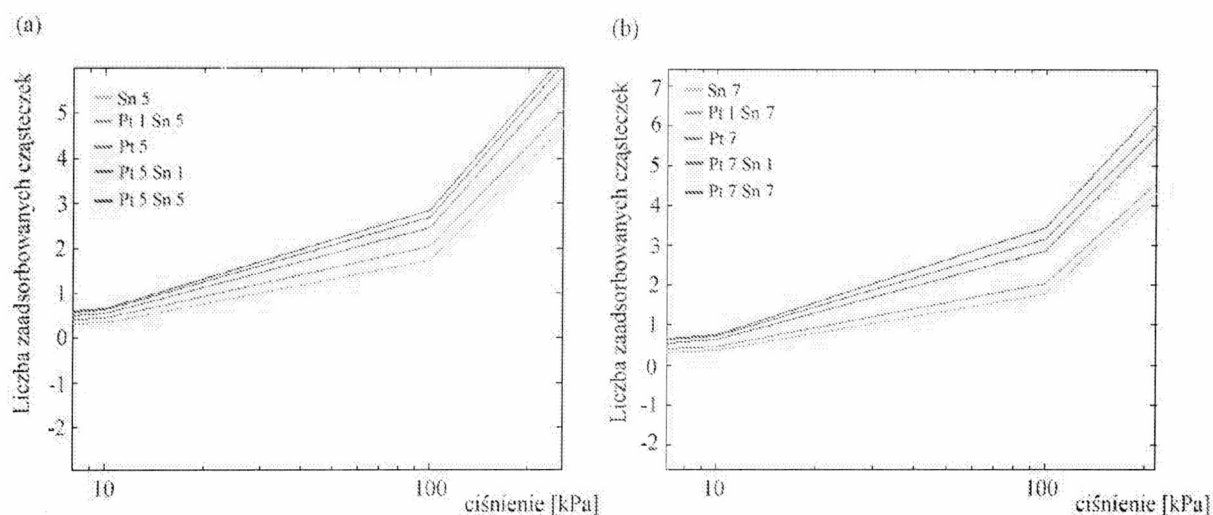
W celu przeprowadzenia odpowiednich symulacji zbudowano 25 modeli katalizatorów Pt-Sn/ γ -Al₂O₃ o różnej zawartości metali. Liczba atomów Pt i Sn zmieniała się od 1 do 9, co 2. Jako bazowy model wykorzystano nośnik z mikroporem

o średnicy 20 Å, który wykorzystano poprzednio jako bazę do tworzenia modeli. Wykluczono w ten sposób możliwość zmiany ułożenia atomów nośnika na powierzchni mikroporu.

Wszystkie atomy metali, zarówno Pt jak i Sn, wbudowane zostały w powierzchnię nośnika w formie tlenków, w modelu nie umieszczano większych skupisk żadnego z metali. Zawartość wagowa cyny i platyny jest taka sama jak w poprzednich symulacjach, ponieważ zachowano taką samą ilość ich atomów w superkomórce.

Wyniki

Przebieg izoterm adsorpcji dla modelu Pt-Sn/ γ -Al₂O₃ jest zbliżony do izoterm dla modeli zawierających samą Pt i samą Sn. Analiza porównawcza tych izoterm (Rys. 24) pozwala stwierdzić, że równowagowa ilość zaadsorbowanych cząsteczek wzrasta nieznacznie w modelu Pt-Sn/ γ -Al₂O₃ w porównaniu do Pt/ γ -Al₂O₃ i Sn/ γ -Al₂O₃.

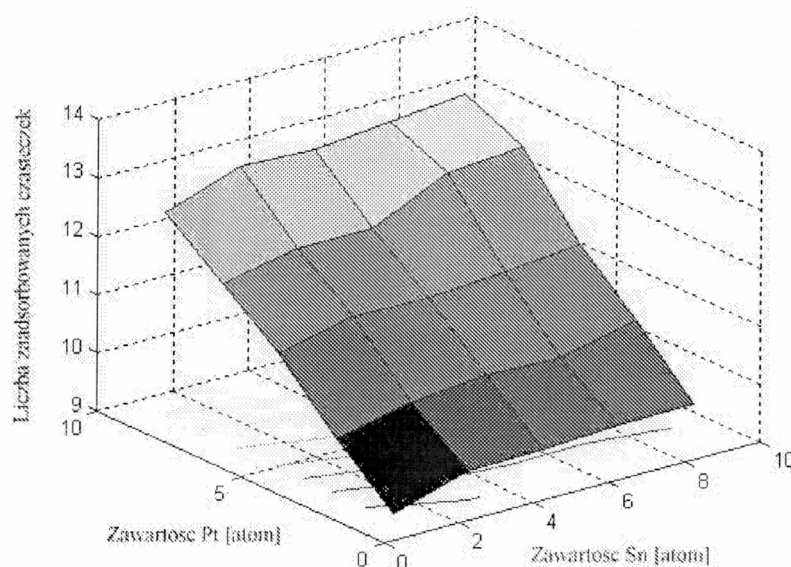


Rys. 24. Fragmenty izoterm adsorpcji *n*-heptanu w modelach o różnej zawartości metali.

Obserwuje się skokowy wzrost ilości zaadsorbowanego *n*-heptanu w modelach bez platyny i z 1 atomem w komórce a pozostałymi modelami, o większej zawartości tego metalu. Jest to kolejne potwierdzenie większego wpływu platyny (niż cyny) w ułatwianiu adsorpcji. Wzrost jest większy w modelu o 7 atomach metali, gdyż

większy jest również wzrost ilości platyny – z 1 do 7 atomów. Taki przyrost w ilości cyny nie wpływa tak znacząco na liczbę zaadsorbowanych cząsteczek.

W każdych warunkach występuje liniowy wzrost równowagowej ilości węglowodoru w miarę zwiększenia zawartości metalu w modelu katalizatora. Dotyczy to zarówno platyny przy stałej zawartości cyny jak i cyny przy stałej zawartości platyny. Zilustrowano to w postaci funkcji dwu zmiennych – zawartości Sn i Pt (Rys. 25).



Rys. 25. Zależność ilości zaadsorbowanych cząsteczek od zawartości metali w komórce modelu katalizatora w temperaturze 773 K i ciśnieniu 1 000 kPa.

Równowagowa liczba cząsteczek *n*-heptanu wzrasta liniowo wraz z liczbą atomów Pt w większym stopniu, niż z liczbą atomów Sn. Jest to zgodne z wcześniejszymi wynikami uzyskanymi dla modeli zawierających tylko jeden z metali. Tak więc nie występuje tu interakcja pomiędzy atomami Sn i Pt wbudowanymi w powierzchnię nośnika. Oddziaływanie atomów Sn i Pt z *n*-heptanem jest addytywne. Powyższe obserwacje dotyczą całego badanego obszaru zmian temperatury i ciśnienia.

11. BADANIE ZJAWISK ADSORPCJI I DYFUZJI BENZENU

Zjawiska dyfuzji i adsorpcji benzenu w porach katalizatora Pt-Sn/ γ -Al₂O₃ w szerokim zakresie zmian parametrów reakcji, zawierającym w sobie również warunki reformingu [131], były przedmiotem badań w tej części pracy.

Symulacje dyfuzji zostały wykonane dla dwóch różnych układów. Pierwszym z nich był układ, w którym ilość dyfundujących cząsteczek benzenu wynikała z równowagi adsorpcyjnej. Dla określenia ilości zaadsorbowanych cząsteczek w danej temperaturze wykorzystano metodę GCMC. Obliczenia wykonano dla zakresu temperatur 500-900 K. Drugim układem był model ze stałą ilością cząsteczek benzenu niezależną od stanu równowagi. Ilość tę można było wybrać arbitralnie – zdecydowano że będzie to równowagowa liczba cząsteczek zaadsorbowanych na powierzchni katalizatora w temperaturze 900 K i pod ciśnieniem 1 MPa.

11.1. Konstrukcja modelu katalizatora

Ponieważ pojedyncza komórka elementarna γ -Al₂O₃ jest zbyt mała do utworzenia wewnątrz niej mikroporu, do obliczeń wykorzystano model utworzony poprzez powielenie komórki elementarnej do rozmiarów 4x4x7 komórek. W tak powstałej strukturze utworzony został mikropor o średnicy 20 Å.

Dalsza modyfikacja polegała na podstawieniu niektórych atomów Al leżących na powierzchni poru atomami Pt i Sn. Otrzymany w ten sposób układ nie posiadał

zgrupowań $\text{Pt}^{\text{IV}}\text{-Sn}^{\text{IV}}$, lecz wszystkie metale były wbudowane w strukturę nośnika w formie tlenków.

Dokonana modyfikacja układu – utworzenie mikroporu oraz zastąpienie atomów Al atomami obcych metali – spowodowała zaburzenie struktury krystalicznej i wymagała dokonania optymalizacji geometrii modelu.

11.2. Symulacje adsorpcji

Szczegóły obliczeniowe

Do obliczeń wykorzystano procedurę numeryczną GCMC. Jako modele wyjściowe do obliczeń wykorzystano zbudowany i zoptymalizowany model adsorbentu $\text{Pt-Sn}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ oraz model adsorbentu – cząsteczki benzenu.

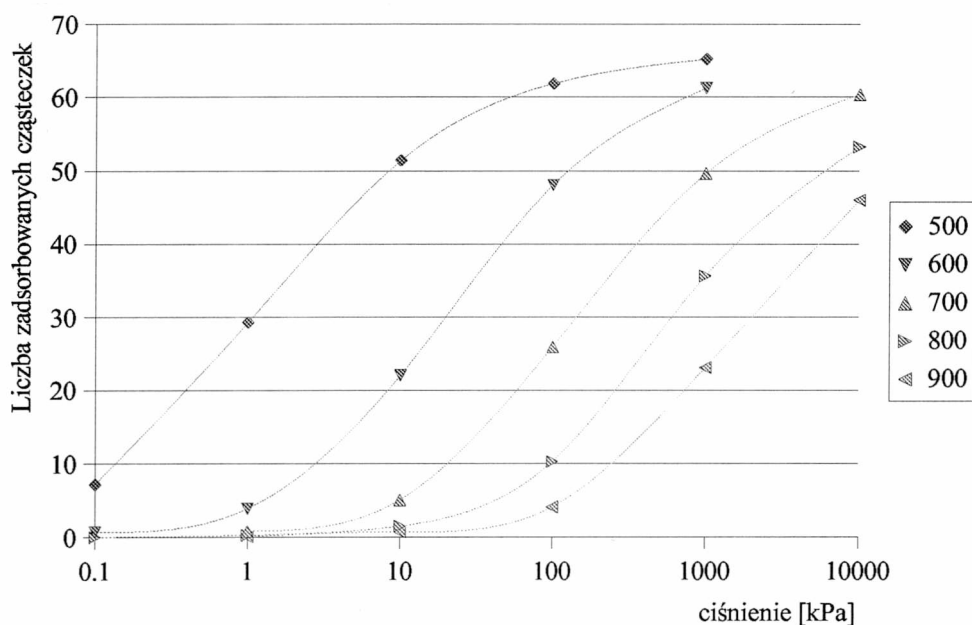
Celem tej części symulacji było doprowadzenie modelu $\text{Pt-Sn}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ z zaadsorbowanymi cząsteczkami benzenu do stanu równowagi. Obliczenia prowadzono dla ustalonych wartości temperatur – 500, 600, 700, 800 i 900 K – w każdej dla ciśnień – 100 Pa, 1 kPa, 10 kPa, 100 kPa, 1 MPa i 10 MPa. Zakres temperatur dobrano w taki sposób aby obejmował obszar temperatur procesu reformingu węglowodorów [13] i poszerzono w sposób umożliwiający określenie zależności temperaturowej. Zakres ciśnień dobrano tak, aby obejmował najszerszy zakres ilości zaadsorbowanych cząsteczek benzenu. W szczególności dla ciśnień mniejszych od 100 Pa ilość zaadsorbowanych cząsteczek była znikoma, a wymuszenie ciśnień większych od 10 MPa nie powodowało zwiększenia liczby cząsteczek adsorbentu w mikroporze.

Procedura numeryczna nie pozwalała na jakikolwiek ruch atomów należących do modelu katalizatora – przez cały czas trwania obliczeń cząsteczka $\text{Pt-Sn}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ pozostawała sztywna, nie ulegała oddziaływaniom, lecz była jedynie ich źródłem.

Wyniki

Izotermy adsorpcji w temperaturach 500-900 K przedstawia Rys. 26. Pod ciśnieniem 0,1 kPa, adsorpcja jest obserwowana jedynie w temperaturze 500 K. Powyżej

tej temperatury na 1 superkomórkę modelu przypada mniej niż 1 cząsteczka benzenu – od ok. 0,7 w 600 K do ok. 0,03 w 800 K (dla 900 K nie przeprowadzono symulacji w tym ciśnieniu). Liczba zaadsorbowanych cząsteczek benzenu przypadających na superkomórkę wzrasta razem z ciśnieniem. Na przykład: w temperaturze 700 K i pod ciśnieniem 1 kPa na superkomórkę przypada 0,86 cząsteczki i ilość ta rośnie w miarę wzrostu ciśnienia, tak że przy 10 MPa przekracza wartość 60 (60,35).



Rys. 26. Izotermę adsorpcji benzenu z modelu $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Przy wzroście temperatury ma miejsce desorpcja benzenu. I tak dla ciśnienia 10 kPa najwięcej zaadsorbowanych cząsteczek przypada na temperaturę 500 K – 51,41 cząsteczek na superkomórkę, po wzroście temperatury liczba ich maleje aż do 0,75 przy 900 K.

Szczegółowe dane dotyczące adsorpcji benzenu zestawiono w tabeli 4.

Tab. 4. Liczba i energie zaadsorbowanych cząsteczek benzenu w komorze symulacyjnej.

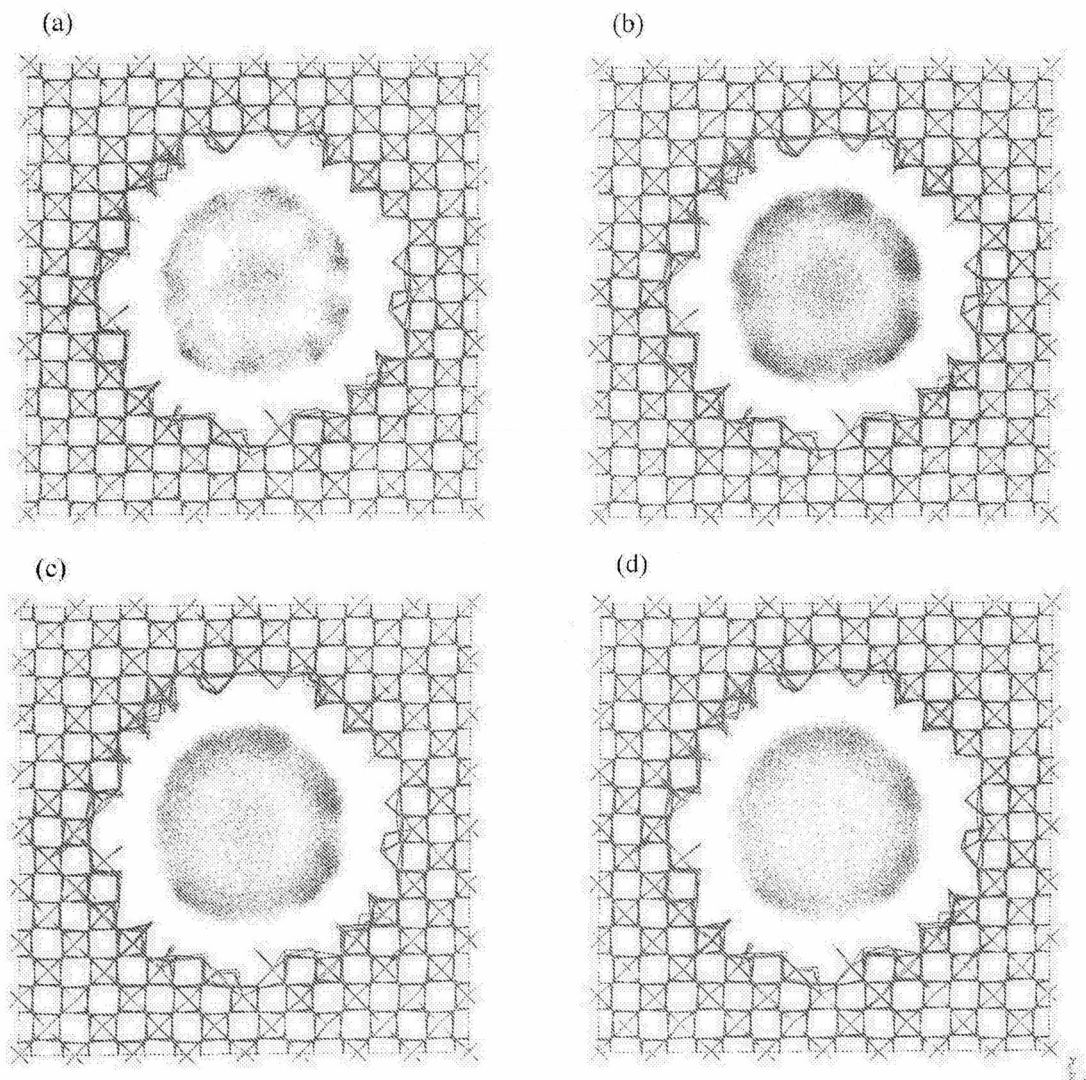
<i>Liczba cząsteczek w superkomórze</i>	<i>500 K</i>	<i>600 K</i>	<i>700 K</i>	<i>800 K</i>	<i>900 K</i>
Średnia z całej symulacji	61,84	61,20	49,62	35,67	23,08
W końcowym modelu	62	61	50	36	23
Średnia energia cząsteczki [kcal/mol]	-16,50	-16,14	-15,16	-14,28	-13,42
Ciepło adsorpcji [kcal/mol]	17,49	17,33	16,55	15,87	15,21

Wartość średniej energii cząsteczek w modelu wskazuje, że adsorpcja w wyższej temperaturze jest słabsza i desorpcja cząsteczki wymaga mniejszego nakładu energii (-13,42 kcal/mol dla 900 K) niż w temperaturze niższej (-16,50 kcal/mol dla 500 K). Różnica wynosi zatem ok. 3 kcal/mol przy różnicy temperatur równej 400 K.

Chmurę masy zaadsorbowanych cząsteczek benzenu w różnych warunkach przedstawiają Rys. 27a, b, c, d. Każda kropka reprezentuje środek masy cząsteczki benzenu w każdym kroku symulacji zakończonym akceptacją danego stanu układu. Dodatkowo, kolor kropki odpowiada energii oddziaływania cząsteczki z powierzchnią mikroporu – kolor czerwony odpowiada wyższej, a kolor niebieski niższej energii oddziaływania.

Widać, iż cząsteczki benzenu adsorbują się w stałej odległości od powierzchni mikroporu, o czym świadczy zwiększona ilość punktów w jej pobliżu. Jest to zauważalne zarówno w niskiej jak i wysokiej temperaturze.

Na Rys. 27a, b, c i d przedstawiono chmury masy otrzymane w warunkach równowagowej ilości cząsteczek przy ciśnieniu 1 MPa odpowiednio w temperaturach 500 K, 600 K, 800 K i 900 K. Energia oddziaływania jest niższa w niższej temperaturze (Tab. 4.), co świadczy o silniejszej adsorpcji – unieruchomieniu cząsteczek benzenu w centrach adsorpcji. Obserwacja rozkładu masy benzenu w temperaturze 500 K potwierdza to zjawisko. Wyraźnie widoczne są określone centra adsorpcji, gdzie cząsteczki benzenu przebywają najczęściej.



Rys. 27. Chmury masy benzenu w modelu Pt-Sn/g- Al_2O_3 w temperaturach 500 K (a), 600 K (b), 800 K (c) i 900 K (d).

W temperaturze 900 K centra adsorpcji są już słabiej widoczne, a rozkład masy jest bardziej równomierny. Spowodowane jest to zapewne słabszymi oddziaływaniami węglowodoru z katalizatorem, a co za tym idzie bardziej intensywnym poruszaniem się cząsteczek benzenu.

Zwiększona liczba zaadsorbowanych cząsteczek węglowodoru w niskiej temperaturze pod ciśnieniem 1 MPa prowadzi do adsorpcji wielowarstwowej (Rys. 27a, b). Obecność benzenu można obserwować nie tylko blisko ścianek mikroporu, lecz także w centralnej jego części – blisko osi. Liczba cząsteczek adsorbentu jest zbyt duża w po-

równaniu z ilością dostępnej powierzchni mikroporu. Zjawisko to nie występuje w wyższej temperaturze (Rys. 27c, d) – mniejsza liczba cząsteczek benzenu mieści się przy powierzchni mikroporu.

Otrzymane dzięki metodzie GCMC chmury masy świadczą o tym, że w niższej temperaturze obserwujemy adsorpcję cząsteczek benzenu w zlokalizowanych miejscach adsorpcji, natomiast w wysokich temperaturach cząsteczki tworzą jednolitą warstwę. Przyczyną takiego zachowania jest wzrost energii oddziaływania sorbent-sorbat wraz ze wzrostem temperatury, a co za tym idzie intensywniejszy ruch cząsteczek węglowodoru.

11.3. Symulacje dyfuzji

Szczegóły obliczeniowe

Zjawisko dyfuzji badano metodą dynamiki molekularnej. Do analizy dyfuzji wykorzystano końcowe modele równowag adsorpcyjnych we wszystkich temperaturach pod ciśnieniem 1 MPa. Takie układy zawierały już zaadsorbowane cząsteczki benzenu i nie było konieczne budowanie ich od nowa, a co ważniejsze – w wyniku procedury GCMC wykorzystanej do analizy adsorpcji, układ znajdował się blisko minimum energetycznego. Wprawdzie nie można było zaniechać optymalizacji geometrii układu przed przystąpieniem do obliczeń dynamiki molekularnej, lecz etap ten trwał znacznie krócej.

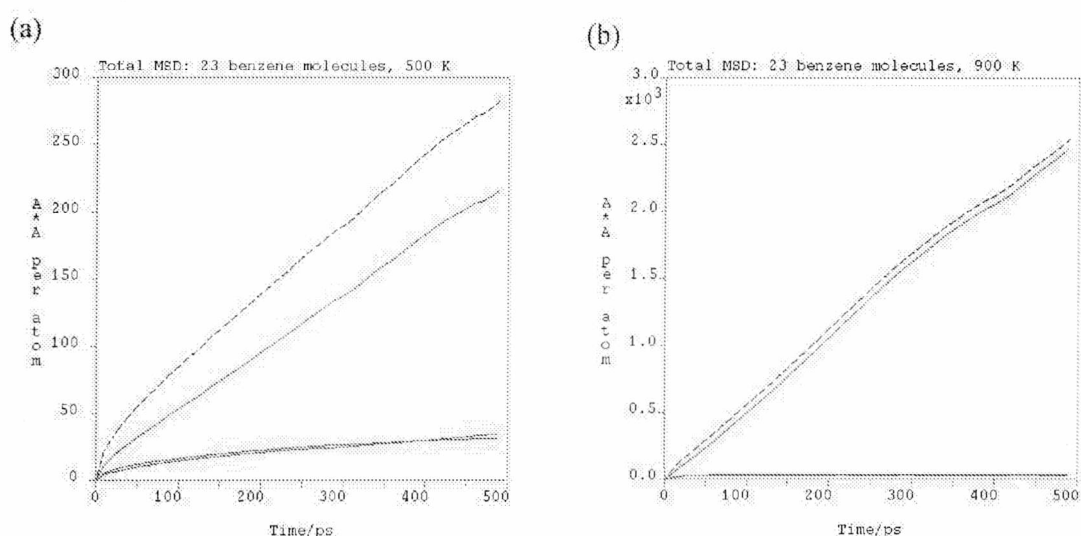
Równowagową ilość cząsteczek sorbatu przypadających na superkomórkę katalizatora w modelach wykorzystanych do symulacji dyfuzji pod ustalonym ciśnieniem (1 MPa) zamieszczono w tabeli 4. Dodatkowo przeprowadzono symulacje dyfuzji w temperaturach 500-800 K dla ustalonej ilości cząsteczek, którą wybrano arbitralnie. Zdecydowano się na liczbę 23 (równowagowa ilość przy 1 MPa i 900 K).

Czas trwania dynamiki molekularnej wynosił 0,5 ns, przy kroku czasowym równym 1 fs. Symulacje przeprowadzono w zespole statystycznym NVT – stała liczba

cząstek adsorbatu, stała objętość (niezmienne rozmiary komórki), temperatura była regulowana przy pomocy termostatu Berendsena [132].

Wyniki

Rysunki 28a, b przedstawiają wykresy średniego wychylenia kwadratowego atomów dyfundujących cząsteczek w funkcji czasu obliczone dla warunków stałej ilości cząsteczek w temperaturach 500 K i 900 K. Początkowe przegięcia widoczne na wykresie funkcji MSD odpowiadają etapowi stabilizowania się warunków układu w danej temperaturze. Analizie poddano 500 ps całkowitego czasu symulacji.



Rys. 28. Współczynniki dyfuzji benzenu w modelu Pt-Sn/ γ -Al₂O₃ w temperaturach 500 K (a) i 900 K (b). Linia przerywana oznacza całkowity współczynnik dyfuzji, linie ciągłe współczynniki w kierunkach x, y i z.

Jak można przewidzieć, dominującym kierunkiem dyfuzji cząsteczek jestten wzdłuż osi z, czyli wzdłuż mikroporu (największe nachylenie prostej). Jest to oczywiste, ponieważ ruch cząsteczek w tym kierunku nie jest ograniczany ściankami mikroporu, a jedynie zderzeniami z innymi cząsteczkami. Nie jest to jednak jedyny kierunek w jakim poruszają się cząsteczki benzenu, gdyż nachylenie funkcji MSD odpowiadające ruchowi cząsteczek w poprzek mikroporu nie jest zerowe.

Wartości współczynników dyfuzji benzenu wzdłuż osi x , y i z oraz średni współczynnik dyfuzji dla odpowiednich układów zestawiono w tabeli 5.

Tab. 5. Współczynniki dyfuzji benzenu w modelu Al_2O_3 [$\text{\AA}^2/\text{ps}$]

<i>Rys.</i>	<i>Układ</i>	D_x	D_y	D_z	D
3b	500K, 62 cząsteczki	$1,27 \cdot 10^{-2}$	$1,02 \cdot 10^{-2}$	$6,31 \cdot 10^{-2}$	$3,70 \cdot 10^{-2}$
3a	500K, 23 cząsteczki	$1,70 \cdot 10^{-2}$	$1,92 \cdot 10^{-2}$	$2,92 \cdot 10^{-1}$	$8,88 \cdot 10^{-2}$
3c	900K, 23 cząsteczki	$4,26 \cdot 10^{-3}$	$2,03 \cdot 10^{-3}$	$1,86 \cdot 10^0$	$8,44 \cdot 10^{-1}$

Dodatni wpływ temperatury na współczynniki dyfuzji jest widoczny tylko dla dyfuzji wzdłuż głównej osi mikroporu. Dyfuzja w poprzek mikroporu jest bardziej znacząca w niższych temperaturach. Mniejsze wartości D_x i D_y w porównaniu z tymi współczynnikami w niższej temperaturze świadczyć mogą o częstych zderzeniach cząsteczek między sobą oraz ze ściankami mikroporu, co odbija się na wykresach krzywych współczynników D_x i D_y . Współczynniki dyfuzji w poprzek mikroporu mają porównywalne wartości dla wszystkich warunków i są odpowiednie do rozmiaru i kształtu mikroporu.

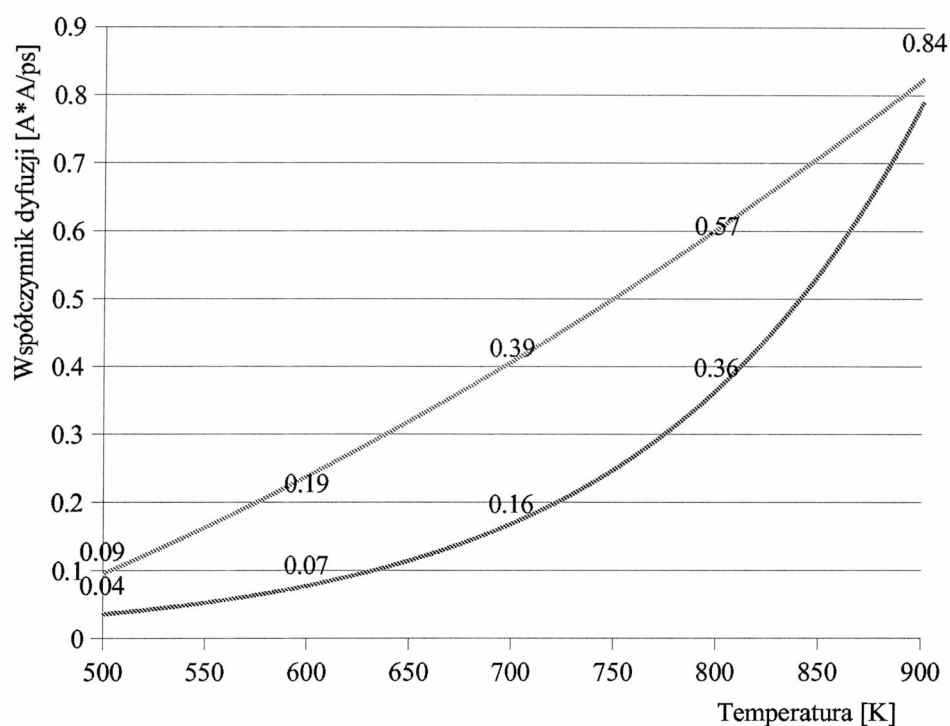
W temperaturze 500 K w przypadku równowagowej zawartości cząsteczek benzenu, współczynniki dyfuzji wzdłuż wszystkich osi są tego samego rzędu wielkości. Dominująca jest oczywiście dyfuzja wzdłuż osi z , a różnica z pozostałymi współczynnikami jest około 5-krotna. W przypadku arbitralnie wybranej ilości cząsteczek (mniejszej od równowagowej), w temperaturze 500 K dominujący współczynnik dyfuzji jest większy od pozostałych już o rząd wielkości. W temperaturze 900 K D_z jest aż o 3 rzędy wielkości większy od D_x i D_y .

Średnie wartości współczynników dyfuzji dla wszystkich symulacji, będące wynikiem dynamiki molekularnej zestawiono w tabeli 6.

Tab. 6. Współczynniki dyfuzji w warunkach stałego ciśnienia i stałej liczby cząsteczek [$\text{\AA}^2/\text{ps}$]

Liczba zaadsorbowanych cząsteczek	500 K	600 K	700 K	800 K	900 K
Równowagowa	0,04	0,07	0,16	0,36	0,84
Stała	0,09	0,19	0,39	0,57	0,84

Zależność współczynników dyfuzji od temperatury przedstawia Rys. 29. Z uwagi na to, że symulowane układy nie różniły się od siebie niczym innym jak tylko ilością zaadsorbowanych cząsteczek, na różnice w wynikach dyfuzji nie mógł mieć wpływu żaden inny czynnik. Dla warunków stałego ciśnienia ilość adsorbatu jest znacznie większa (w 500 K w mikroporze znajdują się 62 cząsteczki w porównaniu z 23 dla drugiej części symulacji) i w konsekwencji dla ruchu cząsteczek jest dostępna mniejsza ilość miejsca, co w znacznym stopniu utrudnia dyfuzję, zmniejszając w ten sposób wartości współczynników dyfuzji.



Rys. 29. Zależność temperaturowa współczynników dyfuzji w warunkach stałej liczby cząsteczek (—) i stałego ciśnienia (---).

Szybki wzrost wartości współczynników dyfuzji wraz z temperaturą (w warunkach stałego ciśnienia), jest spowodowany nie tylko wzrostem temperatury, jak ma to miejsce w warunkach stałej ilości cząsteczek. Dyfuzja w tym przypadku zachodzi łatwiej z powodu mniejszej liczby cząsteczek obecnych w układzie, spowodowanej desorpcją, a zatem zwiększaniem się dostępnego wolnego miejsca dla swobodnego ruchu cząsteczek. W niskich temperaturach efekt ten jest niewielki, ponieważ zmiana liczby cząsteczek jest niewielka (62 cząsteczki w 500 K, 61 – w 600 K). Można zatem stwierdzić, że zderzenia z innymi cząsteczkami benzenu w znacznym stopniu wpływają na szybkość dyfuzji w warunkach symulacji.

Na podstawie przebiegu krzywych zależności temperaturowej współczynników dyfuzji (Rys. 29) można dodatkowo określić, czy mamy do czynienia z dyfuzją Knudseną, czy molekularną. Dyfuzja Knudseną zachodzi w wąskich porach, gdzie częstotliwość zderzeń międzycząsteczkowych jest mniejsza od zderzeń cząsteczek adsorbentu ze ściankami adsorbentu. Współczynnik dyfuzji jest w takim wypadku wprost proporcjonalny do pierwiastka kwadratowego temperatury [134].

Dyfuzja molekularna zachodzi w szerszych porach, więc częstotliwość zderzeń ze ściankami porów adsorbentu jest w tym wypadku mniejsza. Współczynnik dyfuzji molekularnej jest proporcjonalny do temperatury w potęgze 1,5 [134]. Obliczone współczynniki dyfuzji dla warunków stałej ilości cząsteczek są proporcjonalne do T^2 . Można zatem uznać, że obserwowana w tym wypadku dyfuzja ma charakter dyfuzji molekularnej.

Przedstawiona na Rys. 29 zależność temperaturowa współczynników dyfuzji w warunkach stałego ciśnienia pozwala stwierdzić, że zmieniająca się ilość adsorbentu w znacznym stopniu wpływa na przebieg funkcji. Nie jest to ani zależność $T^{0.5}$ (dyfuzja Knudseną) ani $T^{1.5}$ (dyfuzja molekularna). Najdokładniej zależność tę można aproksymować funkcją eksponencjalną.

Należy ponadto zwrócić uwagę na bardzo dużą precyzję w określaniu wartości współczynników dyfuzji. Termostat, od którego w głównej mierze zależy regulacja szybkości atomów, co z kolei bezpośrednio przekłada się na dokładność pomiarów, działał tu bardzo dokładnie – wahania temperatury wynosiły zaledwie kilka stopni.

Współczynnik korelacji przy aproksymacji prostymi krzywymi MSD w każdym wypadku był większy od 0,9. Pozwoliło to na określenie współczynników dyfuzji z dokładnością do 10^{-3} .

12. DYFUZJA WĘGLOWODORÓW W WĄSKICH PORACH KATALIZATORA

12.1. Dyfuzja wymuszona

Zagadnienia węglowodorów w ciałach stałych posiadają bardzo istotne znaczenie zarówno z teoretycznego i praktycznego punktu widzenia. Proces dyfuzji jest jednym z kluczowych etapów katalizy heterogenicznej, bardzo często determinującym ogólną szybkość całego procesu. Jest to spowodowane faktem, iż wolna przestrzeń mikroporów jest porównywalna z rozmiarami dyfundujących cząsteczek. Dotyczy to zarówno takich układów jak zeolity, których budowa jest regularna, jak i innych ciał stałych o budowie mikroporowatej.

Celem badań opisanych w tym rozdziale jest określenie oddziaływań węglowodorów z katalizatorem na poziomie molekularnym [133]. Oddziaływania te są dominującym czynnikiem dla określenia właściwości dyfuzyjnych cząsteczek węglowodorów w mikroporach.

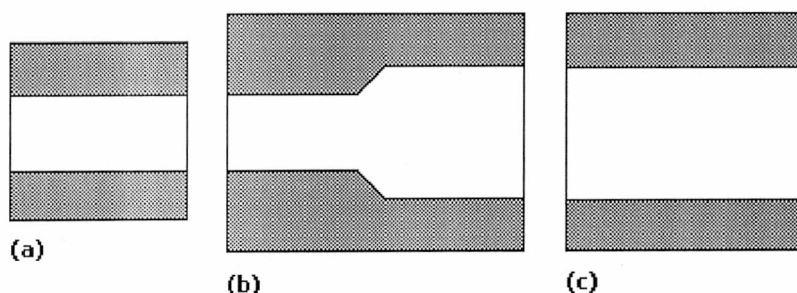
Model i szczegóły obliczeniowe

Możliwe są dwa sposoby na przeprowadzenie symulacji dyfuzji w ciele stałym – dyfuzja wymuszona (forced diffusion) oraz dynamika molekularna – oba należy traktować jako metody komplementarne względem siebie. W przypadku dynamiki molekularnej, dzięki dynamice wewnętrznej układu można uzyskać takie informacje jak współczynniki dyfuzji cząsteczki w zależności od temperatury, ciśnienia, rozmiaru

porów czy zawartości innych metali w strukturze nośnika. Ponadto można uzyskać wgląd w swobodną drogę dyfuzji cząsteczki. Dyfuzja wymuszona daje z kolei możliwość oszacowania barier energetycznych na drodze dyfundującej molekule. Droga ta jest wybrana arbitralnie i narzucona na układ.

Podczas budowania modelu poczyniono następujące założenia:

- Model jest zbudowany z 80 komórek elementarnych ($4 \times 4 \times 5$) ponieważ w mniejszej strukturze nie jest możliwe utworzenie odpowiedniego mikroporu.
- Do symulacji dyfuzji wymuszonej zbudowano model o zmieniającej się średnicy poru (Rys. 29b). Wynosi ona $17 \text{ \AA}$ w części szerszej i $10 \text{ \AA}$ w części węższej. Przeprowadzenie symulacji w takim układzie pozwala na oszacowanie wysokości bariery energetycznej przy zwiężaniu lub rozszerzaniu się poru. Jeśli symulacja taka zostałaby przeprowadzona w dwóch różnych modelach jedyną drogą oszacowania wysokości bariery byłaby różnica średnich energii oddziaływania cząsteczek ze strukturą $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Niemożliwe jednak byłoby określenie zachowania się cząsteczek węglowodorów bezpośrednio w obszarze zwiężania się średnicy poru.



Rys. 30. Schematy modeli $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ wykorzystane w symulacjach. (a) model z porem o średnicy $10 \text{ \AA}$. (b) model o zwiężającej się średnicy poru wykorzystany w symulacji dyfuzji wymuszonej. (c) model z porem o średnicy $17 \text{ \AA}$.

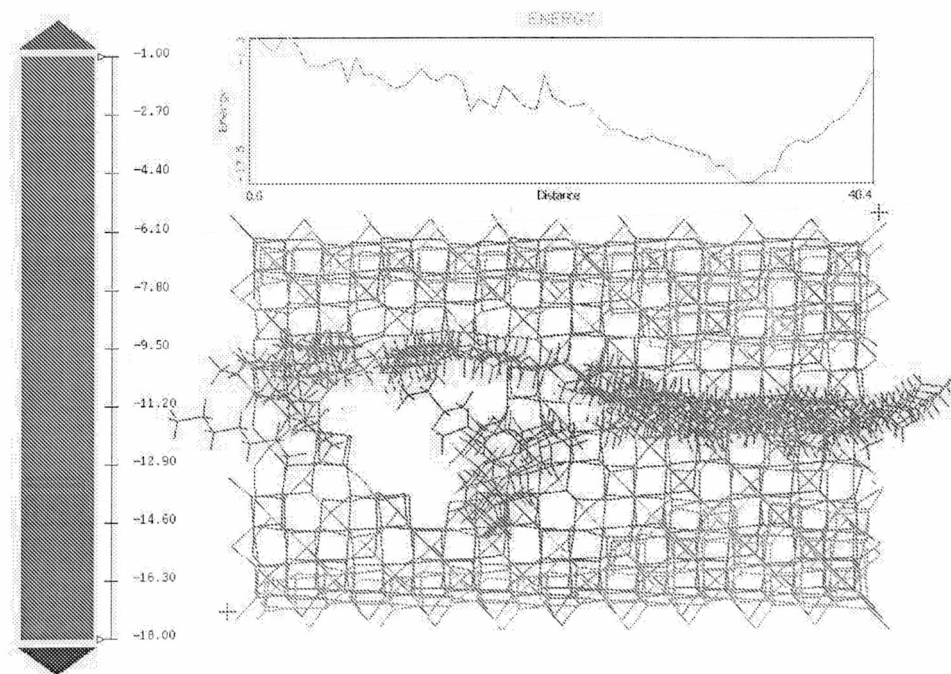
- Modele zawierające platynę utworzone zostały poprzez podstawienie atomami platyny atomów glinu leżących nie głębiej niż $2 \text{ \AA}$ od powierzchni mikroporu. Założono w ten sposób, że w rzeczywistym katalizatorze platyna znajduje się głównie na powierzchni Al_2O_3 , a jej istnienie wewnątrz kryształu jest mało prawdopodobne.

Ponieważ modele zawierające obcy metal nie różniły się niczym innym od pozostałych modeli, więc na zmianę energii oddziaływania nie mogły mieć wpływu inne czynniki.

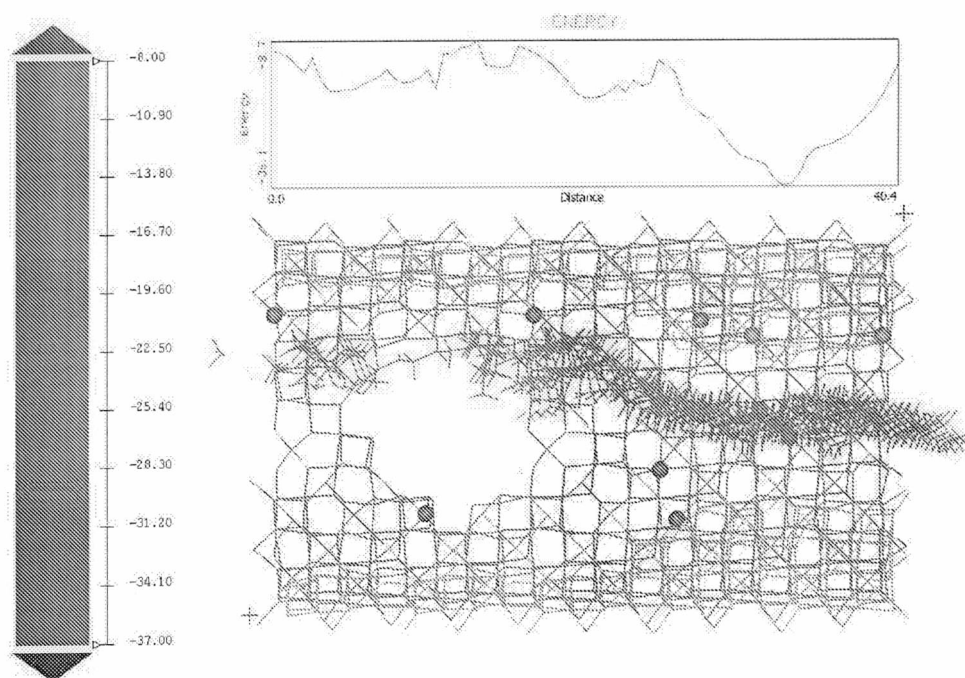
- Do symulacji dyfuzji różnych węglowodorów stosowano te same modele katalizatora, aby wykluczyć ewentualny wpływ innych niepożądanych czynników np. różnego rozmieszczenia atomów platyny w obrębie modelu. Żaden model przygotowany w ten sposób do wykorzystania w pojedynczej symulacji, nie powinien być traktowany jako uproszczony model układu rzeczywistego. Struktura rzeczywistego katalizatora nie jest krystaliczna i nie składa się z regularnie rozmieszczonych jednakowych komórek. Jednakże potraktowanie pojedynczego modelu $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ jako małego fragmentu struktury rzeczywistej pozwala na osiągnięcie wyznaczonego celu – lepszego zrozumienia zjawisk zachodzących w poszczególnych częściach układu, a w szczególności wpływu kształtu i rozmiaru porów oraz obecności metalu szlachetnego na dyfuzję węglowodorów.
- Modele sorbentów były sztywne w czasie prowadzenia wszystkich symulacji (dla ograniczenia kosztu obliczeniowego). Założenie to może okazać się błędne zwłaszcza w przypadku, gdy dyfundująca cząsteczka węglowodoru mieści się w mikroporze „ciasno”, gdyż w takim wypadku drgania sorbentu ułatwiają jej ruch [128], lecz koszt obliczeniowy przy takim rozwiązaniu byłby zbyt duży.
- Modele $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ zbudowano wykorzystując strukturę komórki elementarnej [126]. Przed przystąpieniem do symulacji wszystkie modele poddano minimalizacji energii w celu otrzymania geometrii optymalnych.
- Cząsteczka węglowodoru została zmuszana do poruszania się wzdłuż arbitralnie wyznaczonej drogi, regularnymi krokami o długości 0,5 Å. Droge dyfuzji wyznaczono poprzez określenie punktów początkowego i końcowego położonych na osi mikroporu, w początkowej i końcowej części modelu.
- Liczbę iteracji ustalono na 80, co przy przemieszczeniu cząsteczki o 0,5 Å odpowiadało całej długości mikroporu w obrębie jednej superkomórki.

Wyniki

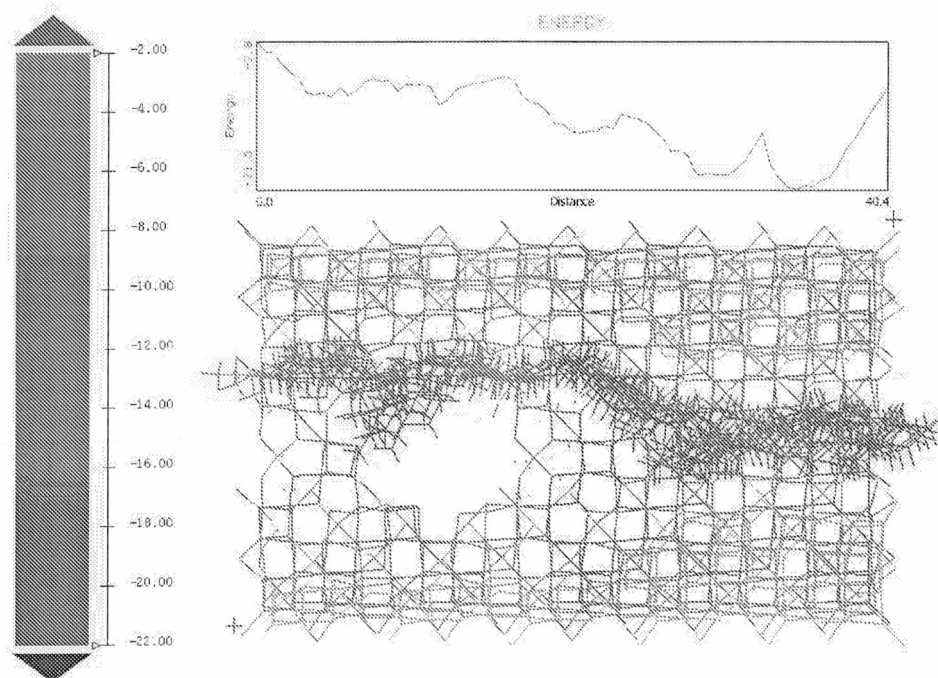
Rysunki 31-36 przedstawiają ścieżki minimalnej energii (Minimum Energy Path – MEP) dla cząsteczek heptanu, metylcykloheksanu i toluenu w modelu Al_2O_3 .



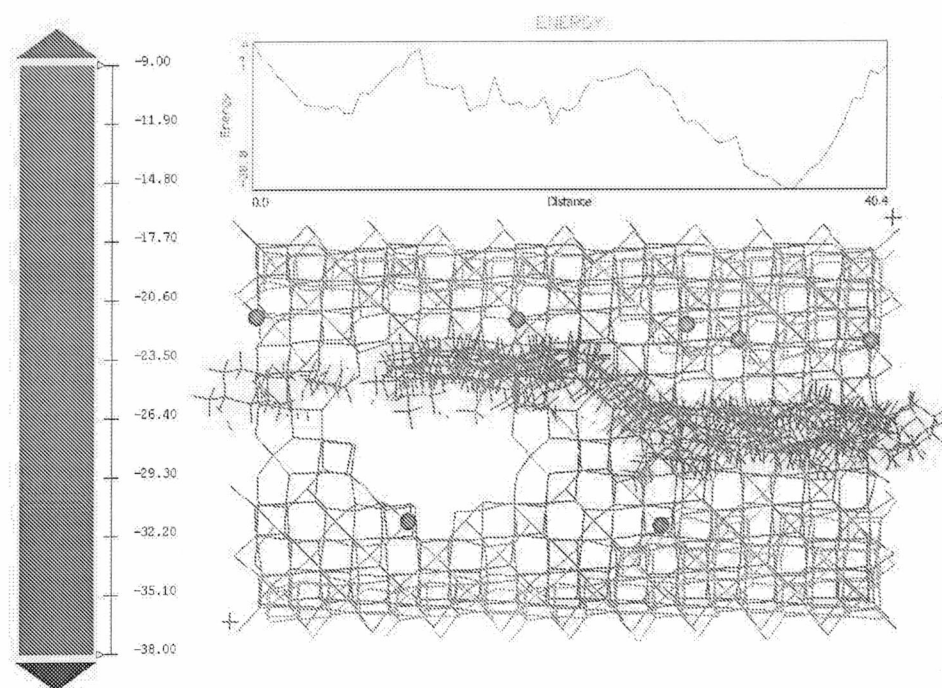
Rys. 31. MEP heptanu w modelu Al_2O_3 . Kolor cząsteczki odpowiada energii oddziaływania.



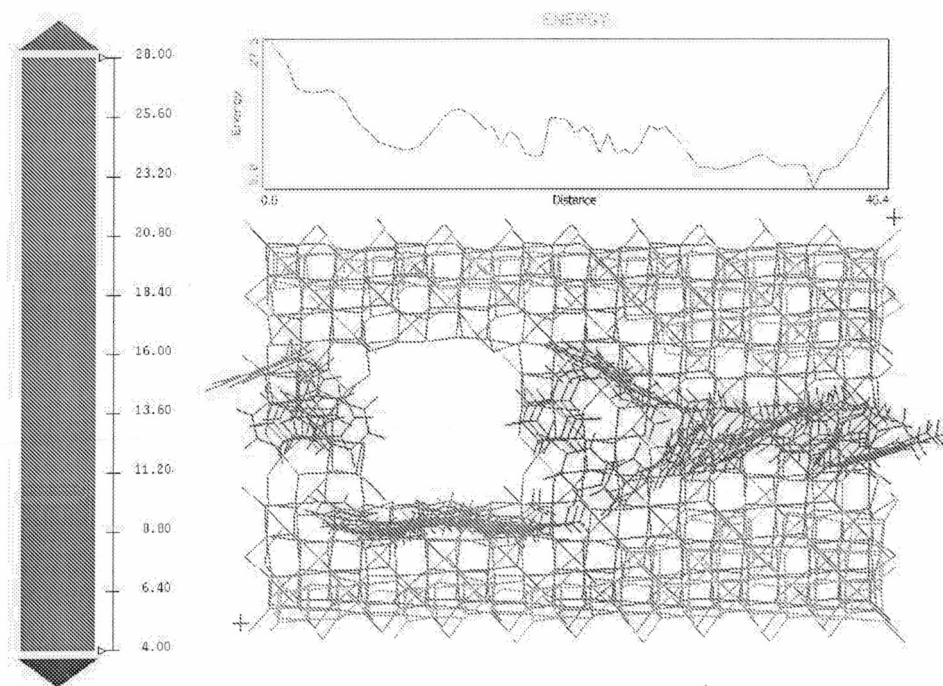
Rys. 32. MEP heptanu w modelu $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Platyna jest przedstawiona w postaci ciemnych kul. Kolor cząsteczki odpowiada energii oddziaływania.



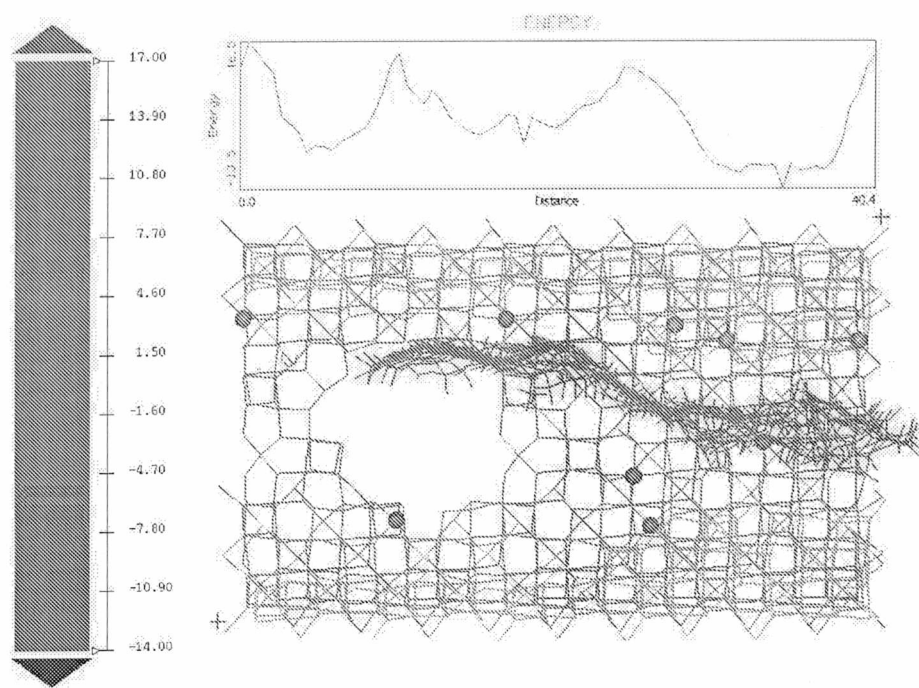
Rys. 33. MEP metylcykloheksanu w modelu Al_2O_3 . Kolor cząsteczki odpowiada energii oddziaływania.



Rys. 34. MEP metylcykloheksanu w modelu $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Platyna jest przedstawiona w postaci ciemnych kul. Kolor cząsteczki odpowiada energii oddziaływania.



Rys. 35. MEP toluenu w modelu Al_2O_3 . Kolor cząsteczki odpowiada energii oddziaływania.



Rys. 36. MEP toluenu w modelu $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Platyna jest przedstawiona w postaci ciemnych kul. Kolor cząsteczki odpowiada energii oddziaływania.

Wartość energii oddziaływania badanych węglowodorów ze strukturą Al_2O_3 zmienia się w zależności od rozmiaru mikroporu oraz położenia cząsteczki względem centrum platynowego.

Zauważalne jest obniżenie energii oddziaływania w mikroporze o mniejszej średnicy. Energia ta jest ujemna dla każdego rodzaju cząsteczki „gościa”, więc mamy do czynienia ze zjawiskiem adsorpcji. Niższa energia oznacza silniejszą adsorpcję, a w konsekwencji unieruchomienie cząsteczki. Powinno to być odzwierciedlone w obniżonej wartości współczynnika dyfuzji wynikającej z silniejszej adsorpcji.

Znaczne obniżenie energii adsorpcji jest ponadto powodowane bliskością centrów platynowych. Metal ten podobnie jak w przypadku wąskich mikroporów, ułatwia adsorpcję węglowodorów do powierzchni Al_2O_3 . Dla różnych cząsteczek adsorbatów energia oddziaływania w pobliżu centrum platynowego maleje nawet o około 20 kcal/mol. Najmniejsza jest różnica w energii oddziaływania *n*-heptanu, największa w przypadku toluenu.

Ponieważ wielkość obniżenia energii oddziaływania jest porównywalna zarówno w przypadku zwężenia się mikroporów jak i bliskości centrów platynowych, wydaje się uzasadnione rozszerzenie badań o obliczenie współczynników dyfuzji. Analizy takiej dokonano dla wszystkich reagentów wykorzystując metodę dynamiki molekularnej.

12.2. Dynamika molekularna

Model i szczegóły obliczeniowe

Do symulacji dyfuzji wykorzystano dwa modele $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ posiadające cylindryczne pory o średnicach 10 i 17 Å, a więc o rozmiarach szerszej i węższej części mikroporu w modelu wykorzystanym w symulacji dyfuzji wymuszonej. Oba modele traktowane były jako pojedyncze superkomórki kryształu. Pierwszy z nich stanowił jedną superkomórkę powstałą poprzez ułożenie obok siebie 27 komórek elementarnych – po 3 wzdłuż osi *x*, *y* i *z*. Superkomórka drugiego modelu zbudowana była z 64 komórek elementarnych (4x4x4).

Układ traktowany był jako nieskończony – uzyskano to poprzez nałożenie na powyższe układy periodycznych warunków brzegowych w taki sposób że pudełko zawierało jedną superkomórkę. Tak uzyskany układ traktowany był w obliczeniach jako kryształ, o nieskończonej liczbie mikroporów leżących równolegle względem siebie

Rozmiary modeli dobrano w taki sposób, aby na zachowanie dyfundującej cząsteczki nie wpływały pory równoległe znajdujące się w kopiach centralnego pudełka – zasięg oddziaływań uniemożliwiał przekroczenie powierzchni poru.

Symulacje przeprowadzono w zespole statystycznym NVT dla łącznego czasu 500 ps, na co składał się etap stabilizacji układu – 100 ps i etap zbierania danych 400 ps. Krok czasowy ustalono na 1 fs. W czasie obliczeń temperaturę układu regulował termostat Berendsena [132].

Powyższe warunki wykorzystano dla symulacji dyfuzji pojedynczych cząsteczek *n*-heptanu, metylocykloheksanu i toluenu w modelach $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ oraz Pt/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Symulacje powtórzono dla temperatur 500 K, 700 K i 900 K.

Przed analizą wyników należy podkreślić, że współczynników otrzymanych drogą obliczeniową nie należy traktować jako rzeczywistych współczynników dyfuzji węglowodorów w $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Spowodowane jest to faktem, iż model wykorzystany w obliczeniach może być traktowany jako niewielka część – a nie uproszczony model całości rzeczywistego katalizatora. Wobec tego nie ma możliwości bezpośredniego porównania wielkości współczynników dyfuzji otrzymanych w tej pracy z wartościami otrzymanymi eksperymentalnie.

Współczynniki dyfuzji otrzymano poprzez wyznaczenie nachylenia krzywej MSD w czasie, przy założeniu, że symulacja trwa na tyle długo, że obserwowany ruch cząsteczki jest rzeczywiście ruchem dyfuzyjnym. Należy także podkreślić stosunkowo duże błędy pomiarowe, wynikające z odchyłeń przebiegu funkcji MSD od linii prostej. Przyczyna takiego stanu leży najprawdopodobniej w niedokładnie działającym termostacie. Kontrolowanie temperatury układu przez termostat odbywa się poprzez skalowanie prędkości atomów. Jego efektywność jest największa wówczas, gdy dokonywane zmiany są jak najmniej gwałtowne. Jest to możliwe, gdy układ składa się z wielu atomów – regulacja temperatury przekłada się na niewielkie zmiany prędkości

poszczególnych atomów, które sumując się dają pożądaną efekt. W wypadku pojedynczych cząsteczek – jak miało to miejsce w tej symulacji – skalowanie prędkości powoduje częstą zmianę szybkości drgań w układzie, co ostatecznie odbija się na dużych wahaniach temperatury i niedokładnych wynikach.

Wyniki

Wartości obliczonych współczynników dyfuzji zebrano w Tabelach 7 i 8.

Tab. 7. Wartości współczynników dyfuzji węglowodorów w modelu zawierającym platynę [$\text{\AA}^2/\text{ps}$].

<i>T</i>	<i>model z mikroporem 10 Å</i>			<i>model z mikroporem 17 Å</i>		
	<i>hept</i>	<i>mchx</i>	<i>toln</i>	<i>hept</i>	<i>mchx</i>	<i>toln</i>
500 K	$0,81 \cdot 10^{-2}$	$0,26 \cdot 10^{-2}$	$0,68 \cdot 10^{-2}$	$0,53 \cdot 10^{-1}$	$0,26 \cdot 10^{-1}$	$0,98 \cdot 10^{-2}$
700 K	$0,30 \cdot 10^{-1}$	$0,62 \cdot 10^{-2}$	$0,21 \cdot 10^{-1}$	$0,13 \cdot 10^0$	$0,10 \cdot 10^0$	$0,11 \cdot 10^0$
900 K	$0,42 \cdot 10^{-1}$	$0,68 \cdot 10^{-2}$	$0,11 \cdot 10^0$	$0,65 \cdot 10^0$	$0,32 \cdot 10^0$	$0,40 \cdot 10^0$

Tab. 8. Wartości współczynników dyfuzji węglowodorów w modelu bez platyny [$\text{\AA}^2/\text{ps}$].

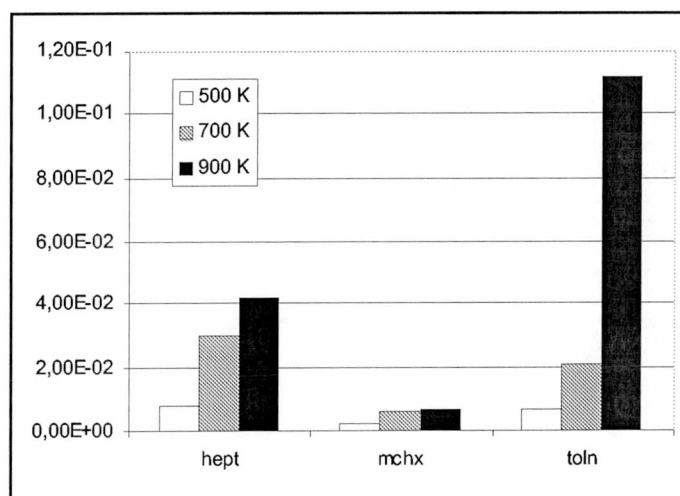
<i>T</i>	<i>model z mikroporem 10 Å</i>			<i>model z mikroporem 17 Å</i>		
	<i>hept</i>	<i>mchx</i>	<i>toln</i>	<i>hept</i>	<i>mchx</i>	<i>toln</i>
500 K	$0,90 \cdot 10^{-2}$	$0,51 \cdot 10^{-2}$	$0,59 \cdot 10^{-1}$	$0,16 \cdot 10^0$	$0,37 \cdot 10^{-1}$	$0,37 \cdot 10^0$
700 K	$0,31 \cdot 10^{-1}$	$0,79 \cdot 10^{-2}$	$0,14 \cdot 10^0$	$0,26 \cdot 10^0$	$0,34 \cdot 10^0$	$0,99 \cdot 10^0$
900 K	$0,54 \cdot 10^{-1}$	$0,29 \cdot 10^{-1}$	$0,19 \cdot 10^0$	$0,85 \cdot 10^0$	$0,14 \cdot 10^1$	$0,11 \cdot 10^1$

Na podstawie danych zebranych w Tabelach 7 i 8 można wyciągnąć wniosek o utrudnionej dyfuzji metylocykloheksanu w strukturze $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ i $\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ z wąskim porem. Bardzo słaba skłonność tej cząsteczki do ruchu dyfuzyjnego jest spowodowana zbyt małym rozmiarem mikroporu dla takich dużych cząsteczek jak węglowodory pierścieniowe. Cząsteczki wprawdzie mieszczą się w porze, bo w przeciwnym wypadku energia oddziaływania wzrosłaby bardzo znacznie. Mieszczą się jednak dosyć ciasno, a przy niewielkiej precyzji wyników, nie można stwierdzić czy poruszają się też w poprzek poru, czy tylko wzdłuż. Można uznać, że cząsteczki nie mają dostatecznej

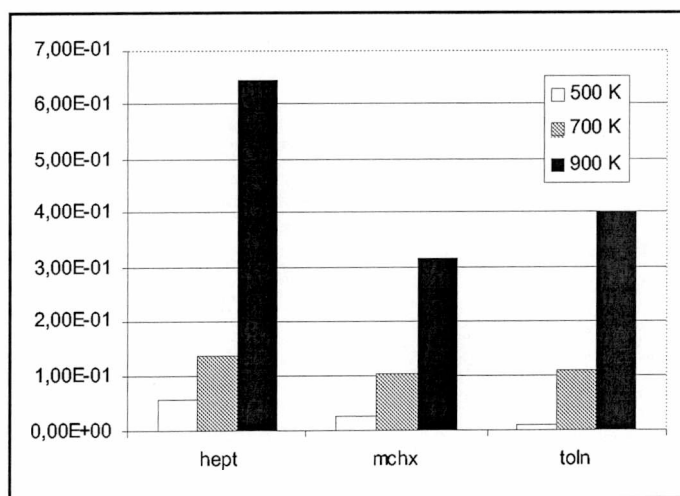
przestrzeni dla swobodnego ruchu, więc wydaje się, że głównym czynnikiem wpływającym na wartości współczynników dyfuzji są przeszkody steryczne.

Prawdopodobnie duży rozmiar pierścienia toluenu oraz jego sztywność są również odpowiedzialne za niskie współczynniki dyfuzji w temperaturze 500 i 700 K. Cząsteczka heptanu jest najbardziej giętka i w wąskich mikroporach dyfunduje najłatwiej. W modelu z mikroporem o średnicy 17 Å, współczynniki dyfuzji wszystkich badanych węglowodorów są zbliżone.

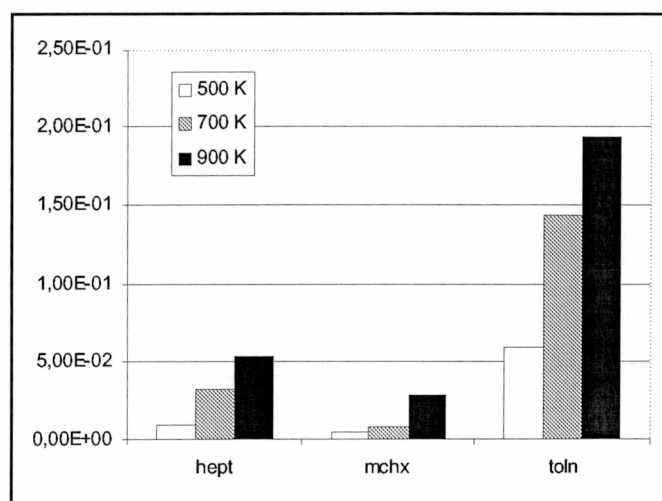
Rysunki 37-40 ilustrują zależność współczynników dyfuzji od temperatury w modelach Al_2O_3 z mikroporami o średnicy 10 i 17 Å.



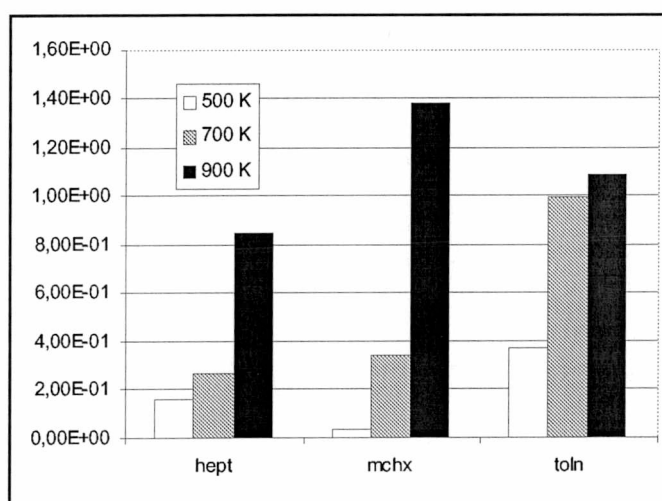
Rys. 37. Wpływ temperatury na wartości współczynników dyfuzji węglowodorów w modelu Al_2O_3 z platyną w mikroporze o średnicy 10 Å.



Rys. 38. Wpływ temperatury na wartości współczynników dyfuzji węglowodorów w modelu Al_2O_3 z platyną w mikroporze o średnicy 17 Å.



Rys. 39. Wpływ temperatury na wartości współczynników dyfuzji węglowodorów w modelu Al_2O_3 bez platyny w mikroporze o średnicy 10 Å.



Rys. 40. Wpływ temperatury na wartości współczynników dyfuzji węglowodorów w modelu Al_2O_3 bez platyny w mikroporze o średnicy 17 Å.

Należy zauważyć, że wartości współczynników dyfuzji obliczone w tym samym modelu wzrastają wraz ze wzrostem temperatury, stosunkowo duże błędy pomiarowe uniemożliwiają jednak jednoznaczne określenie typu zależności. Przy niewielkiej przestrzeni dostępnej dla cząsteczek węglowodorów, można założyć, że jedynym sposobem przemieszczania się cząsteczek jest dyfuzja powierzchniowa [134]. Ponieważ energia oddziaływania cząsteczki węglowodoru z katalizatorem jest proporcjonalna do $k_B T$, gdzie k_B oznacza stałą Boltzmann, a T – temperaturę, wzrost temperatury

otoczenia sprawia, że możliwe jest pokonanie barier pomiędzy sąsiednimi centrami adsorpcji a więc ruch dyfuzyjny jest w wyższej temperaturze ułatwiony. Należy oczywiście pamiętać o założeniach pracy, gdzie zablokowana jest możliwość chemisorpcji i przereagowania substratu, również ułatwana przez podwyższoną temperaturę.

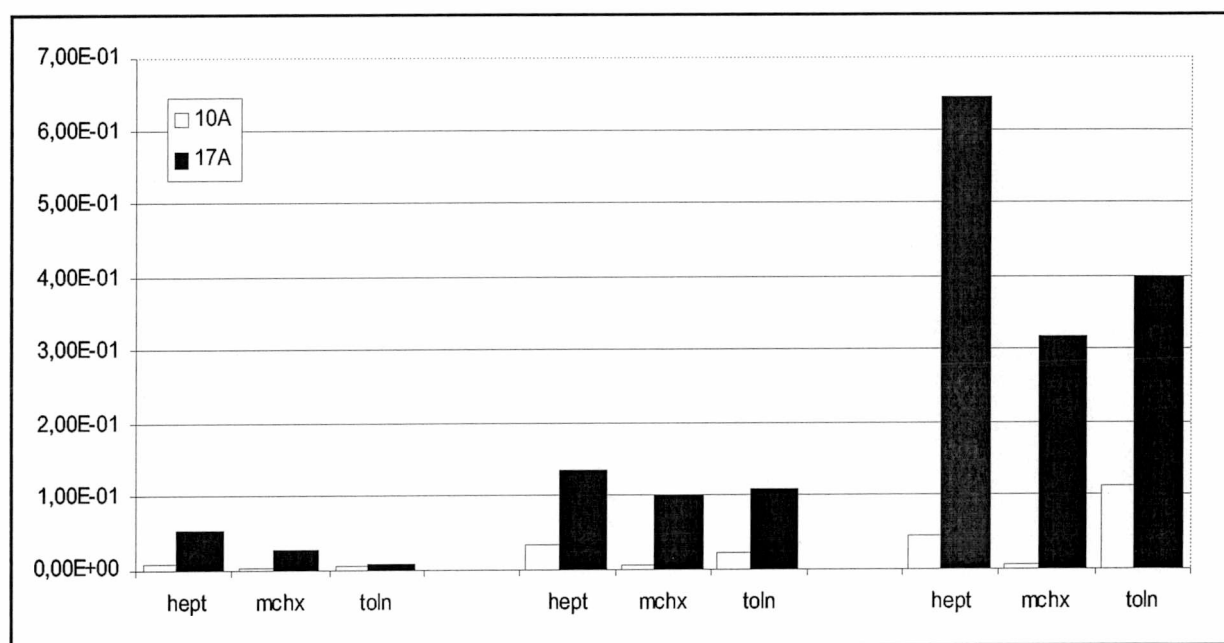
W najmniejszym stopniu wzrost temperatury z 500 do 900 K wpływa na współczynniki dyfuzji metylocykloheksanu w mikroporze 10 Å – w modelu Al_2O_3 zawierającym platynę różnica jest tylko trzykrotna, podczas gdy w przypadku toluenu w tym samym modelu współczynniki różnią się o dwa rzędy wielkości. Trudności sprawia jednoznaczna ocena przyczyny tego stanu: rozmiar i sztywność cząsteczek toluenu i metylocykloheksanu są podobne z uwagi na budowę pierścieniową, budowa modelu katalizatora, a zatem i energetyka też pozostała bez zmian. Z kolei powtarzalność wyników w różnych modelach skłania do odrzucenia jako powodu błędu pomiarowego, nawet mimo wspomnianej już niewielkiej precyzji.

Adsorpcja nie jest jednak jedynym czynnikiem warunkującym wielkość współczynników dyfuzji. Wartości energii oddziaływania z katalizatorem są porównywalne dla heptanu i metylocykloheksanu, tymczasem wartości współczynników dyfuzji dla metylocykloheksanu są nawet sześciokrotnie mniejsze niż odpowiednie wartości D dla heptanu. Różnica ta jest z pewnością spowodowana większą giętkością cząsteczki heptanu w porównaniu ze sztywną strukturą pierścieniową metylocykloheksanu, która ma mniejszą zdolność do tworzenia różnych konformerów.

Warto zwrócić uwagę na wpływ platyny na wartości współczynników dyfuzji zebranych w tabelach 7 i 8. Obecność atomów platyny wpływa niekorzystnie na wartości D . Wzbogacenie modeli tym metalem, pogarsza dyfuzyjność wszystkich węglowodorów. Za ten efekt jest odpowiedzialne obniżenie energii oddziaływania węglowodoru z katalizatorem spowodowane obecnością atomów platyny. Z wykresów MEP dla dyfuzji wymuszonej (Rys. 31-36) wynika, że centra platynowe powodują obniżenie energii oddziaływania węglowodoru ze strukturą Al_2O_3 . Ponieważ energia jest ujemna, przesunięcie cząsteczek względem siebie wymaga nakładu pracy – mamy

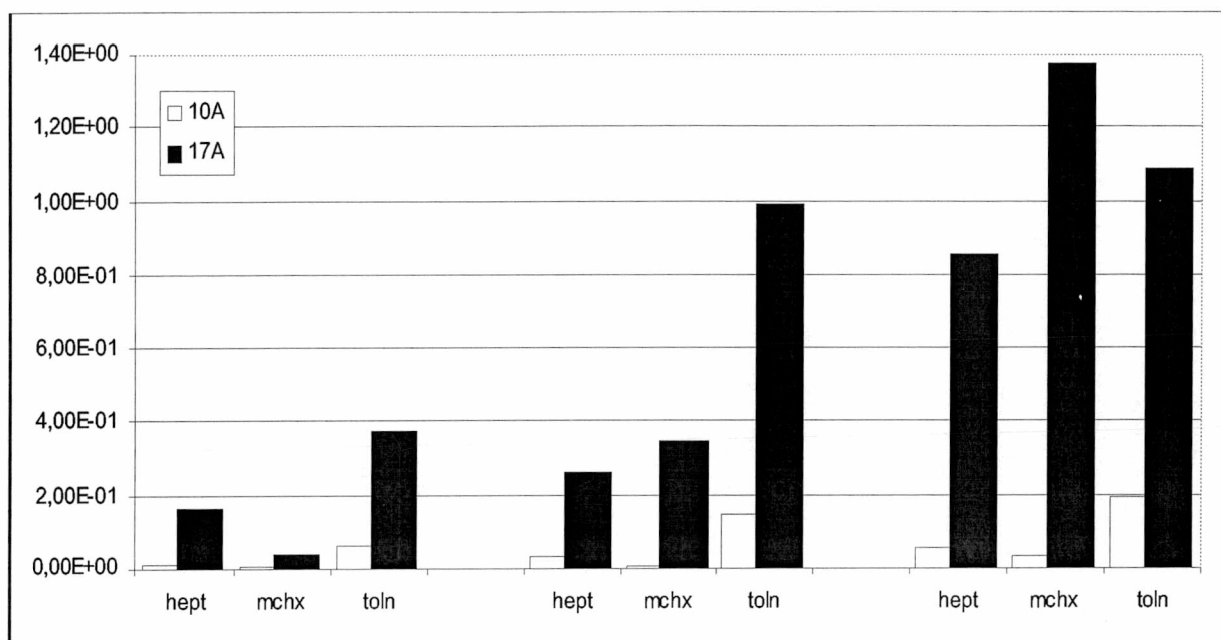
więc do czynienia ze zjawiskiem adsorpcji. Dalsze obniżenie energii oddziaływania w pobliżu atomów Pt powoduje silniejszą adsorpcję, co z kolei wpływa na pogorszenie dyfuzji. Silniejsza adsorpcja mogłaby w konsekwencji doprowadzić do chemisorpcji, jednak należy tu ponownie przypomnieć o ograniczeniu metody pól siłowych, w wyniku których nie ma możliwości zajścia reakcji chemicznej.

Najmniejsza jest różnica pomiędzy wartościami współczynników dyfuzji *n*-heptanu we wszystkich temperaturach. Obecność platyny wpływa najbardziej na dyfuzyjność toluenu – różnica dochodzi nawet do 2 rzędów wielkości.



Rys. 41. Zależność współczynników dyfuzji węglowodorów od rozmiaru poru w modelu Al_2O_3 z platyną.

Zwiększenie rozmiaru mikroporu wpływa korzystnie na wartość współczynników dyfuzji węglowodorów zgodnie z oczekiwaniami. Większy rozmiar mikroporu oznacza większą ilość miejsca dostępnego dla cząsteczek. W takim wypadku zawady steryczne nie stanowią czynnika decydującego o szybkości dyfuzji.



Rys. 42. Zależność współczynników dyfuzji węglowodorów od rozmiaru poru w modelu Al_2O_3 bez platyny.

Wpływ rozmiaru mikroporu na dyfuzyjność węglowodorów jest największy w przypadku metylcykloheksanu (2 rzędy wielkości). Zbyt duża cząsteczka nie jest w stanie poruszać się swobodnie w porach o średnicy 10 Å, natomiast większa średnica porów, a tym samym większa ilość dostępnego miejsca, umożliwia łatwiejszy ruch cząsteczek w większych porach. Rozmiar poru wpływa w najmniejszym stopniu na dyfuzyjność toluenu – współczynniki są tego samego rzędu wielkości. Zapewne o ruchu cząsteczek toluenu decyduje zatem energia oddziaływania z katalizatorem, a w znacznie mniejszym stopniu przeszkody steryczne – jak ma to miejsce w przypadku dyfuzji metylcykloheksanu.

Na podstawie powyższych wyników można uznać, że na wartości współczynników dyfuzji wpływa wiele czynników, które w przypadku różnych cząsteczek mają większe bądź mniejsze znaczenie. Należy do nich oczywiście sama budowa cząsteczki węglowodoru ze skłonnością do przyjmowania konformacji – zwłaszcza w wąskich porach – co można zaobserwować na przykładzie *n*-heptanu i metylcykloheksanu. W przypadku toluenu z kolei wydaje się, że czynnikiem decydującym o szybkości dyfuzji jest w głównej mierze energia oddziaływania z katalizatorem.

13. RELACJA POMIĘDZY WARTOŚCIAMI WSPÓŁCZYNNIKÓW DYFUZJI WĘGLO- WODORÓW A ŚREDNICĄ MIKROPORU

Ogólnie wyróżnić można 3 rodzaje dyfuzji wewnątrz porów ciała stałego [134]. Pierwszym z nich jest dyfuzja molekularna, która zachodzi w szerokich porach. Średnia droga swobodna jest w takim wypadku mniejsza niż rozmiar poru, a jej mechanizm odpowiada zwykłej cząsteczkowej dyfuzji w gazach. Współczynnik dyfuzji molekularnej nie jest zależny od średnicy poru, jest natomiast proporcjonalny do T w potęgę $3/2$ i odwrotnie proporcjonalny do ciśnienia.

Drugim mechanizmem jest mechanizm Knudsen, który zachodzi w wąskich porach, a zderzenia cząsteczek ze ściankami poru są tu częstsze niż z innymi cząsteczkami. W przeciwieństwie do dyfuzji molekularnej, współczynnik dyfuzji Knudsen nie zależy od ciśnienia i jest wprost proporcjonalny do średnicy poru. Współczynnik dyfuzji Knudsen zależy od pierwiastka temperatury.

Ostatnim mechanizmem jest dyfuzja powierzchniowa (Volmera). Jest to dyfuzja substancji zadsorbowanej na powierzchni sorbentu, czyli tzw. pełzanie cząsteczek po ściankach. Odgrywa ona pewną rolę dla katalizatorów pracujących w warunkach adsorpcji fizycznej.

Istnieje wiele metod na określanie współczynników dyfuzji eksperymentalnie. Ogólnie można podzielić je na makroskopowe i mikroskopowe [135]. Makroskopowe opierają się na określeniu zależności dynamiki układu w odpowiedzi na perturbacje szybkości przepływu lub stężenie adsorbentu. Metody mikroskopowe wykorzystują

szacowanie średniego wychylenia kwadratowego (Mean Squared Displacement – MSD) cząsteczek znajdujących się wewnątrz mikroporów w warunkach równowagi [136].

Od niedawna dostępne są symulacje molekularne, jako trzecia technika, którą można wykorzystać do badania dynamiki układów. Wykorzystuje się w tym celu funkcję MSD podobnie jak w metodach eksperymentalnych. Przy założeniu, że w wyniku symulacji dynamiki molekularnej układu obserwuje się rzeczywiście ruch dyfuzyjny cząsteczek, nachylenie krzywej MSD jest proporcjonalne do współczynnika dyfuzji.

Na wartość współczynników dyfuzji ma wpływ wiele czynników. Są to między innymi ukształtowanie powierzchni i rozmiar mikroporu, przestrzeń dostępna dla swobodnej dyfuzji cząsteczek oraz warunki zewnętrzne – temperatura i ciśnienie. W wypadku symulacji komputerowych na wysokość współczynników dyfuzji wpływa także usztywnienie atomów nośnika [128].

13.1. Model i szczegóły obliczeniowe

W celu określenia wpływu budowy katalizatora na dyfuzyjność cząsteczek *n*-heptanu konieczne jest odpowiednie pokierowanie budową modelu. Dla określenia zależności współczynników dyfuzji od rozmiaru mikroporu, przygotowano 8 modeli katalizatora o zmieniającej się średnicy mikroporu – 16, 18, 20, 22, 24, 26, 28 i 30 Å.

Problem w tym wypadku stanowiło ujednolicenie zawartości Pt w modelu katalizatora. Utworzenia mikroporów w modelu katalizatora dokonano poprzez usunięcie ze struktury krystalicznej odpowiednich atomów. W konsekwencji spowodowało to zmianę gęstości w superkomórce i zmianę zawartości wagowej platyny przy zachowaniu stałej ilości jej atomów w superkomórce. Zmiana ilości platyny w modelu w celu utrzymania stałej zawartości wagowej, również nie wydawała się dobrym rozwiązaniem. Przy stałych rozmiarach superkomórki, utworzenie większego mikroporu było możliwe poprzez usunięcie większej ilości atomów. Aby utrzymać stały procent wagowy platyny należałoby zatem zmniejszyć ilość jej atomów w su-

perkomórce, co przy wzroście powierzchni mikroporu wydawało się złym rozwiązaniem.

Zdecydowano się zatem na inne rozwiązanie – utrzymanie stałego stężenia powierzchniowego platyny. Jako układ odniesienia przyjęto układ z mikroporem o średnicy 20 Å i 7 atomami Pt, któremu odpowiadała zawartość 1,89 % wag. Proporcjonalna liczba atomów Pt w pozostałych modelach wynosiła zatem od 5 do 11. Nie udało się uniknąć niewielkich różnic stężenia powierzchniowego Pt z uwagi na oczywistą konieczność zachowania całkowitej liczby atomów Pt w superkomórce. W ostateczności stężenie powierzchniowe zawierało się w zakresie $2,65 \cdot 10^{-3}$ – $2,99 \cdot 10^{-3}$ atomów Pt/Å².

Zdecydowano się ponadto na stałą ilość cząsteczek węglowodoru w układzie. W takich warunkach, zgodnie z wcześniejszymi wynikami opisanymi w punkcie 11, w modelach o szerszych porach spodziewany jest wzrost współczynnika dyfuzji proporcjonalny do kwadratu temperatury – jak ma to miejsce w dyfuzji molekularnej. Dzięki temu można stwierdzić czy zależność taka występuje dla wszystkich zbadanych modeli o wąskich i szerokich porach. Ponieważ w węższych mikroporach częściej zachodzi zderzanie się cząsteczek adsorbatu ze ściankami mikroporu, zmienia się zależność temperaturowa współczynników, na skutek zmiany mechanizmu na dyfuzję Knudseną.

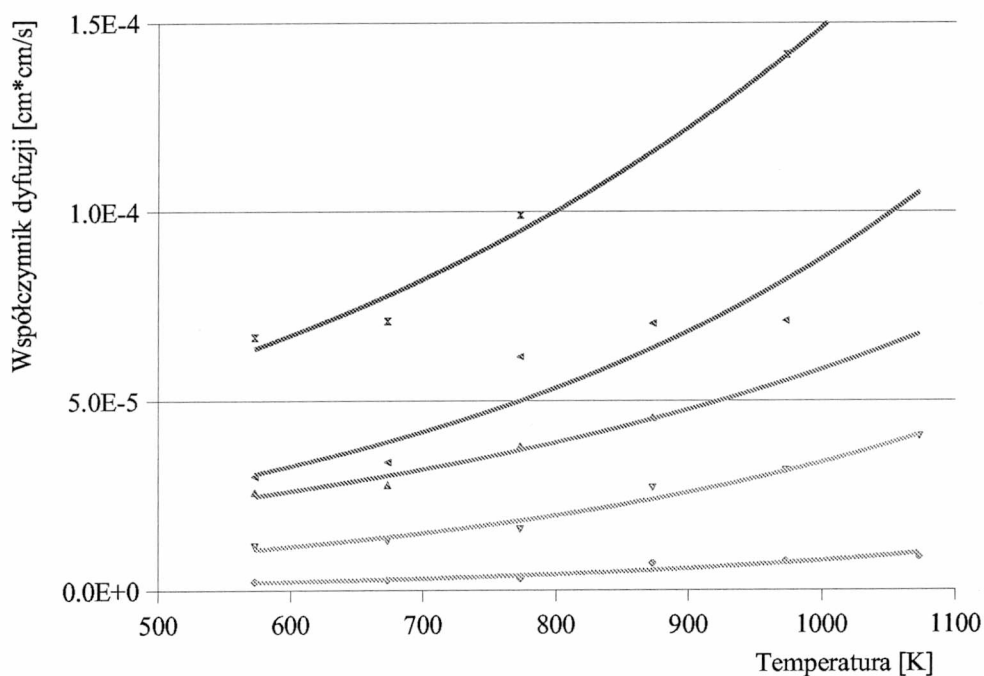
Zaletą takiego rozwiązania jest także oszczędność czasu symulacji, gdyż etap określania równowagowej ilości cząsteczek dla każdego układu może być pominięty. Liczbę cząsteczek ustalono na 10 w superkomórce. Była to maksymalna liczba jaką mógł pomieścić najmniejszy z przygotowanych modeli.

13.2. Wyniki

Przed przystąpieniem do analizy wyników należy zwrócić uwagę na stosunkowo duże błędy pomiarowe otrzymane w tej części pracy. Są one spowodowane niedokładnym kontrolowaniem temperatury przez termostat Berendsena wykorzystany

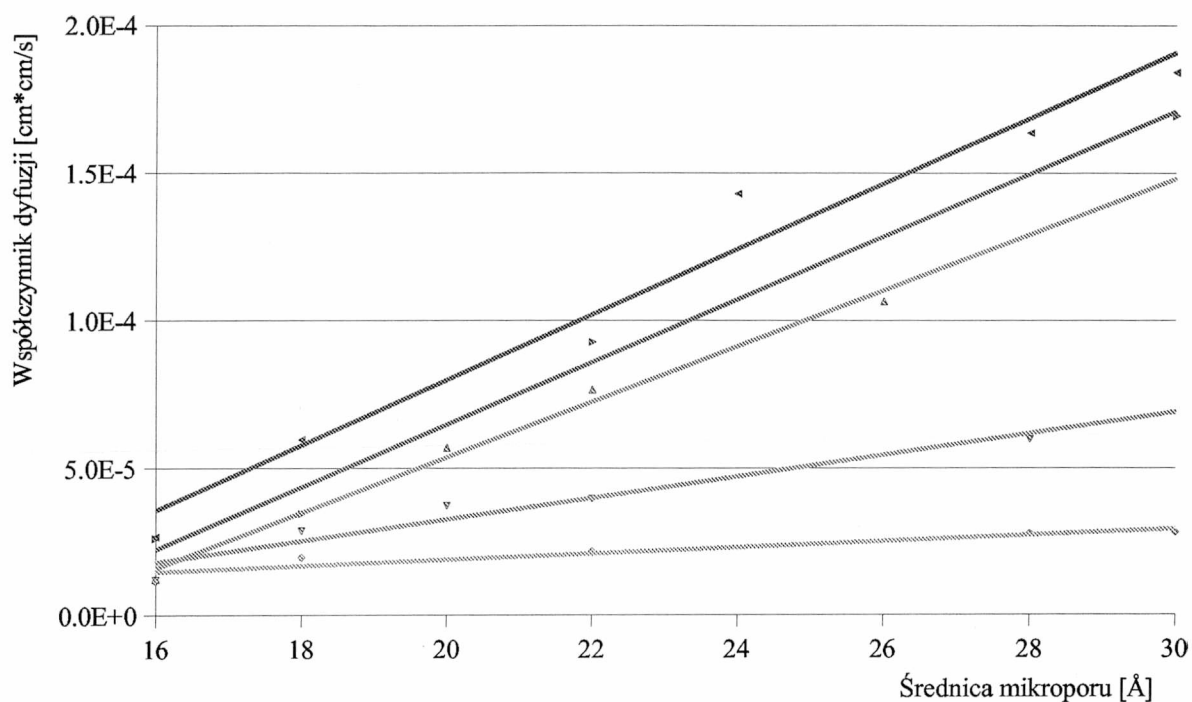
w obliczeniach [132]. Podobna sytuacja miała miejsce przy analizie wyników dynamiki molekularnej dla pojedynczych cząsteczek w wąskich mikroporach. Problem ten wynika z omawianego wcześniej sposobu działania termostatu poprzez skalowanie prędkości atomów. Gdy w układzie znajduje się niewiele cząsteczek, utrzymanie stałej temperatury odbywa się kosztem gwałtownych zmian prędkości atomów, a w konsekwencji mniejszą efektywnością algorytmu.

Rys. 43 Przedstawia krzywe zależności temperaturowej współczynników dyfuzji dla modeli o różnej średnicy mikroporu. Zależność tę można, zgodnie z oczekiwaniami, aproksymować kwadratem temperatury. Interesujące jest jednak, że zależność taka utrzymuje się nawet w najwęższych porach, gdzie należałoby się spodziewać proporcjonalności do pierwiastka temperatury, wynikającej z mechanizmu dyfuzji Knudsen. Jest to prawdopodobnie wynikiem znacznego upakowania cząsteczek węglowodoru w mikroporze i bliskiego ich kontaktu pomiędzy sobą.

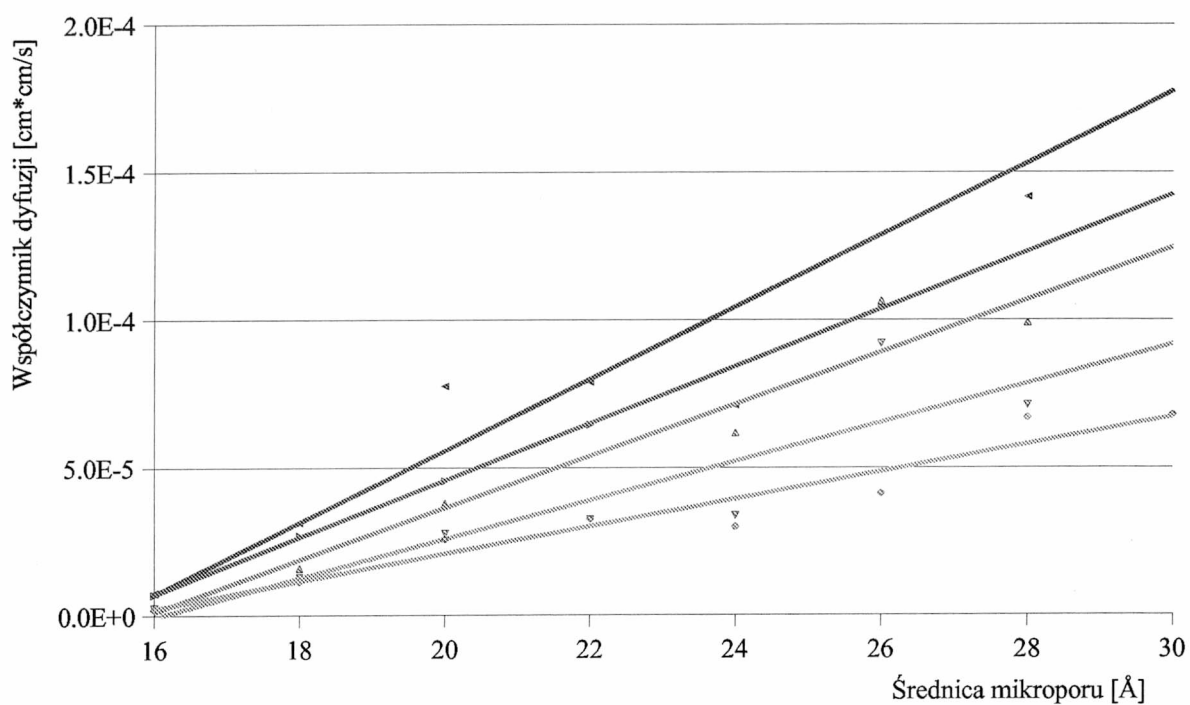


Rys. 43. Zależność od temperatury współczynników dyfuzji *n*-heptanu w porach katalizatora o średnicy 16(-----), 18(-----), 20(-----), 24(-----), 28(-----) Å.

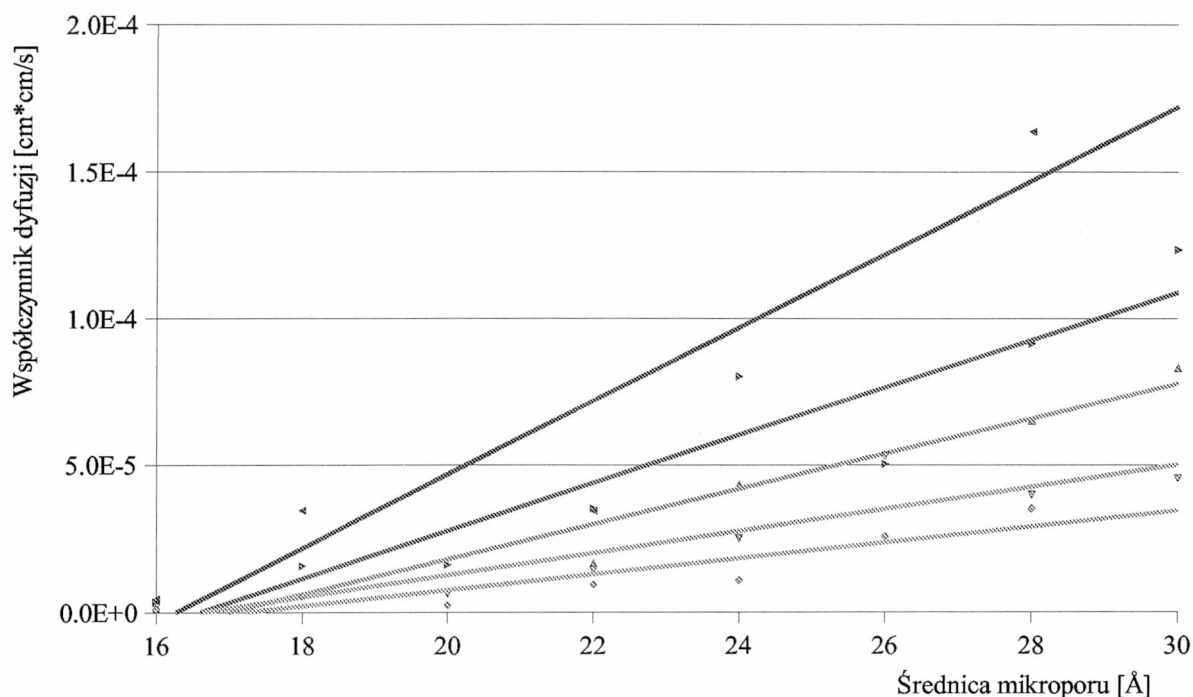
Zależność współczynników dyfuzji od średnicy mikroporu została przedstawiona na Rys. 44, 45 i 46. Zgodnie z oczekiwaniami widoczny jest wzrost współczynników dyfuzji w miarę zwiększania średnicy mikroporów.



Rys. 44. Zależność współczynników dyfuzji heptanu od średnicy mikroporu w temperaturach 573 K (-----), 673 K (-----), 773 K (-----), 873 K (-----) i 973 K (-----).



Rys. 45. Zależność współczynników dyfuzji metylcykloheksanu od średnicy mikroporu w temperaturach 573 K (-----), 673 K (-----), 773 K (-----), 873 K (-----) i 973 K (-----).



Rys. 46. Zależność współczynników dyfuzji toluenu od średnicy mikroporu w temperaturach 573 K (—), 673 K (—), 773 K (—), 873 K (—) i 973 K (—).

Zaskakujący jest sam fakt zależności wartości współczynników dyfuzji od średnicy mikroporu. Obliczone współczynniki rosną liniowo w miarę wzrostu średnicy mikroporu. Sytuacja taka powtarza się w każdej temperaturze i dla każdego węglowodoru. Biorąc pod uwagę zależność temperaturową, która sugeruje mechanizm dyfuzji molekularnej, należałoby się spodziewać braku zależności od średnicy mikroporu, zwłaszcza w zakresie porów o większej średnicy. Z mechanizmu dyfuzji molekularnej wynika, że zderzenia pomiędzy cząsteczkami dyfundującymi w mikroporze następują częściej niż ze ściankami mikroporu. Tymczasem liczba cząsteczek jest niewielka, a przestrzeń dostępna dla nich – stosunkowo duża i zderzenia między cząsteczkami wydają się mało prawdopodobne. Jeśli dodatkowo weźmie się pod uwagę ułożenie cząsteczek węglowodorów w pobliżu powierzchni mikroporu (adsorpcja), należałoby się spodziewać dyfuzji powierzchniowej.

Powyższą zależność można wytłumaczyć zmianą ciśnienia parcjalego węglowodoru w porze katalizatora. Wraz ze wzrostem średnicy mikroporu rośnie wolna przestrzeń w jego wnętrzu, co przy zachowaniu stałej ilości cząsteczek powoduje

wspomniany spadek ciśnienia. Nie jest to jednak wytłumaczenie w pełni zadowalające. Ciśnienie ma wpływ jedynie na wartości współczynników dyfuzji molekularnej, które to wartości z kolei nie powinny zależeć od średnicy poru. Obserwowana jest natomiast zależność od obu tych wartości, co skłania do wniosku, że w tym wypadku mamy do czynienia z dyfuzją mieszaną.

Potwierdzeniem tej konkluzji jest wyraźnie większa zależność od temperatury w porach o większej średnicy. Zjawisko to można wytłumaczyć stopniową zmianą mechanizmu dyfuzji z Knudsen na molekularną. Należy jednak pamiętać, że ciągle jest to obszar dyfuzji mieszanej.

14. REAKCJA TWORZENIA WIĄZANIA C–C NA CENTRUM PLATYNOWYM

Reakcja dehydrocyklizacji zachodzi z udziałem katalizatora, a najczęściej stosowany w tym celu jest mono- lub bimetaliczny dwufunkcyjny katalizator zawierający platynę na Al_2O_3 . Jeden z proponowanych mechanizmów reakcji zakłada, że za izomeryzację węglowodorów odpowiedzialny jest nośnik o charakterze kwasowym, zaś na centrach metalicznych zachodzi bezpośrednie zamknięcie pierścienia oraz uwodornienie/odwodornienie. Dowodem na to jest wysoka selektywność w kierunku aromatów dozwolonych przez mechanizm bezpośredniego zamknięcia pierścienia po zatruciu funkcji kwasowych katalizatora [32].

14.1. Modele i szczegóły obliczeń

Wszystkie obliczenia dotyczące tej części pracy zostały przeprowadzone z wykorzystaniem programu Dmol³ [137], z zastosowaniem metody DFT. Wykorzystano przybliżenie lokalnej gęstości elektronowej, gdyż wyniki obliczeń optymalizacji geometrii były wystarczająco precyzyjne w stosunku do czasu obliczeń. Wykorzystano funkcjonal PWC [138], oraz bazę funkcyjną DND. Dla atomu platyny zastosowano ponadto efektywny potencjał rdzenia (ECP). Przybliżenie to opiera się na założeniu, że w tworzeniu wiązań biorą udział tylko elektrony walencyjne, a polega ono na sumarycznym traktowaniu wszystkich elektronów rdzenia (niewalencyjnych) zamiast obli-

czania orbitali dla każdego z nich oddzielnie. Im atom zawiera więcej elektronów tym większy zysk z zastosowania tej metody.

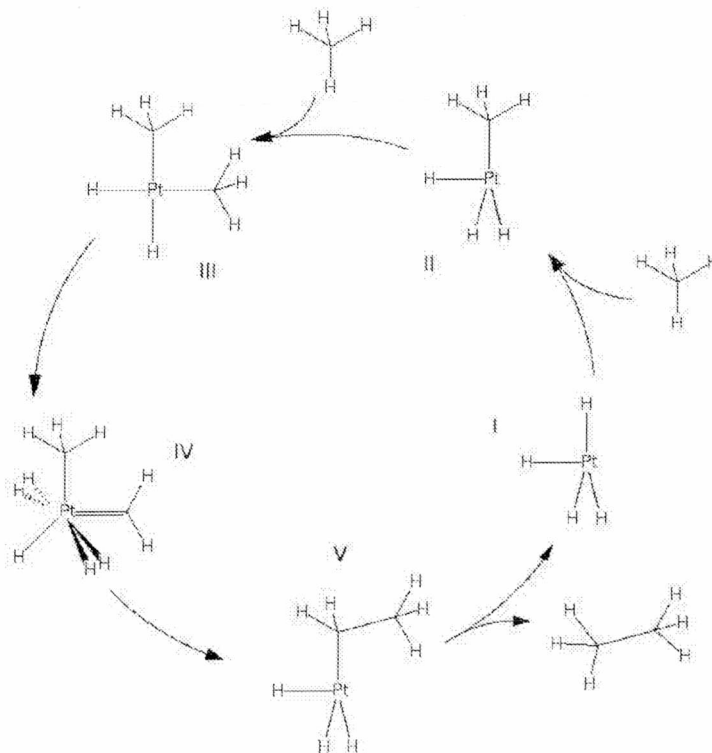
Wszystkie punkty na powierzchni energii potencjalnej, które zostały scharakteryzowane jako minima nie posiadały ujemnych częstości drgań. Wynika to z ukształtowania samej powierzchni energii potencjalnej: w pobliżu minimum – zarówno lokalnego jak i globalnego – wszystkie drugie pochodne są dodatnie, a częstości drgań mają dodatnią częstość. W odszukanym stanie przejściowym określono jeden kierunek, gdzie druga pochodna jest ujemna, i odpowiadające temu kierunkowi drganie ma urojoną częstość.

Współrzędna reakcji (Intrinsic Reaction Coordinate – IRC) była jednoznacznie określona przez kąt pomiędzy C–Pt–C, zmieniający się od wartości 110° do 35°.

W tej części pracy poczyniono następujące założenia:

- Cyklizacja i izomeryzacja mogą zachodzić zarówno na funkcjach kwasowych nośnika jak i na centrach metalicznych. Jako model do badań przyjęto centrum platynowe. Zanedbano przez to funkcję kwasową katalizatora – w modelu brak atomów nośnika. Mimo, iż zachodzą tu reakcje izomeryzacji, sam nośnik bez metali wykazuje bardzo małą – a w niskich temperaturach zerową – aktywność katalityczną w dehydrocyklizacji.
- Z uwagi na naprężenia występujące w tworzącym się pierścieniu węglowym, problemem może być dostrzeżenie stosunkowo subtelnych oddziaływań między atomami C i Pt. Reagujący układ ograniczono do dwóch atomów węgla, między którymi tworzone jest wiązanie, zakładając tym samym, że efekt katalityczny platyny na tworzenie się wiązania C–C nie zależy od innych atomów węgla w pierścieniu. Model został celowo tak drastycznie okrojony ponieważ sama cyklizacja jest kłopotliwa – tworzący się pierścień praktycznie uniemożliwia obserwację bardzo subtelного wpływu Pt. W obliczeniach kwantowochemicznych takie obcinanie układu do reagujących atomów i najbliższego otoczenia jest często spotykane – przyjmuje się, że takie uproszczenie nie wpływa w znacznym stopniu na dokładność wyników.

- Przyjęty cykl katalityczny przedstawiono na Rys. 47, przy czym aby ukazać możliwe ułożenia atomów wodoru względem platyny zaniedbana została stechiometria. W obliczeniach przyjęto dwie ścieżki reakcji z różnymi reagentami – jeden z układów zawierał 8 atomów wodoru, drugi – 10.



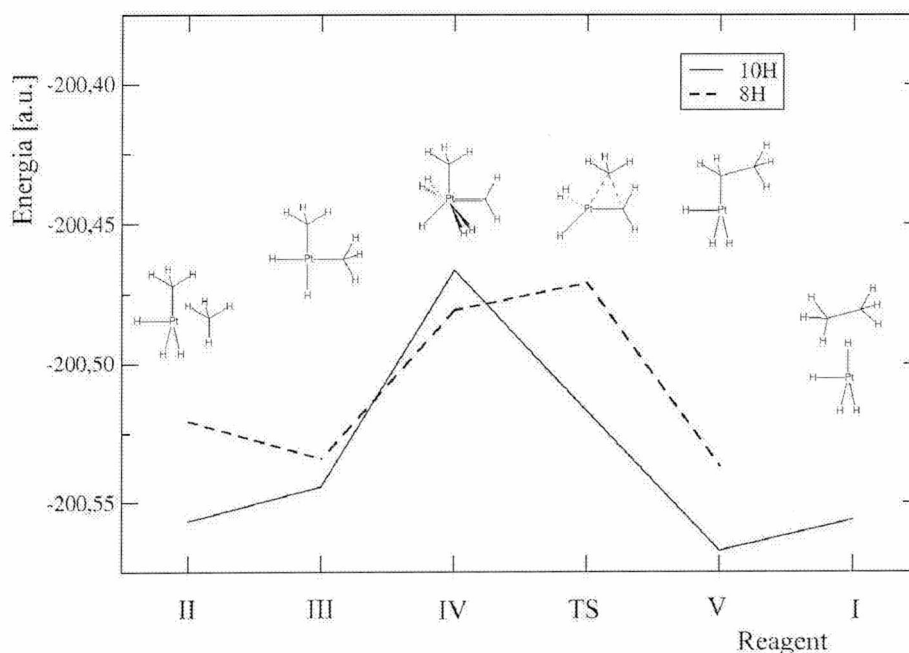
Rys. 47. Cykl katalityczny tworzenia wiązania C-C przyjęty w pracy.

- Optymalizację geometrii przeprowadzono dla substratów, produktów i wszystkich produktów przejściowych reakcji (Rys. 47). Strukturę stanu przejściowego tworzenia wiązania C-C zidentyfikowano poprzez skanowanie energii potencjalnej wzdłuż współrzędnej reakcji i wyznaczenie maksymalnej wartości energii (metoda LST). Strukturę tę potwierdzono przez obliczenie częstości wibracji.

14.2. Wyniki

Profil energetyczny reakcji tworzenia wiązania C-C jest przedstawiony na Rys. 48. Dla umożliwienia bezpośredniego porównania energii układów z różną ilością

atomów H, do energii układu 8H dodano energię odizolowanej cząsteczki H₂. Układ taki można traktować jak złożony z dwóch cząsteczek – reagenta i cząsteczki wodoru odsuniętej do nieskończoności – zatem o zerowej energii oddziaływania z reagentem. Można stwierdzić, że bardziej korzystne energetycznie jest przyłączenie lub odłączenie cząsteczki wodoru od układu. Nie zaobserwowano maksimum energii w takim procesie, więc zachodzi on najprawdopodobniej bez stanu przejściowego. I tak: dla reagentów I, II i V korzystniejsze jest przyłączenie cząsteczki H₂, dla pozostałych – układ jest bardziej stabilny w formie odwodornionej.

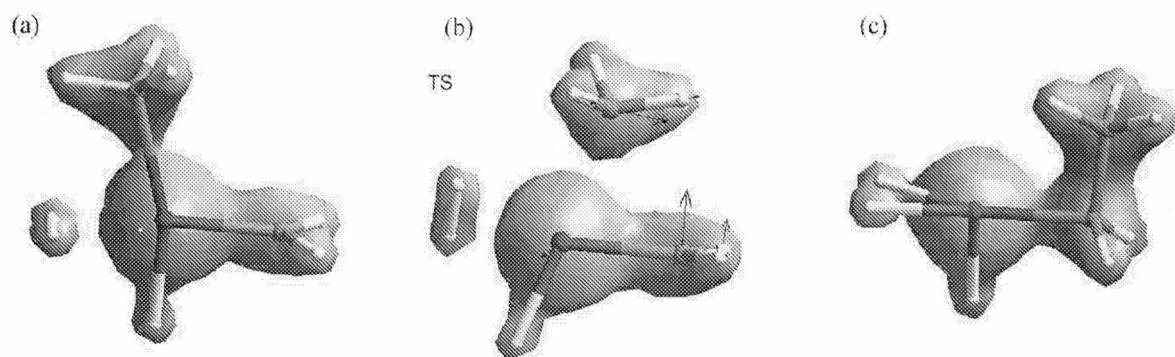


Rys. 48. Profil energetyczny reakcji dla modeli z 10 i 8 atomami wodoru.

Na uwagę zasługuje minimum energetyczne występujące dla reagenta V – przed oddysocjowaniem układu z połączonymi wiązaniami C-C. Niższa wartość energii układu w tym punkcie wskazuje na blokowanie miejsc aktywnych przez produkt reakcji. Oddysocjowanie jest możliwe dopiero po dostarczeniu układowi energii.

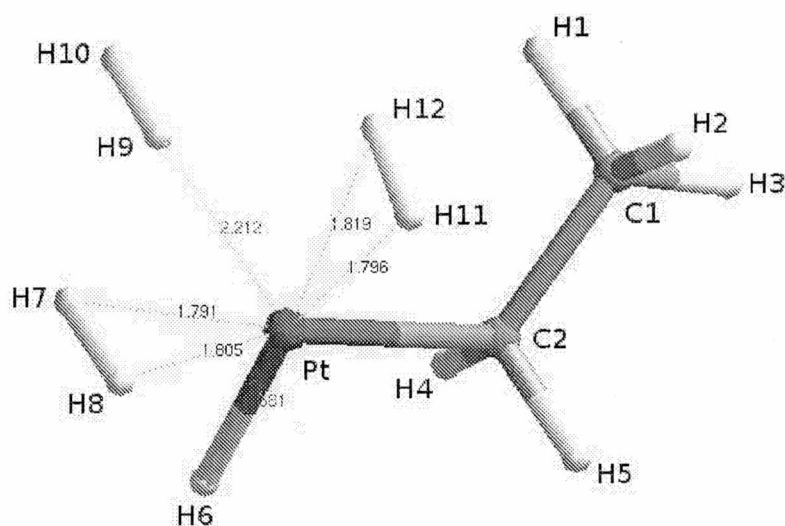
Interesująca jest różnica gęstości elektronowej występującej w cząsteczkach reagentów przy połączeniach z atomami/cząsteczkami wodoru (Rys. 49). Wyróżnić można cząsteczki wodoru „zaadsorbowane fizycznie” (np. Rys. 49a, b) oraz „związane chemicznie” (np. Rys. 49c). Wskazuje na to malejąca gęstość elektronowa pomiędzy wodorem a platyną poniżej wartości progowej przedstawionej powierzchnią (Rys. 49).

Przy tej samej wartości progowej gęstość elektronowa jest zauważalna pomiędzy innymi atomami Pt i H, więc wiązanie jest tu innego rodzaju. Zmienia się ponadto odległość Pt-H w zakresie od 1,547 Å do 1,820 Å.



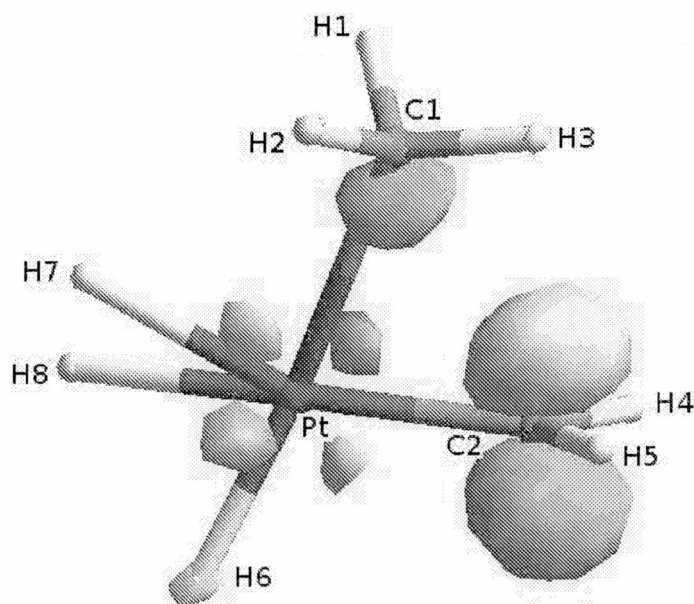
Rys. 49. Zmiana gęstości elektronowej pomiędzy wodorem (biały) a platyną (fioletowy) w miarę postępu reakcji. Częsteczka wodoru jest zaadsorbowana fizycznie do substratu (a) i kompleksu w stanie przejściowym (Transition State – TS) (b) a związana chemicznie z produktem (c).

Cząsteczek wodoru są w różny sposób ułożone wobec Pt (Rys. 50). Częsteczka H7-H8 jest ułożona lateralnie do atomu Pt i odległość Pt-H8 (1,8 Å) jest niewiele większa od Pt-H6 (1,6 Å). Z drugiej strony, częsteczka H9-H10 jest skierowana do atomu Pt atomem H9 (odległość ponad 2,2 Å), zatem odległość Pt-H10 wzrasta dodatkowo o długość wiązania H-H. Częsteczka H9-H10 jest zaadsorbowana „fizycznie” – gęstość elektronowa pomiędzy H i Pt jest mniejsza od założonej wartości progowej.



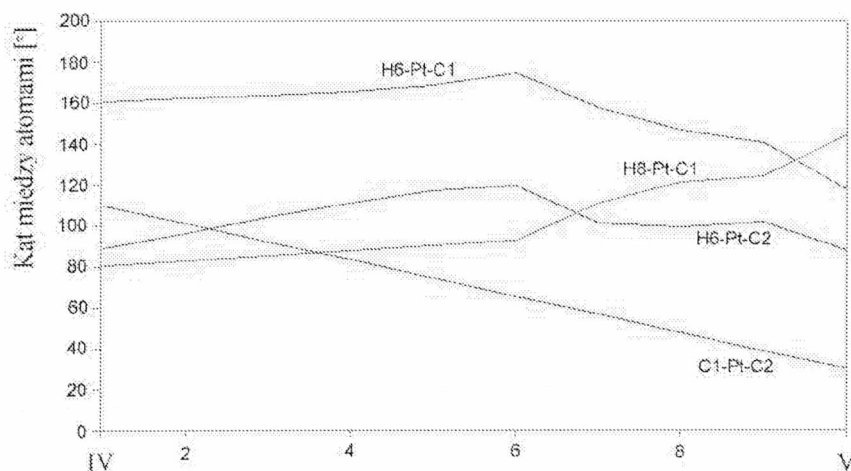
Rys. 50. Możliwe ułożenia cząsteczek wodoru (biały) względem centrum platynowego (fioletowy).

Interesujące wyniki dała analiza orbitali HOMO-LUMO na atomie węgla (Rys. 51). Widoczny jest orbital π na atomie C2 skierowany w stronę atomu C1. Najprawdopodobniej orbital π jest konieczny do utworzenia wiązania C–C, zatem konieczna jest zmiana hybrydyzacji orbitali na atomie C2 na sp^2 . Powoduje ona skrócenie długości wiązania C–Pt do 1,34 Å w stosunku do Pt–C1 (1,43 Å), więc zachodzi tu utworzenie wiązania podwójnego pomiędzy atomami C i Pt.

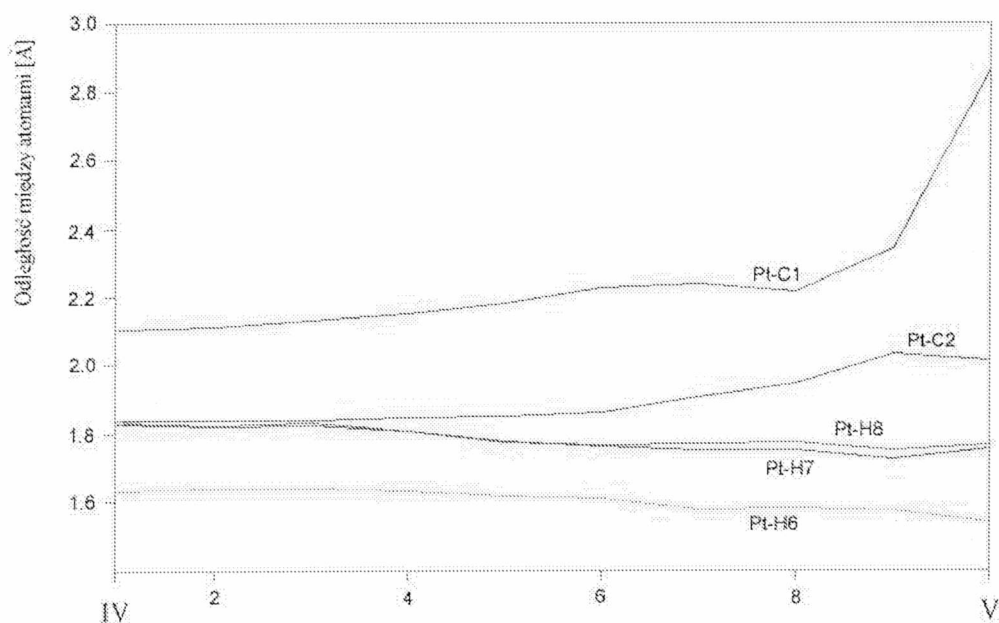


Rys. 51. Orbital LUMO kompleksu w stanie przejściowym. Kolorem żółtym i niebieskim oznaczono obszary o dodatnim i ujemnym znaku.

Na Rys. 52 i 53 przedstawione zostały zmiany odległości i kąty między wybranymi atomami dla etapu $IV \rightarrow V$. Reakcja zachodzi poprzez wzajemne zbliżanie się grup CH_3 i CH_2 , na co wskazuje zmiana kąta C2–Pt–H6. W początkowej fazie kąt ten wzrasta, co świadczy o odsuwaniu się grupy CH_2 od najniżej położonego atomu H6. Podobnie odsuwa się grupa CH_3 od cząsteczki wodoru H7–H8 – rośnie kąt H8–Pt–C1. Nie jest to zgodne z doniesieniami literaturowymi dla podobnego układu – Rocha i de Almeida [139] stwierdzili, że grupa CH_3 migruje w kierunku drugiego atomu węgla związanego z Pt. Gdyby migracja taka miała miejsce w przypadku badanego układu, kąt C2–Pt–H6 powinien pozostawać stały w czasie reakcji.



Rys. 52. Zmiana kątów w miarę postępu reakcji. Położenie 6 odpowiada stanowi przejściowemu.



Rys. 53. Zmiana wzajemnych odległości atomów w miarę postępu reakcji. Położenie 6 odpowiada stanowi przejściowemu.

Na uwagę zasługuje zmiana odległości Pt-C1. Początkowo odległość ta wzrasta aż do osiągnięcia przez układ stanu przejściowego i następnie dalej rośnie do położenia 7. W położeniu 8 odległość ta maleje – mimo że układ znajduje się już w pozycji zmniejszania się energii i zmierza do minimum energetycznego odpowiadającego produktowi reakcji, ciągle wyraźnie widoczne jest oddziaływanie atomu platyny.

Wzrasta ponadto odległość Pt-C2, z którą należy wiązać zmianę rzędu wiązania – w miarę postępu reakcji przechodzi ono z podwójnego do pojedynczego.

Energia aktywacji reakcji wynosi 28 a.u. – minimum obserwowane po stronie produktu na drodze reakcji jest płytkie, jednak zauważalne. Stan przejściowy wykazuje jedną ujemną częstość równą -229,30 cm⁻¹.

Na podstawie powyższych wyników można uznać, że równolegle do reakcji utworzenia wiązania C-C towarzyszącej każdej reakcji cyklizacji, na centrum Pt zachodzi reakcja uwodornienia/odwodornienia. Świadczy o tym łatwość przyłączania i odłączania się cząsteczek H₂ do atomu Pt. Można także uznać, że warunkiem zajścia takiej reakcji jest utworzenie wiązania podwójnego między C a Pt. Mimo iż jeden z atomów węgla jest silniej związany z atomem platyny, reakcja przebiega poprzez wzajemne zbliżanie się grup -CH₂ i -CH₃.

15. DYSKUSJA

Próba połączenia w całość tak prostych metod jak pola siłowe, które unie-
możliwiają badanie zjawisk tworzenia i zrywania wiązań, z katalizą, która jest niczym
innym jak przyspieszaniem reakcji chemicznych, może początkowo wydawać się
chybiona. Należy jednak mieć na uwadze, że kataliza heterogeniczna jest procesem
wieloetapowym, na który poza samą reakcją chemiczną składają się dyfuzja reagentów
w porach katalizatora oraz adsorpcja i desorpcja na powierzchni mikroporu. Nie sposób
oczywiście badać reakcji chemicznej czy chemisorpcji reagentów bez udziału chemii
kwantowej, jednakże mechanika molekularna w zupełności wystarcza do badania
adsorpcji fizycznej i dyfuzji.

Przedstawione w pracy wyniki dają spójny obraz zjawisk fizykochemicznych
zachodzących w katalizatorze Pt-Sn/ γ -Al₂O₃. Na podstawie obliczonych energii
oddziaływania węglowodor-katalizator, otrzymanych w wyniku symulacji dokowania,
wykazano, że w mikroporach katalizatora zachodzi adsorpcja węglowodorów. Na
adsorpcję tę korzystnie wpływają metale wbudowane w powierzchnię nośnika – platyna
(silniej) i cyna (słabiej). Wyniki te są zgodne z wynikami symulacji sorpcji metodą
GCMC. Przebieg izoterm adsorpcji w modelach katalizatora z Pt i Sn potwierdza
silniejszy wpływ platyny niż cyny na zwiększanie adsorpcji. Także i rezultaty symulacji
dyfuzji metodą dynamiki molekularnej pozostają w zgodzie z wynikami symulacji
adsorpcji czy dokowania. Na podstawie otrzymanych wyników można do pewnego
stopnia wyjaśnić bardzo małe współczynniki dyfuzji w wąskich mikroporach poprzez
silniejszą adsorpcję cząsteczek na powierzchni katalizatora.

Spójność uzyskanych wyników stanowi potwierdzenie prawidłowości przyjętego modelu obliczeniowego – zarówno wirtualnego modelu cząsteczek chemicznych jak i samych metod obliczeniowych. Wprawdzie trudno oczekiwać rozbieżnych wyników przy zastosowaniu tego samego pola siłowego (CVFF) we wszystkich symulacjach, jednak należy pamiętać, że zastosowano również całkowicie odmienne metody symulacji – od prostej optymalizacji geometrii, poprzez deterministyczną dynamikę molekularną, do stochastycznej metody Monte Carlo. Metody te stosowane są przez wielu badaczy już od dosyć dawna i z czasem zyskały sobie pochlebny opinię. Wspomniana powyżej spójność otrzymanych rezultatów stanowi kolejny już dowód przemawiający za ich poprawnością.

Jednakże celem niniejszej pracy nie było dowiedzenie wiarygodności metod obliczeniowych, które od wielu lat – jak na tak młodą dziedzinę nauki – są uznawane za wiarygodne. O wiele większe znaczenie ma wiarygodność wirtualnych modeli katalizatorów zbudowanych na potrzeby pracy.

Otrzymanie spójnych wyników potwierdza poprawność założeń poczynionych przy opracowaniu modeli. Struktury katalizatorów w skonstruowanych na potrzeby pracy modelach są do siebie zbliżone, przynajmniej w ogólnym zarysie. Mimo że różnią się średnicą mikroporu, to jednak jego układ jest taki sam w większości symulacji. Zmiana rozmiaru mikroporu pociąga za sobą zmianę ukształtowania powierzchni mikroporu, wyeksponowanie innych atomów. Prosta zależność liniowa współczynników dyfuzji sugeruje jednak, że wpływ ukształtowania powierzchni mikroporu jest w tym wypadku zanedbywalnie mały.

Wyniki symulacji sorpcji pozwalają ponadto na dokładniejsze określenie mechanizmu oddziaływania atomów metali na ułatwianie adsorpcji. Dla modelu o maksymalnej dyspersji metalu, ilość zaadsorbowanych cząsteczek węglowodoru wzrasta liniowo. Na tej podstawie można wyciągnąć wniosek o braku efektu synergicznego atomów metali na adsorpcję węglowodorów. Aby zrozumieć to zjawisko należy pamiętać o sposobie rozmieszczenia atomów metali. Przy równomiernym rozłożeniu platyny na powierzchni mikroporu i przyjętym w pracy zasięgu oddziaływań van der Waalsa, adsorbująca się w centrum platynowym cząsteczka

„czuje” oddziaływanie przyciągające pochodzące od jednego atomu Pt, które obniża energię układu. Stan taki, w myśl założeń metodologii Monte Carlo, staje się bardziej prawdopodobny, a zatem układ częściej w takim stanie może występować. W konsekwencji wzrasta też równowagowa liczba zaadsorbowanych cząsteczek.

W przypadku, gdy atomy platyny znajdują się w dość dużej odległości od siebie, co spowodowane jest stosunkowo małym stężeniem powierzchniowym, cząsteczka adsorbująca się na jednym z centrów platynowych, nie jest „świadoma” istnienia drugiego centrum platynowego. Drugie centrum platynowe w taki sam sposób jak pierwsze ułatwia adsorpcję – obniżona energia oddziaływania zwiększa prawdopodobieństwo takiego stanu układu, gdzie przy obu centrach platynowych zaadsorbowane są cząsteczki węglowodorów. Taki sam jest mechanizm przesuwania się równowagi w kierunku adsorpcji węglowodoru przy dalszym wzroście zawartości Pt.

Inna sytuacja ma miejsce w przypadku modelu Sn/Al₂O₃. Mechanizm obniżania energii oddziaływania jest taki sam jak w wypadku platyny, z wyjątkiem wysokości energii oddziaływania. Atomy cyny w mniejszym stopniu wpływają na obniżenie energii oddziaływania, stąd też współczynniki kierunkowe prostych opisujących zależność równowagowej liczby cząsteczek od zawartości Sn, są mniejsze niż w wypadku Pt. Przypadek – w postaci generatora liczb pseudolosowych – sprawił, że rozmieszczenie atomów Sn nie jest tak równomierne jak atomów Pt, i dwa atomy cyny położone były w niewielkiej odległości (12,4 Å). Odległość ta była na tyle mała, że cząsteczka adsorbująca się w jednym z centrów cynowych częściowo blokowała dostęp do drugiego centrum. Z drugiej strony jednak, odległość ta była na tyle duża, że cząsteczka *n*-heptanu (o długości ok. 7 Å) nie „czuła” oddziaływania obu atomów Sn ze względu na przyjęty w pracy ograniczony zasięg oddziaływań (8,5 Å). Wynika z tego zmniejszona w stosunku do pozostałych liczba cząsteczek węglowodorów zaadsorbowanych w superkomórcie.

Wykonanie badania dotyczyły również opisu wpływu rozmieszczenia atomów platyny na adsorpcję *n*-heptanu. Przy maksymalnej dyspersji Pt, rozkład cząsteczek węglowodoru w mikroporze jest jednorodny, tak samo jak jednorodne jest rozmieszczenie atomów Pt na powierzchni mikroporu. Gdy atomy Pt tworzą klaster

w jednym miejscu mikroporu – *n*-heptan gromadzi się w jego pobliżu. Mimo obniżenia energii oddziaływania, jest to zjawisko niekorzystne – cząsteczki węglowodoru zajmują przestrzeń obok skupiska Pt, czym blokują dostęp do centrum aktywnego innym cząsteczkom. W ciśnieniach wyższych od ok. 300 kPa, a więc zbliżonych do tych występujących w procesie reformingu, miejsca aktywne są już obsadzone, a zatem cząsteczki mogą adsorbować się jedynie na powierzchni samego nośnika. Aby zapewnić dostęp do tak zbudowanych centrów większej liczbie cząsteczek węglowodoru należy zwiększyć zawartość Pt w katalizatorze, co oczywiście w wypadku katalizatorów „niewirtualnych” wiąże się z dodatkowymi kosztami. Otrzymane wyniki potwierdzają zatem, że korzystne jest stosowanie katalizatorów zawierających maksymalnie zdyspergowaną platynę.

Wnioski wynikające z wyników obliczeń, dają wgląd w przebieg zjawisk fizykochemicznych towarzyszących reakcji dehydrocyklizacji, pozwalają uznać zbudowane i wykorzystane w pracy modele za właściwe, podobnie jak poczynione założenia. Należy tu przypomnieć o znacznym uproszczeniu modelu w stosunku do rzeczywistego katalizatora. Po pierwsze ze względu na wyidealizowany kształt mikroporów, po drugie – na ich bardzo regularny rozkład. O ile znalezienie w rzeczywistej strukturze cylindrycznego mikroporu wśród wszystkich innych o mniej regularnym kształcie jest jeszcze możliwe, o tyle układ równoległych mikroporów o tych samych rozmiarach nie przecinających się w żadnym punkcie jest z całą pewnością nierealny.

Z drugiej jednak strony zjawiska fizykochemiczne obserwowane na poziomie makroskopowym, są przejawem oddziaływań pomiędzy atomami układu istniejącymi na poziomie mikroskopowym. Do zjawisk tych należy m. in. adsorpcja i desorpcja węglowodorów na powierzchni katalizatora Pt-Sn/ γ -Al₂O₃. Należy zatem spodziewać się, że adsorpcją na powierzchni mikroporów o dowolnym kształcie i średnicy rządzą te same prawa co adsorpcją na powierzchni poru idealnego.

Wyznaczone właściwości układu będące jego odpowiedzią na zaburzenie, podlegają tym samym prawom. Zaburzeniem takim jest np. osadzenie atomów metalu na powierzchni nośnika. Może nim być także zmiana w rozmieszczeniu tegoż metalu (zmiana dyspersji). Odpowiedzią układu jest wówczas zmiana energii oddziaływania,

a w konsekwencji także i przesunięcie równowagi adsorpcyjnej. Biorąc pod uwagę niewielki wpływ ukształtowania powierzchni na wartości energii oddziaływania z węglowodorami (zależność liniowa współczynników dyfuzji) można stwierdzić, że odtworzenie dokładnych szczegółów budowy modelu nie jest konieczne dla oszacowania właściwości sorpcyjnych układu.

W całej tej beczce miodu znajdzie się także przysłowiowa łyżka dziegciu. Istnieje poważny problem z porównaniem wyników obliczeń z wynikami eksperymentalnymi w przypadku tlenku glinu. Problem ten stwarza wspomniana już nieregularność budowy tego materiału.

Przy braku możliwości bezpośredniego porównania wyników obliczeniowych z eksperymentalnymi, trudno jest rozważać ich dokładność. Należy raczej spodziewać się rozbieżności w mierzonych wartościach, być może nawet znacznych. Pewnego rodzaju naiwnością byłoby przyjmować wszystkie wyniki na wiarę. Z drugiej strony parametry pól siłowych (CVFF) są dopasowywane do danych empirycznych, niejako więc odtwarzają sam eksperyment. Rozsądnym wydaje się uznać, że mimo braku zgodności ilościowej, zachowane zostają zależności jakościowe.

Niezależnie od tego, należy mieć na względzie, że w pracy (dla uproszczenia układu) zazwyczaj świadomie zaniedbywano wszystkie czynniki mogące utrudnić obserwację. Dotyczy to między innymi badań adsorpcji w układzie katalitycznym. Układ taki z natury będzie dążył do osiągnięcia stanu równowagi termodynamicznej, w której będą uczestniczyły wszystkie reagenty. Adsorpcja *n*-heptanu na powierzchni katalizatora Pt-Sn/ γ -Al₂O₃ będzie przebiegać inaczej gdy w układzie znajdować się będą inne reagenty. Po nieregularności budowy katalizatora, jest to drugi powód, dla którego niemożliwe jest bezpośrednie porównanie wyników eksperymentalnych i obliczeniowych.

Należy także przyrzeć się dokładniej sposobowi działania termostatu w czasie symulacji dynamiki molekularnej i wpływającemu na precyzję otrzymanych wyników. W wypadku tego rodzaju symulacji należy mieć świadomość kompromisu. Z jednej strony na dokładność wyników wpływa liczba atomów układu, których prędkości reguluje termostat. W związku z tym nasuwa się proste rozwiązanie w postaci powiększenia układu, z czym jednak wiąże się wzrost czasu obliczeń.

W symulacjach dyfuzji w wąskich porach (10 i $1/ A$) brała udział jedna cząsteczka węglowodoru (p. 12.), a precyzja wyników tej symulacji pozostawia wiele do życzenia – pewne są maksymalnie dwie cyfry znaczące, nie ma możliwości jednoznacznego określenia zależności temperaturowej. Z kolei w symulacji dyfuzji benzenu (p. 11) precyzja wyników jest bardzo wysoka – pewne są przynajmniej 3 cyfry znaczące, w niektórych przypadkach nawet 4, a współczynnik korelacji przy aproksymacji krzywej MSD wynosi ponad 0,9.

W symulacjach dyfuzji w mikroporach o różnej szerokości (p. 13.) brało udział 10 cząsteczek węglowodorów – co stanowiło kompromis pomiędzy czasem trwania symulacji, a dokładnością wyników. Jednak skrócony czas obliczeń odbił się w znacznym stopniu na precyzji wyników.

Problemem przy stosowaniu większych modeli staje się skalowalność obliczeń. W przypadku oddziaływań typu van der Waalsa będących główną składową energii w symulacjach dyfuzji, czas obliczeń rośnie z kwadratem liczby atomów. Trzykrotne zwiększenie modelu pozwala na osiągnięcie znacznie większej precyzji, jednakże czas obliczeń dla jednego układu wzrasta z 1 tygodnia do 2 miesięcy czasu procesora.

Precyzja wyników symulacji sorpcji jest znacznie większa. Równowagowa liczba cząsteczek w danym układzie może być bez problemów określona z dokładnością do 10^{-4} , a otrzymane wyniki są spójne i wyraźnie zauważalna jest zależność od drobnych zaburzeń, jak np. zmiana atomu Sn na Pt. Wynika to zapewne z samej metody. Nawet przy dużym układzie i termostacie regulującym temperaturę z dokładnością do kilku stopni, nie jest możliwe określenie współczynnika dyfuzji w badanym układzie z taką samą dokładnością, choć niekiedy udaje się osiągnąć dokładność 10^{-3} . Należy się spodziewać, że przy takiej precyzji wyników, nie da się oznaczyć różnicy we współczynnikach dyfuzji węglowodoru w modelach różniących się jednym atomem. Z drugiej strony metoda ta doskonale sprawdza się dla określenia wpływu warunków zewnętrznych – temperatury i ciśnienia – na współczynniki dyfuzji.

Algorytm GCMC nie jest pozbawiony wad. Jedną z nich, o której była mowa przy opisie modelu i doborze pola siłowego do obliczeń, jest brak możliwości kontrolowania stechiometrii układu. O ile możliwe jest wykonanie symulacji sorpcji mieszaniny reagen-

tów w celu określenia równowagi adsorpcyjnej, o tyle często zdarza się, że tak osiągnięta równowaga jest nierealna z uwagi na niestechiometryczne ilości jednego z reagentów.

Bardzo interesująca i przydatna mogłaby być metoda stanowiąca w pewnym sensie połączenie obu algorytmów – Monte Carlo i dynamiki molekularnej, za pomocą której można by przeprowadzić symulacje będące odpowiednikiem TPD. Teoretycznie, podobna symulacja jest możliwa z użyciem metody GCMC, należy jednak pamiętać, że ruch cząsteczek w tej metodzie jest niefizyczny, i raczej powinien być nazywany przemieszczaniem niż ruchem z uwagi na to, że metoda GCMC jest bezczasowa. Z drugiej strony dynamika molekularna prowadzona jest w zespołach statystycznych o stałej liczbie cząsteczek w układzie. Za pomocą połączenia obu metod można by obserwować, które centra aktywne są obsadzone w zależności od temperatury, przy jednoczesnej możliwości obserwacji ruchu cząsteczek.

Do niedostatków metod obliczeniowych należy zaliczyć także zablokowanie możliwości zajścia reakcji chemicznej przy symulacji wykorzystującej pola siłowe. Możliwość bezpośredniej obserwacji chemisorpcji czy samej reakcji dehydrocyklizacji jest niezastąpiona. Należy jednak pamiętać, że badania nad nowymi metodami chemii obliczeniowej wciąż trwają. Stosunkowo niedawno popularność zyskała metoda o nazwie CPMD (Car-Parrinello Molecular Dynamics) [140, 141] o mniejszych wymaganiach sprzętowych w stosunku do tradycyjnej dynamiki kwantowej. Mimo, że moc obliczeniowa dostępnych w Polsce komputerów jest jeszcze niewystarczająca do symulacji tak dużych układów jak wykorzystane w pracy (zwłaszcza w zakresie wykorzystania pamięci operacyjnej) jednakże jest to chyba metoda najlepiej rokująca na przyszłość.

Warto wspomnieć także o szczegółach technicznych obliczeń dokonanych na potrzeby pracy. Do wszystkich symulacji wykorzystano oprogramowanie firmy MSI/Accelrys. Jest to oprogramowanie komercyjne, zakupione dla środowiska naukowego w Polsce przez KBN. Oprogramowanie to jest dostępne w postaci binarnej, bez możliwości dostępu do kodu źródłowego, przez co uważane jest przez wielu badaczy za mało wiarygodne. Wgląd w kod źródłowy pozwala na zweryfikowanie zastosowanych algorytmów, w przeciwnym razie programy działają jak czarna skrzynka, do której wprowadzane są dane wejściowe i otrzymuje się dane wyjściowe, bez moż-

liwości obserwacji co z tymi danymi dzieje się w międzyczasie. Z drugiej strony pakiety Cerius² i Insight wykorzystane zostały w wielu pracach, których wyniki zostały opublikowane w literaturze naukowej, można zatem uznać wyniki otrzymane za wiarygodne.

Brak dostępności kodu źródłowego uniemożliwia także wprowadzanie ulepszeń i poprawek programu przez samych badaczy prowadzących obliczenia, jak może mieć to miejsce w przypadku oprogramowania typu open-source. Mimo iż algorytmy są dopracowywane już od lat przez programistów MSI/ Accelrys, otwarcie kodu wyszłoby pakietowi na dobre. Accelrys jest jednak firmą komercyjną i nie udostępnia kodu w obawie przed utratą zysków ze sprzedaży.

Zapotrzebowanie na zasoby komputera przez programy będące częściami pakietu jest dość zróżnicowane. Program `off.exe`, który służy do symulacji mechaniki molekularnej ma niewielkie zapotrzebowanie na pamięć operacyjną. W zależności od rozmiaru układu wymaga od 20 do 100 MB RAM na zadanie. Dość duże jest z kolei zapotrzebowanie na czas procesora (CPU), i waha się od kilku do nawet kilkuset godzin czasu CPU w zależności od wielkości układu i ilości cząsteczek węglowodoru. Czas ten zazwyczaj nie przekłada się na czas zegarowy w stosunku 1:1. Jeśli procesor wykonuje jednocześnie 2 zadania, każde z nich może skorzystać z jego zasobów tylko w 50%. 12 godzin CPU oznacza w takim wypadku 1 dobę zegarową.

Na potrzeby tej pracy obliczenia były wykonywane na 1 lub 2 CPU na maszynach zawierających do 32 procesorów (nafta, letycja, grom, latimeria, fregata, grape) oraz na 4 CPU na maszynie o 128 procesorach (grizzly).

Gorzej skalują się symulacje sorpcji wykorzystujące ten sam program `off.exe`. Wzrost szybkości obliczeń jest znacznie mniejszy, często jeden z CPU oczekuje na wyniki obliczeń wykonywanych przez drugi. Dodatkowo proces obliczeniowy często kończył się błędem bez wyraźnej przyczyny. Należy uznać, że obliczenia nie przebiegają poprawnie i mogą nawet dawać błędne wyniki. Sytuacja taka nie ma miejsca przy obliczeniach na 1 CPU, co po wzięciu pod uwagę niewielkiego wzrostu szybkości przesądziło o zaniechaniu obliczeń równoległych.

16. PODSUMOWANIE

Wykorzystane w pracy metody chemii obliczeniowej pozwoliły na uzyskanie wglądu w przebieg zjawisk fizykochemicznych w katalizatorze Pt-Sn/ γ -Al₂O₃. Modelowanie molekularne sprawdza się w tej dziedzinie bardzo dobrze, gdyż umożliwia bezpośrednią (choć wirtualną) obserwację zachowania cząsteczek węglowodorów.

- Za pomocą symulacji dokowania Monte Carlo (p. 9.) określono preferowane miejsca adsorpcji węglowodorów głównych grup (alkany proste, rozgałęzione, cykliczne i aromaty). Stwierdzono, że Pt oraz Sn obniżają energię oddziaływania węglowodorów z katalizatorem. Obliczono odległości zaadsorbowanych cząsteczek od powierzchni mikroporu katalizatora, wykazano, że odległość ta dla węglowodorów cyklicznych jest kilkukrotnie większa niż ma to miejsce w przypadku alkanów prostych i rozgałęzionych.
- Za pomocą metody sorpcji w wielkim kanonicznym zespole statystycznym (p. 10.) określono izotermę adsorpcji węglowodorów w mikroporach różnych modeli katalizatora. Opisano wpływ budowy katalizatora, a w szczególności zawartości i dyspersji Pt oraz zawartości Sn na przebieg równowag adsorpcyjnych. Potwierdzono korzystniejszy wpływ Pt (niż Sn) na adsorpcję *n*-heptanu. Stwierdzono, że obecność większych skupisk Pt jest niepożądana z uwagi na mniejszą liczbę centrów adsorpcji przy zachowaniu stałej wagowej zawartości Pt.
- Metodą GCMC w połączeniu z dynamiką molekularną (p. 11.) oszacowano wpływ warunków zewnętrznych na położenie stanu równowagi adsorpcji węglowodorów oraz obliczenie współczynników dyfuzji w różnych warunkach ciśnienia i temperatury. Określono mechanizm dyfuzji molekularnej w mikroporze katalizatora.

- Wykorzystano metodę dyfuzji wymuszonej (p. 12.) do badania zjawiska dyfuzji w wąskich porach ($\sim 10 \text{ \AA}$). Określono ścieżki o najniższej energii (minimum energy paths). Stwierdzono, że utrudnienie dyfuzji w największych mikroporach nie jest spowodowane obecnością przeszkód sterycznych, a silniejszą adsorpcją i tym samym unieruchamianiem cząsteczek wewnątrz mikroporów. W badanym układzie jest zatem prawdopodobna kondensacja kapilarna węglowodorów.
- Metodami mechaniki kwantowej, określono struktury produktów pośrednich reakcji tworzenia wiązania C-C na centrum platynowym (p. 14.), włącznie ze strukturą stanu przejściowego. Ułatwiona adsorpcja i desorpcja wodoru z centrum platynowego sugeruje, iż reakcje cyklizacji i odwodornienia zachodzą równolegle. Układ orbitali molekularnych wskazuje, że konieczne jest utworzenie wiązania podwójnego Pt=C przez zajęciem właściwej reakcji utworzenia wiązania C-C.

Wyniki badań przedstawionych w niniejszej pracy zostały zgłoszone do druku w postaci następujących artykułów:

1. J. Szczygieł, B. Szyja, „Diffusion of hydrocarbons in reforming catalyst: Molecular modelling”, J. Mol. Graph. Model. 22 (2004) 231-239.
2. B. Szyja, J. Szczygieł, „Energetically preferred locations of hydrocarbons in the structure of a Pt-Sn/ γ -Al₂O₃ catalyst: Docking method”, J. Mol. Catal. A: Chemical, 219 (2004) 343-350.
3. J. Szczygieł, B. Szyja, „Computer simulated diffusion of C₇ hydrocarbons in microporous materials: Molecular modeling”, Microp. Mesop. Mater. - w druku.
4. J. Szczygieł, B. Szyja, „Adsorption of C₇ hydrocarbons in microporous materials: molecular modeling”, Microp. Mesop. Mater. - w druku.
5. B. Szyja, J. Szczygieł, „Simulating adsorption of *n*-heptane in the Pt/Al₂O₃ model: Influence of platinum”, J. Mol. Graph. Model. - w druku.
6. B. Szyja, J. Szczygieł, „Modeling benzene sorption and diffusion in a γ -Al₂O₃ catalyst”, J. Comp. Aided Mater. Design - w druku.
7. B. Szyja, J. Szczygieł, W.A. Sokalski, „Formation of a C-C bond on a Pt center” - w przygotowaniu.
8. B. Szyja, J. Szczygieł, „Adsorption of hydrocarbons on a bimetallic Pt-Sn/Al₂O₃ catalyst” - w przygotowaniu.

SPIS ILUSTRACJI

Rys. 1. Mechanizm Twiggga dehydrocyklizacji <i>n</i> -heptanu.....	15
Rys. 2. Krzywa Morse'a dla cząsteczki dwuatomowej.....	18
Rys. 3. Model Al ₂ O ₃ z periodycznymi warunkami brzegowymi.....	27
Rys. 4. Zasięg oddziaływań w modelu Al ₂ O ₃ z periodycznymi warunkami brzegowymi.....	29
Rys. 5. Schemat działania algorytmów skończonych różnic wykorzystywanych w dynamice molekularnej (a) oryginalny algorytm Verleta (b) algorytm „leap-frog” [6].....	36
Rys. 6. Zmiana położenia atomów struktury γ -Al ₂ O ₃ w wyniku optymalizacji geometrii. (a) struktura rentgenowska, (b) po optymalizacji w polu Universal, (c) po optymalizacji w polu CVFF.....	46
Rys. 7. Model katalizatora z równoległymi mikroporami przyjęty w niniejszej pracy, powstały poprzez zastosowanie periodycznych warunków brzegowych.....	52
Rys. 8. Modele nośnika i katalizatora użyte w symulacji dokowania o różnym rozmieszczeniu atomów metali.....	56
Rys. 9. Położenia zadokowanych cząsteczek heptanu (a), 3-etylopentanu (b), metylocykloheksanu (c) i toluenu (d) w modelu nośnika Al ₂ O ₃	58
Rys. 10. Położenia zadokowanych cząsteczek heptanu (a), 3-etylopentanu (b), metylocykloheksanu (c) i toluenu (d) w modelu katalizatora Pt/Al ₂ O ₃	59

Rys. 11. Położenia zadokowanych cząsteczek heptanu (a), 3-etylopentanu (b), metylocykloheksanu (c) i toluenu (d) w modelu katalizatora Pt-Sn/Al ₂ O ₃ , gdzie atomy metali położone są po tej samej stronie mikroporu.....	60
Rys. 12. Położenia zadokowanych cząsteczek heptanu (a), 3-etylopentanu (b), metylocykloheksanu (c) i toluenu (d) w modelu Sn/Al ₂ O ₃	61
Rys. 13. Położenia zadokowanych cząsteczek heptanu (a), 3-etylopentanu (b), metylocykloheksanu (c) i toluenu (d) w modelu katalizatora Pt-Sn/Al ₂ O ₃ , gdzie atomy metali położone są po przeciwnych stronach mikroporu.....	62
Rys. 14. Modele Al ₂ O ₃ wykorzystane w symulacji adsorpcji. (a) model o maksymalnej dyspersji platyny, (b) model z platyną wbudowaną w formie klastra.....	67
Rys. 15. Izoterm adsorpcji <i>n</i> -heptanu w modelu zawierającym 7 atomów Pt o maksymalnej dyspersji.....	69
Rys. 16. Fragmenty izoterm adsorpcji w temperaturze 773 K w modelach o zawartości Pt od 1 do 9 atomów w superkomórce.....	70
Rys. 17. Zależność równowagowej liczby zaadsorbowanych cząsteczek <i>n</i> -heptanu od zawartości Pt w modelu katalizatora, w ciśnieniu 100 kPa i temperaturach 1073 K, 973 K, 873 K, 773 K, 673 K i 573 K.....	71
Rys. 18. Izoterm adsorpcji w modelach o różnym rozmieszczeniu atomów platyny.....	72
Rys. 19. Chmury masy <i>n</i> -heptanu w modelu o maksymalnej dyspersji Pt (a) i Pt w formie klastra (b).....	73
Rys. 20. Wartości współczynników kierunkowych prostych opisujących zależność ilości zaadsorbowanego <i>n</i> -heptanu od ilości Pt w modelu katalizatora.....	74
Rys. 21. Fragmenty izoterm adsorpcji <i>n</i> -heptanu w modelach Al ₂ O ₃ o różnej zawartości Sn w temperaturze 773 K.....	76
Rys. 22. Rozmieszczenie atomów Sn w porze modelu utrudniające adsorpcję w obu centrach.....	77
Rys. 23. Wartości współczynników kierunkowych prostych opisujących zależność ilości zaadsorbowanego <i>n</i> -heptanu od ilości Sn w modelu katalizatora.....	78

Rys. 24. Fragmenty izoterm adsorpcji <i>n</i> -heptanu w modelach o różnej zawartości metali.....	79
Rys. 25. Zależność ilości zaadsorbowanych cząsteczek od zawartości metali w komórce modelu katalizatora w temperaturze 773 K i ciśnieniu 1 000 kPa.....	80
Rys. 26. Izoterm adsorpcji benzenu z modelu γ -Al ₂ O ₃	83
Rys. 27. Chmury masy benzenu w modelu Pt-Sn/ γ -Al ₂ O ₃ w temperaturach 500 K (a), 600 K (b), 800 K (c) i 900 K (d).....	85
Rys. 28. Współczynniki dyfuzji benzenu w modelu Pt-Sn/ γ -Al ₂ O ₃ w temperaturach 500 K (a) i 900 K (b).....	87
Rys. 29. Zależność temperaturowa współczynników dyfuzji w warunkach stałej liczby cząsteczek i stałego ciśnienia.....	89
Rys. 30. Schematy modeli γ -Al ₂ O ₃ wykorzystane w symulacjach. (a) model z porem o średnicy 10 Å, (b) model o zważającej się średnicy poru wykorzystany w symulacji dyfuzji wymuszonej, (c) model z porem o średnicy 17 Å.....	93
Rys. 31. MEP heptanu w modelu Al ₂ O ₃	95
Rys. 32. MEP heptanu w modelu Pt/Al ₂ O ₃	95
Rys. 33. MEP metylcykloheksanu w modelu Al ₂ O ₃	96
Rys. 34. MEP metylcykloheksanu w modelu Pt/Al ₂ O ₃	96
Rys. 35. MEP toluenu w modelu Al ₂ O ₃	97
Rys. 36. MEP toluenu w modelu Pt/Al ₂ O ₃	97
Rys. 37. Wpływ temperatury na wartości współczynników dyfuzji węglowodorów w modelu Pt/Al ₂ O ₃ w mikroporze o średnicy 10 Å.	101
Rys. 38. Wpływ temperatury na wartości współczynników dyfuzji węglowodorów w modelu Pt/Al ₂ O ₃ w mikroporze o średnicy 17 Å.....	101
Rys. 39. Wpływ temperatury na wartości współczynników dyfuzji węglowodorów w modelu Al ₂ O ₃ w mikroporze o średnicy 10 Å.....	102

Rys. 40. Wpływ temperatury na wartości współczynników dyfuzji węglowodorów w modelu Al_2O_3 w mikroporze o średnicy 17 Å.....	102
Rys. 41. Zależność współczynników dyfuzji węglowodorów od rozmiaru poru w modelu Pt/ Al_2O_3	104
Rys. 42. Zależność współczynników dyfuzji węglowodorów od rozmiaru poru w modelu Al_2O_3	105
Rys. 43. Zależność od temperatury współczynników dyfuzji <i>n</i> -heptanu w porach katalizatora o średnicy 16, 18, 20, 24, 28 Å.....	109
Rys. 44. Zależność współczynników dyfuzji heptanu od średnicy mikroporu w temperaturach 573 K, 673 K, 773 K, 873 K i 973 K.....	110
Rys. 45. Zależność współczynników dyfuzji metylocykloheksanu od średnicy mikroporu w temperaturach 573 K, 673 K, 773 K, 873 K i 973 K.....	110
Rys. 46. Zależność współczynników dyfuzji toluenu od średnicy mikroporu w temperaturach 573 K, 673 K, 773 K, 873 K i 973 K.....	111
Rys. 47. Cykl katalityczny tworzenia wiązania C-C przyjęty w pracy.....	115
Rys. 48. Profil energetyczny reakcji dla modeli z 10 i 8 atomami wodoru.....	116
Rys. 49. Zmiana gęstości elektronowej pomiędzy wodorem a platyną w miarę postępu reakcji.....	117
Rys. 50. Możliwe ułożenia cząsteczek wodoru względem centrum platynowego.....	117
Rys. 51. Orbital LUMO kompleksu w stanie przejściowym.....	118
Rys. 52. Zmiana kątów w miarę postępu reakcji.....	119
Rys. 53. Zmiana wzajemnych odległości atomów w miarę postępu reakcji.....	119

LITERATURA

- 1 J.A. Pople, „Quantum Chemical Models”, Nobel Lecture, December 8, 1998.
- 2 W.J. Hahre, L. Random, P.v.R. Schleyer, J.A. Pople, „Ab Initio Molecular Orbital Theory”, Wiley, New York, 1986.
- 3 W. Koch, M.C. Holthausen, „A Chemist's Guide to Density Functional Theory”, Wiley-VCH, Weinheim, 2000.
- 4 T. Clark, J. Mol. Struct. (Theochem), 530 (2000) 1.
- 5 J.P. Bowen, N.L. Allinger, „Molecular Mechanics: The Art and Science of Parametrization”, w: K.B. Lipkowitz, C.B. Boyd (Eds.) „Reviews in Computational Chemistry”, Vol. 2, VCH, New York, 1991.
- 6 M.P. Allen, D.J. Tildesley, „Computer simulation of liquids”, Clarendon Press, Oxford, 1991.
- 7 C.R.A. Catlow, Science 7 (2003) 1.
- 8 C. Freeman, G. Fitzgerald, D. King-Smith, J. Newsam, Chemtech, 29 (1999) 27-33.
- 9 J.W. Andzelm, A.E. Alvarado-Swaisgood, F.U. Axe, M.W. Doyle, G. Fitzgerald, C. Freeman, A.M. Gorman, J.-R. Hill, C.M. Kölmel, S.M. Levine, P.W. Saxe, K. Stark, L. Subramanian, M.A. van Daelen, E. Wimmer, J. Newsam, Catalysis Today 50 (1999) 451.
- 10 J.G. Topliss, „Quantitative Structure-Activity Relationships of Drugs”, Academic Press, New York, 1983.
- 11 G.A. Somorjai, Science 227 (1985) 902.

- 12 F.G. Ciapetta, R.M. Dobres, R.W. Baker, w: P.H. Emmett (Ed.), „Catalysis”, Vol. VI, Reinhold, New York, 1958.
- 13 R.A. Meyers, „Handbook of petroleum refining processes”, McGraw-Hill, New York, 1996.
- 14 F. Zaera, Appl. Catal. 229 (2002) 77.
- 15 B.H. Davis, Appl. Catal. 115 (1994) N27.
- 16 A.V. Grosse, U.S. Patent 2,124,566.
- 17 A.V. Grosse, J.C. Morell, W.J. Mattox, Ind. Eng. Chem. 32 (1940) 528.
- 18 B.L. Moldavsky, H.D. Kamisher, Compt. Rend. Acad. Sci. U.R.S.S. 1 (1936) 355.
- 19 V.I. Karshev, M.G. Severymanova, A.N. Siova, Chem. Solid Fuel 8 (1936) 559.
- 20 T.R. Hughes, W.C. Buss, P.W. Tamon, R.L. Jacobson, w: Y. Marukami, A. Iijima, J.W. Ward (Eds.) Proc. 7th International Zeolite Conf., Elsevier, Amsterdam, 1986.
- 21 T.R. Hughes, R.L. Jacobson, P. Tamm, w: J.W. Ward (Ed.) Catalysis, Elsevier, Amsterdam, 1998.
- 22 M. Orchin, L. Reggel, R.A. Friedel, E.O. Woolfolk, „Aromatic cyclodehydrogenation”, U.S. Bureau of Mines, Technical paper, 728, 1948.
- 23 A.H. Steiner w: P.H. Emmet (Ed.) Catalysis, Vol. 4, Reinhold, New York, 1957.
- 24 C. Hanch, Chem. Revs. 52 (1953) 353.
- 25 H. Pines, C.T. Goetschel, J. Org. Chem. 30 (1965) 3530.
- 26 H. Pines, W.O. Haag, J. Am. Chem. Soc. 82 (1960) 2471.
- 27 G.A. Millis, H. Heinemann, T.H. Milliken, A.G. Oblad, Ind. Eng. Chem. 45 (1953) 134.
- 28 J. H. Sinfelt, in J.R. Anderson M. Boudart (Eds.), Catalysis – Science and Technology, Vol. I, Springer, Berlin, 1981.
- 29 H. Pines, The Chemistry of Catalytic Hydrocarbon Conversions, Academic Press, New York, 1981.
- 30 G.A. Somorjai, F. Zaera, J. Phys. Chem. 86 (1982) 3070.

- 31 F. Zaera, G.A. Somorjai, w: Z. Paál, P.G. Menon (Eds.), "Hydrogen Effects in Catalysis: Fundamentals and Practical Applications", Marcel Dekker, New York, 1988.
- 32 B.H. Davis, *Catal. Today* 53 (1999) 443.
- 33 B.H. Davis, P.B. Venuto, *J. Catal.* 16 (1969) 363.
- 34 L.-G. Fogelberg, R. Gore, B. Rånby, *Acta Chem. Scandinavica* 21 (1967) 2041.
- 35 L.-G. Fogelberg, R. Gore, B. Rånby, *Acta Chem. Scandinavica* 21 (1967) 2050.
- 36 K.W. McHenry, B.J. Bertolacini, H.M. Brennan, J.L. Wilson, H.S. Seelig, *Actes Congr. Int. Catal.* 2nd, 1960 (1961) 2293.
- 37 H.E. Kluksdahl, R.J. Houston, *J. Phys. Chem.* 65 (1961) 1469.
- 38 M.F.L. Johnson, C.D. Keith, *J. Phys. Chem.* 67 (1963) 200.
- 39 B.H. Davis, *J. Catal.* 23 (1971) 355.
- 40 T.R. Hughes, R.L. Jacobson, K.R. Gibson, L.G. Schormack, J.R. McCabe, *Proc. Am. Pet. Inst. Refin. Dept.* 45 (1976) 875.
- 41 J.H. Sinfelt, „Bimetallic Catalysts”, Wiley, New York, 1983.
- 42 M.J.P. Botman, L.Q. She, J.Y. Zhang, W.L. Driessen, V. Ponec, *J. Catal.* 138 (1992) 675.
- 43 B.H. Davis, G.J. Antos, w: G.J. Antos, A.M. Aitani, J.M. Parera (Eds.) *Catalytic Naphtha Reforming: Science, Technology*, Marcel Dekker, New York, 1995.
- 44 R. Srinivassan, B.H. Davis, *Platinum Metals Rev.* 36 (1992) 151.
- 45 G.J. Arteaga, J.A. Anderson, C.H. Rochester, *J. Catal.* 184 (1999) 268.
- 46 E. Merlen, P. Beccat, J.C. Bertolini, P. Delichere, N. Zanier, B.J. Didillon, *J. Catal.* 159 (1996) 178.
- 47 B.A. Sexton, A.E. Hughes, K. Foger, *J. Catal.* 88 (1984) 466.
- 48 M.C. Abello, A.P. Velasco, O.F. Gorris, J.B. Rivarola, *Appl. Catal. A*, 129 (1995) 93.
- 49 B.A. Hendriksen, D.R. Pearce, R. Rudham, *J. Catal.* 24 (1972) 82.

- 50 A. Auroux, M. Muscas, D.J. Coster, J.J. Fripiat, *Catal. Lett.* 28 (1994) 179.
- 51 C. Morterra, G. Ghiotti, F. Boccuzzi, S. Coluccia, *J. Catal.* 51 (1978) 299.
- 52 H. Knözinger, P. Ratnasamy, *Catal. Rev.-Sci. Eng.* 17 (1978) 31.
- 53 G. Busca, V. Lorenzelli, V. Sanchez Escribano, R. Guidetti, *J. Catal.* 131 (1991) 167.
- 54 C. Morterra, G. Magnacca, *Catal. Today* 27 (1996) 497.
- 55 D. Guillaume, S. Gautier, F. Alario, J.M. Devès, *Oil Gas Sci. Technol. Rev. IFP* 54 (1999) 537.
- 56 M. Digne, P. Sautet, P. Raybaud, P. Euzen, H. Toulhoat, *J. Catal.* 211 (2002) 1.
- 57 G.H. Twigg, *Trans. Faraday Soc.* 35 (1939) 1006.
- 58 R. Srinivassan, D. Sparks, B.H. Davis, *J. Mol. Catal.* 88 (1994) 325.
- 59 R. Srinivassan, B.H. Davis, *J. Mol. Catal.* 88 (1994) 343.
- 60 D. Sparks, R. Srinivassan, B.H. Davis, *J. Mol. Catal.* 88 (1994) 359.
- 61 F.M. Dautzenberg, J.C. Platteuw, *J. Catal.* 19 (1970) 41.
- 62 B.H. Davis, *J. Catal.* 29 (1973) 398.
- 63 V. Amir-Ebrahimi, A. Chaplin, P. Parayre, F.G. Gault, *Nouveau J. Chem.* 4 (1980) 431.
- 64 H. Pines, C.T. Chen, *J. Org. Chem.* 26 (1961) 1057.
- 65 H. Pines, C.T. Chen, 2nd Congr. Int. Catal. Paris 1960 (1961) 367.
- 66 A.R. Leach, *Molecular Modelling, Principles and Applications*, Longman, 1996.
- 67 C.A. Russel, *The History of Valency*, Humanities Press, 1971.
- 68 F. Jensen, *Introduction to Computational Chemistry*, Wiley, New York, 1999.
- 69 C.J. Cramer, *Essentials of Computational Chemistry*, Wiley, New York, 2002.
- 70 M. Born, J.R. Oppenheimer, *Ann. Physik*, 84 (1927) 457.
- 71 B.J. Alder, T.E. Wainwright, *J. Chem. Phys.* 27 (1957) 1208.
- 72 J. Talbot, D.J. Tildesley, *J. Chem. Phys.* 83 (1985) 6419.

- 73 A. Brańka, K.W. Wojciechowski, Mol. Phys. 78 (1993) 1513.
- 74 W.W. Wood, F.R. Parker, J. Chem. Phys. 27 (1957) 720.
- 75 U. Dinur, A.T. Hagler, Rev. Comp. Chem. 2 (1991) 99.
- 76 U. Burkert, L. Alligner, „Molecular Mechanics”, ACS Monograph, 1982.
- 77 A.K. Rappe, C.J. Casewit, „Molecular Mechanics Across Chemistry”, University Science Books, 1997.
- 78 A.K. Rappe, C.J. Casewit, K.S. Colwell, W.A. Goddard, II, W.M. Skiff, J. Amer. Chem. Soc. 114 (1992) 10024.
- 79 L.A. Castonguay, A.K. Rappe, J. Amer. Chem. Soc. 114 (1992) 5832.
- 80 A.K. Rappe, K.S. Colwell, C.J. Casewit, Inorg. Chem. 32 (1993) 3438.
- 81 A. T. Hagler, E. Huler and S. Lifson, J. Amer. Chem. Soc. 96 (1974) 5319.
- 82 A. T. Hagler, S. Lifson, J. Amer. Chem. Soc. 96 (1974) 5327.
- 83 S. Lifson, A. T. Hagler, P. Dauber, J. Amer. Chem. Soc. 101 (1979) 5111.
- 84 A. T. Hagler, S. Lifson, P. Dauber, J. Amer. Chem. Soc. 101 (1979) 5122.
- 85 A. T. Hagler, P. Dauber, S. Lifson, J. Amer. Chem. Soc. 101 (1979) 5131.
- 86 D. H. Kitson, A. T. Hagler, Biochem. 27 (1988) 5246.
- 87 D. H. Kitson, A. T. Hagler, Biochem. 27 (1988) 7176.
- 88 P. Dauber-Osguthorpe, V. A. Roberts, D. J. Osguthorpe, J. Wolff, M. Genest, A. T. Hagler, Proteins. 4 (1988) 31.
- 89 T. Halicioglu, M. Pound, Phys. Stat. Sol. (a) 30 (1975) 619.
- 90 Forcefield-based simulations, MSI, San Diego, 1997.
- 91 P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev., 136 (1964) B864.
- 92 R.G. Parr, W. Yang, „Density Functional Theory”, Oxford University Press, 1989.
- 93 W. Kohn, L.J. Sham, Phys. Rev., 140 (1965) A1133.

- 94 N. Metropolis, A.W. Rosenbluth, M.N. Rosenbluth, A.H. Teller, E. Teller, J. Chem. Phys. 21 (1953) 1087.
- 95 W. Steele, Appl. Surf. Sci. 196 (2002) 3.
- 96 M. Born, T. von Karman, Physik. Z. 13 (1912) 297.
- 97 P. Ewald, Ann. Physik. 64 (1921) 253.
- 98 E. Madelung, Phys. Z. 19 (1918) 524.
- 99 T. Schlick, Rev. Comput. Chem. 3 (1992) 1.
- 100 H.B. Schlegel, Adv. Chem. Phys. 67 (1987) 249.
- 101 H.B. Schlegel, „Modern Electronic Structure Theory”, Part I w: D. Yarkony (Ed.), World Scientific, 1995.
- 102 R. Fletcher, „Practical Methods of Optimizations”, Wiley, 1980.
- 103 L. McKee, M. Page, Rev. Comput. Chem. 4 (1993) 35.
- 104 T.A. Halgren, W.N. Lipscomb, Chem. Phys. Lett. 49 (1977) 225.
- 105 B.J. Alder, T.E. Wainwright, Studies in molecular dynamics. I. General method. J. Chem. Phys. 31 (1959) 459-466.
- 106 A. Rahman, Phys. Rev. 136A (1964) 405.
- 107 L. Verlet, Phys. Rev. 159 (1967) 98.
- 108 C.W. Gear, „Numerical initial value problems in ordinary differential equations”, Prentice-Hall Englewood Cliffs, N.J. 1971.
- 109 R.W. Hockney, Meth. Comp. Phys. 9 (1970) 136.
- 110 D. Potter, „Computational physics”, Wiley, New York, 1972.
- 111 N. Metropolis, S. Ulam, J. Amer. Stat. Assoc. 44 (1949) 335.
- 112 D.S. Pedoe, „The gentle art of mathematics”, Penguin, Harmondsworth, 1958.
- 113 Student, Biomertika 6 (1908) 302.
- 114 Kelvin (Lord), Phil. Mag. 2 (1901) 1.

- 115 W.W. Wood, J.D. Jacobson, „Monte Carlo calculations in statistical mechanics”, Proc. Western Joint Computer Conference, San Francisco (1959).
- 116 W. Chapman, N. Quirke, *Physica B* 131 (1985) 34.
- 117 F.H. Ree, *J. Chem. Phys.* 53 (1970) 920.
- 118 D.M. Ceperley, G.V. Chester, M.H. Kalos, *Phys. Rev. B* 16 (1977) 3081.
- 119 W.K. Hastings, *Biometrika* 57 (1970) 97.
- 120 Z.W. Salsburg, J.D. Jacobson, W. Fickett, W.W. Wood, *J. Chem. Phys.* 30 (1959) 65.
- 121 G.E. Norman, V.S. Filinov, *High Temp. (USSR)* 7 (1969) 216.
- 122 E. Klemm, J. Wang, G. Emig, *Micro. Meso. Mat.* 26 (1998) 11-21.
- 123 T.J. Hou, L.L. Zhu, Y.Y. Li, X.J. Xu, *J. Mol. Struct. Theochem*, 535 (2001) 9.
- 124 T.J. Hou, L.L. Zhu, X.J. Xu, *J. Mol. Catal. A: Chemical*. 171 (2001) 103.
- 125 C.M. Freeman, C.R.A. Catlow, J.M. Thomas, S. Brode, *Chem. Phys. Lett.* 186 (1991) 137.
- 126 H.B. Barlett, *J. Amer. Ceram. Soc.* 15 (1932) 361.
- 127 J. Szczygieł, *Comp. & Chem.* 23 (1999) 121.
- 128 A. Bouyermoen, A. Bellemans, *J. Chem. Phys.* 108 (1998) 2170.
- 129 B. Szyja, J. Szczygieł, *J. Mol. Catal. A: Chemical* (2004) (w druku).
- 130 B. Radomyski, B. Pniak, A. Kubacki, M. Marcinkowski, W. Radwan, „Właściwości powierzchniowe modyfikowanych rafineryjnych katalizatorów platynowych”, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław, 1996.
- 131 B. Szyja, J. Szczygieł, *J. Comp. Aided Mol. Design* (2004) (w druku).
- 132 H.J.C. Berendsen, J.P.M. Postma, W.F. Van Gunsteren, A. DiNola, J.R. Haak, *J. Chem. Phys.* 81 (1984) 3684.
- 133 J. Szczygieł, B. Szyja, *J. Mol. Graph. Model.* 22 (2004) 231.

- 134 J. Szarawara, J. Skrzypek, J. Gawdzik, Wydawnictwa Naukowo Techniczne, Wyd. 2., Warszawa, 1991.
- 135 J. Kärger, D.M. Ruthven, „Diffusion in Zeolites and Other Microporous Solids”, Wiley-Interscience, New York, 1992.
- 136 R.C. Runnebaum, E.J. Maginn, J. Phys Chem. 101 (1997) 6394.
- 137 B. Delley, J. Chem. Phys. 92 (1990) 508.
- 138 J.P. Pedrew, Y. Wang, Phys. Rev. B. 45 (1992) 13244.
- 139 W.R. Rocha, W.B. de Almeida, J. Comput. Chem. 21 (2000) 668.
- 140 R. Car, M. Parrinello, Phys. Rev. Lett. 55 (1985) 2471.
- 141 D. Marx, J. Hutter „Ab-initio Molecular Dynamics: Theory and Implementation”, Modern Methods and Algorithms in Quantum Chemistry, Forschungszentrum Juelich, NIC Series, 2000.