

MOLEKULÁRNÍ MODELOVÁNÍ V HETEROGENNÍ KATALÝZE

MARTIN KINDL, MAREK KUZMA a PETR KAČER

*Ústav organické technologie, Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Technická 5, 166 28 Praha 6
kacerp@vscht.cz*

Došlo 14.6.16, přijato 22.8.16.

Klíčová slova: molekulární modelování, hydrogenace, katalýza, strukturní vliv

Obsah

1. Úvod
2. Katalýza
3. Molekulární modelování v heterogenní katalýze
 - 3.1. Modelování reaktantů a produktů
 - 3.2. Modelování katalytického povrchu
 - 3.3. Modelování katalyzátoru
 - 3.3.1. Klastry – „clusters“
 - 3.3.2. Vložené klastry – „embedded clusters“
 - 3.3.3. Desky – „slabs“
 - 3.4. Kvantová molekulární dynamika
 - 3.5. Atomistické simulace
4. Závěr

1. Úvod

Chemie se od svého počátku vyvíjela jako empirická věda, tedy jako obor zakládající svá poznání na experimentální zkušenosti. Rozvoj úrovně poznání, zvláště pak zavedení atomistické teorie, výrazně změnil pohled chemie na děje, které tvoří samu podstatu jejího zkoumání. Tento přístup umožnil přechod od přísně fenomenologického popisu k popisu detailnímu na elektronické úrovni, který soustředí svou pozornost k vzniku a zániku vazeb za důsledně definovaných podmínek, přičemž struktury vznikající na reakční koordinátě je možné postihnout na atomární nebo dokonce subatomární úrovni. S vývojem spektrálních technik se také otevřela možnost sledovat celý proces jako přímý účastník a dovídat se nové skutečnosti o probíhajících přeměnách na odpovídající časové i rozměrové škále. To všechno představuje fascinující možnost získat informace o mechanistické podstatě chemických reakcí. Snaha odhalit mechanismus reakcí je motivována nejen potřebou porozumět, ale hlavně záměrem předpovídat děje tak, aby

potřeba provádět náročné laboratorní experimenty byla minimalizována. Je to jistě touha velmi racionální, zároveň však vyžaduje hluboký vhled do chemických procesů. Jednoznačně je možné konstatovat, že zatím nejdále pokročilo zkoumání dějů probíhajících v homogenní fázi, zejména plynné a kapalně. To souvisí především s dostupností nástrojů analytické chemie schopných sledovat samotný průběh chemických reakcí a ne jen popisovat jejich stav na počátku a na konci. Neméně podstatný je rovněž fakt, že pozorování probíhá na atomární úrovni, kde se tyto děje odehrávají.

Pokud posuzujeme chemické průmyslové procesy z hlediska jejich ekonomického přínosu, zjistíme, že majoritní část je tvořena výrobami zahrnujícími reakce probíhající za přítomnosti heterogenních katalyzátorů. Logicky by pak mělo teoretické studium těchto procesů představovat jednu z prioritních oblastí katalytického výzkumu, nicméně opak je pravdou, za čímž stojí používání heterogenních katalyzátorů s nejasně definovanou krystalografickou strukturou. To je také důvodem, proč heterogenně katalyzované reakce představují oblast katalýzy značně založenou na empirickém popisu, kde se oblast racionalizace procesu velmi často odehrává pouze na experimentální platformě. Na druhé straně prudký rozvoj výpočetní techniky proniká v posledních několika desetiletích i do této oblasti a začíná zde představovat neodmyslitelnou část výzkumu a vývoje procesu již od jeho designu na molekulární/atomární úrovni.

2. Katalýza

Podle některých pramenů probíhá syntéza více než 80 % průmyslových chemikálií za přítomnosti katalyzátorů^{1,2}, což potvrzuje mimořádný význam katalýzy zejména v chemickém, petrochemickém³ a farmaceutickém průmyslu⁴. Katalýza je nadto masivně využívána také v potravinářském průmyslu (ztužování tuků) a v mnoha oblastech tzv. „zelené chemie“, tedy např. čištění automobilových zplodin a ovzduší v domácnostech (eliminace tabákového kouře, zápachu toalet a odpadků), dekontaminace vod, odstranění těkavých organických látek (VOC) při vaření, z plastů, dřeva, kancelářského vybavení, atd.

Z teoretického hlediska lze katalýzu charakterizovat jako proces schopný ovlivnit rychlost požadované chemické reakce. Touto cestou lze tedy reakci urychlit, zpomalit nebo zcela potlačit a případně ovlivnit i její selektivitu. Katalyzátor se aktivně podílí na chemické reakci interakcí s reakčními komponentami, a tak mění celkově její průběh, a to jak termodynamicky, tak kineticky⁵.

3. Molekulární modelování v heterogenní katalýze

Teoretické metody výzkumu na tomto poli představují rychle se vyvíjející oblast, jež nabízí široké perspektivy rozvoje. I když jsou dnes dostupné vhodné metodologické postupy^{6,7}, výzkum a vývoj na tomto poli se orientuje na zdokonalování jak matematického popisu, tak vhodných výpočetních postupů, jejichž rozvoj jde ruku v ruce s vývojem výpočetní techniky.

Molekulární modelování dnes nabízí celou řadu nástrojů. Principiálně je možné tzv. úrovně teorie v molekulárním modelování rozdělit do následujících skupin: 1. metody molekulární mechaniky, 2. semiempirické metody, 3. metody *ab initio*, 4. teorie funkcionálu elektronové hustoty (density functional theory, DFT), a dále také kombinace předchozích metod. Jednotlivými úrovněmi teorie se nebudeme blíže zabývat, neboť o kvantové chemii již bylo podrobně i v česky psané literatuře^{8–10} mnohé napsáno.

Heterogenně katalyzovaná reakce je komplex mnoha dějů, které se odehrávají na řádově odlišných časových a rozměrových škálách, což prakticky znemožňuje uplatnění pouze jediného fyzikálního popisu pro její molekulární modelování. Obvykle se tedy používá postup označovaný jako hierarchický, který kombinuje přednosti kvantově-mechanických výpočtů se statistickými. Jedná se o přístup, kdy jsou jednotlivé elementární kroky spojené s heterogenně katalyzovanou chemickou reakcí modelovány jako izolované jevy s vhodně volenou metodou (obvykle na bázi kvantové mechaniky), a tyto výsledky jsou následně využívány při popisu mikro- a makrokinetických jevů za pomoci klasické mechaniky a statistických metod.

Heterogenně katalyzovanou reakci je možné fenomenologicky rozčlenit na:

- transport reaktantů k povrchu katalyzátoru,
- adsorpce reaktantů na povrchu katalyzátoru (následná možná migrace po povrchu), často spojená s rekonstrukcí povrchu,
- aktivace reaktantů na povrchu katalyzátoru,
- přeskupení struktury reaktantů (reakce),
- desorpce produktů a vedlejších produktů z povrchu katalyzátoru,
- přenos produktů a vedlejších produktů do objemové fáze.

Heterogenně katalyzovaná reakce je reakcí na fázovém rozhraní, při které interagují látky, které se nacházejí ve dvou nebo dokonce ve třech odlišných fázích, z čehož vyplývají problémy molekulárního modelování těchto dějů.

Modelování katalytických reakcí je obvykle členěno na několik postupných kroků:

(1) Určení polohy reaktivního adsorpčního místa a adsorpčního módu pro molekulu na vybraném povrchu obvykle spočívá ve zkoumání nastavení poloh adsorpčního místa a adsorbátu. Lze také mapovat celou křivku potenci-

ální energie adsorbátu na povrchu v laterálním směru, kdy se však obvykle ukáže, že energeticky nejvýhodnější adsorpční mód odpovídá jednomu z míst s vysokou symetrií.

(2) Adsorpce vyžaduje vyhodnocení křivky potenciální energie, která poskytuje informace o vazbě, interakci orbitalů a změnách posunu náboje během reakce. Protože se existence prekurzoru (fyzisorbované molekuly) může objevit před chemisorpcí, je někdy vhodné provést také statický výpočet celkové energie pro adsorbát s katalytickým povrchem v každém bodě potenciálové křivky s klesající kolmou vzdáleností adsorbát-povrch a získat tím informaci o růstu interakce orbitalů adsorbátu a orbitalů (nebo elektronových pásů) katalytického povrchu během adsorpčního procesu.

(3) Adsorpce se mohou účastnit excitované molekuly, excitovaná adsorpční místa nebo obojí současně. Tyto jevy ale nejsou v kvantově-mechanickém modelování běžně zahrnuty.

(4) Adsorpce vede k restrukturalizaci (angl. reconstruction) povrchu, která vzniká jako důsledek relaxace během vzniku vazby adsorbát-povrch. Energie nutná k restrukturalizaci je příspěvkem celkové adsorpční energie, který lze poměrně snadno vyhodnotit.

(5) Aktivace vazby je významný jev, který vede k zániku starých vazeb a vzniku nových sloučenin. Je užitečné mít jako součást výpočetního programu nástroj pro určení síly vazby.

(6) Jak ukázal Haber¹¹, „Jev katalýzy lze vysvětlit v pojmech charakteru meziproduktových komplexů vzniklých interakcí reagující molekuly se skupinou atomů na katalyzátoru.“ Během katalytického procesu může vznikat mnoho meziproduktů. Jednotlivé tranzitní stavy (povrchové) reakce jsme obvykle schopni identifikovat podle právě jediné imaginární frekvence při výpočtu vibračních spekter.

(7) Langmuirův a Hinshelwoodův model¹² povrchových reakcí zahrnuje difuzi reaktantů směrem k povrchu, musí být tudíž určena bariéra potenciální energie v několika směrech v rámci objemové fáze.

(8) Disociace adsorbovaných látek může probíhat dříve, než nastane samotná žádaná povrchová reakce¹³.

(9) Znalost reakčních cest a aktivních bariér pro povrchové reakce je fundamentální pro modifikaci selektivity katalyzátoru¹⁴.

(10) Povrchová desorpce je významný proces, protože životnost katalyzátoru závisí na době zdržení produktu na katalyzátoru¹⁵.

Pro vlastní modelování na atomární úrovni je tedy důležitá molekula substrátu a katalyzátoru. Ze změn elektronových vlastností substrátů je možné odvodit mnoho velmi zajímavých vlastností i pro heterogenně katalyzované reakce, a to zejména v systémech strukturně příbuzných látek, k čemuž se hodí právě molekulární modelování.

3.1. Modelování reaktantů a produktů

Výpočetní metody, které dovoluují modelování organických látek, jsou značně rozvinuté a lze je považovat za

rutinní postupy, dnes běžně dostupné. Jejich aplikace nutně nevyžaduje hluboké znalosti kvantové fyziky a jsou realizovatelné i na běžném počítači kategorie PC. V oblasti malých organických molekul se obvykle využívá výpočtů na úrovni teorie DFT nebo Hartreeovy-Fockovy teorie (HF), případně také pokročilejších *ab initio* metod, pro něž jsou dostupné vhodné funkcionály (resp. parametrizace). Z hlediska využití v katalýze se jedná obvykle o výpočty struktury a konformačního chování molekul, solvatačních efektů, atd., které poskytují obraz o vlastnostech molekul vstupujících do chemické reakce. Tyto výsledky mohou také něco napovědět o selektivitě téhož procesu na sérii strukturně analogických substrátů za jinak identických podmínek.

Není zde však možné očekávat hlubší vhléd do mechanismu reakce a parametrů, které ovlivňují její průběh, a tudíž nelze odvodit klíčové vlastnosti katalytického centra, jehož modifikace by vedla k lepší funkčnosti katalyzátoru.

3.2. Modelování katalytického povrchu

Centrálním dogmatem atomistické teorie katalýzy je představa katalytického, resp. aktivního centra, což je obvykle atom nebo shluk atomů na vhodném nosiči, kde dochází k adsorpci a následné transformaci substrátu chemickou reakcí za tvorby produktu.

Pouze model, který zahrnuje vlastní strukturu katalyzátoru, je možné využít jednak pro mechanistické vysvětlení probíhajících dějů, ale také pro predikci vlastností studovaného systému. Výsledek modelování, resp. přiléhavost modelu, závisí nejen na vhodném výběru výpočetní metody, ale také na vytvoření vhodného modelu pro popis studovaného systému. Při tvorbě modelu studovaného systému je obvykle nutné hledat kompromis mezi velikostí a komplexností systému a výpočetním časem.

Výpočty katalytických reakcí je dnes reálně možné provádět pomocí metod využívající kvantové mechaniky, a to zejména DFT. Nicméně kvantově-mechanické modely mají celou řadu nevýhod:

- nelze je aplikovat na velké amorfnní systémy,
- modely nejsou dostatečně velké pro popis nanomateriálů,

- DFT není příliš vhodná pro popis elektronicky excitovaných stavů,
- v případě přechodových kovů, lanthanoidů a aktinoidů je třeba vždy počítat s relativistickými efekty,
- DFT obvykle podhodnocuje mezery mezi elektronovými pásy.

Aplikace čistě kvantově-mechanických metod tedy není vhodná pro rozsáhlé výpočty na velkých systémech, jako jsou právě heterogenně katalyzované reakce. Mnohdy je proto na místě aplikace kvantově-parametrického přístupu nebo kombinace se semiempirickými metodami.

3.3. Modelování katalyzátoru

Pro modely katalyzátoru jsou obvykle zavedená anglická označení odpovídající použité aproximaci katalytického systému (obr. 1). V praxi se používají zejména:

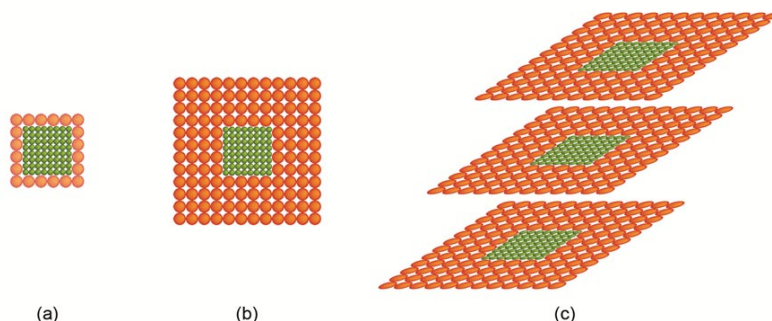
- klastry (clusters),
- vložené klastry (embedded clusters),
- desky (slabs).

3.3.1. Klastry – „clusters“

Model založený na klastrech aproximuje aktivní centrum malým počtem atomů aktivního kovu a předpokládá, že chemisorpce, fyzisorpce a reaktivita jsou jen lokální vlastnosti ovlivněné svým bezprostředním okolím.

V souvislosti s konstrukcí klastru vyvstává otázka, jak velký klaster je třeba zvolit, aby dobře popisoval studovaný systém. Hlavní zásadou je přiblížit se modelem co nejvíce studovanému systému, neboť u velmi malých klastrů se významnou měrou uplatňují relativistické efekty vedoucí ke změnám v elektronické struktuře modelovaného klastru. Na studiu chování volného klastru palladia při vazbě jednoduchého nekovového atomu (kyslík, vodík) bylo demonstrováno, že v případě klastru Pd₆ dochází při adsorpci k výrazné rekonstrukci povrchu klastru spojené se změnami a deformacemi vazeb kov-kov. Větší klaster Pd₁₈ byl již relativně necitlivý z hlediska své struktury a vazebných poměrů k vazbě jiného atomu¹⁶.

Hydrogenace ethylenu je velmi vhodnou modelovou reakcí pro studium hydrogenace nenasycených alifatických



Obr. 1. Druhy modelů heterogenního katalytického systému na různých úrovních aproximace: (a) klaster, (b) vložený klaster a (c) deska

a aromatických uhlovodíků jak pro petrochemický a farmaceutický průmysl, tak pro průmysl chemických specialit nebo agrochemikálií. Navíc je to nežádoucí reakce při odstraňování acetyleny ze suroviny pro polymeraci ethyleny.

Hydrogenace ethyleny je necitlivá ke struktuře aktivního centra, což bylo prokázáno celou řadou výpočtů pro identifikaci aktivního centra a zjištění důvodů strukturní necitlivosti. Výsledky jsou konzistentní s mechanismem navrženým Horiutim a Polanyim¹⁷ (obr. 2). Za předpokladu nízkého pokrytí povrchu dochází k adici vodíku klasickým reduktivně-eliminačním mechanismem, který zahrnuje inserci vodíku na vazbu kov-uhlík a tvorbu ethylu jako intermediátu^{18,19}. Vzniklý intermediát obsahující komplex typu M–C–H následně reaguje analogicky za vzniku ethanu. Bylo prokázáno, že celá řada hydrogenačních reakcí probíhá obdobným mechanismem^{20–22}. Z hlediska mechanistického je velmi důležité, že povrchový komplex obsahuje jeden nebo dva atomy kovu, což je s největší pravděpodobností důvod, proč je hydrogenace ethyleny necitlivá ke struktuře katalyzátoru, jak bylo prokázáno na výpočtech prováděných s Pd(100) a Pd(111)^{23,24}.

Velmi zajímavým výsledkem je ale fakt, že vypočtené aktivační energie jak pro hydrogenaci ethyleny, tak pro hydrogenaci ethynu jsou velmi blízké (61 a 63 kJ mol⁻¹), ale jsou zároveň o asi 25 kJ mol⁻¹ vyšší než je experimentální hodnota²⁵. Hlavní důvod spočívá ve skutečnosti, že vlastní výpočty byly prováděny za předpokladu velmi nízkého stupně pokrytí povrchu, než odpovídá reálnému systému. V něm dochází k interakci mezi molekulami sorbovanými na katalytickém povrchu, čímž je v důsledku repulsních sil snížena velikost energetické bariéry^{18,19}, konkrétně asi o 21–25 kJ mol⁻¹. Navíc v případě vyššího pokrytí povrchu se uplatňuje i mechanismus zahrnující tvorbu π -komplexu, který má nižší aktivační bariéru.

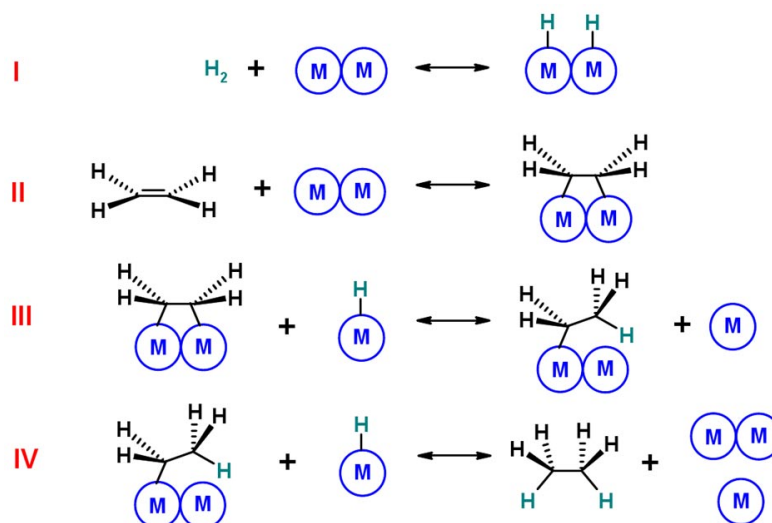
Kvantově mechanické výpočty poskytují řadu velmi zajímavých a hlavně relevantních výsledků týkající se

mechanismu, vazebných poměrů, intermediátů a energetické náročnosti jednotlivých kroků. Je však zřejmé, že modelování izolovaných struktur má svá úskalí, která je nutno buď dodatečně eliminovat, nebo vhodně upravit použitý model, což se týká nejen stupně pokrytí povrchu, kdy nám mohou pomoci statistické metody typu Monte Carlo, ale také samotného modelu katalyzátoru. Poněkud bližší aproximaci reálného stavu je aplikace tzv. „vloženého“ (embedded) klastru.

3.3.2. Vložené klastry – „embedded clusters“

Jedná se o metodu^{25–30}, jak eliminovat vliv náhlého ukončení klastru. Je tak možné zahrnout i elektronické vlivy okolí, které mají jistý vliv na elektronickou strukturu katalytického centra. Klastre reprezentující reakční centrum je v tomto modelu zasazen do větší struktury, pro jejíž popis se využívá jednodušší metody (zjednodušený kvantově-mechanický popis nebo dokonce popis molekulárně-mechanický) a jen na úzkou oblast kolem reakčního centra je uplatňován rigorózní kvantově-mechanický popis. Je tak možné eliminovat artefakty vznikající jako důsledek nedostatečné velikosti klastru. Tuto dvouvrstevnou strukturu je možné dále rozšířit o třetí, která může být reprezentována jen bodovým nábojem, aby byl zahrnut i vliv Madelungova potenciálu na strukturu krystalického materiálu.

Použití metody si blíže ukážeme na modelu zeolitů. Zeolity reprezentují velmi významnou skupinu acidobazických katalyzátorů, a proto není divu, že jejich modelování je věnována velmi velká pozornost. Aktivní centrum zeolitů lze popsat jako tetraedrálně koordinovaný atom hliníku obklopený atomy křemíku s hydroxylovými skupinami. Studium acidobazických vlastností zeolitů a realistická simulace jejich IČ spekter je ukázkou, jak je nutné sofistikovaně kombinovat nástroje teoretické chemie s experimentálními daty tak, aby byl nalezen optimální výpočetní postup, který je schopen postihnout nepatrné změny



Obr. 2. Schéma mechanismu hydrogenace ethyleny podle Horiutiho a Polanyiho

v energiích, které jsou zodpovědné za katalytické vlastnosti zeolitů³¹. Právě na tomto typu katalyzátorů se prokázala efektivnost aplikace modelů vložených klastrů, které nahradily modely, v nichž byly okraje aktivního centra zakončeny vodíkovými atomy, což ale nedovolovalo zahrnout vliv okolních struktur na vlastnosti aktivního centra.

S aplikací tohoto postupu bylo možné na sérii základních typů zeolitů interpretovat rozdíly v jejich acidobazických vlastnostech³². *Ab initio* výpočetní metody byly schopné rozlišit vliv umístění tetraedrálně koordinovaného atomu hliníku v zeolitové struktuře na jeho aciditu, interpretovaný jako posloupnost geometrických konfigurací lišících se v aciditě vyjádřené pomocí deprotonační energie (1171–1200 kJ mol⁻¹). Teoretické výpočty byly nejen porovnány s daty z teplotně programované desorpce (TPD) amoniaku, která je standardní metodou pro určování bazických vlastností zeolitů, ale i využity pro interpretaci těchto dat a rozdílů mezi teorií a experimentem.

3.3.3. Desky – „slabs“

V reálném světě heterogenních katalyzátorů se setkáváme se systémy, jejichž skutečná velikost daleko přesahuje velikosti, které jsou popisovány klastry. Jsou to zejména nosičové katalyzátory, ale i kovové a oxidické katalyzátory pro oxidační procesy. V těchto případech je třeba počítat s mnoha interakcemi mezi adsorbovanou molekulou a molekulou v objemové fázi a rovněž s interakcemi mezi molekulami adsorbovanými na povrchu (laterální interakce), jak již bylo zmíněno výše. Aby bylo možné simulovat takovou situaci, je třeba vytvořit model, který je tvořen značně velkým povrchem, přičemž je třeba, aby i nadále dovozoval popis restrukturalizaci povrchu v důsledku vazby substrátu, místa s defekty a rovněž difuzní jevy.

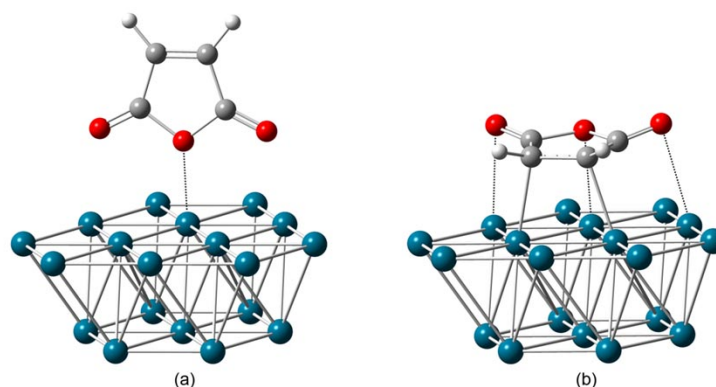
Tyto požadavky je možné splnit jen s využitím periodických systémů typu desek (slabs), pro jejichž konstrukci jsou aplikovány operace symetrie podobně jako v krystalografii. Elementární buňka, která zahrnuje katalyzátor i substrát, je právě pomocí operací symetrie rozšířena na dostatečně velký rozměr. Volba vhodné tloušťky desky

(počet vrstev atomů simulujících povrch) je možná provedením výpočtu na deskách různých velikostí s ohledem na konvergenci energie daného systému. Volba rozměrů elementární buňky desky ve směrech souřadnic rovnoběžných s povrchem je obvykle dána požadovaným povrchovým pokrytím na zvolené krystalografické rovině.

Důkladně prostudovaným reakčním schématem je adsorpce a aktivace dusíku na povrchu železa, což je významný problém z hlediska mechanismu syntézy amoniaku^{33–38}, které se intenzivně věnoval Nørskov a spol.^{36–39} prostřednictvím výpočtů na periodických systémech. Jak bylo prokázáno, je u této reakce vyžadována přítomnost specificky koordinovaných atomů železa, které se vyskytují ve více otevřených uspořádáních, jako je Fe(111) a Fe(211). V případě Fe(111) se jedná o atom ve třetí vrstvě, který má sedm sousedů, a proto se označuje jako C7. Z experimentů vyplynulo, že právě uspořádání Fe(111) a Fe(211) vykazují pět až šestkrát vyšší TOF (turnover frequency – míra katalytické aktivity) než Fe(100) a Fe(210), které tento typ atomů nemají. Reaktivita Fe(110) je blízká nule. Tato data jsou konzistentní s výpočty pravděpodobnosti uchycení (sticking probability) dusíku na jednotlivých površích, která roste v pořadí Fe(111) > Fe(100) > Fe(110). Na základě těchto výpočtů tak bylo možné detailně popsat klíčový krok v syntéze amoniaku.

Výpočty na periodických systémech se hodí nejen k rozlišení v reaktivitě a selektivitě na odlišných krystalografických rovinách, ale také pro studium bimetalických systémů³⁹. Jedním z příkladů je studium mono- a bimetalických kovových materiálů (Pd(111), Re(0001), Pd_{ML}/Re(0001) a Re_{ML}/Pd(111)) a jejich adsorpčních vlastností pro atomární vodík, jehož adsorpce se ukázala nejsilnější na Re(0001) a nejslabší na Pd_{ML}/Re(0001). Výsledky jasně ukazují korelaci mezi polohou středu elektronového *d*-pásu a energií chemisorpce. Slabá vazba vodíku na Pd_{ML}/Re(0001) souvisí s významným snížením středu *d*-pásu Pd, pokud je deponováno na monovrstvě Re.

Jak již bylo zmíněno výše, stupeň pokrytí povrchu hraje velmi významnou roli při energetických bilancích probíhajících povrchových reakcí, neboť laterální interak-



Obr. 3. Dva způsoby vazby maleinanhydridu k povrchu Pd katalyzátoru: (a) atop a (b) di- σ

ce mezi adsorbovanými molekulami ovlivňují hodnotu energetické bariéry. Využití modelu na bázi periodického systému je jednou z možností, jak ve výpočtu postihnout i tyto vlivy. Pallasana a spol. ve své práci⁴⁰ týkající se adsorpce maleinanhydridu studovali vliv adsorpčního módu a stupně pokrytí povrchu na hodnotu energie. Prokázali, že v případě vysokého stupně pokrytí povrchu jsou vazebné energie atop-módu (ten je méně pravděpodobný za předpokladu nižšího pokrytí) a di- σ komplexu stejné (viz obr. 3). Srovnáním hodnoty vazebné energie získané výpočtem v periodickém systému na různě velkém klastru bylo zjištěno, že u klastru s celkovým počtem 19 atomů palladia, kde je 12 atomů umístěno v horní a 7 atomů ve druhé vrstvě, je výsledek srovnatelný s energií vypočtenou v periodickém systému (-83 kJ mol^{-1} versus -84 kJ mol^{-1}).

3.4. Kvantová molekulární dynamika

Pro výpočty na velkých systémech se velmi dobře hodí Carovo-Parrinellovo schéma^{41,42}, které také dovoluje optimalizaci systému a získávání informací o struktuře systému v minimu. Při tomto výpočtu je využíváno molekulární dynamiky spolu s DFT. Tento postup byl aplikován např. při studiu polymerace ethyleny na katalyzátoru typu Ziegler-Natta⁴³. Byly simulovány depozice TiCl_4 na povrchu MgCl_2 (110) i mechanismus tvorby polymerního řetězce. Byly tak získány informace o mechanismu reakce, který lze *in situ* jen velmi obtížně studovat.

3.5. Atomistické simulace

Vedle chemisorpce jsou z hlediska mnoha katalytických jevů také významnými parametry fyzisorpce a difuze. Popis takovýchto jevů pomocí metod kvantové mechaniky je prakticky vyloučený, a to zejména vzhledem k časové a prostorové škále, na které se odehrávají. V neposlední řadě situaci komplikuje fakt, že tyto děje jsou vesměs řízeny slabými van der Waalsovými interakcemi, které lze současnými kvantově-mechanickými metodami jen obtížně vyhodnocovat. Proto modelování těchto procesů obvykle využívá statistických metod, jejichž výsledkem jsou adsorpční izoterm, teplo sorpce, difuzní koeficienty, atd.

Úspěšný výpočet však předpokládá znalost celé řady parametrů, a to zejména geometrie molekul adsorbátu i struktury heterogenního katalyzátoru a v neposlední řadě také potenciálových funkcí, které popisují interakci mezi molekulami adsorbátu navzájem a molekulou adsorbátu a povrchem.

Z hlediska matematického se jedná o postupy založené nejčastěji na metodě Monte Carlo, např. grand canonical Monte Carlo (GC MC)^{44–48} nebo configuration-bias Monte Carlo (CB MC)^{49–51}.

Tyto výpočty jsou velmi často aplikovány při studiu chování uhlovodíků na povrchu zeolitů, kde právě difuze a fyzisorpce hrají velmi významnou roli při jejich aplikaci pro katalytické krakování.

4. Závěr

Současné metody molekulárního modelování poskytují široké pole aplikací i v heterogenní katalýze, nicméně zjednodušení studovaných systémů v porovnání se skutečností je zatím stále nevyhnutelné. Ačkoliv modelování vyžaduje celou řadu kompromisů, je možné s jeho využitím získávat velmi zajímavé výsledky poskytující informace o mechanismu průběhu reakcí na katalytickém povrchu. Počítačové modelování a simulace se stávají díky vývoji výpočetní techniky stále více uznávanými a důležitými nástroji pro studium a vývoj katalytických systémů. Tento nástroj má potenciál, který umožňuje proniknout do reakčních mechanismů, předpovídat vlastnosti katalyzátorů, které ještě nebyly syntetizovány, a poskytuje informace získané různými výpočetními technikami, které společně s experimentálními výsledky vytváří ucelený obraz o studovaném systému. Nicméně úzká spolupráce výpočetních chemiků s experimentátory je stále nezbytná kvůli validaci nových technik modelování. Je tedy užitečné mít srovnání mnoha různých experimentů, např. kinetické studie reakčních rychlostí, termodynamické informace o adsorpci a spektroskopická data na úrovni molekulární struktury. „Nejplodnější“ strategií pro využití modelování v katalytickém výzkumu se zdá být technika dvojí zpětné vazby (dual-feedback mode), kde jsou experimenty užívány k potvrzení výsledků modelování a modelování je využito k vysvětlení experimentálních výsledků, k navrzení nových experimentů a možná v budoucnu i k nahrazení experimentů teoretickým prověřováním různých katalyzátorů a reakčních podmínek.

Tato práce se uskutečnila v rámci Národního programu udržitelnosti (NPU I LO1215) MŠMT – 34870/2013). Autoři by chtěli poděkovat projektu GAČR GA15-08992S.

LITERATURA

1. Senkan S.: *Angew. Chem. Int. Ed.* **40**, 312 (2001).
2. Briggs D.: *Surf. Sci.* **189/190**, 801 (1987).
3. Zbuzek M., Herrador J. M. H., Černý R., Blažek J.: *Chem. Listy* **109**, 424 (2015).
4. Januščák J., Václavík J., Šot P., Pecháček J., Vilhanová B., Kuzma M., Kačer P.: *Chem. Listy* **109**, 492 (2015).
5. Smith G. V., Notheisz F.: *Heterogeneous Catalysis in Organic Chemistry*, Academic Press, San Diego 1999.
6. van Santen R. A., Neurock M.: *Molecular Heterogeneous Catalysis – A Conceptual and Computational Approach*. Wiley-VCH, Weinheim 2006.
7. Nascimento M. A.: *Theoretical Aspects of Heterogeneous Catalysis*. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht 2001.
8. Čársky P., Urban M.: *Ab initio výpočty v chemii*. SNTL, Praha 1983.
9. Polák R., Zahradník R.: *Kvantová chemie*. SNTL, Praha 1985.
10. Čársky P., Urban M.: *Chem. Listy* **102**, 865 (2008).

11. Haber J.: J. Mol. Catal. 54, 370 (1989).
12. Adamson A. W., v knize: *Physical Chemistry of Surfaces*, str. 683. Interscience Publishers, New York 1967.
13. Pekař M., Koubek J.: Appl. Catal. A 199, 221 (2000).
14. Somorjai G. A., McCrea K.: Appl. Catal. A 222, 3 (2001).
15. Borowiak M. A.: J. Mol. Catal. A 156, 21 (2000).
16. van Santen R. A., Neurock M.: Catal. Rev. Sci. Eng. 37, 557 (1995).
17. Horiuti J., Polanyi M.: Trans. Faraday Soc. 30, 1164 (1934).
18. Neurock M., Pallassana V., van Santen R. A.: J. Am. Chem. Soc. 122, 1150 (2000).
19. Saeys M., Reyniers M. F., Neurock M., Marin G. B.: J. Phys. Chem. B 107, 3844 (2003).
20. Ciobica I. M., Frechard F., van Santen R. A., Kleyn A. W., Hafner J.: J. Phys. Chem. B 104, 8756 (2000).
21. Pallassana V., Neurock M.: J. Phys. Chem. B 104, 9449 (2000).
22. Neurock M.: Top. Catal. 9, 135 (1999).
23. Hansen E. W., Neurock M.: Chem. Eng. Sci. 54, 3411 (1999).
24. Hansen E. W., Neurock M.: J. Phys. Chem. B 105, 9218 (2001).
25. Davis R., Boudart M.: Catal. Sci. Tech. 1, 129 (1991).
26. Whitten J. L., Yang H.: Surf. Sci. Rep. 24, 55 (1996).
27. Bauer J., Ugliengo P., Garrone E., Saunders V. R.: Chem. Rev. 94, 2095 (1994).
28. Bauer J.: Chem. Rev. 89, 199 (1989).
29. Bauer J., v knize: *Zeolites and Related Microporous Materials* (Weitkamp J., Karge H. G., Pfeifer H., Hölderich W., ed.), str. 2039. State of the Art 84, Elsevier 1994.
30. Sierka M., Bauer J.: J. Chem. Phys. 112, 6983 (2000).
31. Sierka M., Bauer J.: Faraday Discuss. 106, 41 (1997).
32. Brendle M., Bauer J.: J. Am. Chem. Soc. 120, 1556 (1998).
33. Strongin D. R., Carrazza J., Bare S. R., Somorjai G. A.: J. Catal. 103, 213 (1987).
34. Dumesic J. A., Topsoe H., Boudart M.: J. Catal. 37, 513 (1975).
35. Ertl G.: *Catalytic Ammonia Synthesis: Fundamentals and Practice*. Plenum Press, New York 1991.
36. Mortensen J. J., Ganduglia-Pirovano M. V., Hansen L. B., Hamer B., Stolte P., Nørskov J. K.: Surf. Sci. 422, 8 (1999).
37. Egeberg R. C., Dahl S., Logadottir A., Larsen J. H., Nørskov J. K., Chorkendorff I.: Surf. Sci. 491, 183 (2001).
38. Logadottir A., Nørskov J. K.: Surf. Sci. 489, 135 (2001).
39. Pallassana V., Neurock M., Hansen L. B., Hamer B., Nørskov J. K.: Phys. Rev. B 60, 6146 (1999).
40. Pallassana V., Neurock M., Coulston G. W.: J. Phys. Chem. B 103, 8973 (1999).
41. Leach A. R.: *Molecular Modelling: Principles and Applications*. Addison-Wesley Longman, Harlow, England 1996.
42. Car R., Parrinello M.: Phys. Rev. Lett. 55, 2471 (1985).
43. Boero M., Parrinello M., Terakura K.: Surf. Sci. 438, 1 (1999).
44. Soto J. L., Myers A. L.: Mol. Phys. 42, 971 (1981).
45. Woods G. B., Rowlinson J. S.: J. Chem. Soc., Faraday Trans. 85, 433 (1989).
46. Karavias F., Myers A. L.: Mol. Simul. 8, 23 (1991).
47. Snurr R. Q., June R. L., Bell A. T., Theodorou D. N.: Mol. Simul. 8, 73 (1991).
48. Rytmus D. M., Hall C. K.: AIChE J. 37, 769 (1991).
49. Siepmann J. I., Frenkel D.: Mol. Phys. 75, 59 (1992).
50. Frenkel D., Mooij G. C. A. M., Smit B.: J. Phys. Condens. Matter 4, 3053 (1992).
51. de Pablo J. J., Laso M., Suter U. W.: J. Chem. Phys. 96, 3295 (1992).

M Kindl, M. Kuzma, and P. Kačer (*Department of Organic Technology, University of Chemistry and Technology Prague*): **Molecular Modeling in Heterogeneous Catalysis**

Methods of molecular modeling offer a broad range of applications in heterogeneous catalysis. However, they still require a simplification of studied systems. They allow a deep insight into the reaction mechanisms, can predict properties of new catalysts, which were not yet synthesized, and together with experimental results offer a complete view on the studied catalytic system. It is crucial to establish close cooperation between theoretical and experimental chemists. The dual-feedback mode seems to be the most appropriate strategy for application of molecular modeling in catalysis. It uses experiments for the confirmation of theoretical results and, inversely, molecular modeling is applied to explain the experimental results and to design new experiments. In future, molecular modeling will probably be able to substitute experiments with *in silico* screening of new catalysts and reaction conditions.