

Studie van de microscopische structuur van koperhoudende zeolieten

Sebastien Versaevel

Promotoren: prof. dr. ir. Veronique Van Speybroeck, prof. dr. Michel Waroquier

Begeleiders: dr. ir. Karen Hemelsoet, ir. Andy Van Yperen-De Deyne, dr. Hendrik De Cooman

Masterproef ingediend tot het behalen van de academische graad van
Master in de ingenieurswetenschappen: toegepaste natuurkunde

Vakgroep Toegepaste Fysica
Voorzitter: prof. dr. ir. Christophe Leys

Vakgroep Fysica en Sterrenkunde
Voorzitter: prof. dr. Dirk Ryckbosch

Faculteit Ingenieurswetenschappen en Architectuur
Academiejaar 2011-2012





Dit onderzoekswerk werd uitgevoerd binnen het Centrum voor Moleculaire Modelling.

De auteur geeft de toelating deze scriptie voor consultatie beschikbaar te stellen en delen ervan te kopiëren voor persoonlijk gebruik. Elk ander gebruik valt onder de beperkingen van het auteursrecht, in het bijzonder met betrekking tot de verplichting uitdrukkelijk de bron te vermelden bij het aanhalen van resultaten uit deze scriptie.

Gent, Juni 2012

De auteur

Sebastien Versaevel

Voorwoord

Bij het afronden van het laatste hoofdstuk van dit eindwerk besepte ik dat ik op het punt stond een eerste hoofdstuk in mijn nog prille leven af te sluiten. Binnen korte tijd ben ik immers geen student meer. Hoewel ik reikhalzend uitkijk naar wat nog komen moet, is dit ook een uitgelezen moment om stil te staan bij wat reeds is geweest. Er zijn plezierige en lastige momenten aan mij voorbijgegaan. Maar bovenal heb ik deze momenten samen met anderen kunnen beleven en ik wil dan ook iedereen bedanken die gedeeld hebben in mijn vreugde en verdriet. In dit kader wil ik ook enkele mensen speciale dank betuigen die geholpen hebben met het tot stand komen van dit eindwerk.

In eerste instantie wil ik mijn beide begeleiders bedanken. Ik wil Andy Van Yperen-De Deyne bedanken omdat hij me in elke stap van het eindwerk bijgestaan heeft. Ook de vele computertips hebben me veel tijd bespaard. Tevens wil ik Karen Hemelsoet bedanken omdat ze er telkens was wanneer ik haar nodig had.

Daarnaast wil ik ook mijn beide promotors bedanken. Tijdens de maandelijkse voortgangsgesprekken hielpen ze me het overzicht in de thesis te bewaren. Bovendien ben ik hen ook dank verschuldigd voor het beschikbaar stellen van de infrastructuur van het CMM en de bijhorende computercapaciteit die onontbeerlijk was in het opstellen van dit eindwerk.

Tenslotte gaat mijn grootste dank uit naar mijn ouders voor de onvoorwaardelijke steun bij het doorlopen van mijn studies.

Sebastien Versaevel
Gent 4 juni 2012

Studie van de microscopische structuur van koperhoudende zeolieten

door

Sebastien Versaevel

Promotoren: Prof. dr. ir. V. Van Speybroeck, Prof. dr. M. Waroquier,

Begeleiders: dr. ir. K. Hemelsoet, ir. A. Van Yperen-De Deyne, dr. Hendrik De Cooman

Masterproef ingediend tot het behalen van de academische graad van

MASTER IN DE INGENIEURSWETENSCHAPPEN: TOEGEPASTE NATUURKUNDE

Faculteit Ingenieurswetenschappen en Architectuur

Academiejaar 2011-2012

Centrum voor Moleculaire Modelling

Samenvatting

De microscopische structuur van zowel gedehydrateerd als gehydrateerd koperhoudend chabaziet wordt bestudeerd aan de hand van moleculaire modellering. Experimenteel werd reeds vastgesteld dat het koperion in gedehydrateerd chabaziet een geïsoleerd mononucleair ion is dat zich in het centrum van een zesring bevindt. Deze zesring behoort tot een dubbele zesringstructuur (D6R), die een cruciale bouwblok is van de chabaziettopologie. Om de kationische lading van het koperion te neutraliseren worden twee Si atomen vervangen door Al atomen. Over de posities van deze Al atomen relatief ten opzichte van het koperion heerst echter nog grote onzekerheid. In deze thesis worden ab initio methodes gebruikt om de Al distributies in de eenheidscel van koperhoudend chabaziet te bestuderen. Periodieke optimalisaties met DFT BLYP tonen aan dat het koperion in de zesring streeft naar een drievoudige zuurstofcoördinatie wanneer geen Al atomen aanwezig zijn in de dubbele zesring en naar een viervoudige zuurstofcoördinatie wanneer ten minste één Al atoom aanwezig is in de D6R. Om gehydrateerd koperhoudend chabaziet te modelleren wordt een watermolecule aan de eenheidscel toegevoegd en het koperion coördineert met drie O atomen van het rooster en het O atoom van de watermolecule. Wegens het paramagnetische Cu^{2+} centrum worden EPR berekeningen uitgevoerd op clustermodellen bestaande uit één D6R met DFT B3LYP. Op basis van de EPR parameters kan een onderscheid gemaakt worden tussen de drie- en viervoudige coördinatie van het koperion in gedehydrateerd chabaziet. Bovendien werd de viervoudige coördinatie van het koperion in gehydrateerd chabaziet gekarakteriseerd door een derde verschillend EPR signaal.

Trefwoorden

koperhoudend chabaziet, zeoliet, EPR, DFT

Microscopic structure of copper containing chabazite

Sebastien Versaevel

Supervisor(s): dr. ir. K. Hemelsoet, ir. A. Van Yperen-De Deyne, dr. Hendrik De Cooman, prof. dr. ir. V. Van Speybroeck, prof. dr. M. Waroquier

Abstract—The microscopic structure of dehydrated and hydrated copper containing chabazite has been investigated using *ab initio* methods. DFT BLYP geometry optimizations were performed on the unit cell of chabazite containing one copper ion in the centre of a six membered ring. Depending on the number of aluminiums in the double six ring containing the copper ion, Cu^{2+} strives for a planar threefold or planar fourfold oxygen coordination. The former arises if no aluminiums are present in the double six ring while the latter arises if at least one aluminium is present in the double six ring. When a water molecule is added to the unit cell, the copper ion coordinates to three oxygens of the zeolite lattice and to the oxygen of the water molecule. Due to the paramagnetic Cu^{2+} centre, EPR calculations were performed on cluster models representing the double six ring with DFT B3LYP. Based on the EPR parameters a distinction could be made between the threefold and fourfold coordination environments of the copper ion. Furthermore, a different third EPR signal was obtained for the hydrated chabazite model.

Keywords—copper-exchanged chabazite, zeolite, EPR, DFT

I. INTRODUCTION

SELECTIVE catalytic reduction (SCR) using ammonia as reducing agent is an effective way to remove NO_x from the exhaust of lean-burn engines. Recently, Cu-containing chabazite (CHA) type zeolite catalysts were shown to have excellent low temperature activity in SCR and high hydrothermal stability.[1]-[2] However, the microscopic structure of copper containing chabazite is still a matter of debate. Korhonen et al. were able to determine the location of copper ions in the center of the six membered ring of the Cu-SSZ-13 structure with a Si/Al ratio of 9 using EXAFS refinements.[3] The data yielded 3 framework oxygens coordinated to the Cu^{2+} ion at an average distance of 1.93 Å, whereas a fourth one was located at 3.13 Å. This result was confirmed by Deka et al. who obtained a copper coordination number of 3 and an average Cu-O distance of 1.95 Å for the SSZ-13 zeolite with a Si/Al ratio of 18.[4] The local structure of the copper ion is plotted in figure 1(a). The atoms labeled O(1)-O(3) represent the first near-neighbouring oxygen atoms to the central metal ion. The cationic charge of the copper ion is balanced by Si/Al substitutions. Until now, there is no experimental nor theoretical evidence revealing the position of these Al sites. In this thesis geometry optimizations were performed on the unit cell of chabazite (see figure 2) with DFT BLYP and consequently the EPR parameters were calculated with DFT B3LYP in order to obtain more information about the Al distribution in the chabazite structure.

II. METHODOLOGY

A. Theoretical models

We started from the hexagonal unit cell of pure chabazite obtained from XRD data ($a = b = 13.675$ Å, $c = 14.767$ Å). This

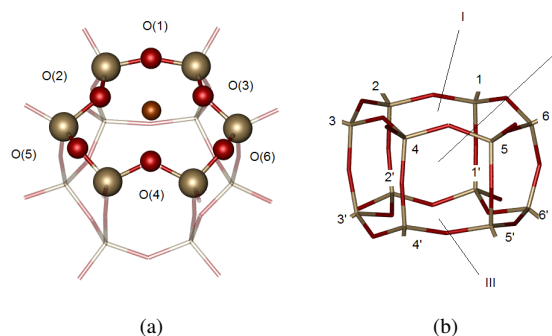


Fig. 1. Local structure of the Cu^{2+} ion (a) and indication of the possible copper and aluminium sites (b).

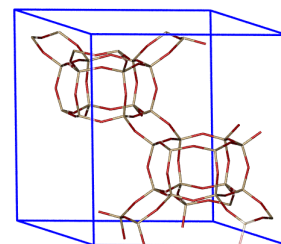


Fig. 2. Unit cell of chabazite.

unit cell contains 36 Si atoms and 72 O atoms. We added one copper ion in the center of a six membered ring (6MR) - part of a double six membered ring (D6R) which is a critical component of the chabazite topology - and replaced two Si atoms by Al atoms to obtain a neutral system. Several Al distributions are investigated. The different configurations will be denoted as X-a-b, where X stands for the location of the copper ion and a and b for the location of the Al substitutions. The nomenclature of the configurations is explained using figure 1(b). Site II is excluded based on experimental results and site III is the mirror site of site I. The Al sites (a,b) in the double six ring (D6R) are indicated by the numbers 1 to 6 and/or 1' to 6'. Nine configurations will be investigated based on the Löwenstein rule [5] and the symmetry group $R\bar{3}m$ of chabazite: I-0, I-1, I-1-3, I-1-4, I-1-2', I-1-3', I-1-4', I-1-5' and I-1-6'. No aluminiums are present in the D6R containing the copper ion in configuration I-0. Here, both aluminiums are located in another D6R. Only one aluminium is present in the D6R containing the copper ion in configuration I-1. Hydrated chabazite was investigated by including a water molecule in configuration I-1-4.

B. Geometry

Periodic geometry optimizations were performed with DFT BLYP implemented in the code CP2K. We used GAPW with a cut-off energy of 500 Rydberg. The double ζ basis DZVP was chosen for Al, O, and Si (and H in the hydrated case), and the triple ζ basis TZVP for Cu.

C. EPR

To calculate the EPR parameters of the Cu^{2+} complex we extracted the D6R from the unit cell and terminated the dangling oxygen bonds with hydrogen atoms. The positions of these H atoms were optimized keeping the remainder of the framework fixed. The optimizations were performed with DFT B3LYP implemented in ORCA. The VDZP basis was used for Al, O and Si (and H in the hydrated case) and the TZVP basis for Cu. For the EPR calculations, we used the TZVP basis for Al, O and Si (and H in the hydrated case) and the core properties basis set for Cu with three additional polarization functions. The spin orbit coupling terms in the calculation of the g and hyperfine tensor were approximated with SOMF.

III. RESULTS AND DISCUSSION

A. Geometry

In table I we find the distances between the copper ion and its four nearest neighbour oxygen atoms. The oxygens are labeled according to figure 1(a). Except for I-0, which yields a threefold coordination of the copper ion with an average Cu-O distance of 2.07 Å, all configurations are characterized by a fourfold coordination of the copper ion. Based on these results, I-0 shows the best agreement with the experiments although the experiment denotes O(1), O(2) and O(3) as nearest neighbours whereas in this study O(2), O(3) and O(4) are denoted. In the partial hydrated form of I-1-4 the Cu-O(3) interaction is replaced by an interaction with the oxygen of the water molecule.

TABLE I
RELEVANT CU-O DISTANCES (Å) IN THE DIFFERENT CONFIGURATIONS.

	Cu-O(1)	Cu-O(2)	Cu-O(3)	Cu-O(4)
I-0	2.82	2.06	2.09	2.06
I-1	2.08	2.17	2.02	2.12
I-1-3	2.07	2.02	2.02	2.12
I-1-4	2.04	2.16	2.02	1.98
I-1-2'	2.06	2.08	1.99	2.16
I-1-3'	2.06	2.09	2.02	2.11
I-1-4'	2.06	2.12	2.00	2.07
I-1-5'	2.08	2.18	2.00	2.10
I-1-6'	2.07	2.25	1.99	2.10

B. EPR

The difference of the eigenvalues of the g tensor and the free electron value (2.002319) are given in table II in ppt. The hyperfine values are denoted as follows: A_{iso} equals the average of the hyperfine eigenvalues and A_{ii} (with $i=x,y$ or z) equal the difference between the hyperfine eigenvalues and the isotropic

value. Two distinct EPR signals can be denoted: an EPR signal characterized by $g_{\parallel} = 2.51$ and $A_{\parallel} = 263$ MHz corresponding with the threefold coordination in I-0, and a signal characterized by $g_{\parallel} \approx 2.23$ and $A_{\parallel} \approx -488$ MHz corresponding to the fourfold coordination in the other configurations. However, the EPR results of I-0 are not realistic since periodic simulations indicate that the spin density is delocalised over the entire unit cell. Nevertheless, the appearance of two distinct EPR signals was confirmed by periodic EPR calculations with DFT BLYP in CP2K. The partial hydrated configuration I-1-4 revealed a different third EPR signal characterized by $g_{\parallel} = 2.25$ and $A_{\parallel} = -475$ MHz. This result however did not correspond with the experimental EPR signals recorded at a frequency of 9.374 GHz and 33.975 GHz at 20 K, characterized by $g_{\parallel} = 2.42$, $A_{\parallel} = 410$ MHz and $g_{\parallel} = 2.42$, $A_{\parallel} = 450$ MHz respectively, of a Cu-SSZ-13 sample with a Si/Al ratio of 20.

TABLE II
 ΔG VALUES (PPT) EN HYPERFINE VALUES (MHZ) FOR THE DIFFERENT CONFIGURATIONS.

	Δg_{xx}	Δg_{yy}	Δg_{zz}	A_{iso}	A_{xx}	A_{yy}	A_{zz}
I-0	121	147	507	132	-139	7	131
I-1	64	70	226	-154	163	166	-329
I-1-3	59	67	222	-156	170	177	-347
I-1-4	54	84	229	-88	136	221	-358
I-1-2'	59	66	216	-164	166	172	-339
I-1-3'	65	69	226	-156	167	178	-345
I-1-4'	63	72	230	-145	161	189	-350
I-1-5'	66	71	233	-155	167	173	-339
I-1-6'	61	70	224	-159	163	154	-318

IV. CONCLUSION

EPR calculations allow to distinguish between a threefold and a fourfold coordination environment of the copper ion. Furthermore, the g and hyperfine values of hydrated chabazite differ from those of dehydrated chabazite. Comparison with experimental EPR data should point out if the EPR parameters calculated with DFT B3LYP are reliable.

REFERENCES

- [1] Ja Hun Kwak, Russel G. Tonkyn, Do Heui Kim, Janos Szanyi, Charles H.F. Peden, *Excellent activity and selectivity of Cu-SSZ-13 in the selective catalytic reduction of NO_x with NH_3* , Journal of Catalysis 275(2):187-190, October 2010
- [2] Dustin W. Fickel, Elizabeth D'Addio, Jochen A. Lauterbach, Raul F. Lobo *The ammonia selective catalytic reduction activity of copper-exchanged small-pore zeolites*, Applied Catalysis B-environmental, 102(3-4):441-448, February 2011
- [3] Satu T. Korhonen, Dustin W. Fickel, Raul F. Lobo, Bert M. Weckhuysen and Andrew M. Beale *Isolated Cu^{2+} ions; active sites for selective catalytic reduction of NO*, Chemical Communications, 47(2):800-802, 2011
- [4] Upakul Deka, Amelie Juhin, Einar A. Eilertsen, Hermann Emerich, Mark A. Green, Satu T. Korhonen, Bert M. Weckhuysen and Andrew M. Beale *Confirmation of Isolated Cu^{2+} ions in SSZ-13 zeolite as active sites in NH_3 -selective catalytic reduction*, Journal of Physical Chemistry C, 116(7):4809-4818, February 2012
- [5] L.A.M.M.Barbosa, R.A. Van Santen and J. Hafner *Stability of Zn(II) cations in chabazite studied by periodical density functional theory*, Journal of the American Chemical Society, 123:4530-4540, 2001

Inhoudsopgave

Voorwoord	v
Samenvatting	vi
Extended abstract	vii
Inhoudsopgave	ix
Gebruikte afkortingen	xii
1 Selectieve katalytische reductie van NO_x	1
1.1 Negatieve impact van NO _x op mens en milieu	1
1.1.1 Fotochemische smog	1
1.1.2 Zure regen	1
1.1.3 Overige	2
1.2 Beperken van de uitstoot van NO _x	2
1.3 Reductie van NO _x	2
1.4 Selectieve (niet-) katalytische reductie	4
1.5 Koperhoudend chabaziet	6
2 Computatieve modellering	8
2.1 Moleculaire Hamiltoniaan	8
2.2 Hartree Fock/Dichtheidsfunctionaaltheorie	9
2.2.1 Hartree Fock	9
2.2.2 Dichtheidsfunctionaaltheorie	10
2.3 Complete Active Space SCF	14
2.4 Oplossingsmethoden	15
2.4.1 Inleiding	15
2.4.2 Basissets	16
3 Elektron paramagnetische resonantie	21
3.1 Inleiding	21
3.2 Computatieve bepaling van de g tensor	23
3.2.1 Uitdrukking voor de g tensor	23
3.2.2 Lineaire respons op het magnetisch veld	25

3.3	Hyperfijntensor	26
3.4	Spin-baan operator	27
4	EPR data van koperhoudende zeolieten	29
4.1	Inleiding	29
4.2	Structuur van de zeolieten	29
4.3	Gehydrateerde samples	30
4.3.1	Overzicht van de experimentele gegevens	30
4.3.2	Moleculaire modellering	32
4.4	Gedehydrateerde samples	34
4.4.1	Overzicht van de experimentele gegevens	34
4.4.2	Moleculaire modellering	35
5	Gedehydrateerd koperhoudend chabaziet	43
5.1	Moleculaire structuur van chabaziet met extra framework atomen	43
5.1.1	Framework	43
5.1.2	Extra framework atomen en Si/Al substituties	43
5.2	Experimentele structuur van koperhoudend chabaziet	44
5.3	Moleculaire modellering van koperhoudend chabaziet	45
5.3.1	Modellen	45
5.3.2	Geometrieoptimalisaties en energieberekeningen	47
5.3.3	EPR resultaten	51
5.4	Besluit	54
5.5	Extra berekeningen	55
5.5.1	Centrum van de D6R	55
5.5.2	Twee koperionen in één D6R	56
6	Gehydrateerd koperhoudend chabaziet	60
6.1	Experimentele EPR spectrum van gehydrateerd Cu-CHA	60
6.2	Moleculaire modellering van gehydrateerd Cu-CHA	62
6.2.1	Volledig gehydrateerd Cu-CHA	62
6.2.2	Partieel gehydrateerd Cu-CHA	64
6.3	Besluit	65
7	Invloed van het zeolietrooster	67
7.1	Clustermodellen	67
7.2	Vergelijking	68
7.3	Besluit	69
8	Periodieke EPR berekeningen	70
8.1	Inleiding	70
8.2	Vergelijking cluster en periodieke berekeningen op EPR grootheden	70
8.3	Besluit	73
9	Conclusies en toekomstperspectieven	75

<i>Inhoudsopgave</i>	xi
Bibliografie	79
Lijst van figuren	86
Lijst van tabellen	88

Gebruikte afkortingen

VOC	<i>volatile organic compound</i>
PAN	peroxiacynittraat
TLV-TWA	<i>threshold limit value-time weighted average</i>
KWS	koolwaterstoffen
S(N)CR	<i>selective (non-) catalytic reduction</i>
BO	Born Oppenheimer
HF	Hartree Fock
DFT	dichtheidsfunctionaaltheorie
KS	Kohn Sham
XC	<i>exchange correlation</i>
eff	effectief
LDA	<i>local density approximation</i>
GGA	<i>generalized gradient approximation</i>
SCF	<i>self consistent field</i>
MCSCF	<i>multi configurational self consistent field</i>
CSF	<i>configurational state functions</i>
CASSCF	<i>complete active space self consistent field</i>
STO	<i>Slater type orbital</i>
GTO	<i>Gaussian type orbital</i>
BZ	Brillouin zone
GAPW	<i>Gaussian augmented plane wave</i>
EPR	<i>electron paramagnetic resonance</i>
SO(C)	<i>spin orbit (coupling)</i>
SOMF	<i>spin orbit mean field</i>

FTIR	<i>fourier transform infrared</i>
XANES	<i>X-ray adsorption near edge structure</i>
NMR	<i>nuclear magnetic resonance</i>
CP	<i>core properties</i>
XRD	<i>X-ray diffraction</i>
T-sites	<i>tetrahedrale sites</i>
6MR	<i>six membered ring</i>
D6R	<i>double six ring</i>
EXAFS	<i>extended X-ray adsorption fine structure</i>
DZV(P)	<i>double zeta valence (polarisation)</i>
TZV(P)	<i>triple zeta valence (polarisation)</i>
iso	<i>isotroop</i>
ENDOR	<i>electron nuclear double resonance</i>

Hoofdstuk 1

Selectieve katalytische reductie van NO_x

1.1 Negatieve impact van NO_x op mens en milieu

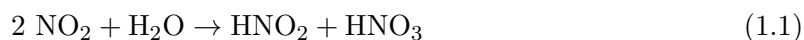
NO_x is een verzamelnaam voor de monostikstofoxides NO en NO_2 . Tijdens verbranding worden deze gevormd door de reactie van stikstof- en zuurstofhoudende gassen aanwezig in de lucht. Stikstof en zuurstof reageren niet bij omgevingstemperatuur maar ondergaan een endotherme reactie bij hoge temperaturen. Er wordt bijvoorbeeld een significante hoeveelheid aan NO_x gevormd bij de verbranding van fossiele brandstoffen in verbrandingsmotoren. Deze uitstoot van NO_x in de atmosfeer heeft nefaste gevolgen voor de mens en het milieu.^[1,2]

1.1.1 Fotochemische smog

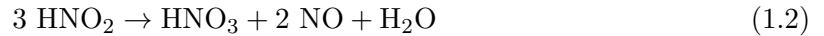
In aanwezigheid van zonlicht reageert NO_x met *volatile organic compounds* (VOC's) tot de vorming van fotochemische smog. VOC's zijn organische stoffen met een laag kookpunt. Een voorbeeld is formaldehyde (CH_2O) met een kookpunt van $-19\text{ }^\circ\text{C}$ bij atmosferedruk.^[3] Fotochemische smog bestaat uit peroxyacetylnitraat (PAN), aldehyden, ketonen en ozon. Deze stoffen tasten de slijmvliezen van de ademhalingsorganen en de wanden van de rode bloedcellen aan. Tevens geven ze aanleiding tot een verlies van gezichtsscherpte. In lucht bedraagt de maximaal aanvaarde concentratie ozon 0.1 ppm of 0.2 mg/m^3 .^[4]

1.1.2 Zure regen

Wanneer monostikstofoxides in de atmosfeer terechtkomen, treedt de volgende chemische reactie op:



Waterstofnitriet ontbindt volgens:



Vervolgens oxideert NO tot stikstofdioxide die opnieuw reageert met water tot de vorming van salpeterzuur:



Salpeterzuur vormt een belangrijke component van zure regen die zuur-base evenwichten destabiliseert. Voorbeelden van negatieve effecten zijn de vissterfte in te zure meren en rivieren en boomsterfte.^[4,5]

1.1.3 Overige

NO is op zichzelf geen irriterende stof maar kan reageren met hemoglobine tot de vorming van methemoglobine. Methemoglobine kan in tegenstelling tot hemoglobine geen O_2 transporteren waardoor de mogelijkheid om zuurstof te leveren aan menselijke weefsels daalt. De TLV-TWA (threshold limit value - time weighted average) van een chemische stof geeft de maximale concentratie van die stof in lucht aan waaraan een werkende persoon dag na dag mag blootgesteld worden. TWA betekent dat de threshold uitgemiddeld is over de tijd op basis van acht werkuren per dag en veertig werkuren per week. Voor NO is deze gelijk aan 25 ppm.^[6]

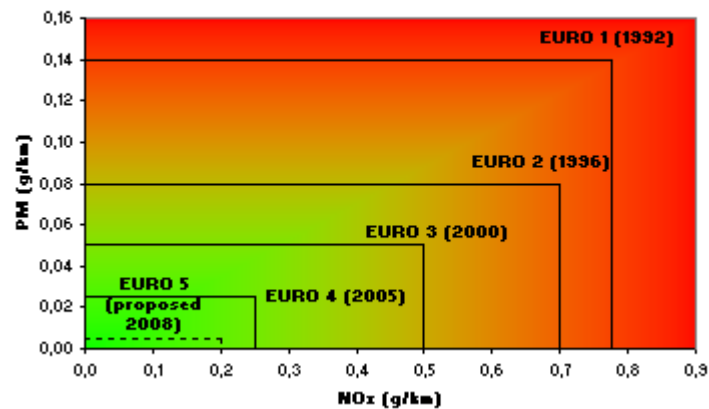
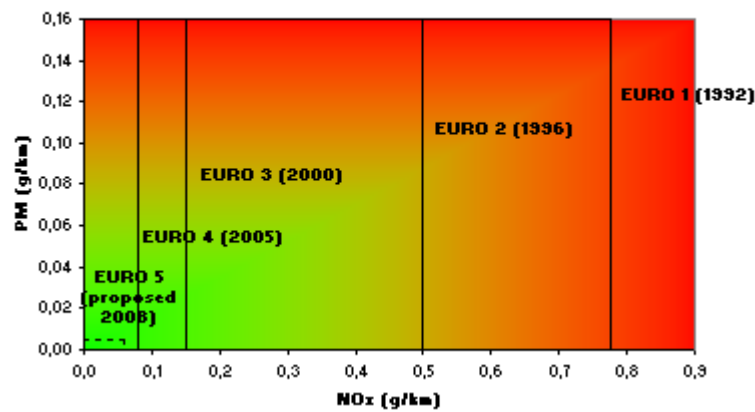
In tegenstelling tot NO is NO_2 wel een irriterende stof. De TLV-TWA is gelijk aan 3 ppm en dus beduidend lager dan die van NO. Negatieve gevolgen van blootstelling aan NO_2 zijn hoesten, hoofdpijn en ontregelingen in het maag- en darmstelsel.^[6]

1.2 Beperken van de uitstoot van NO_x

De laatste decennia wordt meer en meer gefocust op het zorgen voor een beter leefmilieu. Verscheidene wetgevingen worden in het leven geroepen om de uitstoot van schadelijke stoffen te beperken. Figuur 1.1 toont de progressie van de Europese emissienormen voor fijn stof en NO_x voor dieselloortuigen en petroleumvoertuigen.^[7] Wat betreft dieselloortuigen zijn de toegelaten emissiehoeveelheden fijn stof en NO_x (in g/km) tussen 1992 en 2008 met respectievelijk $\approx 97\%$ en $\approx 80\%$ gedaald. Bij petroleumvoertuigen werden de toegelaten emissiehoeveelheden fijn stof en NO_x met respectievelijk $\approx 98\%$ en $\approx 47\%$ gereduceerd.

1.3 Reductie van NO_x

Er bestaan reeds verschillende technieken om de emissie van NO_x te reduceren waarbij een onderscheid wordt gemaakt tussen primaire en secundaire maatregelen.^[8]

(a) Standaard NO_x en fijn stof emissie voor dieselveertuigen.(b) Standaard NO_x en fijn stof emissie voor petroleumvoertuigen.**Figuur 1.1:** Progressie van de Europese emissienormen voor diesel- en petroleumvoertuigen.^[7]

Primaire maatregelen hebben voornamelijk betrekking op een verlaging van de vlamtemperatuur (bv. koelmiddelinjectie), een stadiumgewijze toevoeging van verbrandingslucht (bv. getrapte verbranding) of een oordeelkundige modificatie van het branderconcept (bv. katalytische verbranding). Deze technieken kunnen echter ernstige nadelige effecten hebben op andere parameters zoals bijvoorbeeld de CO emissie.

Secundaire maatregelen zijn end-of-pipe rookgasbehandelingen. Een eerste voorbeeld is de driewegkatalysator. De driewegkatalysator zorgt zowel voor een verwijdering van NO_x als van onverbrande koolwaterstoffen (KWS) en voor oxidatie van CO naar CO_2 :





De driewegkatalysator bestaat uit poreus keramisch dragermateriaal bedekt met platina of rhodium als katalysator. Alle personenwagens op benzine geproduceerd na 1993 zijn voorzien van een driewegkatalysator.

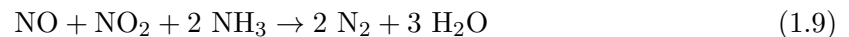
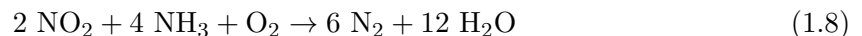
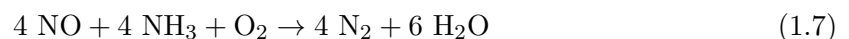
Een tweede voorbeeld is scrubbing waarbij stikstofdioxide verwijderd worden via natte technieken. Hierbij dient veelal eerst NO geoxideerd te worden tot NO_2 en dit wegens de geringe wateroplosbaarheid van NO. Voordeel van deze techniek is dat tegelijkertijd ook SO_2 kan worden verwijderd.

Daarnaast wordt ook onderzoek verricht naar het gebruik van microbiologische technieken. In het verleden werden bijvoorbeeld in Duitsland testen uitgevoerd met biofilters op de lucht uit verkeerstunnels.

Een laatste voorbeeld van een secundaire maatregel is de selectieve (niet-) katalytische reductie. Deze maatregel wordt in volgende paragraaf uitvoerig besproken.

1.4 Selectieve (niet-) katalytische reductie

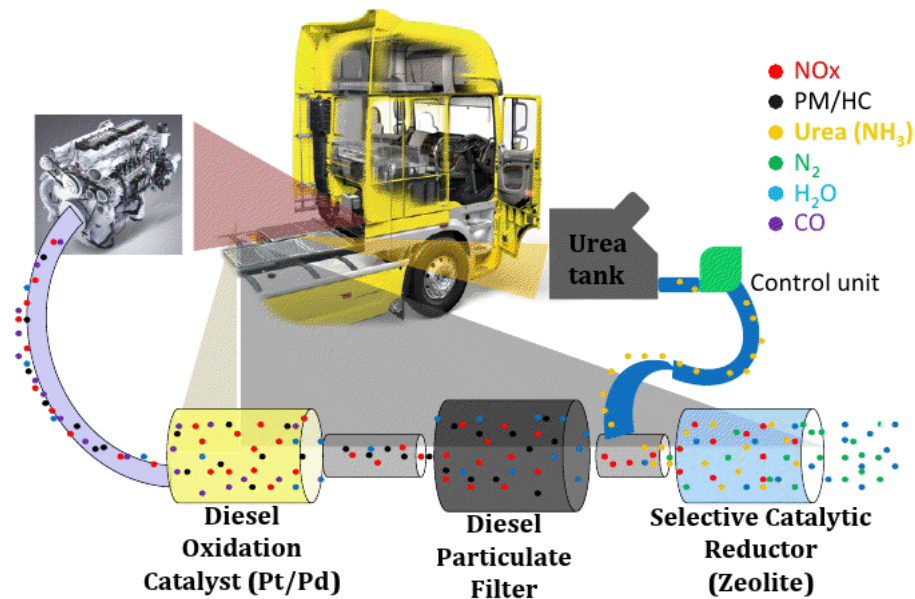
Selectieve (niet-) katalytische reductie (S(N)CR) is een techniek waarbij NO_x door chemische reactie met een reductans selectief wordt afgebroken, al dan niet in aanwezigheid van een katalysator.^[8] Bij SNCR wordt ammoniak (930-980 °C) of ureum (950-1050 °C) als reductans gebruikt. De chemische reacties die plaatsgrijpen zijn^[9]:



Bij SCR treden dezelfde reacties op als bij SNCR maar ze kunnen bij lagere temperatuur plaatsvinden door de aanwezigheid van een katalysator. Hier wordt als reductans meestal ammoniak gebruikt aangezien de verdampingstemperatuur van ureum ≈ 400 °C bedraagt.

In figuur 1.2 wordt ureum-SCR bij een dieselvrachtwagen voorgesteld.^[10] Uit de verbrandingsmotor komen NO_x , fijn stof, H_2O en CO. Eerst wordt met behulp van een diesel oxidatiekatalysator (Pt/Pd) het CO eruit gefilterd. Vervolgens wordt een particuliere filter gebruikt om het fijn stof te reduceren. Via een ureumtank wordt het reductans ureum aan het mengsel toegevoegd en kan tenslotte de selectieve katalytische reductie plaatsvinden. Idealiter bevat

de uitlaat uiteindelijk enkel nog N_2 en H_2O .

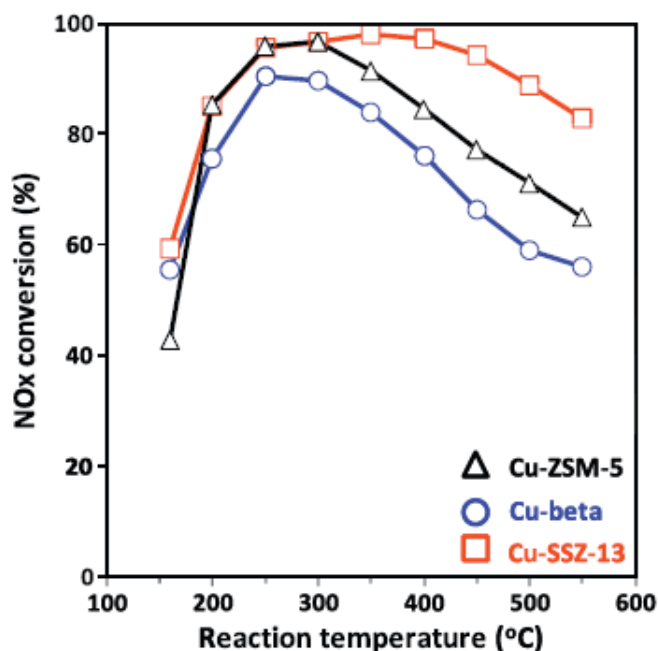


Figuur 1.2: Ureum-SCR: diesel emissie controle.^[10]

Bij SCR kunnen verschillende katalysatoren worden gebruikt.^[11] Een eerste type katalysatoren zijn de metaaloxides. Metaaloxides werken efficiënt in het temperatuursbereik die men aantreft in industriële toepassingen. Bovendien zijn ze goedkoop. Het ontbreken van thermische durabiliteit en duurzaamheid, alsook het hoge potentieel om SO_2 te oxideren tot SO_3 zijn echter nadelig. Daarnaast kan men ook edelgassen gebruiken. Die hebben echter een hoge selectiviteit voor N_2O , wat betekent dat N_2O veelvuldig wordt aangetroffen in de eindproducten. Tevens zijn edelgassen vrij duur. Een laatste mogelijkheid is het gebruik van koperhoudende zeolieten. Zeolieten zijn aluminosilicaten met een zeer poreuze structuur. In deze poriën kunnen zich vreemde kationen, zoals Cu^{2+} , gaan nestelen.

In figuur 1.3 vergelijken Kwak et al.^[12] de NO_x conversie voor drie koperhoudende zeolieten (Cu-SSZ-13, Cu-beta en Cu-ZSM-5) bij temperaturen tussen 150 en 550 °C. Cu-SSZ-13 heeft een Si/Al verhouding gelijk aan 12, Cu-ZSM-5 een Si/Al verhouding gelijk aan 30 en Cu-beta een Si/Al verhouding gelijk aan 38. Vanaf 250 °C bereiken de zeolieten SSZ-13 en ZSM-5 een conversie die groter is dan 95 %. SSZ-13 houdt deze hoge conversie (> 90 %) aan tot 500 °C. Zelfs bij een temperatuur van 550 °C vertoont dit zeoliet nog steeds een NO_x omzetting van 83 %. De NO_x reductie van Cu-ZSM-5 daarentegen begint reeds te dalen vanaf 300 °C. Bij Cu-beta wordt de conversie nooit groter dan 90 %. Ook de NO_x reductie van Cu-MOR en Cu-FAU werden reeds bestudeerd. Ook hier is de conversie minder efficiënt dan bij SSZ-13 en ZSM-5.

Uit de analyse van Kwak et al. volgt dat zowel Cu-SSZ-13 als Cu-ZSM-5 efficiënte katalysa-



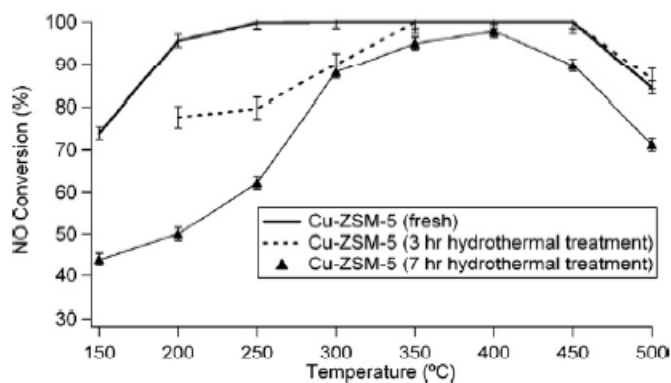
Figuur 1.3: NO_x conversie voor Cu-SSZ-13, Cu-beta en Cu-ZSM-5 in functie van de temperatuur.^[12]

toren zijn. Maar Cu-SSZ-13 vertoont een hogere hydrothermische stabiliteit dan Cu-ZSM-5. Dit werd aangetoond door onder andere Fickel et al.^[13]. Beide zeolieten werden in een reactor opgewarmd tot 750°C en blootgesteld aan een 5 % watervoeding gedurende 3 en/of 7 uren. Na de behandeling werd de NO_x conversie opnieuw opgemeten. In figuur 1.4 wordt de SCR activiteit van het verse en behandelde Cu-ZSM-5 sample weergegeven. Zeker bij temperaturen lager dan 300°C is de conversie van het behandelde sample beduidend lager dan bij het verse sample. De SCR activiteit voor het verse en behandelde sample SSZ-13 is weergegeven in figuur 1.5. Binnen de experimentele accuraatheid is er nauwelijks verschil tussen beide conversieprofielen. Het zeolieten SSZ-13 heeft de chabaziettopologie.

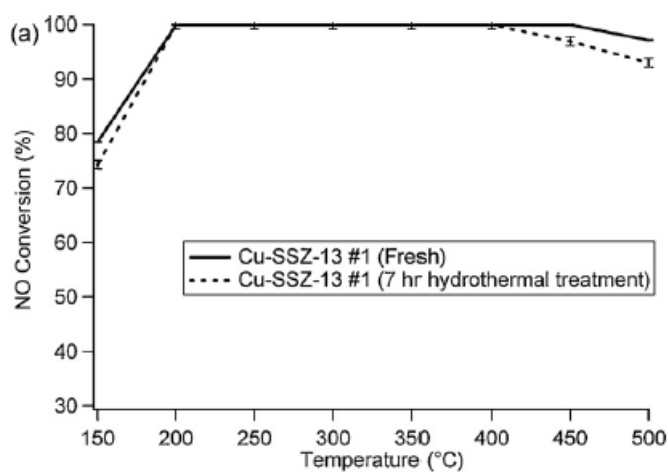
Merk op dat de afwijkingen in conversieprofielen tussen de verschillende auteurs te wijten zijn aan verschillende experimentele omstandigheden (Si/Al verhouding, Cu/Al verhouding, ...).

1.5 Koperhoudend chabaziet

Omwille van de uitstekende NO_x conversie van koperhoudende zeolieten met de chabazietstructuur genieten deze zeolieten een ruime wetenschappelijke interesse. Om een beter inzicht te krijgen in NH_3 SCR met koperhoudend chabaziet als katalysator is het belangrijk om de koper- en aluminiumsites in chabaziet te kennen. Hierover heerst echter nog onzekerheid. Aan de hand van moleculaire modellering wordt gepoogd de microscopische structuur van koper-



Figuur 1.4: NH_3 SCR activiteit van Cu-ZSM-5 voor en na hydrothermische behandeling.^[13]



Figuur 1.5: NH_3 SCR activiteit van Cu-SSZ-13 voor en na hydrothermische behandeling.^[13]

houdend chabaziet te karakteriseren. Meer specifiek is het de bedoeling computationele EPR parameters van het koperion in chabaziet te vergelijken met experimentele EPR parameters om zo met zekerheid de koper- en aluminiumsites in chabaziet te kunnen aanduiden.

Hoofdstuk 2

Computationale modellering

2.1 Moleculaire Hamiltoniaan

Een kwantummechanisch systeem bestaande uit P nucleï en N elektronen die onderling interageren via de Coulomb interactie wordt in de Born Oppenheimer benadering beschreven door de volgende Hamiltoniaan (atomaire eenheden):

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 + \sum_{\alpha=1}^P \sum_{\beta>\alpha}^P \frac{Z_\alpha Z_\beta}{|\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{R}_\beta|} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} - \sum_{\alpha=1}^P \sum_{i=1}^N \frac{Z_\alpha}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_\alpha|} \quad (2.1)$$

met Z_α het atoomgetal, M_α de massa en \mathbf{R}_α de positievector van kern α , en \mathbf{r}_i de positievector van elektron i . De eerste term uit vergelijking (2.1) is de kinetische energieoperator van de elektronen. De afstotende kern-kern en elektron-elektron interacties worden voorgesteld door termen twee en drie respectievelijk en de laatste term van de Hamiltoniaan staat voor de attractieve elektron-kern interactie.^[14]

Merk op dat bij het opstellen van deze moleculaire Hamiltoniaan naast de Born Oppenheimer benadering nog een aantal veronderstellingen werden gemaakt. In eerste instantie beperken we ons tot elektromagnetische interacties. Dit is echter gerechtvaardigd omdat bijvoorbeeld kernkrachten een korte dracht hebben (10^{-15} m) en de zwaartekracht ongeveer 10^{36} keer zwakker is dan de elektromagnetische. Daarnaast nemen we aan dat kernen en elektronen puntladingen zijn. Hoewel dit voor elektronen opgaat, is dit enkel voor lichte kernen een zeer goede benadering. Tenslotte worden relativistische correcties voor de beweging van de kernen en de elektronen verwaarloosd. Dit is geen probleem voor de eerste vier rijen van het periodieke systeem.^[14,15]

Eenmaal de Hamiltoniaan van het systeem is vastgelegd, bestaat de volgende stap uit het oplossen van de stationaire Schrödingervergelijking $\hat{H} |\Psi_i\rangle = E_i |\Psi_i\rangle$ waarbij $|\Psi_i\rangle$ en E_i respectievelijk de eigenfuncties en eigenwaarden van het probleem zijn. De golf functie die hoort

bij de laagste energie-eigenwaarde is de grondtoestandsoplossing. Hoewel de Born Oppenheimer benadering reeds een grote simplificatie is, blijkt de resulterende eigenwaardevergelijking nog steeds moeilijk oplosbaar te zijn. Verdere vereenvoudigingen dringen zich dus op.

2.2 Hartree Fock/Dichtheidsfunctionaaltheorie

2.2.1 Hartree Fock

In Hartree Fock (HF) benaderen we de golffunctie Ψ door één Slaterdeterminant. Dit is een product van ééndeeltjesorbitalen resulterend in een antisymmetrische golffunctie:

$$\Psi(x_1, \dots, x_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_\alpha(x_1) & \phi_\beta(x_1) & \cdots & \phi_\nu(x_1) \\ \phi_\alpha(x_2) & \phi_\beta(x_2) & \cdots & \phi_\nu(x_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_\alpha(x_N) & \phi_\beta(x_N) & \cdots & \phi_\nu(x_N) \end{vmatrix} \quad (2.2)$$

De energie van dergelijke Slaterdeterminant, bepaald volgens $\frac{\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle}$, wordt gegeven door:

$$E_{Sl}[\Psi] = \sum_{i=1}^N \langle \phi_i | \hat{h} | \phi_i \rangle + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N (\langle \phi_i \phi_j | \hat{v}_{ee} | \phi_i \phi_j \rangle - \langle \phi_i \phi_j | \hat{v}_{ee} | \phi_j \phi_i \rangle) \quad (2.3)$$

In de eerste term stelt \hat{h} de som van de kinetische energieoperator, de kern-kern interactie en de kern-elektron interactie voor en in de tweede term is \hat{v}_{ee} de elektron-elektron interactie. Het eerste gedeelte van de tweede term is de klassieke Coulomb repulsie-energie tussen twee ladingsdistributies te wijten aan ϕ_i en ϕ_j . Dit gedeelte is onafhankelijk van de spin. Het tweede gedeelte daarentegen, de exchange-integraal, is enkel verschillend van nul als de elektronen dezelfde spin hebben.^[14]

Om de grondtoestandsenergie te vinden moeten de optimale ééndeeltjesorbitalen bepaald worden die de energie in (2.3) minimaliseren. Dit is een variationeel probleem dat kan opgelost worden met behulp van Lagrange multipliers. Uiteindelijk leidt dit tot éénelektronvergelijkingen van de volgende vorm:

$$\hat{f}[\{\phi\}; r] \phi_\alpha(z) = \epsilon_\alpha \phi_\alpha(z) \quad (2.4)$$

De operator \hat{f} wordt de Fock operator genoemd. Dit is een effectieve ééndeeltjesoperator die de som is van twee termen. De eerste term is de som van de kinetische energieoperatoren voor elk elektron, de internucleaire repulsie-energie en de attractieve kern-elektron interactie. De tweede term bestaat uit Coulomb repulsie-interacties tussen de elektronen in een gemiddeld veld beschrijving. Dit betekent dat er een afstotende energie voor elk elektron in het systeem berekend wordt door alle andere elektronen te behandelen als een negatieve ladingsdistributie. Het gevolg van de benadering van de golffunctie door een Slaterdeterminant leidt dus tot

het beeld dat elk elektron beweegt in een gemiddeld veld dat bepaald wordt door de andere elektronen.^[14]

Bij definitie stelt men dat Hartree Fock geen elektronencorrelatie bevat. Verschillende post HF methodes zijn ontwikkeld om elektronencorrelatie op te nemen. Door het variationeel theorema levert de HF energie steeds een bovengrens voor de exacte grondtoestandsenergie. Het opnemen van correlatie leidt dus tot steeds betere voorspellingen. Het nadeel van deze post HF methodes is de hoge computationele kost.^[14]

2.2.2 Dichtheidsfunctionaaltheorie

Elektronendichtheid

In dichtheidsfunctionaaltheorie (DFT) staat niet de golffunctie maar wel de elektronendichtheid centraal. De elektronendichtheid $\rho(\mathbf{r})$ geeft de kans aan dat een elektron zich op positie \mathbf{r} bevindt:

$$\rho(\mathbf{r}) = \langle \Psi | \hat{\rho}(\mathbf{r}) | \Psi \rangle \quad (2.5)$$

waarbij $\hat{\rho}$ de elektronendichtheidsoperator is. Deze wordt gedefinieerd als:

$$\hat{\rho}(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N \delta(\mathbf{r}' - \mathbf{r}) \quad (2.6)$$

Uitwerking van vergelijking (2.5) levert:

$$\rho(\mathbf{r}) = N \sum_{s_i} \int \Psi^*(\mathbf{r}, s_1, \mathbf{r}_2, s_2, \dots, \mathbf{r}_N, s_N) \Psi(\mathbf{r}, s_1, \mathbf{r}_2, s_2, \dots, \mathbf{r}_N, s_N) d\mathbf{r}_2 d\mathbf{r}_3 \dots d\mathbf{r}_N \quad (2.7)$$

In tegenstelling tot de golffunctie die afhangt van $4N$ variabelen (BO benadering) is de elektronendensiteit slechts van drie variabelen afhankelijk. Toch kan men aantonen dat er een bijjectie bestaat tussen de grondtoestandsdichtheid en de grondtoestandsgolffunctie van een moleculaire Hamiltoniaan.^[14]

Hohenberg Kohn theorema's

De term die de kern-elektron interactie voorstelt in de BO Hamiltoniaan bevat alle informatie karakteristiek voor het te beschouwen systeem. Deze term wordt in DFT de externe potentiaal (\hat{V}_{ext}) genoemd. De overige termen in de Hamiltoniaan zijn universeel. Dit betekent dat ze voor elk N-elektronsysteem dezelfde zijn. Om aan te tonen dat er een bijjectie bestaat tussen de elektronendensiteit en \hat{V}_{ext} (eerste theorema van Hohenberg en Kohn), en dus bij uitbreiding \hat{H} , bewijzen we eerst de bijjectie tussen de grondtoestandsgolffunctie en \hat{V}_{ext} .^[14]

Dat \hat{V}_{ext} een unieke grondtoestandsgolffunctie oplevert, is triviaal. Bewijzen dat twee verschillende externe potentialen niet eenzelfde grondtoestandsgolffunctie kunnen opleveren, gebeurt met een bewijs uit het ongerijmde. Beschouw twee externe potentialen $\hat{V}_{\text{ext},1}$ en $\hat{V}_{\text{ext},2}$, en dus ook twee Hamiltonianen \hat{H}_1 en \hat{H}_2 die meer van elkaar verschillen dan op een additieve constante na. Veronderstel nu dat beide Hamiltonianen eenzelfde grondtoestandsgolffunctie hebben met respectievelijke energieën E_1 en E_2 . Dan geldt:

$$\left(\hat{H}_1 - \hat{H}_2\right) |\Psi\rangle = \left(\hat{V}_{\text{ext},1} - \hat{V}_{\text{ext},2}\right) |\Psi\rangle = (E_1 - E_2) |\Psi\rangle \quad (2.8)$$

Dit laatste betekent echter dat beide Hamiltonianen op een additieve constante na aan elkaar gelijk zijn wat tegenstrijdig is met onze veronderstellingen. Dus geldt $\hat{V}_{\text{ext}} \leftrightarrow \Psi$.^[14]

Dat een golffunctie aanleiding geeft tot één elektronendensiteit is bij constructie zo. Opnieuw bewijzen we dat twee verschillende golffuncties twee verschillende densiteiten opleveren vanuit het ongerijmde. Veronderstel twee verschillende Hamiltonianen \hat{H}_1 en \hat{H}_2 met als grondtoestandsgolffuncties $|\Psi_1\rangle$ en $|\Psi_2\rangle$ met respectievelijke energieën E_1 en E_2 . Nu veronderstellen we dat beide golffuncties dezelfde densiteit ρ hebben. Het variationeel principe leert ons:

$$E_1 = \langle \Psi_1 | \hat{H}_1 | \Psi_1 \rangle < \langle \Psi_2 | \hat{H}_1 | \Psi_2 \rangle = E_2 + \int \rho(\mathbf{r}) \left[\hat{V}_{\text{ext},1} - \hat{V}_{\text{ext},2} \right] d\mathbf{r} \quad (2.9)$$

en volledig analoog:

$$E_2 < E_1 - \int \rho(\mathbf{r}) \left[\hat{V}_{\text{ext},1} - \hat{V}_{\text{ext},2} \right] d\mathbf{r} \quad (2.10)$$

Optellen van beide ongelijkheden levert $E_1 + E_2 < E_1 + E_2$ wat duidelijk een contradictie is.

Combineren van beide resultaten levert dat er een één-één correspondentie is tussen de grondtoestandsdensiteit van een N-elektron systeem en de externe potentiaal. Het gevolg is dat elke observabele die een fysische eigenschap van een N-elektronsysteem voorstelt, kan geschreven worden als een unieke functionaal van de densiteit:

$$O = \langle \Psi | \hat{O} | \Psi \rangle = O[\rho] \quad (2.11)$$

Het tweede theorema van Hohenberg en Kohn stelt dat de unieke functionaal die de grondtoestandsenergie levert wanneer hij wordt toegepast op de grondtoestandsdensiteit een hogere energie levert voor elke andere densiteit. Dit is uiteraard een hertaling van het variationeel principe:

$$E_{\text{grond}} = E[\rho_{\text{grond}}] < E[\tilde{\rho}], \forall \tilde{\rho} \neq \rho_{\text{grond}} \quad (2.12)$$

Dit theorema suggereert een procedure voor het vinden van de grondtoestandsdensiteit door het minimaliseren van de energiefunctieaal.^[14]

Kohn Sham formalisme

Het opstellen van de energiefunctonaal in termen van de densiteit vormt een probleem. De vorm van de energiefunctonaal is de volgende:

$$E[\rho] = F[\rho] + \int \hat{V}_{\text{ext}} \rho d\mathbf{r} \quad (2.13)$$

$F[\rho]$ is de universele Hohenberg Kohn functionaal die het kinetische en het elektron-elektron repulsie gedeelte van de totale energie weergeeft. Er bestaat echter geen gesloten uitdrukking voor de kinetische energie als functionaal van de dichtheid. De elektron-elektron repulsie valt uiteen in twee delen. Een klassiek gedeelte die te schrijven is als functionaal van de dichtheid en een exchange gedeelte die niet te schrijven is als functionaal van de dichtheid. Het Kohn Sham formalisme biedt hiervoor een gedeeltelijke oplossing. Dit formalisme vertrekt van een niet-interagerend systeem. De golffunctie is dus te schrijven als een Slaterdeterminant en opgebouwd uit ééndeeltjesorbitalen. De densiteit van dergelijke golffunctie wordt gegeven door:

$$\rho_s(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N \phi_i^*(\mathbf{r}) \phi_i(\mathbf{r}) \quad (2.14)$$

Hoewel de golffunctie van dit systeem niet de exacte golffunctie is, kunnen we de ééndeeltjesorbitalen wel zodanig kiezen dat de densiteit ervan gelijk is aan de densiteit van het oorspronkelijke probleem. Merk op dat dit het eerste theorema van Hohenberg en Kohn niet tegenspreekt aangezien het fictieve systeem niet wordt voorgesteld door een Hamiltoniaan van het type $F_{\text{universeel}} + V_{\text{ext}}$. Het voordeel van een onafhankelijk deeltjesmodel is het bestaan van een gesloten uitdrukking voor de kinetische energie:

$$T_s = - \sum_{i=1}^N \langle \phi_i | \frac{\nabla^2}{2} | \phi_i \rangle \quad (2.15)$$

die wel te schrijven is als functionaal van de densiteit. De energie van het reële systeem kan dus met behulp van het hulpsysteem geschreven worden als:

$$E[\rho] = T[\rho] + V_{\text{ee}}[\rho] + V_{\text{ext}}[\rho] = T_s[\rho] + T_{\text{xc}}[\rho] + J[\rho] + V_{\text{xc}}[\rho] + V_{\text{ext}}[\rho] \quad (2.16)$$

waarbij $T_s[\rho]$ de kinetische energie is van een onafhankelijk deeltjesmodel en $J[\rho]$ de klassieke Coulomb elektron-elektron interactie. Hoewel een gedeelte van de kinetische energie te schrijven is als functionaal van de dichtheid bestaan er geen gesloten uitdrukkingen voor $T_{\text{xc}}[\rho]$ en $V_{\text{xc}}[\rho]$. Beide termen bundelen we onder $E_{\text{xc}}[\rho]$, de exchange-correlatie functionaal.^[14]

De optimale ééndeeltjesorbitalen kunnen opnieuw gevonden worden door het variationeel principe toe te passen op de energie in vergelijking (2.16). Dit levert ons een stel ééndeeltjesvergelijkingen analoog als bij Hartree Fock:

$$\left(-\frac{\nabla^2}{2} + v_{\text{eff}}(\mathbf{r})\right) \phi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i^{KS} \phi_i(\mathbf{r}) \quad (2.17)$$

waarbij $v_{\text{eff}}(\mathbf{r}) = v(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|} d\mathbf{r}' + v_{\text{xc}}(\mathbf{r})$, met $v(\mathbf{r})$ de elektron-kern interactie en $v_{\text{xc}}(\mathbf{r})$ de onbekende exchange-correlatie functionaal. In tegenstelling tot HF zijn deze vergelijkingen wel exact. Het probleem zit hem echter in het vinden van een goede benadering voor de exchange-correlatie functionaal. Merk tevens op dat het variationeel principe hier niet meer opgaat. De oorspronkelijke Hamiltoniaan van ons systeem wordt namelijk gewijzigd door de benadering van de exchange-correlatie functionaal.^[14]

Exchange correlatie functionaal

Het uniforme elektronengas bestaat uit een oneindig aantal elektronen die zich bewegen tegen een positief geladen achtergrond. De elektronendichtheid van een dergelijk systeem is constant. Het is tevens het enige systeem waarvoor een gesloten uitdrukking bestaat voor de XC functionaal. We kunnen hiervan gebruik maken door de XC energie per deeltje $\epsilon[\rho]$ van het homogene elektronengas te extrapoleren tot inhomogene systemen.^[14]

Het aantal elektronen in een infinitesimaal volume-element $d\mathbf{r}$ is gelijk aan $\rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$. De contributie tot de XC energie in het punt \mathbf{r} is dus gelijk aan $\epsilon[\rho(\mathbf{r})] \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$. De totale XC energie bekomen we door deze laatste uitdrukking te integreren over het beschouwde volume. Om deze integraal uit te rekenen nemen we voor $\epsilon[\rho(\mathbf{r})]$ de uitdrukking voor het uniforme elektronengas. Dit betekent dat we aannemen dat de energie per deeltje op een positie \mathbf{r} enkel afhangt van de dichtheid op die positie. Dit wordt de lokale dichtheidsbenadering (LDA) genoemd. Hoewel deze benadering vrij grof is, levert LDA goede resultaten zelfs voor systemen met sterk variërende dichtheid. Dit is te wijten aan het feit dat de geïntroduceerde fouten elkaar grotendeels opheffen. Het asymptotische gedrag van de X energie bij LDA is echter verkeerd. Om tot betere benaderingen van de XC energie te komen, worden functionalen ontwikkeld die zoveel mogelijk exacte eigenschappen reproduceren.^[14]

Een eerste type van functionalen die op die manier tot stand komen zijn de veralgemeende gradiënt benaderingen (GGA). In deze benaderingen worden correcties aangebracht om de inhomogeniteit van de densiteit in rekening te brengen. Dit gebeurt door de gradiënt van de dichtheid op te nemen in de uitdrukking van de functionalen. Een voorbeeld van een GGA functionaal is de BLYP functionaal waar het exchange gedeelte ontwikkeld werd door Becke en het correlatie gedeelte door Lee, Yang en Parr.^[14,16,17]

Naast de GGA functionalen bestaan ook meta-GGA functionalen. Dit zijn functionalen die naast de elektronendensiteit en de gradiënt van de elektronendensiteit tevens de niet-interagerende kinetische energiedensiteit $\tau_s(\mathbf{r})$ als input hebben. Deze energiedensiteit wordt

gegeven door:

$$\tau_s(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} \sum_i |\nabla \phi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (2.18)$$

De TPSS functionaal is een voorbeeld van een meta-GGA functionaal.^[14,18,19]

De hybride functionalen vormen een derde type functionalen. Hier wordt gebruik gemaakt van het feit dat de exchange energie, die gekoppeld is aan de interactie tussen spins, exact wordt beschreven in Hartree Fock. Een hybride functionaal is een lineaire combinatie van de exacte HF exchange functionaal, E_x^{HF} :

$$E_x^{\text{HF}} = \frac{1}{2} \sum_{i,j} \int \int \phi_i^*(\mathbf{r}_1) \phi_j^*(\mathbf{r}_1) \frac{1}{r_{12}} \phi_i(\mathbf{r}_2) \phi_j(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (2.19)$$

en exchange- en correlatiefunctionalen uit andere bronnen. De parameters die het gewicht van elk van de individuele functionalen bepalen, worden gefit aan experimentele of zeer nauwkeurige theoretische data. Een voorbeeld van een hybride functionaal is de B3LYP functionaal die als volgt wordt gedefinieerd:^[20,21]

$$E_{\text{xc}} = (1 - a) E_x^{\text{LDA}} + a E_x^{\text{HF}} + b E_x^{\text{B88}} + c E_c^{\text{LYP}} + (1 - c) E_c^{\text{VWN}} \quad (2.20)$$

met $a = 0.2$, $b = 0.72$ en $c = 0.81$. E_x^{B88} en E_c^{LYP} zijn respectievelijk de Becke 88 exchange functionaal en de LYP correlatie functionaal terwijl E_c^{VWN} de Vosko-Wilk-Nusair (VWN)^[22] LDA benadering is van de correlatie functionaal. Er bestaan tevens hybride versies van de meta-GGA functionaal TPSS. De TPSSh functionaal bevat 10 % HF exchange^[23] en de TPSS0 bevat 25 % HF exchange.^[14,18]

Meer recente functionalen zijn de dubbel hybride functionalen. Naast de HF exchange-energie wordt tevens een gedeelte van de MP2 correlatie-energie, berekend met hybride DFT orbitalen, opgenomen in de XC functionaal. Een dergelijke functionaal heeft de volgende vorm:

$$E_{\text{xc}} = a E_x^{\text{HF}} + (1 - a) E_x^{\text{DFT}} + (1 - c) E_c^{\text{DFT}} + c E_c^{\text{MP2}} \quad (2.21)$$

We verkrijgen Grimme's B2PLYP functionaal als we de B88 exchange-functionaal, de LYP correlatie-functionaal en de parameters $a = 0.53$ en $c = 0.27$ gebruiken.^[18,24]

2.3 Complete Active Space SCF

In sommige situaties volstaat het niet de golffunctie te beschrijven aan de hand van één Slaterdeterminant. Als bovendien ook DFT faalt, moeten we onze toevlucht nemen tot een meer rigoreuze beschrijving van de golffunctie. Een voorbeeld van een dergelijke methode

is de multi-configuratie SCF methode (MCSCF). In deze methode wordt de golffunctie benaderd door een lineaire combinatie van configuratie toestandsfuncties (CSF) of configuratie determinanten. Zowel de coëfficiënten van de CSF's als de coëfficiënten van de basisfuncties (zie Oplossingsmethoden) worden in een MCSCF berekening geoptimaliseerd.^[18]

De *Complete Active Space* SCF methode (CASSCF) is een voorbeeld van een MCSCF methode. In CASSCF berekeningen wordt de moleculaire orbitaalruimte in drie subruimtes verdeeld. De interne orbitalen zijn de orbitalen die dubbel bezet zijn in alle CSF's. De actieve orbitalen hebben een bezettingsgetal die varieert in de verschillende CSF's. De laatste subruimte bevat de externe orbitalen. Wat een CASSCF golffunctie typeert is het feit dat elke subruimte een vast aantal elektronen bevat. De interne subruimte is uiteraard volledig bezet terwijl de externe ruimte onbezet is. Maar de CSF's in de actieve subruimte bestaan uit een volledige configuratie-interactie van n elektronen en m orbitalen. We spreken van een CASSCF(n,m) golffunctie.^[18]

2.4 Oplossingsmethoden

2.4.1 Inleiding

De vergelijkingen bekomen via HF of via het KS formalisme hebben dezelfde vorm:

$$\hat{H}_{\text{eff}} \phi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \phi_i(\mathbf{r}), \quad i = 1, \dots, N \quad (2.22)$$

Deze vergelijkingen vormen een eigenwaardeprobleem. De moeilijkheid bestaat erin dat het effectief veld \hat{H}_{eff} wordt opgebouwd met de onbekende ééndeeltjesorbitalen ϕ_i . Om dergelijke vergelijkingen op te lossen, maken we gebruik van een iteratieve procedure. Er wordt gestart met een initiële gok voor de N ééndeeltjesorbitalen. Met deze orbitalen construeren we vervolgens het veld. Daarna is het mogelijk het eigenwaardeprobleem op te lossen en nieuwe orbitalen te bekomen. Indien deze orbitalen verschillen van de initiële gok hernemen we het voorgaande waarbij de nieuwe orbitalen als nieuwe gok worden gebruikt. Als de oude en nieuwe orbitalen gelijk zijn, stoppen we de procedure want dan is de oplossing gevonden. Dergelijk type van problemen worden zelfconsistente veldproblemen genoemd: bij de uiteindelijke oplossing zijn de orbitalen gegenereerd door het veld namelijk dezelfde als deze die het veld genereren.^[14]

Uiteraard moet het eigenwaardeprobleem in elk van de stappen van de procedure nog worden opgelost. Typisch voeren we hiervoor een basis in zodanig dat elke ééndeeltjesorbitaal kan geschreven worden als een lineaire combinatie van de basisfuncties:

$$\phi_i(\mathbf{r}) = \sum_{\alpha=1}^{\infty} c_{\alpha}^i \chi_{\alpha}^i(\mathbf{r}) \quad (2.23)$$

Hierin zijn c_α^i de onbekende coëfficiënten en $\chi_\alpha^i(\mathbf{r})$ de gekozen basisfuncties. Het invoeren van een basisset stelt ons in staat de vergelijkingen in (2.22) te herformuleren met behulp van matrices:

$$HC = SCE \quad (2.24)$$

waarbij H de matrix is met elementen $\langle \chi_\gamma^i | H | \chi_\delta^i \rangle$ en S de overlapmatrix met elementen $\langle \chi_\gamma^i | \chi_\delta^i \rangle$. De matrices C en E bevatten respectievelijk de onbekende coëfficiënten en energieën. In deze manier van oplossen zit een derde niveau van benadering verborgen. De oneindige som in vergelijking (2.23) moet namelijk getrunceerd worden in praktische berekeningen.^[14]

2.4.2 Basissets

Gelokaliseerde basisfuncties

Een eerste type basisfuncties zijn functies die gelokaliseerd zijn op de posities van de kernen, namelijk atomaire orbitalen. Moleculaire orbitalen worden beschreven als lineaire combinaties van atomaire orbitalen.^[14] De atomaire orbitalen worden typisch beschreven aan de hand van Slater type orbitalen (STO). Deze hebben de volgende vorm:

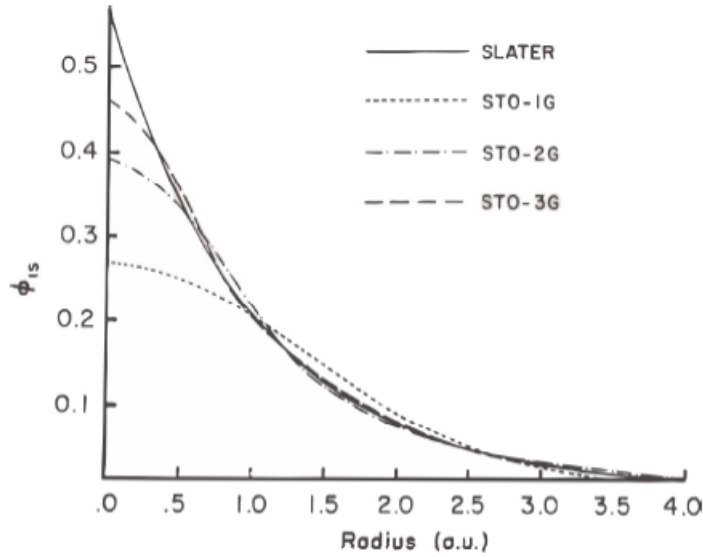
$$\chi_{nlm}(\mathbf{r}) = R_{nl}(\mathbf{r}) Y_{lm}(\Omega) \quad (2.25)$$

met $R_{nl}(r) = (2\zeta)^{n+\frac{1}{2}} \frac{1}{\sqrt{(2n)!}} r^{n-1} e^{-\zeta r}$ en Y_{lm} de welgekende sferische harmonieken. Een STO kan echter ook beschreven worden met behulp van Gaussische functies (GTO):

$$\chi_{nL} = A e^{-\alpha r^2} x^l y^m z^n \quad (2.26)$$

met $L = l + m + n$ de contractielengte. Merk op dat l, m en n hier geen kwantumgetallen zijn. Het voordeel van GTO's is dat de vier-centrum integralen $\langle ij | \frac{1}{r_{12}} | kl \rangle$ eenvoudiger worden door de eigenschap dat een product van Gaussische functies opnieuw een Gaussische functie is. De vier-centrum integralen worden dus gereduceerd tot twee-centrum integralen. Aan de andere kant zijn Gaussische functies geen natuurlijke orbitalen. Op $r = 0$ en $r = \infty$, met r de afstand tot de kern, wijken ze af van STO's. Op de positie van de kern ($r = 0$) heeft een STO een cusp terwijl een GTO daar een afgeleide nul heeft. Daarnaast dalen GTO's veel sneller naar nul bij grote r dan STO's. Vandaar dat meestal wordt geopteerd om een STO te beschrijven door een lineaire combinatie van GTO's. Dat dergelijke combinatie inderdaad de STO beter beschrijft, wordt aangetoond in figuur 2.1.^[14]

Een atomair orbitaal kan beschreven worden door één STO of door meerdere STO's met verschillende ζ waarden. Als twee STO's worden gebruikt, spreken we van een dubbele ζ basis, bij drie STO's van een drievoudige ζ basis, ... Het gebruik van meerdere STO's laat meer flexibiliteit toe in het beschrijven van de moleculaire orbitalen. Om deze flexibiliteit nog



Figuur 2.1: Verschillen tussen een STO, een GTO en een lineaire combinatie van GTO's.^[14]

te verhogen kunnen bijkomende functies worden opgenomen: polarisatie- en/of diffusiefuncties. Polarisatiefuncties zijn functies die hogere L waarden (impulsmoment) hebben dan deze die de bezette atomaire orbitalen in het atoom beschrijven. Diffusiefuncties zijn Gaussische functies met kleine exponenten. Ze sterven traag uit met toenemende afstand tot de kern. Deze zijn belangrijk bij het beschrijven van zwak gebonden elektronen.^[14]

Vlakke golven

Vlakke golven zijn een tweede type van basisfuncties. Deze worden gebruikt in de modellering van periodieke structuren. De keuze voor deze basisset steunt op het Bloch theorema. Dit theorema zegt dat de reciproke ruimtevector \mathbf{k} uit de eerste Brillouinzone en een natuurlijk getal n (de bandindex) kunnen dienen als kwantumgetallen van de ééndeeltjesorbitalen. Bovendien kan dergelijke ééndeeltjesfunctie geschreven worden als een oneindige som over specifieke vlakke golven:

$$\phi_{\mathbf{k}}^n(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{K}} c_{\mathbf{K}}^{n,\mathbf{k}} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{K}) \cdot \mathbf{r}} \quad (2.27)$$

waarbij de vectoren \mathbf{K} reciproke roostervectoren zijn. Als gevolg van dit theorema worden alle belangrijke vergelijkingen en grootheden getransformeerd naar de reciproke ruimte.^[14]

De elektronendichtheid kan geschreven worden als een som over de bezette KS orbitalen:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{\max} n_i \phi_i(\mathbf{r}) \phi_i^*(\mathbf{r}) \quad (2.28)$$

met n_i de bezettingsgetallen van de KS orbitalen. Voor een oneindig periodiek systeem doorloopt de som over i de discrete bandindices n en de continue reciproke ruimtepunten \mathbf{k} van de eerste Brillouin zone. De som kan dus beter geschreven worden als een som en een integraal:

$$\rho(\mathbf{r}) = \frac{1}{V_{BZ}} \int_{BZ} \left(\sum_{i=1}^{n_{\max}} n_{\mathbf{k}}^i |\Psi_{\mathbf{k}}^i(\mathbf{r})|^2 \right) d\mathbf{k} \quad (2.29)$$

met V_{BZ} het volume van de eerste Brillouin zone. In praktische berekeningen wordt de integraal over de eerste Brillouin zone benaderd door een kwadratuur met een eindig aantal samplepunten uit de BZ. Elk samplepunt krijgt een zekere gewichtsfactor $w_{\mathbf{k}}$. De uitdrukking voor de densiteit wordt:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{k}} w_{\mathbf{k}} \sum_i n_{\mathbf{k}}^i |\Psi_{\mathbf{k}}^i(\mathbf{r})|^2 \quad (2.30)$$

In bepaalde situaties is het zelfs voldoende om één samplepunt te bekijken: $\mathbf{k} = (0, 0, 0)$. Dit wordt een Γ punt berekening genoemd. Maar zelfs bij Γ sampling bevat de expansie nog steeds een oneindig aantal vlakke golven:

$$\phi_{\mathbf{0}}^n(\mathbf{r}) = \sum_K c_{\mathbf{K}}^n e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \quad (2.31)$$

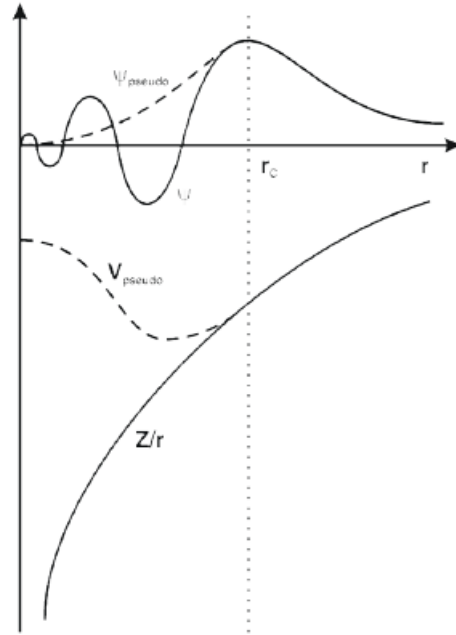
Om een eindige basisset te verkrijgen, wordt deze expansie getrunceerd (de zogenaamde cut-off). Over het algemeen blijft echter nog steeds een vrij groot aantal basisfuncties over. Dit is te wijten aan het feit dat een vlakke golf geen orbitaalkarakter heeft. Vooral nabij de kern zijn veel vlakke golven nodig om het gedrag van de golf functie te beschrijven.^[14]

Pseudopotentialen

Een eerste manier om de basisset kleiner te maken, is het gebruik van pseudopotentialen. Het voordeel van deze methode is dat enkel de valentie-elektronen worden beschreven. Het effect van de kern en de core-elektronen wordt in rekening gebracht door een pseudopotentiaal. Bovendien kiest men deze pseudopotentiaal zodanig dat het sterk oscillerende gedeelte van de golf functie van de valentie-elektronen in de buurt van de kern wordt afgevlakt. Dit wordt weergegeven in figuur 2.2.^[14]

Volumepartitionering

Een tweede oplossing bestaat erin het te bestuderen volume op een slimme manier te verdelen. Dichtbij de kern wijkt het gedrag van elektronen niet sterk af van het gedrag in vrije atomen.



Figuur 2.2: Afvlakking van de golffunctie van de valentie-elektronen door het gebruik van pseudopotentialen.^[14]

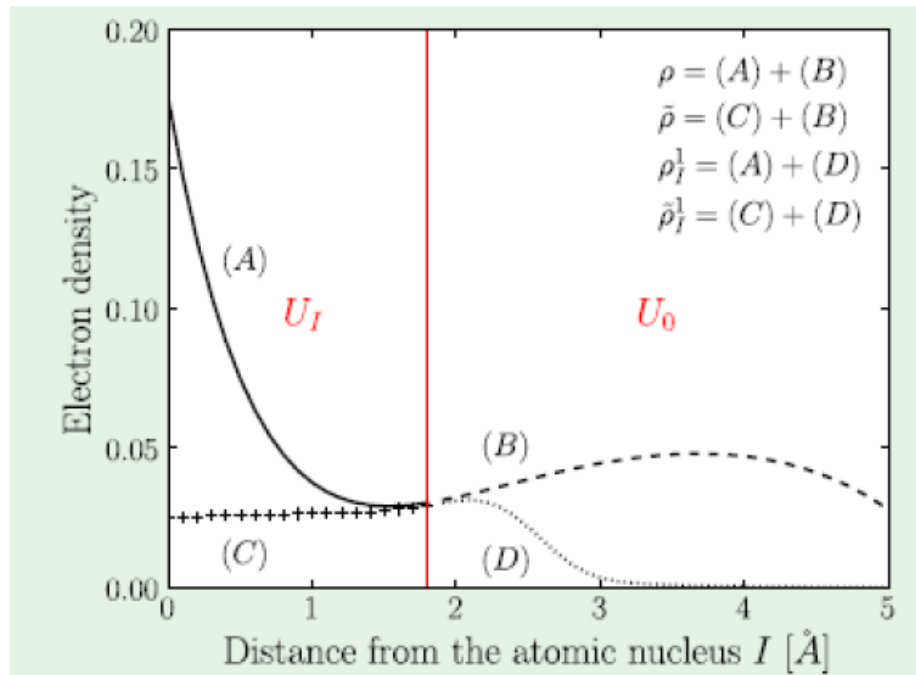
Ver weg van de kern is de elektronendichtheid dan weer veel vlakker en gedraagt het elektron zich bijna als een vrij elektron. Een partitionering van het volume lijkt dus aangewezen. Er bestaan verschillende methoden om deze partitionering te implementeren. In wat volgt wordt aandacht besteed aan de Gaussian Augmented Plane Wave (GAPW) methode.^[14,25,26]

Het idee van GAPW is de dichtheid te schrijven als een som van harde en zachte gedeeltes:

$$\rho = \tilde{\rho} - \tilde{\rho}^l + \rho^l \quad (2.32)$$

waarbij ρ de werkelijke dichtheid is, $\tilde{\rho}$ de zachte dichtheid in de ganse ruimte, $\tilde{\rho}^l$ het zachte gedeelte in een volume rond de kern en ρ^l het harde gedeelte rond de kern. Deze decompositie kan als volgt worden begrepen. De ruimte rond een kern kan ingedeeld worden in twee gebieden. In de nabijheid van de kern heeft de dichtheid een steil verloop, terwijl deze verder van de kern een vlakker verloop heeft. De werkelijke dichtheid kan dus geschreven worden als $A + B$ waarbij A het harde gedeelte is rond de kern en B het zachte gedeelte verder van de kern verwijderd. $\tilde{\rho}$ wordt gedefinieerd als $C + B$ met C de fictieve zachte dichtheid in de buurt van de kern, terwijl ρ^l gedefinieerd wordt als $A + D$ met D de fictieve harde dichtheid ver van de kern. Tenslotte wordt $\tilde{\rho}^l$ geschreven als $C + D$ zodat vergelijking (2.32) inderdaad de werkelijke dichtheid $A+B$ of ρ oplevert. Dit is grafisch voorgesteld in figuur 2.3. De vraag blijft natuurlijk hoe de harde en zachte gedeeltes van de dichtheid worden berekend. Beide gedeeltes

van de dichtheid in de buurt van de kern worden berekend aan de hand van gelocaliseerde basissets waarbij de STO's bijvoorbeeld worden beschreven met Gaussische basisfuncties. Het harde gedeelte onderscheidt zich van het zachte gedeelte doordat de steilste Gaussische functies weggelaten worden bij deze laatste. Verder verwijderd van de kern worden vlakke golven gebruikt voor de harde en zachte gedeeltes.^[14]



Figuur 2.3: Grafische voorstelling van vergelijking (2.32).^[14]

Hoofdstuk 3

Elektron paramagnetische resonantie

3.1 Inleiding

Uit de relativistische kwantummechanica volgt dat een elektron een intrinsieke eigenschap bezit, de zogenaamde spin van het elektron. Hiermee wordt zowel bedoeld op het intrinsiek magnetisch moment $\hat{\mathbf{m}}^{\text{intr}}$ als op het intrinsiek impulsmoment $\hat{\mathbf{S}}^{\text{intr}}$. Het verband tussen beiden wordt gegeven door de volgende uitdrukking:

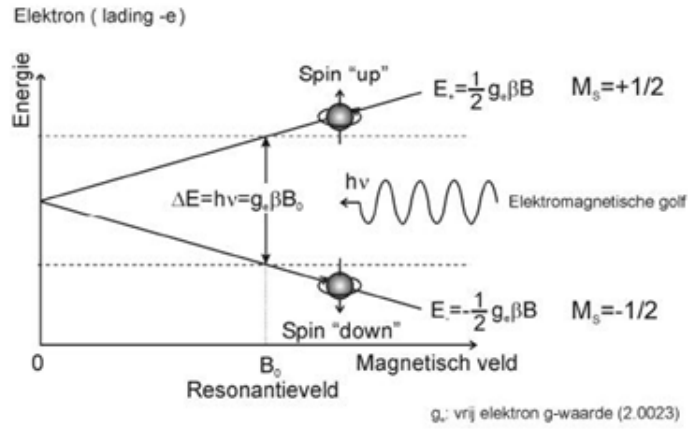
$$\hat{\mathbf{m}}^{\text{intr}} = -\frac{\mu_B g_e}{\hbar} \hat{\mathbf{S}}^{\text{intr}} \quad (3.1)$$

Hierin stelt μ_B het Bohr magneton voor en g_e de gyromagnetische verhouding. De projectie van het magnetisch moment langs een bepaalde richting kan slechts twee mogelijke waarden aannemen, zijnde $\pm\mu_B$. Deze waarden corresponderen met de spin up en de spin down toestand. Beide elektrontoestanden horen bij hetzelfde energieniveau. Door een magnetisch veld aan te leggen kan deze ontanding echter worden opgeheven. Dit wordt het Zeemaneffect genoemd. De resulterende opsplitsing van de energieniveaus wordt weergegeven in figuur 3.1. De grootte van de opsplitsing wordt berekend aan de hand van de volgende interactie-Hamiltoniaan:

$$\hat{H}_{\text{Zeeman}} = -\hat{\mathbf{m}}^{\text{intr}} \cdot \mathbf{B} = \mu_B g_e m_s B_z, \quad m_s = \pm \frac{1}{2} \quad (3.2)$$

Zoals weergegeven in figuur 3.1 treden transitie tussen beide toestanden op als elektromagnetische straling met gepaste frequentie invalt. Hiermee bedoelen we dat de energie van het foton moet gelijk zijn aan het energieverval tussen beide transitieniveaus. Dit wordt uitgedrukt in de volgende vergelijking:

$$h\nu = \mu_B g_e B \quad (3.3)$$



Figuur 3.1: Zeemaneffect.^[27]

Naast de interactie van het elektron met een uitwendig magnetisch veld speelt ook de interactie van de nucleus met het magnetisch veld een rol. Parallel aan het voorgaande kunnen we een nucleaire spin invoeren, waarmee een magnetisch moment $\hat{\mu}$ en een impulsmoment $\hat{\mathbf{I}}$ geassocieerd is. Het verband tussen beiden wordt gegeven door:

$$\hat{\mu} = \mu_N \frac{g_N}{\hbar} \hat{\mathbf{I}} \quad (3.4)$$

Hierin stelt μ_N het nucleair magneton voor en g_N de gyromagnetische verhouding. Afhankelijk van het soort nuclide kunnen de componenten van het magnetisch moment verschillende waarden aannemen. De nucleaire spin van de twee stabiele isotopen van koper (^{63}Cu en ^{65}Cu) is $\frac{3}{2}$. Voor de nucleus wordt de interactie-Hamiltoniaan gegeven door:

$$\hat{H}_{\text{int}} = \hat{\mu} \cdot \mathbf{B} = -\mu_N g_N m_I B_z \quad (3.5)$$

Tenslotte is ook de interactie tussen elektron en kern van belang. Deze interactieterm heeft de volgende gedaante:

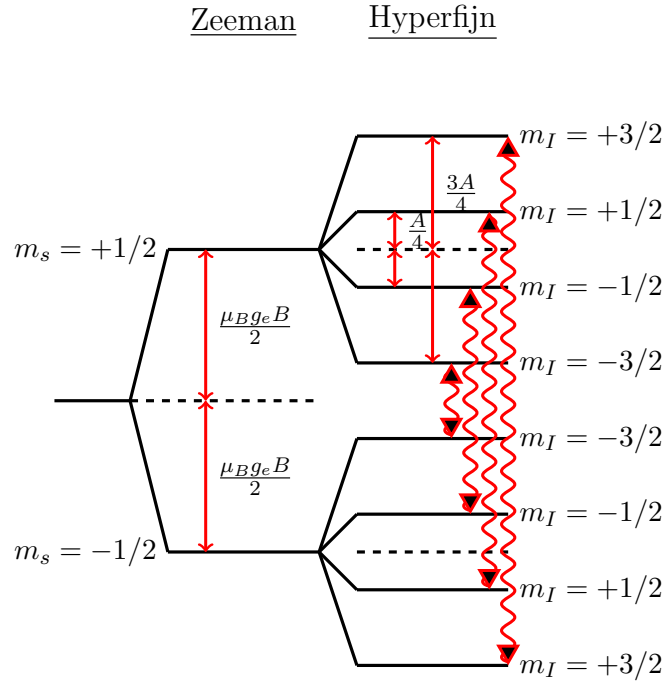
$$\hat{H}_{\text{hyp}} = A_0 \hat{\mathbf{S}} \cdot \hat{\mathbf{I}} \quad (3.6)$$

De factor A_0 wordt de hyperfijnkoppelingsconstante genoemd. Uit deze factor kan belangrijke informatie gehaald worden over de structuur van het specimen. Samenvattend wordt de totale Hamiltoniaan gegeven door:

$$\hat{H}_{\text{int}} = \beta_B g_e \hat{\mathbf{S}} \cdot \mathbf{B} - \beta_N g_N \hat{\mathbf{I}} \cdot \mathbf{B} + A_0 \hat{\mathbf{S}} \cdot \hat{\mathbf{I}} \quad (3.7)$$

met $\beta_B = \frac{\mu_B}{\hbar}$ en $\beta_N = \frac{\mu_N}{\hbar}$. Figuur 3.2 toont de opsplitsing van de energieniveaus voor een Cu^{2+} ion. Hierbij werd de nucleaire Zeemaninteractie verwaarloosd omwille van de relatief

zware massa van de koperkern. Merk op dat enkel transities optreden die gehoorzamen aan de volgende selectieregels: $m_s = \pm 1$, $m_I = 0$.



Figuur 3.2: Zeeman- en hyperfijninteractie.

Tot hertoe hebben we de gyromagnetische verhouding en de hyperfijnkoppelingsconstante steeds scalair en dus richtingsonafhankelijk verondersteld. In het geval van een anisotroop materiaal geldt dit niet meer en moeten tensoren worden gebruikt. Als we de nucleaire Zeemaninteractie verwaarlozen, bekomen we de volgende spin Hamiltoniaan:

$$\hat{H}_{\text{spin}} = \beta_B \mathbf{B} \cdot \mathbf{g} \cdot \hat{\mathbf{S}} + \hat{\mathbf{I}} \cdot \mathbf{A} \cdot \hat{\mathbf{S}} \quad (3.8)$$

Deze Hamiltoniaan definieert de g tensor en de hyperfijntensor.

3.2 Computationale bepaling van de g tensor

3.2.1 Uitdrukking voor de g tensor

Hieronder wordt toegelicht hoe een gesloten vorm voor de g tensor wordt bepaald, gebaseerd op een intern werkdocument.^[28] Om tot dergelijke uitdrukking te komen, vergelijken we de energieniveaus van de spin Hamiltoniaan en deze van een microscopische Hamiltoniaan.

De spin Hamiltoniaan werd reeds ingevoerd in de vorige sectie en wordt, wat betreft het g tensor gedeelte, gegeven door:

$$\hat{H} = \mu_B \mathbf{B} \cdot \mathbf{g} \cdot \hat{\mathbf{S}} \quad (3.9)$$

waarbij $\hat{\mathbf{S}}$ in deze definitie geen dimensie heeft. De energieniveaus corresponderend met deze Hamiltoniaan worden in de spin multiplet $|SM_S\rangle$ basis gegeven door:

$$\langle SM_S | \hat{H}_S | SM'_S \rangle = \mu_B \sum_{\eta\xi} B_\eta g_{\eta\xi} \langle SM_S | \hat{S}_\xi | SM'_S \rangle \quad (3.10)$$

Voorlopig laten we dit resultaat voor wat het is en richten we ons op het vinden van de energieniveaus van een zekere microscopische Hamiltoniaan. We vertrekken van de definitie van de g tensor:

$$g_{\eta\xi} = \frac{1}{\mu_B} \frac{\partial \langle \Psi | \hat{H}_{\text{pert}} | \Psi \rangle}{\partial B_\eta S_\xi} \quad (3.11)$$

De verstoorde Hamiltoniaan \hat{H}_{pert} is het gedeelte van de volledige Hamiltoniaan relevant voor de g tensor. Uit bovenstaande definitie volgt dat \hat{H}_{pert} lineair in de spin-operator en van nulde of eerste orde in het magnetisch veld moet zijn. De algemene vorm van dergelijke operator is:

$$\hat{H}_{\text{pert}} = \sum_i \hat{\mathbf{O}}_i \cdot \hat{\mathbf{s}}_i \quad (3.12)$$

Na een aantal technische ingrepen bekomt men voor de matrixelementen $\langle \Psi | \hat{H}_{\text{pert}} | \Psi \rangle$ het volgende:

$$\langle \Psi | \hat{H}_{\text{pert}} | \Psi \rangle = \frac{1}{S} \sum_\xi \langle SM_S | \hat{S}_\xi | SM'_S \rangle \langle \Psi SS | \sum_i \hat{O}_{i,\xi} \hat{s}_{i,0} | \Psi SS \rangle \quad (3.13)$$

De vergelijking van bovenstaande uitdrukking met (3.10) levert ons:

$$\mu_B \sum_\eta B_\eta g_{\eta\xi} = \frac{1}{S} \langle \Psi SS | \sum_i \hat{O}_{i,\xi} \hat{s}_{i,0} | \Psi SS \rangle \quad (3.14)$$

Als we uiteindelijk beide leden afleiden naar B_η bekommen we een uitdrukking voor de componenten van de g tensor (in atomaire eenheden):

$$\begin{aligned} g_{\eta\xi} &= \frac{2}{\alpha S} \left(\frac{\partial \langle \Psi SS |}{\partial B_\eta} \right) \sum_i \hat{O}_{i,\xi} \hat{s}_{i,0} | \Psi SS \rangle \\ &+ \frac{2}{\alpha S} \langle \Psi SS | \sum_i \hat{O}_{i,\xi} \hat{s}_{i,0} \left(\frac{\partial | \Psi SS \rangle}{\partial B_\eta} \right) \\ &+ \frac{2}{\alpha S} \langle \Psi SS | \frac{\partial \left(\sum_i \hat{O}_{i,\xi} \hat{s}_{i,0} \right)}{\partial B_\eta} | \Psi SS \rangle \end{aligned} \quad (3.15)$$

α is de hyperfijnstructuurconstante en is gelijk aan $\frac{\mu_B}{2}$. De Zeemaninteractie $\sum_i \frac{\alpha g_e}{2} \hat{\mathbf{s}}_i \cdot \mathbf{B}$ en de Zeeman kinetische energie-interactie $-\sum_i \frac{\alpha^3 g_e}{4} \mathbf{p}_i^2 \hat{\mathbf{s}}_i \cdot \mathbf{B}$ dragen bij via de laatste term uit vergelijking 3.15. Deze wordt:

$$g_{\eta\xi} = g_e \delta_{\xi\eta} - \frac{\alpha^2 g_e}{2S} \langle \Psi SS | \sum_i (\mathbf{p}_i^2) \hat{s}_{i,0} | \Psi SS \rangle \delta_{\eta\xi} \quad (3.16)$$

Hieruit zien we dat de Zeemaninteractie verantwoordelijk is voor de vrije elektronbijdrage g_e . Aangezien de spin-baaninteractie $\sum_i \hat{\mathbf{s}}_i \cdot \hat{\mathbf{h}}_i$ niet lineair is in het magnetisch veld kan deze onmogelijk contribuieren via de laatste term. Ze levert een bijdrage via de eerste twee termen. De verstoring van de golffunctie $|\Psi\rangle$ door het magnetisch veld wordt lineair benaderd:

$$\frac{\partial |\Psi\rangle}{\partial B_\eta} = \frac{\partial (|\Psi^{(0)}\rangle + B |\Psi^{(1)}\rangle)}{\partial B_\eta} = |\Psi^{(1)}\rangle \quad (3.17)$$

Vervolgens gebruiken we een Slater determinant met énelektrongolffuncties $\phi_i^{(\lambda)}$ om $|\Psi^{(\lambda)}\rangle$ te beschrijven. Bovendien kan het spatiale gedeelte van de verstoorde golffuncties $\phi_i^{\sigma,(\lambda)}$ uitgedrukt worden in termen van de ongestoorde virtuele orbitalen met indices a, b, c, ... :

$$|\phi_i^{\sigma,(1)}\rangle = \sum_{a \in \sigma} U_{ia}^\sigma |\phi_a^{\sigma,(0)}\rangle \quad (3.18)$$

De uiteindelijke uitdrukking voor de spin-baaninteractie wordt:

$$g_{\eta\xi} = \frac{1}{\alpha S} \sum_{i,\sigma} (-1)^{\delta_{\sigma,\beta}} \left(\sum_{a \in \sigma} U_{ia}^{\sigma,*} \langle \phi_a^{\sigma,(0)} | \hat{h}_\xi | \phi_i^{\sigma,(0)} \rangle + \sum_{a \in \sigma} U_{ia}^\sigma \langle \phi_a^{\sigma,(0)} | \hat{h}_\xi | \phi_i^{\sigma,(0)} \rangle \right) \quad (3.19)$$

Het is tevens belangrijk op te merken dat de g tensor een ijkafhankelijke eigenschap wordt door de eindige basisset die tijdens berekeningen wordt gebruikt. Dit betekent dat het resultaat afhangt van waar de oorsprong in het systeem wordt gekozen. Als deze oorsprong echter goed wordt gekozen, is de ijkafhankelijkheid meestal zo klein dat ze kan worden verwaarloosd. Het centrum van de elektronische lading wordt door ORCA aanbevolen als oorsprong. Daarnaast wordt in ORCA ook een ijkcorrectie of diamagnetische spin-baan term ingevoerd.

3.2.2 Lineaire respons op het magnetisch veld

In ORCA wordt een storing aangebracht in de Fock operator van de KS vergelijkingen $\hat{F}^\sigma \phi_i^\sigma = \epsilon_i^\sigma \phi_i^\sigma$. We introduceren een spinonafhankelijke storing $\lambda \hat{h}_\lambda$ die gecontroleerd wordt door de adiabatische parameter λ . Hierdoor ondervinden ook de KS golffuncties en KS energieën een storing:^[28]

$$\epsilon_i^\sigma(\lambda) = \epsilon_i^{\sigma,(0)} + \lambda \epsilon_i^{\sigma,(1)} + O(\lambda^2) \quad (3.20a)$$

$$\phi_i^\sigma(\lambda) = \phi_i^{\sigma,(0)} + \lambda \phi_i^{\sigma,(1)} + O(\lambda^2) \quad (3.20b)$$

$$\hat{F}^\sigma(\lambda) = \hat{F}^{\sigma,(0)} + \lambda \hat{F}^{\sigma,(1)} + O(\lambda^2) \quad (3.20c)$$

Indien enkel de eerste orde termen in rekening worden gebracht, levert dit de volgende lineaire respons-vergelijkingen op:

$$\left(\hat{F}^{\sigma,(0)} - \epsilon_i^{\sigma,(0)}\right) \left| \phi_i^{\sigma,(1)} \right\rangle + \left(\hat{F}^{\sigma,(1)} - \epsilon_i^{\sigma,(1)}\right) \left| \phi_i^{\sigma,(0)} \right\rangle = 0 \quad (3.21)$$

De $\hat{F}^{\sigma,(1)}$ kan gevonden worden uit de eerste orde afgeleiden van de Fock operator naar λ . Na vermenigvuldiging van de bovenstaande vergelijking met $\left\langle \phi_a^{\sigma,(0)} \right|$ krijgen we een set vergelijkingen met als enige onbekenden de U_{ia}^σ 's.

Ook in CP2K worden gekoppelde vergelijkingen bekomen om de coëfficiënten U_{ia}^σ te berekenen. Deze vergelijkingen verschillen enkel van deze in ORCA door het feit dat ze geen exacte exchange in rekening brengen. In CP2K kunnen dan ook geen hybride functionalen worden gebruikt.

De interactie-Hamiltoniaan die de verstoorde golffuncties $\phi^{(1)}$ levert is in beide computationele codes de orbitale Zeeman-interactie:

$$\hat{H}^{(1)} = \frac{\alpha}{2} \mathbf{B} \cdot \hat{\mathbf{L}} \quad (3.22)$$

3.3 Hyperfijntensor

De hyperfijntensor bevat drie belangrijke contributies.^[29] De isotrope Fermi contactterm is te wijten aan de eindige spindensiteit op de nucleus N onder beschouwing:

$$A_{\eta\xi}^N(\text{contact}) = \delta_{\eta\xi} \frac{8\pi}{3} g_e g_N \mu_B \mu_N \frac{1}{S} \langle \Psi SS | \sum_i \delta(\mathbf{r}_{jN}) \hat{s}_{jz} | \Psi SS \rangle \quad (3.23)$$

waar \mathbf{r}_{iN} de vector is die de kern N verbindt met het elektron i. De tweede bijdrage, het spin-dipoolgedeelte, ontstaat door de magnetische dipoolinteractie tussen de magnetische kern en het magnetisch moment van het elektron:

$$A_{\eta\xi}^N(\text{dipolair}) = g_e g_n \mu_B \mu_N \frac{1}{S} \langle \Psi SS | \sum_i \frac{k_0(\mathbf{r}_{iN})}{r_{iN}^3} \left[\delta_{\eta\xi} - 3 \frac{(\mathbf{r}_{jN})_\eta (\mathbf{r}_{jN})_\xi}{r_{iN}^2} \right] \hat{s}_{iz} | \Psi SS \rangle \quad (3.24)$$

De eerste twee bijdragen kunnen eenvoudig berekend worden als verwachtingswaarden van de passende operatoren ten opzichte van de eigenfuncties $\langle \Psi SS |$. De laatste bijdrage is te wijten aan de spin-baan koppeling. Deze contributie kan als volgt geschreven worden:

$$A_{\eta\xi}^N(SO) = \frac{g_e g_N \mu_B \mu_N}{S} \sum_i \left[\left(\frac{\partial \langle \Psi SS |}{\partial I_\mu} \right) \hat{h}_{i,\xi}^{SOC} s_{i,0} | \Psi SS \rangle + \langle \Psi SS | \hat{h}_{i,\xi}^{SOC} \hat{s}_{i,0} \left(\frac{\partial | \Psi SS \rangle}{\partial I_\mu} \right) \right] \quad (3.25)$$

De verstoring van de spindensiteit wordt net zoals de verstoring van de golffuncties door het magnetisch veld (zie g tensor) berekend met behulp van de coupled-perturbed vergelijkingen.

Deze vergelijkingen worden opgelost ten opzichte van de kern-baan koppeling als perturbatie. Deze kern-baan koppeling wordt voorgesteld door de volgende operator:

$$\hat{h}_\nu^{NOC}(N) = \sum_i r_{iN}^{-3} \hat{l}_{i,\nu}^{(N)} \quad (3.26)$$

waar de som over alle elektronen gaat en N de beschouwde kern is. Hoewel de spin-baan contributie slechts een tweede orde bijdrage is, blijkt het niet mogelijk deze te verwaarlozen.

3.4 Spin-baan operator

Zowel bij de berekening van de g tensor als de A tensor komt de spin-baan koppelingoperator tevoorschijn. De Breit-Pauli spin-baan koppelingoperator bestaat uit één-elektron en twee-elektronen contributies:^[29,30]

$$\begin{aligned} \hat{H}_{SOC} &= \hat{H}_{SOC}^{(1)} + \hat{H}_{SOC}^{(2)} \\ &= \frac{\alpha^2}{2} \sum_i \left(\sum_A Z_A \frac{(\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_A) \times \mathbf{p}_i}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_A|^3} \cdot \hat{\mathbf{s}}_i - \sum_{j \neq i} \left[\frac{(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) \times \mathbf{p}_i}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|^3} \cdot \hat{\mathbf{s}}_i + 2 \frac{(\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i) \times \mathbf{p}_j}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|^3} \cdot \hat{\mathbf{s}}_i \right] \right) \end{aligned}$$

waarbij Z_A en \mathbf{R}_A respectievelijk de lading en de positievector van kern A zijn, en \mathbf{s}_i , \mathbf{r}_i en \mathbf{p}_i respectievelijk de spin, de positievector en de impuls van elektron i zijn. De eerste term is de één-elektron spin-baan-kern term. De twee-elektronen contributie bestaat uit de twee-elektronen spin-baan term en de spin-andere-baan term, respectievelijk term twee en drie uit bovenstaande vergelijking.

De directe berekening van de matrixelementen van de twee-elektron contributies is computationeel veeleisend. Deze berekening bestaat immers uit de evaluatie van vier-center integralen. Er werden dan ook verschillende benaderingen voorgesteld.^[30] Gewoonlijk worden effectieve potentialen of gemiddeld veld benaderingen geïntroduceerd waardoor de twee-elektronen operator benaderend kan geschreven worden als een één-deeltjesoperator:

$$\hat{H}_{SOC} \approx \sum_i \hat{\mathbf{h}}^{(\text{eff})} \cdot \hat{\mathbf{s}}_i \quad (3.27)$$

Merk op dat de één-elektroncontributie van \hat{H}_{SOC} vanzelfsprekend reeds van deze vorm is. De meest eenvoudige benadering bestaat dan ook uit het volledig schrappen van de twee-elektronen contributies en de kernladingen te beschouwen als parameters. De waarden van deze laatsten kunnen gereduceerd worden om de screening van de kernlading door de elektronen op een uitgemiddelde manier in rekening te brengen. Deze benadering werkt het best voor lichte elementen.^[31,32,33]

Een veel betere manier om de spin-baan koppeling te behandelen is de twee-elektronen contributies wel in rekening te brengen. Dit kan bijvoorbeeld aan de hand van de spin-baan gemiddeld-veld benadering (SOMF). Zonder in te gaan op de details, resulteert deze benadering in Coulomb en exchange contributies voor de twee-elektronen operator. De spin-baan term bevat zowel een directe Coulomb bijdrage als een exchange bijdrage. Voor spin-1/2 systemen bevat de spin-andere-baan term daarentegen enkel een exchange bijdrage die exact dubbel zo groot is als de exchange bijdrage uit de spin-baan term. Deze relatie blijft gelden voor hogere spinsystemen maar de spin-andere-baan term bevat hier ook een Coulomb bijdrage.^[30]

Een andere manier om de twee-elektronen contributies in rekening te brengen is het gebruiken van een effectieve potentiaal. Deze methode steunt op het feit dat de gradiënt van een Coulomb potentiaal dezelfde radiale afhankelijkheid vertoont als de spin-baan koppeling (i.e. $\frac{\mathbf{r}}{r^3}$). Met behulp van de KS potentiaal $v_{KS} = v_{ext} + v_H + v_{xc}$ wordt de volgende effectieve spin-baan interactie met één-deeltjeskarakter geïntroduceerd:

$$H_{SO,eff} = \frac{\alpha^2}{2} \sum_i (\nabla v_{KS}(\mathbf{r}) \times \mathbf{p}_i) \times \cdot \mathbf{s}_i \quad (3.28)$$

Deze operator reproduceert exact de één-elektroncontributie (logisch) en de directe Coulomb twee-elektronen contributie zoals berekend in SOMF. De exchange contributie tot de spin-baan term door ∇v_{xc} is ongeveer van dezelfde grootte als de exchange berekend door SOMF maar heeft een tegengesteld teken.^[30,34]

Het voorgaande recept werkt echter niet voor de spin-andere-baan term. Hier wordt echter gebruik gemaakt van het feit dat de exchange contributie van de spin-andere-baan term twee keer de exchange contributie van de spin-baan term is. Om de volledige exchange bijdrage in rekening te brengen moet de exchange bijdrage van de spin-baan term dus vermenigvuldigt worden met drie. Zoals echter eerder al opgemerkt wordt de exchange van de spin-baan term niet exact berekend. Ze is ongeveer 1.3 keer groter dan de exacte exchange en heeft een tegengesteld teken. Vandaar dat de schaalfactor 3 vervangen wordt door een schaalfactor gelegen tussen -2 en -2.4. In ORCA wordt een schaalfactor -2 geïmplementeerd om de beste numerieke overeenkomst met SOMF te bereiken. Van Yperen-De Deyne et al. suggereren dat in CP2K een schaalfactor -3 moet worden gebruikt om de beste overeenkomst met ORCA-SOMF te bekomen.^[30]

Hoofdstuk 4

EPR data van koperhoudende zeolieten

4.1 Inleiding

Om de lokale omgeving van het koperion te bestuderen kan men verschillende spectroscopische technieken zoals *Fourier transform infrared* (FTIR), *X ray adsorption near edge structure* (XANES), *nuclear magnetic resonance* (NMR) en *electron paramagnetic resonance* (EPR) gebruiken. In deze thesis wordt EPR gebruikt om de coördinatie van het koperion in chabaziet te bepalen. Het is inderdaad zo dat de EPR spectra van paramagnetische Cu^{2+} centra zeer gevoelig zijn aan de kristalomgeving. Ten eerste geeft het aantal verschillende signalen aanwezig in het spectrum het aantal verschillende omgevingen van het koperion aan. Daarnaast geeft het anisotroop karakter van het EPR signaal informatie over de symmetrie en de samenstelling van de coördinatiesferen rond Cu^{2+} .

Aangezien er in de literatuur weinig tot geen EPR gegevens beschikbaar zijn voor koperhoudend chabaziet, worden eerst andere zeolieten bestudeerd om enig inzicht te verkrijgen in de materie. De zeolieten die centraal staan in de volgende secties zijn ZSM-5, beta, mordeniet, A, Y en ZK4. In eerste instantie wordt kort ingegaan op deze zeolieten. Daarna worden zowel de experimentele als theoretische EPR spectra van gehydrateerde en gedehydrateerde samples bestudeerd.

4.2 Structuur van de zeolieten

In onderstaande tabellen staan relevante eigenschappen vermeld voor de zeolieten ZSM-5, beta, mordeniet, A, Y, ZK4 en chabaziet. Deze eigenschappen zijn het frameworktype, de ruimtgroep, de afmetingen van de eenheidscel (a, b en c), de hoeken tussen de basisvectoren van de eenheidscel (α , β en γ), de frameworkdensiteit en het aantal T-atomen in de

verschillende ringen.^[35]

Tabel 4.1: Relevante eigenschappen van de zeolieten ZSM-5, beta en mordeniet.^[35]

Eigenschap	ZSM-5	beta	mordeniet
Framework	MFI	beta	MOR
Ruimtegroep	Pnma	P4 ₁ 22	Cmcm
a (Å)	20.090	12.632	18.256
b (Å)	19.738	12.632	20.534
c (Å)	13.142	13.142	7.542
α	90	90	90
β	90	90	90
γ	90	90	90
Densiteit $\left(\frac{10^{-3}}{\text{Å}^3}\right)$	18.4	15.3	17
Types ringen	10/6/5/4	12/6/5/4	12/8/5/4

Tabel 4.2: Relevante eigenschappen van de zeolieten A, Y, ZK4 en chabaziet.^[35]

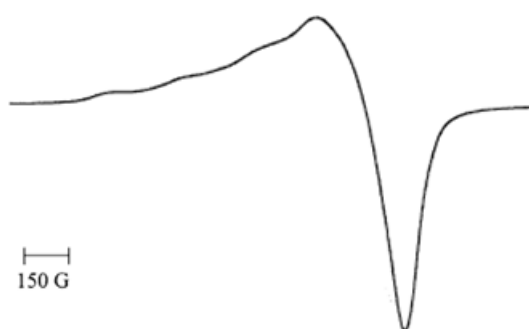
Eigenschap	A/ZK4	Y	Chabaziet
Framework	LTA	FAU	CHA
Ruimtegroep	Pm $\bar{3}$ m	Pd $\bar{3}$ m	R $\bar{3}$ m
a (Å)	11.919	24.345	13.675
b (Å)	11.919	24.345	13.675
c (Å)	11.919	24.345	14.767
α	90	90	90
β	90	90	90
γ	90	90	120
Densiteit $\left(\frac{10^{-3}}{\text{Å}^3}\right)$	14.2	13.3	15.1
Types ringen	8/6/4	10/6/5/4	8/6/4

4.3 Gehydrateerde samples

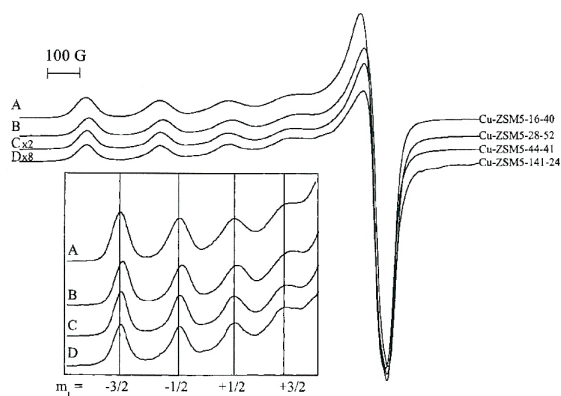
4.3.1 Overzicht van de experimentele gegevens

Het EPR spectrum van gehydrateerd Cu-ZSM-5, opgenomen bij kamertemperatuur, is weergegeven in figuur 4.1(a).^[36] Bij het EPR experiment werd een X band frequentie van 9.43 Hz gebruikt, een modulatie amplitude van 10.0 G en een modulatiefrequentie van 100.0 kHz.

De Si/Al verhouding en de Cu/Al verhouding zijn respectievelijk gelijk aan 15.8 en 0.203. Het EPR spectrum is breed wat wijst op beweging van het kopercomplex. Om een beter geresolveerd spectrum te verkrijgen, moet die beweging gereduceerd worden. Dit gebeurt door het spectrum op te meten bij een lagere temperatuur. In figuur 4.1(b) vinden we het spectrum bij een temperatuur van 120 K.^[37] De experimentele spectra werden gefit om de g_{\parallel} , g_{\perp} , A_{\parallel} en A_{\perp} waarden te vinden. De fittingprocedure was relatief ongevoelig voor g_{\perp} en A_{\perp} door een gebrek aan resolutie. De gefitte g_{\parallel} en A_{\parallel} waarden zijn respectievelijk gelijk aan 2.385 ± 0.001 en 449 ± 5 MHz.



(a) Kamertemperatuur.



(b) 120 K.

Figuur 4.1: EPR spectrum van gehydrateerd Cu-ZSM-5 opgenomen bij kamertemperatuur^[36] en 120 K^[37].

Carl en Larsen^[37] hebben tevens de invloed van de Si/Al verhouding en het gastzeoliet nagegaan. De resultaten zijn weergegeven in tabel 4.3. De naamgeving van het sample gebeurt volgens x-y-z waarbij x staat voor het gastzeoliet, y voor de Si/Al verhouding en z voor het uitwisselingsniveau van de koperionen(%). Dit uitwisselingsniveau wordt berekend

volgens:

$$\text{uitwisselingsniveau} = 2 \text{ Cu/Al} \times 100 \quad (4.1)$$

waarbij met de factor twee de theoretische Cu/Al verhouding in rekening wordt gebracht. Voor zeoliet Y zijn twee signalen waargenomen (A en B in tabel 4.3).

Tabel 4.3: Gefitte EPR parameters voor gehydrateerde zeoliet samples^[37].

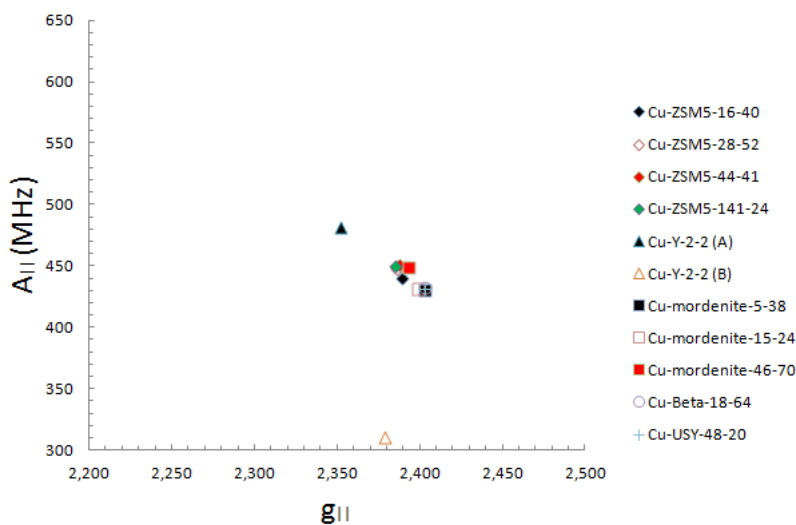
Sample	g_{\parallel}	A_{\parallel} [MHz]
Cu-ZSM5-16-40	2.389	440
Cu-ZSM5-28-52	2.386	448
Cu-ZSM5-44-41	2.388	451
Cu-ZSM5-141-24	2.385	450
CuY-2-2 (A)	2.352	481
CuY-2-2 (B)	2.379	311
Cu-mordenite-5-38	2.403	430
Cu-mordenite-15-24	2.399	431
Cu-mordenite-46-70	2.393	449
Cu-Beta-18-64	2.403	432
Cu-USY-48-20	2.403	431

De gegevens uit tabel 4.3 zijn weergegeven in een g_{\parallel} - A_{\parallel} plot in figuur 4.2. Met uitzondering van Y-2-2 (B) en in mindere mate Y-2-2 (A), bevinden alle meetresultaten zich in de rechthoek [2.385-2.403; 430-451]. Hieruit valt te besluiten dat noch de Si/Al verhouding, noch het gastzeoliet een significante invloed heeft op de EPR waarden van gehydrateerde zeolieten. Dit suggereert dat water- of hydroxide moleculen aanwezig zijn in de eerste coördinatiesfeer van Cu^{2+} en dat deze moleculen de interactie van het koperion met het zeolietrooster verhinderen.

4.3.2 Moleculaire modellering

Inleiding

Ames en Larsen hebben een poging ondernomen om gehydrateerde koperhoudende zeolieten te modelleren.^[38] Aangezien uit de experimentele resultaten volgt dat de EPR parameters onafhankelijk zijn van het zeolietrooster gebruikten ze eenvoudige clustermodellen. Deze clustermodellen houden geen of slechts gedeeltelijk rekening met de zeolietomgeving. Twee clusters uit^[38] worden besproken: $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_3\text{OH}]^+$ en $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4\text{T}_3]^+$ met $\text{T}_3 = \text{SiH}_3\text{OSiH}_2\text{OSiH}_3$. In de eerste cluster wordt geen rekening gehouden met de zeolietomgeving terwijl in de tweede cluster een Si omgeving bestaande uit 3 T atomen wordt geïntroduceerd.



Figuur 4.2: g_{\parallel} - A_{\parallel} plot van gehydrateerde koperzeolieten met variërende Si/Al verhouding.

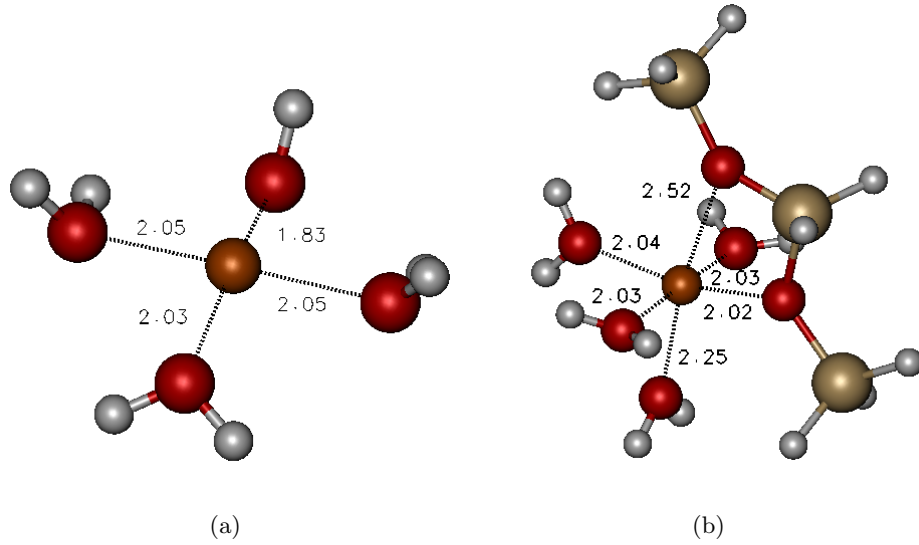
Geometrie

De relaxaties van beide clusters werden uitgevoerd met de *Accurate Optimization* geïmplementeerd in het programma ORCA. De default XC functionaal BP86 werd vervangen door B3LYP. De basisset die gebruikt wordt tijdens de optimalisaties, Default Basis 4, bestaat uit een drievoudige ζ basis voor alle atomen met één polarisatiefunctie voor de waterstofatomen en twee sets van polarisatiefuncties voor alle andere atomen. De relaxaties werden bij wijze van validatie ook door ons zelf uitgevoerd onder dezelfde instellingen. De bekomen geometrieën zijn exact dezelfde als deze van Ames en Larsen. Ze worden voorgesteld in figuur 4.3. Cluster $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_3\text{OH}]^+$ heeft een vierkantig vlakke structuur waarbij de kortste bindingslengte deze van het koper hydroxide is. Bij $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4\text{T}_3]^+$ is de T cluster axiaal geïoriënteerd.

EPR

Ook de gerapporteerde EPR parameters werden door ons -ter verificatie- berekend. Opnieuw werd gebruik gemaakt van DFT B3LYP geïmplementeerd in ORCA. Voor koper werd echter de basis *core properties* (CP) gebruikt met drie polarisatiefuncties. De CP basisset laat een betere beschrijving van de golf functie toe nabij de kern wat wenselijk is bij de berekening van de hyperfijn tensor. Voor alle andere atomen werd de Default Basis 4 gebruikt. SOMF werd gebruikt om de spin baan koppeling te behandelen. De g_{\parallel} en A_{\parallel} waarden worden weergegeven in tabel 4.4.

De g_{\parallel} waarden zijn in vergelijking met het experiment (tabel 4.3) te klein. Het is wel zo dat $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4\text{T}_3]^+$ het experiment beter benadert. Hoewel A_{\parallel} van $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_3\text{OH}]^+$ sterk



Figuur 4.3: Geoptimaliseerde geometrieën voor $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_3\text{OH}]^+$ en $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4\text{T}_3]^+$.^[39]

Tabel 4.4: Theoretisch berekende EPR waarden voor de clusters $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_3\text{OH}]^+$ en $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4\text{T}_3]^+$.^[38]

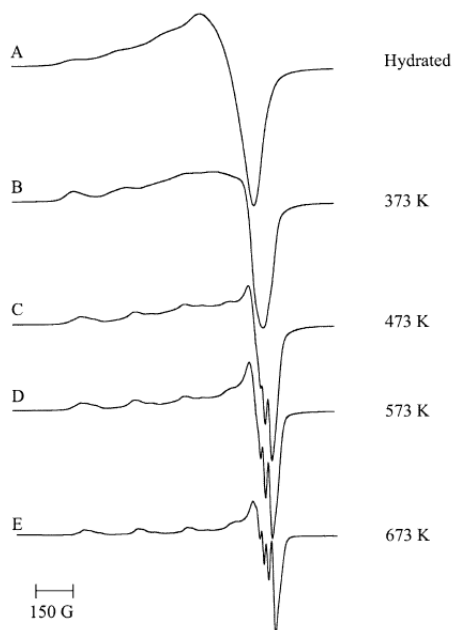
Sample	g_{\parallel}	A_{\parallel} [MHz]
$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_3\text{OH}]^+$	2.18	-297
$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4\text{T}_3]^+$	2.28	-473

afwijkt van de experimentele waarde, ligt deze voor $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4\text{T}_3]^+$ behoorlijk dicht in de buurt. Deze resultaten pleiten voor het in rekening brengen van de zeolietomgeving.

4.4 Gedehydrateerde samples

4.4.1 Overzicht van de experimentele gegevens

Tijdens de progressieve dehydratatie van Cu-ZSM5 ondergaat het EPR spectrum grondige veranderingen. Dit is duidelijk te zien in figuur 4.4. Vooreerst daalt de globale intensiteit van het spectrum met ongeveer 65-75 %. Dit is te wijten aan de autoreductie van Cu^{2+} tot Cu^+ . Deze laatste is niet meer EPR actief aangezien Cu^+ een gesloten schil systeem is. Daarnaast is het spectrum al voldoende geresolveerd bij kamertemperatuur. Dit wijst erop dat het koperion niet langer mobiel is bij deze temperatuur en gebonden is aan de zuurstofatomen van het rooster. Tenslotte verschillen de EPR waarden significant van deze van het gehydrateerde sample. Bij het gedehydrateerde sample zijn twee EPR signalen te onderscheiden. De gefitte EPR parameters van het eerste signaal zijn $g_{\parallel} = 2.306$ en $A_{\parallel} = 520$ MHz, die van het tweede signaal zijn $g_{\parallel} = 2.270$ en $A_{\parallel} = 549$ MHz.



Figuur 4.4: EPR spectrum van Cu-ZSM-5 opgenomen bij kamertemperatuur na sequentiële verwarming gedurende 30 minuten bij (A) 298 K, (B) 373 K, (C) 473 K, (D) 573 K, (E) 673 K.^[36]

Opnieuw hebben Carl en Larsen de invloed van de Si/Al verhouding en het gastrooster onder de loep genomen. De EPR parameters worden weergegeven in tabel 4.5.^[37] Deze tabel werd tevens aangevuld met EPR resultaten voor de zeolieten Cu-A, Cu-Y en Cu-ZK4 van Pierloot et al.^[40] Bemerkt dat de EPR spectra van Cu-Y en Cu-ZK4 opgemeten door Pierloot et al. nagenoeg identiek zijn en bovendien het $g_{\parallel} = 2.38$ signaal gemeenschappelijk hebben met Cu-A. Om een duidelijker beeld te krijgen van de spreiding, worden de g en A waarden opnieuw geplot in een g_{\parallel} - A_{\parallel} plot in figuur 4.5. Zoals aangegeven op de figuur zijn er duidelijk twee groepen. Noch het gastzeoliet, noch de Si/Al verhouding bepalen echter tot welke groep het koperzeoliet behoort.

4.4.2 Moleculaire modellering

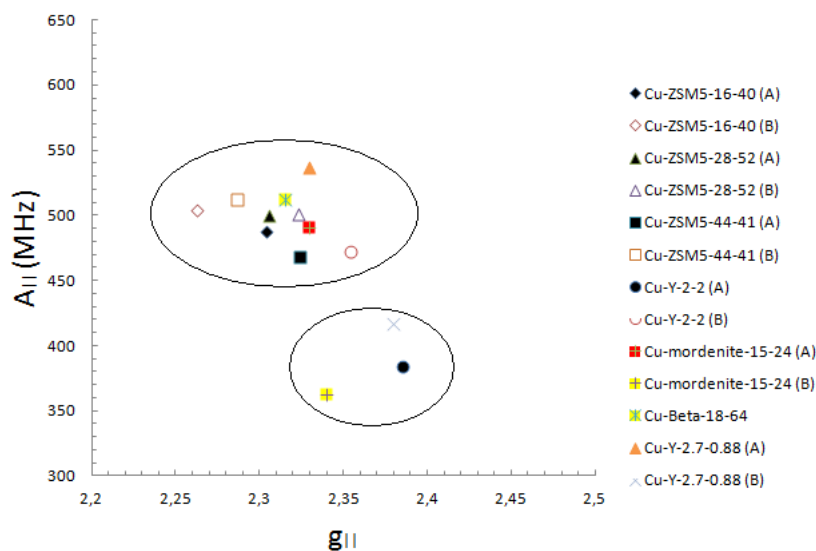
Inleiding

Pierloot et al. bestudeerden Cu-ZSM-5^[41], Cu-mordenite^[42] en Cu-A, Cu-Y en Cu-ZK4^[40] aan de hand van moleculaire modellering. Omwille van de gelijkenis met chabaziet richten we de aandacht op hun werk verricht rond Cu-A, Cu-Y en Cu-ZK4.

Uit XRD metingen volgt dat het koperion zich in elk van deze zeolieten in een zesring bevindt.

Tabel 4.5: Gefitte EPR parameters voor gedehydrateerde zeoliet samples.^[37] en ^a uit^[40]

Sample	$g_{ }$	$A_{ }$ [MHz]
Cu-ZSM5-16-40 (A)	2.304	488
Cu-ZSM5-16-40 (B)	2.263	504
Cu-ZSM5-28-52 (A)	2.306	500
Cu-ZSM5-28-52 (B)	2.323	501
Cu-ZSM5-44-41 (A)	2.324	468
Cu-ZSM5-44-41 (B)	2.287	512
CuY-2-2 (A)	2.385	384
CuY-2-2 (B)	2.354	472
CuY-2.7-0.88 (A) ^a	2.38	417
CuY-2.7-0.88 (B) ^a	2.33	537
Cu-mordenite-15-24 (A)	2.403	430
Cu-mordenite-15-24 (B)	2.399	431
Cu-Beta-18-64	2.315	512
Cu-A-1-3.4 ^a	2.38	417
Cu-ZK4-1.9-0.48 (A) ^a	2.38	417
Cu-ZK4-1.9-0.48 (B) ^a	2.33	537

**Figuur 4.5:** $g_{||}$ - $A_{||}$ plot van gedehydrateerde koperzeolieten met variërende Si/Al verhouding.

Er is echter nog niets geweten over de positie Al sites in het koperhoudend zeoliet. Door de EPR parameters van configuraties met verschillende Al sites te berekenen en vervolgens te vergelijken met het experimentele EPR spectrum probeerden Pierloot et al. uitsluitsel te geven over de Al posities.

De theoretische berekeningen worden uitgevoerd op clusters. Deze clusters zijn enkelvoudige zesringen die genomen worden uit de XRD structuur van zeoliet A. De zuurstofatomen buiten de D6R worden getermineerd met waterstofatomen. Zo bekomt men de structuurformule $\text{CuO}_6\text{Si}_{6-x}\text{Al}_x(\text{OH})_{12}^{2-x}$. x stelt het aantal Si/Al substituties voor. Hierbij wordt rekening gehouden met de Löwensteinregel die zegt dat twee Al atomen ten minste door één Si atoom moeten gescheiden worden.

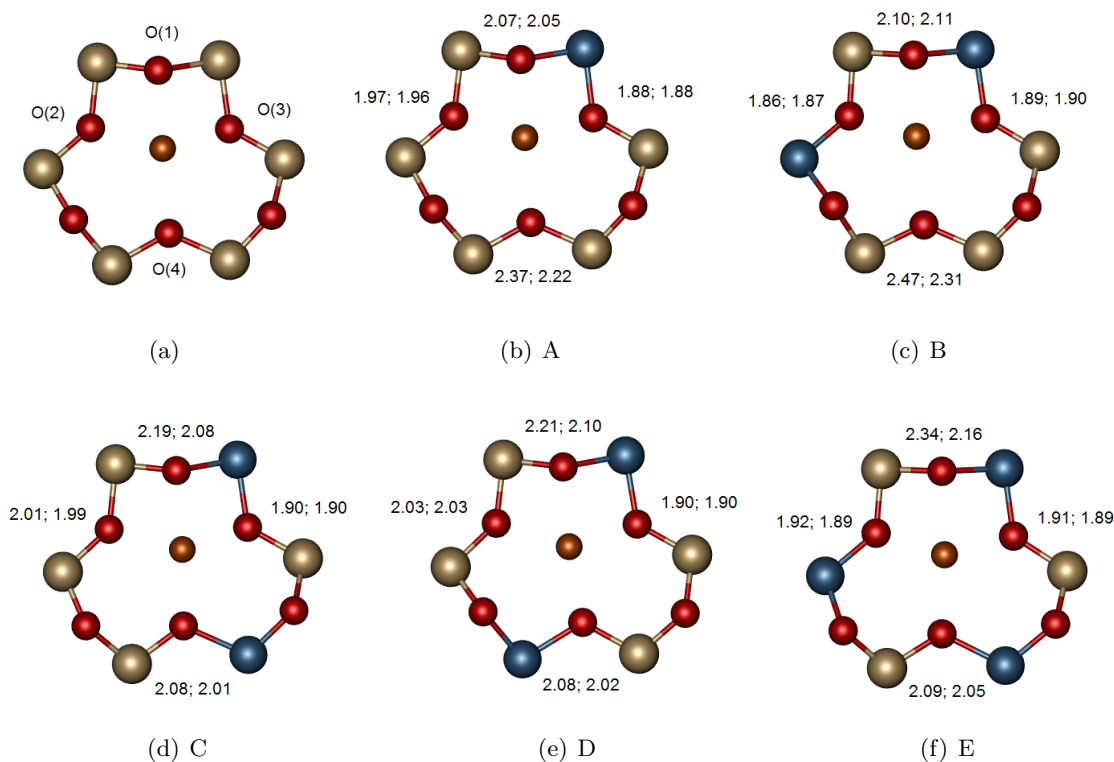
Geometrie

De geometrie optimalisaties worden uitgevoerd met DFT B3LYP geïmplementeerd in de Turbomole code. De basissets van Schäfer worden gebruikt. Voor Cu wordt de dubbele ζ basisset gebruikt, uitgebreid met een p, d en f functie (met exponenten 0.174, 0.132 en 0.390 respectievelijk). De zuurstofatomen in de zesring worden beschreven met een drievoudige ζ basisset, aangevuld met polarisatiefuncties, terwijl voor alle andere atomen een dubbele ζ basisset wordt gehanteerd. Om de rigiditeit van het rooster na te bootsen worden de zuurstofatomen buiten de enkelvoudige zesring vastgehouden. De O-H bindingsafstand wordt wel geoptimaliseerd.

De geoptimaliseerde clusters alsook de bindingsafstand tussen koper en zijn vier dichtste nabuurzuurstofatomen worden weergegeven in figuur 4.6. De coördinatiesfeer van het koperion in de structuur met slechts één aluminium, structuur A, is viervoudig en nagenoeg vlak. Na de introductie van een tweede aluminium (structuren B, C en D) ziet men dat deze viervoudige coördinatieomgeving behouden blijft. De Cu-O(2)- en Cu-O(3)-afstand wordt bijna niet beïnvloed door het tweede aluminium. Daarentegen zijn de Cu-O(1)- en Cu-O(4)-afstanden wel sterk afhankelijk van de positie van het tweede aluminium ten opzichte van het eerste. De coördinatieomgeving van het koperion in cluster B is gelijkaardig aan deze in cluster A met $\text{Cu-O}(1) < \text{Cu-O}(4)$. Dit is te wijten aan het feit dat het tweede aluminium naast O(2) werd geïntroduceerd en dit zuurstofatoom heeft al een sterke binding met Cu^{2+} . In clusters C en D werd dit tweede aluminium geïntroduceerd naast O(4). Dit heeft tot gevolg dat de Cu-O(4)-binding, die verzwakt werd door het eerste aluminium, nu opnieuw versterkt wordt ten koste van Cu-O(1). Daarom vinden we hier dat $\text{Cu-O}(1) > \text{Cu-O}(4)$. Deze redenering geldt ook voor de laatste cluster E waar onvermijdelijk een aluminium wordt geïntroduceerd naast O(4). Uitgaande van structurele overwegingen kan men bijgevolg de vijf bestudeerde clusters indelen in twee groepen. De ene bestaat uit clusters A en B, terwijl de andere uit de clusters C, D en E bestaat.

EPR

Voor de berekening van de g factoren werden CASSCF/CASPT2 berekeningen uitgevoerd met behulp van het MOLCAS-4 programma.^[40] Aangezien de CASSCF/CASPT2 berekenin-



Figuur 4.6: Coördinatie omgeving van Cu^{2+} berekend door Pierlout et al. (voor ;) en door ons (na ;)^[40,39]

gen een beduidend hogere computationele kost hebben dan de DFT geometrie optimalisaties werden iets kleinere modellen gebruikt. Deze werden verkregen door de OH groepen in de geoptimaliseerde clusters te vervangen door H atomen. Daarna werden enkel de Si/Al-H bindingsafstanden opnieuw geoptimaliseerd op B3LYP DFT niveau.

In de CASSCF/CASPT2 berekeningen bestaan de basissets uit atomaire natuurlijke orbitalen uit de molcas ANO-S bibliotheek. De volgende contracties werden gebruikt: [6s4p3d1f] voor Cu, [3s2p1d] voor O, [4s3p] voor Si en Al en [2s] voor H. In de actieve ruimte werden 11 elektronen en 11 orbitalen opgenomen.

De EPR resultaten van de verschillende clusters vindt men terug in tabel 4.6. De opdeling van de clusters in twee groepen op basis van geometrische overwegingen komt ook tot uiting in de g waarden. De cluster A en B, met $g_{\parallel} = 2.33$ en 2.31 respectievelijk, zijn beduidend kleiner dan deze voor cluster C, D en E met $g_{\parallel} = 2.41$, 2.42 en 2.48 respectievelijk.

Tabel 4.6: Theoretisch berekende CASSCF/CASPT2^[40] en DFT B3LYP g_{\parallel} voor de clustermodellen A-E (zie figuur 4.6).

	CASSCF/CASPT2	DFT B3LYP
A	2.33	2.22
B	2.31	2.23
C	2.41	2.23
D	2.42	2.24
E	2.48	2.23
D'	2.39	/
E'	2.41	/

Vergelijking met experimentele data

Uit de vorige sectie leidt men af dat de spectroscopische eigenschappen van het koperhoudend zeoliet afhankelijk zijn van de mogelijke aluminium distributies. Deze zijn natuurlijk afhankelijk van de Si/Al verhouding van het beschouwde zeoliet. In de studie van Pierloot et al. had zeoliet A een Si/Al verhouding van 1 en kan dus enkel bestaan uit zesringen met drie alumina. Analooch zijn zesringen bestaande uit twee alumina dominant in zeoliet ZK4 met een Si/Al verhouding van 1.9, terwijl zeoliet Y met een Si/Al verhouding van 2.7 ook zesringen bestaande uit een aluminium kan bevatten. Als deze bevindingen met de clusterberekeningen worden gecombineerd, is het onmiddellijk duidelijk waarom slechts één EPR signaal wordt gedetecteerd voor zeoliet A, terwijl twee EPR signalen worden gedetecteerd voor zeolieten ZK4 en Y.

Voor de zeolieten ZK4 en Y is de overeenkomst tussen theorie en experiment uitstekend. Het experimenteel signaal met $g_{\parallel} = 2.33$ kan geassocieerd worden met clusters A en B die respectievelijk één en twee alumina bevatten, terwijl het signaal met $g_{\parallel} = 2.38$ kan komen van de clusters C en D die beiden twee alumina bevatten. Zelfs het verschil in relatieve intensiteit tussen de twee EPR signalen tussen zeoliet ZK4 en Y wordt correct verklaard door deze vergelijking: de lagere Al hoeveelheid in zeoliet Y impliceert een hogere relatieve contributie van zesringen met één aluminium. Dit geeft aanleiding tot een sterkere relatieve bijdrage van het signaal gekenmerkt door $g_{\parallel} = 2.33$.

Er is daarentegen een minder goede overeenkomst tussen cluster E en de experimentele spectra. De berekende g_{\parallel} waarde wijkt met 0.1 af van de experimentele g_{\parallel} waarde. Een mogelijke reden voor het falen van cluster E is het gebruik van de B3LYP functionaal bij de geometrie optimalisaties. Om dit nader te onderzoeken, werden de optimalisaties van de clusters tevens uitgevoerd met de BP86 functionaal.^[40] Hoewel er weinig significante verschillen optraden

voor de clusters A en B, werden grondig verschillende resultaten bekomen voor de overige clusters. In het bijzonder vond men een beduidend minder verstoorde Cu-O(1) binding. De Cu-O(1) afstanden bekomen met beide methoden worden samengevat in tabel 4.7. Het feit dat dergelijke grondige verschillen bekomen worden door het gebruik van twee verschillende functionalen doet vragen rijzen bij de geschiktheid van DFT per se. Daarom hebben Pierlout et al. beslist om de Cu-O(1) afstand te optimaliseren op CASPT2 niveau, startend van de B3LYP structuren. De resulterende bindingsafstanden worden voor clusters D en E tevens vermeld in tabel 4.7, terwijl de nieuwe g_{\parallel} waarden voor D en E vermeld staan in tabel 4.6 onder D' en E'. CASPT2 voorspelt een kortere Cu-O(1) afstand dan B3LYP DFT voor beide clusters. Voor cluster D is het verschil echter klein en de g_{\parallel} waarde wordt slechts verminderd met drie hondersten wat niettemin een betere overeenkomst met het experiment oplevert. Men bekomt beduidend grotere correcties voor cluster E. De berekende g_{\parallel} wordt gereduceerd tot 2.41 en brengt deze waarde dicht bij het experimentele EPR signaal gekenmerkt door $g_{\parallel} = 2.38$.

Tabel 4.7: Cu-O(1) afstanden (in Å) voor clusters C-E met B3LYP/BP86/CASPT2.^[40]

	B3LYP	BP86	CASPT2
C	2.19	2.65	/
D	2.21	2.61	2.15
E	2.34	2.62	2.22

Validatie

De studie van Pierlout et al. op enkelvoudige zesringen vormt een ideaal testset om de methodes voorgesteld in hoofdstukken 2 en 3 te valideren. Bijgevolg werden in het kader van deze masterthesis de clusters A-E (figuur 4.6) geoptimaliseerd en EPR berekeningen werden vervolgens uitgevoerd met behulp van DFT.

De geoptimaliseerde clusters zijn weergegeven in figuur 4.6 samen met de bindingsafstand tussen koper en zijn vier dichtste nabuurzuurstofatomen. Hoewel in clusters A-B de Cu-O(1), Cu-O(2), Cu-O(3) afstanden nagenoeg dezelfde zijn met een maximaal verschil van 0.02 Å, is de Cu-O(4) afstand uit het artikel meer dan 0.1 Å groter dan deze door ons berekend. Dit betekent dat in vergelijking met het artikel een grotere vervorming optreedt bij de methode gebruikt in de thesis. Bij de clusters C-E merken we net als in het artikel de vervorming van de Cu-O(4)-afstand maar deze vervorming is opnieuw sterker. Bovendien wijkt ook de Cu-O(1) afstand af bij deze laatste clusters. Deze afstand is in het artikel beduidend groter. Beide afwijkingen hebben tot gevolg dat de Cu-O(1) en Cu-O(4) afstanden dicht bij elkaar liggen dan in het artikel. Samenvattend kunnen we stellen dat de methode

gebruikt in de thesis grotere vervormingen voorspelt dan de methode gevolgd in het artikel. Er kunnen een aantal mogelijke oorzaken worden opgesomd. In eerste instantie wordt een ander simulatieprogramma gebruikt, namelijk ORCA vs Turbomole. Daarnaast wordt in het artikel de oriëntatie van de O-H bindingen vastgehouden terwijl deze in de thesis worden geoptimaliseerd. Tenslotte verschillen ook de gebruikte basissets. Desalniettemin is de classificatie in twee groepen clusters op basis van de Cu-O(1) en Cu-O(4) afstand reproduceerbaar.

De g waarden staan in tabel 4.6. Vooreerst is het belangrijk op te merken dat de CASSCF methode van het artikel een hogere nauwkeurigheid heeft dan de methode gebruikt in de thesis. De methode van de thesis vertoont duidelijk een aantal tekortkomingen. Ten eerste komen de eigenwaarden niet overeen met deze berekend in het artikel en bovendien is er geen goede overeenkomst met de experimentele data. De belangrijkste tekortkoming is het feit dat de DFT B3LYP g_{\parallel} waarde voor elk van de structuren nagenoeg dezelfde is. Hoewel er structureel belangrijke verschillen werden vastgesteld tussen clusters A-B enerzijds en clusters C-E anderzijds komt dit niet tot uiting in de EPR gegevens. Aangezien EPR net wordt gebruikt om minieme wijzigingen in de coördinatie van het koperion vast te stellen, wordt hier dieper op ingegaan.

Voor clusters A en C werden nieuwe EPR-berekeningen uitgevoerd met verschillende functionalen die nauwkeuriger zijn dan B3LYP. De EPR waarden zijn te vinden in tabel 4.8. Wat betreft g_{\parallel} vallen twee zaken op. Eerst en vooral is geen enkele functionaal in staat een onderscheid te maken tussen cluster A en C. Bovendien is de berekende g_{\parallel} sterk functionaalafhankelijk. Ook de hyperfijnwaarde A_{\parallel} wordt vermeld in tabel 4.8. Op basis van A_{\parallel} kunnen we bij elke functionaal, ook bij B3LYP, een verschil opmerken tussen structuur A en C. De waarden voorspeld door TPSSh en B2PLYP liggen het dichtst bij de waarde voorspeld door B3LYP. Dit kan betekenen dat we eerder moeten focussen op de hyperfijnwaarden dan op de g waarden om kleine structurele verschillen te kunnen waarnemen. Bovendien komt A_{\parallel} berekend met B3LYP, TPSSh en B2PLYP goed overeen met de twee experimenteel waargenomen distance EPR signalen voor zeoliet Y (zie tabel 4.5).

Tabel 4.8: Theoretisch berekende g_{\parallel} en A_{\parallel} (MHz) voor cluster A en C met de functionalen TPSS, TPSS0, TPSSh en B2PLYP.

Functionaal	Cluster	g_{\parallel}	A_{\parallel}
B3LYP	A	2.22	-450
	C	2.23	-513
TPSS	A	2.14	-381
	C	2.15	-451
TPSS0	A	2.21	-523
	C	2.22	-581
TPSSh	A	2.17	-452
	C	2.17	-527
B2PLYP	A	2.37	-468
	C	2.38	-508

Hoofdstuk 5

Gedehydrateerd koperhoudend chabaziet

5.1 Moleculaire structuur van chabaziet met extra framework atomen

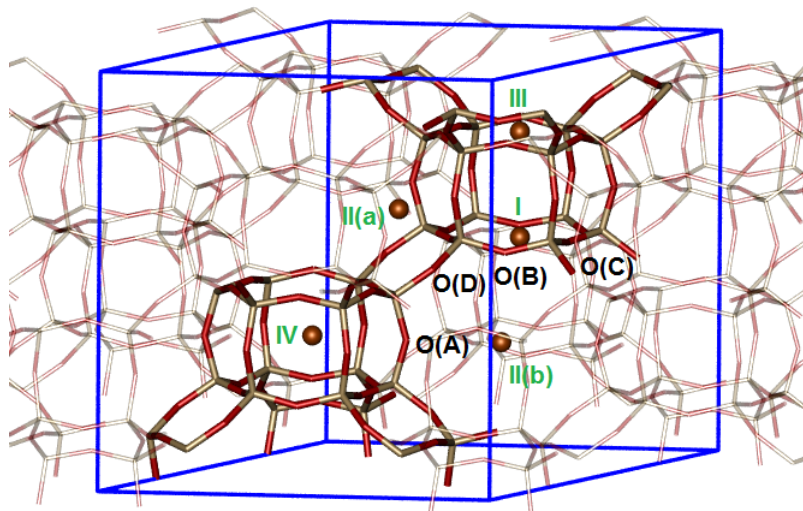
5.1.1 Framework

In figuur 5.1 wordt de structuur van chabaziet (CHA) weergegeven. Deze topologie heeft als ruimtengroep $R\bar{3}m$ waarbij de eenheidscel de volgende afmetingen heeft: $a = b = 13.675 \text{ \AA}$ en $c = 14.767 \text{ \AA}$. De hoeken tussen de basisvectoren zijn: $\alpha = \beta = 90^\circ$ en $\gamma = 120^\circ$. Dit geeft ons een volume van 2391.59 \AA^3 . In deze eenheidscel bevinden zich 36 T(Si) atomen waaruit volgt dat de frameworkdensiteit gelijk is aan $\frac{15.1 \text{ T}}{1000 \text{ \AA}^3}$. De structuur bevat ringen bestaande uit 8, 6 en 4 T atomen die verbonden zijn met zuurstofatomen.^[35]

De bouwstenen van de structuur zijn de dubbele zesringen (D6R's) die verbonden worden door vierringen. Alle tetrahedrale sites zijn kristallografisch equivalent. De vier niet equivalente zuurstofatomen zijn te onderscheiden volgens hun positie in de verschillende ringen van het framework. O(A) behoort tot twee vierringen (4MR) en een achtring (8MR), O(B) tot een 4MR, een 6MR en een 8MR, O(C) tot twee 4MR's en een 6MR en O(D) tenslotte behoort tot een 4MR en twee 8MR's (zie figuur 5.1).^[43]

5.1.2 Extra framework atomen en Si/Al substituties

Door de poreuze structuur van chabaziet kunnen atomen diffunderen in het zeolietrooster. Verschillende atomen werden reeds onder de loep genomen. Civalleri et al. onderzochten de diffusie van Li, Na en K^[44], Grey et al. de diffusie van Ca^[45], Barbosa en van Santen de diffusie van Zn^[46,47], Torres et al. de diffusie van Mg^[48], Uzunova et al. de diffusie van Co^[49] en Solans-Monfort et al. de diffusie van Cu⁺^[50]. In deze masterthesis gaat de aandacht naar



Figuur 5.1: Structuur chabaziet.^[39]

Cu^{2+} .

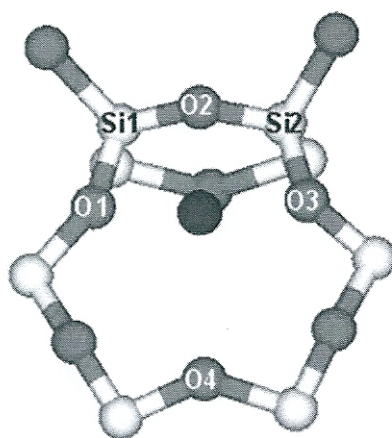
De posities die deze kationen innemen in het CHA framework staan nog steeds ter discussie. De meest voor de hand liggende posities zijn de welgedefinieerde ringen en caviteiten in het zeoliet. De voorkeur voor deze sites is te wijten aan de stabiliserende interacties tussen het kation en de zuurstofatomen van het framework. Drie verschillende locaties worden onder de loep genomen (zie figuur 5.1): positie (I) bevindt zich in het centrum van een 6MR waar het kation een binding vormt met O(B) en O(C) atomen. Merk op dat deze site een spiegelsite heeft in de tegenovergestelde 6MR (site III). Posities (IIa) en (IIb) liggen in het centrum van twee verschillende 8MR's zodanig dat het ion bindt met O(A) en O(D), en O(B) en O(D) atomen respectievelijk. In de literatuur wordt het centrum van de D6R (IV) tevens aangehaald als mogelijke kationsite.^[44] Eerder theoretisch onderzoek op SAPO-34 heeft echter uitgewezen dat een kation, initieel geplaatst in het centrum van de D6R, drift naar een positie in het vlak van één van de 6MR's. Men verwacht dat dit ook zal gebeuren in chabaziet.^[49]

Om de positieve lading van de monovalente kationen Li^+ , Na^+ , K^+ en Cu^+ , en van de divalente kationen Mg^{2+} , Ca^{2+} , Co^{2+} en Cu^{2+} te compenseren, moeten respectievelijk één en twee Si/Al substituties doorgevoerd worden.

5.2 Experimentele structuur van koperhoudend chabaziet

Zoals vermeld in sectie 4.1 bestaan er verschillende experimentele technieken om de lokale omgeving van het koperion in chabaziet te bestuderen. Korhonen et al. hebben aan de hand

van een EXAFS analyse aangetoond dat de kopersites in chabaziet geïsoleerde mononucleaire koperionen zijn. Meer specifiek bevinden ze zich in het centrum van een 6MR.^[51] In deze 6MR is het koperion gecoördineerd met drie zuurstofatomen op een gemiddelde afstand van 1.93 Å. Deze structuur is voorgesteld in figuur 5.2. De zuurstofatomen O1 tot en met O3 zijn de drie dichtste naburen van het koperion, terwijl O4 zich op een afstand van 3.13 Å bevindt. De metingen werden uitgevoerd op een Cu-SSZ-13 sample met Si/Al verhouding gelijk aan 9 en een Cu/Al verhouding gelijk aan 0.18.



Figuur 5.2: Lokale structuur van Cu^{2+} in chabaziet volgens EXAFS analyses.^[51]

Deze resultaten werden door Deka et al. bevestigd.^[11] Via EXAFS data bekwamen ze een dichtste nabuur bindingsafstand van 1.95 Å en een coördinatiegetal gelijk aan drie. De afstand tot het vierde zuurstofatoom was in dit geval echter 2.94 Å. Dit kan te wijten zijn aan het feit dat hier met een SSZ-13 sample gewerkt werd met een Si/Al verhouding van 18. Interessant om op te merken is het feit dat de aanwezigheid van een tweede koperion werd gedetecteerd op een afstand van 3.76 Å. Hoewel dit op het eerste zicht wijst op de mogelijke aanwezigheid van dinucleaire koperionen, is uit het voorgaande af te leiden dat de kopersite in het centrum van de 6MR een spiegelsite heeft aan de tegenovergestelde zijde van de D6R. De afstand tussen boven- en ondervlak van de D6R blijkt inderdaad ongeveer gelijk te zijn aan 3.8 Å.

5.3 Moleculaire modellering van koperhoudend chabaziet

5.3.1 Modellen

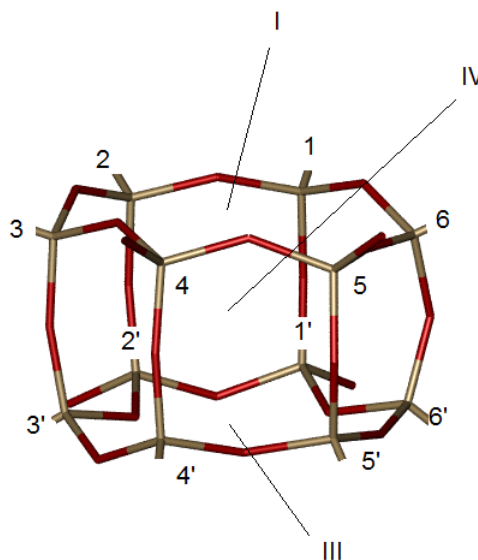
Zoals uit voorgaande paragraaf blijkt, is voldoende experimenteel bewijs dat het koperion in chabaziet een geïsoleerd koperion is dat zich in het centrum van een 6MR ring bevindt. Over de posities van de Al atomen in koperhoudend chabaziet is echter heel weinig tot geen theoretisch of experimenteel onderzoek verricht.

Om een neutraal systeem te bekomen, moet de positieve lading van Cu^{2+} gecompenseerd worden met twee Si/Al substituties. Deze Al atomen kunnen zich dichtbij of ver van het koperion bevinden en hierbij wordt gerefereerd naar Al atomen die zich binnen of buiten de D6R, waar het koperion zit, bevinden. Om geen enkele mogelijke combinatie van posities uit te sluiten, worden zowel configuraties waarbij beide Al atomen zich ver van of dicht bij het koperion bevinden als configuraties waarbij één Al zich ver van en één Al zich dicht bij het koperion bevindt, gemodelleerd.

Indien beide Al atomen zich dichtbij het koperion bevinden, moeten verschillende configuraties worden bekeken. In principe zijn er $12 \cdot 11 = 132$ mogelijkheden om de twee Al atomen te plaatsen in de D6R. Door rekening te houden met het feit dat alle T sites kristallografisch equivalent zijn, de ruimtengroep van zuiver chabaziet en de Löwenstein regel^[45], die zegt dat Al atomen ten minste door twee O atomen moeten worden gescheiden, wordt dit aantal gereduceerd tot 7.

In figuur 5.3 wordt de naamconventie van de verschillende configuraties uitgelegd. De Romeinse cijfers duiden de mogelijke kopersites aan terwijl de gewone cijfers de mogelijke Al sites voorstellen. We starten met de structuren waarbij beide Al atomen zich in dezelfde 6MR bevinden als het koperion. Het koperion bevindt zich bijvoorbeeld in site I. Aangezien alle T sites equivalent zijn kan de positie van het eerste Al atoom willekeurig gekozen worden. Voor de eenvoud kiezen we site 1. Nu rijzen er een aantal beperkingen voor de keuze van de positie van het tweede Al. Sites 2 en 6 zijn verboden door de Löwenstein regel. Sites 3 en 4 zijn daarentegen wel mogelijk. In principe komt ook site 5 in aanmerking maar door de symmetrie van het rooster is de keuze voor deze site equivalent met de keuze voor site 3. Een rotatie over 120° zet beide configuraties namelijk in elkaar om. Wanneer de twee Al atomen zich in dezelfde 6MR als het koperion bevinden, resten ons dus twee te bestuderen configuraties: I-1-3 en I-1-4.

Analoog bepalen we de mogelijke configuraties waarbij één Al zich in dezelfde 6MR als het koperion bevindt en één Al in de tegenovergestelde 6MR. Opnieuw wordt site I als kopersite genomen en kiezen we site 1 als positie voor het eerste Al atoom. Site 1' voor het tweede Al wordt verboden door de Löwenstein regel. Site 2' is wel mogelijk. Hoewel op het eerste zicht de keuze voor site 6' equivalent lijkt met site 2' is dit niet zo. Dit is te wijten aan het feit dat twee O atomen die gescheiden worden door een Si atoom niet equivalent zijn (O(B) en O(C) uit figuur 5.1). Structuur I-1-2' is wel equivalent met structuur III-1-6'. Analoog is site 3' een mogelijke site maar is site 5' niet equivalent hiermee door de niet-equivalentie van twee opeenvolgende zuurstofatomen en de aanwezigheid van het koperion in site I. De laatste mogelijkheid is site 4'. De mogelijke structuren in het geval van twee Al atomen verspreid



Figuur 5.3: D6R met aanduiding van de mogelijke koper- en aluminiumsites. ^[39]

over de twee 6MR's van de D6R zijn dus: I-1-2', I-1-3', I-1-4', I-1-5' en I-1-6'.

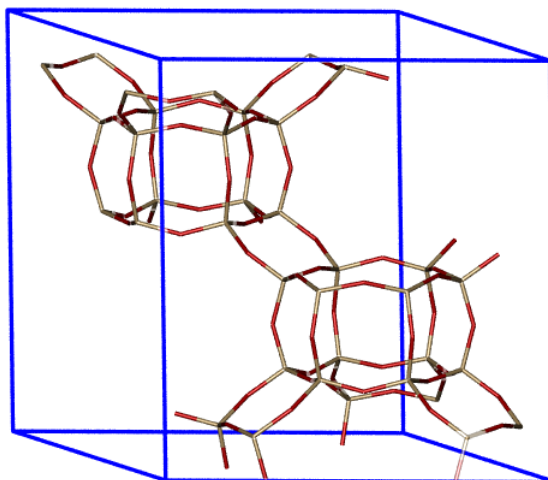
Indien beide Al atomen zich ver van het koperion bevinden, moet slechts één configuratie worden bekeken. Het maakt namelijk niet uit hoe ver het Al atoom zich buiten de D6R bevindt. Bovendien speelt de onderlinge interactie van beide Al atomen geen rol op de coördinatie van het koperion. Deze configuratie wordt I-0 genoemd. Ook als één Al atoom zich dicht bij het koperion bevindt, volstaat één enkele configuratie aangezien alle T sites uit de 6MR equivalent zijn. Deze structuur noemen we I-1. In totaal worden dus 9 verschillende configuraties bestudeerd.

5.3.2 Geometrieoptimalisaties en energieberekeningen

Methode

We starten van de eenheidscel van zuiver chabaziet zoals bekomen uit XRD data. Deze eenheidscel wordt voorgesteld in figuur 5.4. Zoals eerder vermeld bestaat deze eenheidscel uit 36 Si atomen wat overeenkomt met drie D6R's. De som van het aantal Si atomen en het aantal O atomen is gelijk aan 108. Aan deze eenheidscel voegen we een koperion in het centrum van een 6MR toe. Daarnaast vervangen we twee Si atomen door Al atomen zoals besproken in de vorige paragraaf. Het voorgaande gebeurt aan de hand van het programma ZEOBUILDER. ^[52]

Elk van de 9 configuraties wordt geoptimaliseerd met behulp van het computationele programma CP2K. Merk op dat we enkel de posities van de atomen relaxeren en het volume en



Figuur 5.4: Eenheidscel chabaziet.^[39]

de vorm van de eenheidscel invariant laten. We gebruiken DFT met de BLYP XC functionaal. Als basisset wordt geselecteerd voor GAPW met een cut-off energie van 500 Rydberg. Om het harde gedeelte van de golf functies te beschrijven gebruiken we een DZVP basis (dubbele ζ basis) voor Al, O en Si, en een TZVP (drievoudige ζ basis) voor Cu. Meer informatie over de technische details van het voorgaande kan gevonden worden in hoofdstuk 2.

Energie

In tabel 5.1 worden de energiever verschillen ΔE (kJ/mol) van de configuraties ten opzichte van de energetisch meest stabiele structuur I-1-4 vermeld.

Zoals eerder gezegd is I-1-4 energetisch de meest stabiele structuur gevolgd door I-1-3. We kunnen dus besluiten dat de configuraties waarbij de Al atomen zich in dezelfde 6MR als het koperion bevinden energetisch het meest gunstig zijn. Deze configuraties worden gevolgd door de structuren met één Al in het bovenvlak en één Al in het ondervlak van de D6R waar het koperion zich bevindt. De structuren waarbij ten minste één Al veraf is gelegen, zijn het minst stabiel. Vooral structuur I-0 heeft een beduidend hogere energie dan de overige structuren.

De energierangschikking in tabel 5.1 werd ook gevonden door Grey et al. waar calciumhoudend chabaziet wordt bestudeerd.^[45] Ook Göttl en Hafner duiden I-1-4 aan als de meest stabiele configuratie.^[43]

Tabel 5.1: Energieverschillen van de configuraties ten opzichte van de energetisch meest stabiele structuur (I-1-4).

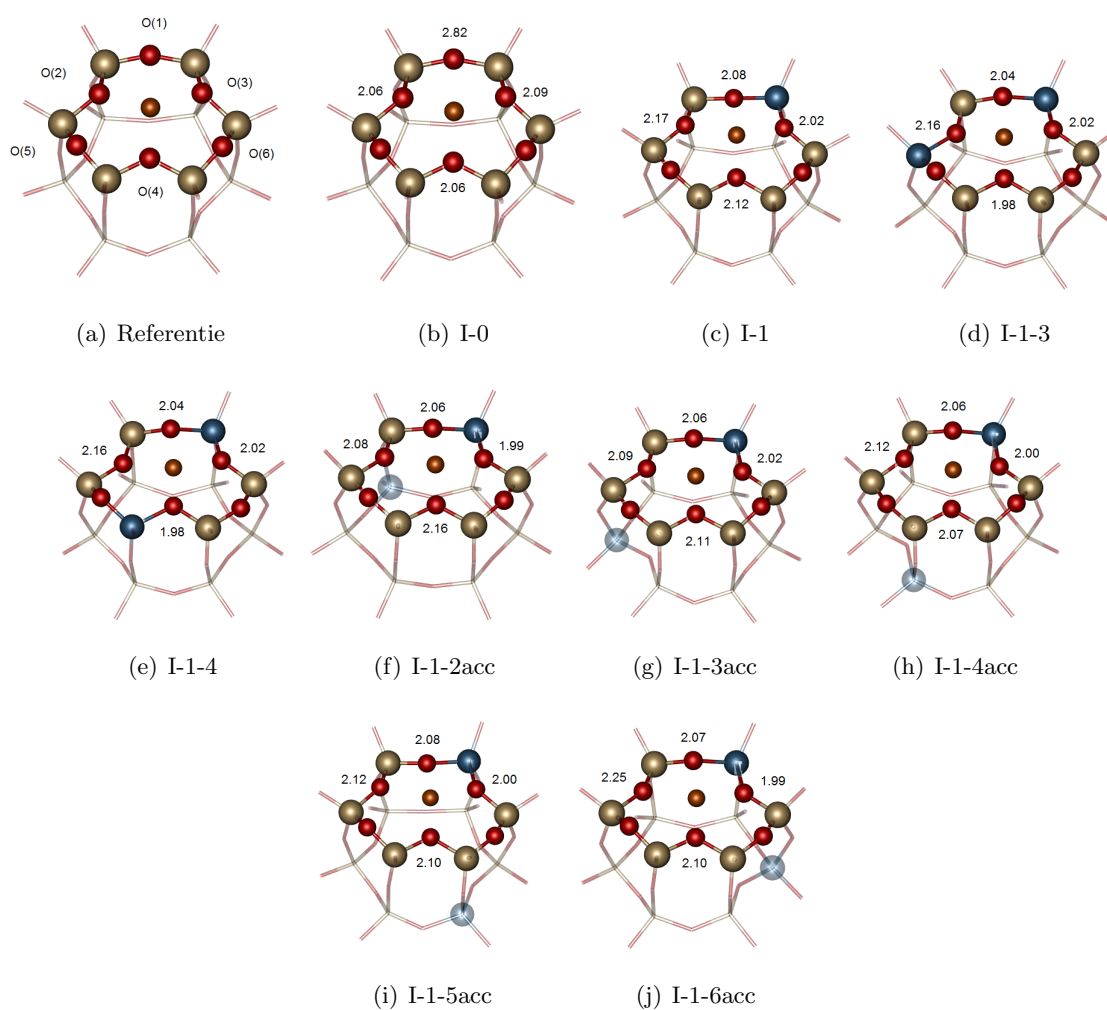
Configuratie	ΔE [kJ/mol]
I-0	206.0
I-1	86.4
I-1-3	10.3
I-1-4	0.0
I-1-2'	64.0
I-1-3'	56.5
I-1-4'	61.1
I-1-5'	65.1
I-1-6'	70.7

Geometrie

In figuur 5.5 worden alle geoptimaliseerde configuraties voorgesteld. Om overzichtelijk te blijven wordt enkel de D6R waar het koperion zich bevindt, weergegeven. Alle afstanden zijn weergegeven in Å. In tabel 5.2 vinden we de relevante Cu-O afstanden terug. Dit zijn de afstanden tussen het koperion en zijn vier dichtste naburen. De conventie voor de benaming van de verschillende O atomen wordt vastgelegd in figuur 5.5(a).

Wat eerst opvalt, is het feit dat het koperion in elk van de structuren een viervoudige coördinatie heeft behalve in structuur I-0. In deze configuratie is de coördinatie eerder drievoudig met een gemiddelde Cu-O afstand van 2.07 Å. O(1) is een relatief grote afstand (2.82 Å) verwijderd van het koperion. In de andere configuraties zijn de atomen O(1) en O(3) steeds gebonden aan een Al atoom. De afstand tussen het koperion en deze zuurstofatomen ligt respectievelijk in het interval [2.04; 2.08] en [1.99; 2.02]. Op basis van deze afstanden is er dus weinig onderscheid tussen de verschillende configuraties. De spreiding op de afstanden tussen het koperion en de zuurstofatomen O(2) en O(4) is groter. Deze afstanden zijn namelijk afhankelijk van de positie van het tweede Al. Hier zijn verschillen waarneembaar in de grootte-orde van 0.1 Å.

Hafner et al. hebben de structuren I-1-4 en I-1-3' gemodelleerd aan de hand van het computationele programma VASP.^[43] Zij gebruikten echter een kleinere eenheidscel met rhombohedrale symmetrie bestaande uit 12 T atomen. De optimalisatie van het koperhoudend chabaziet werd zowel uitgevoerd met GGA als hybride functionalen. Voor de configuratie I-1-4 werden onafhankelijk van de functionaal vier sterke Cu-O bindingen gevonden met een gelijke lengte van $\approx 2 \pm 0.05$ Å. Enkel de Cu-O(2) afstand uit tabel 5.2 wijkt hiervan af. Bij I-1-3' zijn


Figuur 5.5: Coördinatie omgeving van Cu^{2+} .^[39]
Tabel 5.2: Relevante Cu-O afstanden (Å) voor de verschillende configuraties.

	Cu-O(1)	Cu-O(2)	Cu-O(3)	Cu-O(4)
I-0	2.82	2.06	2.09	2.06
I-1	2.08	2.17	2.02	2.12
I-1-3	2.07	2.02	2.02	2.12
I-1-4	2.04	2.16	2.02	1.98
I-1-2'	2.06	2.08	1.99	2.16
I-1-3'	2.06	2.09	2.02	2.11
I-1-4'	2.06	2.12	2.00	2.07
I-1-5'	2.08	2.18	2.00	2.10
I-1-6'	2.07	2.25	1.99	2.10

er echter grotere verschillen tussen de structuur uit deze studie en de structuur van Hafner et al. Zij bekomen een koperion die eerder drievoudig gecoördineerd is met een gemiddelde Cu-O afstand die gelijk is aan 1.99 Å (GGA functionaal) en 1.94 Å (hybride functionaal). Daarnaast is er een beduidend zwakkere interactie met een vierde zuurstofatoom. Opmerkelijk is ook dat alle vier de zuurstofatomen zich aan dezelfde kant van de 6MR bevinden. In deze studie ligt O(4) aan de tegenovergestelde kant van de 6MR.

De verschillen tussen de studie van Hafner et al. en deze studie kunnen diverse oorzaken hebben: het computationele programma, de eenheidscel, de XC functionaal, gebruikte basissets, ... Maar ook de keuze voor de initiële positie van het koperion kan invloed hebben op de relaxatie. Daarom werd de relaxatie van I-1-3' opnieuw uitgevoerd met het koperion initieel iets dichterbij het Al in dezelfde 6MR als het koperion. Dit lijkt de interactie met vier zuurstofatomen aan dezelfde kant van de 6MR te bevorderen. De Cu-O afstanden worden vermeld in tabel 5.3. Ter vergelijking worden ook de eerder gevonden afstanden voor I-1-3' vermeld. In de nieuwe I-1-3' treffen we een viervoudige coördinatie aan die enkel in de Cu-O(4) afstand 0.01 Å afwijkt van de oude I-1-3'. Uit deze berekening blijkt dat de initiële positie van het koperion dus geen invloed heeft op het relaxatieproces, althans bij structuur I-1-3'.

Tabel 5.3: Relevante Cu-O afstanden (Å) voor de verschillende configuraties.

	Cu-O(1)	Cu-O(2)	Cu-O(3)	Cu-O(4)
I-1-3' (oud)	2.06	2.09	2.02	2.11
I-1-3' (nieuw)	2.06	2.09	2.02	2.12

5.3.3 EPR resultaten

Methode

Gebruik makend van de geoptimaliseerde structuren, worden de EPR grootheden vervolgens berekend. Aangezien periodieke EPR berekeningen in CP2K computationeel intensief zijn, berekenden we de EPR parameters van de D6R met het computationele programma ORCA.

De D6R werd bekomen door deze weg te snijden uit de eenheidscel. De loshangende zuurstofatomen werden getermineerd met waterstofatomen. Daarna optimaliseerden we met behulp van DFT de posities van de waterstofatomen terwijl de overige atomen vast werden gehouden. Als XC functionaal kozen we voor B3LYP. ORCA werkt met gelokaliseerde basissets: een dubbele ζ basis (VDZP) werd gebruikt voor Al, O en Si terwijl een drievoudige ζ basis (TZVP) gebruikt werd voor Cu.

Na de relaxatie van de waterstofatomen, kan gestart worden met de EPR berekeningen. Opnieuw kozen we voor de B3LYP functionaal. Aangezien de EPR parameters sterk afhangen van de golffunctie, is een nauwkeurige beschrijving noodzakelijk. Daarom gebruikten we hier een drievoudige ζ basis voor Al, O en Si en een speciale basisset voor Cu, namelijk de *core properties* basisset (CP) met drie polarisatiefuncties. Deze basisset laat een meer nauwkeurige beschrijving toe van de golffunctie in de buurt van de kern.

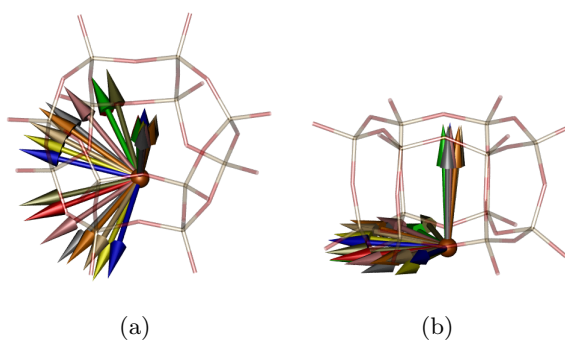
g tensor

De Δg van de verschillende configuraties zijn weergegeven in tabel 5.4. Dit zijn de verschillen tussen de eigenwaarden van de g tensor en de vrije elektron waarde 2.002319. Het eerste wat opvalt is dat configuratie I-0, net zoals bij de geometrie, uit de toon valt. Tussen de overige configuraties is er weinig verschil. De Δg_{xx} waarden bevinden zich in het interval [54; 66], de Δg_{yy} waarden bevinden zich in het interval [66; 72], met uitzondering van I-1-4 die een Δg_{yy} waarde heeft van 84, en de Δg_{zz} waarden tenslotte bevinden zich in het interval [216; 233]. Merk bovendien op dat de Δg_{xx} en Δg_{yy} waarden nauwelijks van elkaar verschillen zodat we benaderend kunnen spreken van een axiale g tensor.

Tabel 5.4: Δg eigenwaarden (ppt) en hyperfijnwaarden (MHz) voor de verschillende configuraties.

	Δg_{xx}	Δg_{yy}	Δg_{zz}	A_{iso}	A_{xx}	A_{yy}	A_{zz}
I-0	121	147	507	132	-139	7	131
I-1	64	70	226	-154	163	166	-329
I-1-3	59	67	222	-156	170	177	-347
I-1-4	54	84	229	-88	136	221	-358
I-1-2'	59	66	216	-164	166	172	-339
I-1-3'	65	69	226	-156	167	178	-345
I-1-4'	63	72	230	-145	161	189	-350
I-1-5'	66	71	233	-155	167	173	-339
I-1-6'	61	70	224	-159	163	154	-318

In figuur 5.6 worden de eigenvectoren van de g tensor van de verschillende configuraties voorgesteld. Alle configuraties hebben een eigenvector die loodrecht op het vlak van de 6MR staat. Deze eigenvector komt overeen met de eigenwaarde g_{zz} . Daarnaast hebben de configuraties twee eigenvectoren die zich in het vlak van de 6MR bevinden. Deze eigenvectoren stemmen overeen met de eigenwaarden g_{xx} en g_{yy} . Aangezien de g tensor benaderend axiaal is, is de ligging van deze vectoren slechts bepaald op een rotatie rond de eigenvector horende bij g_{zz} na.



Figuur 5.6: Eigenvectoren van de g tensor van I-0 (blauw), I-1 (rood), I-1-3 (grijs), I-1-4 (oranje), I-1-2' (geel), I-1-3' (bruin), I-1-4' (zilver), I-1-5' (groen), I-1-6' (roze).^[39]

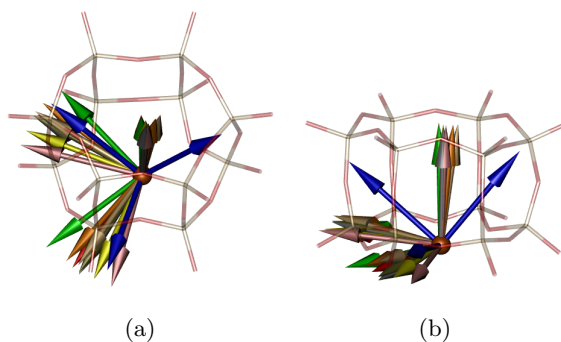
A tensor

De hyperfijnwaarden van de verschillende configuraties zijn tevens weergegeven in tabel 5.4. De isotrope A_{iso} wordt berekend als het gemiddelde van de drie hyperfijneigenwaarden. De waarden A_{xx} , A_{yy} en A_{zz} zijn gedefinieerd als het verschil van de hyperfijneigenwaarden en de isotrope waarde A_{iso} . Met uitzondering van de configuraties I-0 en I-1-4 bestaan alle configuraties uit een benaderend axiale hyperfijntensor. A_{iso} is, mits kleine afwijkingen, gelijk aan -150 MHz, $A_{\text{xx}} \approx A_{\text{yy}} \approx 160$ MHz en $A_{\text{zz}} \approx -340$ MHz. De hyperfijnwaarden van I-1-4 liggen nog enigszins in de buurt van deze waarden, terwijl de hyperfijnwaarden van I-0 drastisch afwijken.

In figuur 5.7 worden de eigenvectoren van de A tensor van de verschillende configuraties voorgesteld. Configuratie I-0 heeft slechts één vector in het vlak van de 6MR en twee vectoren die zich buiten het vlak van de 6MR bevinden. Alle andere configuraties hebben een eigenvector die loodrecht op het vlak van de 6MR staat en twee eigenvectoren die zich in het vlak van de 6MR bevinden. De eigenvector loodrecht op de 6MR komt overeen met de eigenwaarde A_{zz} . De eigenvectoren in het vlak stemmen overeen met de eigenwaarden A_{xx} en A_{yy} .

Spindensiteit

Een belangrijke grootte in de berekening van de g en A tensor van een moleculair systeem is de spindensiteit. Deze spindensiteit wordt berekend als het verschil van de densiteit van de spin up elektronen en de spin down elektronen. Ze kan dus zowel positief als negatief zijn. In figuur 5.8 wordt de spindensiteit van alle configuraties weergegeven. De positieve spindensiteit is weergegeven in het blauw en de negatieve spindensiteit in het rood. Bovendien is de schaal waarmee de negatieve densiteit wordt weergegeven ongeveer 430 keer kleiner dan de



Figuur 5.7: Eigenvectoren van de A tensor van I-0 (blauw), I-1 (rood), I-1-3 (grijs), I-1-4 (oranje), I-1-2' (geel), I-1-3' (bruin), I-1-4' (zilver), I-1-5' (groen), I-1-6' (roze).^[39]

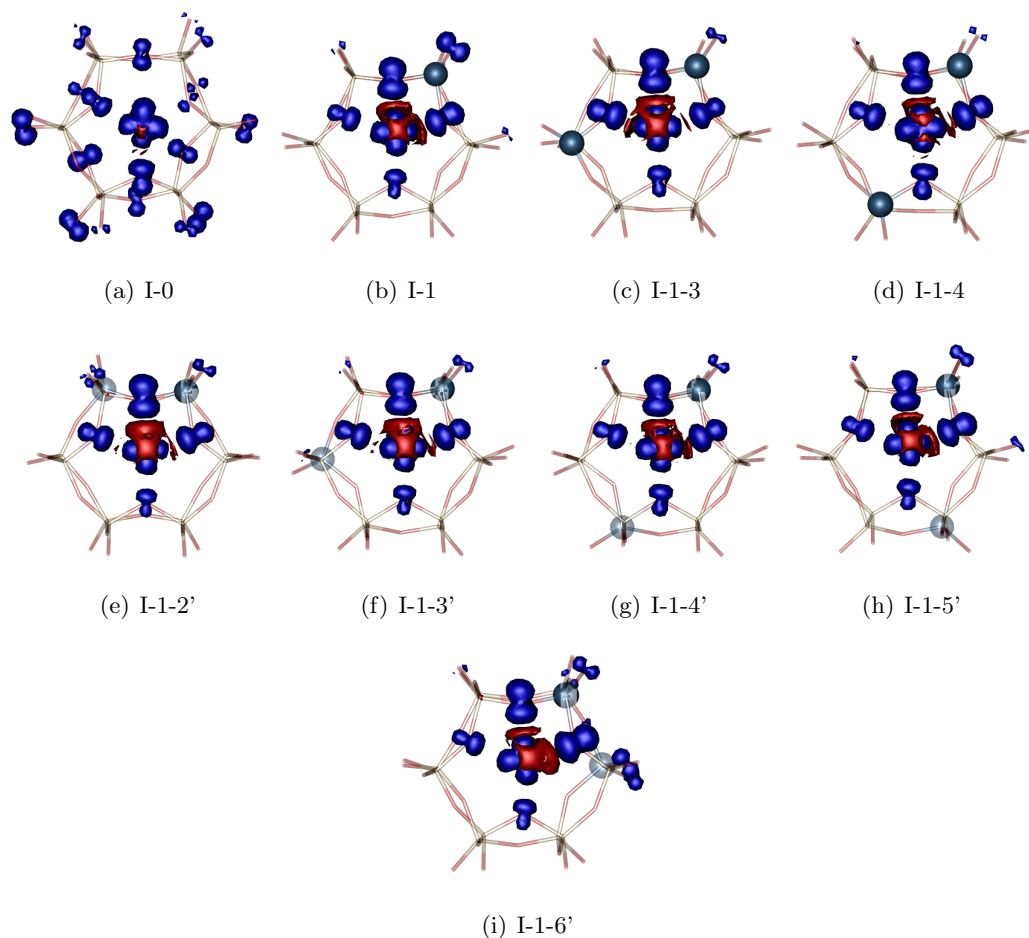
schaal van de positieve densiteit.

In alle configuraties is een verhoogde spindensiteit waarneembaar op het koperion en de vier dichtste naburen. De spindensiteit laat dus duidelijk de bindende eigentoestand gevormd door Cu-d en O-p toestanden tot uiting komen. Er is echter ook een niet te verwaarlozen spindichtheid aanwezig op zuurstofatomen die niet tot de D6R behoren. Dit is bv. duidelijk zichtbaar voor configuratie I-0.

5.4 Besluit

Korhonen et al. en Deka et al. hebben experimenteel aangetoond dat het koperion in Cu-SSZ-13 drievoudig gecoördineerd is met een gemiddelde Cu-O afstand van respectievelijk 1.93 Å en 1.95 Å.^[51,11] De geometrie van configuratie I-0 is de enige die dit resultaat benadert hoewel experimenteel O(1), O(2) en O(3) de dichtste naburen zijn terwijl hier O(2), O(3) en O(3) de dichtste naburen zijn. In alle overige configuraties bestaat de eerste coördinatiesfeer van het koperion uit vier zuurstofatomen.

Op basis van de computationeel berekende EPR parameters kan een onderscheid worden gemaakt tussen de drievoudige en viervoudige coördinatie van het koperion. De drievoudige coördinatie wordt gekenmerkt door $g_{\parallel} = 2.51$ en $A_{\parallel} = 263$ MHz terwijl de viervoudige coördinatie wordt gekarakteriseerd door $g_{\parallel} = 2.23$ en $A_{\parallel} = -488$ MHz. Deze EPR resultaten worden samen met de experimentele EPR gegevens van gedehydrateerde koperhoudende zeolieten uit hoofdstuk 4 weergegeven in figuur 5.9. De EPR parameters van structuur I-0 behoren noch tot groep 1 noch tot groep 2. De hyperfijnwaarde A_{\parallel} van de overige configuraties sluiten goed aan bij deze van groep 1 terwijl g_{\parallel} te klein is.

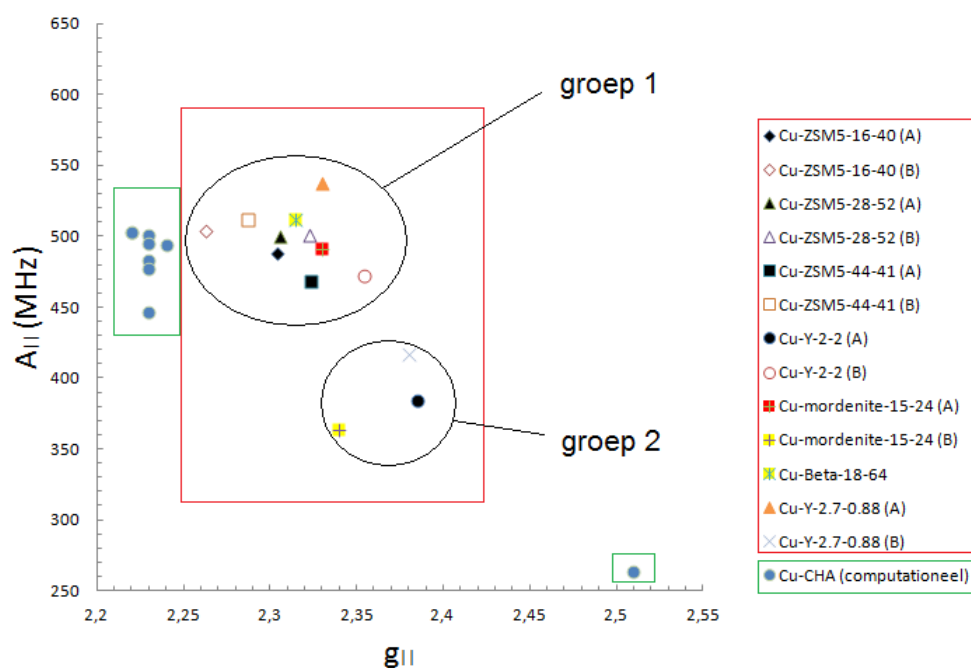


Figuur 5.8: Iso-oppervlakken van de spindensiteit, met aanduiding van positieve (blauwe) en negatieve (rood) waarden.^[39]

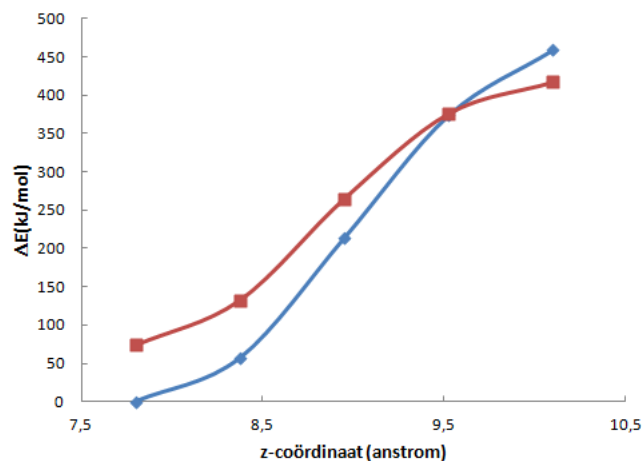
5.5 Extra berekeningen

5.5.1 Centrum van de D6R

Hoewel experimenteel reeds is vastgesteld dat het koperion zich in het centrum van de 6MR bevindt, is het interessant de energiebarrière te berekenen die het koperion moet overbruggen om zich van het centrum van de 6MR naar het centrum van de D6R te verplaatsen. Zo krijgen we een idee van de relatieve stabiliteit van het centrum van de 6MR ten opzichte van het centrum van de D6R. Het koperion werd initieel in het centrum van de 6MR geplaatst en vervolgens verplaatst naar het centrum van de 6DR. In figuur 5.10 is de energie van het moleculair systeem uitgezet in functie van de z coördinaat van het koperion. De berekening werd uitgevoerd op de configuraties I-1-4 en I-1-3'. Zoals verwacht is de energiebarrière in configuratie I-1-4 ($\Delta E = 459\text{kJ/mol}$) groter dan in I-1-3' ($\Delta E = 285\text{kJ/mol}$).



Figuur 5.9: Vergelijking van de computationeel berekende EPR parameters van Cu-CHA met experimentele EPR gegevens van gedehydrateerde koperhoudende zeolieten uit hoofdstuk 4.



Figuur 5.10: Energiebarrière voor de configuraties I-1-4 en I-1-3'.

5.5.2 Twee koperionen in één D6R

Upakul Deka et al. rapporteerden de aanwezigheid van een tweede koperion in de tegenovergestelde 6MR waar het eerste koperion zich bevindt.^[11] Ze wezen er echter op dat dit te wijten kan zijn aan de aanwezigheid van een spiegelsite. Bij Si/Al verhoudingen van 9 of 18 en een Cu/Al verhouding van 0.18 is het tevens weinig waarschijnlijk dat er zich twee

koperionen binnen één D6R bevinden. Om deze mogelijkheid toch niet uit te sluiten hebben we deze situatie bestudeerd door een koperion in site III (zie figuur 5.3) toe te voegen aan de configuraties I-1-4 en I-1-3'. De nieuwe configuraties worden logischerwijs I-III-1-4 en I-III-1-3' genoemd. Merk op dat we per configuratie twee mogelijkheden hebben. De twee ongepaarde elektronen kunnen namelijk koppelen tot een totale spin S gelijk aan nul of één.

De energiever verschillen van de vier structuren ten opzichte van de energetisch meest stabiele structuur worden weergegeven in tabel 5.5. Beide spintoestanden zijn duidelijk stabiel in configuratie I-III-1-4 dan in I-III-1-3'. Dit stemt overeen met de voorgaande resultaten met één koperion in de D6R. Bij configuratie I-III-1-3' lijkt de spintoestand $S=1$ stabiel te zijn dan de spintoestand $S=0$. Uit een SCF berekening is er echter energetisch geen onderscheid tussen de spintoestanden bij configuratie I-III-1-4. Daarom hebben we een bijkomende berekening uitgevoerd die de parameter J_{AB} van de fenomenologische Hamiltoniaan $-2J_{AB}\hat{S}_A\hat{S}_B$ bepaalt. Deze *Heisenberg Dirac van Vleck* Hamiltoniaan parametrizeert de interactie tussen twee spinsystemen. Als J_{AB} positief is dan heeft de hoogste spintoestand de laagste energie. Omgekeerd heeft de laagste spintoestand de laagste energie als J_{AB} negatief is. De parameter J_{AB} kan berekend worden aan de hand van een gebroken symmetrie formalisme. In dit formalisme probeert men een golf functie te bekomen die de spatiale en spin symmetrie breekt. In ORCA wordt J_{AB} voor een systeem bestaande uit N_A ongepaarde elektronen op site A en N_B ongepaarde elektronen op site B bepaald uit twee afzonderlijke SCF berekeningen. Een eerste berekening bepaalt de energie van de hoge spintoestand met $S = \frac{(N_A+N_B)}{2}$. Daarna wordt de gebroken symmetrie berekening uitgevoerd die een systeem met N_A spin up orbitalen quasi gelokaliseerd op site A en N_B spin down orbitalen quasi gelokaliseerd op site B simuleert met $M_S = \frac{(N_A-N_B)}{2}$. Er bestaan verschillende mogelijkheden om uit deze twee berekeningen de parameter J_{AB} te halen maar ORCA verkiest de volgende:^[18]

$$J_{AB} = -\frac{(E_{HS} - E_{BS})}{\langle S^2 \rangle_{HS} - \langle S^2 \rangle_{BS}} \quad (5.1)$$

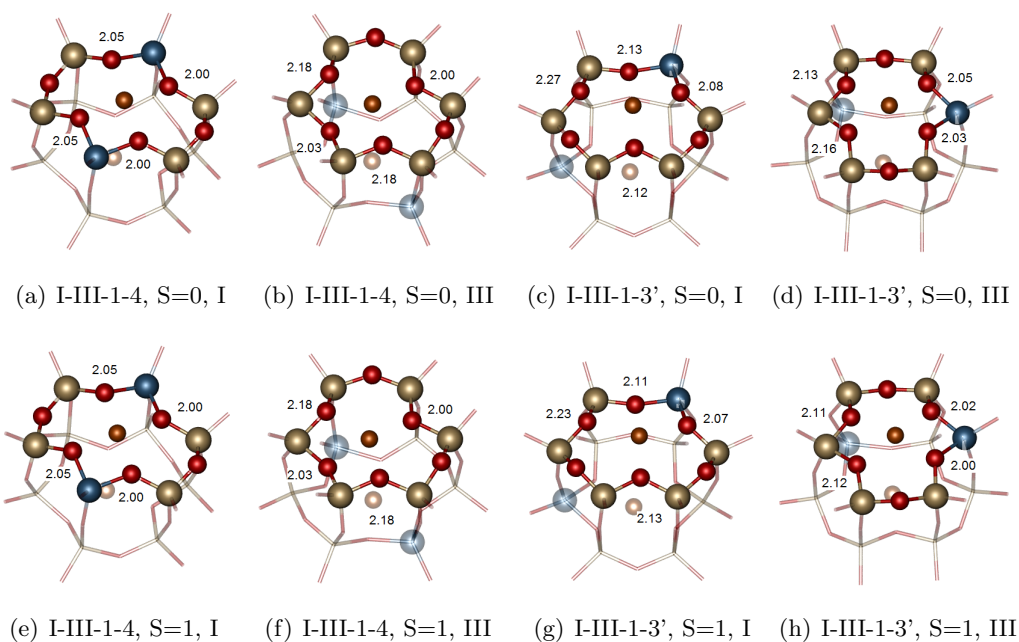
Voor configuratie I-III-1-4 is $J_{AB} = 31.94 \text{ cm}^{-1}$ en voor configuratie I-III-1-3' is $J_{AB} = 0.61 \text{ cm}^{-1}$. Beide configuraties verkiezen dus de hoogste spintoestand in tegenstelling tot wat de SCF berekening ons bij I-III-1-3' voorspelde.

De vier gerelaxeerde structuren worden weergegeven in figuur 5.11. Per structuur wordt zowel de onder- als bovenkant van de D6R getoond om de coördinatie van beide koperionen te bestuderen. Alle afstanden zijn weergegeven in Å.

Wat betreft configuratie I-III-1-4 is er geometrisch geen onderscheid tussen de twee spintoestanden. Zowel in site I als in site III is het koperion viervoudig gecoördineerd. In site I zijn de zuurstofatomen O(1), O(2), O(4) en O(6) de vier dichtste naburen, terwijl in site III O(1), O(3), O(5) en O(6) de dichtste naburen zijn. De benaming van de zuurstofatomen gebeurt

Tabel 5.5: Energieverschillen van de configuraties I-III-1-4 en I-III-1-3' in beide spintoestanden ($S=0$ en 1) ten opzichte van de energetisch meest stabiele structuur.

Configuratie	ΔE [kJ/mol]
I-III-1-4 ($S=0$)	0
I-III-1-4 ($S=1$)	0
I-III-1-3' ($S=0$)	102.9
I-III-1-3' ($S=1$)	97.3

**Figuur 5.11:** Geometrische structuur van I-III-1-4 en I-III-1-3' ($S=0$ en $S=1$).^[39]

volgens figuur 5.5(a). Ook bij configuratie I-III-1-3' is er geometrisch nauwelijks onderscheid tussen de spintoestanden $S=0$ en $S=1$. In site I is het koperion gecoördineerd met O(1), O(2), O(3) en O(4) en in site III met O(2), O(3), O(5) en O(6).

De Δg waarden en hyperfijnwaarden voor de structuren I-III-1-4 en I-III-1-3' zijn weergegeven in tabel 5.6. Zowel de g tensoren als de A tensoren zijn benaderend axiaal. Beide structuren worden gekenmerkt door dezelfde Δg_{zz} . Bovendien is deze waarde nauwelijks verschillend van de Δg_{zz} bekomen bij de configuraties met slechts één koperion in de D6R die ten minste één aluminium bevat. De hyperfijnwaarden van het koperion in site I verschillen nauwelijks voor beide structuren. Voor site III is wel een beduidend verschil waarneembaar. Tevens is het belangrijk om op merken dat de hyperfijntensoren van beide structuren opvallende verschillen vertonen met deze van de configuraties met slechts één koperion in de D6R. Op basis van de

hyperfijnwaarden kunnen we dus een onderscheid kunnen maken tussen structuren met $S=0$ of $S=1$ en $S=1/2$.

Tabel 5.6: Δg (ppt) en hyperfijn (MHz) waarden voor de configuraties I-III-1-4 en I-III-1-3'.

	Δg_{xx}	Δg_{yy}	Δg_{zz}	A_{iso}	A_{xx}	A_{yy}	A_{zz}
I-III-1-4 (I)	58	87	232	-87	94	98	-193
I-III-1-4 (III)	58	87	232	-15	56	88	-145
I-III-1-3' (I)	66	69	221	-82	89	96	-185
I-III-1-3' (III)	66	69	221	-68	71	75	-146

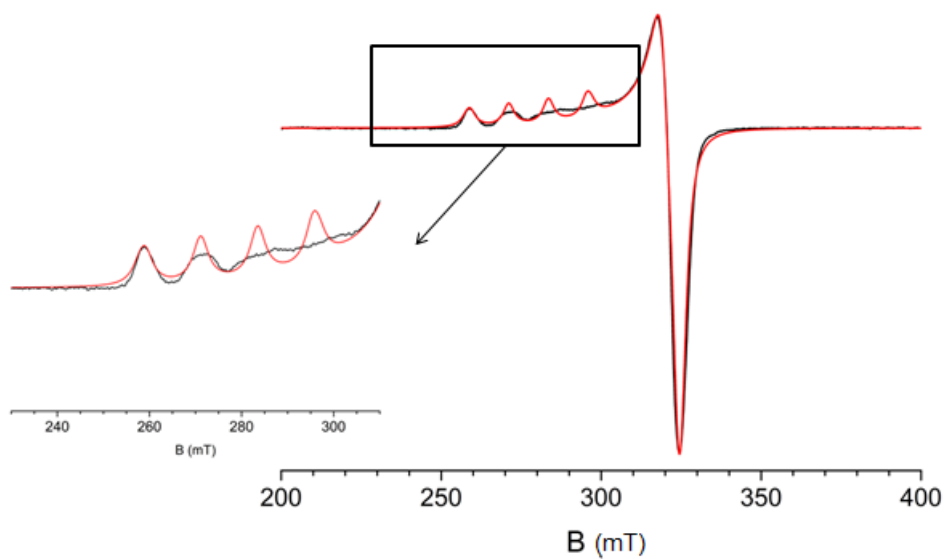
Hoofdstuk 6

Gehydrateerd koperhoudend chabaziet

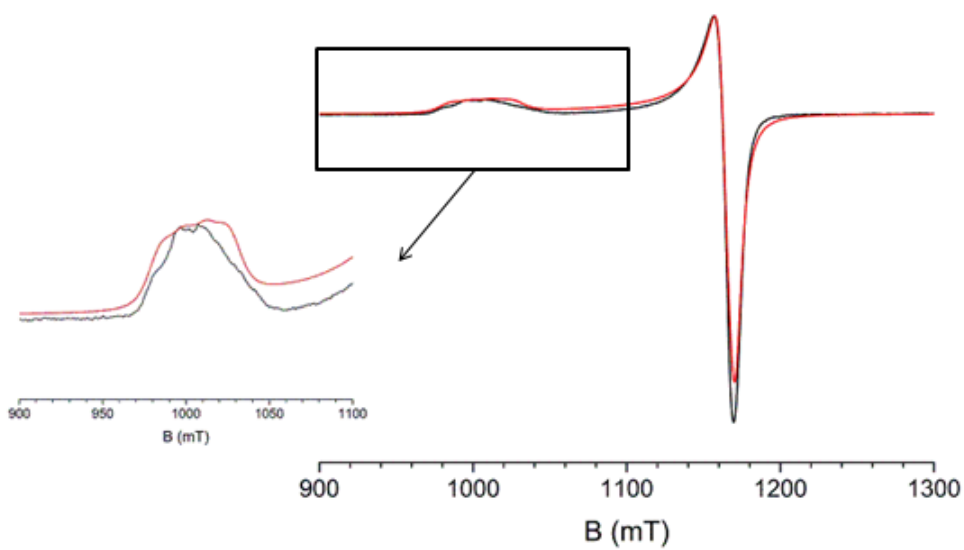
6.1 Experimentele EPR spectrum van gehydrateerd Cu-CHA

De EPR experimenten op gehydrateerd koperhoudend chabaziet werden uitgevoerd door dr. Hendrik De Cooman (EMR groep en Centrum voor Moleculaire Modelling). De experimenten werden uitgevoerd op een Cu-SSZ-13 sample met een Si/Al verhouding gelijk aan 20. Zoals eerder opgemerkt in hoofdstuk 4 moet het EPR spectrum van een gehydrateerd koperhoudend zeoliet opgemeten worden bij een lage temperatuur. Zo wordt de bewegingsvrijheid van het koperion beperkt. Zowel het X band (9.374 GHz) als het Q band (33.975 GHz) EPR spectrum in figuur 6.1 werd opgemeten bij een temperatuur van 20 K.

Na fitting werden de volgende EPR waarden bekomen: $g_{\parallel} = 2.415$, $A_{\parallel} = 410$ MHz voor het X band spectrum en $g_{\parallel} = 2.415$, $A_{\parallel} = 450$ MHz voor het Q band spectrum. Door een gebrek aan resolutie konden g_{\perp} en A_{\perp} niet nauwkeurig worden bepaald. Ook A_{\parallel} bij het Q band spectrum is minder accuraat wegens beperkte resolutie. Bij beide fittings werd bovendien verondersteld dat slechts één type EPR actief centrum aanwezig is. De waarden zijn desalniettemin in goede overeenstemming met experimentele EPR data van andere koperhoudende zeolieten (zie tabel 4.3).



(a) X band frequentie van 9.374 GHz.



(b) Q band frequentie van 33.975 GHz.

Figuur 6.1: Experimenteel (zwart) en gefit (rood) EPR spectrum van een gehydrateerd Cu-SSZ-13 sample met een Si/Al verhouding van 20 bij een temperatuur van 20 K.

6.2 Moleculaire modellering van gehydrateerd Cu-CHA

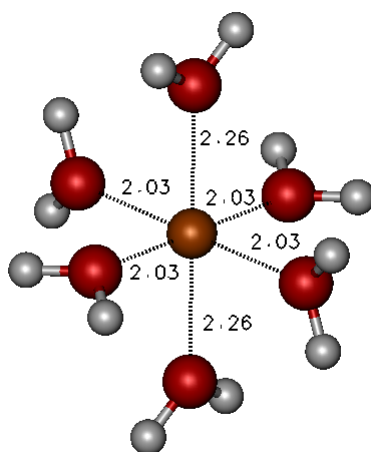
6.2.1 Volledig gehydrateerd Cu-CHA

Model

Om volledig gehydrateerd koperhoudend chabaziet te modelleren, gebruiken we het clustermodel $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$. Uit hoofdstuk 4 volgt immers dat de eerste coördinatiesfeer van het koperion bestaat uit watermoleculen en het zeolietrooster bijgevolg een beperkte invloed heeft.

Geometrie

De cluster werd geoptimaliseerd met behulp van DFT B3LYP geïmplementeerd in ORCA. Als basisset werd geselecteerd voor een dubbele ζ basis voor de atomen O en H, en een drievoudige ζ basis voor Cu. De geoptimaliseerde cluster is weergegeven in figuur 6.2. Alle afstanden zijn weergegeven in Å.



Figuur 6.2: Geoptimaliseerde geometrie voor $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$.^[39]

De structuur kan beschreven worden als een axiaal verstoorde octahedron met vier Cu-O bindingen van 2.03 Å en twee langere Cu-O bindingen van 2.26 Å. Deze resultaten zijn in goede overeenstemming met eerder onderzoek op deze cluster door Delabie et al.^[53]. Zij bekwamen een korte Cu-O afstand van 2.02 Å en een lange Cu-O afstand van 2.29 Å. In deze studie werd de optimalisatie ook uitgevoerd met DFT B3LYP met behulp van het Turbomole. Bovendien is ook de overeenkomst met het experiment aanvaardbaar. De structuur van $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ in Cu-ZSM-5 werd bestudeerd met ENDOR bij 4 K, en leverde vier equatoriale Cu-O afstanden op van 2.04 Å en twee axiale Cu-O afstanden van 2.19 Å.^[54]

EPR

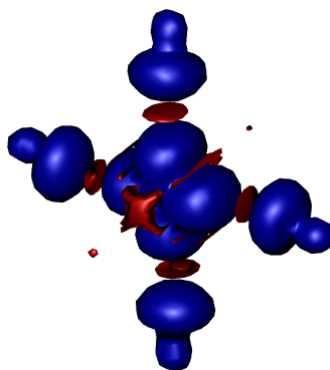
Ook de EPR parameters werden berekend met DFT B3LYP in ORCA. Voor O en H werd een drievoudige ζ basis gebruikt en voor Cu de CP(PPP) basisset. De spin baan koppeling wordt behandeld volgens SOMF. De Δg waarden en de hyperfijnwaarden worden weergegeven in tabel 6.1.

Tabel 6.1: Δg eigenwaarden (ppt) en hyperfijneigenwaarden (MHz) voor $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$.

	Δg_{xx}	Δg_{yy}	Δg_{zz}	A_{iso}	A_{xx}	A_{yy}	A_{zz}
$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	103	116	293	-29	219	226	-445

We herkennen duidelijk een axiale g en A tensor in overeenstemming met experimentele data. De Δg waarden uit tabel 6.1 verschillen echter van de experimentele waarden. Vooral Δg_{zz} wijkt beduidend af van de experimentele g_{\parallel} . Wel is het zo dat de resultaten uit deze studie een goede overeenkomst vertonen met de resultaten van de octahedrale clustermodellen uit de studie van Ames en Larsen^[38]. Deze resultaten werden reeds besproken in hoofdstuk 4. Dit doet vermoeden dat dergelijke kleine clustermodellen niet in staat zijn de experimentele EPR resultaten te voorspellen.

In figuur 6.3 wordt de spindensiteit van $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ weergegeven. Wat opvalt is dat het koperion niet in even grote mate met alle zuurstofatomen interageert. Opnieuw komt de viervoudige coördinatie heel duidelijk tot uiting.



Figuur 6.3: Iso-oppervlakken van de spindensiteit, met aanduiding van positieve (blauwe) en negatieve (rood) waarden voor $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$.^[39]

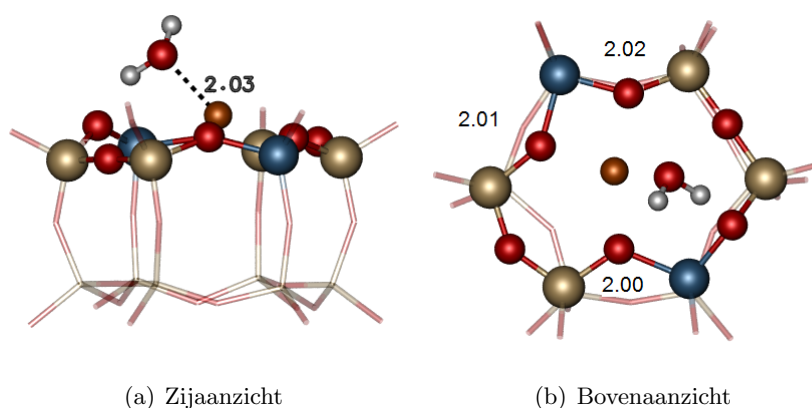
6.2.2 Partieel gehydrateerd Cu-CHA

Model

Om partieel gehydrateerd Cu-CHA te bestuderen is het wel nodig de zeolietomgeving in rekening te brengen. Het koperion interageert namelijk zowel met de zuurstofatomen van de watermoleculen als met de zuurstofatomen van het zeolietrooster. Als model nemen we structuur I-1-4 waarbij boven de D6R een watermolecule wordt geplaatst.

Geometrie

De optimalisatiemethode werd reeds beschreven in hoofdstuk 5. De geoptimaliseerde structuur is weergegeven in figuur 6.4, zowel in boven- als in zij-aanzicht. Om de overzichtelijkheid te bewaren werd enkel de D6R waarin het koperion zich bevindt voorgesteld. Alle afstanden worden weergegeven in Å.



Figuur 6.4: Geoptimaliseerde geometrie voor configuratie I-1-4 met een watermolecule.^[39]

In tabel 6.2 worden de relevante Cu-O afstanden vermeld. Opnieuw is het koperion viervoudig gecoördineerd. In vergelijking met configuratie I-1-4 zonder watermolecule is één interactie met een zuurstofatoom van de 6MR verbroken en vervangen door een interactie met het zuurstofatoom van de watermolecule. Deze bevindingen werden ook gevonden door Delabie et al. hoewel zij een Cu-O (zuurstof van de watermolecule) afstand bekomen van 2.13 Å. Deze studie werd wel uitgevoerd op het zeoliet Y waarbij enkel de 6MR waarin het koperion zich bevindt geoptimaliseerd werd.^[53]

EPR

Opnieuw snijden we de D6R samen met de watermolecule uit de eenheidscel en berekenen we de EPR parameters volgens de methode beschreven in hoofdstuk 5. De Δg waarden en

Tabel 6.2: Relevante Cu-O afstanden (\AA) voor partieel gehydrateerd I-1-4.

	Cu-O(1)	Cu-O(2)	Cu-O(4)	Cu-O
I-1-4	2.02	2.01	2.00	2.03

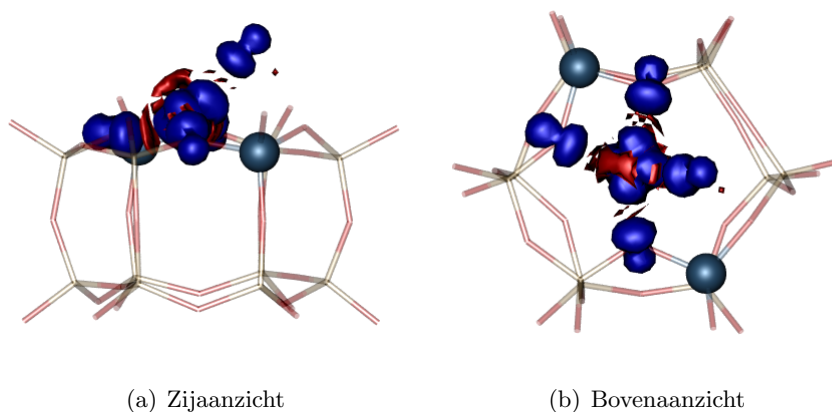
de hyperfijnwaarden worden weergegeven in tabel 6.3.

Tabel 6.3: Δg eigenwaarden (ppt) en hyperfijneigenwaarden (MHz) voor partieel gehydrateerd I-1-4.

	Δg_{xx}	Δg_{yy}	Δg_{zz}	A_{iso}	A_{xx}	A_{yy}	A_{zz}
I-1-4	74	85	251	-103	181	191	-372

Opnieuw herkennen we een axiale g en A tensor en wijkt Δg_{zz} beduidend af van de experimentele waarde. De EPR waarden leunen dichterbij de EPR waarden van gedehydrateerd chabaziet dan bij deze van het volledig gehydrateerde chabaziet. Dit wijst erop dat in gehydrateerd chabaziet het koperion omringd is door meer dan één watermolecule.

In figuur 6.5 wordt de spindensiteit van het partieel gehydrateerde I-1-4 weergegeven in boven- en zij-aanzicht. De viervoudige coördinatie komt heel duidelijk tot uiting.

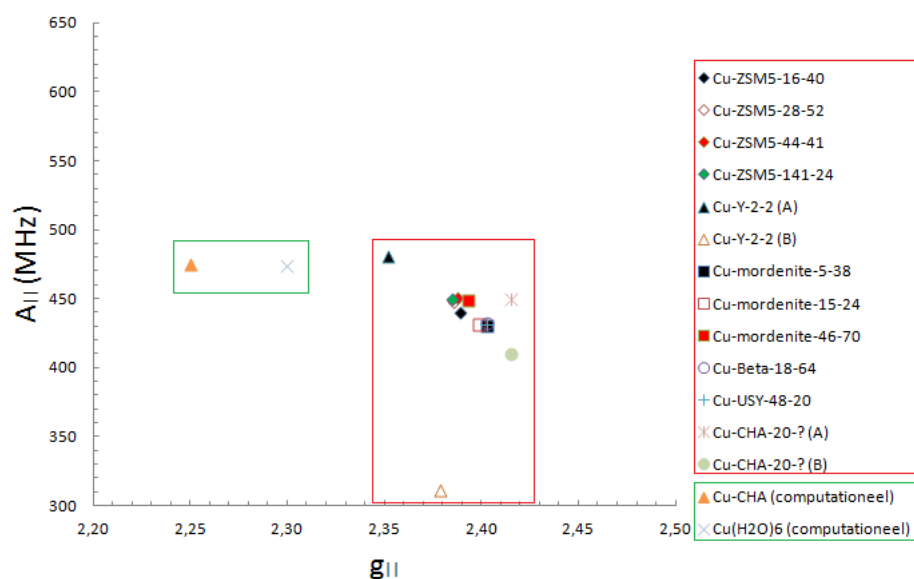
**Figuur 6.5:** Iso-oppervlakken van de spindensiteit, met aanduiding van positieve (blauwe) en negatieve (rood) waarden voor partieel gehydrateerd I-1-4.^[39]

6.3 Besluit

In zowel het clustermodel $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ als het partieel gehydrateerde I-1-4 is het koperion viervoudig gecoördineerd. De eerste coördinatiesfeer van het koperion in de cluster bestaat

uit vier zuurstofatomen van de watermoleculen terwijl die in het partieel gehydrateerde I-1-4 bestaat uit drie zuurstofatomen van het zeolietrooster en één zuurstofatoom van de watermolecule.

De computationeel berekende EPR parameters worden samen met de experimentele EPR gegevens van gehydrateerde koperhoudende zeolieten uit hoofdstuk 4 en gehydrateerd koperhoudend chabaziet weergegeven in figuur 6.6. De berekende $A_{||}$ waarden komen goed overeen met het experiment terwijl de $g_{||}$ waarden in beide modellen duidelijk te klein zijn.



Figuur 6.6: Vergelijking van de computationeel berekende EPR parameters van Cu-CHA met experimentele EPR gegevens van gedehydrateerde koperhoudende zeolieten uit hoofdstuk 4.

Hoofdstuk 7

Invloed van het zeolietrooster

7.1 Clustermodellen

In hoofdstukken 4 en 5 werden respectievelijk gedehydrateerd en gehydrateerd Cu-CHA bestudeerd. De lokale coördinatieomgeving van het koperion werd onderzocht aan de hand van de relevante Cu-O afstanden en de EPR parameters. Omdat we ervan overtuigd waren dat de zeolietomgeving een belangrijke invloed heeft op deze eigenschappen werden de relaxaties uitgevoerd op de periodieke eenheidscel. In de literatuur wordt echter vaak gebruik gemaakt van clustermodellen voor het bepalen van de structuur, waarvan vervolgens de EPR parameters worden bepaald.^[38,42,41,40] In dit hoofdstuk willen we nagaan of deze cluster berekeningen volstaan of dat uitgebreide periodieke berekeningen zich inderdaad opdringen. Er worden clusterberekeningen uitgevoerd op configuraties zonder Al atomen in de D6R (I-0), op configuraties met twee Al atomen in de D6R (I-1-3 en I-1-3') en op de partieel gehydrateerde configuratie I-1-4.

De clustermodellen die worden gebruikt zijn $\text{Cu}_x\text{Si}_{12-y}\text{Al}_y\text{O}_{12}(\text{OH})_{12}^{2x-y}$ aangevuld met een waterstofmolecule in het geval van partiële hydratatie. Dit clustermodel is niets anders dan de D6R uit de eenheidscel van chabaziet getermineerd met OH groepen. De initiële structuur van deze clusters wordt gehaald uit XRD data. De zuurstofatomen buiten de D6R worden tijdens de optimalisaties gefixeerd om de rigiditeit van het zeolietrooster na te bootsen. De terminerende waterstofatomen worden wel geoptimaliseerd. De optimalisaties gebeuren met DFT B3LYP geïmplementeerd in het programma ORCA. Voor de atomen Al, H, O en Si wordt een dubbele ζ basis gebruikt, terwijl voor Cu een drievoudige ζ basis wordt gebruikt. Ook de EPR parameters worden berekend met ORCA. Hier zijn de instellingen dezelfde als bij de EPR berekeningen uit hoofdstuk 4 en 5 om optimaal te kunnen vergelijken.

7.2 Vergelijking

In tabel 7.1 worden de relevante Cu-O afstanden voor de periodieke (per) en de cluster (clu) berekeningen weergegeven. Voor de benaming van de zuurstofatomen wordt verwezen naar figuur 5.5(a). Bij zowel de periodieke berekeningen als de clusterberekeningen vinden we een viervoudige coördinatie van het koperion terug. Tevens vinden we bij de clusterberekeningen dat in het partieel gehydrateerde I-1-4 een interactie met een zuurstofatoom van de 6MR vervangen wordt door een interactie met het zuurstofatoom van de watermolecule net zoals bij de periodieke berekening. De waarden voor de Cu-O afstanden verschillen echter bij beide berekeningen en we kunnen dus besluiten dat hoewel de kwalitatieve karakteristieken in de periodieke en de cluster berekeningen overeenkomen de kwantitatieve afstanden soms grondig verschillen.

Tabel 7.1: Relevante Cu-O afstanden (\AA) voor de configuraties I-0, I-1-3, I-1-3' en partieel gehydrateerd I-1-4.

	Cu-O(1)	Cu-O(2)	Cu-O(3)	Cu-O(4)	Cu-O
I-0 (per)	2.82	2.06	2.09	2.06	/
I-0 (clu)	2.17	2.01	2.02	2.37	/
I-1-3 (per)	2.07	2.02	2.02	2.12	/
I-1-3 (clu)	2.08	1.92	1.93	2.52	/
I-1-3' (per)	2.06	2.09	2.02	2.11	/
I-1-3' (clu)	2.03	2.00	1.99	2.45	/
I-1-4 (per)	2.02	2.01	/	2.00	2.03
I-1-4 (clu)	2.13	1.91	/	2.07	1.99

In tabel 7.2 worden de Δg waarden en hyperfijnwaarden voor zowel de periodieke (per) als de cluster (clu) geoptimaliseerde structuren weergegeven. De EPR berekeningen op de periodieke structuren zijn berekend met de methode zoals uiteengezet in hoofdstuk 5. Wat betreft configuratie I-0 wijken zowel de Δg waarden als hyperfijnwaarden in beide types berekeningen beduidend van elkaar af. Dit verwondert ons niet aangezien ook de geometrie voor beide berekeningen grondig verschilt. Hoewel bij configuratie I-1-3 de Δg waarden vrij goed overeenkomen, verschillen de hyperfijnwaarden drastisch. Bij I-1-3' en het partieel gehydrateerde I-1-4 tenslotte komen de Δg eigenwaarden goed overeen maar is er opnieuw een groter verschil merkbaar in de hyperfijnwaarden.

Tabel 7.2: Δg waarden (ppt) en hyperfijn waarden (MHz) voor de configuraties I-0, I-1-3, I-1-3' en partieel gehydrateerd I-1-4.

	Δg_{xx}	Δg_{yy}	Δg_{zz}	A_{iso}	A_{xx}	A_{yy}	A_{zz}
I-0 (per)	121	147	507	132	-139	7	131
I-0 (clu)	62	114	302	-32	113	195	-308
I-1-3 (per)	59	67	222	-156	170	177	-347
I-1-3 (clu)	41	90	226	43	112	218	-331
I-1-3' (per)	65	69	226	-156	167	178	-345
I-1-3' (clu)	53	81	226	-106	144	202	-345
I-1-4 (per)	74	85	251	-103	181	191	-372
I-1-4 (clu)	71	87	246	-80	178	199	-376

7.3 Besluit

Hoewel de Δg_{zz} waarden, behalve bij I-0, doen vermoeden dat clusteroptimalisaties evenwaardig zijn aan periodieke optimalisaties, spreken de Cu-O afstanden en de hyperfijnwaarden dit tegen. Om nauwkeurige resultaten te verkrijgen is het dus noodzakelijk de volledige zeolietomgeving in rekening te brengen bij optimalisaties.

Hoofdstuk 8

Periodieke EPR berekeningen

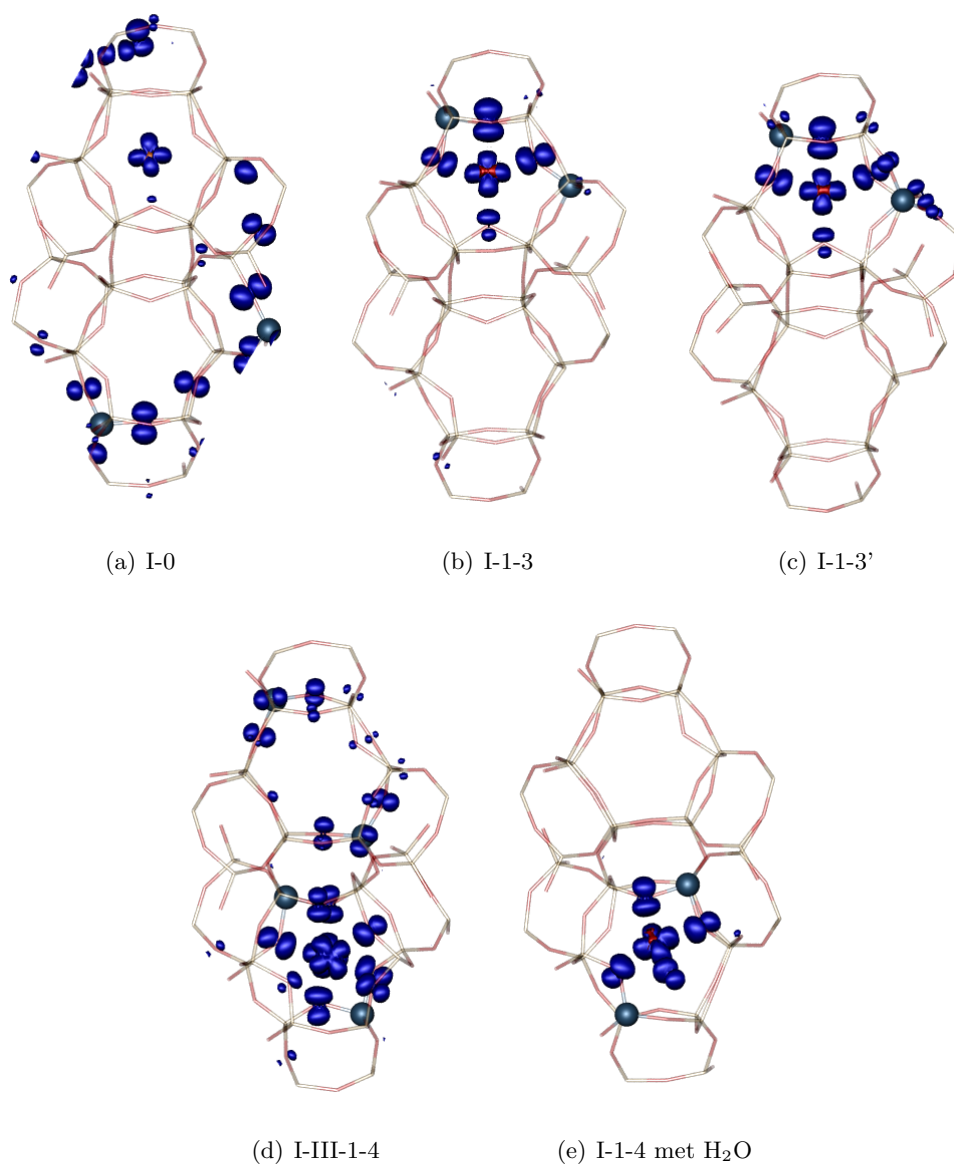
8.1 Inleiding

In hoofdstuk 4 wezen we reeds op het feit dat er een niet verwaarloosbare spindensiteit aanwezig is op de rand van de clustermodellen. Dit is waarschijnlijk te wijten aan de onnatuurlijke terminatiegroepen. Aangezien de spindensiteit bij de berekening van EPR parameters een cruciale rol speelt, zou het kunnen dat dit randeffect een belangrijke invloed heeft op onze Δg en hyperfijn waarden. Om dit na te gaan, werden periodieke EPR berekeningen uitgevoerd met het programma CP2K.

De technische details over de berekening van de EPR parameters in CP2K zijn terug te vinden in hoofdstuk 3. Het is belangrijk op te merken dat CP2K gebruik maakt van de V_{eff} methode. De EPR berekeningen in ORCA worden gedaan conform de hierboven beschreven instellingen om een directe vergelijking mogelijk te maken. De periodieke en de cluster berekeningen worden met elkaar vergeleken voor de configuraties I-0, I-1-3, I-1-3', I-III-1-4 met $S=1$ en het partieel gehydrateerde I-1-4.

8.2 Vergelijking cluster en periodieke berekeningen op EPR grootheden

Eerst wordt de spindensiteit van de verschillende configuraties aan de hand van de periodiek berekende golffunctie onderzocht. Deze spindensiteiten worden weergegeven in figuur 8.1. We merken dat de spindensiteit aangetrokken wordt door de Al atomen. Dit is duidelijk te zien in I-0 en I-III-1-4 met Al atomen in een D6R waar het koperion zich niet bevindt. Maar ook in de andere configuraties is er een niet te verwaarlozen spindensiteit op de rand van de D6R in de buurt van de Al atomen. De spindensiteit op de rand van de clusters blijkt dus geen probleem te zijn. Het gedelokaliseerd karakter van de spindensiteit in configuraties I-0 en I-III-1-4 kan echter nefaste gevolgen hebben voor de accuuraatheid van de clustermodellen.



Figuur 8.1: Iso-oppervlakken van de spindensiteit, met aanduiding van positieve (blauwe) en negatieve (rood) waarden.^[39]

In tabel 8.1 worden de Δg waarden en hyperfijnwaarden voor zowel de periodieke berekeningen als de clusterberekeningen weergegeven. De hyperfijnwaarden berekend met ORCA zijn deze zonder de spin baan bijdrage aangezien CP2K deze contributie niet in rekening brengt.

Wat betreft de configuraties I-1-3, I-1-3' en partieel gehydrateerd I-1-4 komen de periodieke en de cluster berekeningen goed overeen wat betreft de g waarden. Hoewel ook de anisotrope hyperfijnwaarden een goede overeenkomst vertonen voor deze configuraties, wijkt A_{iso}

beduidend af. Dit is te wijten aan het feit dat in ORCA voor het koperion een basisset werd gebruikt (CP) die een meer nauwkeurige beschrijving van de golffunctie op de kern toelaat. Bij de structuren I-0 en I-III-1-4 is er geen enkele overeenkomst tussen de clusterberekeningen en de periodieke berekeningen. Dit is te wijten aan de delokalisatie van de spindensiteit zoals besproken in vorige paragraaf.

Tabel 8.1: Δg (ppt) en hyperfijn waarden (MHz) voor de configuraties I-0, I-1-3, I-1-3', partieel gehydrateerd I-1-4 en I-III-1-4.

Structuur	Functionaal	Type	Δg_{xx}	Δg_{yy}	Δg_{zz}	A_{iso}	A_{xx}	A_{yy}	A_{zz}
I-0	BLYP	per	75	84	288	14	57	64	-121
		clu	88	99	373	-104	-145	94	50
I-1-3	BLYP	per	39	44	143	14	197	214	-411
		clu	42	46	156	-241	188	200	-388
I-1-3'	BLYP	per	41	48	146	5	192	195	-387
		clu	44	48	161	-199	180	177	-357
I-1-4	BLYP	per	42	48	147	40	213	218	-441
		clu	48	56	172	-206	204	212	-416
I-III-1-4 (I)	BLYP	per	85	92	280	52	133	165	-298
		clu	43	65	162	-118	105	108	-213
I-III-1-4 (III)	BLYP	per	85	92	280	13	220	222	-441
		clu	43	65	162	-54	64	88	-152

Ook de invloed van de spin baan contributie tot de hyperfijn tensor wordt onderzocht. In tabel 8.2 vinden we de hyperfijnwaarden berekend met BLYP zonder en met spin baan bijdrage in ORCA terug. Het is onmiddellijk duidelijk dat de spin baan bijdrage niet kan worden verwaarloosd.

In tabel 8.3 worden de EPR waarden berekend met de V_{eff} methode en BLYP vergeleken met deze berekend met SOMF en B3LYP in ORCA. We willen vooral het effect van de functionaal nagaan aangezien eerdere berekeningen reeds hebben aangetoond dat de SOMF en de V_{eff} methode in ORCA weinig verschillen opleveren.^[30] De gebruikte functionaal daarentegen heeft een grote invloed heeft op zowel de g als de hyperfijn waarden. De g waarden en de isotrope hyperfijnwaarden berekend met BLYP zijn kleiner dan deze berekend met B3LYP. Gezien de g waarden berekend met B3LYP reeds kleiner waren dan de experimentele g waarden (zie hoofdstuk 5), is het gebruik van BLYP af te raden.

Tabel 8.2: Hyperfijn waarden (MHz) met en zonder spin baan interactie (SO) voor de configuraties I-0, I-1-3, I-1-3', partieel gehydrateerd I-1-4 en I-III-1-4 berekend met BLYP in ORCA.

Structuur	SO	A_{iso}	A_{xx}	A_{yy}	A_{zz}
I-0		-104	-145	94	50
	✓	115	-82	-9	89
I-1-3		-214	188	200	-388
	✓	-102	145	148	-293
I-1-3'		-199	180	177	-357
	✓	-89	132	133	-264
I-1-4		-206	204	212	-416
	✓	-75	153	161	-314
I-III-1-4 (I)		-118	105	108	-213
	✓	-63	82	86	-168
I-III-1-4 (III)		-54	64	88	-152
	✓	7	45	57	-102

Tabel 8.3: Δg (ppt) en hyperfijn waarden (MHz) voor de configuraties I-0, I-1-3, I-1-3', partieel gehydrateerd I-1-4 en I-III-1-4 berekend met BLYP/ V_{eff} en B3LYP/SOMF.

Structuur	Functionaal	Δg_{xx}	Δg_{yy}	Δg_{zz}	A_{iso}	A_{xx}	A_{yy}	A_{zz}
I-0	BLYP	88	99	373	115	-82	-9	89
	B3LYP	121	147	507	132	-139	7	131
I-1-3	BLYP	42	46	156	-102	145	148	-293
	B3LYP	59	67	222	-156	170	177	-347
I-1-3'	BLYP	44	48	161	-89	132	133	-264
	B3LYP	65	69	226	-156	167	178	-345
I-1-4	BLYP	48	56	172	-75	153	161	-314
	B3LYP	74	85	251	-103	181	191	-372
I-III-1-4 (I)	BLYP	43	65	162	-63	82	86	-168
	B3LYP	58	87	232	-87	94	98	-193
I-III-1-4 (III)	BLYP	43	65	162	7	45	57	-102
	B3LYP	58	87	232	-15	56	88	-145

8.3 Besluit

De spindensiteit aanwezig op de rand van de clusters is ook aanwezig op de rand van de D6R in de eenheidscel. Dat dit geen probleem is, volgt ook uit de overeenkomst tussen de Δg_{zz} waarden van de clusterberekeningen en de periodieke berekeningen. Wanneer echter blijkt

dat de spindensiteit sterk gedelokaliseerd is, kan een clustermodel onmogelijk zorgen voor een accurate beschrijving. Er is bijvoorbeeld een sterke afwijking waarneembaar in de Δg_{zz} waarden voor configuraties I-0 en I-III-1-4.

De spin baan contributie tot de hyperfijn tensor is zeker niet te verwaarlozen. Deze bijdrage wordt echter niet in rekening gebracht in CP2K. Als we de hyperfijnwaarden uit de clusterberekeningen zonder SO vergelijken met de hyperfijnwaarden uit de periodieke berekeningen zijn echter nog grote verschillen waarneembaar in de isotrope hyperfijnwaarde. De reden hiervoor is onduidelijk.

Tenslotte is het ook belangrijk op te merken dat de EPR parameters sterk afhankelijk zijn van de functionaal. Een gedetailleerde functionaalstudie dringt zich dus op.

Hoofdstuk 9

Conclusies en toekomstperspectieven

NO_x is een verzamelnaam voor de monostikstofoxides NO en NO_2 . Tijdens verbranding worden deze gevormd door de reactie van stikstof- en zuurstofhoudende gassen aanwezig in de lucht. Er wordt bijvoorbeeld een significante hoeveelheid aan NO_x gevormd bij de verbranding van fossiele brandstoffen in verbrandingsmotoren. Deze uitstoot van NO_x in de atmosfeer heeft nefaste gevolgen voor de mens en het milieu en er is een steeds strenger wordende wetgeving om de uitstoot van schadelijke stoffen te beperken. Omwille van de uitstekende NO_x -conversie bij selectieve katalytische reductie (SCR) met koperhoudend chabaziet als katalysator geniet dit zeoliet een ruime wetenschappelijke interesse. Er heerst echter nog grote onzekerheid over de microscopische structuur van koperhoudend chabaziet.

Experimenteel werd reeds aangetoond dat het koperion in gedehydrateerd chabaziet een geïsoleerd mononucleair koperion is die zich in het centrum van een 6MR bevindt. In deze 6MR is het koperion gecoördineerd met drie zuurstofatomen op een gemiddelde afstand van 1.95 Å. Om de kationische lading van het koperion te neutraliseren worden twee Si atomen vervangen door Al atomen. Over de posities van deze Al atomen relatief ten opzichte van het koperion heerst echter nog grote onzekerheid.

In deze thesis werden de aluminiumdistributies in koperhoudend chabaziet onderzocht aan de hand van geometrische data en EPR grootheden. Om het koperhoudend chabaziet te modelleren, werden er verschillende modelsystemen vooropgesteld. De Al substituties werden op verschillende posities in de eenheidscel geplaatst. Er werden in totaal 9 verschillende configuraties onderzocht: I-0 met geen Al atomen in de nabijheid van het koperion, I-1 met één Al atoom in de nabijheid van het koperion, I-1-3 en I-1-4 met twee alumina in de 6MR met het koperion en I-1-2', I-1-3', I-1-4', I-1-5' en I-1-6' met één Al atoom in de 6MR van het koperion en één Al atoom in de tegenovergestelde 6MR.

Periodieke geometrie optimalisaties met DFT B3LYP voorspellen een drievoudige coördinatie voor configuratie I-0 met een gemiddelde Cu-O afstand van 2.07 Å. In alle overige configuraties heeft het koperion een viervoudige coördinatie. Tussen deze configuraties onderling zijn verschillen in de Cu-O afstanden waarneembaar in de grootte-orde van 0.1 Å. Deze minimale geometrische verschillen zorgen ervoor dat er weinig tot geen onderscheid kan gemaakt worden tussen de configuraties op basis van berekende EPR parameters. Enkel I-0 wijkt af. Bij deze configuratie is $g_{\parallel} = 2.51$ en $A_{\parallel} = 263$ MHz terwijl bij de overige configuraties g_{\parallel} en A_{\parallel} gemiddeld gelijk zijn aan 2.23 en -488 MHz respectievelijk. De EPR waarden voor I-0 wijken sterk af van de beschikbaar experimentele gegevens van andere koperhoudende zeolieten. Bij de andere configuraties vertonen de hyperfijnwaarden een goede overeenkomst terwijl de g waarden 50 tot 150 ppt te klein zijn.

In gehydrateerd chabaziet interageert het koperion met watermoleculen met als gevolg dat het een deel van zijn interacties met het rooster verliest. Binnen het kader van deze masterthesis werden er EPR experimenten uitgevoerd op koperhoudend chabaziet waarin nog water aanwezig was. Om vergelijking met deze data toe te laten werden twee theoretische modellen onderzocht: een clustermodel waar het koperion omringd is door zes watermoleculen en een partieel gehydrateerd model waar het koperion slechts omringd is door één watermolecule. Beide modellen voorspellen een viervoudige coördinatie waarbij in het partieel gehydrateerde model één Cu-O interactie met het rooster vervangen wordt door de interactie van het koperion met het zuurstof van de watermolecule. De g_{\parallel} waarde voor het volledig gehydrateerde koperion is 2.30 terwijl deze voor de partieel gehydrateerde configuratie 2.25 is. Deze waarden wijken respectievelijk ongeveer 120 en 170 ppt af van de experimentele g_{\parallel} van 2.42. De hyperfijnwaarden A_{\parallel} zijn nagenoeg gelijk (≈ 475 MHz) en leunen dicht aan bij $A_{\parallel} = 450$ gefit aan het experimentele EPR signaal opgenomen bij Q-band frequentie.

Vervolgens werd ook de invloed van het zeolietrooster nagegaan op de coördinatie van het koperion. Optimalisaties van kleine clusters - zijnde de dubbele zesringen waar het koperion aanwezig is - werden vergeleken met de periodieke optimalisaties van de eenheidscel van chabaziet. Hoewel de g_{\parallel} waarden met uitzondering van I-0 doen vermoeden dat clusteroptimalisaties evenwaardig zijn aan periodieke optimalisaties, spreken de Cu-O afstanden en de hyperfijnwaarden dit tegen. Om nauwkeurige resultaten te verkrijgen is het dus noodzakelijk de volledige zeolietomgeving in rekening te brengen door middel van het uitvoeren van periodieke geometrieoptimalisaties.

Daarnaast werden periodieke EPR data vergeleken met resultaten via clustermodellen. Bij alle configuraties (behalve I-0) was er een goede overeenkomst tussen de g_{\parallel} waarden. De afwijkende g_{\parallel} voor I-0 is te wijten aan de gedelokaliseerde spindensiteit die het gevolg is van de

alumina, die buiten de D6R waar het koperion zich bevindt, zijn gesitueerd. Dit is tevens de reden waarom ook de hyperfijnwaarden -zonder spin baan contributie - voor deze configuratie afwijken. Bij de andere configuraties stemmen de anisotrope hyperfijnwaarden goed overeen terwijl de isotrope waarde afwijkt. Dit is te wijten aan het feit dat bij de clustermodellen voor het koperion een basisset werd gebruikt (CP) die een meer nauwkeurige beschrijving van de golffunctie op de kern toelaat. Bij de vergelijking tussen de hyperfijnwaarden werd geen rekening gehouden met de spin baan bijdrage aangezien de periodieke EPR berekeningen deze niet in rekening brachten. Met de clusterberekeningen werd echter aangetoond dat de spin baan bijdrage tot de hyperfijntensor niet te verwaarlozen is.

Tenslotte wordt in onderstaande tabel voor de configuraties I-0, I-1-3, I-1-3', partieel gehydrateerd I-1-4 en I-III-1-4 een overzicht gegeven van de EPR parameters berekend met de verschillende methoden. Bemerk dat bij de berekening van de spin baan bijdrage tot de hyperfijntensor met BLYP de V_{eff} werd gebruikt en met B3LYP de SOMF methode.

In deze thesis waren we hoofdzakelijk genoodzaakt onze toevlucht te nemen tot andere koperhoudende zeolieten inzake experimentele gegevens. EPR experimenten op gehydrateerd en gedehydrateerd koperhoudend chabaziet moeten tot een grondigere interpretatie van de computationeel berekende EPR parameters leiden. Wegens het feit dat de berekende g_{\parallel} waarden voor koperhoudend chabaziet afwijken van de experimentele waarden voor andere koperhoudende zeolieten, zijn er tevens vragen gerezen over het gebruik van DFT B3LYP bij dergelijk type berekeningen. Een uitgebreide functionaalstudie met meer recente functionalen kan ons hierin inzicht geven. Aangezien tussen alle bestudeerde configuraties van gedehydrateerd chabaziet weinig tot geen verschil te merken is op basis van de berekende EPR waarden is het tenslotte ook nodig dat andere kopersites in chabaziet worden onderzocht teneinde een volledig overzicht van EPR gegevens te bekomen.

Tabel 9.1: Overzicht van de Δg (ppt) en hyperfijnwaarden (MHz) voor de configuraties I-0, I-1-3, I-1-3', partieel gehydrateerd I-1-4 en I-III-1-4.

Structuur	Type	DFT	SO	Δg_{xx}	Δg_{yy}	Δg_{zz}	A_{iso}	A_{xx}	A_{yy}	A_{zz}
I-0	per	BLYP		75	84	288	14	57	64	-121
	clu	BLYP		88	99	373	-104	-145	94	50
			✓	88	99	373	115	-82	-9	89
	clu	B3LYP		121	147	507	-189	-272	165	106
			✓	121	147	507	132	-139	7	131
I-1-3	per	BLYP		39	44	143	14	197	214	-411
	clu	BLYP		42	46	156	-241	188	200	-388
			✓	42	46	156	-102	145	148	-293
	clu	B3LYP		59	67	222	-315	231	251	-482
			✓	59	67	222	-156	170	177	-347
I-1-3'	per	BLYP		41	48	146	5	192	195	-387
	clu	BLYP		44	48	161	-199	180	177	-357
			✓	44	48	161	-89	132	133	-264
	clu	B3LYP		65	69	226	-318	235	246	-482
			✓	65	69	226	-156	167	178	-345
I-1-4	per	BLYP		42	48	147	40	213	218	-441
	clu	BLYP		48	56	172	-206	204	212	-416
			✓	48	56	172	-75	153	161	-314
	clu	B3LYP		74	85	251	-292	254	262	-516
	clu		✓	74	85	251	-103	181	191	-372
I-III-1-4 (I)	per	BLYP		85	92	280	52	133	165	-298
	clu	BLYP		43	65	162	-118	105	108	-213
			✓	43	65	162	-63	82	86	-168
	clu	B3LYP		58	87	232	-164	127	129	-256
	clu		✓	58	87	232	-87	94	98	-193
I-III-1-4 (III)	per	BLYP		85	92	280	13	220	222	-441
	clu	BLYP		43	65	162	-54	64	88	-152
			✓	43	65	162	7	45	57	-102
	clu	B3LYP		58	87	232	-107	79	140	-219
			✓	58	87	232	-15	56	88	-145

Bibliografie

- [1] United States Environmental Protection Agency, May 2012. URL <http://www.epa.gov/air/nitrogenoxides/>.
- [2] Karl Blankenship, 2012. URL http://www.bayjournal.com/article/nox_in_the_air_multiple_effects.
- [3] United States Environmental Protection Agency, May 2012. URL <http://www.epa.gov/iaq/voc.html>.
- [4] C. De Wagter. Technologie en milieu, 2011.
- [5] United States Environmental Protection Agency, March 2012. URL <http://www.epa.gov/acidrain/>.
- [6] G. Centi en S. Perathoner. Nature of Active Species In Copper-based Catalysts and Their Chemistry of Transformation of Nitrogen-oxides. *Applied Catalysis A-general*, 132(2):179–259, November 1995. doi: 10.1016/0926-860X(95)00154-9.
- [7] DieselNet. European Union emission regulations, March 2012. URL <http://www.dieselnet.com/standards/eu/ld.php>.
- [8] Smet E. en Deboosere S. Stikstofoxiden - deel 2. *Nieuwsbrief MilieuTechnologie*, 11:1–3, december 2007.
- [9] J. W. Byrne, J. M. Chen, en B. K. Spononello. Selective Catalytic Reduction of NO_x Using Zeolitic Catalysts For High-temperature Applications. *Catalysis Today*, 13(1): 33–42, March 1992. doi: 10.1016/0920-5861(92)80185-P.
- [10] Upakul Deka. Confirmation of Isolated Cu²⁺ Ions in SSZ-13 Zeolite as Active Sites in NH₃-Selective Catalytic Reduction. Presentatie werkbepreking, 2012.
- [11] Upakul Deka, Amelie Juhin, Einar A. Eilertsen, Hermann Emerich, Mark A. Green, Satu T. Korhonen, Bert M. Weckhuysen, en Andrew M. Beale. Confirmation of Isolated Cu²⁺ Ions in SSZ-13 Zeolite as Active Sites in NH₃-Selective Catalytic Reduction. *Journal of Physical Chemistry C*, 116(7):4809–4818, February 2012. doi: 10.1021/jp212450d.

- [12] Ja Hun Kwak, Russell G. Tonkyn, Do Heui Kim, Janos Szanyi, en Charles H. F. Peden. Excellent activity and selectivity of Cu-SSZ-13 in the selective catalytic reduction of NO_x with NH₃. *Journal of Catalysis*, 275(2):187–190, October 2010. doi: 10.1016/j.jcat.2010.07.031.
- [13] Dustin W. Fickel, Elizabeth D’Addio, Jochen A. Lauterbach, en Raul F. Lobo. The ammonia selective catalytic reduction activity of copper-exchanged small-pore zeolites. *Applied Catalysis B-environmental*, 102(3-4):441–448, February 2011. doi: 10.1016/j.apcatb.2010.12.022.
- [14] V. Van Speybroeck. Modelleren en simuleren op de nanoschaal, 2011.
- [15] Andy Van Yperen-De Deyne, Ewald Pauwels, Veronique Van Speybroeck, en Michel Waroquier. Benchmark of g-tensor calculations in transition metal containing systems. werkdocument, 2011.
- [16] A. D. Becke. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Phys. Rev. A*, 38:3098–3100, Sep 1988. doi: 10.1103/PhysRevA.38.3098. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.38.3098>.
- [17] Chengteh Lee, Weitao Yang, en Robert G. Parr. Development of the colle-salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Phys. Rev. B*, 37: 785–789, Jan 1988. doi: 10.1103/PhysRevB.37.785. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.37.785>.
- [18] Frank Neese. *ORCA - an ab initio, DFT and semiempirical SCF-MO package - version 2.9*, 2012.
- [19] Jianmin Tao, John P. Perdew, Viktor N. Staroverov, en Gustavo E. Scuseria. Climbing the density functional ladder: Nonempirical meta generalized gradient approximation designed for molecules and solids. *Phys. Rev. Lett.*, 91:146401, Sep 2003. doi: 10.1103/PhysRevLett.91.146401. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.91.146401>.
- [20] P. J. Stephens, F. J. Devlin, C. F. Chabalowski, en M. J. Frisch. Ab initio calculation of vibrational absorption and circular dichroism spectra using density functional force fields. *The Journal of Physical Chemistry*, 98(45):11623–11627, 1994. doi: 10.1021/j100096a001. URL <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/j100096a001>.
- [21] Axel D. Becke. Density-functional thermochemistry. iii. the role of exact exchange. *The Journal of Chemical Physics*, 98(7):5648–5652, 1993. doi: 10.1063/1.464913. URL <http://link.aip.org/link/?JCP/98/5648/1>.

- [22] S. H. Vosko, L. Wilk, en M. Nusair. Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis. *Canadian Journal of Physics*, 58(8):1200–1211, 1980. doi: 10.1139/p80-159. URL <http://www.nrcresearchpress.com/doi/abs/10.1139/p80-159>.
- [23] Viktor N. Staroverov, Gustavo E. Scuseria, Jianmin Tao, en John P. Perdew. Comparative assessment of a new nonempirical density functional: Molecules and hydrogen-bonded complexes. *The Journal of Chemical Physics*, 119(23):12129–12137, 2003. doi: 10.1063/1.1626543. URL <http://link.aip.org/link/?JCP/119/12129/1>.
- [24] Stefan Grimme. Semiempirical hybrid density functional with perturbative second-order correlation. *The Journal of Chemical Physics*, 124(3):034108, 2006. doi: 10.1063/1.2148954. URL <http://link.aip.org/link/?JCP/124/034108/1>.
- [25] Marcella Iannuzzi en Jurg Hutter. Inner-shell spectroscopy by the gaussian and augmented plane wave method. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 9:1599–1610, 2007. doi: 10.1039/B615522G. URL <http://dx.doi.org/10.1039/B615522G>.
- [26] J. VandeVondele, M. Iannuzzi, en J. Hutter. Large scale condensed matter calculations using the gaussian and augmented plane waves method. *Lecture Notes in Physics*, 703/2006:287–314,, 2006. doi: DOI:10.1007/3-540-35273-2.8.
- [27] C. R. Nave. HyperPhysics, 2012. URL <http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/molecule/esr.html>.
- [28] Andy Van Yperen-De Deyne. Calculation of g tensor, differences between orca en cp2k. Werkdocument, 2012.
- [29] John E. Harriman. *Theoretical Foundations of Electron Spin Resonance*. Academic Press, 1978.
- [30] Andy Van Yperen-De Deyne, Ewald Pauwels, Veronique Van Speybroeck, en M Waroquier. Accurate spin-orbit and spin-other-orbit contributions to the g-tensor for transition metal containing systems. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, pages –, 2012. doi: 10.1039/C2CP41086A. URL <http://dx.doi.org/10.1039/C2CP41086A>.
- [31] S. Koseki, M. W. Schmidt, en M. S. Gordon. Mcscf/6-31g(d,p) calculations of one-electron spin-orbit-coupling constants in diatomic-molecules. *Journal of Physical Chemistry*, 96(26):10768–10772, DEC 24 1992. ISSN 0022-3654.
- [32] Shiro Koseki, Mark S. Gordon, Michael W. Schmidt, en Nikita Matsunaga. Main group effective nuclear charges for spin-orbit calculations. *Journal of Physical Chemistry*, 99: 12764–12772, 1995.

- [33] Shiro Koseki, Michael W. Schmidt, en Mark S. Gordon. Effective nuclear charges for the first- through third-row transition metal elements in spin-orbit calculations. *Journal of Physical Chemistry*, 102:10430–10435, 1998.
- [34] F Neese. Efficient and accurate approximations to the molecular spin-orbit coupling operator and their use in molecular g-tensor calculations. *JOURNAL OF CHEMICAL PHYSICS*, 122(3), JAN 15 2005. ISSN 0021-9606. doi: 10.1063/1.1829047.
- [35] Ch. Baerlocher en L.B. McCusker. Database of Zeolite Structures, May 2012. URL <http://www.iza-structure.org/databases/>.
- [36] P. J. Carl en S. C. Larsen. Variable-temperature electron paramagnetic resonance studies of copper-exchanged zeolites. *Journal of Catalysis*, 182(1):208–218, February 1999. doi: 10.1006/jcat.1998.2330.
- [37] P. J. Carl en S. C. Larsen. EPR study of copper-exchanged zeolites: Effects of correlated g- and A-strain, Si/Al ratio, and parent zeolite. *Journal of Physical Chemistry B*, 104(28):6568–6575, July 2000. doi: 10.1021/jp000015j.
- [38] William M. Ames en Sarah C. Larsen. DFT Calculations of EPR Parameters for Copper(II)-Exchanged Zeolites Using Cluster Models. *Journal of Physical Chemistry A*, 114(1):589–594, January 2010. doi: 10.1021/jp907878h.
- [39] William Humphrey, Andrew Dalke, en Klaus Schulten. VMD – Visual Molecular Dynamics. *Journal of Molecular Graphics*, 14:33–38, 1996.
- [40] K. Pierloot, A. Delabie, M. H. Groothaert, en R. A. Schoonheydt. A reinterpretation of the EPR spectra of Cu(II) in zeolites A, Y and ZK4, based on ab initio cluster model calculations. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 3(11):2174–2183, 2001. doi: 10.1039/b100531f.
- [41] M. H. Groothaert, K. Pierloot, A. Delabie, en R. A. Schoonheydt. Identification of Cu(II) coordination structures in Cu-ZSM-5, based on a DFT/ab initio assignment of the EPR spectra. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 5(10):2135–2144, 2003. doi: 10.1039/b301120h.
- [42] A. Delabie, K. Pierloot, M. H. Groothaert, B. M. Weckhuysen, en R. A. Schoonheydt. The siting of Cu(II) in mordenite: a theoretical spectroscopic study. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 4(1):134–145, 2002. doi: 10.1039/b105799p.
- [43] F. Goltl en J. Hafner. Structure and properties of metal-exchanged zeolites studied using gradient-corrected and hybrid functionals. I. Structure and energetics. *Journal of Chemical Physics*, 136(6):1–17, 2012. doi: 10.1063/1.3676408.

- [44] B. Civalleri, A. M. Ferrari, M. Llundell, R. Orlando, M. Merawa, en P. Ugliengo. Cation selectivity in alkali-exchanged chabazite: An ab initio periodic study. *Chemistry of Materials*, 15(21):3996–4004, October 2003. doi: 10.1021/cm0342804.
- [45] T. Grey, J. Gale, D. Nicholson, en B. Peterson. A computational study of calcium cation locations and diffusion in chabazite. *Microporous and Mesoporous Materials*, 31(1-2): 45–59, October 1999. doi: 10.1016/S1387-1811(99)00056-6.
- [46] L. A. M. M. Barbosa, R. A. van Santen, en J. Hafner. Stability of Zn(II) cations in chabazite studied by periodical density functional theory. *Journal of the American Chemical Society*, 123(19):4530–4540, May 2001. doi: 10.1021/ja002175e.
- [47] L. A. M. M. Barbosa, G. M. Zhidomirov, en R. A. van Santen. Theoretical study of the molecular hydrogen adsorption and dissociation on different Zn(II) active sites of zeolites. *Catalysis Letters*, 77(1-3):55–62, 2001. doi: 10.1023/A:1012747314247.
- [48] F. J. Torres, P. Ugliengo, B. Civalleri, A. Terentyev, en C. Pisani. A review of the computational studies of proton- and metal-exchanged chabazites as media for molecular hydrogen storage performed with the CRYSTAL code. *International Journal of Hydrogen Energy*, 33(2):746–754, January 2008. doi: 10.1016/j.ijhydene.2007.09.039.
- [49] Ellie L. Uzunova, Florian Goeltl, Georg Kresse, en Juergen Hafner. Application of Hybrid Functionals to the Modeling of NO Adsorption on Cu-SAPO-34 and Co-SAPO-34: A Periodic DFT Study. *Journal of Physical Chemistry C*, 113(13):5274–5291, APR 2 2009. ISSN 1932-7447. doi: 10.1021/jp809927k.
- [50] Xavier Solans-Monfort, Mariona Sodupe, en Juergen Eckert. Origin of the Enhanced Interaction of Molecular Hydrogen with Extraframework Cu^+ and FeO^+ Cations in Zeolite Hosts. A Periodic DFT Study. *Journal of Physical Chemistry C*, 114(32):13926–13934, August 2010. doi: 10.1021/jp104175n.
- [51] Satu T. Korhonen, Dustin W. Fickel, Raul F. Lobo, Bert M. Weckhuysen, en Andrew M. Beale. Isolated Cu^{2+} ions: active sites for selective catalytic reduction of NO. *Chemical Communications*, 47(2):800–802, 2011. doi: 10.1039/c0cc04218h.
- [52] T. Verstraelen, V. Van Speybroeck, en M. Waroquier. Zeobuilder: A gui toolkit for the construction of complex molecular structures on the nanoscale with building blocks. *Journal of Chemical Information and Modeling*, 48(7):1530–1541, 2008. ISSN 1549-9596. URL <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ci8000748>.
- [53] A. Delabie, K. Pierloot, M. H. Groothaert, B. M. Weckhuysen, en R. A. Schoonheydt. Study of the coordination of Cu^{2+} in zeolite Y: Interaction with water and ammonia. *Microporous and Mesoporous Materials*, 37(1-2):209–222, May 2000. doi: 10.1016/S1387-1811(99)00267-X.

- [54] H. T. Li, D. Biglino, R. Erickson, en A. Lund. The structure of a copper(II) complex with water in Cu-ZSM-5 at 4 K by ENDOR. *Chemical Physics Letters*, 266(5-6):417–421, March 1997. doi: 10.1016/S0009-2614(97)00027-4.
- [55] C. C. Chao en J. H. Lunsford. EPR-spectra of Cu^{2+} In Single-crystals of Chabazite. *Journal of Chemical Physics*, 59(8):3920–3925, 1973. doi: 10.1063/1.1680578.
- [56] S. Cottenier. *Computationele materiaalfysica*, 2011.
- [57] J. Dedeczek, B. Wichterlova, en P. Kubat. Siting of the Cu^+ ions in dehydrated ion exchanged synthetic and natural chabasites: a Cu^+ photoluminescence study. *Microporous and Mesoporous Materials*, 32(1-2):63–74, November 1999. doi: 10.1016/S1387-1811(99)00090-6.
- [58] Dustin W. Fickel, Joseph M. Fedeyko, en Raul F. Lobo. Copper Coordination in Cu-SSZ-13 and Cu-SSZ-16 Investigated by Variable-Temperature XRD. *Journal of Physical Chemistry C*, 114(3):1633–1640, January 2010. doi: 10.1021/jp9105025.
- [59] Eugenio Garribba en Giovanni Micera. The determination of the geometry of Cu(II) complexes - An EPR spectroscopy experiment. *Journal of Chemical Education*, 83(8):1229–1232, August 2006.
- [60] S. Goedecker, M. Teter, en J. Hutter. Separable dual-space Gaussian pseudopotentials. *Physical Review B*, 54(3):1703–1710, JUL 15 1996. ISSN 1098-0121.
- [61] F. Goltl en J. Hafner. Structure and properties of metal-exchanged zeolites studied using gradient-corrected and hybrid functionals. II. Electronic structure and photoluminescence spectra. *Journal of Chemical Physics*, 136(6):1–17, 2012. doi: 10.1063/1.3676409.
- [62] F. Goltl en J. Hafner. Structure and properties of metal-exchanged zeolites studied using gradient-corrected and hybrid functionals. III. Energetics and vibrational spectroscopy of adsorbates. *Journal of Chemical Physics*, 136(6):1–31, 2012. doi: 10.1063/1.3676410.
- [63] Simone Kossmann, Barbara Kirchner, en Frank Neese. Performance of modern density functional theory for the prediction of hyperfine structure: meta-GGA and double hybrid functionals. *Molecular Physics*, 105(15-16):2049–2071, 2007. ISSN 0026-8976. doi: 10.1080/00268970701604655.
- [64] C. Lo en B. L. Trout. Density-functional theory characterization of acid sites in chabazite. *Journal of Catalysis*, 227(1):77–89, October 2004. doi: 10.1016/j.jcat.2004.06.018.
- [65] J. H. Park, H. J. Park, J. H. Baik, I. S. Nam, C. H. Shin, J. H. Lee, B. K. Cho, en S. H. Oh. Hydrothermal stability of CuZSM5 catalyst in reducing NO by NH_3 for the urea selective catalytic reduction process. *Journal of Catalysis*, 240(1):47–57, May 2006. doi: 10.1016/j.jcat.2006.03.001.

- [66] John P. Perdew, Kieron Burke, en Matthias Ernzerhof. Generalized gradient approximation made simple. *Phys. Rev. Lett.*, 77:3865–3868, Oct 1996. doi: 10.1103/PhysRevLett.77.3865. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.77.3865>.
- [67] Yoana Perez-Badell, Xavier Solans-Monfort, Mariona Sodupe, en Luis A. Montero. A DFT periodic study on the interaction between O₂ and cation exchanged chabazite MCHA (M = H⁺, Na⁺ or Cu⁺): effects in the triplet-singlet energy gap. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 12(2):442–452, 2010. doi: 10.1039/b914699g.
- [68] T. Seiyama, T. Arakawa, T. Matsuda, Y. Takita, en N. Yamazoe. Catalytic Activity of Transition-metal Ion-exchanged Y-zeolites In Reduction of Nitric-oxide With Ammonia. *Journal of Catalysis*, 48(1-3):1–7, 1977. doi: 10.1016/0021-9517(77)90072-0.
- [69] Joost VandeVondele, Matthias Krack, Fawzi Mohamed, Michele Parrinello, Thomas Chassaing, en Jurg Hutter. Quickstep: Fast and accurate density functional calculations using a mixed gaussian and plane waves approach. *Computer Physics Communications*, 167(2):103 – 128, 2005. ISSN 0010-4655. doi: 10.1016/j.cpc.2004.12.014. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0010465505000615>.
- [70] R. A. Van Santen, G. M. Zhidomirov, A. A. Shubin, A. L. Yakovlev, en L. A. M. M. Barbosa. Reactivity theory of zinc cation species in zeolites. *Catalysis By Unique Metal Ion Structures In Solid Matrices: From Science To Application*, 13:NATO Sci Programme; Cooperat Sci & Technol Sub Programme, 2001.
- [71] M. Zamadics, X. H. Chen, en L. Kevan. Study of Cu(II) Location and Adsorbate Interaction In CuH-SAPO-34 Molecular-sieve By Electron-spin-resonance and Electron-spin Echo Modulation Spectroscopies. *Abstracts of Papers of the American Chemical Society*, 203:256–PHYS, April 1992.

Lijst van figuren

1.1	Progressie van de Europese emissienormen voor diesel- en petroleumvoertuigen. ^[7]	3
1.2	Ureum-SCR: diesel emissie controle. ^[10]	5
1.3	NO _x conversie voor Cu-SSZ-13, Cu-beta en Cu-ZSM-5 in functie van de temperatuur. ^[12]	6
1.4	NH ₃ SCR activiteit van Cu-ZSM-5 voor en na hydrothermische behandeling. ^[13]	7
1.5	NH ₃ SCR activiteit van Cu-SSZ-13 voor en na hydrothermische behandeling. ^[13]	7
2.1	Verschillen tussen een STO, een GTO en een lineaire combinatie van GTO's. ^[14]	17
2.2	Afvlakking van de golffunctie van de valentie-elektronen door het gebruik van pseudopotentialen. ^[14]	19
2.3	Grafische voorstelling van vergelijking (2.32). ^[14]	20
3.1	Zeemaneffect. ^[27]	22
3.2	Zeeman- en hyperfijninteractie.	23
4.1	EPR spectrum van gehydrateerd Cu-ZSM-5 opgenomen bij kamertemperatuur ^[36] en 120 K ^[37] .	31
4.2	g_{\parallel} - A_{\parallel} plot van gehydrateerde koperzeolieten met variërende Si/Al verhouding.	33
4.3	Geoptimaliseerde geometrieën voor [Cu(H ₂ O) ₃ OH] ⁺ en [Cu(H ₂ O) ₄ T ₃] ⁺ . ^[39]	34
4.4	EPR spectrum van Cu-ZSM-5 opgenomen bij kamertemperatuur na sequentiële verwarming gedurende 30 minuten bij (A) 298 K, (B) 373 K, (C) 473 K, (D) 573 K, (E) 673 K. ^[36]	35
4.5	g_{\parallel} - A_{\parallel} plot van gedehydrateerde koperzeolieten met variërende Si/Al verhouding.	36
4.6	Coördinatie omgeving van Cu ²⁺ berekend door Pierlout et al. (voor ;) en door ons (na ;) ^[40,39]	38
5.1	Structuur chabaziet. ^[39]	44
5.2	Lokale structuur van Cu ²⁺ in chabaziet volgens EXAFS analyses. ^[51]	45
5.3	D6R met aanduiding van de mogelijke koper- en aluminiumsites. ^[39]	47
5.4	Eenheidscel chabaziet. ^[39]	48
5.5	Coördinatie omgeving van Cu ²⁺ . ^[39]	50

5.6	Eigenvectoren van de g tensor van I-0 (blauw), I-1 (rood), I-1-3 (grijs), I-1-4 (oranje), I-1-2' (geel), I-1-3' (bruin), I-1-4' (zilver), I-1-5' (groen), I-1-6' (roze). ^[39]	53
5.7	Eigenvectoren van de A tensor van I-0 (blauw), I-1 (rood), I-1-3 (grijs), I-1-4 (oranje), I-1-2' (geel), I-1-3' (bruin), I-1-4' (zilver), I-1-5' (groen), I-1-6' (roze). ^[39]	54
5.8	Iso-oppervlakken van de spindensiteit, met aanduiding van positieve (blauwe) en negatieve (rood) waarden. ^[39]	55
5.9	Vergelijking van de computationeel berekende EPR parameters van Cu-CHA met experimentele EPR gegevens van gedehydrateerde koperhoudende zeolieten uit hoofdstuk 4.	56
5.10	Energiebarrière voor de configuraties I-1-4 en I-1-3'.	56
5.11	Geometrische structuur van I-III-1-4 en I-III-1-3' (S=0 en S=1). ^[39]	58
6.1	Experimenteel (zwart) en gefit (rood) EPR spectrum van een gehydrateerd Cu-SSZ-13 sample met een Si/Al verhouding van 20 bij een temperatuur van 20 K.	61
6.2	Geoptimaliseerde geometrie voor $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$. ^[39]	62
6.3	Iso-oppervlakken van de spindensiteit, met aanduiding van positieve (blauwe) en negatieve (rood) waarden voor $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$. ^[39]	63
6.4	Geoptimaliseerde geometrie voor configuratie I-1-4 met een watermolecule. ^[39]	64
6.5	Iso-oppervlakken van de spindensiteit, met aanduiding van positieve (blauwe) en negatieve (rood) waarden voor partieel gehydrateerd I-1-4. ^[39]	65
6.6	Vergelijking van de computationeel berekende EPR parameters van Cu-CHA met experimentele EPR gegevens van gedehydrateerde koperhoudende zeolieten uit hoofdstuk 4.	66
8.1	Iso-oppervlakken van de spindensiteit, met aanduiding van positieve (blauwe) en negatieve (rood) waarden. ^[39]	71

Lijst van tabellen

4.1	Relevante eigenschappen van de zeolieten ZSM-5, beta en mordeniet. ^[35] . . .	30
4.2	Relevante eigenschappen van de zeolieten A, Y, ZK4 en chabaziet. ^[35]	30
4.3	Gefitte EPR parameters voor gehydrateerde zeoliet samples ^[37]	32
4.4	Theoretisch berekende EPR waarden voor de clusters $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_3\text{OH}]^+$ en $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4\text{T}_3]^+$. ^[38]	34
4.5	Gefitte EPR parameters voor gedehydrateerde zeoliet samples. ^[37] en ^a uit ^[40] .	36
4.6	Theoretisch berekende CASSCF/CASPT2 ^[40] en DFT B3LYP g_{\parallel} voor de clustermodellen A-E (zie figuur 4.6).	39
4.7	Cu-O(1) afstanden (in Å) voor clusters C-E met B3LYP/BP86/CASPT2. ^[40]	40
4.8	Theoretisch berekende g_{\parallel} en A_{\parallel} (MHz) voor cluster A en C met de functionalen TPSS, TPSS0, TPSSh en B2PLYP.	42
5.1	Energieverschillen van de configuraties ten opzichte van de energetisch meest stabiele structuur (I-1-4).	49
5.2	Relevante Cu-O afstanden (Å) voor de verschillende configuraties.	50
5.3	Relevante Cu-O afstanden (Å) voor de verschillende configuraties.	51
5.4	Δg eigenwaarden (ppt) en hyperfijnwaarden (MHz) voor de verschillende configuraties.	52
5.5	Energieverschillen van de configuraties I-III-1-4 en I-III-1-3' in beide spintoe-standen (S=0 en 1) ten opzichte van de energetisch meest stabiele structuur.	58
5.6	Δg (ppt) en hyperfijn (MHz) waarden voor de configuraties I-III-1-4 en I-III-1-3'.	59
6.1	Δg eigenwaarden (ppt) en hyperfijneigenwaarden (MHz) voor $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$.	63
6.2	Relevante Cu-O afstanden (Å) voor partieel gehydrateerd I-1-4.	65
6.3	Δg eigenwaarden (ppt) en hyperfijneigenwaarden (MHz) voor partieel gehydrateerd I-1-4.	65
7.1	Relevante Cu-O afstanden (Å) voor de configuraties I-0, I-1-3, I-1-3' en partieel gehydrateerd I-1-4.	68
7.2	Δg waarden (ppt) en hyperfijn waarden (MHz) voor de configuraties I-0, I-1-3, I-1-3' en partieel gehydrateerd I-1-4.	69

- 8.1 Δg (ppt) en hyperfijn waarden (MHz) voor de configuraties I-0, I-1-3, I-1-3',
partieel gehydrateerd I-1-4 en I-III-1-4. 72
- 8.2 Hyperfijn waarden (MHz) met en zonder spin baan interactie (SO) voor de
configuraties I-0, I-1-3, I-1-3', partieel gehydrateerd I-1-4 en I-III-1-4 berekend
met BLYP in ORCA. 73
- 8.3 Δg (ppt) en hyperfijn waarden (MHz) voor de configuraties I-0, I-1-3, I-1-3',
partieel gehydrateerd I-1-4 en I-III-1-4 berekend met BLYP/ V_{eff} en B3LYP/SOMF. 73
- 9.1 Overzicht van de Δg (ppt) en hyperfijnwaarden (MHz) voor de configuraties
I-0, I-1-3, I-1-3', partieel gehydrateerd I-1-4 en I-III-1-4. 78