### Astudiaeth Gyfrifiadurol o Synthesis a Sefydlogrwydd Defnyddiau Mandyllog Anorganig

Traethawd a gyflwynwyd ar gyfer doethuriaeth gan

**Owain Tomos Beynon** 

Goruchwyliwyd gan

Dr Andrew J. Logsdail Dr Alun Owens

Yr Ysgol Gemeg Prifysgol Caerdydd

Rhagfyr 2022

## Crynodeb

Mae yna gryn botensial o gymhwyso defnyddiau mandyllog anorganig er mwyn datrys heriau egni cyfredol. Mae defnyddiau mandyllog yn cael eu defnyddio mewn prosesau cemegol sy'n creu tanwyddau adnewyddadwy neu i storio egni. Mae defnyddiau mandyllog yn addas iawn i gyrraedd y nod o leihau effeithiau newid hinsawdd, ac felly mae deall eu priodweddau sylfaenol yn holl bwysig. Mae seolitau yn ddosbarth o ddefnyddiau mandyllog sy'n dangos actifedd catalytig mewn nifer o adweithion pwysig i greu cemegion a thanwyddau adnewyddadwy. Yn ogystal â hyn, mae cyfansoddion Glas Prwsiaidd (PBAs) yn ddosbarth o ddefnyddiau mandyllog sy'n dangos potensial fel batris. Serch hynny, prin yw'r ddealltwriaeth o sefydlogrwydd a dulliau synthesis o greu defnyddiau mandyllog. Felly, yn y traethawd ymchwil hwn, defnyddiwyd dulliau cyfrifiadurol cyfoes fel Damcaniaeth Dwysedd Ffwythianolion (DFT) cyfnodol, dulliau mecaneg cwantwm/mecaneg foleciwlaidd (QM/MM), ac efelychiadau dynameg moleciwlaidd (MD) i astudio dulliau synthesis, sefydlogrwydd, a phriodweddau seolitau a chyfansoddion PBAs.

Edrychwyd ar ddull synthesis newydd o greu seolitau sef *ymgorfforiad cyflwr solid* (YCS). Defnyddiwyd dulliau DFT a QM/MM i ddarganfod prif gamau ym mecanwaith YCS ar gyfer creu'r catalydd Sn-Beta (Sn-β), sef cyd-drefniant Sn(II) asetad i'r fframwaith seolitaidd, datgysylltiad asid asetig, ac ocsideiddiad Sn. Gwelwyd bod dŵr sy'n bresennol yn y fframwaith yn cynorthwyo'r mecanwaith trwy leihau rhwystrau cinetig. Astudiwyd, trwy efelychiadau MD, gryfder effeithiau anharmonig mewn fframwaith seolitau sydd â goblygiadau ar briodweddau catalytig ynghyd ag addasrwydd rhai dulliau o fodelu seolitau. Yn ogystal â hyn, gwelwyd bod presenoldeb dŵr yn cryfhau effeithiau anharmonig. Yn olaf, astudiwyd sefydlogrwydd cyfansoddion PBAs gan ddefnyddio DFT cyfnodol a gwelwyd bod dŵr yn effeithio ar sefydlogrwydd fframweithiau PBAs. Felly, mae dulliau cyfrifiadurol yn ffordd bwerus o astudio defnyddiau mandyllog anorganig, sy'n argoeli'n dda ar gyfer eu cymhwyso i ddatrys rhai o'r heriau egni mae cymdeithas yn eu hwynebu.

# Cynnwys

Pennod 1 Defnyddiau Mandyllog ar gyfer Egni Gwyrdd	1
1.1 Defnyddiau Mandyllog ar gyfer Egni Adnewyddadwy	2
1.2 Seolitau	4
1.2.1 Cyflwyniad i Seolitau	4
1.2.2 Asidedd Brønsted	6
1.2.3 Asidedd Lewis	7
1.2.4 Seolitau fel Catalyddion	8
1.2.5 Syntheseiddio Seolitau	12
1.3 Cyfansoddion Glas Prwsiaidd	14
1.3.1 Cyflwyniad i Gyfansoddion Glas Prwsiaidd	14
1.3.2 PBAs ar gyfer Storio Egni	17
1.4 Nodau ac Amcanion	18
1.5 Llyfryddiaeth	20
Pennod 2 Dulliau Cyfrifiadurol	30
2.1 Cemeg Cwantwm	30
2.1.1 Yr Hafaliad Schrödinger	30
2.1.2 Y Brasamcan Hartree-Fock	33
2.1.3 Damcaniaeth Dwysedd Ffwythianolion	35
2.1.4 Ffwythianolion Cyfnewid a Chydberthynas	37
2.1.5 Cywiriad ar Gyfer Grymoedd Gwasgariad	39
2.1.6 Theori Aflonyddiadau Møller-Plesset	40
2.1.7 Setiau Sylfaenol	41
2.1.8 Gofod Cilyddol	43
2.2 Mecaneg Foleciwlaidd	45

2.3 Dulliau Mecaneg Cwantwm/Mecaneg Foleciwlaidd	47
2.4 Algorithmau ar Gyfer Efelychiadau Atomistig	49
2.4.1 Optimeiddiad Geometrig	49
2.4.2 Dadansoddi Dirgrynol a'r Brasamcan Harmonig	52
2.4.3 Samplu Cyflyrau Pontio	54
2.4.4 Systemau Cyfnodol	56
2.5 Dynameg Moleciwlaidd	57
2.5.1 Algorithm Verlet	58
2.5.2 Dynameg Langevin	59
2.6 Llyfryddiaeth	60
Pennod 3 Astudiaeth DFT Cyfnodol o YCS i Greu Sn-Beta	63
3.1 Cyflwyniad	64
3.2 Dull	65
3.3 Canlyniadau a Thrafodaeth	72
3.3.1 Trosolwg o YCS	72
3.3.2 Cyd-Drefniant Sn(II) Asetad a Datgysylltiad Asid Asetig	73
3.3.3 Cetoneiddio Asid Asetig	82
3.3.4 Sn yn Ocsideiddio	84
3.3.5 Camau Allweddol yn YCS	88
3.4 Casgliad	90
3.5 Llyfryddiaeth	91
Pennod 4 Astudiaeth QM/MM o YCS i Greu Sn-Beta	96
4.1 Cyflwyniad	97
4.2 Dull	100
4.3 Canlyniadau a Thrafodaeth	108
4.3.1 Sn(II) Asetad yn Cyd-drefnu	108
4.3.2 Asid Asetig yn Datgysylltu	115

	4.3.3 Sn yn Ocsideiddio	118
	4.4 Casgliad	124
	4.5 Llyfryddiaeth	126
Penno	d 5 Mesur Effeithiau Anharmonig mewn Sëolit Beta	130
	5.1 Cyflwyniad	131
	5.2 Dull	132
	5.3 Canlyniadau a Thrafodaeth	134
	5.3.1 Gweithdrefn ar gyfer Cyfrifo Cryfder Effeithiau Anharmonig	134
	5.3.2 Effeithiau Anharmonig mewn Systemau BEA	145
	5.3.3 Effeithiau Anharmonig ar Efelychu Sbectra Dirgrynol	150
	5.3.4 Effaith Tymheredd	155
	5.3.5 Effaith Dŵr	157
	5.4 Casgliad	159
	5.5 Llyfryddiaeth	161
Penno	d 6 Astudiaeth DFT Cyfnodol o Gyfansoddion Glas Prwsiaidd	164
	4.1 Cyflwyniad	165
	6.2 Dull	167
	6.3 Canlyniadau a Thrafodaeth	168
	6.3.1 Llwytho â Photasiwm	170
	6.3.2 Llwytho â Dŵr	176
	6.3.3 Effeithiau ar y Ddellten	184
	6.4 Casgliad	186
	6.5 Llyfryddiaeth	188
Penno	d 7 Casgliadau ac Astudiaethau Pellach	193
	Casgliadau ac Argymhellion ar Gyfer Camau Nesaf	194
	Llyfryddiaeth	201

# **Rhestr o Ffigyrau**

Ffigur 1.1. Enghreifftiau o rai defnyddiau mandyllog.	2
Ffigur 1.2. Rhai fframweithiau sëolit cyffredin, yn dangos topoleg, nifer o atomau sy'n	rhan
o'r mandwll (cylch), a maint y mandwll (newm nm).	4
Ffigur 1.3. Sgematig o adeiladu strwythurau seolitau allan o is-unedau ynghyd â	
dimensiynau y mandyllau.	5
Ffigur 1.4. Sgematig yn dangos y cynhyrchiad o safleoedd asid Brøsnted trwy amnewid	1
heteroatomau Al.	6
Ffigur 1.5. Sgematig yn dangos y cynhyrchiad o safleoedd asid Lewis trwy ymgorffori	
heteroatomau Sn tu fewn i fframwaith sëolit gan ddefnyddio rhagsylweddyn Sn.	7
Ffigur 1.6. Mandwll seolit BEA (chwith) a mandwll seolit MFI (de). Mae atomau coch,	, a
llwydfelyn yn cynrychioli O a Si.	9
Ffigur 1.7. Sgematig o weithdrefn i gyfnewid biomas mewn i gynhyrchion mwy defnyd	ldiol.
	10
Ffigur 1.8. Adweithiau a) BVO b) MPV c) cynhyrchiad HMF trwy isomeru glwcos i	
ffrwctos.	11
Ffigur 1.9. Sgematig o ddulliau top-i-lawr a gwaelod-i-fyny o greu seolitau.	13
Ffigur 1.10. Fframwaith cyfansoddyn PBA wag (chwith) a wedi'i lenwi gyda catïonau	A+
(de). Mae'r atomau glas, octahedra coch, a llwyd yn cynrychioli A+, rhywogaethau	1
M(II/III) HS a LS yn ôl eu trefn.	15
Ffigur 1.11. Cyd-drefniant dŵr i fframwaith PBA mewn modd seolitaidd (chwith) ac m	ewn
safle diffygion (de).	16
Ffigur 2.1. Cwmpawd sy'n disgrifio damcaniaethau ffisegol gwahanol a ddefnyddir i	
ddisgrifio mater yn ôl eu maint ac effeithiau perthnaseddol.	32
Ffigur 2.2. Enghreffitiau o setiau sylfaenol cyffredin.	42
Ffigur 2.3. Dellten gysefinol (chwith) a chilyddol (chwith) o system FCC.	43
Ffigur 2.4. Delwedd o'r termau egni gwahanol ar gyfer meysydd-grym.	46
Ffigur 2.5. Sgematig o greu model QM/MM. Yn A-C mae atomau coch, llwydfelyn, a l	lwyd
yn cynrychioli O, Si, a Sn, yn ôl eu trefn. Yn Ch mae atomau glas, melyn, porffor a	a
gwyrdd yn cynrychioli yr rhanbarth QM, MM mewnol, MM allanol, a gwefrau pw	ynt yn
ôl eu trefn.	48
Ffigur 2.6. PES yn dangos isafbwynt lleol, isafbwynt eang, cyflwr pontio ac egni actifa	du. 51

<b>Ffigur 2.7.</b> PES (v) yn dangos y brasamcan harmonig ( $v^{(2)}$ ) sef y llinell doredig.	53
Ffigur 2.8. PES yn dangos y llwybr egni lleiaf (llinell wen) sy'n cael ei samplu gan y dull	_
NEB (cylchau gwyn a choch) fel ffwythiant o gyfesurynnau $x_1$ a $x_2$ .	55
Ffigur 2.9. Cynrychiolaeth o atomau yn croesi ffin cyfnodol trwy adael un blwch ac yn m	ynd
y mewn i'r blwch cyfagos.	56
Ffigur 3.1. Egnïon grid-k ar gyfer optimeiddio cell uned BEA, gyda'r gwahaniaeth mewn	L
egni rhwng yr egni isaf a'r gweddill yn cael eu dangos ( $\Delta E$ ).	66
Ffigur 3.2. Llwybr egni isaf ML-NEB ar gyfer ocsideiddio Sn(II) i Sn(IV) gyda'r meini	
prawf A) fmax = 0.01 eV/Å ac ansicrwydd o 0.05 eV B) fmax = 0.05 eV/Å ac	
ansicrwydd o 0.05.	68
Ffigur 3.3. Sgematig o YCS yn dangos yn dangos y trawsnewidiad ar safle actif BEA.	72
<b>Ffigur 3.4.</b> Cell uned o Si- $\beta$ yn dangos y safleoedd-T gwahanol sy'n bodoli, ynghyd â	
chynrychiolaeth o'r nyth silanol sy'n bodoli ar y safle T yn y fframwaith deAl- $\beta$ . Mae	e
atomau coch, llwydfelyn, a gwyn yn cynrychioli O, Si, a H yn ôl eu trefn.	73
Ffigur 3.5. Cymhariaeth o sbecrwm DRIFTS ar gyfer Sn(II) asetad (llinell coch) a	
chymysegdd o Sn(II) asetad a deAl- $\beta$ (llinell glas) gyda modau dirgrynol a gyfrifiwyd	d ar
gyfer Sn(II) asetad deudanheddog (croesau porffor) a Sn(II) asetad undanheddog	
(trionglau oren). Dangosir y mewnosodiadau strwythurau ar gyfer y modelau	
deudanheddog ac undanheddog, ble mae atomau coch, llwydfelyn, du, llwyd, a gwyn	ı yn
cynrychioli O, Si, C, Sn, a H yn ôl eu trefn.	74
<b>Ffigur 3.6.</b> A: Proffil egni ( $\Delta E$ ) ac egni actifadu ( $E_{act}$ ) ar gyfer trawsnewidiad Sn(II) aseta	d
deudanheddog (2) i undanheddog (3a) trwy TS1. B: Trosglwyddiad o H o'r grŵp silanol i	'n
ligand, ynghyd â'r aildrefniant o'r grwpiau silanol gyda aotmau H yn symud. C: Proffil eg	gni
( $\Delta E$ ) ac egni actifadu ( $E_{act}$ ) ar gyfer trawsnewidiad Sn(II) asetad deudanheddog (1a) i	
undanheddog (1b) trwy TS2, mewn mandwll BEA. Mae'r echelin-x yn dynodi llwybr yr	
adwaith, gyda'r rhifau glas yn dynodi rhyngolion. Mae'r mewnosodiadau yn dangos y	
strwythur ar gyfer pob geometreg. Mae atomau coch, llwydfelyn, du, llwyd, a gwyn yn	
cynrychioli O, Si, C, Sn, a H yn ôl eu trefn.	76
Ffigur 3.7. Cyfuniadau gwahanol o ligandau asetad/asid asetig undanheddog, gyda	
sefydlogrwydd ( $\Delta E$ ) wedi ei nodi o gymahru â'r cyd-drefniant egni lleiaf. Mae atomau cod	ch,
llwydfelyn, du, llwyd, a gwyn yn cynrychioli O, Si, C, Sn, a H yn ôl eu trefn.	77
Ffigur 3.8. DRIFTS yn ystod gwresogi Sn(II) asetad yn deAl-β.	78

- Ffigur 3.9. Moddau dirgrynol cyfrifiadurol ar gyfer strwythurau 3a, 5, a 7. Mae'r mewnosodiadau yn dangos y strwythurau cyfatebol, ble mae atomau coch, llwydfelyn, du, llwyd, a gwyn yn cynrychioli O, Si, C, Sn, a H yn ôl eu trefn.
  79
- **Ffigur 3.10.** Proffil egni ( $\Delta E$ ) a egnïon actifadu ( $E_{act}$ ) ar gyfer datgysylltiad ligandau asid asetig o 2a trwy gysylltiad Sn(II)-O-C(OH)CH<sub>3</sub>] (du) a [Sn(II)-(OH)C(O)CH<sub>3</sub>] (gwyrdd). Mae'r echelin-x yn dynodi llwybr yr adwaith, gyda'r rhifau glas yn dynodi rhyngolion. Mae'r mewnosodiadau yn dangos y strwythur ar gyfer pob geometrig. Mae atomau coch, llwydfelyn, du, llwyd, a gwyn yn cynrychioli O, Si, C, Sn, a H yn ôl eu trefn. 80
- **Ffigur 3.11.** Sgematig o'r brosesau i gyfnewid 2a i 2b trwy gylchdroad o'r bond Sn(II)-O a chyfnewid 2b i 3b trwy ymfudiad H. 81
- **Ffigur 3.12.** Proffil egni ( $\Delta E$ ) a egnïon actifadu ( $E_{act}$ ) ar gyfer trawsnewid strwythur 2a i 2b trwy cylchdroad, a thrawsnewid 2b i 3b, ynghyd â'r egnïon ar gyfer datgysylltu ligandau asid asetig. Mae'r echelin-x yn dynodi llwybr yr adwaith, gyda'r rhifau glas yn dynodi rhyngolion. Mae'r mewnosodiadau yn dangos y strwythur ar gyfer pob geometrig. Mae atomau coch, llwydfelyn, du, llwyd, a gwyn yn cynrychioli O, Si, C, Sn, a H yn ôl eu trefn. 81
- Ffigur 3.13. TPD-MS ar gyfer Sn(II) asetad/ deAl-β yn ystod gwresogi i 550 °C yn N2 am 3 awr ac yn aer am 3 awr.
  82
- **Ffigur 3.14.** Proffil egni ( $\Delta E$ ) a egnïon actifadu ( $E_{act}$ ) ar gyfer A: Cetoneiddio dau foleciwl asid asetig i greu dŵr, CO<sub>2</sub> ac aseton yn y cyflwr nwy B: Cetoneiddio asid asetig i greu CO<sub>2</sub> a dŵr dros y safle Sn asid-Lewis. Mae'r echelin-x yn dynodi llwybr yr adwaith, gyda'r rhifau glas yn dynodi rhyngolion. Mae'r mewnosodiadau yn dangos y strwythur ar gyfer pob geometrig. Mae atomau coch, llwydfelyn, du, llwyd, a gwyn yn cynrychioli O, Si, C, Sn, a H yn ôl eu trefn. 83
- Ffigur 3.15. DOS electronig o'r camau gwahanol wrth greu Sn-β A: Sn(II) asetad deudanheddog mewn mandwll deAl-β B: Sn(II) asetad undanheddog yn rhyngweithio â'r nyth silanol C: Sn(II) wedi'i gyd-drefnu â'r fframwaith gyda asid asetig wedi'i datgysylltu Ch: Sn(IV) wedi'i ymgorffori mewn fframwaith BEA.
- Ffigur 3.16. Strwythurau Sn(II) a Sn(IV) sydd wedi'u hoptimieddio, gyda chlystyrau dŵr sefydlog o amglych Sn. Mae'r ddelwedd wedi'i labeli yn n, sy'n cynrychioli y nifer o foleciwlau dŵr yn y model. Mae'r ffigyrau ar hyd y plân yz ar gyfer y cell llawn, gyda golwg 'top-lawr' ar hyd y plân xy i ddynodi ffurfiad H<sub>2</sub> sy'n cael ei gynhorthwyo gan

ddŵr (amgaeëdig yn y llinellau toredig). Mae atomau coch, llwydfelyn, llwyd, a gwyn yn cynrychioli O, Si, Sn, a H yn ôl eu trefn. 86

- **Ffigur 3.17.** PES ar gyfer Sn(II) yn ocsideiddio i Sn(IV) trwy amrywio nifer o foleciwlau dŵr (n). Ym mhob plot mae'r echelin-*x* a *y* yn dynodi hyd y bondiau Sn-O<sub>x</sub> (x=1 neu 2), ac mae lliwiau'r cyfuchlinau yn cynrychioli'r egni ( $\Delta E$ ) o gymharu â'r strwythur cychwynnol a samplwyd yn llwybr yr adwaith. Mae llwybr yr adwaith o Sn(II) i Sn(IV) yn cael ei gynrychioli gan y dotiau ar yr arwyneb egni. 87
- Ffigur 3.18. Camau allweddol arfaethedig ar gyfer YCS; A: Sn yn cyd-drefnu B: Asid asetig yn datgysylltu C: Sn yn ocisdio. Mae atomau coch, llwydfelyn, du, llwyd, a gwyn yn cynrychioli O, Si, C, Sn, a H yn ôl eu trefn.
- Ffigur 4.1. A: Clwstwr QM/MM o Sn-β (3829 o atomau). Mae atomau coch, llwydfelyn, llwyd, a gwyrdd yn cynrychioli O, Si, a Sn, a gwefrau pwynt yn ôl eu trefn. B: Trawstoriad o fodel QM/MM Sn-β, ble mae'r rhanbarthau porffor, melyn, glas, a gwyrdd yn cynrychioli rhanbarth QM, MM mewnol, MM allanol, a gwefrau pwynt yn ôl eu trefn.
- Ffigur 4.2. Plot ΔE QM/MM trwy gyfrifiad pwynt sengl (glas) ac optimeiddio (coch) geometrig ar gyfer Si(IV)-β i Sn(IV)-β fel ffwythiant o faint y rhanbarth QM. Mae'r llinell doredig du a llwyd yn cynrychioli yr egni pwynt sengl ac optimeiddiad geometrig o gyfrifiad DFT cyfnodol yn ôl eu trefn. Ar gyfer pob cyfrifiad defnyddiwyd PBEsol+TS.
- **Ffigur 4.3.** A: Plot  $\Delta E$  QM/MM trwy gyfrifiad pwynt sengl (glas) ac optimeiddio (coch) geometrig ar gyfer Sn(II)- $\beta$  a Sn(IV)- $\beta$  fel ffwythiant o faint y rhanbarth trosiedig o fodelau DFT cyfnodol. B: Plot  $\Delta E$  QM/MM trwy gyfrifiad pwynt sengl (glas) a optimieiddio (coch) geometrig ar gyfer arsugniad H<sub>2</sub>O ar Sn(IV) fel ffwythiant o faint y rhanbarth trosiedig o fodelau DFT cyfnodol. Mae'r llinell doredig llwyd yn cynrychioli yr egni ar gyfer optimeiddiad geometrig o gyfrifiad DFT cyfnodol. Ar gyfer pob cyfrifiad defnyddiwyd PBEsol+TS.
- Ffigur 4.4. Rhanbarthau QM ar gyfer A: fframwaith deAl-β, strwythur 1 a Sn(II) asetad. B:
  Strwythur 2 a 2a. C: Strwythur 2a a 2b. Mae atomau coch, llwydfelyn, du, llwyd, a gwyn, yn cynrychioli O, Si, C, Sn, a H yn ôl eu trefn.
- Ffigur 4.5. Cynrychiolaeth o strwythur 2a a 2b, yn dangos bondiau hydrogen (llinellau toredig glas). Mae atomau coch, melyn, llwyd, llwyd tywyll, a gwyn, yn cynrychioli O, Si, C, Sn, a H yn ôl eu trefn.
  111

- Ffigur 4.6. Graff yn dangos moddau dirgrynol deAl-β (croesau glas), cymysgedd deAl-β a Sn(II) asetad deudanheddog (trionglau coch), strwythur 2a (sgwariau gwyrdd), strwythur 2b (cylchoedd porffor). Cyfrifir moddau dirgrynol gyda PBE0+TS.
  112
- Ffigur 4.7. Cyfuniadau gwahanol o ryngweithiadau bondio hydrogen yn 2a a 2b A: R-OH y ligand asetad fel cyfrannydd bond hydrogen a Si-OH fel derbynnydd B: Si-OH fel cyfrannydd a Si-OH arall fel derbynnydd C: Si-OH fel cyfrannydd a Sn-O-Si fel derbynnydd Ch: R--OH fel cyfrannydd a Sn-O-Si fel derbynnydd.
- Ffigur 4.8. Rhanbarthau QM ar gyfer A: datgysylltiad 2a i strwythur 3 trwy gysylltiad [Sn(II)-O-C-R] B: datgysylltiad 2a i strwythur 4 trwy gysylltiad Sn(II)-(OH)-C-R] C: datgysylltiad strwythur 2b i strwythur 5 trwy gysylltiad [Sn(II)-O-C-R]. Mae atomau coch, llwydfelyn, du, llwyd, a gwyn, yn cynrychioli O, Si, C, Sn, a H yn ôl eu trefn. 115
- **Ffigur 4.9.** Moddau dirgrynol ar gyfer strwythur 2a (croesau glas), strwythur 2b (trionglau coch), a strwythur 3 (sgwariau gwyrdd). 117
- Ffigur 4.10. Rhanbarthau QM ar gyfer A: Sn(II) (strwythur 6) a Sn(IV) (strwythur 7) B: Sn(II).3H<sub>2</sub>O (strwythur 8) a Sn(IV).3H<sub>2</sub>O (strwythur 9) C: Sn(IV) (strwythur6) + H<sub>2</sub>O a Sn(IV)-H<sub>2</sub>O (strwythur 10). Ch: Sn(IV)-H<sub>2</sub>O (strwythur 10) + H<sub>2</sub>O a Sn(IV)-2H<sub>2</sub>O (strwythur 11). Mae atomau coch, llwydfelyn , llwyd, a gwyn, yn cynrychioli O, Si, Sn, a H yn ôl eu trefn.
- **Ffigur 4.11.** DOS electronig o gamau ym mecanwaith YCS a gyfrifiwyd â MP2. 119
- Ffigur 4.12. Graff yn dangos moddau dirgrynol Sn(II).3H<sub>2</sub>O (strwythur 17, croesau glas), Sn(IV).3H<sub>2</sub>O (strwythur 18, trionglau coch), Sn(IV)-H<sub>2</sub>O (strwythur 19, sgwariau gwyrdd), Sn(IV)-2H<sub>2</sub>O (strwythur 20, cylchoedd porffor). Cyfrifir moddau dirgrynol gyda PBE0+TS.
- **Ffigur 5.1.** Sgematig o'r weithdrefn i ganfod sgôr ar gyfer effeithiau anharmonig. 134
- Ffigur 5.2. A: Gorgell α-cwarts, gyda'r cell uned yn amgaeëdig yn y bocs du. B: Strwythur band ffonon cwarts yn defnyddio'r brasamcan harmonig. C: Data o efelychiadau aiMD at 300 K, yn dangos tymheredd yn ystod y cyfrifiad, cyfanswm yr egni, a dadleoliad atomig.
  135
- Ffigur 5.3. A: Gorgell SOD, gyda'r cell uned yn amgaeëdig yn y bocs du. B: Strwythur band ffonon SOD yn defnyddio'r brasamcan harmonig (top) a thrwy echdynnu cysonion grym o gyfrifiad aiMD (gwaelod). C: Data o efelychiadau aiMD at 300 K, yn dangos tymheredd yn ystod y cyfrifiad, cyfanswm yr egni, a dadleoliad atomig.

Ffigur 5.4. A: Strwythur band ffonon BEA a geir wrth echdynnu cysonion grym wrth	
efelychiad aiMD B: cyfraniad effeithiau anharmonig i bob modd dirgrynol $\sigma_s^A$ . Ma	ae'r
lliwiau yn cynrychioli'r nifer y samplau 52 (coch), 100 (glas), 250 (gwyrdd) o'r	
taflwybr aiMD a ddefnyddir i hyfforddi'r model echdynnu	138
Ffigur 5.5. VDOS fframwaith BEA yn defnyddio dulliau gwahanol gyda chyfrifiad ffo	non
yn defnyddio brasamcan harmonig (coch), trwy echdynnu cysonion grym o efelyc	niad
aiMD at 20 K (gwyrdd), trwy gwneud trawsnewidiad Fourier ar gyflymderau o	
efelychiad aiMD at 20K (glas).	139
<b>Ffigur 5.6.</b> $\sigma_S^A$ ar gyfer seolitau BEA, mae <i>n</i> yn dynodi nifer o samplau Monte Carlo a	ı
ddefnyddir.	142
Ffigur 5.7. Cyfartaledd tymheredd, egni a dadleoliadau ar gyfer efelychiad aiMD A: Si	1-β
B: Si- $\beta$ C: deAl- $\beta$ ch) H- $\beta$ .	143
Ffigur 5.8. Cyfartaledd tymheredd, egni a dadleoliadau ar gyfer efelychiad Monte Carl	0
A: Sn- $\beta$ B: Si- $\beta$ C: deAl- $\beta$ ch) H- $\beta$ .	144
<b>Ffigur 5.9.</b> Sgôr anharmonig, $\sigma^{A}$ , ar gyfer systemau BEA o gymharu ag $\alpha$ -cwarts. Dang	osir
gor-gell $\alpha$ -cwarts (108) a rhanbarth (hyd at 5 NN) o amgylch y safle actif T2 o'r	
systemau BEA. Mae'r atomau coch, llwydfelyn, gwyn, du, oren, a llwyd yn cynry	chioli
O, Si, H, C, Al, a Sn, yn ôl eu trefn.	145
<b>Ffigur 5.10.</b> Sgôr anharmonig pob modd dirgrynol , $\sigma_S^A$ , ar gyfer H- $\beta$ (trionglau porffor	.),
deAl- $\beta$ (cylchoedd gwyrdd), Si- $\beta$ (diemyntau coch), Sn- $\beta$ (sgwariau glas).	147
<b>Ffigur 5.11.</b> Sgôr anharmonig pob elfen, $\sigma_E^A$ , ar gyfer H- $\beta$ (trionglau porffor), deAl- $\beta$	
(cylchoedd gwyrdd), Si- $\beta$ (diemyntau coch), Sn- $\beta$ (sgwariau glas).	148
<b>Ffigur 5.12.</b> Plot o sgôr anharmonig pob atom yn cell uned Si- $\beta$ , H- $\beta$ , deAl- $\beta$ , a Sn- $\beta$ ,	
wedi'i blotio i raddfeydd gwahanol.	149
Ffigur 5.13. Cyfartaledd tymheredd, egni a dadleoliad atomig ar gyfer aiMD Sn(II) ase	tad
undanheddog (chwith). Delwedd o Sn(II) asetad undanheddog (de). Mae atomau o	coch,
llwydfelyn, llwyd, du, gwyn yn cynrychioli O, Si, Sn, C, a H yn ôl eu trefn.	150
Ffigur 5.14. A: VDOS ar gyfer Sn(II) asetad wedi'i arsugno ar deAl-β o efelychiad aiM	1D
sy'n cynnwys grymoedd anharmonig (glas), sbectrwm DRIFTS o Sn(II) asetad we	di'i
arsugno ar deAl- $\beta$ (coch), moddau dirgrynol Sn(II) asetad wedi'i arsugno ar deAl-	βa
chyfrifir yn defnyddio brasamcan harmonig (gwyrdd). B: Egni ar gyfer aiMD Sn(I	I)
asetad undanheddog gyda delweddau o gamau yn y taflwybr. Mae atomau coch,	
llwydfelyn, llwyd, du, gwyn yn cynrychioli O, Si, Sn, C, a H yn ôl eu trefn.	152

**Ffigur 5.15.** A: VDOS ar gyfer Sn(IV)-β o efelychiad aiMD sy'n cynnwys grymoedd anharmonig (glas), sbectrwm DRIFTS Sn-β (coch), moddau dirgrynol Sn(IV)-β a chyfrifir yn defnyddio brasamcan harmonig (gwyrdd). B: VDOS Sn(IV)-β o efelychiad aiMD sy'n cynnwys grymoedd anharmonig (glas), sbectrwm DRIFTS Sn-β (coch), moddau dirgrynol Sn(IV)-β a chyfrifir yn defnyddio brasamcan harmonig (gwyrdd).

154

<b>Ffigur 5.16.</b> A: Sgôr effeithiau anharmonig moddau dirgrynol Sn- $\beta$ ar dymheredd o 300 K	-
(cylchoedd glas) a 823 K (cylchoedd coch). B: Sgôr effeithiau anharmonig pob elfen y	n
Sn- $\beta$ ar dymheredd o 300 K (sgwariau glas) a 823 K (diemyntau coch). C: Sgôr	
effeithiau anharmonig pob atom yn Sn- $\beta$ ar dymheredd o 300 K a 823 K. 13	56
<b>Ffigur 5.17.</b> Sgôr anharmonig o Sn- $\beta$ (sgwariau glas), Sn- $\beta$ gyda tri moleciwl H <sub>2</sub> O yn y	
mandwll (Sn- $\beta$ .3H <sub>2</sub> O, diemyntau coch) ac ar gyfer Sn- $\beta$ gyda moleciwl H <sub>2</sub> O wedi'i	
arsugno (Sn- $\beta$ H <sub>2</sub> O, cylchau gwyrdd) A: pob modd dirgrynol ( $\sigma_S^A$ ) B: pob elfen ( $\sigma_E^A$	<sup>A</sup> )
a C: pob atom.	58
<b>Ffigur 6.1.</b> Gweithdrefn o ganfod strwythurau ac egni cyfansoddion PBA.	68
Ffigur 6.2. Fframwaith Fe[Fe(CN) <sub>6</sub> ] yn dangos safleoedd corff-canolog 8c (chwith). Cyd-	
drefniant HS a LS ar gyfer Fe(II) a Fe(III) (de).	69
<b>Ffigur 6.3.</b> Cyfuniadau o strwythurau PB gwahanol (chwith). Graff o $\Delta E$ rhwng y	
strwythurau gwahanol (glas) o PB a chyfartaledd pellterau rhwng catïonau $K^+$ (coch).	
1′	70
Ffigur 6.4. XANES ar sampl PB o arbrofion (du) ac efelychiadau ar Py (melyn) Pn (glas)	
C (gwyrdd) Td (porffor).	71
<b>Ffigur 6.5</b> . Strwythurau PG, PB, PW ynghyd â'r $\Delta H_{\text{form}}$ pob atom K <sup>+</sup> i ffurfio bob strwythu	ır.
1'	72
<b>Ffigur 6.6.</b> XANES ar sampl PW o arbrofion (du) ac efelychiadau PW (coch).	73
Ffigur 6.7. DOS electronig ar yn dangos cyflyrau Fe LS (coch) a Fe HS (glas) ar gyfer	
A: PG B: PB a C: PW a ch) strwythurau PG, PB, a PW.	75
<b>Ffigur 6.8.</b> Strwythurau ar gyfer PBA anhydawdd (chwith) a hydawdd (de).	76
<b>Ffigur 6.9.</b> Strwythur PB (Td) gyda llwytho o A: 4 B: 8 C: 16 H <sub>2</sub> O.	77
Ffigur 6.10. RDF a) K-K a b) O-O ar gyfer PB (Td) gyda 4 H <sub>2</sub> O (glas), 8 H <sub>2</sub> O (coch), a 16	
H <sub>2</sub> O (gwyrdd) yn ceudod y fframwaith.	78
<b>Ffigur 6.11.</b> DOS electronig o A: PB hydawdd B: PB anhydawdd.	80
<b>Ffigur 6.12.</b> DOS electronig ar gyfer PB (Td) gyda llwytho o A: 4 B: 8 C: 16 H <sub>2</sub> O.	81

- Ffigur 6.13. XANES ar strwythur o arbrawf (du) ac ar strwythur ac efelychiadau ar strwythurau cyfrifiadurol ar gyfer A: PB Td (glas golau) B: PB (Td) gyda gwagle a 6 H2O wedi'i cyd-drefnu i'r fframwaith (coch) C: PB Td gyda 4 H2O yn y ceudodau (gwyrdd) Ch: PW gyda gwagle gyda 6 H2O wedi'i gyd-drefnu i'r fframwaith a K<sup>+</sup> yn y canol (melyn) D: PW (pinc) Dd: PW gyda gwagle a 6 H2O wedi cyd-drefnu i'r fframwaith (glas tywyll).
- Ffigur 6.14.  $\Delta H_{form}$  ar gyfer PB (Td) â chell uned ciwbig yn cynnwys 4, 8, a 16 H2O(sgwarau coch) a PB (Td) monoclinig yn cynnwys 16 H2O (triongl glas).185

### **Rhestr o Dablau**

Tabl 3.1. Cymhariaeth o ffwythianolion cyfnewid-cydberthynas gwahanol ar gyfer llacio	cell
uned BEA, gyda'r paramedrau dellten, a,b,c (Å), a gyfrifiwyd.	67
Tabl 3.2. ZPE cyfrifiadurol (PBEsol) ac o arbrofion ar gyfer moleciwlau yn y gronfa ddar	ta
G2.	69
Tabl 4.1. ZPE cyfrifiadurol (PBE0) ac o arbrofion ar gyfer moleciwlau yn y gronfa ddata	G2.
	105
<b>Tabl 4.2.</b> Egnïon QM ar gyfer prosesau deAl- $\beta$ + Sn(II) i strwythur 1, strwythur 2 i 2a,	
strwythur 2a i 2b.	110
Tabl 4.3. Egnïon QM ar gyfer ffurfio moleciwlau asid asetig trwy ddatgysylltiad ligandau	10
strwythurau 2a a 2b.	116
<b>Tabl 4.4.</b> Egnïon QM ar gyfer brosesau Sn(II) (strwythur 15) i Sn(IV) (strwythur 16)	
$Sn(II).3H_2O$ (strwythur 17) i $Sn(IV).3H_2O$ (strwythur 18), $Sn(IV)$ (strwythur 15) +	
$H_2O$ i Sn(IV)- $H_2O$ (strwythur 19), Sn(IV)- $H_2O$ (strwythur 19) + $H_2O$ i Sn(IV)- $2H_2O$	)
(strwythur 20).	121
<b>Tabl 4.5.</b> Poblogaeth electronig a gwefr Mulliken ar gyfer Sn(II) (strwythur 15), Sn(IV)	
(strwythur 16), Sn(II).3H <sub>2</sub> O (strwythur 17), a Sn(IV).3H <sub>2</sub> O (strwythur 18).	123
<b>Tabl 6.1.</b> Cyfartaledd hyd bondiau Fe-X <sub>6</sub> ( $X = N$ neu C).	172
<b>Tabl 6.2.</b> Sbin a gwefrau ar bob octahedra Fe- $X_6$ (X= N neu C) ar gyfer PG, PB, a PW.	174
<b>Tabl 6.3.</b> Sbin ar octahedra Fe-X ( $X = N_6$ , $C_6$ neu N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> ) ar gyfer PBA hydawdd ac	
anhydawdd.	179

Cyhoeddir gwaith ymchwil y traethawd hwn fel y ganlyn:

- R. Navar, G. Tarantino, O. T. Beynon, D. Padovan, L. Botti, E. K. Gibson, P. P. Wells, A. Owens, S. Kondrat, A. J. Logsdail and C. Hammond, "*Tracking the Solid-State Incorporation Sn into the Framework of Dealuminated Zeolite Beta, and Consequence of Catalytic Design*' J. Mater. Chem. A, 2022, 10, 22025-22041.
- G. Bramley, O.T. Beynon, P. Shtichenko, A. J. Logsdail, "The application of QM/MM Simulations in Heterogeneous Catalysis" Phys. Chem. Chem Phys. 2022, 25, 6562-6585.
- O.T. Beynon, G. Tarantino, A. Owens, C. Hammond, A. J. Logsdail "A Computational Study into the Solid-State Incorporation of Sn(II) Acetate into Zeolite Beta" 2022 yn cael ei arfarnu
- 4. O.T. Beynon, A. Owens, C. Carbogno, A. J. Logsdail "Evaluating the Role of Anharmonic Vibrations in Zeolite Beta Materials" 2023 yn cael ei arfarnu
- 5. A. J. Mayer, O. T. Beynon, A. J. Logsdail, U. Wijayantha, S. E. Dann, J. F. Marco, J. Elliot, M. Aramini, G. Cibin, S. A. Kondrat "Direct Monitoring of the Potassium Charge Carrier in Prussian Blue Cathodes using Potassium K-edge X-ray Absorption Spectroscopy" 2023 yn cael ei arfarnu

# Diolchiadau

Yn gyntaf, hoffwn i ddiolch y tîm goruchwylio am eu harweiniad a'u gofal wrth i mi gyflawni fy ymchwil doethurol. Hoffwn hefyd ddiolch i aelodau'r Grŵp Logsdail am eu cwmni a'u cefnogaeth yn ystod y tair blynedd ddiwethaf. Yn ogystal â hyn, hoffwn ddiolch i'r Coleg Cymraeg Cenedlaethol am yr ysgoloriaeth, yr hyfforddiant gwych a ddarparwyd ganddynt, a'r cyfle i gyflawni gwaith ymchwil mewn maes mor ddifyr a chyffrous drwy gyfrwng y Gymraeg. Rwyf hefyd yn ddiolchgar i gymuned ôl-raddedigion, staff, a rhwydwaith ymchwil y Coleg Cymraeg Cenedlaethol. Rwy'n hynod o ddiolchgar i swyddfa ôl-raddedigion yr Ysgol Gemeg am eu cymorth yn ystod y ddoethuriaeth. Hoffwn i hefyd gydnabod cydweithredwyr ymchwil o sefydliadau yn Llundain, Loughborough a Berlin. Diolch iddynt am eu cyfraniad i'r gwaith ymchwil a gyflawnwyd a'r cyfle i weithio ar brosiectau diddorol. Yn olaf hoffwn i ddiolch fy nheulu a'm ffrindiau am eu cefnogaeth wrth i mi gyflawni fy noethuriaeth.

# Pennod 1

### Defnyddiau Mandyllog ar gyfer Egni Gwyrdd

Mae'r bennod hon yn cyflwyno cynnwys y traethawd ymchwil, ac yn crybwyll rhai o'r brif gysyniadau ac egwyddorion sylfaenol ar gyfer defnyddiau mandyllog a'r ffordd maent yn cynhyrchu egni adnewyddadwy. Mae defnyddiau mandyllog eisoes wedi cael eu cymhwyso'n llwyddiannus yn y sector egni, ac wrth i gymdeithas geisio mynd i'r afael â heriau newid hinsawdd mae cymhwysiad defnyddiau mandyllog i'r diben o greu egni adnewyddadwy yn holl bwysig.

Yn gyntaf, cyflwynir seolitau, sef dosbarth o ddefnyddiau mandyllog, eu strwythur a'u hunedau sylfaenol. Yn ail, trafodir priodweddau catalytig seolitau yn ogystal â'u hymddygiad fel asidau Brønsted a Lewis, sef sylfaen rhan fwyaf o'r actifedd catalytig a geir. Gwelir enghreifftiau o adweithiau ble mae seolitau asid Lewis a Brønsted, yn benodol fframwaith Beta (BEA), yn ymddwyn fel catalyddion effeithiol, yn enwedig ar gyfer creu cemegion adnewyddadwy. Felly, trafodir sawl dull synthesis o greu seolitau asid Lewis, gan nodi rhai o brif heriau a manteision y dulliau gwahanol, gan bwysleisio rhai dulliau amgen nodweddiadol.

Yn ogystal â hyn, cyflwynir cyfansoddion Glas Prwsiaidd (PBAs), sef dosbarth o ddefnyddiau sy'n cael eu cymhwyso at storio egni yn enwedig fel batris. Nodir rhai o brif nodweddion cyfansoddion PBAs ynghyd ag adolygiad o'u defnydd hyd at hyn. Yn olaf, trafodir rhai o brif nodau ac amcanion y traethawd ymchwil hwn ac addasrwydd dulliau cyfrifiadurol i efelychu ac astudio priodweddau defnyddiau mandyllog.

#### 1.1 Defnyddiau Mandyllog ar gyfer Egni Adnewyddadwy

Mae defnyddiau mandyllog wedi ennyn llawer o ddiddordeb yn ddiweddar oherwydd y gallu i'w cymhwyso at nifer o adweithiau a phrosesau cemegol pwysig, yn enwedig ar gyfer creu egni adnewyddadwy. Diffinnir defnydd mandyllog fel defnydd sy'n meddu ar wagleoedd tu fewn i fframwaith neu strwythur estynedig. Fel arfer, mae defnyddiau mandyllog yn cael eu dosbarthu mewn i dri chategori gwahanol yn ôl maint y mandwll, sef micromandyllog (<2 nm), mesomandyllog (2-50 nm) a macromandyllog (>50 nm), ble mae modd cymhwyso defnyddiau mandyllog at sawl diben gwahanol.<sup>1,2</sup> Enghreifftiau o ddefnyddiau mandyllog crisialog cyffredin yw seolitau, fframweithiau metel-organig (MOFs), fframweithiau cofalent-organig a (COFs) a pholymerau organig, i enwi rhai, ynghyd â fframweithiau agored megis perofsgitau sy'n cael eu defnyddio ar gyfer prosesau arsugno, catalysis, gwahaniaethu, pureiddio, storio a chynhyrchu egni.<sup>3-7</sup>



Ffigur 1.1. Enghreifftiau o rai defnyddiau mandyllog. Wedi'i addasu o gyfeirnod [8].

Priodwedd sylfaenol o ddefnyddiau mandyllog yw'r arwynebedd arwynebol uchel sy'n bodoli oherwydd y rhwydwaith o fandyllau. O ganlyniad i hyn, mae defnyddiau mandyllog megis seolitau a MOFs wedi cael eu datblygu fel technoleg ar gyfer arwahanu cymysgedd o rywogaethau cemegol.<sup>9–11</sup> Felly, mae MOFs a seolitau wedi cael eu cymhwyso at bureiddio dŵr trwy echdynnu llygryddion metelau trwm a hefyd i arwahanu carbon deuocsid o gymysgedd nwyon, sy'n berthnasol ar gyfer lleihau effeithiau newid hinsawdd.<sup>11–14</sup> Yn ogystal â hyn, mae'r arwynebedd arwynebol uchel yn golygu bod seolitau yn cael eu defnyddio ar gyfer catalysis heterogenaidd, naill ai fel catalyddion neu i gynnal catalyddion eraill megis gronynnau nano.<sup>15</sup> Mae hyn yn arwyddocaol wrth ystyried bod nifer o ymdrechion i greu defnyddiau a thanwyddau adnewyddadwy yn defnyddio catalyddion, felly mae datblygu catalyddion ar gyfer adweithiau o'r math hyn yn holl bwysig.

Enghraifft arall o ble defnyddir fframweithiau mandyllog yw i storio egni fel batris, er enghraifft, batris ïonau lithiwm (LIBs). Mae natur mandyllog y defnydd yn golygu bod sawl mantais i'w defnyddiau ar gyfer batris sef i) mae'r arwynebedd arwynebol uchel yn medru lleihau dwysedd cerrynt lleol ii) mae'r strwythur rhyng-gysylltiedig yn medru cynyddu oes bywyd batri trwy gynyddu dargludedd trydanol iii) mae rhwydwaith mandyllog 3D yn medru cynyddu dwysedd egni grafimetrig oherwydd ei dwysedd tap isel iv) mae maint mandyllau yn medru ymgymhwyso nifer o ïonau metelig sy'n chwarae rhan bwysig mewn nifer o fatris.<sup>16</sup>

Am y rhesymau uchod, ystyrir ymchwil i ddefnyddiau mandyllog fel catalyddion neu fatris yn holl bwysig ar gyfer cyrraedd y nod o rwystro effeithiau newid hinsawdd trwy ddatblygu ffynonellau o egni adnewyddadwy.

#### 1.2 Seolitau

#### 1.2.1 Cyflwyniad i Seolitau

Mae seolitau yn ddosbarth o fframweithiau mandyllog sydd wedi ymddangos fel defnyddiau blaenllaw ar gyfer nifer o adweithiau a phrosesau pwysig. Math o fwyn alwminosilicad yw seolitau a adeiledir gan unedau tetrahedrol, a elwir yn safleoedd-T, o SiO<sub>4</sub> a AlO<sub>4</sub><sup>-</sup> sy'n ffurfio fframwaith o geudodau a mandyllau. Prif nodwedd seolitau yw maint y mandyllau sy'n gyffelyb i faint moleciwlau, a cheir dros 200 o strwythurau seolitaidd gwahanol gyda maint y mandwll yn amrywio o 3-10 Å (Ffigur 1.2).<sup>17</sup> Felly, mae seolitau yn medru arwahanu moleciwlau yn ôl eu meintiau gwahanol, sy'n briodwedd a elwir yn 'rhydyllu moleciwlaidd'.<sup>10</sup> O ganlyniad i feintiau y mandyllau, natur unffurf y fframwaith, a gallu moleciwlau i dryledu tu fewn i fframwaith seolitau, mae cryn botensial o ddefnyddio seolitau ar gyfer pob math o brosesau cemegol.<sup>18</sup>



**Ffigur 1.2.** Rhai fframweithiau sëolit cyffredin, yn dangos topoleg, nifer o atomau sy'n rhan o'r mandwll (cylch), a maint y mandwll (newm nm). Wedi addasu o gyfeirnod [19].

Mae seolitau yn medru bodoli'n naturiol fel mwynau ond mae'r rhan fwyaf o seolitau sy'n cael eu defnyddio'n fasnachol yn cael eu syntheseiddio trwy amryw o ddulliau gwahanol (*vide infra*). Mae'r safleoedd-T y fframwaith, sy'n medru bod yn silicon neu alwminiwm, yn rhannu atomau ocsigen, ac mae cyfagosrwydd y tetrahedra silicon ac alwminiwm yn cael eu pennu gan *rheol Lowenstein*. Mae rheol Lowenstein yn datgan na all dau tetrahedra AlO4<sup>-</sup> fondio at ei gilydd gan fod cyfagosrwydd gwefrau negyddol y tetrahedra alwminiwm yn arwain at wrthyriad ansefydlog, er bod astudiaethau wedi llwyddo i dorri rheol Lowenstein trwy syntheseiddio seolitau ar dymheredd uchel.<sup>20</sup> Mae rhwydwaith 3D sëolit yn seiliedig ar yr unedau tetrahedrol sy'n bondio a'i gilydd i greu unedau adeiladu eilradd (SBU), ble mae'r SBU yn bondio i greu cylchredau a cheudodau (Ffigur 1.3). Fel arfer mae'r ceudodau yn meddu ar foleciwlau dŵr neu catïonau sy'n medru cael eu hamnewid, ble mae gwresogi'r fframwaith i dymheredd cymharol fach (500-600 K) ym medru cael gwared â dŵr mewn proses sy'n gildroadwy.



**Ffigur 1. 3.** Sgematig o adeiladu strwythurau seolitau allan o is-unedau ynghyd â dimensiynau y mandyllau. Wedi'i addasu o gyfeirnod [21].

#### 1.2.2 Asidedd Brønsted

Fel y soniwyd yn flaenorol, mae seolitau alwminosilicad yn meddu ar safleoedd AlO<sub>4</sub>-, sy'n creu gwefr negyddol ar y fframwaith. Felly, mae catïonau yn medru cydbwyso'r wefr negyddol hon, ac yn achos H<sup>+</sup> mae hyn yn arwain at briodweddau asid Brønsted (Ffigur 1.4).<sup>18,22,23</sup> Mae asid Brønsted yn cael ei ddiffinio fel y gallu i rywogaeth gemegol golli H<sup>+</sup> sy'n cael ei dderbyn gan fas Brønsted.<sup>24,25</sup> Yn ogystal â H<sup>+</sup>, mae gwefr negyddol y fframwaith hefyd yn medru cael ei niwtralu gan gatïonau eraill, megis Na<sup>+</sup> a NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, ble mae modd amnewid y catïonau hyn gyda rhai eraill. Golyga hyn bod modd defnyddio seolitau fel defnyddiau amnewid-catïon, sy'n glanhau ffynonellau dŵr ac yn y blaen.<sup>19</sup> Yn achos seolitau asid Brønsted, gan fod cyfrannedd safleoedd Si:Al yn cael eu pennu gan rheol Lowenstein, mae dwysedd nifer o safleoedd asidig yn effeithio ar briodweddau y fframwaith. Mae seolitau yn medru arddangos lefelau uchel o asidedd Brønsted ac mewn rhai achosion maent yn meddu ar gryfder asidig sy'n debyg i H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> crynodedig, ac o ganlyniad mae cryfder y safleoedd asidig yn cynyddu gyda'r cyfrannedd Si:Al.<sup>18</sup> Yn sgil hyn, mae asidedd seolitau yn gyfuniad o'r cryfder a dwysedd y safleoedd asidig. Mae cynyddu cyfrannedd o Si:Al hefyd yn cynyddu'r sefydlogrwydd hydrothermol a natur hydroffobig y fframwaith sy'n creu nifer o oblygiadau arwyddocaol ac o ganlyniad i natur asidig seolitau maent eisoes wedi cael eu defnyddio'n llwyddiannus fel catalyddion ar gyfer prosesau asid a bas (adran 1.2.4).<sup>22,26</sup>



Ffigur 1.4. Sgematig yn dangos y cynhyrchiad o safleoedd asid Brøsnted trwy amnewid heteroatomau Al.

#### 1.2.3 Asidedd Lewis

Yn ogystal ag asidedd Brønsted, mae seolitau yn gallu meddu ar ail briodwedd asidig, sef asidedd Lewis.<sup>27</sup> Mae asidedd Lewis yn cael ei ddiffinio fel y gallu i atom gyfrannu dwysedd electronig. Mae modd creu safleoedd asid Lewis mewn seolitau trwy amnewid atomau Si neu Al yn y fframwaith gyda heteroatomau asid Lewis megis Sn, Ti, Ge, Hf (Ffigur 1.5). Mae seolitau asid Lewis yn medru ymddwyn fel catalyddion ar gyfer nifer o adweithiau sy'n cyfnewid cemegion sy'n deillio o fiomas i rai mwy defnyddiol. Mae seolitau asid Lewis, felly, yn medru cael eu defnyddio yn lle catalyddion asid Lewis homogenaidd, megis AlCl<sub>3</sub>, sy'n cael eu defnyddio ar gyfer yr adwaith Freidel-Crafts, sef adwaith i alcyleiddio ac asyleiddio moleciwlau aromatig.<sup>28</sup> Ceir nifer o fanteision wrth ddefnyddio catalyddion heterogenaidd ar gyfer prosesau masnachol o gymharu â rhai homogenaidd, yn enwedig gan fod y catalydd a'r adweithyddion/cynhyrchion mewn cyflyrau mater gwahanol, sy'n golygu gellir hepgor camau ar gyfer arwahanu'r ddau mewn prosesau masnachol. Felly, gall seolitau ymddwyn naill ai fel asidau Brønsted/ Lewis neu fel cymysgedd o'r ddau.



**Ffigur 1.5.** Sgematig yn dangos y cynhyrchiad o safleoedd asid Lewis trwy ymgorffori heteroatomau Sn tu fewn i fframwaith sëolit gan ddefnyddio rhagsylweddyn Sn.

#### 1.2.4 Seolitau fel Catalyddion

Mae'r priodweddau asid Brønsted a Lewis yn golygu bod seolitau yn medru ymddwyn fel catalyddion ar gyfer nifer o brosesau cemegol, yn enwedig mewn cyd-destun cemeg gwyrdd a chynaliadwy. Yn hanesyddol mae seolitau wedi cael eu defnyddio yn y sector petrocemegol fel catalyddion ar gyfer hollti catalytig cyflwr hylif (FCC) o hydrocarbonau.<sup>29</sup> Fe'u defnyddiwyd am y tro cyntaf ar raddfa fasnachol yn 1962, ble llwyddodd sëolit faujasid (FAU) gatalyddu'r broses FCC gyda threfn maint yn fwy o gymharu â chatalyddion amorffaidd alwminosilcad a ddefnyddiwyd cyn hynny.<sup>30</sup> Yn hynny o beth, mae catalyddion seolitaidd wedi'u sefydlu yn y sector egni ar gyfer cynhyrchu tanwyddau ffosil, ond ar hyn o bryd mae yna gryn diddordeb mewn defnyddio seolitau ar gyfer creu tanwyddau adnewyddadwy. Enghraifft arall o adwaith ble mae seolitau asid Brønsted yn medru ymddwyn fel catalydd yw'r broses methanol i hydrocarbonau (MTH).<sup>31,32</sup> Mae'r broses MTH yn ffordd o greu hydrocarbonau megis oleffinau, cyfansoddion aromatig a pholymerau mewn ffordd gynaliadwy o gymharu â phrosesau sy'n seiliedig ar danwyddau ffosil. Darganfuwyd y broses yn 1977 a defnyddiwyd fel proses fasnachol am y tro cyntaf yn 1985, ac o ganlyniad i'r gallu i greu methanol allan o CO<sub>2</sub> neu ddefnyddiau sy'n deillio o fiomas, mae diddordeb i sefydlu'r broses MTH fel llwybr gynaliadwy ar gyfer cynhyrchu hydrocarbonau. Felly, mae seolitau asid Brønsted, yn enwedig H-ZMS-5 (topoleg MFI), Ffigur 1.6, wedi ymddangos fel catalydd blaenllaw ar gyfer y broses MTH.

Yn wahanol i seolitau asid Brønsted, mae priodweddau catalytig seolitau asid Lewis yn cael eu creu trwy amnewid heteroatomau megis Sn<sup>4+</sup> a Ti<sup>4+</sup> mewn i'r fframwaith SiO<sub>2</sub>. Enghraifft o seolit asid Lewis yw titaniwm silicad-1 (TS-1), topoleg MFI, sef seolit sy'n meddu ar nifer fach o atomau Ti<sup>4+</sup> wedi'i amnewid tu fewn i'r fframwaith. Darganfuwyd y seolit gan EniChem yn 1983, sy'n cynrychioli cyfnod arwyddocaol mewn gwyddoniaeth seolitau trwy ehangu'r defnyddiau posib o gymhwysiad seolitaidd.<sup>33</sup> Yn wahanol i seolitau confensiynol mae TS-1 yn meddu ar asidedd Lewis yn unig heb unrhyw safleoedd asid Brønsted, sy'n sicrhau detholedd uchel. Yn ogystal â hyn, mae seolitau alwminosilicad asid Lewis yn ymddwyn yn hydroffilig o ganlyniad i'r safleoedd Al<sup>3+</sup>, ond mae seolitau sy'n meddu ar safleoedd asid Lewis yn unig yn dangos priodweddau hydroffobig. Golyga hyn bod TS-1, yn gatalydd actif ym mhresenoldeb hydoddion polar a phrotig, sydd fel arall yn dadactifadu seolitau asid Brønsted trwy hydroleiddio'r safle actif. O ganlyniad i'w ymddygiad hydroffobig, mae TS-1 wedi ymddangos fel catalydd blaenllaw ar gyfer ocsideiddio rhywogaethau hydroffobig megis

alcanau ac enghraifft o broses fasnachol ble mae hyn yn fuddiol yw'r trawsnewid o propylen i propylen ocsid.



**Ffigur 1.6.** Mandwll seolit BEA (chwith) a mandwll seolit MFI (de). Mae atomau coch, a llwydfelyn yn cynrychioli O a Si.

Ymhlith seolitau asid Lewis, mae Sn-Beta (Sn- $\beta$ ), wedi dangos actifedd sylweddol ar gyfer adweithiau pwysig o ran cemeg gwyrdd a chynaliadwy. Yn wahanol i TS-1 sy'n dangos actifedd ar gyfer nifer o brosesau ocsideiddio, mae Sn-ß yn dangos actifedd ar gyfer nifer o adweithyddion sy'n cynnwys ocsigen, sy'n bwysig wrth ystyried cemegion sy'n deillio o fiomas.<sup>34</sup> Mae porthiannau biomas yn medru cael eu uwchraddio i nifer o gemegion gwerthfawr, megis tanwyddau, trwy amryw o brosesau masnachol gwahanol (Ffigur 1.7), yn enwedig trwy ddefnyddio catalyddion, ble dangoswyd Sn-β i fod yn gatalydd blaenllaw ar gyfer nifer o adweithion o'r math hyn. Mae Sn- $\beta$  yn seolit crisialog sy'n meddu ar dopoleg BEA â mandwll o faint 6.7 Å (Ffigur 1.6), ble mae amnewid Si neu Al gyda Sn yn anwytho'r fframwaith â phriodweddau asid Lewis. Crëwyd Sn-β am y tro cyntaf yn 1997 gan Ramaswamy et al.,<sup>35</sup> ond cynyddodd ddiddordeb yn y catalydd ar ôl i Corma et al. ddangos actifedd Sn-β, ar gyfer yr ocsidiad Baeyer-Villiger (BVO), Ffigur 1.8A.<sup>36</sup> Dangoswyd bod Sn-β yn gatalydd effeithiol ar gyfer y BVO o getonau a lactonau seiclig, sy'n gam allweddol ar gyfer creu cynhyrchion polymer yn fasnachol.<sup>36–39</sup> Trwy ddefnyddio Sn- $\beta$  fel catalydd, roedd modd hepgor ocsidyddion perasid megis asid meta-clorobensöig (mCPBA), sy'n niweidiol, a defnyddio rhai cynaliadwy fel H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> yn lle, sy'n llesol ar gyfer yr amgylchedd.<sup>35,37,38,40</sup> Dangosodd Corma et al. bod Sn-ß yn meddu ar actifedd uchel a detholedd o 100% wrth ddefnyddio H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> fel

ocsidydd ar gyfer trawsnewid cylchohecson i ε-caprolocaton, o gymharu â defnyddio mCPBA sy'n meddu ar ddetholedd is. Yn ogystal â hyn, Sn-β yw'r unig gatalydd asid Lewis sydd wedi dangos detholedd mor uchel ar gyfer y BVO, gyda Ti-β dim ond yn dangos detholedd o 79% ar gyfer trawsnewid dihydrocarfon.<sup>37</sup> Yn fwy diweddar, mae Sn-β wedi cael ei ddefnyddio i greu biolactonau, ac o ganlyniad biopolymerau, trwy broses BVO,<sup>41</sup> sy'n dangos pwysigrwydd yr adwaith BVO a Sn-β fel llwybr tuag at greu defnyddiau cynaliadwy newydd.



**Ffigur 1.7.** Sgematig o weithdrefn i gyfnewid biomas mewn i gynhyrchion mwy defnyddiol. Wedi'i addasu o gyfeirnod [34].

Mae Sn- $\beta$  hefyd wedi cael ei ddefnyddio i drawsnewid cyfansoddion carbonyl eraill, er enghraifft trwy broses Meerwein-Ponndorf-Verley (MPV), Ffigur 1.8B, sy'n hydrogeneiddio cyfansoddion carbonyl yn enwedig rhai ar gyfer trawsnewid biomas.<sup>42–45</sup> Dangosodd Corma *et al.* bod Sn- $\beta$  yn medru catalyddu proses MPV, ar wasgedd isel a heb bresenoldeb H<sub>2</sub>, gyda actifedd a detholedd uchel, >95% a 99.5% yn ôl eu trefn, o gymharu â seolitau  $\beta$  sy'n cynnwys Ti neu Al.<sup>46</sup>



Ffigur 1.8. Adweithiau A) BVO B) MPV C) cynhyrchiad HMF trwy isomeru glwcos i ffrwctos.

Mae gallu Sn-β i actifadu cyfansoddion carbonyl wedi cael ei ddefnyddio ar gyfer uwchraddio siwgrau fel glwcos, sef monomer ar gyfer adeiladu biomas cellwlos.<sup>47–49</sup> Dangosodd Davis et al. bod Sn-β yn medru trawsnewid glwcos i ffrwctos, sef cam allweddol o gynhyrchu suropcorn ffrwctos-uchel (HFCS) gyda 5-hydrocsimethylffwrffwral (HMF), Ffigur 1.8C,<sup>50</sup> sydd fel arfer yn cael ei greu gan ensymau (sylos isomeras) yn ystod prosesau masnachol.<sup>51</sup> Serch hynny, ceir nifer o anfanteision wrth ddefnyddio ensymau, yn enwedig goddefedd isel i hydoddion, pH, a thymheredd. Yn hynny o beth, mae priodweddau hydroffobig Sn- $\beta$  yn galluogi'r defnydd o ddŵr fel hydoddydd o gymharu â methanol, ac wrth ystyried hydoddedd glwcos mewn dŵr, mae hyn yn arwain at bosibilrwydd o gynyddu effeithlonrwydd y broses. Yn ogystal â hyn, ceir nifer o astudiaethau sydd wedi dangos actifedd a sefydlogrwydd Sn-β ar gyfer isomereiddio glwcos i ffrwctos ar dymheredd isel (<130 °C),<sup>49,50</sup> sy'n adwaith bwysig ar gyfer y diwydiant bwyd. Ar dymereddau uwch (>150 °C), $^{52,53}$  mae Sn- $\beta$  wedi dangos effeithlonrwydd ar gyfer yr adwaith darnio retroaldol o glwcos. Mae'r broses gymhleth hyn yn creu esterau  $\alpha$ -hydrocsi megis methyl finyl glycolad (MVG) a methyl lactad (ML), sydd wedi ennyn diddordeb fel moleciwlau platfform ar gyfer polymerau adnewyddadwy. Ym mhob achos mae Sn-β wedi dangos actifedd uwch o gymharu â seolitau asid Lewis eraill megis TS-1 a Ti-β. <sup>46,54,55</sup>

#### 1.2.5 Syntheseiddio Seolitau

Fel arfer mae seolitau yn cael eu syntheseiddio drwy brosesau hydrothermol.<sup>50,56–59</sup> Yn y dull hwn, mae ffynhonnell o silicon ac alwminiwm, megis SiO<sub>2</sub>, a NaAlO<sub>2</sub>, a chyfrwng cyfarwyddo adeiledd (SDAs), neu templed, yn adweithio ym mhresenoldeb cyfrwng mwyneiddio fel OHneu F<sup>-</sup> i ffurfio fframwaith estynedig y sëolit, a gelwir dulliau o'r math hyn yn rhai 'gwaelodi-fyny' (Ffigur 1.8). Ar gyfer amnewid atomau Sn mewn i'r fframwaith defnyddir rhagsylweddyn sy'n cynnwys Sn megis SnO2 neu SnCl4, i ffurfio'r safleoedd Sn yn y ddellten. Defnyddiodd Ramaswamy et al. ddulliau hydrothermol i greu systemau MFI a BEA sy'n cynnwys Sn trwy ddefnyddio OH<sup>-</sup>,<sup>35</sup> serch hynny, roedd Al<sup>3+</sup> gweddillol yn bresennol yn y fframwaith hefyd, ac er roedd modd cael gwared ar safleoedd asid Brønsted, roedd y fframwaith yn cynnwys nifer o ddiffygion. Yn sgil hyn, defnyddiodd Corma et al. F<sup>-</sup> fel cyfrwng mwyneiddio yn lle, ble roedd y fframwaith asid Lewis derfynol yn meddu ar lai o ddiffygion o gymharu â dull Ramswamy et al., ac yn meddu ar sefydlogrwydd hydrothermol uwch, priodweddau hydroffobig uwch, a chynnydd mewn crisialeiddiwch. Serch hynny, er bod y dull yn effeithiol o greu Sn- $\beta$ , mae tymheredd a gwasgedd uchel, ynghyd â chyfnod hir ar gyfer crisialu (hyd at 40 diwrnod) yn creu heriau ar gyfer cynyddu graddfa y dull synthesis ar gyfer defnydd masnachol.<sup>60</sup> Yn ogystal â hyn, mae'r HF, sef asid cryf, a ddefnyddir ar gyfer crisialu, yn beryglus ac yn peri problemau oherwydd mae natur cyrydol y cemegyn yn anaddas ar gyfer y cyfarpar a ddefnyddir i greu seolitau, sy'n ychwanegu at yr her o geisio defnyddio Sn- $\beta$  ar gyfer prosesau masnachol.

Fel canlyniad, dyfeisiwyd nifer o ddulliau amgen i greu Sn- $\beta$  sydd â nifer o fanteision dros ddulliau hydrothermol, fel y gallu i ychwanegu llwyth uwch o atomau Sn mewn i seolitau o gymharu â dulliau hydrothermol (> 2 wt%).<sup>61,62</sup> Mae dulliau 'top-i-lawr' wedi cael eu dyfeisio fel dulliau effeithiol o syntheseiddio seolitau asid Lewis. Un o'r dulliau mwyaf poblogaidd ar gyfer synthesis top-i-lawr yn seiliedig ar y cysyniad o 'dadmeteleiddio-ailmeteleiddio', h.y creu gwagleoedd mewn fframwaith seolit sydd wedi cael ei syntheseiddio yn barod ac wedyn ymgorffori heteroatomau asid Lewis mewn i'r fframwaith. Fel arfer y cam cyntaf yw dadalwmineiddio ac er bod dulliau dadsiliceiddio neu dadboryleiddio yn bodoli, mae natur ansefydlog Al<sup>3+</sup> tu fewn i fframwaith seolitaidd yn golygu bod dadalwmineiddio yn medru digwydd o dan amodau cymedrol er enghraifft, HNO3 1-13 M ar dymheredd < 100°C.<sup>61</sup>

Yn yr ail gam, mae heteroatom, e.e Sn<sup>4+</sup>, yn cael ei ymgorffori tu fewn i'r gwagle a elwir yn nythod silanol, sy'n medru cael ei gyflawni mewn sawl ffordd megis solid-tarth, solid-solid a solid-hylif. Mae dulliau gwahanol yn medru ymgorffori meintiau gwahanol o Sn mewn i fframwaith  $\beta$ , ac o ganlyniad actifedd catalytig gwahanol ar gyfer yr adweithiau BVO a MPV. Ceisiodd Liu et al., ymgorffori Sn mewn i fframwaith β dadalwminedig gyda tharthau SnCl<sub>4</sub> ar dymheredd o 673 - 773 K, a llwyddwyd i gael llwyth Sn o 6 wt%, ac roedd y catalydd terfynol yn actif ar gyfer yr adwaith BVO.<sup>63</sup> Serch hynny, roedd amlder trosiant (TOF) y catalydd yn llai o gymharu â Sn-β a grëir trwy ddulliau confensiynol. Oherwydd hynny, defnyddiodd Dijkmans *et al.* ddull hylif-solid i greu Sn- $\beta$  gyda llwyth Sn o 0.3-8.6 wt%, trwy adlifo  $\beta$  dadalwminedig mewn hydoddiant o isopropanol sych a rhagsylweddyn Sn, sef Sn(IV) clorid pentahydrid, am 7 awr.<sup>64</sup> Serch hynny, yn debyg i'r sampl Sn-β a grëwyd trwy ddull solid-tarth, wrth gynyddu lwyth Sn cafwyd lleihad yn actifedd y catalydd. Fel ffordd amgen o ymgorffori Sn mewn i fframwaith β, llwyddodd grŵp Hammond. gyflawni hyn mewn modd cyflwr solid.<sup>61,62,65,66,</sup> Yn y dull hwn a elwir yn 'ymgorfforiad cyflwr solid' (YCS), mae sampl o β dadalwminedig (HNO<sub>3</sub> 13M), yn cael ei falu'n fecanogemegol â Sn(II) asetad, ac yn sgil camau gwresogi ac oeri mae Sn(IV) yn cael ei ymgorffori mewn i fframwaith  $\beta$ . Ceir nifer o fanteision trwy ddefnyddio YCS i greu Sn-β, yn gyntaf mae'r dull yn gymharol gyflym, gyda chyfuniad o amser malu a gwresogi o 8 awr, mae absenoldeb hydoddyn sy'n amgylchynu'r ïon Sn hefyd yn golygu bod llwyth uwch o Sn yn bosib (hyd at 10%). Un o brif fanteision y dull YCS, yw absenoldeb HF sy'n asid niweidiol iawn, ac o ganlyniad mae YCS yn ddull mwy addas ar gyfer defnydd masnachol. Yn ogystal ag addasrwydd YCS ar gyfer prosesau masnachol, mae'r catalydd Sn-β a grëir trwy'r dull hwn, hefyd yn dangos actifedd uchel am yr adweithion BVO, MPV, ac isomeru siwgrau, <sup>43,61,62,65–68</sup> sy'n golygu bod nifer o fanteision trwy gynhyrchu catalyddion Sn- $\beta$  trwy YCS.



**Ffigur 1.9.** Sgematig o ddulliau top-i-lawr a gwaelod-i-fyny o greu seolitau. Wedi'i addasu o gyfeirnod [69].

#### 1.3 Cyfansoddion Glas Prwsiaidd

#### 1.3.1 Cyflwyniad i Gyfansoddion Glas Prwsiaidd

Dosbarth arall o ddefnyddion mandyllog yw cyfansoddion Glas Prwsiaidd (PBAs) neu gyfansoddion hecsacyanofferid (HCFs), ac er yn y 1960au defnyddiwyd fel catalyddion am y tro cyntaf, mae cyfansoddion PBAs wedi ennyn diddordeb fel batris.<sup>70–72</sup> Maent yn ddosbarth o ddefnyddiau, sydd â strwythurau yn gyffelyb i rhai perofsgit, ac yn meddu ar fertigau o fetelau trosiannol octahedrol wedi'u cysylltu â ligandau cyanid (CN-). Mae'r unedau octahedrol yn ffurfio fframwaith estynedig o geudodau yn ôl yr hafaliad cyffredinol  $A_x M[R(CN)_6]$ , ble mae M a R yn fetelau trosiannol, ac A yn gatïonau metel alcalïaidd.<sup>73</sup> Mae PBAs yn medru cynnwys nifer o fathau gwahanol o fetelau trosiannol gyda Fe, Cu, Mn, Co a Zn yn enghreifftiau o rai cyffredin, sy'n bodoli mewn cyflwr ocsidiad +2 neu +3.<sup>74</sup> Mae PBAs yn perthyn i'r grŵp crisial ciwbig wyneb-ganolog (FCC) a'r grŵp gofod  $Fm \overline{3} m.^{75}$  Ym mhob achos maent yn gyfansoddion falens-gymysg, ble mae catïonau rhyngosodol yn medru niwtralu'r wefr ar y fframwaith. O ganlyniad mae'r cyflyrau ocsidiad yn diwniadwy i'r nifer o gatïonau rhyngosodol sy'n bresennol tu fewn i'r ddellten. Yn ogystal â meddu ar fetelau trosiannol o gyflyrau ocsidiad gwahanol, mae rhywogaethau metelig PBAs hefyd yn meddu ar sbiniau gwahanol sy'n dibynnu ar eu hamgylchedd ligand lleol. Yn achos ligand maes cryf (N) mae sbin y rhywogaeth M yn sbin uchel (HS), ac yn achos ligand maes gwan (C) mae'r sbin mewn cyflwr sbin isel (LS). Mae diffygion/gwagleoedd hefyd yn medru bodoli tu fewn i'r ddellten, ac fel arfer mae'r diffygion hyn yn cael eu llenwi gan foleciwlau dŵr er mwyn cyflawni falens yr octahedra M a R.



**Ffigur 1.10.** Fframwaith cyfansoddyn PBA wag (chwith) a wedi'i lenwi gyda catïonau A+ (de). Mae'r atomau glas, octahedra coch, a llwyd yn cynrychioli A+, rhywogaethau M(II/III) HS a LS yn ôl eu trefn. Wedi'i addasu o gyfeirnod [76].

Mae dŵr yn cael effaith bwysig ar briodweddau cyfansoddion PBAs, ble mae astudiaethau yn awgrymu bod dau safle gwahanol sydd yn medru cael eu llenwi â dŵr, gyda fformiwla M4[R(CN)<sub>6</sub>]<sub>3</sub>·nH<sub>2</sub>O.<sup>71,75,77</sup> Mae'r math cyntaf yn cael ei alw'n 'ddŵr seolitaidd', ble mae dŵr yn cystadlu â'r catïonau metelig i lenwi ceudodau'r fframwaith (Ffigur 1.11). Yr ail fath yw ble mae dŵr yn cyd-drefnu i M/R yn safle diffygion y fframwaith ac yn cydbwyso gwefr y metel M/R (Ffigur 1.11).78-80 Yn hynny o beth, mae cael gwared o ddŵr seolitaidd yn haws o gymharu â dŵr sydd wedi'i gyd-drefnu o ganlyniad i'r rhyngweithiad gwannach rhwng y moleciwlau dŵr a'r fframwaith, ble mae'r diffygion/gwagleoedd sy'n cael eu llenwi gan ddŵr yn creu micro mandyllau â dimensiynau o ~ 8.5 Å yn y fframwaith.<sup>81,82</sup> Yn ogystal â hyn, mae dŵr yn medru dylanwadu strwythurau PBAs trwy ffurfio plisgyn hydoddedig o amgylch catïonau A<sup>+</sup> a lleihau'r potensial ïonig sy'n achosi trawsnewidiad o strwythur ciwbig i rombohedrol.<sup>83</sup> Serch hynny, prin yw'r ddealltwriaeth o effaith dŵr ar briodweddau electronig megis dargludedd. Mae rhai astudiaethau wedi awgrymu bod dŵr sydd wedi cyd-drefnu yn medru helpu cludiant catïonau yn y fframwaith, ble mae eraill yn canfod bod cael gwared o foleciwlau dŵr seolitaidd yn cynyddu dargludedd.84,85 Ystyrir bod presenoldeb diffygion a'r dŵr sydd yn y fframwaith yn ganlyniad i'r dull synthesis, ac yn ddiweddar mae dulliau newydd wedi cael eu dyfeisio i hepgor presenoldeb diffygion a dŵr.<sup>86</sup> Felly, mae gwella dealltwriaeth o rôl dŵr yn y fframwaith yn medru arwain at ddyluniad gwell o strwythurau PBAs ac o ganlyniad eu priodweddau fel defnyddiau i storio egni.



**Ffigur 1.11.** Cyd-drefniant dŵr i fframwaith PBA mewn modd seolitaidd (chwith) ac mewn safle diffygion (de).

#### 1.3.2 PBAs ar gyfer Storio Egni

Mae batris asid-plwm, ïonau Li (LIBs) a rhai sodiwm-sylffwr yn cynrychioli'r defnyddion sydd eisoes yn cael eu defnyddio ar gyfer storio egni, yn enwedig ar raddfa eang.<sup>87-92</sup> Serch hynny, ceir nifer o anfanteision sy'n gysylltiedig â'r defnyddiau hyn, megis diogelwch is, oes gweithredu byr, a chostau uchel. Mae batris ïon sodiwm (SIBs), ïon sinc (ZIBs), ac ïon alwminiwm (AIBs), wedi'u dangos i fod yn fwy diogel ac yn costio llai o gymharu â batris traddodiadol, yn ogystal â meddu ar gapasiti i storio mwy o egni.<sup>93–98</sup> Yn anffodus, ceir sawl her sy'n gysylltiedig â batris o'r math hyn, yn enwedig yr angen i ddatblygu defnyddiau sy'n ecogyfeillgar ac addas ar gyfer dyfeisiau cludadwy a hyblyg. Felly, mae defnyddiau PBAs, fel batris ïonau-K (KIBs), yn meddu ar nifer o fanteision dros fatris Li traddodiadol, sef maent yn rhad i'w creu, yn defnyddio elfennau hygyrch, yn haws i'w syntheseiddio â hydoddion, ac yn meddu ar foltedd gweithredu uchel. Yn ogystal â hyn, mae'r rhwydwaith 3D o geudodau, sy'n galluogi trylediad a chludiant ïonau a'r gallu i reoli crisialeiddiwch, sy'n bwysig o ran cylchredi a chapasiti uchel, yn golygu bod PBAs yn ddosbarth o ddefnyddiau cryf ar gyfer cymhwysiad fel batris ailwefradwy.<sup>99</sup> Yn hanesyddol mae LIBs wedi cael eu defnyddio'n eang mewn nifer o sectorau, megis dyfeisiau cludadwy yn ystod y 1990au, ond ar gyfer heriau technolegol cyfredol, fel ceir trydanol, mae LIBs yn rhy ddrud.<sup>100–104</sup> Yn ogystal â hyn, mae gallu i wefru a dadwefru yn gyflym wrth i PBAs gael eu defnyddio fel defnyddiau electrod yn golygu eu bod yn ddelfrydol fel batris hyblyg ac eilradd.<sup>105</sup> O ganlyniad ceir nifer o fanteision o ddefnyddio batris ïonau potasiwm, yn enwedig gan eu bod yn rhatach. Oherwydd radiws ïonig uwch potasiwm (1.02 Å) o gymharu â Li (0.76 Å), mae'n hanfodol archwilio mewn i ddefnyddiau mandyllog a fframwaith-agored sydd yn medru ymgymhwyso ïonau K, ac felly dyma fantais strwythurau PBA.<sup>16</sup> Mae'r strwythur PBAs, sy'n mandyllog fel seolitau, yn cynyddu cyflymder cludiant y catïonau alcalïaidd mewn amodau dyfrllyd.<sup>106-108</sup> Priodwedd bwysig o ddefnyddiau PBAs sy'n creu cryn botensial ar gyfer defnydd fel batris yw sefydlogrwydd y strwythur ciwbig yn ystod cylchredau gwefru/dadwefru. Serch hynny, mae nifer o astudiaethau diweddar wedi datgelu bod defnyddiau PBAs yn meddu ar strwythurau cymhleth o ganlyniad i'r diffygion, catïonau rhyngosodol, moleciwlau dŵr, ac afluniadau adeileddol sy'n gweithredu ar y fframwaith.<sup>73,109</sup> Felly, mae yna lawer o ddiddordeb i ddeall strwythurau PBAs.

#### 1.4 Nodau ac Amcanion

Nod y traethawd ymchwil hwn yw gwella dealltwriaeth o briodweddau defnyddiau mandyllog yn enwedig ar gyfer defnydd fel catalyddion a batris. Fel y soniwyd yn gynharach mae seolitau asid Lewis megis Sn- $\beta$ , wedi dangos actifedd ar gyfer nifer o adweithiau pwysig ar gyfer cynhyrchu defnyddiau a thanwyddau adnewyddadwy. Serch hynny, mae dulliau synthesis traddodiadol cyfoes fel y rhai hydrothermol gwaelod-i-fyny o greu Sn- $\beta$  yn anaddas ar gyfer defnydd masnachol, oherwydd amodau yr adwaith sydd eu hangen ynghyd â chemegion niweidiol. Mae dulliau synthesis newydd felly megis rhai top-i-lawr wedi dangos cryn botensial fel dulliau synthesis sy'n addas ar gyfer defnydd mewn diwydiant, sy'n galluogi defnyddio Sn- $\beta$  fel catalydd ar gyfer prosesau masnachol sy'n creu defnyddiau adnewyddadwy. O'r amryw o ddulliau top-i-lawr sy'n bodoli mae YCS yn dangos nifer o fanteision dros rhai eraill, yn enwedig, yr actifedd uwch ar gyfer adweithiau megis BVO a MPV sydd o ganlyniad i'r llwyth Sn uwch sy'n bosib i'w ymgorffori, yn ogystal â'r gallu i hepgor hydoddion sy'n cynyddu'r addasrwydd ar gyfer cynyddu graddfa'r dull at ddefnydd masnachol. Er bod nifer o astudiaethau arbrofol wedi cael eu gwneud ar YCS, mae yna ddiffyg gwybodaeth ar fecanwaith y broses.

Mae dulliau cyfrifiadurol yn galluogi astudiaeth o fecanwaith broses cemegol ar lefel atomistig sy'n galluogi archwiliad manwl mewn i fecanwaith YCS. Felly, amcan y traethawd ymchwil hwn yw defnyddio dulliau cyfrifiadurol cyfoes megis Damcaniaeth Dwysedd Ffwythianolion (DFT) cyfnodol, Pennod 3, a chyfuniad o fecaneg cwantwm a mecaneg foleciwlaidd (QM/MM), Pennod 4, i astudio mecanwaith YCS ar gyfer creu Sn- $\beta$ . Mae dealltwriaeth o briodweddau sylfaenol o Sn- $\beta$  yn holl bwysig o ran addasu a dylunio nodweddion catalytig. Mae cyfuniad o astudiaethau arbrofol a chyfrifiadurol yn dechneg bwerus o ddadorchuddio prosesau cemegol, ac felly defnyddir data arbrofol ynghyd ag efelychiadau cyfrifiadurol. Felly, mae defnyddio sbectra isgoch o arbrawf ac efelychiadau dirgrynol i ddarganfod prif nodweddion defnydd yn ffordd pwerus o ddadorchuddio mecanwaith cemegol YCS. Yn sgil hyn, mae dealltwriaeth o ymddygiad fframwaith BEA trwy astudiaeth o foddau dirgrynol ac effeithiau anharmonig sy'n cael eu samplu trwy ddulliau dynameg moleciwlaidd (MD), Pennod 5, yn galluogi astudiaeth o briodweddau'r fframwaith, yn ogystal ag effeithiau priodweddau anharmonig ar adweithiau catalytig, ynghyd ag effeithiau tymheredd a moleciwlau dŵr rhyngosodol. Felly yn ogystal â chanfod priodweddau sylfaenol seolit BEA, mae astudiaeth o foddau dirgrynol ac effeithiau anharmonig BEA yn galluogi'r asesiad o ddulliau addas i fodelu dirgryniadau BEA ac felly astudio mecanwaith YCS.

Yn ogystal â chael eu defnyddio fel catalyddion, mae defnyddiau mandyllog hefyd yn cael eu defnyddio i storio egni fel batris ac mae cyfansoddion PBAs yn arwain y ffordd fel batris ailwefradwy. At hynny, mae deall natur a phriodweddau PBAs yn holl bwysig, yn enwedig effaith llwytho'r fframwaith gyda chatïonau, ac effeithiau moleciwlau dŵr a diffygion. Mae astudiaethau DFT, Pennod 6, yn galluogi'r efelychiad o strwythurau PBA gwahanol a thrwy gymharu gyda data arbrofol, gellir datgelu strwythurau sefydlog ac effeithiau diffygion a moleciwlau rhyngosodol fel catïonau a dŵr. Trwy gyflawni hyn, mae modd datgelu effeithiau dŵr a chatïon ar strwythur a phriodweddau electronig cyfansoddion PBAs, sy'n arwain at well dealltwriaeth o gymhwysiad PBAs fel defnyddiau yn y sector egni. Ym Mhennod 7 ceir casgliad o brif ddarganfyddiadau'r traethawd ymchwil hwn ynghyd ag argymhellion ar gyfer astudiaethau pellach a chamau gwerthfawr nesaf yn y maes.

#### 1.5 Llyfryddiaeth

- Hierarchically Structured Porous Materials: From Nanoscience to Catalysis, Separation, Optics, Energy, and Life Science, 1. Aufl.; Su, B.-L., Ed.; Wiley-VCH: Weinheim, 2012.
- (2) Bae, W.-G.; Kim, H. N.; Kim, D.; Park, S.-H.; Jeong, H. E.; Suh, K.-Y. 25th Anniversary Article: Scalable Multiscale Patterned Structures Inspired by Nature: The Role of Hierarchy. *Adv. Mater.* **2014**, *26* (5), 675–700.
- (3) Barrer, R. M. 435. Syntheses and Reactions of Mordenite. J. Chem. Soc. 1948, 2158.
- (4) Gaillac, R.; Pullumbi, P.; Beyer, K. A.; Chapman, K. W.; Keen, D. A.; Bennett, T. D.; Coudert, F.-X. Liquid Metal–Organic Frameworks. *Nature Mater* 2017, *16* (11), 1149–1154.
- (5) Côté, A. P.; Benin, A. I.; Ockwig, N. W.; O'Keeffe, M.; Matzger, A. J.; Yaghi, O. M.
   Porous, Crystalline, Covalent Organic Frameworks. *Science* 2005, *310* (5751), 1166–1170.
- Yaghi, O. M.; Li, G.; Li, H. Selective Binding and Removal of Guests in a Microporous Metal–Organic Framework. *Nature* 1995, *378* (6558), 703–706.
- (7) Kondo, M.; Yoshitomi, T.; Matsuzaka, H.; Kitagawa, S.; Seki, K. Three-Dimensional Framework with Channeling Cavities for Small Molecules: {[M2(4, 4'-Bpy)3(NO3)4]·xH2O}n(M□ Co, Ni, Zn). Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1997, 36 (16), 1725–1727.
- (8) Slater, A. G.; Cooper, A. I. Function-Led Design of New Porous Materials. *Science* 2015, *348* (6238), aaa8075.
- (9) Kosinov, N.; Gascon, J.; Kapteijn, F.; Hensen, E. J. M. Recent Developments in Zeolite Membranes for Gas Separation. *Journal of Membrane Science* 2016, 499, 65–79.
- (10) Nanoporous Materials: Science and Engineering; Lu, G. Q., Zhao, X. S., Eds.; Series on chemical engineering; Imperial College Press: London, 2004.
- (11) Min Wang, Q.; Shen, D.; Bülow, M.; Ling Lau, M.; Deng, S.; Fitch, F. R.; Lemcoff, N. O.; Semanscin, J. Metallo-Organic Molecular Sieve for Gas Separation and Purification. *Microporous and Mesoporous Materials* 2002, 55 (2), 217–230.
- (12) Santos, J. C.; Cruz, P.; Regala, T.; Magalhães, F. D.; Mendes, A. High-Purity Oxygen Production by Pressure Swing Adsorption. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2007, 46 (2), 591–599.
- (13) Reut, S.; Prakash, A. Evaluation of Sorbents for Thiophene Removal from Liquid Hydrocarbons. *Fuel Processing Technology* 2006, 87 (3), 217–222.
- (14) Guo, L.; Mo, R.; Shi, W.; Huang, Y.; Leong, Z. Y.; Ding, M.; Chen, F.; Yang, H. Y. A Prussian Blue Anode for High Performance Electrochemical Deionization Promoted by the Faradaic Mechanism. *Nanoscale* **2017**, *9* (35), 13305–13312.
- (15) Wang, Y.; Wang, C.; Wang, L.; Wang, L.; Xiao, F.-S. Zeolite Fixed Metal Nanoparticles: New Perspective in Catalysis. *Acc. Chem. Res.* 2021, 54 (11), 2579– 2590.
- (16) Ma, F.; Li, Q.; Wang, T.; Zhang, H.; Wu, G. Energy Storage Materials Derived from Prussian Blue Analogues. *Science Bulletin* 2017, 62 (5), 358–368.
- (17) Corma, A. Inorganic Solid Acids and Their Use in Acid-Catalyzed Hydrocarbon Reactions. *Chem. Rev.* 1995, 95 (3), 559–614.
- (18) Sheldon, R. A.; Bekkum, H. van. *Fine Chemicals through Heterogeneous Catalysis*; 2010.
- (19) Li, Y.; Li, L.; Yu, J. Applications of Zeolites in Sustainable Chemistry. *Chem* 2017, *3*(6), 928–949.
- (20) Peterson, B. K. A Simulated Annealing Method for Determining Atomic Distributions from NMR Data: Silicon and Aluminum in Faujasite. *J. Phys. Chem. B* 1999, *103* (16), 3145–3150.
- (21) Weitkamp, J. Zeolites and Catalysis. Solid State Ionics 2000, 131 (1–2), 175–188.
- (22) Sheldon, R. A.; Arends, I. W. C. E.; Hanefeld, U. *Green Chemistry and Catalysis*; Wiley-VCH: Weinheim, 2007.
- (23) Boronat, M.; Corma, A. What Is Measured When Measuring Acidity in Zeolites with Probe Molecules? *ACS Catal.* 2019, 9 (2), 1539–1548.
- (24) Derouane, E. G.; Védrine, J. C.; Pinto, R. R.; Borges, P. M.; Costa, L.; Lemos, M. A. N. D. A.; Lemos, F.; Ribeiro, F. R. The Acidity of Zeolites: Concepts, Measurements and Relation to Catalysis: A Review on Experimental and Theoretical Methods for the Study of Zeolite Acidity. *Catalysis Reviews* 2013, *55* (4), 454–515.
- (25) van Santen, R. A. Theory of Brønsted Acidity in Zeolites. In *Studies in Surface Science and Catalysis*; Elsevier, 1994; Vol. 85, pp 273–294.
- (26) Pellenq, R. J.-M.; Roussel, T.; Puibasset, J. Molecular Simulations of Water in Hydrophobic Microporous Solids. *Adsorption* 2008, *14* (4–5), 733–742.
- (27) Sokol, A. A.; Catlow, C. R. A.; Garcés, J. M.; Kuperman, A. Computational Investigation into the Origins of Lewis Acidity in Zeolites. *Adv. Mater.* 2000, *12* (23), 1801–1805.

- (28) Corma, A.; García, H. Lewis Acids: From Conventional Homogeneous to Green Homogeneous and Heterogeneous Catalysis. *Chem. Rev.* 2003, *103* (11), 4307–4366.
- (29) Chambellan, A.; Chevreau, T.; Khabtou, S.; Marzin, M.; Lavalley, J. C. Acidic Sites of Steamed HY Zeolites, Active for Benzene Self-Alkylation and Hydrogenation. *Zeolites* 1992, *12* (3), 306–314.
- (30) Corma, A.; Martínez, A. Zeolites in Refining and Petrochemistry. In *Studies in Surface Science and Catalysis*; Elsevier, 2005; Vol. 157, pp 337–366.
- (31) Chang, C. The Conversion of Methanol and Other O-Compounds to Hydrocarbons over Zeolite Catalysts. *Journal of Catalysis* 1977, 47 (2), 249–259.
- (32) Maiden, C. J. The New Zealand Gas-to-Gasoline Project. In *Studies in Surface Science and Catalysis*; Elsevier, 1988; Vol. 36, pp 1–16.
- (33) M. Taramasso; G. Perego; B. Notari. Preparation of Porous Crystalline Synthetic Material Comprised of Silicon and Titanium Oxides, 1983.
- (34) Chheda, J. N.; Huber, G. W.; Dumesic, J. A. Liquid-Phase Catalytic Processing of Biomass-Derived Oxygenated Hydrocarbons to Fuels and Chemicals. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2007, 46 (38), 7164–7183.
- (35) Mal, N. K.; Ramaswamy, A. V. Synthesis and Catalytic Properties of Large-Pore Sn-β and Al-Free Sn-β Molecular Sieves. *Chem. Commun.* **1997**, No. 5, 425–426.
- (36) Corma, A.; Nemeth, L. T.; Renz, M.; Valencia, S. Sn-Zeolite Beta as a Heterogeneous Chemoselective Catalyst for Baeyer–Villiger Oxidations. *Nature* 2001, *412* (6845), 423–425.
- (37) Renz, M.; Blasco, T.; Corma, A.; Fornés, V.; Jensen, R.; Nemeth, L. Selective and Shape-Selective Baeyer–Villiger Oxidations of Aromatic Aldehydes and Cyclic Ketones with Sn-Beta Zeolites and H2O2. *Chem. Eur. J.* 2002, *8* (20), 4708–4717.
- (38) Boronat, M.; Corma, A.; Renz, M.; Sastre, G.; Viruela, P. M. A Multisite Molecular Mechanism for Baeyer-Villiger Oxidations on Solid Catalysts Using Environmentally Friendly H2O2 as Oxidant. *Chem. Eur. J.* 2005, *11* (23), 6905–6915.
- (39) Peeters, E.; Pomalaza, G.; Khalil, I.; Detaille, A.; Debecker, D. P.; Douvalis, A. P.; Dusselier, M.; Sels, B. F. Highly Dispersed Sn-Beta Zeolites as Active Catalysts for Baeyer–Villiger Oxidation: The Role of Mobile, *In Situ* Sn(II)O Species in Solid-State Stannation. *ACS Catal.* 2021, *11* (10), 5984–5998.
- (40) Primo, A.; Garcia, H. Zeolites as Catalysts in Oil Refining. *Chem. Soc. Rev.* 2014, *43* (22), 7548–7561.

- (41) Yakabi, K.; Mathieux, T.; Milne, K.; López-Vidal, E. M.; Buchard, A.; Hammond, C. Continuous Production of Biorenewable, Polymer-Grade Lactone Monomers through Sn-β-Catalyzed Baeyer-Villiger Oxidation with H 2 O 2. *ChemSusChem* 2017, *10* (18), 3652–3659.
- (42) Corma, A.; Domine, M. E.; Nemeth, L.; Valencia, S. Al-Free Sn-Beta Zeolite as a Catalyst for the Selective Reduction of Carbonyl Compounds (Meerwein–Ponndorf–Verley Reaction). *J. Am. Chem. Soc.* 2002, *124* (13), 3194–3195.
- (43) Padovan, D.; Al-Nayili, A.; Hammond, C. Bifunctional Lewis and Brønsted Acidic Zeolites Permit the Continuous Production of Bio-Renewable Furanic Ethers. *Green Chem.* 2017, *19* (12), 2846–2854.
- (44) Gilkey, M. J.; Xu, B. Heterogeneous Catalytic Transfer Hydrogenation as an Effective Pathway in Biomass Upgrading. ACS Catal. 2016, 6 (3), 1420–1436.
- (45) Lewis, J. D.; Van de Vyver, S.; Crisci, A. J.; Gunther, W. R.; Michaelis, V. K.; Griffin, R. G.; Román-Leshkov, Y. A Continuous Flow Strategy for the Coupled Transfer Hydrogenation and Etherification of 5-(Hydroxymethyl)Furfural Using Lewis Acid Zeolites. *ChemSusChem* 2014, 7 (8), 2255–2265.
- (46) Corma, A. Water-Resistant Solid Lewis Acid Catalysts: Meerwein–Ponndorf–Verley and Oppenauer Reactions Catalyzed by Tin-Beta Zeolite. *Journal of Catalysis* 2003, 215 (2), 294–304.
- (47) Taarning, E.; Saravanamurugan, S.; Spangsberg Holm, M.; Xiong, J.; West, R. M.; Christensen, C. H. Zeolite-Catalyzed Isomerization of Triose Sugars. *ChemSusChem* 2009, 2 (7), 625–627.
- (48) Bermejo-Deval, R.; Assary, R. S.; Nikolla, E.; Moliner, M.; Román-Leshkov, Y.; Hwang, S.-J.; Palsdottir, A.; Silverman, D.; Lobo, R. F.; Curtiss, L. A.; Davis, M. E. Metalloenzyme-like Catalyzed Isomerizations of Sugars by Lewis Acid Zeolites. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 2012, *109* (25), 9727–9732.
- (49) Román-Leshkov, Y.; Moliner, M.; Labinger, J. A.; Davis, M. E. Mechanism of Glucose Isomerization Using a Solid Lewis Acid Catalyst in Water. *Angewandte Chemie International Edition* **2010**, *49* (47), 8954–8957.
- (50) Moliner, M.; Román-Leshkov, Y.; Davis, M. E. Tin-Containing Zeolites Are Highly Active Catalysts for the Isomerization of Glucose in Water. *Proc. Natl. Acad. Sci.* U.S.A. 2010, 107 (14), 6164–6168.
- (51) Bhosale, S. H.; Rao, M. B.; Deshpande, V. V. Molecular and Industrial Aspects of Glucose Isomerase. *Microbiol Rev* 1996, 60 (2), 280–300.

- (52) Holm, M. S.; Saravanamurugan, S.; Taarning, E. Conversion of Sugars to Lactic Acid Derivatives Using Heterogeneous Zeotype Catalysts. *Science* 2010, *328* (5978), 602– 605.
- (53) Zhang, Y.; Luo, H.; Zhao, X.; Zhu, L.; Miao, G.; Wang, H.; Li, S.; Kong, L. Continuous Conversion of Glucose into Methyl Lactate over the Sn-Beta Zeolite: Catalytic Performance and Activity Insight. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2020, *59* (39), 17365–17372.
- (54) Jin, J.; Ye, X.; Li, Y.; Wang, Y.; Li, L.; Gu, J.; Zhao, W.; Shi, J. Synthesis of Mesoporous Beta and Sn-Beta Zeolites and Their Catalytic Performances. *Dalton Trans.* 2014, 43 (22), 8196–8204.
- (55) Tang, B.; Dai, W.; Sun, X.; Guan, N.; Li, L.; Hunger, M. A Procedure for the Preparation of Ti-Beta Zeolites for Catalytic Epoxidation with Hydrogen Peroxide. *Green Chem.* 2014, *16* (4), 2281–2291.
- (56) Bates, J. S.; Bukowski, B. C.; Harris, J. W.; Greeley, J.; Gounder, R. Distinct Catalytic Reactivity of Sn Substituted in Framework Locations and at Defect Grain Boundaries in Sn-Zeolites. ACS Catal. 2019, 9 (7), 6146–6168.
- (57) Dijkmans, J.; Dusselier, M.; Gabriëls, D.; Houthoofd, K.; Magusin, P. C. M. M.; Huang, S.; Pontikes, Y.; Trekels, M.; Vantomme, A.; Giebeler, L.; Oswald, S.; Sels, B. F. Cooperative Catalysis for Multistep Biomass Conversion with Sn/Al Beta Zeolite. *ACS Catal.* 2015, *5* (2), 928–940.
- (58) Wolf, P.; Valla, M.; Núñez-Zarur, F.; Comas-Vives, A.; Rossini, A. J.; Firth, C.; Kallas, H.; Lesage, A.; Emsley, L.; Copéret, C.; Hermans, I. Correlating Synthetic Methods, Morphology, Atomic-Level Structure, and Catalytic Activity of Sn-β Catalysts. *ACS Catal.* 2016, *6* (7), 4047–4063.
- (59) Josephson, T. R.; Jenness, G. R.; Vlachos, D. G.; Caratzoulas, S. Distribution of Open Sites in Sn-Beta Zeolite. *Microporous and Mesoporous Materials* 2017, 245, 45–50.
- (60) Blasco, T.; Camblor, M. A.; Corma, A.; Esteve, P.; Guil, J. M.; Martínez, A.; Perdigón-Melón, J. A.; Valencia, S. Direct Synthesis and Characterization of Hydrophobic Aluminum-Free Ti–Beta Zeolite. *J. Phys. Chem. B* 1998, *102* (1), 75–88.
- (61) Hammond, C.; Conrad, S.; Hermans, I. Simple and Scalable Preparation of Highly Active Lewis Acidic Sn-β. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51* (47), 11736–11739.
- (62) Navar, R.; Tarantino, G.; Beynon, O. T.; Padovan, D.; Botti, L.; Gibson, E. K.; Wells, P. P.; Owens, A.; Kondrat, S.; Logsdail, A. J.; Hammond, C. Tracking the Solid-State Incorporation of Sn into the Framework of Dealuminated Zeolite Beta, and Consequences for Catalyst Design. *J. Mater. Chem. A* 2022, 10.1039.D2TA03837D.

- (63) Liu, M.; Jia, S.; Li, C.; Zhang, A.; Song, C.; Guo, X. Facile Preparation of Sn-β Zeolites by Post-Synthesis (Isomorphous Substitution) Method for Isomerization of Glucose to Fructose. *Chinese Journal of Catalysis* **2014**, *35* (5), 723–732.
- (64) Dijkmans, J.; Gabriëls, D.; Dusselier, M.; de Clippel, F.; Vanelderen, P.; Houthoofd, K.;
  Malfliet, A.; Pontikes, Y.; Sels, B. F. Productive Sugar Isomerization with Highly
  Active Sn in Dealuminated β Zeolites. *Green Chem.* 2013, *15* (10), 2777.
- (65) Wolf, P.; Hammond, C.; Conrad, S.; Hermans, I. Post-Synthetic Preparation of Sn-, Tiand Zr-Beta: A Facile Route to Water Tolerant, Highly Active Lewis Acidic Zeolites. *Dalton Trans.* 2014, 43 (11), 4514.
- (66) Hammond, C.; Padovan, D.; Al-Nayili, A.; Wells, Peter. P.; Gibson, E. K.; Dimitratos, N. Identification of Active and Spectator Sn Sites in Sn-β Following Solid-State Stannation, and Consequences for Lewis Acid Catalysis. *ChemCatChem* 2015, 7 (20), 3322–3331.
- (67) Padovan, D.; Botti, L.; Hammond, C. Active Site Hydration Governs the Stability of Sn-Beta during Continuous Glucose Conversion. ACS Catal. 2018, 8 (8), 7131–7140.
- (68) Botti, L.; Navar, R.; Tolborg, S.; Martínez-Espín, J. S.; Hammond, C. High-Productivity Continuous Conversion of Glucose to α-Hydroxy Esters over Postsynthetic and Hydrothermal Sn-Beta Catalysts. *ACS Sustainable Chem. Eng.* 2022, *10* (14), 4391– 4403.
- (69) Hong, S.; Um, W. Top-Down Synthesis of NaP Zeolite from Natural Zeolite for the Higher Removal Efficiency of Cs, Sr, and Ni. *Minerals* 2021, *11* (3), 252.
- (70) Hurlbutt, K.; Wheeler, S.; Capone, I.; Pasta, M. Prussian Blue Analogs as Battery Materials. *Joule* 2018, 2 (10), 1950–1960.
- (71) Ludi, A.; Guedel, H. U.; Ruegg, M. Structural Chemistry of Prussian Blue Analogs. Single-Crystal Study of Manganese(II) Hexacyanocobaltate(III), Mn3[Co(DcN)6]2.XH2O. *Inorg. Chem.* 1970, 9 (10), 2224–2227.
- (72) *New Materials for Catalytic Applications*; Parvulescu, V. I., Kemnitz, E., Eds.; Elsevier: Amsterdam Heidelberg, 2016.
- (73) Simonov, A.; De Baerdemaeker, T.; Boström, H. L. B.; Ríos Gómez, M. L.; Gray, H. J.; Chernyshov, D.; Bosak, A.; Bürgi, H.-B.; Goodwin, A. L. Hidden Diversity of Vacancy Networks in Prussian Blue Analogues. *Nature* **2020**, *578* (7794), 256–260.
- (74) Chadwick, B. M.; Sharpe, A. G. Transition Metal Cyanides and Their Complexes. In Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry; Elsevier, 1966; Vol. 8, pp 83– 176.

- (75) Herren, F.; Fischer, P.; Ludi, A.; Haelg, W. Neutron Diffraction Study of Prussian Blue, Fe4[Fe(CN)6]3.XH2O. Location of Water Molecules and Long-Range Magnetic Order. *Inorg. Chem.* 1980, *19* (4), 956–959.
- (76) Boström, H. L. B.; Collings, I. E.; Daisenberger, D.; Ridley, C. J.; Funnell, N. P.;
  Cairns, A. B. Probing the Influence of Defects, Hydration, and Composition on Prussian Blue Analogues with Pressure. *J. Am. Chem. Soc.* 2021, *143* (9), 3544–3554.
- (77) Beall, G. W.; Milligan, W. O.; Korp, J.; Bernal, I. Crystal Structure of Trimanganese Bis(Hexakis(Cyano)Cobaltate) Dodecahydrate and Tricadmium Bis(Hexakis(Cyano)Cobaltate) Dodecahydrate by Neutron and x-Ray Diffraction. *Inorg. Chem.* 1977, *16* (11), 2715–2718.
- (78) Widmann, A.; Kahlert, H.; Petrovic-Prelevic, I.; Wulff, H.; Yakhmi, J. V.; Bagkar, N.;
  Scholz, F. Structure, Insertion Electrochemistry, and Magnetic Properties of a New Type of Substitutional Solid Solutions of Copper, Nickel, and Iron Hexacyanoferrates/Hexacyanocobaltates. *Inorg. Chem.* 2002, *41* (22), 5706–5715.
- (79) Kumar, A.; Yusuf, S. M.; Keller, L. Structural and Magnetic Properties of Fe [ Fe ( C N ) 6 ] · 4 H 2 O. *Phys. Rev. B* 2005, *71* (5), 054414.
- (80) Lu, Y.; Wang, L.; Cheng, J.; Goodenough, J. B. Prussian Blue: A New Framework of Electrode Materials for Sodium Batteries. *Chem. Commun.* 2012, 48 (52), 6544.
- (81) Song, J.; Wang, L.; Lu, Y.; Liu, J.; Guo, B.; Xiao, P.; Lee, J.-J.; Yang, X.-Q.; Henkelman, G.; Goodenough, J. B. Removal of Interstitial H<sub>2</sub> O in Hexacyanometallates for a Superior Cathode of a Sodium-Ion Battery. *J. Am. Chem. Soc.* 2015, *137* (7), 2658–2664.
- (82) Krap, C. P.; Balmaseda, J.; del Castillo, L. F.; Zamora, B.; Reguera, E. Hydrogen Storage in Prussian Blue Analogues: H<sub>2</sub> Interaction with the Metal Found at the Cavity Surface. *Energy Fuels* **2010**, *24* (1), 581–589.
- (83) Wang, L.; Song, J.; Qiao, R.; Wray, L. A.; Hossain, M. A.; Chuang, Y.-D.; Yang, W.;
  Lu, Y.; Evans, D.; Lee, J.-J.; Vail, S.; Zhao, X.; Nishijima, M.; Kakimoto, S.;
  Goodenough, J. B. Rhombohedral Prussian White as Cathode for Rechargeable Sodium-Ion Batteries. *J. Am. Chem. Soc.* 2015, *137* (7), 2548–2554.
- (84) Wessells, C. D.; McDowell, M. T.; Peddada, S. V.; Pasta, M.; Huggins, R. A.; Cui, Y. Tunable Reaction Potentials in Open Framework Nanoparticle Battery Electrodes for Grid-Scale Energy Storage. ACS Nano 2012, 6 (2), 1688–1694.

- (85) Perez-Cappe, E.; Aguilar-Frutis, M.; Chavez, N.; Ribalta, J.; Reguera, E. Cation Mobility in a Series of Zeolite-like Coordination Polymers. *Microporous and Mesoporous Materials* 2012, *163*, 326–333.
- (86) Zakaria, M. B.; Chikyow, T. Recent Advances in Prussian Blue and Prussian Blue Analogues: Synthesis and Thermal Treatments. *Coordination Chemistry Reviews* 2017, 352, 328–345.
- (87) Xue, L.; Zhang, Q.; Zhu, X.; Gu, L.; Yue, J.; Xia, Q.; Xing, T.; Chen, T.; Yao, Y.; Xia, H. 3D LiCoO2 Nanosheets Assembled Nanorod Arrays via Confined Dissolution-Recrystallization for Advanced Aqueous Lithium-Ion Batteries. *Nano Energy* 2019, *56*, 463–472.
- (88) Li, J.; Kurra, N.; Seredych, M.; Meng, X.; Wang, H.; Gogotsi, Y. Bipolar Carbide-Carbon High Voltage Aqueous Lithium-Ion Capacitors. *Nano Energy* 2019, 56, 151– 159.
- (89) Hu, L.; Yan, N.; Chen, Q.; Zhang, P.; Zhong, H.; Zheng, X.; Li, Y.; Hu, X. Fabrication Based on the Kirkendall Effect of Co3O4 Porous Nanocages with Extraordinarily High Capacity for Lithium Storage. *Chem. Eur. J.* **2012**, *18* (29), 8971–8977.
- (90) Wang, K.; Zhang, F.; Zhu, G.; Zhang, H.; Zhao, Y.; She, L.; Yang, J. Surface Anchoring Approach for Growth of CeO 2 Nanocrystals on Prussian Blue Capsules Enable Superior Lithium Storage. ACS Appl. Mater. Interfaces 2019, 11 (36), 33082–33090.
- (91) Okubo, M.; Asakura, D.; Mizuno, Y.; Kim, J.-D.; Mizokawa, T.; Kudo, T.; Honma, I. Switching Redox-Active Sites by Valence Tautomerism in Prussian Blue Analogues A x Mn y [Fe(CN) 6] · n H 2 O (A: K, Rb): Robust Frameworks for Reversible Li Storage. J. Phys. Chem. Lett. 2010, 1 (14), 2063–2071.
- (92) Fang, Y.; Lv, Y.; Che, R.; Wu, H.; Zhang, X.; Gu, D.; Zheng, G.; Zhao, D. Two-Dimensional Mesoporous Carbon Nanosheets and Their Derived Graphene Nanosheets: Synthesis and Efficient Lithium Ion Storage. *J. Am. Chem. Soc.* 2013, *135* (4), 1524– 1530.
- (93) Wu, C.; Gu, S.; Zhang, Q.; Bai, Y.; Li, M.; Yuan, Y.; Wang, H.; Liu, X.; Yuan, Y.; Zhu, N.; Wu, F.; Li, H.; Gu, L.; Lu, J. Electrochemically Activated Spinel Manganese Oxide for Rechargeable Aqueous Aluminum Battery. *Nat Commun* 2019, *10* (1), 73.
- (94) Wu, Y.; Gong, M.; Lin, M.-C.; Yuan, C.; Angell, M.; Huang, L.; Wang, D.-Y.; Zhang, X.; Yang, J.; Hwang, B.-J.; Dai, H. 3D Graphitic Foams Derived from Chloroaluminate Anion Intercalation for Ultrafast Aluminum-Ion Battery. *Adv. Mater.* 2016, 28 (41), 9218–9222.

- (95) Yue, X.; Liu, H.; Liu, P. Polymer Grafted on Carbon Nanotubes as a Flexible Cathode for Aqueous Zinc Ion Batteries. *Chem. Commun.* 2019, 55 (11), 1647–1650.
- (96) Lu, K.; Zhang, H.; Song, B.; Pan, W.; Ma, H.; Zhang, J. Sulfur and Nitrogen Enriched Graphene Foam Scaffolds for Aqueous Rechargeable Zinc-Iodine Battery. *Electrochimica Acta* 2019, 296, 755–761.
- (97) Sun, Y.; Liu, N.; Cui, Y. Promises and Challenges of Nanomaterials for Lithium-Based Rechargeable Batteries. *Nat Energy* 2016, 1 (7), 16071.
- (98) Fang, Y.; Yu, X.-Y.; Lou, X. W. (David). Nanostructured Electrode Materials for Advanced Sodium-Ion Batteries. *Matter* 2019, 1 (1), 90–114.
- (99) Wang, B.; Han, Y.; Wang, X.; Bahlawane, N.; Pan, H.; Yan, M.; Jiang, Y. Prussian Blue Analogs for Rechargeable Batteries. *iScience* **2018**, *3*, 110–133.
- (100) Lv, C.; Yang, X.; Umar, A.; Xia, Y.; Jia, Y.; Shang, L.; Zhang, T.; Yang, D. Architecture-Controlled Synthesis of M x O y (M = Ni, Fe, Cu) Microfibres from Seaweed Biomass for High-Performance Lithium Ion Battery Anodes. *J. Mater. Chem. A* 2015, *3* (45), 22708–22715.
- Myung, S.-T.; Maglia, F.; Park, K.-J.; Yoon, C. S.; Lamp, P.; Kim, S.-J.; Sun, Y.-K.
   Nickel-Rich Layered Cathode Materials for Automotive Lithium-Ion Batteries:
   Achievements and Perspectives. ACS Energy Lett. 2017, 2 (1), 196–223.
- (102) Zou, Y.; Yang, X.; Lv, C.; Liu, T.; Xia, Y.; Shang, L.; Waterhouse, G. I. N.; Yang, D.; Zhang, T. Multishelled Ni-Rich Li(Ni x Co y Mn z)O<sub>2</sub> Hollow Fibers with Low Cation Mixing as High-Performance Cathode Materials for Li-Ion Batteries. *Adv. Sci.* 2017, *4* (1), 1600262.
- (103) Padhi, A. K.; Nanjundaswamy, K. S.; Goodenough, J. B. Phospho-olivines as Positive-Electrode Materials for Rechargeable Lithium Batteries. *J. Electrochem. Soc.* 1997, 144 (4), 1188–1194.
- (104) Wang, J.; Sun, X. Olivine LiFePO 4: The Remaining Challenges for Future Energy Storage. *Energy Environ. Sci.* 2015, 8 (4), 1110–1138.
- (105) Zhang, Q.; Li, C.; Li, Q.; Pan, Z.; Sun, J.; Zhou, Z.; He, B.; Man, P.; Xie, L.; Kang, L.; Wang, X.; Yang, J.; Zhang, T.; Shum, P. P.; Li, Q.; Yao, Y.; Wei, L. Flexible and High-Voltage Coaxial-Fiber Aqueous Rechargeable Zinc-Ion Battery. *Nano Lett.* 2019, *19* (6), 4035–4042.
- (106) Alexandru, M.-G.; Visinescu, D.; Shova, S.; Andruh, M.; Lloret, F.; Julve, M.Synthesis, Crystal Structures, and Magnetic Properties of Two Novel Cyanido-Bridged

Heterotrimetallic {Cu <sup>II</sup> Mn <sup>II</sup> Cr <sup>III</sup> } Complexes. *Inorg. Chem.* **2017**, *56* (4), 2258–2269.

- (107) Marquez, C.; Cirujano, F. G.; Van Goethem, C.; Vankelecom, I.; De Vos, D.; De Baerdemaeker, T. Tunable Prussian Blue Analogues for the Selective Synthesis of Propargylamines through A <sup>3</sup> Coupling. *Catal. Sci. Technol.* **2018**, *8* (8), 2061–2065.
- (108) Zhao, R.; Liang, Z.; Gao, S.; Yang, C.; Zhu, B.; Zhao, J.; Qu, C.; Zou, R.; Xu, Q. Puffing Up Energetic Metal-Organic Frameworks to Large Carbon Networks with Hierarchical Porosity and Atomically Dispersed Metal Sites. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2019, *58* (7), 1975–1979.
- (109) Cattermull, J.; Pasta, M.; Goodwin, A. L. Structural Complexity in Prussian Blue Analogues. *Mater. Horiz.* 2021, 8 (12), 3178–3186.

# Pennod 2

# Dulliau Cyfrifiadurol

Mae'r bennod hon yn cyflwyno dulliau a damcaniaethau sylfaenol a ddefnyddir yn ystod y gwaith ymchwil hon. Mae'r bennod yn dechrau gyda throsolwg o ddulliau i gyfrifo egnïon systemau cemegol megis cemeg cwantwm a damcaniaeth strwythur electronig, sy'n cynnwys dulliau fel Hartree-Fock, damcaniaeth dwysedd ffwythianolion (DFT) a damcaniaeth aflonyddiadau. Yn ogystal â hyn, ceir adran ar fecaneg foleciwlaidd, meysydd grym a dulliau mecaneg cwantwm/mecaneg foleciwlaidd (QM/MM). Yn dilyn hyn, ceir adran sy'n disgrifio dulliau ac algorithmau ar gyfer efelychu systemau cemegol, fel dulliau cyfnodol, optimeiddio geometrig, ynghyd â chanfod cyflyrau pontio a chyfrifo moddau dirgrynol. Yn olaf, ceir adran sy'n sôn am ddulliau dynamig moleciwlaidd.

# 2.1 Cemeg Cwantwm<sup>1</sup>

# 2.1.1 Yr Hafaliad Schrödinger

Mae rhan fwyaf o gemeg cwantwm yn seiliedig ar ddatrys – neu i ryw frasamcan – hafaliad amser-annibynnol ac amherthnaseddol Schrödinger, sy'n disgrifio priodweddau ac ymddygiad gronynnau cwantwm megis electronau. Gellir ystyried hafaliad Schrödinger fel cyfateb cwantwm i hafaliadau Newton – sy'n disgrifio priodweddau ac ymddygiad systemau mecaneg glasurol (Ffigur 2.1). Mewn cemeg cwantwm, mae hafaliad Schrödinger yn cael ei ddefnyddio i ddisgrifio ymddygiad a'r berthynas rhwng electronau,  $\mathbf{x}$ , â'r niwclews,  $\mathbf{R}$ , yn ôl hafaliad 2-1, ble  $\hat{H}$  yw'r gweithredydd Hamiltonian ar gyfer system foleciwlaidd sy'n cynnwys M niwclei a N electronau. Mae  $\hat{H}$  yn weithredydd differol sy'n cynrychioli cyfanswm egni'r system yn ôl hafaliad 2-2, sy'n cynnwys termau ar gyfer egni cinetig ac egni potensial electronau a niwclei, ble mae A a B yn cynrychioli niwclei, ac *i* a *j* yr electronau. Cynrychiolir  $\nabla$  y gweithredydd Laplaciaidd sef swm y gweithredydd differol mewn gofod Cartesaidd, yn ôl hafaliad 2-3.



Perthnaseddol

**Ffigur 2.1.** Cwmpawd sy'n disgrifio damcaniaethau ffisegol gwahanol a ddefnyddir i ddisgrifio mater yn ôl eu maint ac effeithiau perthnaseddol.

$$\hat{H}\psi_i(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N, \mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_M) = E_i\psi_i(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N, \mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_M) \quad (2-1)$$

$$\widehat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N} \nabla_{i}^{2} - \frac{1}{2} \sum_{A=1}^{M} \frac{1}{M_{A}} \nabla_{A}^{2} - \sum_{i=1}^{N} \sum_{A=1}^{M} \frac{Z_{A}}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^{N} \sum_{j>i}^{N} \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^{M} \sum_{B>A}^{M} \frac{Z_{A}Z_{B}}{R_{AB}}$$
(2-2)

$$\nabla_q^2 = \frac{\partial^2}{\partial x_q^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_q^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_q^2}$$
(2-3)

Mae hafaliad 2-2 yn cynnwys disgrifiad o'r rhyngweithiad electron-electron, niwclewsniwclews, ac electron-niwclews, serch hynny gellir symleiddio hafaliad 2-2 ymhellach drwy wahanu mudiannau niwclei ac electronau. Mae hyn yn bosib oherwydd y gwahaniaeth mewn meintiau rhwng electronau a niwclei, a hyd yn oed yn achos proton (<sup>1</sup>H), mae maint yr electronau tua 1800 yn llai. O ganlyniad i hyn, gellir ystyried bod mudiant electronau yn digwydd tu fewn i fframwaith niwclear llonydd h.y. nid yw'r niwclei yn symud. Dyma sail brasamcan *Born-Openheimer*, ac yn sgil hyn symleiddir hafaliad 2-2 ymhellach i greu hafaliad 2-4, ble dim ond rhyngweithiadau rhwng electronau sy'n cael eu hystyried ac mae termau sy'n gysylltiedig â rhyngweithiadau rhwng niwclei ac electron-niwclei yn cael eu hystyried fel cysonion.

$$\hat{H}_{elec} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N} \nabla_{i}^{2} - \sum_{i=1}^{N} \sum_{A=1}^{M} \frac{Z_{A}}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^{N} \sum_{j>i}^{N} \frac{1}{r_{ij}} = \hat{T} + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee}$$
(2-4)

Gellir felly symleiddio hafaliad 2-1 ymhellach trwy ond ystyried y gweithredydd Hamiltonian ar gyfer electronau,  $\hat{H}_{elec}$ , sef hafaliad 2-5, ble mai'r datrysiad ar gyfer yr hafaliad hwn yw'r don ffwythiant electron,  $\Psi_{elec}$  a'r egni electron  $E_{elec}$ . Mae hyn yn rhoi disgrifiad o electronau mewn system gemegol, a cheir cyfanswm egni ar gyfer y system drwy ystyried y term ar gyfer gwrthyriad rhwng niwclei, sef hafaliad 2-6.

$$\hat{H}_{elec} Y_{elec} = E_{elec} Y_{elec}$$
(2-5)

$$E_{cyf} = E_{elec} + E_{niwc} \tag{2-6}$$

Yn sgil hyn, gellir defnyddio hafaliadau 2-5 a 2-6 i gyfrifo egni system gemegol, ac o ganlyniad, ei briodweddau. Mae hyn yn sylfaen pwerus i fodelu defnyddiau ac adweithiau cemegol ond er mwyn gwneud hyn yn effeithiol mae'n hanfodol i ddefnyddio nifer o ddulliau a brasamcanion sy'n cael eu disgrifio yn yr adrannau canlynol.

#### 2.1.2 Brasamcan Hartree-Fock

Yn anffodus mae'n amhosib datrys hafaliad Schrödinger yn uniongyrchol ar gyfer systemau cemegol sy'n cynnwys mwy nag un electron, felly gwneir cyfres o frasamcanion er mwyn sicrhau datrysiad. Enghraifft o'r math hwn o frasamcanion yw brasamcan Hartree-Fock (HF) a ystyrir yn sylfaen i nifer o ddulliau cemeg cwantwm sy'n seiliedig ar ganfod y don ffwythiant. Ym mrasamcan HF mae bob electron mewn system gemegol yn cael ei osod mewn i *N* orbitalau gwahanol, sy'n symleiddio cymhlethdod Hamiltonian. Bellach gellir mynegi'r don ffwythiant electronig Y( $r_1$ ,  $r_2$ ), sy'n disgrifio mudiant yr electronau, fel cyfanswm o don ffwythiannau gwahanol (orbitalau)  $\phi(r_1) \phi(r_2)$ , ac o ganlyniad i hyn nid yw'r electronau yn rhyngweithio a'i gilydd (h.y  $\hat{V}_{ee} = 0$ ). Gelwir hyn y *Lluoswm Hartree*, hafaliad 2-7.

$$Y_{LlH}(\boldsymbol{r}_{1}, \boldsymbol{r}_{2}, ..., \boldsymbol{r}_{N}) = \phi_{1}(\boldsymbol{r}_{1})\phi_{2}(\boldsymbol{r}_{2})...\phi_{N}(\boldsymbol{r}_{N})$$
(2-7)

Serch hynny, er bod brasamcan HF yn un syml, mae trin electronau yn y modd hwn yn torri'r *egwyddor gwrthgymesuredd*, sy'n datgan wrth gyfnewid set o gyfesurynnau sbin-gofod, mae rhaid i'r don ffwythiant sy'n disgrifio ffermionau (h.y electronau) fod yn wrthgymesur. Defnyddir y term cyfesuryn sbin-gofod oherwydd mae electronau yn ffermionau ac yn ogystal â meddu ar dair gradd rhyddid yn y gofod (*x*,*y*,*z*), maent yn meddu ar sbin, sydd naill ai yn  $\alpha$  neu  $\beta$ . Yn gyffredinol, cyfeirir at sbin â'r nodiant  $\omega$ , a chyfeirir at gyfuniad o gyfesurynnau sbin-gofod yn **x**, ble mae  $\mathbf{x} = {\mathbf{r}, \omega}$ , sy'n llenwi orbitalau sbin  $\chi(\mathbf{x})$ . Wrth ystyried hyn, gellir ailystyried hafaliad 2-7 mewn termau cyfres o gyfesurynnau llawn, sy'n cynnwys rhai gofodol a sbin, sy'n rhoi hafaliad 2-8.

$$Y_{LlH}(\mathbf{x}_{1}, \mathbf{x}_{2}, ..., \mathbf{x}_{N}) = \chi_{1}(\mathbf{x}_{1})\chi_{2}(\mathbf{x}_{2}) ... \chi_{N}(\mathbf{x}_{N})$$
(2-8)

Yn anffodus, nid yw'r don ffwythiant hwn yn boddhau'r egwyddor gwrthgymesuredd, oherwydd wrth ystyried yr achos o ddau electron, ni ellir amnewid cyfesurynnau'r electronau mewn i orbitalau gwahanol mewn ffordd sy'n cyfateb â newid yr arwydd (hafaliadau 2-9 a 2-10). Yr unig ffordd i newid yr arwydd ar y don ffwythiant yw trwy wneud y datganiad mewn hafaliad 2-11, sy'n anffisegol.

$$Y_{LlH}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = \chi_1(\mathbf{x}_1)\chi_2(\mathbf{x}_2)$$
(2-9)

$$Y_{LlH}(\mathbf{x}_2, \mathbf{x}_1) = \chi_1(\mathbf{x}_2)\chi_2(\mathbf{x}_1)$$
(2-10)

$$\chi_1(\mathbf{x}_1)\chi_2(\mathbf{x}_2) = -\chi_1(\mathbf{x}_2)\chi_2(\mathbf{x}_1)$$
(2-11)

Mae defnyddio determinant Slater i ddisgrifio'r don ffwythiant yn boddhau'r egwyddor gwrthgymesuredd ac felly yn rhoi ddisgrifiad mwy ffisegol. Wrth ystyried dau electron, gellir eu diffinio yn ôl hafaliad 2-12 er mwyn boddhau'r egwyddor gwrthgymesuredd. Gellir hefyd symleiddio'r don ffwythiant drwy anwybyddu rhyngweithiadau rhwng electronau fel y gwneir yn Lluoswm Hartree.

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\chi_1(\mathbf{x}_1)\chi_2(\mathbf{x}_2) - \chi_1(\mathbf{x}_2)\chi_2(\mathbf{x}_1)]$$
(2-12)

Ble ceir nifer o electronau, mae'r don ffwythiant yn cymryd y ffurf gyffredinol a rhoddir yn hafaliad 2-13. Canlyniad arwyddocaol o'r math hwn o ddisgrifiad yw bod ceisio rhoi electronau yn yr un orbitalau ar yr un pryd (mewn effaith yn datgan  $\chi_1 = \chi_2$ ) yn golygu bod  $\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = 0$ , sef egwyddor *waharddedig Pauli*. Golyga hyn ni all electronau gwahanol lenwi'r un gofod.

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_{1}(\mathbf{x}_{1}) & \chi_{2}(\mathbf{x}_{1}) & \cdots & \chi_{N}(\mathbf{x}_{1}) \\ \chi_{1}(\mathbf{x}_{2}) & \chi_{2}(\mathbf{x}_{2}) & \cdots & \chi_{N}(\mathbf{x}_{2}) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_{1}(\mathbf{x}_{N}) & \chi_{2}(\mathbf{x}_{N}) & \cdots & \chi_{N}(\mathbf{x}_{N}) \end{vmatrix}$$
(2-13)

O ganlyniad i wahanu mudiannau'r electronau gellir mynegi'r Hamiltonian fel gweithredydd un-electron  $\hat{h}(i)$ , a elwir y gweithredydd Fock, hafaliad 2-14, a gweithredydd dau-electron, hafaliad 2-15. Trwy gyfuno'r ddau weithredydd hyn, mae'n bosib deillio gweithredydd Hamiltonian syml sef hafaliad 2-16.

$$\hat{h}(i) = -\frac{1}{2}\nabla^2 - \sum_{A} \frac{Z_A}{r_{iA}}$$
(2-14)

$$v(i,j) = \frac{1}{r_{ij}} \tag{2-15}$$

$$\hat{H}_{elec} = \sum_{i} \hat{h}(i) + \sum_{i < j} v(i, j) + V_{NN}$$
(2-16)

Trwy ddefnyddio'r brasamcan HF, gellir cyfrifo egni system mewn maes hunan-gyson (dull iterus). Mae hyn yn bwynt cychwyn ar gyfer canfod egni, ac o ganlyniad, priodweddau system gemegol, ond ceir nifer o anfanteision yn y dull HF. Wrth ddisgrifio electronau trwy gyfuniad o orbitalau unigol mewn determinant Slater, mae hyn yn hepgor effeithiau *cydberthynas*, felly yn y fframwaith HF mae mudiant electronau yn annibynnol o'i gilydd, sydd yn anghywir oherwydd bod electronau yn gwrthyrru ei gilydd. Gelwir y diffyg ystyriaeth o fudiannau electronau yn *egni cydberthynas*, sef y gwall egnïol a geir yn HF, felly mae angen dull sydd yn medru ystyried cydberthynas rhwng mudiannau electronau.

#### 2.1.3 Damcaniaeth Dwysedd Ffwythianolion

Mae damcaniaeth dwysedd ffwythianolion (DFT) yn rhagdybio y gellir canfod y gweithredydd Hamiltonian trwy'r dwysedd electronig, sy'n golygu bod y dwysedd electronig yn cynnwys gwybodaeth am holl briodweddau'r system. Mae hyn yn gwneud synnwyr gan fod y dwysedd electronig yn lluoswm sgwâr o'r don ffwythiant ( $|\Psi|^2$ ). Dyfeiswyd y damcaniaeth fodern gan Hohenberg a Kohn yn 1964<sup>2</sup>, wrth ystyried yr achos o ddau botensial allanol  $V_{un}(\vec{r})$  a  $V'_{un}(\vec{r})$ , sy'n wahanol i'w gilydd oherwydd un cysonyn, ond maent yn cynhyrchu'r un dwysedd electronig  $\rho(\vec{r})$ . Yn eu papur mae Hohenberg a Kohn yn datgan "Bod potensial allanol  $V_{(all)}(\vec{r})$ , ac felly y cyfanswm egnïol, yn ffwythianolyn unigryw o'r dwysedd electronig  $\rho(\vec{r})$ ". Yn syml mae'r cysyniad hwn yn datgan bod egni y cyflwr sylfaenol yn ffwythianolyn o'r dwysedd electronig:

$$E_0 = E_0[\rho(\vec{r})_0]$$
 (2-17)

Golyga hyn bod modd mynegi'r ffwythianolyn egni  $E[\rho(\vec{r})]$ , yn nhermau'r  $V_{(all)}(\vec{r})$  (sy'n cynrychioli'r rhyngweithiad rhwng y niwclews ac electronau), a  $F[\rho(\vec{r})]$  sef ffwythianolyn 'anhysbys' gyffredinol ble mae'r ffwythianolyn egni yn cymryd y ffurf:

$$E[\rho(\vec{\mathbf{r}})] = \int \rho(\vec{\mathbf{r}}) V_{un}(\vec{\mathbf{r}}) d\vec{\mathbf{r}} + F[\rho(\vec{\mathbf{r}})]$$
(2-18)

Mae'n bosib mynegi'r egni ar gyfer y system mewn ffordd ble mae'r don ffwythiant sy'n rhoi'r gwerth disgwyliedig lleiaf yn disgrifio'r cyflwr sylfaenol (hafaliad 2-18). Mae'r Hamiltonian nawr yn medru cael ei fynegi fel cyfanswm yr Hamiltonian electronig a'r potensial allanol, sef hafaliad 2-19, ac o hafaliad 2-5, gwelir bod yr Hamiltonian electronig yn gyfanswm o'r egni cinetig,  $T_{elec}$  a'r rhyngweithiad rhwng electronau,  $V_{ee}$ . O ganlyniad i'r gyfres o frasamcanion mathemategol a wneir gan Hohenberg a Kohn, mae'r egni ar gyfer y cyflwr sylfaenol yn medru cael ei fynegi fel ffwythianolyn o'r dwysedd electronig, h.y, mae gwybodaeth am y dwysedd electronig yn rhoi gwybodaeth am egni'r system, sef hafaliad 2-20.

$$\widehat{H} = \widehat{F} + \widehat{V}_{(all)} \tag{2-19}$$

$$E[\rho(\vec{\mathbf{r}})] = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle \tag{2-20}$$

Yn ogystal â hyn, yn eu papur, rhagdybiodd Hohenberg a Kohn bod y dwysedd electronig cywir  $\rho(\vec{r})_0$  yn lleihau egni'r cyflwr sylfaenol, h.y. y datrysiad sy'n meddu â'r egni lleiaf yw'r datrysiad mwyaf cywir, gelwir hyn yr *egwyddor amrywiadol*. Yn sgil hyn, dylai'r datrysiad ar gyfer hafaliad 2-18 fod yn un syml, gan fod y broses o ganfod yr egni lleiaf yn debyg i broblem optimeiddio. Serch hynny, mae'r ffwythianolyn cyffredinol sy'n anhysbys  $\hat{F}$  yn peri problemau trwy gyflwyno newidyn arall sydd angen cael ei ganfod.

Yn sgil hyn, dyfeisiodd Kohn a Sham ffurfiolaeth ymarferol ar gyfer gweithredu theoremau Hohenberg-Kohn drwy ddilyn proses sy'n debyg i'r Brasamcan Hartree-Fock. Yn eu papur,<sup>3</sup> ystyriwyd yr achos o ganfod egni'r cyflwr sylfaenol o nwy anghydryw sydd yn cael ei effeithio gan botensial allanol  $\hat{V}_{all}(\vec{r})$  (hafaliad 2-21). *E* yw'r egni ar gyfer y dwysedd cywir,  $\rho(\vec{r})$ , y ffwythianolyn  $T_s[\rho]$  yw'r egni cinetig ar gyfer set o electronau nad ydynt yn rhyngweithio a'i gilydd, a  $E_{XC}[\rho]$  yw'r egni cyfnewid a chydberthynas a bennwyd gan  $\rho(\vec{r})$ .

$$E = \int d\vec{r}_1 \rho(\vec{r}_1) V(\vec{r}_1) + \frac{1}{2} \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \rho(\vec{r}_1) r_{12}^{-1} \rho(\vec{r}_2) + T_s[\rho] + E_{XC}[\rho]$$
(2-21)

Yn eu ffurfiolaeth, defnyddiodd Kohn a Sham ddull Lagrange i ganfod pwynt unfan *E* fel ffwythiant o  $\rho(\vec{r})$  mewn gweithdrefn sy'n debyg i'r dull HF (sef dull iterus). Yn y ffurfiolaeth hon, mae'r dwysedd electronig yn cael ei fynegi fel cyfuniad llinol o'r ffwythiannau (setiau) sylfaenol (2-22), sy'n rhoi dull o ganfod y dwysedd electronig.

$$\rho(r) = \sum_{i} |\phi_i(r)|^2 \tag{2-22}$$

Yn sgil hyn, ceir amlinelliad o ddull i ganfod y dwysedd electronig, ac felly egni'r system (hafaliadau 2-21 a 2-22). Serch hynny, o'r holl dermau yn hafaliad 2-21, mae  $E_{XC}[\rho]$  yn anhysbys. Gelwir  $E_{XC}[\rho]$  yn ffwythianolyn cyfnewid a chydberthynas, a cheir nifer o ddulliau gwahanol i ganfod y ffwythianolyn hwn.

## **2.1.4 Ffwythianolion Cyfnewid a Chydberthynas**

Yn ôl hafaliad Kohn-Sham (2-21) mae angen term,  $E_{XC}[\rho]$ , sy'n ystyried y ffenomen o gyfnewid a chydberthynas (XC) sy'n bodoli rhwng electronau, h.y mae'n gywiriad ar gyfer yr egni cinetig un gronyn ac ar gyfer allyriad Coulombaidd. Ystyrir hyn fel y gwahaniaeth egnïol rhwng system o electronau nad ydynt yn rhyngweithio a'i gilydd (fel yn y dull HF) a system 'go iawn'. Mae'r term cyfnewid-cydberthynas hefyd yn cynnwys cywiriad ar gyfer hunanrhyngweithiad, ble mae electron yn rhyngweithio â'i hunan, sy'n anffisegol. Yn anffodus, gellir canfod union ddatrysiad ar gyfer y ffwythianolyn am system unffurdd o nwy electronig yn unig, felly gwneir sawl brasamcan ar gyfer systemau mwy cymhleth sy'n golygu bod sawl ffwythianolyn ar gyfer cyfnewid a chydberthynas yn bodoli.

Y ffurf symlaf ar gyfer y ffwythianolyn XC yw'r brasamcan dwysedd lleol (LDA), ble mae'r egni ar gyfer cyfnewid a chydberthynas ar bwynt r yn cael ei ddatrys trwy ddefnyddio'r dwysedd electronig, n(r), wrth bwynt r yn unig. Yn y brasamcan hwn, mae'r cyfnewid a chydberthynas yn ymddwyn fel nwy electron unffurf, sy'n cael ei fynegi fel:

$$E_{XC}^{LDA}[n(r)] = \int n(r)\varepsilon_{XC}^{unff}[n(r)]dr$$
(2-23)

 $\varepsilon_{XC}^{unff}$  yw'r egni cyfnewid a chydberthynas fesul gronyn ar gyfer nwy electron unffurf.

Mae'r LDA yn dda ar gyfer systemau sy'n cynnwys electronau cymharol unffurf, fel metelau. Serch hynny mae'r brasamcan hwn yn ddiffygiol wrth ddisgrifio priodweddau megis bondiau hydrogen ac yn dueddol o orlynu a lleihau bondiau cemegol.

Yn hynny o beth, dyfeisir teulu o ffwythianolion eraill sydd â nifer o welliannau o gymharu â ffwythianolion LDA. Mae ffwythianolion brasamcan graddiant cyffredinol (GGA) yn ystyried cyfnewid a chydberthynas drwy ychwanegu term ar gyfer effeithiau anleol, trwy gyfrifo'r graddiant,  $\nabla n(r)$  sydd â'r ffurf:

$$E_{XC}^{GGA}[n(r)] = \int n(r) \varepsilon_{XC}^{LDA}[n(r), \nabla n(r)] dr$$
(2-24)

Mae ffwythianolion o'r teulu hwn yn medru ystyried newidiadau cyflym yn y dwysedd electronig sy'n golygu gwell disgrifiad o amleddau dirgrynol, geometreg, ac egni glynu o gymharu â LDA. Enghraifft o ffwythianolyn GGA boblogaidd yw'r ffwythianolyn PBE a dyfeisiwyd gan Perdew, Purke, ac Enzerhof yn 1996,<sup>4</sup> ac hefyd y fersiwn a dyfeisiwyd ar gyfer solidau (PBEsol). <sup>5</sup>

Teulu arall o ffwythianolion yw rhai hybrid, fel PBE0,<sup>6</sup> sy'n cynnwys canran o gyfnewid uniongyrchol o ddamcaniaeth Hartree-Fock. Yn achos PBE0 mae'r ffwythianolyn PBE yn cael ei gymysgu â'r egni cyfnewid o Hartree-Fock mewn cyfrannedd o 3:1, yn ôl:

$$E_{XC}^{PBE0} = \frac{1}{4} E_{Cyf}^{HF} + \frac{3}{4} E_{Cyf}^{PBE} + E_{Cyd}^{PBE}$$
(2-25)

 $E_{Cyf}^{HF}$  yw'r egni cyfnewid uniongyrchol o Hartree-Fock,  $E_{Cyf}^{PBE}$  yw'r ffwythianolyn cyfnewid o PBE, a  $E_{Cyd}^{PBE}$  yw'r ffwythianolyn cydberthynas o PBE.

Math arall o ffwythianolion hybrid yw'r rhai a dyfeisiwyd gan Heyd, Scuseria, a Ernzerhof a elwir yn HSE. Yn yr achos hon, mae ffwythiant-gwall o botensial Coulomb yn cael ei ddefnyddio i gyfrifo'r canran cyfnewid o'r egni, yn ôl:

$$E_{XC}^{\omega PBEh} = \alpha E_{Cyf}^{HF,SR}(\omega) + (1-\alpha) E_{Cyf}^{PBE,SR}(\omega) + E_{Cyf}^{PBE,LR}(\omega) + E_{Cyd}^{PBE}$$
(2-26)

 $\alpha$  yw'r paramedr cymysgu, a mae  $\omega$  yn baramedr ar gyfer rhyngweithiad pellterau byr. Pan fo  $\alpha = 1/4$  a  $\omega = 0.2$  ceir ffwythianolyn HSE06.<sup>7</sup>

# 2.1.5 Cywiriad ar Gyfer Grymoedd Gwasgariad

Un o brif gyfyngiadau ffwythianolion DFT yw'r diffyg ystyriaeth am rymoedd gwasgariad sy'n bodoli rhwng electronau (van der Waals), ac o ganlyniad triniaeth annigonol o'r effeithiau amrediad pell sy'n bodoli mewn systemau cemegol, yn enwedig crisialau megis defnyddiau mandyllog. Ceir sawl dull gwahanol i gywiro'r diffyg triniaeth o rymoedd gwasgariad yn DFT, a dull effeithiol yw ychwanegu'r egni ar gyfer grymoedd gwasgariad i gyfanswm yr egni a geir trwy gyfrifiad DFT:

$$E_{cyf} = E_{KS} + E_{gwasg} \tag{2-27}$$

 $E_{cyf}$  yw'r cyfanswm egnïol,  $E_{KS}$  yw'r egni sy'n cael ei gyfrifo trwy ddatrys y dull Kohn-Sham ac  $E_{awasg}$  yw'r term egni ar gyfer gwasgariad electronau.

Ceir sawl ffordd o gyfrifo'r egni gwasgariad,  $E_{gwasg}$ , a'r dull y defnyddir yn y gwaith ymchwil hwn yw'r dull Tkatchenko-Scheffler.<sup>8</sup> Mae'r dull hwn yn seiliedig ar allu atomau i bolareiddio yn eu hamgylchedd electronig lleol, ac maent yn defnyddio'r dull Hirshfield i rannu'r dwysedd electronig er mwyn cyfrifo maint atom mewn moleciwl. Mae egni gwasgariad y dull Tkatchenko-Scheffler yn cael ei fynegi fel:

$$E_{\nu dW}^{TS} = -\frac{1}{2} \sum_{A}^{atomau} \sum_{B \neq A}^{A} \left( \frac{C_{6,AB}^{eff}}{R_{AB}^{6}} \right) f_{gwan}(R_{AB})$$
(2-28)

Mae'r term  $f_{gwan}$  yn ffwythiant gwanychu sy'n lleihau effaith y term  $R^{-6}$  wrth bellterau byr a  $C_{6,AB}^{eff}$  yw'r cyfernod ar gyfer pâr o atomau sy'n seiliedig ar allu'r atomau i bolareiddio, sef  $\alpha$ .

Diffinnir  $C_{6,AB}^{eff}$  yn ôl:

$$C_{6,AB}^{eff} = \frac{2C_{6,A}^{eff}C_{6,B}^{eff}}{\left(\frac{\alpha_B^{0,eff}}{\alpha_A^{0,eff}}\right)C_{6,A}^{eff} + \left(\frac{\alpha_A^{0,eff}}{\alpha_B^{0,eff}}\right)C_{6,B}^{eff}}$$
(2-29)

Unwaith mae'r egni  $E_{vdW}^{TS}$  yn cael ei gyfrifo, mae'n cael ei ychwanegu at yr egni Kohn-Sham,  $E_{KS}$ , yn ôl hafaliad 2-27, sy'n rhoi cyfanswm egnïol cywiriedig, ac felly'n ystyried grymoedd van der Waals.

# 2.1.6 Theori Aflonyddiadau Møller-Plesset

Er bod DFT yn frasamcan da er mwyn cyfrifo egnïon systemau cemegol, ceir sawl dull sy'n cynnwys effeithiau cydberthynas yn rhan ohonynt, fel damcaniaeth aflonyddiadau Møller-Plesset.<sup>9</sup> Yn syml mae'r dull hwn yn ychwanegu effeithiau cydberthynas at yr egni Hartree-Fock, ond serch hynny mae angen llawer o adnoddau cyfrifiadurol i ddefnyddio'r dull hwn.

Yn ystod damcaniaeth aflonyddiadau Møller-Plesset mae'r Hamiltionian yn cael ei rannu yn ôl:

$$\hat{H}_{elec} = \hat{H}_0 + \lambda \hat{H}' \tag{2-30}$$

 $\hat{H}_0$  yw'r Hamiltionian Hartre-Fock sydd heb ei aflonyddu, a  $\hat{H}'$  yw'r aflonyddiad ar  $\hat{H}_0$  sy'n cael ei luosi â'r newidyn  $\lambda$ . Mae  $\hat{H}_0$  yn cael ei ddiffinio fel syfliad o'r gweithredydd Fock,  $\hat{h}(i)$ :

$$\widehat{H}_0 = \widehat{h}(i) + \left\langle \varphi_0 \middle| \widehat{H}_{elec} - \widehat{h}(i) \middle| \varphi_0 \right\rangle$$
(2-31)

Gellir bellach fynegi hafaliad Schrödinger fel:

$$(\hat{H}_0 + \lambda \hat{H}')\Psi = E\Psi \tag{2-32}$$

Sydd yn medru cael ei fynegi fel ehangiad o bwerau  $\lambda$ :

$$(\hat{H}_0 + \lambda \hat{H}') (\lambda^0 \Psi^{(0)} + \lambda^1 \Psi^{(1)} + \lambda^2 \Psi^{(2)} + \cdots) = (\lambda^0 E^{(0)} + \lambda^1 E^{(1)}$$
(2-33)  
+  $\lambda^2 E^{(2)} + \cdots) (\lambda^0 \Psi^{(0)} + \lambda^1 \Psi^{(1)} + \lambda^2 \Psi^{(2)} + \cdots)$ 

Mae'r trefn cyntaf a serofed yn cynrychioli'r egni Hartree-Fock, a mae trefn dau ac uwch yn cynrychioli egni cydberthynas.

Wrth gyfrifo'r cywiriad egnïol trefn dau yn nhermau orbitalau, a elwir yn egni MP2, ceir: 10

$$E^{(2)} = \sum_{i < j}^{llawn} \sum_{a < b}^{gwag} \frac{\langle \varphi_0 | \hat{H}' | \varphi_{ij}^{ab} \rangle \langle \varphi_{ij}^{ab} | \hat{H}' | \varphi_0 \rangle}{E_0 - E_{ij}^{ab}}$$
(2-34)

 $\varphi_{ij}^{ab}$  yw orbitalau sydd ag electronau *i* a *j* wedi'i gynhyrfu i orbitalau gwag *a* a *b*.

# 2.1.7 Setiau Sylfaenol

Mae set sylfaenol yn set o ffwythiannau sy'n disgrifio siâp orbitalau mewn atom. Crëir orbitalau moleciwlaidd a thon ffwythiannau,  $\psi_i(r)$ , trwy gyfuniad llinol nifer o setiau sylfaenol meidraidd yn ôl:

$$\psi_i(r) = \sum_j c_{ij} \varphi_j(r)$$
(2-35)

 $c_{ij}$  yw'r cyfeirnod ehangu, a  $\varphi_j$  yw'r ffwythiannau sylfaenol.

Ceir llawer math gwahanol o setiau sylfaenol (Ffigur 2.2), er enghraifft orbitalau atomig rhifiadol (NAO),<sup>11–13</sup> sef datrysiadau rhifiadol ar gyfer yr hafaliadau Kohn-Sham:

$$\varphi_j(r) = \frac{u_j(r)}{r} Y_{lm}(\Omega)$$
(2-36)

 $u_j(r)$  yw'r ffwythiant rheiddiol, a  $Y_{lm}(\Omega)$  yw'r rhannau real (m = 0, ..., l) a dychmygol (m = -l, ..., -l) o harmonigau sffêr cymhleth.

Mae defnyddio NAO yn fanteisiol oherwydd y gallu i greu setiau sylfaenol sy'n seiliedig ar elfennau cemegol wrth wneud cyfrifiadau DFT. Yn ogystal â hyn, ceir dau brif fantais wrth ddefnyddio setiau sylfaenol NAO ar gyfer cyfrifiadau DFT 'pob electron'. Yn gyntaf, wrth ddefnyddio ffwythiannau rheiddiol llawn o orbitalau atomig-rhydd fel sylfaen, mae siâp yr orbital holl-electron a'r nodau yn agos i'r potensial niwclear Z/r, sy'n disgrifio bondiau cemegol yn well. Yn ail, mae pob ffwythiant rheiddiol  $u_i(r)$  yn medru cael ei leoli tu fewn i radiws sbesiffig, ac felly, mae ardaloedd gwahanol o'r gofod yn medru cael eu gwahanu wrth ei gilydd, sy'n galluogi graddio O(N) gyda maint y system N ac felly yn lleihau'r llwyth gwaith ar adnoddau cyfrifiadurol.



Ffigur 2.2. Enghreifftiau o setiau sylfaenol cyffredin.

Yn achos NAO, mae ehangu'r set sylfaenol yn cymryd y ffurf:

$$\psi_i(\mathbf{r}) = \sum_J \sum_j c_{ij} \varphi_j(\mathbf{r} - \mathbf{R}_J)$$
(2-37)

J yw'r cyfanswm dros yr holl atomau, j yw'r ffwythiant sylfaenol penodol ar gyfer atom J, a  $R_J$  yw cyfesuryn safle atom J.

# 2.1.8 Gofod Cilyddol

Ar gyfer systemau cyfnodol mae'r ddellten yn cael ei chynrychioli fel cyfres o bwyntiau yn y gofod (Ffigur 2.3). O ganlyniad i hyn, mae'r fector dellten gysefinol yn cael ei disgrifio fel trawsfudiad cyfnodol y ddellten:

$$k = n_1 a_1 + n_2 a_2 + n_3 a_3 \tag{2-38}$$

Mae  $a_i$  yn cynrychioli'r fector ddellten gysefinol, a  $n_i$  yn cynrychioli cyfanrifau.

Gellir hefyd gynrychioli pwyntiau o ddellten mewn gofod cilyddol, sef trawsnewidiad Fourier o'r ddellten ofod real, ac sy'n cael eu diffinio gyda'r fector dellten gysefinol  $b_j$  ac yn perthyn i  $a_i$  trwy:

$$\boldsymbol{a}_i.\,\boldsymbol{b}_j = 2\pi\delta_{ij} \tag{2-39}$$

Yn hynny o beth, mae modd samplu dellten mewn gofod cilyddol trwy ddiffinio cyfres o bwyntiau yn ôl hafaliad 2-38. Gwelir yn Ffigur 2.3 y ddellten gysefinol real a chilyddol ar gyfer cell uned FCC. Gelwir y ddellten gysefinol mewn gofod cilyddol yn *parth Brillouin*.



Ffigur 2.3. Dellten gysefinol (chwith) a chilyddol (chwith) o system FCC.

Dyfeisiodd Monkhorst a Pack ddull ar gyfer datrys gwerthoedd o bwyntiau mewn gofod cilyddol,  $\boldsymbol{k}$ , ar gyfer y parth Brillouin. Mae'r dull hwn yn creu cyfres o bwyntiau arwahanol i samplu gofod cilyddol y gelwir yn grid- $\boldsymbol{k}$ .<sup>14</sup>

Mae hyn yn bwysig oherwydd mae datrysiadau hafaliad Schrödinger ar gyfer system sy'n ailadrodd, h.y cyfnodol, yn medru cael eu canfod trwy theorem Bloch:

$$\psi_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r}) = e^{i\boldsymbol{k}\boldsymbol{r}} \cdot u(\boldsymbol{k}, \boldsymbol{r}) \tag{2-40}$$

 $u(\mathbf{k}, \mathbf{r})$  yw cyfnodoledd y ddellten, a mae  $\mathbf{r}$  yn cynrychioli pwyntiau mewn gofod real,  $\mathbf{k}$  yw'r pwyntiau mewn gofod cilyddol, a  $e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}$  yw ton blân.

Wrth ystyried natur cyfnodol y ddellten, mae'r setiau sylfaenol Bloch,  $\chi_{j,k}(r)$ , yn medru cael ei ehangu mewn modd ble mae fectorau y don yn cyfateb i fectorau y ddellten gilyddol T(N), ble N yw'r newid mewn tri echelin Cartesiaidd, trwy:

$$\chi_{j,k}(r) = \sum_{N} c_{k,T(N)} e^{i(k+T(N))r}$$
(2-41)

Ar gyfer setiau sylfaenol NAO, mae'r datrysiad yn ôl theorem Bloch,  $\chi_{j,k}(\mathbf{r})$ , sy'n cael eu deillio o'r ddatrysiad setiau sylfaenol ar gyfer gofod real  $\varphi_j$ , yn cael ei amnewid i mewn i hafaliad 2-35 yn ôl: <sup>11</sup>

$$\chi_{j,k}(\boldsymbol{r}) = \sum_{N} e^{i\boldsymbol{k}.\boldsymbol{T}(N)} \cdot \varphi_j(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{R}_j + \boldsymbol{T}(N))$$
(2-42)

Felly gan ddefnyddio dull Monkhorst-Pack, mae'n bosib canfod k i ddatrys hafaliad Schrödinger mewn system gyfnodol gydag amryw o setiau sylfaenol gwahanol.

### 2.2 Mecaneg Foleciwlaidd

Mae mecaneg foleciwlaidd (MM) neu ddulliau meysydd-grym yn defnyddio mecaneg glasurol i gyfrifo egni moleciwl.<sup>15,16</sup> Mae'r model hwn yn ystyried atomau fel pwyntiau sydd yn medru atynnu a gwrthyrru ei gilydd, a ffwythiant harmonig i ddisgrifio priodweddau bondiau. Gelwir y math hwn o fras amcan yn fodel 'pêl-a-ffon' (Ffigur 2.4). Ceir nifer o fanteision drwy fodelu atomau a moleciwlau yn ôl y dull hwn, er enghraifft mae'r model hwn yn lleihau cymhlethdod y cyfrifiad o gymharu â rhai cemeg cwantwm. Gellir diffinio cyfanswm egni'r system yn ôl:

$$E_{cyf} = E_{bond} + E_{ongl} + E_{deuhedrol} + E_{elec} + E_{vdW}$$
(2-43)

Mae  $E_{bond}$ ,  $E_{ongl}$ ,  $E_{deuhedrol}$  yn egnïon ar gyfer mudiant bondiau cemegol,  $E_{elec}$  yw'r egni ar gyfer rhyngweithiad electronig sy'n cael ei ddisgrifio yn ôl model clasurol Coulomb, a  $E_{vdW}$  yw'r egni ar gyfer rhyngweithiadau van der Waals, sy'n cael ei fodelu fel potensial Lennard-Jones ( $U_{LJ}$ ).

Diffinnir pob term egni fel:

$$E_{bond} = \frac{1}{2} k_{AB} (r_{AB} - r_{0,AB})^2$$
(2-44)

Mae  $r_{AB}$  yn cynrychioli'r pellter bond rhwng dau atom A ac B,  $r_{0,AB}$  yw'r pellter bond ecwilibriwm, a  $k_b$  yw'r cysonyn grym.

$$E_{ongl} = \frac{1}{2} k_{AB} (\theta_{AB} - \theta_{0,AB})^2$$
(2-45)

 $\theta_{AB}$  yw'r ongl rhwng atomau A a B,  $\theta_0$  yw'r ongl ecwilibriwm,  $k_0$  yw'r cysonyn grym.

$$E_{dirdro} = \omega_{ABCCh} [1 + \cos\left(m\phi_{ABCCh} - \phi_0\right)]$$
(2-46)

 $\phi_{ABCCh}$  yw'r ongl deuhedrol rhwng atomau A, B, C, a Ch,  $\phi_0$  yw'r ongl ecwilibriwm,  $\omega_{ABCCh}$  yw'r rhwystr ar gyfer cylchdroad o amgylch y bond, a *m* yw cyfnodoldeb y cylchdroad, h.y. m = 1, yw cylchdroad gan 360°, m = 2, yw cylchdroad gan 180°, m = 3, yw cylchdroad gan 120°, ayyb. Mae  $E_{bond}$ ,  $E_{ongl}$ ,  $E_{dirdro}$  yn cael eu defnyddio i ddisgrifio ymddygiad atomau sydd wedi bondio a'i gilydd, ond yn ogystal â hyn mae angen diffinio termau egni ar gyfer rhyngweithiadau amrediad pell, fel grymoedd van der Waals ( $E_{vdW}$ ) ac electrostatig ( $E_{elec}$ ):

$$E_{vdW} = U_{LJ} = 4\epsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r_{AB}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r_{AB}} \right)^6 \right]$$
(2-47)

Eto mae  $r_{AB}$  yn cynrychioli'r pellter bond rhwng dau atom (A ac B),  $\sigma$  yw'r pellter bond ecwilibriwm, ble mae'r grymoedd atynnu a gwrthyrru mewn cydbwysedd a chyfanswm yr egni yw sero, a mae  $\epsilon$  yn cynrychioli'r egni lleiaf ar gyfer rhyngweithiad.

$$E_{elec} = \sum_{i=1}^{N_i} \sum_{j=1}^{N_j} \frac{q_i q_j}{4\pi \varepsilon_0 r_{ij}}$$
(2-48)

Yn yr hafaliad hwn, mae rhyngweithiadau electrostatig yn cael eu modeli fel potensial Coulomb, ble  $E_{elec}$  yw'r egni electrostatig rhwng atomau sydd heb eu bondio,  $r_{ij}$  yw'r pellter rhwng atomau *i* a *j*,  $q_i$  a  $q_j$  yw'r gwefrau sydd ar atomau *i* a *j*, a  $\varepsilon_0$  yw'r cysonyn electronig.

Trwy gyfuno'r termau bondio  $(E_{bond}, E_{ongl}, E_{deuhedrol})$  a'r termau ar gyfer atomau sydd heb eu bondio  $(E_{elec}, E_{vdW})$ , gellir disgrifio ymddygiad atomau a moleciwlau mewn model mecaneg glasurol.



Ffigur 2.4. Delwedd o'r termau egni gwahanol ar gyfer meysydd-grym.

#### 2.3 Dulliau Mecaneg Cwantwm/Mecaneg Foleciwlaidd

Mae dulliau mecaneg cwantwm/mecaneg foleciwlaidd (QM/MM)<sup>17-19</sup> wedi ymddangos fel dull blaenllaw o fodelu systemau cemegol. Mae'r dull hwn yn gyfuniad rhwng mecaneg cwantwm a mecaneg foleciwlaidd, ble rhennir model o system gemegol mewn i barthau gwahanol sy'n medru cael eu trin gan lefelau gwahanol o ddamcaniaeth ffisegol (QM neu MM). Mae hyn yn fanteisiol oherwydd gellir modelu ardal llai o system gemegol â QM, a disgrifio gweddill y system (dellten, hydoddyn, ayyb) drwy MM. Felly, oherwydd yr ardal QM llai, gellir defnyddio dull damcaniaethol uwch (fel MP2) i fodelu'r parth QM, a hefyd ystyried effeithiau amrediad pell sy'n bodoli mewn dellten neu hydoddiant yn y parth MM, sy'n cadw manwl gywirdeb (o gymharu â modelau clwstwr). Golyga hyn y gellir hepgor y cynnydd mewn adnoddau cyfrifiadurol sy'n gysylltiedig â defnyddio lefel damcaniaeth uchel fel ffwythianolion hybrid neu MP2 a thrin model sy'n cynrychioli'r system gemegol yn fwy cywir. Mae hyn yn fanteisiol o gymharu ag efelychiadau DFT cyfnodol ble mae'r holl fodel yn cael ei drin gyda QM, sy'n golygu ar gyfer systemau fel seolitau ble mae'r gell uned yn medru cynnwys cannoedd o atomau, nid yw'n bosib defnyddio ffwythianolion fel rhai hybrid neu MP2.

Diffinnir holl egni'r system  $E_{cvf}$  yn ôl y weithdrefn adiol fel:

$$E_{cyf} = E(QM) + E(MM) + E(QM/MM)$$
(2-49)

E(QM) yw'r egni a gyfrifir drwy ddulliau MC ar gyfer y parth MC, E(MM) yw'r egni MM ar gyfer y parth MM, a E(QM/MM) yw'r egni ar gyfer rhyngwyneb y parthau QM a MM.

Yn y traethawd ymchwil hwn defnyddir y dull mewnosod electrostatig ar gyfer disgrifio'r rhyngwyneb rhwng y parthau QM a MM, a diffinnir fel:

$$E^{QM} = \left\langle \Psi \middle| \hat{H}^{QM} + \hat{V}^{MM} \middle| \Psi \right\rangle + E^{QM}_{niwc} - E^{QM-MM}_{niwc}$$
(2-50)

 $\hat{V}^{MM}$  yw'r potensial allanol o'r parthau MM,  $E_{niwc}^{QM}$  yw'r rhyngweithiad Coulombaidd rhwng niwclei'r parth QM, a  $E_{niwc}^{QM-MM}$  yw'r rhyngweithiad Coulombaidd rhwng niwclei QM a MM.

Pan rhennir y model clwstwr yn barthau gwahanol (Ffigur 2.5), mae angen sicrhau mai ocsigen sy'n terfynu'r clwstwr a nid silicon. Gwneir hyn er mwyn lleihau'r nifer o wefrau sydd angen eu niwtraleiddio. Mae'r atomau wrth ffiniau'r parthau gwahanol yn cael eu terfynu gan hydrogen er mwyn sicrhau falens cywir. Mae'r atomau silicon yn yr ardal MM yn cael eu tynnu o'r parth MM, a mae'r wefr yn cael ei throsglwyddo i'r ocsigenau MM cyfagos. Er mwyn cywiro'r rhyngweithiad electrostatig afrealistig rhwng y parthau, mae pâr o wefrau pwynt yn cael eu gosod yn y parth MM i niwtraleiddio deupol dirgroes. Yn ogystal â hyn, mae gwefrau yn cael eu rhoi ar ffin allanol y parth MM i sicrhau ystyriaeth o botensialau Madelung amrediad pell, sy'n bresennol mewn dellten.



**Ffigur 2.5.** Sgematig o greu model QM/MM. Yn A-C mae atomau coch, llwydfelyn, a llwyd yn cynrychioli O, Si, a Sn, yn ôl eu trefn. Yn Ch mae atomau glas, melyn, porffor a gwyrdd yn cynrychioli'r rhanbarth QM, MM mewnol, MM allanol, a gwefrau pwynt yn ôl eu trefn.

# 2.4 Algorithmau ar gyfer Efelychiadau Atomistig

# 2.4.1 Optimeiddiad Geometrig

Er mwyn canfod strwythurau sefydlog mae'n rhaid canfod isafbwynt lleol ar hyd yr arwyneb egni potensial (PES). Dull cyffredin o ganfod isafbwynt egnïol yw i ganfod y differyn graddgyntaf ac ail-radd y PES yn ôl safle *x*. Mae'r differyn gradd gyntaf yn gyfatebol i'r graddiant a grym, ac ystyrir bod strwythur wedi'i leoli mewn isafbwynt lleol pan mae  $\frac{\partial E}{\partial x_i} = 0$ , a  $\frac{\partial^2 E}{\partial x^2} >$ 0, sef y differyn gradd cyntaf ac ail-radd yn ôl eu trefn. Gelwir y broses o ganfod yr isafbwynt egnïol yn *optimeiddiad geometrig*.

Enghraifft o ddull ar gyfer canfod isafbwynt egnïol yw'r dull *disgyniad serthaf*. <sup>20</sup> Mae hyn yn ddull iterus sy'n cymryd cyfesuryn cychwynnol  $x_i$  ac yn dadleoli'r cyfesuryn gan faint penodol  $\alpha$  fesul cam yng nghyfeiriad - $\nabla(x_i)$  sy'n cael ei benderfynu gan raddiant yr egni, ac a fynegir fel:

$$\boldsymbol{x}_{i+1} = \boldsymbol{x}_i - \alpha f \nabla(\boldsymbol{x}_i) \tag{2-51}$$

Os mae'r graddiant egnïol yn lleihau, mae'r iteriad o ddadleoli yn parhau nes bod y graddiant yn cynyddu, sy'n arwyddocaol o isafbwynt lleol. Serch hynny, oherwydd y nifer mawr o gamau sydd eu hangen ar gyfer y dull disgyniad serthaf, mae'r dull yn cymryd llawer o adnoddau cyfrifiadurol.

Yn y traethawd hwn defnyddir differynnau ail-radd i ganfod isafbwyntiau egnïol yn ôl y dull BFGS,  $^{21-24}$  sy'n seiliedig ar hafaliadau Newton-Raphson. Yn y dull hwn gweithredir ehangiad Taylor ar raddiant o amgylch pwynt canolog *x<sub>i</sub>* hyd at yr ail-drefn:

$$f(x_i + 1) = f(x_i) + f'(x_i)(x_{i+1} - x_i) + \frac{1}{2}f''(x_i)(x_{i+1} - x_i)^2$$
(2-52)

$$f(x_i) + f'(x_i)(x_{i+1} - x_i) = 0$$
(2-53)

Ar gyfer canfod isafbwynt ar hyd yr PES, mae'n rhaid i'r brasamcan ail-drefn fod yn hafal i sero, sy'n arwain at:

$$(x_{i+1}) = x_i - H(x_i)^{-1} \nabla f(x_i)$$
(2-54)

 $H(x_i)$  yw'r matrics Hesaidd, hafaliad 2-55, sef matrics sy'n cynnwys y differyn ail-drefn o'r egni yn ôl cyfesurynnau, sy'n rhoi natur siâp y PES, ac yn yr achos hyn mae  $\nabla f(x_i)$  yn cyfateb i raddiant yr egni sef  $\nabla E$ .

$$\boldsymbol{H}(x_i) = \begin{bmatrix} \frac{\partial^2 E}{\partial x_1^2} & \cdots & \frac{\partial^2 E}{\partial x_1 \partial x_n} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial^2 E}{\partial x_n \partial x_1} & \cdots & \frac{\partial^2 E}{\partial x_n^2} \end{bmatrix}$$
(2-55)

Er mwyn canfod yr isafbwynt egni ar hyd y PES mae angen canfod y matrics Hesaidd, sydd yn medru bod yn dasg dyrys. Yn sgil hyn, ceir dulliau sy'n defnyddio'r matrics Hesaidd o'r cam blaenorol i ganfod y matrics Hesaidd newydd, sy'n lleihau maint y dasg ac sy'n rhatach o ran adnoddau cyfrifiadurol. Gelwir dulliau sy'n brasamcan y matrics Hesaidd newydd ar sail y matrics Hesaidd blaenorol yn ddulliau *quasi-Newton*, a dynodir gwerth y brasamcan hwn fel *B*.

Ar gyfer y dull BFGS, gwneir cyfres o gyfyngiadau fel brasamcanion, sy'n cyflymu cyfradd yr optimeiddiad. Yn gyntaf, mae pob cam newydd yn agos i'r cam blaenorol, felly mae angen optimeiddio'r gwahaniaeth rhyngddynt yn unig:

$$|\boldsymbol{B}_{i+1} - \boldsymbol{B}_i| \tag{2-56}$$

Yn ail, defnyddir 'norm Forbenius' i bennu'r agosrwydd rhwng dau gam yn yr optimeiddiad:

$$\boldsymbol{B}_{i+1} = \boldsymbol{B}_i + \boldsymbol{U}_i + \boldsymbol{V}_n \tag{2-57}$$

Mae  $U_i$  a  $V_i$  yn wrthdroad o  $B_i$  yn ôl confensiwn Woodbury, sy'n hepgor yr angen i ailgyfrifo a gwrthdroi'r matrics Hesaidd, ac felly gynyddu cyfradd optimeiddio'r PES.<sup>25</sup>



Ffigur 2.6. PES yn dangos isafbwynt lleol, isafbwynt eang, cyflwr pontio ac egni actifadu.

### 2.4.2 Dadansoddi Dirgrynol a'r Brasamcan Harmonig

Yn debyg i optimeiddiad geometrig, mae dadansoddi dirgryniadau yn seiliedig ar y matrics Hesaidd, hafalid 2-55. Mae cyflawni dadansoddiad dirgrynol yn fanteisiol oherwydd gellir ei ddefnyddio i, yn gyntaf, sicrhau os yw strwythur yn bodoli fel isafbwynt neu cyflwr pontio ar hyd y PES, ac yn ail efelychu sbectra isgoch a Raman sy'n galluogi cymharu ag arbrofion. I sicrhau bod strwythur yn cael ei leoli ar isafbwynt egnïol, mae'n rhaid i'r differyn ail-drefn fod yn rhif positif a real ac os maent yn ddychmygol mae hyn yn cyfateb â macsimwm, sef cyflwr pontio (Ffigur 2.6).

Fel y soniwyd yn adran 2.2, gellir disgrifio bondiau atomig ac, o ganlyniad, moddau dirgrynol trwy ddefnyddio'r dull gwahaniaethau meidraidd sy'n defnyddio'r brasamcan harmonig.<sup>15,16,20</sup> Yn y dull hwn mae differynnau yn cael eu hamnewid gan 'wahaniaethau' trwy ehangiad Taylor, ac wrth ystyried modau dirgrynol tu fewn i ddellten grisial, ceir:

$$\boldsymbol{V} = \boldsymbol{V}_0 + \boldsymbol{\Phi}_i^{\alpha} \boldsymbol{u}_i^{\alpha} + \frac{1}{2} \boldsymbol{\Phi}_{ij}^{\alpha\beta} \boldsymbol{u}_i^{\alpha} \boldsymbol{u}_j^{\beta} + \frac{1}{6} \boldsymbol{\Phi}_{ijk}^{\alpha\beta\gamma} \boldsymbol{u}_i^{\alpha} \boldsymbol{u}_j^{\beta} \boldsymbol{u}_k^{\gamma} + \cdots$$
(2-58)

*V* yw'r gromlin ar gyfer dirgryniadau moleciwlaidd,  $V_0$  yn cyfateb i newid cyson mewn egni, mae  $\alpha, \beta, \gamma$  yn cyfateb i gyfesurynnau Cartesaidd,  $\Phi$  yn cynrychioli cysonyn grym, a *i,j,k* yn cyfateb i atomau.

Mewn defnyddiau 3D, mae'r Hamiltonian yn gwahanu i *3N* osgiliaduron harmonig rhydd a elwir yn *ffononau*. Yn ogystal â chlymi'r dadleoliad atomig i'r egni potensial, mae'r cysonion grym hefyd yn disgrifio'r grym atomig,  $F_i^{\alpha}$ , drwy:

$$\boldsymbol{F}_{i}^{\alpha} = -\boldsymbol{\Phi}_{ij}^{\alpha\beta}\boldsymbol{u}_{j}^{\beta} - \frac{1}{2}\boldsymbol{\Phi}_{ijk}^{\alpha\beta\gamma}\boldsymbol{u}_{j}^{\beta}\boldsymbol{u}_{k}^{\gamma}$$
(2-59)

Mae'r brasamcan harmonig sy'n disgrifio'r newid egnïol wrth ddadleoli atomau mewn bond cemegol o amgylch pwynt R yn debyg i siâp cromlin cwadratig, er enghraifft moleciwl deiatomig (Ffigur 2.7). Er bod hyn yn frasamcan da ar gyfer dadleoliadau yn agos at y pellter bond ecwilibriwm (h.y dadleoliad bach) ac ar gyfer rhai egni isel, ceir priodweddau defnyddiau sydd methu cael eu hesbonio drwy'r brasamcan harmonig a elwir yn *effeithiau anharmonig*.

Gwelir yn Ffigur 2.7 bod y brasamcan harmonig ar gyfer moleciwl deiatomig yn methu disgrifio priodweddau megis bondiau yn torri yn amrediad pellterau hir, ac mae'n amcangyfrif dadfeiliad yr egni yn amrediad pellterau byr yn rhy isel. Enghreifftiau o briodweddau defnyddiau sydd methu cael eu hesbonio gan y brasamcan harmonig yw (i) ehangiad dellten thermol (ii) newid thermol mewn amledd dirgrynol (iii) trawsnewidiadau mewn gwedd a (iv) cludiant thermol. Mae'r priodweddau hyn i gyd yn arwyddocaol wrth ystyried defnyddiau mandyllog cyfnodol.



**Ffigur 2.7.** PES (v) yn dangos y brasamcan harmonig ( $v^{(2)}$ ) sef y llinell doredig.

## 2.4.3 Samplu Cyflyrau Pontio

Yn ogystal â chanfod strwythurau sefydlog sy'n bodoli mewn isafbwynt ar hyd y PES, mae dod o hyd i uchafbwynt hefyd yn bwysig wrth ystyried adwaith gemegol. Gelwir uchafbwynt ar hyd PES yn gyflyrau pontio sy'n cyfateb i strwythur cymysg rhwng yr adweithyddion a'r cynhyrchion, h.y. yn pontio'r ddau. Dull cyffredin o ganfod cyflyrau pontio yw'r dull band elastig prociedig (NEB),<sup>26,27</sup> sy'n canfod y llwybr egni lleiaf a uchafbwynt rhwng dwy isafbwyntiau egnïol (Ffigur 2.8). Gwneir hyn drwy greu sawl delwedd o systemau cemegol [ $R_{0}$ ,  $R_{1}$ ,  $R_{2}$  ...  $R_{N}$ ] sydd wedi'u cysylltu a'i gilydd drwy sbring, sy'n amcangyfrif llwybr yr adwaith.

Yn y dull NEB, mae'r cyfanswm y grym ( $F_{del}$ ) sy'n gweithredu ar ddelwedd yn gyfanswm o'r grymoedd sbring unigol ar hyd tangiad  $F^{S}_{del}|_{\parallel}$ , ble mae'r gwir rym yn berpendicwlar i'r tangiad yn ôl:

$$\boldsymbol{F}_{del} = \boldsymbol{F}_{del}^{s}|_{\parallel} - \nabla E(\boldsymbol{R}_{del})|_{\perp}$$
(2-60)

 $\nabla E(\mathbf{R}_{del})|_{\perp}$  yw'r gwir egni sy'n cael ei ddiffinio yn ôl:

$$\nabla E(\boldsymbol{R}_{del})|_{\perp} = \nabla E(\boldsymbol{R}_{del}) - \nabla E(\boldsymbol{R}_{del}).\hat{r}_{del}$$
(2-61)

E yw egni'r system, fel ffwythiant o bob cyfesuryn atomig,  $\hat{r}_{del}$  yw'r tangiad sydd wedi'i normaleiddio. Mae'r gwir egni yn cael ei ddiffinio fel:

$$F_{del}^{s}|_{\parallel} = k(|R_{del+1} - R_{del}| - |R_{del} - R_{i-1l}|)\hat{r}_{i}$$
(2-62)

*k* yw'r cysonyn sbring. Mae'r rhyngolion *N-1* yn cael eu hoptimeiddio yn ôl algorithm sy'n cyfateb i'r grym yn ôl hafaliad 2-60. Mae'r delweddau yn cydgyfeirio ar hyd y llwybr egni lleiaf gyda phellterau cyfartal pan fo'r cysonyn sbring yn gyson ar gyfer pob sbring.

Yn ogystal â hyn, ceir nifer o newidiadau i'r dull hwn er mwyn sicrhau gwell disgrifiad o'r cyflwr pontio ar hyd y llwybr egni lleiaf, e.e dull delwedd dringol (*climbing image*)<sup>27</sup> ac i gyflymu cydgyfeiriant y llwybr e.e dulliau dysgu peirianyddol (ML-NEB).

Yn y traethawd hwn, defnyddir dull ML-NEB i samplu cyflyrau pontio.<sup>28</sup> Mae'r dull hwn yn defnyddio proses atchwel Gaussian (GPR) i ganfod uchafbwynt ar hyd y PES, trwy ddefnyddio disgrifydd am leoliadau yr atomau,  $\mathbf{X} = [\mathbf{x}_i, ..., \mathbf{x}_N]$ , a hyfforddi'r model gyda'r egnïon (**e**) a'r differyn cyntaf ( $\boldsymbol{\delta}_i$ ), sy'n cael eu cyfuno i greu'r fector  $\mathbf{y} = [\mathbf{e}\boldsymbol{\delta}_i, ..., \mathbf{e}\boldsymbol{\delta}_N]$ . Mae'r ffwythiant yn cael ei ddarogan yn *a priori* yn ôl proses Gaussian:

$$f(\mathbf{x}) = \mathcal{GP}(P(\mathbf{x}), k(\mathbf{x}, \mathbf{x}'))$$
(2-63)

 $k(\mathbf{x}, \mathbf{x}')$  yw'r cnewyllyn  $P(\mathbf{x})$  yw'r ffwythiant blaenorol.

Felly, trwy fewnbynnu llwybr rhyngosod cychwynnol ar gyfer y PES mae modd canfod y llwybr egni lleiaf, ac felly, y cyflyrau pontio, trwy ddefnyddio hafaliad 2-63, sydd medru cyflymu cyd-gyfeiriant gan drefn maint o ddeg o gymharu â dulliau megis NEB delwedd dringol.<sup>28</sup>



**Ffigur 2.8.** PES yn dangos y llwybr egni lleiaf (llinell wen) sy'n cael ei samplu gan y dull NEB (cylchau gwyn a choch) fel ffwythiant o gyfesurynnau  $x_1$  a  $x_2$ .

# 2.4.4 Systemau Cyfnodol

Er mwyn efelychu systemau cyfnodol, gellir defnyddio amodau ffiniau cyfnodol i gynrychioli'r system. Gwneir hyn drwy ailadrodd y gell uned mewn tri dimensiwn, sy'n creu dellten gyfnodol.<sup>15</sup>

Fel y soniwyd yn adran 2.1.8, gellir disgrifio safleoedd yr atomau yn y gell uned drwy fector,  $\boldsymbol{k}$ , hafaliad 2-38, ac yn achos efelychiadau cyfnodol, maent yn cael ei gyfnewid i ddelweddau drych yn y blychau cyfagos, a ddiffinnir fel:

$$\boldsymbol{k}_{delwedd} = \boldsymbol{r} + l\boldsymbol{a} + m\boldsymbol{b} + n\boldsymbol{c} \tag{2-64}$$

Mae *l,m,n* yn gyfanrifau, a mae **a**, **b**, **c** yn fectorau sy'n gyfatebol i ymyl blwch ag ochrau *a,b,c*.

Defnyddir yr arferiad delwedd leiaf i sicrhau bod cysondeb rhwng cell unedau cyfrifiadurol, sy'n caniatáu symudiad y gronynnau tu hwnt i flwch yr efelychiad. Mae hyn yn galluogi efelychiad o systemau cyfnodol mawr ar sail y gell uned, sy'n lleihau'r nifer adnoddau cyfrifiadurol sydd eu hangen.



**Ffigur 2.9.** Cynrychiolaeth o atomau yn croesi ffin cyfodol trwy adael un blwch ac yn mynd i mewn i'r blwch cyfagos.
#### 2.5 Dynameg Moleciwlaidd

Mae rhan fwyaf o'r dulliau a ddisgrifiwyd yn rhai statig, h.y. mae'r efelychiadau yn cynnwys modelau llonydd i ddisgrifio systemau cemegol. Ceir dulliau i samplu mudiant system gemegol sy'n esblygu dros amser, a gelwir yn ddynameg moleciwlaidd (MD).<sup>15,16,20</sup> Mae MD yn disgrifio system dynameg drwy ddatrys hafaliadau Newton. Ceir dau brif ddull ar gyfer datrys hafaliadau Newton - rhai sy'n seiliedig ar fecaneg foleciwlaidd neu fecaneg cwantwm. Mae'r taflwybr yn cael ei ddiffinio yn ôl hafaliadau mudiant:

$$F_i = m_i a_i = m_i \frac{dv_i}{dt} = m_i \frac{d^2 x_i}{dt^2}$$
(2-65)

 $F_i$  yw'r grym sy'n gweithredu ar ronyn *i*,  $m_i$  yw màs,  $a_i$  yw'r cyflymiad o ronyn *i*,  $v_i$  yw cyflymder, a  $x_i$  yw dadleoliad.

Mae hafaliad 2-64 yn disgrifio dull o gyfrifo mudiant gronyn mewn system. Yn ogystal â hyn wrth wybod: i) bod grym yn medru cael ei fynegi fel graddiant negyddol yr egni potensial U(x),  $F_i(x_i) = -\nabla U(x_i)$  a ii) mewn system cadwrol, ble mae'r grym sy'n gweithredu ar yr atomau yn ddibynnol ar safleoedd yr atomau yn unig, mae'n bosib creu perthynas rhwng egni potensial a dadleoliad gronyn dros amser:

$$\frac{d^2 x_i}{dt^2} = \frac{F_i(x_i)}{m_i} = \frac{-\nabla U(x_i)}{m_i}$$
(2-66)

Gellir cyfrifo taflwybr yr atomau mewn system gemegol trwy ddefnyddio safleoedd cychwynnol yr atomau a dosraniad o'r cyflymder cychwynnol a chyflymiad, sy'n ddisgrifio graddiant y ffwythiant egni potensial.

Ceir sawl lefel o ddamcaniaeth i ganfod yr egni potensial, megis dulliau mecaneg cwantwm (e.e DFT) neu ddulliau mecaneg foleciwlaidd (e.e potensialau clasurol). Gelwir MD sy'n seiliedig ar ddulliau mecaneg cwantwm yn *ab initio* MD, a phan yn defnyddio DFT (GGA neu LDA) gellir mynegi'r egni potensial  $U(\mathbf{R})$  fel:

$$U(\mathbf{R}) = E_{cyf}^{DFT}(\mathbf{R})$$
(2-67)

 $E_{cyf}^{DFT}(\mathbf{R})$  yw cyfanswm egni'r system electronig a niwclear ar gyfer strwythur penodol.

# 2.5.1 Algorithm Verlet

Ceir nifer o algorithmau sy'n datrys hafaliadau mudiant yn ôl amser ac maent yn cael eu seilio ar y cysyniad bod safle, *x*, cyflymder, *v*, a chyflymiad, *a*, yn medru cael eu datrys fel ehangiad o gyfres Taylor, ble mae *b* a O yn cynrychioli'r trydydd a pedwerydd term yn ôl eu trefn:<sup>16</sup>

$$x(t - \Delta t) = x(t) - v(t)\Delta t + \frac{1}{2}a(t)\Delta t^{2} - \frac{1}{6}b(t)\Delta t^{3} + \mathcal{O}\Delta t^{4}$$
(2-68)

$$x(t + \Delta t) = x(t) + v(t)\Delta t + \frac{1}{2}a(t)\Delta t^{2} + \frac{1}{6}b(t)\Delta t^{3} + \mathcal{O}\Delta t^{4}$$
(2-69)

Gellir hefyd fynegi hafaliad 2-69 yn nhermau *v*, *b*, ac *a* trwy:

$$v(t + vt) = v(t) + a(t)\Delta t + \frac{1}{2}b(t)\Delta t^{2} + \frac{1}{6}b(t)\Delta t^{3}) + \cdots$$
(2-70)

$$a(t + \Delta t) = a(t) + b(t)\Delta t + \frac{1}{2}b(t)\Delta t^{2} + \cdots$$
 (2-71)

$$b(t + \Delta t) = b(t) + c(t)\Delta t + \cdots$$
(2-72)

Trwy gyfuno hafaliad 2-68 a 2-69 ceir:

$$x(t + \Delta t) = 2x(t) - x(t - \Delta t) + a(t)\Delta t^{2} + \mathcal{O}\Delta t^{4}$$
(2-73)

Neu mewn termau grym fel a gyflwynir yn hafaliad 2-66:

$$x(t + \Delta t) = 2x(t) - x(t - \Delta t) + \frac{F_i(t)}{m_i} \Delta t^2 + \mathcal{O} \Delta t^4$$
(2-74)

Mae'r termau trefn cyntaf a trydydd yn diflannu a gellir gyfrifo safleoedd newydd yn ôl amser  $t + \Delta t$  a hepgor yr angen am wybod y cyflymder, v, sy'n sicrhau mynegiad datrysadwy mewn gweithdrefn gyfrifiadurol. Er nad yw'r algorithm Verlet yn cynnwys term ar gyfer v, ceir sawl dull i ddatrys v, er enghraifft ffordd syml yw i rannu safle wrth amser  $t - \Delta t$  a  $t + \Delta t$  gyda  $2\Delta t$ , sef hafaliad 2-75, neu drwy ddefnyddio'r dull *naid llyffant*, i enwi rhai.

$$v(t) = \frac{r(t + \Delta t) - (t + \Delta t)}{2}$$
(2-75)

# 2.5.2 Dynameg Langevin

Mae efelychiadau MD yn modelu ensemble microcanonaidd (NVE), ble mae priodweddau megis nifer o ronynnau, *N*, cyfaint, *V*, ac egni, *E*, yn cael eu cadw'n gyson. Er mwyn efelychu system ble cedwir tymheredd, *T*, yn gyson, sef ensemble canonaidd (NVT), mae angen modelu'r system sy'n rhyngweithio a bath gwres ffug, sy'n galluogi rheolaeth tymheredd y system. <sup>15</sup>

Dull sy'n galluogi samplu canonaidd yw dynameg Langevin, sy'n cael ei fynegi fel ffurf addasedig o'r hafaliadau mudiant trwy:

$$\boldsymbol{P}_{I}(t) = \boldsymbol{F}_{I} - \gamma \boldsymbol{P}_{I}(t) + \sqrt{2M_{I}k_{B}\gamma T\eta(t)}$$
(2-76)

 $P_I$  yw momentwm atomig,  $F_I$  yn dynodi grym, t yw amser,  $M_I$  yw màs,  $\gamma$  yw paramedr ffrithiant, sy'n cyfateb i elfen wrthdro llaciad amser  $\tau = 1/\gamma$ , a  $\eta(t)$  yn term sŵn-gwyn sy'n boddhau  $\langle \eta(t)\eta(0) \rangle = \Delta t$  a  $k_B$  yw'r cysonyn Boltzmann.

# 2.6 Llyfryddiaeth

- Koch, W.; Holthausen, M. C. A Chemist's Guide to Density Functional Theory, 1st ed.; Wiley, 2001.
- (2) Hohenberg, P.; Kohn, W. Inhomogeneous Electron Gas. *Phys. Rev.* 1964, *136* (3B), B864–B871.
- (3) Kohn, W.; Sham, L. J. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Phys. Rev.* **1965**, *140* (4A), A1133–A1138.
- (4) Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Phys. Rev. Lett.* **1996**, 77 (18), 3865–3868.
- (5) Perdew, J. P.; Ruzsinszky, A.; Csonka, G. I.; Vydrov, O. A.; Scuseria, G. E.; Constantin, L. A.; Zhou, X.; Burke, K. Restoring the Density-Gradient Expansion for Exchange in Solids and Surfaces. *Phys. Rev. Lett.* **2008**, *100* (13), 136406.
- (6) Adamo, C.; Barone, V. Toward Reliable Density Functional Methods without Adjustable Parameters: The PBE0 Model. *The Journal of Chemical Physics* 1999, *110* (13), 6158–6170.
- (7) Heyd, J.; Scuseria, G. E.; Ernzerhof, M. Erratum: "Hybrid Functionals Based on a Screened Coulomb Potential" [J. Chem. Phys. 118, 8207 (2003)]. *The Journal of Chemical Physics* 2006, *124* (21), 219906.
- (8) Tkatchenko, A.; Scheffler, M. Accurate Molecular Van Der Waals Interactions from Ground-State Electron Density and Free-Atom Reference Data. *Phys. Rev. Lett.* 2009, *102* (7), 073005.
- Møller, Chr.; Plesset, M. S. Note on an Approximation Treatment for Many-Electron Systems. *Phys. Rev.* 1934, 46 (7), 618–622.
- (10) Head-Gordon, M.; Pople, J. A.; Frisch, M. J. MP2 Energy Evaluation by Direct Methods. *Chemical Physics Letters* 1988, 153 (6), 503–506.
- (11) Blum, V.; Gehrke, R.; Hanke, F.; Havu, P.; Havu, V.; Ren, X.; Reuter, K.; Scheffler, M. Ab Initio Molecular Simulations with Numeric Atom-Centered Orbitals. *Computer Physics Communications* 2009, *180* (11), 2175–2196.
- (12) Lehtola, S. A Review on Non-relativistic, Fully Numerical Electronic Structure Calculations on Atoms and Diatomic Molecules. *Int J Quantum Chem* 2019, *119* (19).
- (13) Averill, F. W.; Ellis, D. E. An Efficient Numerical Multicenter Basis Set for Molecular Orbital Calculations: Application to FeCl 4. *The Journal of Chemical Physics* 1973, 59 (12), 6412–6418.

- (14) Monkhorst, H. J.; Pack, J. D. Special Points for Brillouin-Zone Integrations. *Phys. Rev.* B 1976, 13 (12), 5188–5192.
- (15) Frenkel, D.; Smit, B. Understanding Molecular Simulation: From Algorithms to Applications, 2nd ed.; Computational science series; Academic Press: San Diego, 2002.
- (16) Leach, A. R. *Molecular Modelling: Principles and Applications*, 2nd ed.; Prentice Hall: Harlow, England; New York, 2001.
- (17) Warshel, A.; Levitt, M. Theoretical Studies of Enzymic Reactions: Dielectric, Electrostatic and Steric Stabilization of the Carbonium Ion in the Reaction of Lysozyme. *Journal of Molecular Biology* **1976**, *103* (2), 227–249.
- (18) Metz, S.; Kästner, J.; Sokol, A. A.; Keal, T. W.; Sherwood, P. ChemShell—a Modular Software Package for QM/MM Simulations. WIREs Computational Molecular Science 2014, 4 (2), 101–110.
- (19) Lu, Y.; Farrow, M. R.; Fayon, P.; Logsdail, A. J.; Sokol, A. A.; Catlow, C. R. A.; Sherwood, P.; Keal, T. W. Open-Source, Python-Based Redevelopment of the ChemShell Multiscale QM/MM Environment. *J. Chem. Theory Comput.* 2019, *15* (2), 1317–1328.
- (20) Jensen, F. *Introduction to Computational Chemistry*, Third edition.; Wiley: Chichester, UK ; Hoboken, NJ, 2017.
- (21) Broyden, C. G. The Convergence of a Class of Double-Rank Minimization Algorithms1. General Considerations. *IMA J Appl Math* 1970, 6 (1), 76–90.
- (22) Fletcher, R. A New Approach to Variable Metric Algorithms. *The Computer Journal* 1970, *13* (3), 317–322.
- (23) Goldfarb, D. A Family of Variable-Metric Methods Derived by Variational Means. *Math. Comp.* 1970, 24 (109), 23–23.
- (24) Shanno, D. F. Conditioning of Quasi-Newton Methods for Function Minimization. *Math. Comp.* 1970, 24 (111), 647–647.
- (25) Nocedal, J.; Wright, S. J. *Numerical Optimization*, 2nd ed.; Springer series in operations research; Springer: New York, 2006.
- (26) Jónsson, H.; Mills, G.; Jacobsen, K. W. Nudged Elastic Band Method for Finding Minimum Energy Paths of Transitions. In *Classical and Quantum Dynamics in Condensed Phase Simulations*; WORLD SCIENTIFIC: LERICI, Villa Marigola, 1998; pp 385–404.

- (27) Henkelman, G.; Uberuaga, B. P.; Jónsson, H. A Climbing Image Nudged Elastic Band Method for Finding Saddle Points and Minimum Energy Paths. *The Journal of Chemical Physics* 2000, *113* (22), 9901–9904.
- (28) Garrido Torres, J. A.; Jennings, P. C.; Hansen, M. H.; Boes, J. R.; Bligaard, T. Low-Scaling Algorithm for Nudged Elastic Band Calculations Using a Surrogate Machine Learning Model. *Phys. Rev. Lett.* **2019**, *122* (15), 156001.

# Pennod 3

# Astudiaeth DFT Cyfnodol o YCS i Greu Sn-Beta

Yn y bennod hon, defnyddir DFT cyfnodol i archwilio camau mecanistig YCS. Trwy ddefnyddio efelychiadau dirgrynol a dulliau samplu cyflyrau pontio, ynghyd â chanlyniadau arbrofol, astudir y prif gamau ym mecanwaith YCS. Dangosir bod Sn(II) asetad yn newid ei gyd-drefniant wrth rhyngweithio â'r fframwaith beta (BEA), ble mae'r grwpiau asetad yn newid o fod yn ddeudanheddog i fod yn undanheddog, sydd hefyd yn cael ei arsylwi mewn arbrawf ac yn cael ei gadarnhau gan efelychiadau cyfrifiadurol. Mae'r newid mewn cyddrefniant yn digwydd ar y cyd â throsglwyddiad hydrogen o'r fframwaith i'r ligand asetad, sy'n sefydlogi'r ligand undanheddog. Dangosir bod sawl cyd-drefniant o Sn(II) asetad undanheddog yn bodoli, gyda rhai yn fwy sefydlog nag eraill. Mae ffurfiant asid asetig yn cael ei arsylwi'n arbrofol, ac mae hyn yn cael ei ddilysu gan efelychiadau DFT, sydd hefyd yn dangos bod ffurfiad asid asetig trwy ddatgysylltiad o'r ligandau undanheddog yn brosesau egni isel. Unwaith mae asid asetig yn cael ei ffurfio, mae'n medru cetoneiddio ar y safle Sn asid-Lewis i ffurfio CO<sub>2</sub> a H<sub>2</sub>O, sydd hefyd yn cael eu harsylwi mewn arbrofion. Yn y cam olaf, mae Sn(II) yn ocsideiddio i greu Sn(IV), sef y catalydd actif, ble mae cyfrifiadau yn dangos bod H<sub>2</sub>O yn medru cynorthwyo'r broses trwy leihau'r rhwystr egnïol ar gyfer ocsideiddio. Mae'r arsylw hwn yn awgrymu bod presenoldeb moleciwlau H<sub>2</sub>O yn medru cael effaith sylweddol ar y mecanwaith.

# 3.1 Cyflwyniad

Mae seolitau asid-Lewis wedi ennyn llawer o ddiddordeb yn ddiweddar oherwydd eu gallu i gataleiddio sawl adwaith pwysig.<sup>1–9</sup>. Ar hyn o bryd, mae dulliau traddodiadol o greu Sn-beta (Sn-β), megis rhai hydrothermol yn anaddas ar gyfer defnydd mewn diwydiant oherwydd y tymheredd a gwasgedd uchel a ddefnyddir, ynghyd ag asidau cryf.<sup>8,10–14</sup> Mae hyn yn peri problemau oherwydd nid yw'r dulliau hyn yn gydnaws â'r offer sy'n cael eu defnyddio i greu seolitau yn ystod prosesau masnachol. Mae datblygu dulliau newydd o greu catalyddion ar gyfer defnydd mewn diwydiant yn holl bwysig Gelwir dulliau megis rhai hydrothermol yn rhai gwaelod-i-fyny, ond mae dulliau newydd fel YCS,<sup>15–18</sup> sy'n rhai top-i-lawr, yn meddu ar nifer o fanteision dros ddulliau hydrothermol fel y tymereddau a gwasgedd cymharol isel a ddefnyddir. Yn ogystal â hyn, nid yw'r broses yn defnyddio hydoddydd sy'n llesol ar gyfer cynyddu graddfa'r dull synthesis pan yn ceisio defnyddio YCS ar gyfer prosesau masnachol.

Fel y trafodwyd ym Mhennod 1, mae YCS yn seiliedig ar yr egwyddor o 'dadfeteleiddioailfeteleiddio', h.y. mae sampl o sëolit beta (BEA) alwminosilicad (H- $\beta$ ) yn cael ei ddadalwmineiddio, sy'n creu gwagle yn y fframwaith. Yn sgil hyn, mae'r fframwaith dadalwminedig yn cael ei falu â rhagsylweddyn Sn, megis Sn(II) asetad, sy'n ymgorffori Sn yn y safleoedd gwag a lenwyd gan Al yn y sampl blaenorol. Mae'r broses hwn o amnewid atomau yn y fframwaith yn llawer mwy syml o gymharu â dulliau fel rhai hydrothermol, ble mae rhagsylweddion o'r unedau AlO<sub>4</sub><sup>-</sup> a SiO<sub>4</sub> yn crisialu ym mhresenoldeb SDAs organig, sy'n pennu siâp fframwaith y sëolit terfynol. Felly, ceir sawl astudiaeth sydd wedi creu Sn- $\beta$  trwy ddulliau hydrothermol, ac hefyd sydd wedi ceisio mireinio'r dull synthesis trwy newid y cyfrwng mwyneiddio ac ati.<sup>19,20</sup> Er bod y dull hwn yn ffordd lwyddiannus o greu Sn- $\beta$ , mae'r amser hir a gymerir, ynghyd â thymereddau a gwasgeddau uchel, a'r asidau cryf a ddefnyddir, yn creu heriau o ran cynyddu graddfa'r dull synthesis ar gyfer cymhwysiad diwydiannol.

Er mwyn datrys y heriau a grëwyd gan ddulliau gwaelod-i-fyny a 'synthesis wlyb', dyfeisir dulliau megis YCS, sy'n ffordd amgen o fewnosod Sn tu fewn i fframwaith BEA. Mae YCS yn cynhyrchu catalydd Sn- $\beta$  sy'n dangos actifedd uchel ar gyfer adweithiau fel BVO, MPV, ac isomereiddio siwgrau, ynghyd â sicrhau llwyth uwch o Sn yn y fframwaith (> 2 wt. %), mewn ffordd sy'n cymryd llai o amser (8 awr) o gymharu â dulliau hydrothermol.<sup>15–18,21</sup> Mae'r ffactorau hyn yn creu'r potensial o gynyddu graddfa YCS ar gyfer defnydd mewn diwydiant ac hefyd yn lleihau effeithiau amgylcheddol sy'n gysylltiedig â dulliau synthesis eraill. Mae

deall mecanwaith YCS ar y lefel atomig yn holl bwysig, oherwydd mae hyn yn creu'r gallu i fireinio a gwella'r dull synthesis. Mae astudiaethau arbrofol i ddeall y mecanwaith eisoes wedi cael eu gwneud ac mae cyfuniad o arbrofion ac efelychiadau cyfrifiadurol yn ffordd effeithiol o ddadorchuddio'r mecanwaith. <sup>18</sup>

Mae gwaith cyfrifiadurol sy'n seiliedig ar DFT cyfnodol eisoes wedi cael ei ddefnyddio i astudio priodweddau ac adweithiau seolitau.<sup>22-26</sup> Mae defnyddio dulliau DFT cyfnodol yn cynnwys nifer o fanteision dros ddefnyddio dulliau clwstwr sydd wedi cael eu defnyddio i astudio seolitau yn y gorffennol. Er enghraifft, ceir nifer o anfanteision wrth ddefnyddio modelau clwstwr, yn enwedig y diffyg ystyriaeth o effeithiau'r fframwaith megis grymoedd van der Waals, sydd o ganlyniad i feintiau bach y modelau clwstwr. Yn ogystal â hyn, ceir disgrifiad annigonol o ffenomena megis rhai sterig, sydd o ganlyniad i ddiffyg cynnwys mandwll y sëolit wrth fodelu. Felly, mae dulliau cyfnodol yn medru cynnwys mandyllau trwy ddefnyddio cell uned y sëolit neu gorgelloedd. Hefyd, mae nifer o ddulliau DFT yn medru disgrifio effeithiau van der Waals naill ai yn gynhenid neu trwy ychwanegu cywiriadau, fel y dulliau Tkatchenko-Scheffler.<sup>27</sup> Yn sgil hyn, ceir nifer o astudiaethau sy'n seiliedig ar DFT cyfnodol er mwyn archwilio priodweddau a ffenomena mewn sëolit BEA, fel yr amnewid o atomau mewn i'r fframwaith, sefydlogrwydd y safle-T2 ar gyfer ymgorffori Sn, sydd i gyd yn gyson ag arsylwadau arbrofol.<sup>22,23</sup> Yn ogystal â hyn, ceir nifer fawr o enghreifftiau o DFT cyfnodol sy'n disgrifio priodweddau BEA, megis sefydlogrwydd safleoedd-T gwahanol, neu ddosbarthiad safleoedd actif a diffygion, ynghyd ag adweithiau catalytig.<sup>28–30</sup> Serch hynny, cyn lleied yw'r nifer o astudiaethau sy'n archwilio dulliau synthesis, yn enwedig rhai top-i-lawr, sy'n pwysleisio'r angen am astudiaethau o'r math hwn.

Nod y bennod hon yw defnyddio dulliau DFT cyfnodol i ddadorchuddio mecanwaith YCS. Ceir tri phrif nod ymchwil i'w ystyried wrth astudio mecanwaith YCS; yn gyntaf, edrychir ar y ffordd mae'r moleciwl Sn(II) asetad cychwynnol yn cyd-drefnu â'r fframwaith BEA. At hynny, edrychir ar y newid mewn cyd-drefniant Sn(II) asetad a welir yn ystod arbrofion, ble mae sbectra isgoch yn awgrymu newid mewn cyd-drefniant o ddeudanheddog i undanheddog. Yn ail, ystyrir ffyrdd o greu'r dosraniad o gynhyrchion a welir yn ystod arbrofion, yn enwedig presenoldeb CO<sub>2</sub> ac aseton. Yn olaf, ystyrir llwybrau o drawsnewid Sn(II) i gyflwr ocsidiad y catalydd terfynol, Sn(IV), sy'n digwydd yn ystod camau olaf YCS.

#### **3.2 Dull**

Defnyddiwyd y pecyn meddalwedd '*Fritz Haber Institute – Ab inito simulations*' (FHI-aims) i wneud cyfrifiadau DFT, sef cod strwythur electronig sy'n trin pob electron ac yn defnyddio potensialau llawn, sy'n medru cael ei ddefnyddio ar gyfer system cyfnodol a rhai moleciwlaidd.<sup>31</sup> Mae FHI-aims yn defnyddio NAOs, a defnyddiwyd setiau sylfaenol 'ysgafn' (fersiwn 2010) wrth wneud cyfrifiadau. Defnyddiwyd y ffwythianolyn XC PBEsol,<sup>32</sup> ynghyd â'r cywiriad Tkatchenko-Scheffler er mwyn ystyried gwasgariad electronau.<sup>27</sup> Dewiswyd y ffwythianolyn XC PBEsol, oherwydd ei berfformiad o gymharu â ffwythianolion eraill wrth ystyried manwl gywirdeb a'r adnoddau cyfrifiadurol sydd eu hangen (Tabl 3.1). Wrth wneud cyfrifiadau, defnyddiwyd grid samplu pwynt-**k** Monkhorst-Pack o  $2x2x2,^{33}$  sydd wedi'i gydgyfeirio (Ffigur 3.1). Yn ystod cyfrifiadau DFT, ystyriwyd cylchred maes hunan-gyson wedi'i gydgyfeirio pan fo'r newid mewn dwysedd electronig yn llai na  $10^{-6}$  e/a0<sup>3</sup>. Defnyddiwyd y brasamcan trefn serofed arferol (ZORA)<sup>34</sup> ar gyfer disgrifiad perthnaseddol o'r system, a chyfyngwyd sbin yr electronau wrth wneud cyfrifiadau.



**Ffigur 3.1.** Egnïon grid-**k** ar gyfer optimeiddio cell uned BEA, gyda'r gwahaniaeth mewn egni rhwng yr egni isaf a'r gweddill yn cael eu dangos ( $\Delta E$ ).

	а	b	С
<b>Arbrawf</b> <sup>35</sup>	12.632	12.632	26.186
PW-LDA	12.372	12.372	26.231
BLYP	12.784	12.784	26.843
PBE	12.680	12.680	26.644
PBE + TS	12.450	12.450	26.484
PBE + MBD	12.526	12.526	26.424
PBEsol	12.551	12.551	26.450
PBEsol + TS	12.467	12.467	26.406
<b>B3LYP</b>	12.683	12.683	26.630
PBE0	12.587	12.587	26.444
HF	12.582	12.582	26.484

**Tabl 3.1.** Cymhariaeth o ffwythianolion cyfnewid-cydberthynas gwahanol ar gyfer llacio cell uned BEA, gyda'r paramedrau dellten, a,b,c (Å), a gyfrifwyd.

Defnyddiwyd y llyfrgell Python *Atomic Simulation Environment* (ASE) i drin modelau adeileddol.<sup>36</sup> Crëwyd model cychwynnol o gell uned BEA o'r adeiledd a ganfu gan Newsam *et al.* (192 atomau, a,b = 12.632 Å, c = 26.186 Å),<sup>35</sup> ble roedd y model cychwynnol yn ddarostyngedig i optimeiddiad geometrig llawn gan ddefnyddio'r algorithm BFGS,<sup>37–40</sup> ac ystyriwyd yr optimeiddio wedi'i gydgyfeirio pan oedd y grymoedd sy'n weddill ar yr atomau yn llai na 0.01 eV Å<sup>-1</sup>. Yn sgil hyn, cynhaliwyd optimeiddio ar gyfesurynnau yr atomau yn unig (h.y. cell uned yn statig) ar strwythurau o'r math BEA yn ystod mecanwaith YCS, gan ddefnyddio'r un algorithm optimeiddio a meini prawf cydgyfeiriant.

Samplwyd cyflyrau pontio a'r hyd y llwybr egni lleiaf gan ddefnyddio dull NEB-dysgu peirianyddol (ML-NEB), a wneir trwy'r meddalwedd CatLearn.<sup>41</sup> Mae'r dull ML-NEB yn defnyddio proses atchwel Gaussiaidd (GRP) i bennu gwerth ansicrwydd yn y delweddau ar hyd llwybr yr adwaith, sy'n cael ei ddefnyddio fel meini prawf ar gyfer cydgyfeiriant. Roedd atomau'r fframwaith BEA nad oedd yn cymryd rhan uniongyrchol yn yr adwaith wedi cael eu rhewi yn ystod y cyfrifiad ML-NEB. Ystyriwyd cyfrifiad wedi'i cydgyfeirio pan oedd ansicrwydd yn y llwybr rhyngosodol yn 0.05 eV a'r grymoedd sy'n weddill ar atomau yn llai na 0.05 eV Å<sup>-1</sup> (Ffigur 3.2).



**Ffigur 3.2.** Llwybr egni isaf ML-NEB ar gyfer ocsideiddio Sn(II) i Sn(IV) gyda'r meini prawf A) fmax = 0.01 eV/Å ac ansicrwydd o 0.05 eV B) fmax = 0.05 eV/Å ac ansicrwydd o 0.05.

Cyfrifwyd amleddau dirgrynol ar strwythurau cyflwr sylfaenol trwy ddefnyddio'r dull gwahaniaethau meidraidd a dadleoliad atomig o 0.01 Å. I sicrhau cymhariaeth ddilys ag arbrofion, defnyddiwyd ffactor graddio o 0.99. Crëwyd y ffactor graddio trwy cyfrifo'r pwynt egni sero (ZPE) cyfrifiadurol ar gyfer moleciwlau organig ac anorganig sydd yn y gronfa ddata  $G2^{42}$  (Tabl 3.2), gan ddefnyddio'r un gosodiadau cyfrifiadurol ag amlinellwyd yn flaenorol. Yn sgil hyn, cymharwyd y ZPE cyfrifiadurol i rai arbrawf drwy ddefnyddio'r gronfa ddata '*Computational Chemistry Comparison Benchmark Database (NIST CCCBDB)*'.<sup>43</sup> Cyfrifiwyd y ffactor graddio *ŝ*, trwy ddefnyddio dull sgwâr-lleiaf (RMS) yn ôl y hafaliad *ŝ* =  $(\Sigma_i v_i \omega_i)/(\Sigma_i \omega_i^2)$ ,<sup>44,45</sup> ble mae *v*<sub>i</sub> a  $\omega_i$  yn cynrychioli y ZPE a gyfrifwyd a thrwy arbrawf, yn ôl eu trefn.

Moleciwl	ZPE o Arbrawf (cm <sup>-1</sup> )	ZPE Cyfrifiadurol (cm <sup>-1</sup> )
CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub>	17775.10	16212.16
CH <sub>3</sub> COOH	12930.00	13485.94
$CH_4$	9480.00	9525.65
$C_2H_4O$	12166.00	12211.55
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH	16968.40	16994.54
CH <sub>3</sub> OCH <sub>3</sub>	16978.00	16905.82
CH <sub>3</sub> OH	10848.50	10888.77
HCOOCH <sub>3</sub>	13240.50	13155.24
AlCl <sub>3</sub>	1024.00	1024.35
AlF <sub>3</sub>	1691.50	1621.22
BCl <sub>3</sub>	1664.50	1653.48
$BF_3$	2718.50	2677.83
CH <sub>2</sub> CHCHCH <sub>2</sub>	17998.50	18091.48
$C_2F_4$	4669.00	4613.61
$C_2H_2$	5660.50	5767.01
$C_2H_4$	10784.70	10888.77
$C_2H_6$	15853.50	15889.53
$C_3H_4D_{2d}$	11660.00	11759.87
C3H6_Cs	16856.50	16905.82
C3H6_D3h	17296.00	17309.10
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> Cl	20239.00	20196.64
$C_3H_8$	22018.00	21963.04
$C_3H_9N$	25530.40	25495.84
$C_4H_4NH$	17579.20	17623.67
$C_4H_4O$	14918.50	14937.77
$C_4H_4S$	14213.50	14187.66
$C_5H_5N$	18909.20	18906.12
$C_5H_8$	24434.50	24431.16
$C_6H6$	21392.50	21446.83
CCH	2941.30	2702.03

**Tabl 3.2.** ZPE cyfrifiadurol (PBEsol) ac o arbrofion ar gyfer moleciwlau yn y gronfa ddata G2.

$CCl_4$	2081.50	1976.11
CF <sub>3</sub> CN	4904.00	4766.86
$CF_4$	3769.80	3581.19
CH	1366.50	1338.91
CH <sub>2</sub> NHCH <sub>2</sub>	14925.50	14953.90
CH <sub>2</sub> SCH <sub>2</sub>	11703.40	11711.47
SiH <sub>3</sub>	4539.20	4524.89
$SiH_4$	6726.00	6630.05
SiO	614.80	596.87
SO	569.00	564.60
$SO_2$	1515.40	1427.64
$H_2CO$	5643.50	5646.03
$H_2O$	4504.00	4597.48
$H_2O_2$	5561.50	5654.09
H <sub>3</sub> CNH <sub>2</sub>	13061.00	13639.19
HCCl <sub>3</sub>	4293.80	4210.32
HCF <sub>3</sub>	5457.50	5331.46
HC1	1443.00	1459.90
HCN	3412.50	3516.67
HCOOH	7150.00	7194.65
HF	1980.70	2048.70
HOCl	2786.20	2839.15
$HC(CH_3)$	25229.00	27923.63
$CH_3C(CH_2)_2$	22605.00	22882.54
Li <sub>2</sub>	173.10	177.45
LiF	448.00	435.55
LiH	679.90	693.65
$(CH_2)_2CCH_2$	18035.00	18091.48
$N_2$	1165.00	1193.73
$N_2H_4$	11204.90	11413.04
$N_2O$	2343.50	2419.73
Na <sub>2</sub>	78.80	80.66
NaCl	180.60	185.51
NCCN	3404.00	3452.14
NF <sub>3</sub>	2238.50	2105.16
NH	1562.90	1629.28
NH3	7214.50	7372.10
NO	938.00	975.96
$NO_2$	1843.00	1911.58
$O_2$	778.20	798.51
$O_3$	1428.50	1524.43
OCHCHO	7868.00	7783.45
OCS	1980.50	1984.18
OH	1784.80	1855.12
$P_2$	387.50	387.16
PF <sub>3</sub>	1893.50	1709.94
$PH_3$	5103.50	5145.95
$S_2$	360.00	346.83
SH	1299.60	1306.65
$SH_2$	3212.00	3298.89
$Si_2$	253.50	201.64
CH <sub>3</sub>	6362.30	6460.67

CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> Cl	14078.50	14139.26
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> SH	15590.50	15889.53
CH <sub>3</sub> CHO	11738.50	11751.80
CH <sub>3</sub> Cl	8038.00	8033.49
CH <sub>3</sub> CN	9623.00	9614.38
CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub>	17775.10	17752.72
CH <sub>3</sub> COCl	10087.00	10066.06
CH <sub>3</sub> COF	10451.50	10412.89
CH <sub>3</sub> CONH <sub>2</sub>	15496.20	15566.90
CH <sub>3</sub> NO <sub>2</sub>	10591.50	10598.40
CH <sub>3</sub> O	6973.00	7485.02
CH <sub>3</sub> ONO	10130.20	10219.31
CH <sub>3</sub> S	7288.00	7670.53
CH <sub>3</sub> SiH <sub>3</sub>	13016.00	12921.33
$Cl_2$	277.20	274.24
ClF	386.70	387.16
ClF <sub>3</sub>	1540.50	1427.64
CINO	1363.70	1411.51
ClO	421.30	451.68
CN	1021.20	1064.68
CO	1071.60	1088.88
CO2	2508.00	2516.51
$COF_2$	3063.00	3000.46
CS	636.10	637.19
$CS_2$	1493.50	1484.10
$(CH_{2})_{4}$	23366.30	23519.73
$C_4H_6$	18499.50	18349.59
$\mathbf{F}_2$	447.00	508.14
$F_2O$	1110.00	1129.21
H <sub>2</sub> CCHCl	9047.00	9049.77
H <sub>2</sub> CCHCN	10772.50	10791.98
$H_2CCHF$	9334.50	9364.34
$H_2CCl_2$	6291.00	6234.83
H <sub>2</sub> CCO	6709.90	6759.10
$H_2CF_2$	7037.50	6936.55
$Si_2H_6$	10519.00	10348.36
SiCl <sub>4</sub>	1625.00	1548.62
$SiF_4$	2799.50	2597.17
SiH <sub>2</sub> _s1A1d	2493.90	2451.99
$C_4H_{10}$	27884.50	28012.36

# 3.3 Canlyniadau a Thrafodaeth

# 3.3.1 Trosolwg o YCS

Mae YCS (Ffigur 3.3) yn broses aml-gam ble mae rhagsylweddyn Sn(II) asetad yn cael ei ymgorffori tu fewn i fframwaith BEA. Yn gyntaf, mae'r fframwaith BEA yn cael ei ddadalwmineiddio ag asid nitrig (HNO<sub>3</sub>), sy'n creu gwagle yn y fframwaith mewn ffurf grwpiau hydrocsyl a elwir yn nythod silanol (deAl- $\beta$ ). <sup>18,46</sup> Yn ail, mae'r fframwaith deAl- $\beta$  yn cael ei falu gyda Sn(II) asetad, ac yna yn cael ei wresogi i 550 °C mewn N<sub>2</sub> ac aer cyn cael ei oeri, sy'n creu'r catalydd a chyflwr ocsidiad Sn(IV). Mae'r catalydd terfynol a grëwyd drwy YCS yn dangos actifedd ar gyfer nifer o adweithiau megis yr BVO, adwaith MPV, a isomereiddio glwcos i ffrwctos. <sup>15–18,21</sup>



Ffigur 3.3. Sgematig o YCS yn dangos y trawsnewidiad ar safle actif BEA.

#### 3.3.2 Cyd-Drefniant Sn(II) Asetad a Datgysylltiad Asid Asetig

Mae'r camau cyntaf yn YCS yn cynnwys malu Sn(II) asetad â'r fframwaith deAl- $\beta$ , sy'n digwydd cyn i'r sampl cael ei wresogi. Yn gyntaf, mae'n rhaid i Sn(II) asetad gyd-drefnu â'r fframwaith er mwyn sicrhau trawsnewidiad Sn(II) i'r catalydd actif Sn- $\beta$ , sydd â chyflwr ocsidiad o Sn(IV). Mae astudiaethau arbrofol yn crybwyll bod ffurfiad o bedwar grŵp silanol yn digwydd sy'n ymddangos ar y safleoedd-T crisialograffig (Ffigur 3.4) ble lleolir Al yn flaenorol.<sup>18</sup> Mae union natur y nythod silanol ag ar ba safle-T y lleolir heteroatomau mewn fframwaith BEA yn cael eu trafod yn y llenyddiaeth, heb unrhyw ateb pendant.<sup>12,16,28,47</sup> Mae nifer o astudiaethau cyfrifiadurol wedi argymell y safle T2 fel y safle mwyaf sefydlog ar gyfer ymgorffori Sn, ynghyd â'r safle sy'n meddu ar yr asidedd-Lewis uchaf.<sup>22,23,26,28,48–50</sup> Yn ogystal â hyn, mae astudiaethau wedi dangos mai T2 yw'r safle sefydlog ar gyfer lleoli Al, ac wrth ystyried bod safle y nyth silanol yn deAl- $\beta$  yn ddibynnol ar y safleoedd a leolir Al yn fframwaith H- $\beta$ , mae hyn yn cyfrannu at y penderfyniad o fodelu ar y safle T2.<sup>50</sup> Mae astudiaethau o arbrofion hefyd yn canfod bod llwyth is o Sn (2-5 wt%) yn fwy actif fel catalydd, felly yn seiliedig ar y cysyniad hwn modelwyd cyfrannedd Sn i Si o 1:63 yn y bennod hon.



**Ffigur 3.4.** Cell uned o Si- $\beta$  yn dangos y safleoedd-T gwahanol sy'n bodoli, ynghyd â chynrychiolaeth o'r nyth silanol sy'n bodoli ar y safle T yn y fframwaith deAl- $\beta$ . Mae atomau coch, llwydfelyn, a gwyn yn cynrychioli O, Si, a H yn ôl eu trefn.

Mae astudiaethau arbrofol wedi adrodd newid cyd-drefniant Sn(II) asetad o fod yn deudanheddog i fod yn undanheddog wrth ryngweithio â'r fframwaith deAl-β.<sup>18</sup> Gwelir hyn wrth ystyried sbectrwm DRIFTS (Ffigur 3.5), ble mae'r newid yn y bandiau sy'n gysylltiedig â'r grwpiau carbonyl ar y ligand asetad yn cael eu gweld cyn ac ar ôl malu. Mae'r cysyniad hwn yn cael ei gadarnhau gan fodelu cyfrifiadurol, (Ffigur 3.4) ble mae modelu Sn(II) asetad yn deudanheddog ac undanheddog yn rhoi gwahaniaeth mewn modau dirgrynol o 307 cm<sup>-1</sup>. Mae hyn yn agos iawn i ganlyniadau arbrofol, ble gwelir newid yn safle'r band o 310 cm<sup>-1</sup>, sy'n cefnogi'r arsylw o'r newid yng nghyd-drefniant Sn(II) asetad o ddeudanheddog i undanheddog wrth ryngweithio â'r fframwaith.



**Ffigur 3.5.** Cymhariaeth o sbectrwm DRIFTS ar gyfer Sn(II) asetad (llinell coch) a chymysgedd o Sn(II) asetad a deAl- $\beta$  (llinell glas) gyda modau dirgrynol a gyfrifwyd ar gyfer Sn(II) asetad deudanheddog (croesau porffor) a Sn(II) asetad undanheddog (trionglau oren)[18] Dangosir y mewnosodiadau strwythurau ar gyfer y modelau deudanheddog ac undanheddog, ble mae atomau coch, llwydfelyn, du, llwyd, a gwyn yn cynrychioli O, Si, C, Sn, a H yn ôl eu trefn. Cydnabyddiaeth: Grŵp Hammond, Coleg Imperial Llundain am yr arbrawf.

Wrth fodelu y newid mewn cyd-drefniant y ligandau asetad o fod yn deudanheddog i fod yn undanheddog, gwelir bod rhyngweithiad â'r fframwaith deAl-β yn hanfodol ar gyfer lleihau'r rhwystrau cinetig (Ffigur 3.6A). Mae'r egni actifadu ar gyfer trawsnewidiad Sn(II) asetad o ddeudanheddog i undanheddog ym mandwll BEA yn 0.80 eV, sy'n 0.62 eV yn uwch o gymharu â'r egni pan yn rhyngweithio â'r nyth silanol (Ffigur 3.6A a B). Mae hyn yn dangos bod rhyngweithiad rhwng Sn(II) asetad a'r fframwaith yn hanfodol er mwyn lleihau'r egni ar gyfer y trawsnewid o fod yn ddeundanheddog i fod yn undanheddog, sydd hefyd yn cael eu arsylwi yn ystod arbrofion.18

Er mwyn astudio trawsnewidiad Sn(II) asetad o fod yn deudanheddog i undanheddog, yn gyntaf, mae angen ystyried y ffordd mae Sn(II) asetad yn rhyngweithio'r â'r fframwaith deAl-  $\beta$ . Gwelir bod egni arsugniad (*Eads*) Sn(II) asetad ar y nyth silanol (Strwythurau 1a ac 1c) yn -0.40 eV, sy'n arwydd o broses ecsothermig. Wrth rhyngweithio â'r grŵp silanol mae un ligand asetad yn trawsnewid o ddeudanheddog i undanheddog, sy'n cadw'r rhif cyddrefnol o bedwar yn gyson yn ystod arsugno. Yn dilyn hyn, mae H yn medru trosgwlyddo o nyth silanol y fframwaith deAl-β i'r ligand asetad undanheddog sy'n ffurfio ligand asid asetig (Ffigur 3.6C). Mae gan y broses hyn egni actifadu ( $E_{act}$ ) isel o 0.20 eV, ac egni adwaith ( $\Delta E$ ) o -1.26 eV. Mae'r Sn(II) asetad/asid asetig (Ffigur 3.6, Strwythur 2) yn fwyaf sefydlog pan yn rhyngweithio â dau grŵp silanol, ble mae'r rhyngweithiad hwn yn meddu ar bellter bond Sn(II)-O o 2.33 Å. Wrth ystyried y cyd-drefniant hwn, yr adwaith symlaf yw'r trosglwyddiad o H o'r grŵp silanol yn y fframwaith i O y ligand asetad, sydd â  $\Delta E$  o -0.04, h.y. yn ecsothermig, sy'n lleihau'r bond Sn(II)-O i 2.17 Å. Gwelir bod y broses o drosglwyddo H yn digwydd ar y cyd â'r newid o gyd-drefniant sydd rhannol yn deudanheddog (Strwythur 2) i gyd-drefniant undanheddog llawn (Strwythur 3a), gyda egni actifadu (Ea) o 0.18 eV (Ffigur 3.6C). Hefyd gwelir bod trosglwyddo H o'r fframwaith i'r ligand asetad yn achosi addrefniaint o'r nyth silanol (Ffigur 3.6B). Mae'r trosglwyddiad o H i'r ligand asetad hefyd yn sefydlogi'r cyd-drefniant undanheddog, gan fod y ligand asid asetig yn 3.14 eV yn fwy sefydlog yn egnïol o gymharu â'r ligand asetad undanheddog (Ffigur 3.7A a D). Mae'r trosglwyddiad H o'r fframwaith i'r ligand asetad yn creu llwybr tuag at ymgorfforiad o Sn(II) mewn i fframwaith BEA trwy gryfhau'r rhyngweithiad rhwng Sn(II) a'r fframwaith dadalwminedig.



**Ffigur 3.6.** A: Proffil egni ( $\Delta E$ ) ac egni actifadu ( $E_{act}$ ) ar gyfer trawsnewidiad Sn(II) asetad deudanheddog (1a) i undanheddog (1b) trwy TS1a, mewn mandwll BEA. B: Trosglwyddiad o H o'r grŵp silanol i'r ligand, ynghyd â'r aildrefnant o'r grwpiau silanol gyda atomau H yn symud. C: Proffil egni ( $\Delta E$ ) ac egni actifadu ( $E_{act}$ ) ar gyfer trosglwyddiad H o'r fframwaith i'r ligand asetad a trawsnewidiad ligand asetad deudanheddog (2) i undanheddog (3a) trwy TS2. Mae'r echelin-x yn dynodi llwybr yr adwaith, gyda'r rhifau glas yn dynodi rhyngolion. Mae'r mewnosodiadau yn dangos y strwythur ar gyfer pob geometreg. Mae atomau coch, llwydfelyn, du, llwyd, a gwyn yn cynrychioli O, Si, C, Sn, a H yn ôl eu trefn.

Gwelir yn Ffigur 3.7 bod y cyd-drefniant rhwng y fframwaith a Sn(II) yn medru achosi nifer o gyfuniadau gwahanol o strwythur asetad/asid asetig undanheddog. Mae trosglwyddo H o'r nyth silanol, sy'n hanfodol i sefydlogi'r rhywogaeth Sn(II) a rhyngweithir â'r fframwaith, yn medru hydrogenu'r bond carbonyl (C=O) neu'r bond sengl (C-O), sy'n creu cysylltiad [Sn(II)-O-C-R] sef strwythur 3a (Ffigur 3.7Dd,  $\Delta E = 0.11$  eV) neu gysylltiad [Sn(II)-(OH)-C-R], sef strwythur 3a (Ffigur 3.7C,  $\Delta E = 0.71$  eV), yn ôl eu trefn. Serch hynny, cymysgedd o gysylltiadau [Sn(II)-O-C-R] a [Sn(II)-(OH)-C-R], strwythur 2a (Ffigur 3.6A,  $\Delta E = 0.00$  eV) yw'r trefniant mwyaf sefydlog.



**Ffigur 3.7.** Cyfuniadau gwahanol o ligandau asetad/asid asetig undanheddog, gyda sefydlogrwydd ( $\Delta E$ ) wedi ei nodi o gymharu â'r cyd-drefniant egni lleiaf. Mae atomau coch, llwydfelyn, du, llwyd, a gwyn yn cynrychioli O, Si, C, Sn, a H yn ôl eu trefn.

Yn ystod y cam gwresogi yn YCS, mae astudiaethau arbrofol yn arsylwi band dirgrynol yn ymddangos ac yn diflannu wrth astudio'r sbectrwm isgoch.<sup>18</sup> Gwelir o'r sbectrwm DRIFTS (Ffigur 3.8) bod band dirgrynol yn ymddangos ar 1751 cm<sup>-1</sup> wrth wresogi i 125 °C ac mae'r band yn dechrau diflannu ar ôl 175 °C. Mae'r band hwn yn ysgwydd o'r prif fand wrth 1709 cm<sup>-1</sup>. a'r gwahaniaeth rhwng y ddau fand dirgrynol yw 42 cm<sup>-1</sup>. Mae hyn awgrymu ffurfiad o rywogaeth gemegol 'dros dro' sydd naill ai yn adweithio i ffurfio rhywogaeth(au) arall neu yn tryledu tu allan i fandwll BEA. Wrth ystyried y ligand asid asetig sy'n ffurfio, mae ffurfiad moleciwlau asid asetig rhydd yn bosib drwy datgysylltiad o'r ligand asid asetig. Mae efelychiadau dirgrynol (Ffigur 3.9) yn cadarnhau'r cysyniad hwn, ble mae modelu asid asetig yn rhydd yn fframwaith BEA o gymharu â ligand asid asetig sy'n rhoi  $\Delta v$  o 40cm<sup>-1</sup>, sy'n debyg i'r hyn a arsylwir o'r DRIFTS.



**Ffigur 3.8.** DRIFTS yn ystod gwresogi Sn(II) asetad yn deAl- $\beta$  [18].Cydnabyddiaeth: Grŵp Hammond, Coleg Imperial Llundain am yr arbrawf.



**Ffigur 3.9.** Moddau dirgrynol cyfrifiadurol ar gyfer strwythurau 3a, 5, a 7. Mae'r mewnosodiadau yn dangos y strwythurau cyfatebol, ble mae atomau coch, llwydfelyn, du, llwyd, a gwyn yn cynrychioli O, Si, C, Sn, a H yn ôl eu trefn.

I gadarnhau'r cysyniad o ffurfiad o asid asetig rhydd, mae cyfrifiadau ML-NEB yn dangos bod moleciwlau asid asetig rhydd yn cael eu ffurfio drwy brosesau egni isel. Gwelir o Ffigur 3.10 bod datgysylltu ligand asid asetig sydd yn meddu ar gysylltiad [Sn(II)-(OH)-C-R] yn haws o gymharu â chysylltiad [Sn(II)-O-C-R], sydd ag  $E_{act}$  o 0.66 a 0.73 eV, yn ôl eu trefn. Ar gyfer strwythur 2a, mae datgysylltu ail ligand asid asetig unwaith i'r ligand cyntaf datgysylltu, yn haws gyda  $E_{act}$  o 0.56 a 0.54 eV ar gyfer [Sn(II)-(OH)-C-R] a [Sn(II)-O-C-R], yn ôl eu trefn. Felly, mae'r datgysylltiad o asid asetig ar gyfer pob trefniant yn broses egni isel ( < 1 eV), sy'n awgrymu bod ffurfiad o foleciwlau asid asetig yn bosib o dan amodau'r adwaith.



**Ffigur 3.10.** Proffil egni (DE) a egnïon actifadu ( $E_{act}$ ) ar gyfer datgysylltiad ligandau asid asetig o 2a trwy gysylltiad Sn(II)-O-C(OH)CH<sub>3</sub>] (du) a [Sn(II)-(OH)C(O)CH<sub>3</sub>] (gwyrdd). Mae'r echelin-x yn dynodi llwybr yr adwaith, gyda'r rhifau glas yn dynodi rhyngolion. Mae'r mewnosodiadau yn dangos y strwythur ar gyfer pob geometrig. Mae atomau coch, llwydfelyn, du, llwyd, a gwyn yn cynrychioli O, Si, C, Sn, a H yn ôl eu trefn.

Yn ogystal â strwythur 2a, ceir isomer cydffurfiadol arall wrth fondio i Sn(II), sef strwythur 2b, ble gellir newid o strwythur 2a i 2b trwy gylchdroad o'r ligand asid asetig o amgylch y bond Sn(II)-O (Ffigur 3.11). Yn yr un modd, mae gan strwythur 3a isomer cydffurfiadol, sef strwythur 3b, sydd hefyd yn ffurfio drwy gylchdroad o'r bond Sn(II)-O. Nid oes rhwystr egnïol ar gyfer cylchdroi ligand asid asetig 2a o amgylch y bond Sn(II)-O i ffurfio 2b, ond mae'r broses yn endothermig â  $\Delta E$  o 0.46 eV, sy'n awgrymu bod newid o 2a i 2b yn bosib.

Wrth ystyried datgysylltiad asid asetig o Sn(II), mae 2b a 3b yn meddu ar rwystr cinetig is o gymharu â 2a, sy'n 0.00 a 0.03 eV ar gyfer 3b a 2b yn ôl eu trefn. Yn achos 3b, mae'r egni is ar gyfer ffurfio asid asetig drwy gysylltiad [Sn(II)-(OH)-C-R] yn gyson â'r arsylw ar gyfer 2a. Felly, oherwydd yr egnïon is ar gyfer ffurfio asid asetig a welir yn strwythurau 2b a 3b, efallai bod cylchdroi 2a i 2b yn gam yn y mecanwaith, ond efallai bod effeithiau entropig yn chwarae rhan hefyd.



**Ffigur 3.11.** Sgematig o'r prosesau i gyfnewid 2a i 2b trwy gylchdroad o'r bond Sn(II)-O a chyfnewid 2b i 3b trwy ymfudiad H.

Wrth ystyried priodweddau yr isomerau cydffurfiadol, mae'r trawsnewid o 2b i 3b yn cael ei ystyried trwy ymfudiad H. Mae'r broses hon yn meddu ar rwystr cinetig uchel o 1.23 eV (Ffigur 3.12). Serch hynny, mae H<sub>2</sub>O yn medru lleihau maint y rhwystr cinetig i 0.29 eV, drwy gynorthwyo ymfudiad H, sy'n awgrymu efallai bod H<sub>2</sub>O yn chwarae rhan yn y mecanwaith. Fodd bynnag, trwy ystyried y tymheredd uchel wrth i'r sampl gael ei wresogi yn ystod YCS, efallai bod prinder yn nifer y moleciwlau H<sub>2</sub>O ar gael. Felly, wrth ystyried y rhwystr cinetig ar gyfer newid o 2b i 3b, mae'r cam hwn yn annhebygol o ddigwydd.



**Ffigur 3.12.** Proffil egni ( $\Delta E$ ) a egnïon actifadu ( $E_{act}$ ) ar gyfer trawsnewid strwythur 2a i 2b trwy gylchdroad, a thrawsnewid 2b i 3b, ynghyd â'r egnïon ar gyfer datgysylltu ligandau asid asetig. Mae'r echelin-x yn dynodi llwybr yr adwaith, gyda'r rhifau glas yn dynodi rhyngolion. Mae'r mewnosodiadau yn dangos y strwythur ar gyfer pob geometrig. Mae atomau coch, llwydfelyn, du, llwyd, a gwyn yn cynrychioli O, Si, C, Sn, a H yn ôl eu trefn.

#### 3.3.3 Cetoneiddio Asid Asetig

Mae cynhyrchiad moleciwlau asid asetig yn cael eu harsylwi drwy sbectrosgopeg isgoch, ac yn cael ei gadarnhau ag efelychiadau dirgrynol a chyfrifiadau ML-NEB. Fodd bynnag, mae data TPD-MS yn awgrymu bod CO<sub>2</sub> ac aseton yn cael eu ffurfio hefyd, mewn niferoedd uwch o gymharu ag asid asetig (Ffigur 3.13).<sup>18</sup> Mae hyn yn awgrymu bod y moleciwlau asid asetig yn adweithio wedi iddynt ddatgysylltu. Adroddir mewn sawl astudiaeth bod asid asetig yn cetoneiddio tu fewn i fframwaith seolitau i gynhyrchu CO<sub>2</sub> ac aseton, sy'n cadarnhau'r cysyniad hwn.<sup>51,52</sup> Serch hynny, fel arfer mae hyn yn digwydd ar safleoedd Al tu fewn i seolitau asid-Brønsted,<sup>53</sup> ac wrth ystyried natur dadalwminedig y fframwaith yn ystod YCS, mae'n rhaid ystyried ffyrdd amgen o greu CO<sub>2</sub> ac aseton, megis drwy rhyngweithio â'r safle asid-Lewis (Ffigur 3.14).



**Ffigur 3.13.** TPD-MS ar gyfer Sn(II) asetad/ deAl- $\beta$  yn ystod gwresogi i 550 °C yn N<sub>2</sub> am 3 awr ac mewn aer am 3 awr [18]. Cydnabyddiaeth: Grŵp Hammond, Coleg Imperial Llundain am yr arbrawf.

Mae'r broses o getoneiddio dau foleciwl asid asetig yn y cyflwr nwy i gynhyrchu CO<sub>2</sub>, aseton a H<sub>2</sub>O yn meddu ar rwystr egnïol o 3.86 eV (Ffigur 3.14A). Mae'r rhwystr cinetig hwn yn rhy uchel i ddigwydd o dan amodau'r adwaith, sy'n awgrymu bod rhyngweithiad rhwng asid asetig a BEA yn hanfodol i sicrhau bod yr adwaith yn digwydd. Mae'n bosib bod asid asetig yn dadbrotoneiddio i greu rhywogaeth asetad, er bod hyn yn broses endothermig ( $\Delta E = 1.51$  eV) ac yn sgil hyn yn cyd-drefnu eto â'r fframwaith i greu aseton, CO<sub>2</sub> a safle Sn agored. Mae gan y broses hon rwystr cinetig o 1.06 eV (Ffigur 3.14B), sy'n lleihad sylweddol o gymharu â'r cyflwr nwy. Yn y llwybr hwn, mae'r rhywogaeth asetad yn rhyngweithio â'r safle Sn(II) asid Lewis, ac mae'r bond C-C yr asetad yn hollti i gynhyrchu CO<sub>2</sub> a grŵp methyl sydd wedi'i fondio i'r Sn(II). Mae'r grŵp methyl wedyn yn adweithio â'r ail ligand asid asetig sy'n gysylltiedig â'r Sn, sy'n ffurfio aseton, a rhywogaeth Sn(II)-OH (safle agored). Mae natur asid Lewis y safle Sn yn dilysu'r llwybr hwn, ac mae'r rhwystr cinetig is o gymharu â'r adwaith cyflwr nwy yn awgrymu bod ffurfio aseton dros y Sn yn fwy tebygol.



**Ffigur 3.14.** Proffil egni ( $\Delta E$ ) ac egnïon actifadu ( $E_{act}$ ) ar gyfer A: Cetoneiddio dau foleciwl asid asetig i greu dŵr, CO<sub>2</sub> ac aseton yn y cyflwr nwy B: Cetoneiddio asid asetig i greu CO<sub>2</sub> a dŵr dros y safle Sn asid-Lewis. Mae'r echelin-x yn dynodi llwybr yr adwaith, gyda'r rhifau glas yn dynodi rhyngolion. Mae'r mewnosodiadau yn dangos y strwythur ar gyfer pob geometrig. Mae atomau coch, llwydfelyn, du, llwyd, a gwyn yn cynrychioli O, Si, C, Sn, a H yn ôl eu trefn.

#### 3.3.4 Sn yn Ocsideiddio

Mae astudiaethau XAS o arbrofion eisoes wedi cadarnhau mai Sn(IV) yw'r catalydd actif, sy'n cael ei ffurfio yn ystod camau olaf YCS.<sup>18</sup> Mae hyn yn cael ei gadarnhau trwy ddadansoddi dwysedd cyflyrau (DOS), sef Ffigur 3.15. Dengys y DOS ar gyfer Sn(II) asetad deudanheddog ym mandwll BEA, Sn sydd wedi'i gyd-drefnu â'r fframwaith gyda ligand asid asetig a Sn sydd wedi'i gyd-drefnu â'r fframwaith gyda asid asetig wedi'i ddatgysylltu, yn dangos bod bandiau Sn heb newid yn ystod y broses. Gwelir o'r DOS bod cyflwr ocsidiad Sn(II) yn aros yn gyson yn ystod cyd-drefniant Sn(II) asetad, a'r ffurfiad o asid asetig, aseton, a CO<sub>2</sub>. Mae hyn yn amlwg yn enwedig wrth gymharu â DOS Sn(IV) sydd wedi ymgorffori tu fewn i fframwaith BEA, sy'n cael ei ystyried fel cynnyrch terfynol YCS, a'r catalydd actif. Felly, mae'n debyg bod cam ocsideiddio yn bodoli er mwyn trawsnewid unrhyw rhyngolyn Sn(II) i Sn(IV), gan fod datgysylltiad y ligandau asid asetig yn annigonol ar gyfer creu'r catalydd terfynol.



**Ffigur 3.15.** DOS electronig o'r camau gwahanol wrth greu Sn- $\beta$  A: Sn(II) asetad deudanheddog mewn mandwll deAl- $\beta$  B: Sn(II) asetad undanheddog yn rhyngweithio â'r nyth silanol C: Sn(II) wedi'i gyd-drefnu â'r fframwaith gyda asid asetig wedi'i datgysylltu Ch: Sn(IV) wedi'i ymgorffori mewn fframwaith BEA.

Yn dilyn rhyngweithiad Sn â'r fframwaith BEA, a datgysylltiad y ligandau, mae'n rhaid i'r Sn(II) drawsnewid cyflwr ocsidiad i Sn(IV). Mae'r amodau ar gyfer ocsideiddio mewn YCS yn digwydd mewn aer â thymheredd o 550 °C, ac yn sgil hyn, awgrymir bod ocsideiddio yn digwydd trwy golli H o'r rhywogaeth Sn-(OH)-Si i greu Sn-O-Si. Wrth golli bob H, mae'r cyflwr ocsidiad o Sn yn cynyddu (Ffigur 3.16).

Mae cyfrifiadau yn canfod bod tynnu i ffwrdd H<sub>2</sub> heb H<sub>2</sub>O er mwyn creu Sn(IV) yn meddu ar rwystr cinetig uchel o 3.24 eV (Ffigur 3.17). Serch hynny, mae H<sub>2</sub>O yn medru lleihau maint y rhwystr egnïol, gyda'r nifer o foleciwlau H<sub>2</sub>O sy'n bresennol yn effeithio ar uchder y rhwystr egnïol. Wrth i nifer o foleciwlau H<sub>2</sub>O yn y mandwll gynyddu o un moleciwl i dri, mae'r rhwystr egnïol y lleihau o 1.76 eV i 1.54 eV a 1.38 eV, ar gyfer un, dau a thri moleciwl H<sub>2</sub>O, yn ôl eu trefn. Mae ychwanegu mwy o foleciwlau H<sub>2</sub>O yn cynyddu'r egni actifadu (*E<sub>act</sub>*) eto, i 1.58 a 1.84 eV ar gyfer pedwar a phump moleciwl o H<sub>2</sub>O, yn ôl eu trefn. Felly, mae uchder y rhwystr egnïol yn cael ei leihau gan o leiaf 1.40 eV ym mhresenoldeb pump moleciwl H<sub>2</sub>O, ond yn medru cael ei leihau ymhellach gyda thri moleciwl H<sub>2</sub>O sy'n lleihau'r rhwystr cinetig gan 2.00 eV o gymharu â'r llwybr heb H<sub>2</sub>O. Mae'r arsylw hwn eto yn awgrymu gall moleciwlau H<sub>2</sub>O chwarae rhan bwysig yn y mecanwaith trwy gynorthwyo mudiad H yn y fframwaith i ffurfio H<sub>2</sub>.



**Ffigur 3.16.** Strwythurau Sn(II) a Sn(IV) sydd wedi'u hoptimeiddio, gyda chlystyrau dŵr sefydlog o amgylch Sn. Mae'r ddelwedd wedi'i labeli yn *n*, sy'n cynrychioli'r nifer o foleciwlau dŵr yn y model. Mae'r ffigyrau ar hyd y plân *yz* ar gyfer y gell lawn, gyda golwg 'top-lawr' ar hyd y plân *xy* i ddynodi ffurfiad H<sub>2</sub> sy'n cael ei gynorthwyo gan ddŵr (amgaeëdig yn y llinellau toredig). Mae atomau coch, llwydfelyn, llwyd, a gwyn yn cynrychioli O, Si, Sn, a H yn ôl eu trefn.



**Ffigur 3.17.** PES ar gyfer Sn(II) yn ocsideiddio i Sn(IV) trwy amrywio nifer o foleciwlau dŵr (n). Ym mhob plot mae'r echelin-*x* a *y* yn dynodi hyd y bondiau Sn-O<sub>x</sub> (x=1 neu 2), ac mae lliwiau'r cyfuchlinau yn cynrychioli'r egni ( $\Delta E$ ) o gymharu â'r strwythur cychwynnol a samplwyd yn llwybr yr adwaith. Mae llwybr yr adwaith o Sn(II) i Sn(IV) yn cael ei gynrychioli gan y dotiau ar yr arwyneb egni.

# 3.3.5 Camau Allweddol yn YCS

Trwy gasglu'r canlyniadau hyd yn hyn, mae'n bosib argymell camau pwysig ym mecanwaith YCS. Felly, awgrymir tri phrif gam yn YCS, sef Sn(II) asetad yn cyd-drefnu, datgysylltiad o asid asetig (ynghyd â chetoneiddio), a Sn(II) yn ocsideiddio i ffurfio Sn(IV) (Ffigur 3.18).



**Ffigur 3.18.** Camau allweddol arfaethedig ar gyfer YCS; A: Sn yn cyd-drefnu B: Asid asetig yn datgysylltu C: Sn yn ocsidio. Mae atomau coch, llwydfelyn, du, llwyd, a gwyn yn cynrychioli O, Si, C, Sn, a H yn ôl eu trefn.

Gwelir o Ffigur 3.18 bod arsugniad Sn(II) asetad ar y nyth silanol yn broses ecsothermig, gyda  $E_{ads}$  o -0.40 eV. Yn sgil hyn, mae trosglwyddo atomau H o'r fframwaith i'r ligandau asetad, ynghyd a'r newid cyd-drefniant o ddeudanheddog i undanheddog pan yn rhyngweithio â'r fframwaith, yn digwydd trwy rwystrau cinetig isel o 0.20 a 0.18 eV. Gwelir bod trosglwyddo H o'r fframwaith deAl- $\beta$  i'r grwpiau asetad ac yn ffurfio ligandau asid asetig sy'n sefydlogi'r strwythur undanheddog gan 3.14 eV. Yn dilyn hyn, mae cynhyrchu moleciwlau o asid asetig rhydd yn broses egni isel, oherwydd rhwystr egnïol cymharol is sy'n llai na 1 eV. Yn ogystal â hyn, mae'r moleciwlau asid asetig rhydd yn medru cetoneiddio i ffurfio CO<sub>2</sub> ac aseton a arsylwir yn ystod arbrofion, ac mae cyfrifiadau yn awgrymu bod Sn asid Lewis yn medru cynorthwyo'r broses drwy leihau'r egni actifadu o 3.86 i 1.06 eV.

Yn dilyn datgysylltiad o'r grwpiau asid asetig, mae'n rhaid i Sn(II) ocsideiddio i ffurfio Sn(IV), er mwyn cynhyrchu'r catalydd actif. Mae tynnu atomau H o'r bondiau Sn-(OH)-Si yn meddu ar egni actifadu uchel o 3.24 eV, ond mae rhwydwaith o dri moleciwl H<sub>2</sub>O yn medru lleihau'r rhwystr egnïol i 1.38 eV.

# **3.4 Casgliad**

I grynhoi, defnyddiwyd DFT cyfnodol i astudio'r camau mecanistig o greu Sn-β trwy YCS. Yn y cam cyntaf, mae Sn(II) asetad deudanheddog yn newid i fod yn undanheddog wrth ryngweithio â'r fframwaith, ynghyd â throsglwyddiad H o'r nyth silanol i'r ligandau asetad, sy'n digwydd trwy rwystrau cinetig isel o 0.20 a 0.18 eV. Mae hyn yn hanfodol ar gyfer sefydlogi'r strwythur undanheddog, ble gwelir bod newid cyd-drefniant heb ryngweithiad â'r fframwaith yn meddu egni actifadu uwch o 0.80 eV. Gwelir bod y ligandau asid asetig undanheddog sy'n ffurfio yn 3.14 eV fwy sefydlog o gymharu â'r ligandau asetad undanheddog. Mae hyn yn arwain y ffordd at ail gam YCS, sef ffurfiad asid asetig rhydd.

Mae'r datgysylltiad asid asetig oddi ar y Sn(II) yn digwydd trwy rwystrau egnïol isel sydd o dan 1 eV. Serch hynny mae'r math o gysylltiad rhwng y ligandau asid asetig a'r Sn(II) yn effeithio'r broses. Mae'r grŵp [Sn(II)-(OH)-R] ar strwythur 2a yn meddu ar rwystr egnïol llai o gymharu â [Sn(II)-(O)-R], sydd ag egnïon actifadu o 0.66 a 0.72 eV, yn ôl eu trefn. Mae cyfrifiadau hefyd yn dangos bod rhwystrau egnïol llai yn bodoli ar gyfer strwythur 2b, sy'n isomer cydffurfiadol o 2a, a 3b gydag egnïon actifadu o 0.00 a 0.03 eV ar gyfer grwpiau [Sn(II)-(OH)-R] a [Sn(II)-(O)-R], yn ôl eu trefn. Felly wrth ystyried y rhwystrau cinetig isel, mae cynhyrchiad asid asetig yn bosib ond gwelir cynhyrchion mewn arbrofion. Mae astudiaethau TPD-MS yn dangos bod CO<sub>2</sub> ac aseton yn cael eu cynhyrchu mewn meintiau mwy yn ystod YCS o gymharu ag asid asetig. Mae'r cetoneiddio o asid asetig i ffurfio aseton, CO<sub>2</sub> a H<sub>2</sub>O yn meddu ar rwystr cinetig o 3.84 eV, ble mae cetoneiddio dros yr Sn asid Lewis yn lleihau'r egni actifadu i 1.06 eV. Mae hyn yn esbonio'r dosraniad o gynhyrchion a welir yn ystod arbrofion, ble mae asid asetig rhydd, sy'n ffurfio trwy rwystrau cinetig isel, yn trawsnewid i CO<sub>2</sub> ac aseton dros y safle Sn.

Mae dadansoddi'r DOS electronig yn dangos bod y cyflwr ocsidiad yn aros yn Sn(II) ar ôl datgysylltu asid asetig, sy'n awgrymu bod cam arall i gael er mwyn ffurfio'r catalydd Sn(IV). Yn y cam olaf, mae cyfrifiadau yn dangos bod ocsideiddio Sn(II) i Sn(IV) trwy golli H yn meddu ar rwystr egnïol uchel o 3.24 eV, ond mae'r broses yn cael ei gynorthwyo gan foleciwlau H<sub>2</sub>O. Mae rhwydwaith o dri moleciwl H<sub>2</sub>O yn medru lleihau'r rhwystr cinetig ar gyfer ocsideiddio Sn i 1.38 eV, sydd hefyd yn pwysleisio bod moleciwlau H<sub>2</sub>O yn medru chwarae rhan bwysig ym mecanwaith YCS.

# 3.5 Llyfryddiaeth

- Boronat, M.; Corma, A.; Renz, M.; Sastre, G.; Viruela, P. M. A Multisite Molecular Mechanism for Baeyer-Villiger Oxidations on Solid Catalysts Using Environmentally Friendly H2O2 as Oxidant. *Chem. Eur. J.* 2005, *11* (23), 6905–6915.
- (2) Corma, A.; Nemeth, L. T.; Renz, M.; Valencia, S. Sn-Zeolite Beta as a Heterogeneous Chemoselective Catalyst for Baeyer–Villiger Oxidations. *Nature* 2001, *412* (6845), 423–425.
- (3) Peeters, E.; Pomalaza, G.; Khalil, I.; Detaille, A.; Debecker, D. P.; Douvalis, A. P.; Dusselier, M.; Sels, B. F. Highly Dispersed Sn-Beta Zeolites as Active Catalysts for Baeyer–Villiger Oxidation: The Role of Mobile, *In Situ* Sn(II)O Species in Solid-State Stannation. *ACS Catal.* 2021, *11* (10), 5984–5998.
- (4) Renz, M.; Blasco, T.; Corma, A.; Fornés, V.; Jensen, R.; Nemeth, L. Selective and Shape-Selective Baeyer–Villiger Oxidations of Aromatic Aldehydes and Cyclic Ketones with Sn-Beta Zeolites and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. *Chem. Eur. J.* **2002**, *8* (20), 4708–4717.
- (5) Corma, A. Water-Resistant Solid Lewis Acid Catalysts: Meerwein–Ponndorf–Verley and Oppenauer Reactions Catalyzed by Tin-Beta Zeolite. *Journal of Catalysis* 2003, 215 (2), 294–304.
- (6) Corma, A.; Domine, M. E.; Nemeth, L.; Valencia, S. Al-Free Sn-Beta Zeolite as a Catalyst for the Selective Reduction of Carbonyl Compounds (Meerwein–Ponndorf–Verley Reaction). *J. Am. Chem. Soc.* 2002, *124* (13), 3194–3195.
- Bermejo-Deval, R.; Assary, R. S.; Nikolla, E.; Moliner, M.; Román-Leshkov, Y.;
  Hwang, S.-J.; Palsdottir, A.; Silverman, D.; Lobo, R. F.; Curtiss, L. A.; Davis, M. E.
  Metalloenzyme-like Catalyzed Isomerizations of Sugars by Lewis Acid Zeolites. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 2012, *109* (25), 9727–9732.
- (8) Moliner, M.; Román-Leshkov, Y.; Davis, M. E. Tin-Containing Zeolites Are Highly Active Catalysts for the Isomerization of Glucose in Water. *Proc. Natl. Acad. Sci.* U.S.A. 2010, 107 (14), 6164–6168.
- Otomo, R.; Yokoi, T.; Kondo, J. N.; Tatsumi, T. Dealuminated Beta Zeolite as Effective Bifunctional Catalyst for Direct Transformation of Glucose to 5-Hydroxymethylfurfural. *Applied Catalysis A: General* 2014, 470, 318–326.
- (10) Bates, J. S.; Bukowski, B. C.; Harris, J. W.; Greeley, J.; Gounder, R. Distinct Catalytic Reactivity of Sn Substituted in Framework Locations and at Defect Grain Boundaries in Sn-Zeolites. ACS Catal. 2019, 9 (7), 6146–6168.

- (11) Dijkmans, J.; Dusselier, M.; Gabriëls, D.; Houthoofd, K.; Magusin, P. C. M. M.; Huang, S.; Pontikes, Y.; Trekels, M.; Vantomme, A.; Giebeler, L.; Oswald, S.; Sels, B. F. Cooperative Catalysis for Multistep Biomass Conversion with Sn/Al Beta Zeolite. *ACS Catal.* 2015, *5* (2), 928–940.
- (12) Wolf, P.; Valla, M.; Núñez-Zarur, F.; Comas-Vives, A.; Rossini, A. J.; Firth, C.; Kallas, H.; Lesage, A.; Emsley, L.; Copéret, C.; Hermans, I. Correlating Synthetic Methods, Morphology, Atomic-Level Structure, and Catalytic Activity of Sn-β Catalysts. *ACS Catal.* 2016, 6 (7), 4047–4063.
- (13) Sushkevich, V. L.; Ivanova, I. I.; Yakimov, A. V. Revisiting Acidity of SnBEA Catalysts by Combined Application of FTIR Spectroscopy of Different Probe Molecules. J. Phys. Chem. C 2017, 121 (21), 11437–11447.
- (14) Josephson, T. R.; Jenness, G. R.; Vlachos, D. G.; Caratzoulas, S. Distribution of Open Sites in Sn-Beta Zeolite. *Microporous and Mesoporous Materials* 2017, 245, 45–50.
- (15) Hammond, C.; Conrad, S.; Hermans, I. Simple and Scalable Preparation of Highly Active Lewis Acidic Sn-β. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51* (47), 11736–11739.
- (16) Wolf, P.; Hammond, C.; Conrad, S.; Hermans, I. Post-Synthetic Preparation of Sn-, Tiand Zr-Beta: A Facile Route to Water Tolerant, Highly Active Lewis Acidic Zeolites. *Dalton Trans.* 2014, 43 (11), 4514.
- (17) Hammond, C.; Padovan, D.; Al-Nayili, A.; Wells, Peter. P.; Gibson, E. K.; Dimitratos, N. Identification of Active and Spectator Sn Sites in Sn-β Following Solid-State Stannation, and Consequences for Lewis Acid Catalysis. *ChemCatChem* 2015, 7 (20), 3322–3331.
- (18) Navar, R.; Tarantino, G.; Beynon, O. T.; Padovan, D.; Botti, L.; Gibson, E. K.; Wells, P. P.; Owens, A.; Kondrat, S. A.; Logsdail, A. J.; Hammond, C. Tracking the Solid-State Incorporation of Sn into the Framework of Dealuminated Zeolite Beta, and Consequences for Catalyst Design. *J. Mater. Chem. A* 2022, *10* (41), 22025–22041.
- (19) Mal, N. K.; Ramaswamy, A. V. Synthesis and Catalytic Properties of Large-Pore Sn-β and Al-Free Sn-β Molecular Sieves. *Chem. Commun.* **1997**, No. 5, 425–426.
- (20) Blasco, T.; Camblor, M. A.; Corma, A.; Esteve, P.; Guil, J. M.; Martínez, A.; Perdigón-Melón, J. A.; Valencia, S. Direct Synthesis and Characterization of Hydrophobic Aluminum-Free Ti–Beta Zeolite. *J. Phys. Chem. B* 1998, *102* (1), 75–88.
- (21) Botti, L.; Navar, R.; Tolborg, S.; Martinez-Espin, J. S.; Padovan, D.; Taarning, E.;Hammond, C. Influence of Composition and Preparation Method on the Continuous
Performance of Sn-Beta for Glucose-Fructose Isomerisation. *Top Catal* **2019**, 62 (17–20), 1178–1191.

- (22) Shetty, S.; Pal, S.; Kanhere, D. G.; Goursot, A. Structural, Electronic, and Bonding Properties of Zeolite Sn-Beta: A Periodic Density Functional Theory Study. *Chem. Eur. J.* 2006, *12* (2), 518–523.
- (23) Shetty, S.; Kulkarni, B. S.; Kanhere, D. G.; Goursot, A.; Pal, S. A Comparative Study of Structural, Acidic and Hydrophilic Properties of Sn–BEA with Ti–BEA Using Periodic Density Functional Theory. J. Phys. Chem. B 2008, 112 (9), 2573–2579.
- (24) Petkov, P. St.; Aleksandrov, H. A.; Valtchev, V.; Vayssilov, G. N. Framework Stability of Heteroatom-Substituted Forms of Extra-Large-Pore Ge-Silicate Molecular Sieves: The Case of ITQ-44. *Chem. Mater.* **2012**, *24* (13), 2509–2518.
- (25) Yang, G.; Zhou, L. Active Sites of M(IV)-Incorporated Zeolites (M = Sn, Ti, Ge, Zr). *Sci Rep* 2017, 7 (1), 16113.
- (26) Kulkarni, B. S.; Krishnamurty, S.; Pal, S. Probing Lewis Acidity and Reactivity of Snand Ti-Beta Zeolite Using Industrially Important Moieties: A Periodic Density Functional Study. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2010**, *329* (1–2), 36–43.
- (27) Tkatchenko, A.; Scheffler, M. Accurate Molecular Van Der Waals Interactions from Ground-State Electron Density and Free-Atom Reference Data. *Phys. Rev. Lett.* 2009, *102* (7), 073005.
- (28) Yang, G.; Zhou, L.; Han, X. Lewis and Brönsted Acidic Sites in M4+-Doped Zeolites (M=Ti, Zr, Ge, Sn, Pb) as Well as Interactions with Probe Molecules: A DFT Study. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 2012, *363–364*, 371–379.
- (29) Wang, S.; Guo, S.; Luo, Y.; Qin, Z.; Chen, Y.; Dong, M.; Li, J.; Fan, W.; Wang, J. Direct Synthesis of Acetic Acid from Carbon Dioxide and Methane over Cu-Modulated BEA, MFI, MOR and TON Zeolites: A Density Functional Theory Study. *Catal. Sci. Technol.* **2019**, *9* (23), 6613–6626.
- (30) Margarit, V. J.; Gallego, E. M.; Paris, C.; Boronat, M.; Moliner, M.; Corma, A.
   Production of Aromatics from Biomass by Computer-Aided Selection of the Zeolite Catalyst. *Green Chem.* 2020, 22 (15), 5123–5131.
- (31) Blum, V.; Gehrke, R.; Hanke, F.; Havu, P.; Havu, V.; Ren, X.; Reuter, K.; Scheffler, M. Ab Initio Molecular Simulations with Numeric Atom-Centered Orbitals. *Computer Physics Communications* 2009, *180* (11), 2175–2196.

- (32) Perdew, J. P.; Ruzsinszky, A.; Csonka, G. I.; Vydrov, O. A.; Scuseria, G. E.;
  Constantin, L. A.; Zhou, X.; Burke, K. Restoring the Density-Gradient Expansion for Exchange in Solids and Surfaces. *Phys. Rev. Lett.* 2008, *100* (13), 136406.
- (33) Monkhorst, H. J.; Pack, J. D. Special Points for Brillouin-Zone Integrations. *Phys. Rev.* B 1976, 13 (12), 5188–5192.
- (34) van Lenthe, E.; Baerends, E. J.; Snijders, J. G. Relativistic Total Energy Using Regular Approximations. *The Journal of Chemical Physics* **1994**, *101* (11), 9783–9792.
- (35) J. M. Newsam; M. M. J. Treacy; W. T. Koetsier; C. B. De Gruyter. Structural Characterization of Zeolite Beta. *Proc. R. Soc. Lond. A* 1988, 420 (1859), 375–405.
- (36) Hjorth Larsen, A.; Jørgen Mortensen, J.; Blomqvist, J.; Castelli, I. E.; Christensen, R.; Dułak, M.; Friis, J.; Groves, M. N.; Hammer, B.; Hargus, C.; Hermes, E. D.; Jennings, P. C.; Bjerre Jensen, P.; Kermode, J.; Kitchin, J. R.; Leonhard Kolsbjerg, E.; Kubal, J.; Kaasbjerg, K.; Lysgaard, S.; Bergmann Maronsson, J.; Maxson, T.; Olsen, T.; Pastewka, L.; Peterson, A.; Rostgaard, C.; Schiøtz, J.; Schütt, O.; Strange, M.; Thygesen, K. S.; Vegge, T.; Vilhelmsen, L.; Walter, M.; Zeng, Z.; Jacobsen, K. W. The Atomic Simulation Environment—a Python Library for Working with Atoms. *J. Phys.: Condens. Matter* 2017, *29* (27), 273002.
- (37) Broyden, C. G. The Convergence of a Class of Double-Rank Minimization Algorithms1. General Considerations. *IMA J Appl Math* 1970, 6 (1), 76–90.
- (38) Fletcher, R. A New Approach to Variable Metric Algorithms. *The Computer Journal* 1970, *13* (3), 317–322.
- (39) Goldfarb, D. A Family of Variable-Metric Methods Derived by Variational Means. *Math. Comp.* 1970, 24 (109), 23–23.
- (40) Shanno, D. F. Conditioning of Quasi-Newton Methods for Function Minimization. *Math. Comp.* 1970, 24 (111), 647–647.
- (41) Garrido Torres, J. A.; Jennings, P. C.; Hansen, M. H.; Boes, J. R.; Bligaard, T. Low-Scaling Algorithm for Nudged Elastic Band Calculations Using a Surrogate Machine Learning Model. *Phys. Rev. Lett.* **2019**, *122* (15), 156001.
- (42) Curtiss, L. A.; Raghavachari, K.; Redfern, P. C.; Pople, J. A. Assessment of Gaussian-2 and Density Functional Theories for the Computation of Enthalpies of Formation. *The Journal of Chemical Physics* **1997**, *106* (3), 1063–1079.
- (43) NIST. Computational Chemistry Comparison and Benchmark DataBase. https://cccbdb.nist.gov/vibscalejust.asp (cyrchwyd ar 2021-08-13).

- (44) Irikura, K. K.; Johnson, R. D.; Kacker, R. N. Uncertainties in Scaling Factors for Ab Initio Vibrational Frequencies. J. Phys. Chem. A 2005, 109 (37), 8430–8437.
- (45) Irikura, K. K.; Johnson, R. D.; Kacker, R. N.; Kessel, R. Uncertainties in Scaling Factors for *Ab Initio* Vibrational Zero-Point Energies. *The Journal of Chemical Physics* 2009, *130* (11), 114102.
- (46) Joshi, H.; Ochoa-Hernández, C.; Nürenberg, E.; Kang, L.; Wang, F. R.; Weidenthaler, C.; Schmidt, W.; Schüth, F. Insights into the Mechanochemical Synthesis of Sn-β: Solid-State Metal Incorporation in Beta Zeolite. *Microporous and Mesoporous Materials* 2020, *309*, 110566.
- (47) Bare, S. R.; Kelly, S. D.; Sinkler, W.; Low, J. J.; Modica, F. S.; Valencia, S.; Corma, A.; Nemeth, L. T. Uniform Catalytic Site in Sn-β-Zeolite Determined Using X-Ray Absorption Fine Structure. *J. Am. Chem. Soc.* 2005, *127* (37), 12924–12932.
- (48) Yang, G.; Pidko, E. A.; Hensen, E. J. M. Structure, Stability, and Lewis Acidity of Mono and Double Ti, Zr, and Sn Framework Substitutions in BEA Zeolites: A Periodic Density Functional Theory Study. J. Phys. Chem. C 2013, 117 (8), 3976–3986.
- (49) Montejo-Valencia, B. D.; Curet-Arana, M. C. DFT Study of the Lewis Acidities and Relative Hydrothermal Stabilities of BEC and BEA Zeolites Substituted with Ti, Sn, and Ge. J. Phys. Chem. C 2015, 119 (8), 4148–4157.
- (50) Montejo-Valencia, B. D.; Salcedo-Pérez, J. L.; Curet-Arana, M. C. DFT Study of Closed and Open Sites of BEA, FAU, MFI, and BEC Zeolites Substituted with Tin and Titanium. J. Phys. Chem. C 2016, 120 (4), 2176–2186.
- (51) Gumidyala, A.; Sooknoi, T.; Crossley, S. Selective Ketonization of Acetic Acid over HZSM-5: The Importance of Acyl Species and the Influence of Water. *Journal of Catalysis* 2016, *340*, 76–84.
- (52) Jahangiri, H.; Osatiashtiani, A.; Ouadi, M.; Hornung, A.; Lee, A. F.; Wilson, K. Ga/HZSM-5 Catalysed Acetic Acid Ketonisation for Upgrading of Biomass Pyrolysis Vapours. *Catalysts* **2019**, *9* (10), 841.
- (53) Caldwell, G.; Renneboog, R.; Kebarle, P. Gas Phase Acidities of Aliphatic Carboxylic Acids, Based on Measurements of Proton Transfer Equilibria. *Can. J. Chem.* 1989, 67 (4), 611–618.

# Pennod 4

# Astudiaeth QM/MM o YCS i Greu Sn-Beta

Mae'r bennod hon yn cynnwys astudiaeth QM/MM o'r prif gamau ym mecanwaith YCS sy'n adeiladu ar ganlyniadau DFT cyfnodol ym Mhennod 3. Defnyddiwyd ffwythianolyn DFT hybrid PBE0+TS a theori aflonyddiadau MP2 er mwyn gwella manwl gywirdeb y dulliau QM a mireinio'r astudiaeth o gyd-drefniant Sn(II) asetad ac ocsideiddiad Sn(II) i Sn(IV). Defnyddiwyd PBE0+TS ar gyfer cyfrifiadau dirgrynol i wella'r gymhariaeth ag astudiaethau arbrofol. Yn gyntaf, wrth ystyried cyd-drefniant Sn(II) asetad â'r fframwaith BEA, gwelir bod cyfrifiadau â MP2 yn canfod  $\Delta E$  ecsothermig o -0.04 eV. Mae'r newid mewn cyd-drefniant o ddeudanheddog i undanheddog, hefyd yn ecsothermig gyda  $\Delta E$  o -3.25 eV ar gyfer MP2, sy'n cytuno â'r arsylwadau arbrofol. Wrth ystyried isomerau cydffurfiadol a'u ligandau asid asetig, gwelir bod yr egni ar gyfer cyfnewid o 2a i 2b, trwy ddefnyddio MP2, yn ecsothermig (0.46 a 0.12 eV ar gyfer PBEsol+TS, a PBE+TS yn ôl eu trefn) sydd efallai yn arwydd o golled mewn rhyngweithiad bondio hydrogen. Mae hyn hefyd yn cael ei arsylwi trwy efelychiadau dirgrynol gan ddefnyddio PBE0+TS, ble mae'r gwahaniaeth mewn moddau a welir o gymharu strwythur 2a â 2b, sydd oherwydd i'r gwahaniaeth yn y rhwydwaith o fondiau hydrogen.

Yn ail, gwelir bod ocsidiad Sn(II) i Sn(IV) yn broses endothermig gyda ffwythianolion DFT, ond yn broses ecsothermig gyda MP2 sy'n meddu ar  $E_{deH}$  o -0.57 eV. Yn ogystal â hyn, mae rhwydwaith o dri moleciwl H<sub>2</sub>O nid yn unig yn lleihau'r  $E_{act}$ , fel y'i gwelir ym Mhennod 3, ond mae hefyd yn broses ecsothermig gyda  $E_{deH}$  o -1.24 eV, sy'n awgrymu bod Sn(IV) gyda H<sub>2</sub>O a H<sub>2</sub> yn y mandwll yn sefydlog o ran thermodynameg. Mae gwefrau Mulliken a gyfrifwyd gyda MP2 yn canfod bod y wefr ar Sn yn dyblu wrth newid o Sn(II) i Sn(IV) sy'n cadarnhau bod colli atomau H ar y grwpiau Sn(II)-(OH)-Si i ffurfio H<sub>2</sub> yn arwain at ocsidiad i Sn(IV). Wrth ystyried ffurfiad safle agored trwy arsugniad moleciwlau H<sub>2</sub>O, mae'r egni arsugniad,  $E_{ads}$ , gyda MP2, ar gyfer un moleciwl H<sub>2</sub>O ar Sn(IV) yn ecsothermig gyda  $E_{ads}$  o -0.87 eV. Serch hynny, mae arsugniad ail foleciwl H<sub>2</sub>O yn anffafriol gyda  $E_{ads}$  o 0.73 eV.

#### 4.1 Cyflwyniad

Mae dulliau QM/MM wedi ymddangos fel ffordd boblogaidd o fodelu catalyddion seolitaidd oherwydd natur lleol y safle actif.<sup>1-6</sup> Mae dulliau QM ar fodelau clystyrau bach eisoes wedi cael eu defnyddio i fodelu safleoedd actif seolitau ond ceir nifer o wallau oherwydd meintiau bach y clystyrau o gymharu â maint fframwaith y sëolit. Ni ellir modelau clwstwr disgrifio ffenomena megis cyfyngiadau sterig, ac o ganlyniad, arsugniad mewn seolitau, oherwydd diffyg ystyriaeth mandwll y sëolit. Mae DFT cyfnodol yn ffordd dibynadwy o fodelu seolitau sy'n medru cynnwys mandyllau'r fframwaith trwy ddefnyddio cell uned y sëolit. Serch hynny, mae dulliau o'r math hyn yn gyfyng i fodelau bach neu ddamcaniaeth DFT lefel isel, megis GGA, oherwydd nifer yr adnoddau cyfrifiadurol sydd eu hangen ar gyfer modelu cell unedau seolitau neu ddefnyddio ffwythianolion XC lefel uwch, sy'n peri problemau. Felly, mae dulliau amgen megis QM/MM yn galluogi cyfrifiadau ar fodelau mawr (dros 1000 o atomau) gan mai rhanbarth bach o'r model sy'n cael ei drin â QM, ble mae gweddill y fframwaith yn cael ei drin â MM. Golyga hyn bod damcaniaeth DFT uwch e.e ffwythianolion hybrid neu ddulliau cydberthynas megis MP2 yn medru cael eu defnyddio i ganfod egni'r rhanbarth QM. Yn ogystal â hyn, mae defnyddio MM i fodelu'r rhanbarth allanol yn sicrhau ystyriaeth o effeithiau amrediad hir, megis rhyngweithiadau electrostatig, sy'n gwella manwl gywirdeb y cyfrifiad. Yn sgil hyn, mae dulliau QM/MM trwy fodelau clystyrau-mewnblanedig neu rhai cyfnodol (QM-pot, ONIOM) yn medru cael eu defnyddio i astudio nifer o gatalyddion seolitaidd.<sup>7-11</sup>

Mae dulliau QM/MM eisoes wedi cael eu defnyddio i astudio seolitau fel catalyddion, er enghraifft rhai asid Brønsted, fel H-ZSM-5 sy'n cael ei ddefnyddio yn ystod y broses o gyfnewid methanol i hydrocarbonau (MTH). Mewn nifer o astudiaethau o'r math hyn, mae dulliau QM/MM wedi mireinio astudiaethau o'r broses MTH trwy ddefnyddio dulliau QM uwch megis ffwythianolion XC hybrid neu ddulliau cydberthynas (MP2). Edrychodd O'Malley *et al.* ar egnïon dadbrotoneiddiad, arsugniad methanol, a methocsyleiddio yn seolitau H-ZSM-4 a H-Y.<sup>12</sup> Wrth gyfrifo egnïon dadbrotoneiddio trwy ddefnyddio ffwythianolion GGA (PW91) a hybrid (B3LYP, B97-2), arsylwyd bod ffwythianolion hybrid yn cyfrifo egnïon dadbrotoneiddio uwch, sy'n cael eu rhesymu fel gallu ffwythianolion hybrid i leoli electronau. Yn ogystal â hyn, wrth ystyried y canlyniadau ar gyfer H-ZSM-5 yn defnyddio PW91, roedd yr egni (1093.4 kJ mol<sup>-1</sup>) yn 122 kJ mol<sup>-1</sup> yn llai o gymharu ag egnïon a gyfrifwyd trwy ddefnyddio aiMD gan ddefnyddio'r un ffwythianolyn.<sup>13</sup> Esboniwyd y gwahaniaeth hwn fel canlyniad i'r rhyngweithiadau sorbad-sorbad sy'n bodoli mewn modelau cyfnodol o gymharu

â'r cynrychiolaeth mwy cyflawn o wefr a geir mewn modelau clwstwr-mewnblanedig QM/MM. Mae'r canlyniad hwn yn dangos y manteision o ddefnyddio dulliau QM/MM dros rai cyfnodol, hyd yn oed pan yn defnyddio'r un ffwythianolyn DFT.

Wrth barhau gyda'r astudiaeth o MTH mewn H-ZSM-5 defnyddiodd Nasaste *et al.* clwstwrmewnblanedig QM/MM i archwilio arsugniad methanol ar y safle asid Brønsted.<sup>14–17</sup> Trwy gymharu ffwythianolion hybrid heb (B97-3) a chyda cywiriad ar gyfer gwasgariad (B97-D), a MP2, arsylwodd yr awduron er bod y duedd yn gyson rhwng bob dull QM, roedd yr egnïon rhwng dulliau sy'n ystyried gwasgariad (B97-D a MP2) yn llawer is (~ 50 kJ mol<sup>-1</sup>) o gymharu â B97-3. Yn ogystal â hyn, roedd y defnydd o ddamcaniaeth aflonyddiadau a DFT hybrid yn bosib oherwydd maint bach y rhanbarth QM (74 o atomau) o gymharu â'r gell uned mewn cyfrifiad DFT cyfnodol (288 o atomau), sy'n dangos manteision dulliau QM/MM. Mae'r canlyniad hyn eto yn pwysleisio pwysigrwydd ystyried effeithiau gwasgariad naill ai trwy DFT hybrid sydd wedi cywiro ar gyfer gwasgariad electron neu drwy ddamcaniaeth aflonyddiadau sy'n ystyried effeithiau cydberthynas yn gynhenid.

Mae dulliau QM/MM hefyd wedi cael eu defnyddio i astudio seolitau asid Lewis, gyda Montejo-Valencia *et al.* yn astudio priodweddau asid Lewis a sefydlogrwydd hydrothermol fframweithiau Beta sy'n cynnwys Ti, Sn, a Ge.<sup>18</sup> Gwelwyd bod y safle T1 yn fwyaf sefydlog ar gyfer amnewid Ti, Sn, a Ge mewn polymorff C o Beta (BEC), gyda T1 a T2 yn sefydlog ar gyfer amnewid Ti yn BEA gydag egnïon o 63.10 a 62.30 kJ mol<sup>-1</sup> yn ôl eu trefn. Yn ogystal â hyn, trwy ystyried yr orbital moleciwlaidd gwag lleiaf (LUMO), arsylwyd bod gan Ti-BEC yr egni LUMO lleiaf, ac yn sgil hyn, awgrymwyd mai Ti-BEC sy'n meddu ar yr asidedd Lewis uchaf o gymharu â'r metelau eraill a'r polymorff BEA. Yn sgil hyn, trafododd yr awduron y manteision o ddefnyddio dulliau QM/MM yn eu harchwiliad, yn enwedig i ystyried effeithiau amrediad-hir y fframwaith. Yn ogystal â hyn, defnyddiwyd y ffwythianolyn XC hybrid B97XD yn eu cyfrifiadau, sy'n galluogi priodweddau electronig manwl gywir, a defnyddiwyd y ffwythianolyn i ddadansoddi egnïon orbitalau ac i ganfod asidedd Lewis, sydd hefyd yn bosib oherwydd maint y rhanbarth QM a geir trwy ddulliau QM/MM.

Felly, mae dulliau QM/MM eisoes wedi cael eu defnyddio i astudio catalyddion seolitaidd trwy ystyried priodweddau seolitau asid Brønsted a Lewis. Yn ogystal â hyn, mae gallu dulliau QM/MM i ddefnyddio lefelau damcaniaeth uwch wrth gyfrifo strwythur electronig hefyd yn cael eu nodi ac yn cael eu hystyried yn fanteisiol wrth ddadansoddi a darogan priodweddau catalytig fel egni dadbrotoneiddio safle asid Brønsted neu egni LUMO safle asid Lewis. Serch hynny, prin yw'r defnydd o ddulliau QM/MM i astudio dulliau synthesis newydd, megis YCS. Yn sgil hyn, mae cryn botensial o ddefnyddio dulliau QM/MM i astudio YCS, ac i ehangu ar ganlyniadau astudiaethau DFT cyfnodol. Mae'r bennod hon yn astudiaeth QM/MM ac fe'i defnyddir i fireinio'r canlyniadau mecanistig a welir ym Mhennod 3.

Nod y bennod yw defnyddio dulliau QM/MM i astudio prif gamau YCS a ddadorchuddiwyd ym Mhennod 3. Yn gyntaf, defnyddir ffwythianolion PBE0+TS, a theori MP2 i edrych ar gam cyntaf YCS ym Mhennod 3 sef cyd-drefniant Sn(II) asetad gyda'r fframwaith dadalwminedig a ffurfiant asid asetig. Yn sgil hyn, defnyddir PBE0+TS i gyfrifo moddau dirgrynol y strwythurau Sn(II) asetad a deAl-β gwahanol a'u cymharu ag arbrofion. Yn ail, defnyddir theori MP2 i edrych ar gam olaf YCS, sef Sn yn ocsideiddio. Cyfrifir yr egni ar gyfer ffurfio rhwydwaith o ddŵr a welir ym mandwll BEA, a'i chymharu gyda'r egnïon actifadu a chyfrifwyd ym Mhennod 3. Hefyd defnyddir theori MP2 i gyfrifo'r gwefrau a phoblogaeth electronig Sn i ddilysu'r llwybr ocsideiddio a argymhellwyd ym Mhennod 3. Yn ogystal â hyn, wrth ystyried presenoldeb dŵr yn fframwaith BEA, astudir arsugniad dŵr ar Sn, sydd yn medru arwain at ffurfiad safle agored, sef strwythur posib ar gyfer y catalydd actif. At hynny, bydd astudio gallu dŵr i arsugno ar Sn(IV) yn dadorchuddio'r camau olaf YCS, sef ffurfiad y catalydd. Yn olaf, yn yr un modd â cham cyntaf YCS, defnyddir ffwythianolyn PBE0+TS i gyfrifo moddau dirgrynol Sn(IV) ynghyd a'r strwythurau dŵr gwahanol sydd medru ffurfio a'u cymharu gydag arbrofion.

## **4.2 Dull**

Defnyddiwyd y pecyn Py-ChemShell,<sup>19</sup> i gyfrifo'r egnïon a moddau dirgrynol o'r fframwaith BEA yn ystod YCS trwy ddulliau QM/MM. Seiliwyd y modelau clwstwr-mewnblanedig sfferig ar y model BEA a adeiladwyd ar gyfer cyfrifon DFT cyfnodol, ble roedd y safle actif ar gyfer model clwstwr yn seiliedig ar y safle-T2 i sicrhau cysondeb ag efelychiadau cyfnodol.

Defnyddiwyd dau lefel o theori wrth wneud cyfrifiadau clwstwr-mewnblanedig; rhanbarth QM canolog, sef safle actif cemegol y model, a rhanbarth MM allanol, ble mae rhyngweithiadau strwythurol ac electrostatig yn cael eu hystyried er mwyn sicrhau triniaeth gywir o'r defnydd swmp, sy'n amgáu'r rhanbarth QM. Yn ystod cyfrifiadau roedd yr ardal QM wedi cael ei ddiffinio i'r pumed cymydog-agosach (5 NN) o'r atom canolog, ble roedd yr ardal MM â maint mewnol ac allanol o 10.5 Å (20 a<sub>0</sub>) a 26.5 Å (50 a<sub>0</sub>) fel pellter radiws o'r atom canolog yn eu tro, fel y gwneir mewn astudiaethau blaenorol.<sup>12,14-17</sup> Cyfanswm nifer yr atomau yn y model clwstwr Sn- $\beta$  oedd 3829 (Ffigur 4.1) atom, gyda 56 atom yn y rhanbarth QM, a 225 atom yn y rhanbarth MM mewnol. Dewiswyd maint y rhanbarth QM oherwydd roedd hyn yn ddigonol i sicrhau cydgyfeiriant gyda modelau cyfnodol wrth ddefnyddio'r un ffwythianolyn XC (Ffigur 4.2). O ran optimeiddio geometrig, dim ond yr ardal MM mewnol a'r ardal QM oedd yn rhydd i symud, gyda'r ardal MM allanol wedi'i rewi.



**Ffigur 4.1.** A: Clwstwr QM/MM o Sn- $\beta$  (3829 o atomau). Mae atomau coch, llwydfelyn, llwyd, a gwyrdd yn cynrychioli O, Si, a Sn, a gwefrau pwynt yn ôl eu trefn. B: Trawstoriad o fodel QM/MM Sn- $\beta$ , ble mae'r rhanbarthau porffor, melyn, glas, a gwyrdd yn cynrychioli rhanbarth QM, MM mewnol, MM allanol, a gwefrau pwynt yn ôl eu trefn.



**Ffigur 4.2.** Plot egni QM/MM trwy gyfrifiad pwynt sengl (glas) ac optimeiddio (coch) geometrig ar gyfer  $\Delta E$  Si(IV)- $\beta \rightarrow$  Sn(IV)- $\beta$  fel ffwythiant o faint y rhanbarth QM. Mae'r llinell doredig du a llwyd yn cynrychioli'r egni pwynt sengl ac optimeiddiad geometrig o gyfrifiad DFT cyfnodol yn ôl eu trefn. Ar gyfer pob cyfrifiad defnyddiwyd PBEsol+TS.

Yn ystod y cyfrifiadau, roedd yr atomau ocsigen terfynol ar ffin y rhanbarth QM yn cael eu capio gyda atom H i sicrhau falens cywir. O ganlyniad, defnyddiwyd cywiriadau bond-deupol i'r ffin i sicrhau triniaeth electrostatig cywir. I greu modelau o'r broses YCS, troswyd y safleoedd actif (hyd at 5NN) o'r modelau cyfnodol i'r model clwstwr-mewnblanedig. Roedd hyn er mwyn sicrhau egnïon cyson a chyfrifiadau cyfnodol ar swmp y defnydd (Ffigur 4.3).

Cyfrifwyd egni'r rhanbarth QM â'r ffwythianolion XC PBEsol (GGA),<sup>20</sup> PBE0<sup>21</sup> (hybrid) â'r cywiriad Tkatchenko-Scheffler<sup>22</sup> (PBEsol+TS, PBE0+TS), ynghyd â damcaniaeth cynhyrfiol Møller-Plesset trefn-dau (MP2). Defnyddiwyd FHI-aims, â set sylfaenol 'ysgafn' (fersiwn 2010) ar gyfer rhanbarth QM.<sup>23</sup> Yn ystod cyfrifiadau FHI-aims, ystyriwyd cylchred maes hunan-gyson wedi'i gydgyfeirio pan oedd y newid mewn dwysedd electronig yn llai na 10<sup>-6</sup> eV/a0<sup>3</sup>. Defnyddiwyd y brasamcan trefn serofed arferol (ZORA) ar gyfer disgrifiad perthnaseddol o'r system,<sup>24</sup> a chyfyngwyd sbin yr electronau wrth wneud cyfrifiadau. Cyfrifwyd yr egni MM trwy ddefnyddio'r pecyn GULP, <sup>25</sup> gan ddefnyddio'r maes-grym Hill a Sauer,<sup>26</sup> gyda'r gwefrau sydd ar ffin y rhanbarthau QM/MM yn cael eu amnewid â gwefrau pwynt o 1.2 a -0.6 ar gyfer silicon ac ocsigen yn ôl eu trefn, trwy'r dull a ddisgrifiwyd gan Sherwood et al.<sup>27</sup>

Defnyddiwyd y pecyn meddalwedd DL-FIND,<sup>28</sup> sy'n rhan o py-Chemshell, wrth ddefnyddio'r algorithm BFGS cof-cyfyngedig (L-BFGS) ar gyfer optimeiddio geometrig.<sup>29–32</sup> Ystyriwyd cydgyfeiriant pan oedd y grymoedd sy'n weddill ar bob atom yn llai na 0.0003 Har/ao<sup>3</sup> (0.01 eV Å<sup>-1</sup>). Cyfrifwyd amleddau dirgrynol ar strwythurau cyflwr sylfaenol trwy ddefnyddio'r dull gwahaniaethau meidraidd gyda dadleoliad atomig 0.01 Å trwy ddefnyddio'r ffwythianolyn PBE0. I sicrhau cymhariaeth ddilys ag arbrofion, defnyddiwyd ffactor graddio o 0.94. Crëwyd y ffactor graddio trwy gyfrifo'r pwynt egni sero (ZPE) cyfrifiadurol ar gyfer moleciwlau organig ac anorganig sydd yn y gronfa ddata G2 (Tabl 4.1),<sup>33</sup> gan ddefnyddio'r un gosodiadau cyfrifiadurol ag amlinellwyd o blaen. Yn sgil hyn, cymharwyd yr ZPE cyfrifiadurol i rai o arbrofion drwy ddefnyddio'r gronfa ddata '*Computational Chemistry Comparison Benchmark Database (NIST CCCBDB)*'.<sup>34</sup> Cyfrifiwyd y ffactor graddio *ŝ*, trwy ddefnyddio dull sgwârlleiaf (RMS) yn ôl y hafaliad  $\hat{s} = (\Sigma_i v_i \omega_i)/(\Sigma_i \omega_i^2),^{35,36}$  ble mae *v* a  $\omega_i$  yn cynrychioli ZPE a gyfrifwyd a thrwy arbrofion, yn eu tro.



**Ffigur 4.3.** A: Plot  $\Delta E$  QM/MM trwy gyfrifiad pwynt sengl (glas) ac optimeiddio (coch) geometrig ar gyfer Sn(II)- $\beta \rightarrow$  Sn(IV)- $\beta$  fel ffwythiant o faint y rhanbarth trosiedig o fodelau DFT cyfnodol. B: Plot  $\Delta E$  QM/MM trwy gyfrifiad pwynt sengl (glas) ac optimeiddio (coch) geometrig ar gyfer arsugniad H<sub>2</sub>O ar Sn(IV) fel ffwythiant o faint y rhanbarth trosiedig o fodelau DFT cyfnodol Mae'r llinell doredig lwyd yn cynrychioli'r egni ar gyfer optimeiddiad geometrig o gyfrifiad DFT cyfnodol. Defnyddiwyd PBEsol+TS ar gyfer pob cyfrifiad.

Moleciwl	ZPE o Arbrawf (cm <sup>-1</sup> )	ZPE Cyfrifiadurol (cm <sup>-1</sup> )
CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub>	17775.10	16212.16
CH <sub>3</sub> COOH	12930.00	13485.94
$CH_4$	9480.00	9525.65
$C_2H_4O$	12166.00	12211.55
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH	16968.40	16994.54
CH <sub>3</sub> OCH <sub>3</sub>	16978.00	16905.82
CH <sub>3</sub> OH	10848.50	10888.77
HCOOCH <sub>3</sub>	13240.50	13155.24
AlCl <sub>3</sub>	1024.00	1024.35
AlF <sub>3</sub>	1691.50	1621.22
BCl <sub>3</sub>	1664.50	1653.48
BF <sub>3</sub>	2718 50	2677.83
CH <sub>2</sub> CHCHCH <sub>2</sub>	17998.50	18091.48
$C_2 E_4$	4669.00	4613.61
$C_2H_2$	5660 50	5767 01
$C_2H_2$	10784 70	10888 77
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	15853 50	15889 53
$C_2H_0$	11660.00	11759.87
C3H6 Cs	16856 50	16905 82
C3H6 D3h	17296.00	17309.10
C <sub>2</sub> H <sub>7</sub> Cl	20239.00	20196 64
C <sub>2</sub> H <sub>8</sub>	22018.00	21963.04
C <sub>3</sub> H <sub>0</sub> N	25530.40	25495 84
C4H4NH	17579 20	17623 67
C4H4O	14918 50	14937 77
C4H4S	14213 50	14187.66
C5H5N	18909.20	18906.12
C <sub>5</sub> H <sub>8</sub>	24434.50	24431.16
C <sub>6</sub> H6	21392.50	21446.83
CCH	2941.30	2702.03
$CCl_4$	2081.50	1976.11
CF <sub>3</sub> CN	4904.00	4766.86
$CF_4$	3769.80	3581.19
CH	1366.50	1338.91
CH <sub>2</sub> NHCH <sub>2</sub>	14925.50	14953.90
CH <sub>2</sub> SCH <sub>2</sub>	11703.40	11711.47
SiH <sub>3</sub>	4539.20	4524.89
$SiH_4$	6726.00	6630.05
SiO	614.80	596.87
SO	569.00	564.60
$SO_2$	1515.40	1427.64
$H_2CO$	5643.50	5646.03
$H_2O$	4504.00	4597.48
$H_2O_2$	5561.50	5654.09
H <sub>3</sub> CNH <sub>2</sub>	13061.00	13639.19
HCCl <sub>3</sub>	4293.80	4210.32
HCF <sub>3</sub>	5457.50	5331.46

**Tabl 4.1.** ZPE cyfrifiadurol (PBE0) ac o arbrofion ar gyfer moleciwlau yn y gronfa ddata G2.

HCI	1443.00	1459.90
HCN	2412 50	2516.67
UCOOU	7150.00	7104.65
ПСООП	1000 70	7194.03
	1980.70	2040.70
HOCI	2780.20	2839.15
$HC(CH_3)$	25229.00	27923.63
$CH_3C(CH_2)_2$	22605.00	22882.54
L12	1/3.10	1//.45
LiF	448.00	435.55
LiH	679.90	693.65
$(CH_2)_2CCH_2$	18035.00	18091.48
$N_2$	1165.00	1193.73
$N_2H_4$	11204.90	11413.04
$N_2O$	2343.50	2419.73
$Na_2$	78.80	80.66
NaCl	180.60	185.51
NCCN	3404.00	3452.14
$NF_3$	2238.50	2105.16
NH	1562.90	1629.28
NH3	7214.50	7372.10
NO	938.00	975.96
$NO_2$	1843.00	1911.58
$O_2$	778.20	798.51
$O_3$	1428.50	1524.43
OCHCHO	7868.00	7783.45
OCS	1980.50	1984.18
OH	1784.80	1855.12
P <sub>2</sub>	387.50	387.16
PF <sub>3</sub>	1893.50	1709.94
PH <sub>2</sub>	5103 50	5145.95
$S_2$	360.00	346.83
SH	1299 60	1306.65
SH <sub>2</sub>	3212.00	3298.89
Siz	253 50	201.64
$CH_2$	6362 30	6460.67
CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Cl	14078 50	14139.26
CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> SH	15500 50	15889 53
	11728 50	11751.80
	8038.00	8033.40
CH-CN	0622.00	0614 29
	9025.00	9014.30
	10027.00	1//32.72
	10087.00	10000.00
CH <sub>3</sub> COF	10451.50	10412.89
CH <sub>3</sub> CONH <sub>2</sub>	15496.20	15566.90
$CH_3NO_2$	10591.50	10598.40
CH <sub>3</sub> O	6973.00	7485.02
CH <sub>3</sub> ONO	10130.20	10219.31
CH <sub>3</sub> S	7288.00	7670.53
CH <sub>3</sub> SiH <sub>3</sub>	13016.00	12921.33
$Cl_2$	277.20	274.24
ClF	386.70	387.16
ClF <sub>3</sub>	1540.50	1427.64

CINO	1363.70	1411.51
ClO	421.30	451.68
CN	1021.20	1064.68
CO	1071.60	1088.88
CO2	2508.00	2516.51
$COF_2$	3063.00	3000.46
CS	636.10	637.19
$CS_2$	1493.50	1484.10
$(CH_2)_4$	23366.30	23519.73
$C_4H_6$	18499.50	18349.59
$F_2$	447.00	508.14
$F_2O$	1110.00	1129.21
H <sub>2</sub> CCHCl	9047.00	9049.77
H <sub>2</sub> CCHCN	10772.50	10791.98
H <sub>2</sub> CCHF	9334.50	9364.34
$H_2CCl_2$	6291.00	6234.83
H <sub>2</sub> CCO	6709.90	6759.10
$H_2CF_2$	7037.50	6936.55
$Si_2H_6$	10519.00	10348.36
SiCl <sub>4</sub>	1625.00	1548.62
SiF <sub>4</sub>	2799.50	2597.17
SiH <sub>2</sub> _s1A1d	2493.90	2451.99
$C_4H_{10}$	27884.50	28012.36

#### 4.3 Canlyniadau a Thrafodaeth

## 4.3.1 Sn(II) Asetad yn Cyd-drefnu

Defnyddir QM/MM i edrych ar gamau cyntaf YCS, sef Sn(II) asetad yn tryledu tu fewn i fandwll BEA, Sn(II) yn newid cyd-drefniant o fod yn ddeudanheddog i fod yn undanheddog, a strwythur 2a yn newid i 2b (Ffigur 4.4). Defnyddir y ffwythianolion XC PBEsol+TS, PBE0+TS, ynghyd â dull MP2 i ganfod y  $\Delta E$  ar gyfer yr adweithiau (Tabl 4.2). Ar gyfer canfod yr egnïon, gwneir optimeiddiad geometrig ar strwythurau clwstwr sydd wedi'u creu o'r modelau cyfnodol, yn yr achos cyntaf defnyddir y ffwythianolyn PBEsol+TS i ganfod isafbwynt ar hyd y PES. Yn sgil hyn, gwneir optimeiddiad geometrig arall ar y strwythur egni isaf gyda PBE0+TS, yn olaf gwneir cyfrifiad egni pwynt sengl ar strwythurau sydd wedi'u optimeiddio trwy PBE0+TS gan ddefnyddio MP2.



**Ffigur 4.4.** Rhanbarthau QM ar gyfer A: fframwaith deAl- $\beta$ , strwythur 1 a Sn(II) asetad. B: Strwythur 2 a 2a. C: Strwythur 2a a 2b. Mae atomau coch, llwydfelyn, du, llwyd, a gwyn, yn cynrychioli O, Si, C, Sn, a H yn ôl eu trefn.

	Dull QM		
Proses	PBEsol + TS	PBE0 + TS	MP2
deAl- $\beta \rightarrow 1$	0.18	0.22	-0.04
$1 \rightarrow 2a$	-1.47	-1.59	-3.25
$2a \rightarrow 2b$	0.46	0.12	-0.04

**Tabl 4.2.** Egnïon (eV) QM ar gyfer prosesau deAl- $\beta$  + Sn(II) i strwythur 1, strwythur 2 i 2a, strwythur 2a i 2b.

Gwelir yn Nhabl 4.2 bod ffwythianolion XC PBEsol+TS a PBE0+TS yn awgrymu bod y broses o Sn(II) asetad yn tryledu tu fewn i fandwll BEA yn broses endothermig ac yn ansefydlog o ran thermodynameg. Serch hynny, mae MP2 yn disgrifio'r broses i fod ychydig yn ecsothermig gyda  $\Delta E$  o -0.04 eV. Mae hyn cyd-fynd ag arsylwadau arbrofol, ble mae malu Sn(II) asetad gyda sampl o deAl- $\beta$  o dan amodau tymheredd ystafell, yn lleoli Sn(II) asetad tu fewn i'r fframwaith BEA. Mae'r gwahaniaeth hyn yn debygol i fod oherwydd gallu dulliau QM gwahanol i ystyried ffenomena megis gwasgariad electronau. Oherwydd bod MP2 yn medru disgrifio ffenomen cydberthynas yn well, mae'r egni yn ystyried rhyngweithiadau rhwng y Sn(II) asetad â'r fframwaith deAl- $\beta$ , sy'n sefydlogi'r cyd-drefniant.

Serch hynny, gwelir gwell cytundeb rhwng y dulliau QM ym mhroses B, sef Sn(II) asetad yn newid o fod yn ddeudanheddog i fod yn undanheddog. Yn yr achos hwn, mae  $\Delta E$  ar gyfer pob dull yn ecsothermig. Mae hyn hefyd yn gyson ag arsylwadau o arbrofion gan fod Sn(II) asetad yn newid cyd-drefniant cyn i unrhyw wresogi ddigwydd yn ystod YCS, felly mae angen i'r broses fod yn ecsothermig er mwyn digwydd o dan amodau safonol. Eto, gwelir bod  $\Delta E$  MP2 yn llawer mwy o gymharu â dulliau DFT, dros ddwy waith yn fwy ecsothermig o gymharu â PBEsol+TS, sydd ag egnïon o -3.25 a -1.47 eV yn ôl eu trefn. Gellir esbonio hyn eto trwy allu MP2 i ddisgrifio priodweddau electronau yn well, ac yn ar achos hyn, fondio hydrogen rhwng y nythod silanol â'r ligand asid asetig. Gall hyn hefyd esbonio trefn egni PBEsol+TS < PBE0+TS < MP2, oherwydd mae'r egni yn mynd yn fwy ecsothermig wrth gynyddu manwl gywirdeb y dull QM, sy'n awgrymu gwell disgrifiad o ffenomena sy'n sefydlogi'r cyd-drefniant deudanheddog.

Wrth ystyried y trawsnewidiad o 2a i 2b yn Ffigur 4.4, gwelir bod newid o strwythur 2a i 2b yn endothermig ar gyfer PBEsol+TS, sy'n cyd-fynd â chanlyniad DFT cyfnodol o Bennod 3, sy'n canfod mai 2a yw'r strwythur mwyaf sefydlog gyda  $\Delta E$  o 0.46 eV. Mae hyn yn medru cael ei esbonio gan golled rhyngweithiad bondio hydrogen sy'n digwydd wrth gyfnewid o 2a i 2b (Ffigur 4.5), ble mae cylchdroi y ligand asid asetig yn torri bond hydrogen rhwng y grwpiau [-R-COOH] a [-Si-O-Sn-]. Yn debyg i broses Sn(II) asetad yn tryledu trwy fandwll BEA, gwelir bod cyfrifo egni'r adwaith â MP2 yn canfod bod y broses ychydig yn ecsothermig gyda  $\Delta E$  o -0.04 eV, sy'n wahanol i ganlyniadau DFT cyfnodol a QM/MM yn defnyddio PBEsol+TS. Serch hynny, gwelir o'r egni a gyfrifir â PBE0+TS, bod  $\Delta E$  yn lleihau i 0.12 eV, ac wrth ystyried y gwahaniaeth bach rhwng canlyniad PBE0+TS (~12 kJ mol<sup>-1</sup>) a bod 0.04 eV tu fewn i ystod cyfeiliornad cemegol, nid yw'r gwahaniaethau hyn yn arwyddocaol. Er gellir esbonio'r lleihad mewn  $\Delta E$  a welir wrth ddefnyddio dulliau lefel uwch o gymharu â GGA fel canlyniad i ystyriaeth cyfnewid a chydberthynas a geir gyda dulliau DFT hybrid a MP2 yn eu tro. Felly, wrth ystyried yr egnïon a gyfrifir wrth ddefnyddio dulliau QM gwahanol, sy'n egni isel (< 1 eV) ystyrir y cyfnewid o strwythur 2a i 2b yn bosib o dan yr amodau arbrofol.



**Ffigur 4.5.** Cynrychiolaeth o strwythur 2a a 2b, yn dangos bondiau hydrogen (llinellau toredig glas). Mae atomau coch, melyn, llwyd, llwyd tywyll, a gwyn, yn cynrychioli O, Si, C, Sn, a H yn ôl eu trefn.

Wrth edrych ar yr egnïon ar gyfer yr adweithiau, mae'n bosib cyfrifo'r moddau dirgrynol ar gyfer y rhywogaethau sy'n bodoli ar hyd llwybr yr adwaith (Ffigur 4.6). Mae'r rhanbarth QM llai a ddefnyddir mewn dulliau QM/MM yn galluogi cyfrifo dirgryniadau â ffwythianolion XC uwch megis PBE0, sy'n gwella manwl gywirdeb yr astudiaeth o foddau dirgrynol. Felly, gellir gwneud cymhariaeth â sbectrosgopeg isgoch yn debyg i Bennod 3, gan ddefnyddio'r ffwythianolyn PBE0. Wrth gymharu moddau dirgrynol strwythur 2a, 2b, deAl-β, a chymysgedd o Sn(II) asetad deudanheddog a deAl-β, gwelir yr un newid mewn moddau dirgrynol â Phennod 3. Wrth i Sn(II) asetad newid o fod yn ddeudanheddog i undanheddog, gwelir moddau dirgrynol sy'n gysylltiedig ag ymestyniad y bond carbonyl sengl yn ymddangos yn yr amrediad o 1700 cm<sup>-1</sup>. Trwy ddadansoddi'r moddau dirgrynol, gwelir newid mewn amledd o Sn(II) asetad deudanheddog ac undanheddog o 320 cm<sup>-1</sup> sy'n arwyddocaol o'r newid mewn grwpiau C=O. Mae hyn yn debyg i'r canlyniad a welir o arbrofion ac o efelychiadau DFT cyfnodol,<sup>37</sup> ac felly yn cadarnhau'r cysyniad o newid cyd-drefniant Sn(II) asetad wrth rhyngweithio â fframwaith BEA.



**Ffigur 4.6.** Graff yn dangos moddau dirgrynol deAl- $\beta$  (croesau glas), cymysgedd deAl- $\beta$  a Sn(II) asetad deudanheddog (trionglau coch), strwythur 2a (sgwariau gwyrdd), strwythur 2b (cylchoedd porffor). Cyfrifir moddau dirgrynol gyda PBE0+TS.

Gwelir o Ffigur 4.6 bod moddau dirgrynol strwythurau 2a a 2b yn wahanol iawn yn yr amrediad o 2500-3600 cm<sup>-1</sup>, ble mae'r moddau hyn yn cyfateb i ddirgryniadau bondiau O-H a C-H. Wrth ystyried mai cylchdroi un ligand asid asetig yw'r unig wahaniaeth rhwng strwythur 2a a 2b, rhagdybir fod hyn oherwydd y gwahaniaeth yn y rhwydwaith o fondiau hydrogen sy'n bodoli rhwng 2a a 2b. Yn 2a mae pedwar bond hydrogen yn bodoli ac sy'n cyfateb i bedwar rhyngweithiad gwahanol (Ffigur 4.7) sef: A) R-OH y ligand asetad fel cyfrannydd bond hydrogen a Si-OH fel derbynnydd B) Si-OH fel cyfrannydd a Si-OH arall fel derbynnydd C) Si-OH fel cyfrannydd a Sn-O-Si fel derbynnydd a Ch) R-OH fel cyfrannydd a Sn-O-Si fel derbynnydd. Yn 2b dim ond tri bond hydrogen sy'n bodoli o ganlyniad i golled o un rhyngweithiad bond hydrogen trwy gylchdroi'r bond [Sn-O-R] sy'n cyfateb i'r rhyngweithiadau sef A) R-OH y ligand asetad fel cyfrannydd bond hydrogen a Si-OH fel derbynnydd B) Si-OH fel cyfrannydd a Si-OH arall fel derbynnydd Ch) Si-OH fel cyfrannydd a Sn-O-Si fel derbynnydd o Ffigur 4.7. Yn sgil hyn, mae'r moddau dirgrynol yn yr amrediad hwn yn cyfateb i grwpiau Si-OH y fframwaith BEA, R-OH yr ligandau asid asetig, a Sn-O-Si rhwng BEA a Sn(II) asetad. Felly, mae'n bosib dehongli bod gan sbectrwm isgoch 2b (yn ogystal â deAl-β a chymysgedd Sn(II) asetad deudanheddog/ deAl-β) nodweddion llydan yn vr amrediad 2500-3600 cm<sup>-1</sup>, o gymharu â 2a sy'n debygol o feddu ar fand siarp yn yr un amrediad. Mae adroddiadau yn y llenyddiaeth y nodi bod natur bondiau hydrogen yn effeithio'r sbectrwm isgoch gan fod cryfder y rhyngweithiadau yn medru pennu moddau dirgrynol O-H.<sup>38</sup> Ar gyfer 2a ceir cyfyngiad o amrediad moddau dirgrynol grwpiau 2a oherwydd mae'r rhwydwaith o fondiau hydrogen yn achosi moddau dirgrynol O-H i fod yn 'gaeth' ac o ganlyniad i lai o fondiau hydrogen yn strwythur 2b, ceir cynnydd yn y graddau o ryddid.



**Ffigur 4.7.** Cyfuniadau gwahanol o ryngweithiadau bondio hydrogen yn 2a a 2b A: R-OH y ligand asetad fel cyfrannydd bond hydrogen a Si-OH fel derbynnydd B: Si-OH fel cyfrannydd a Si-OH arall fel derbynnydd C: Si-OH fel cyfrannydd a Sn-O-Si fel derbynnydd Ch: R--OH fel cyfrannydd a Sn-O-Si fel derbynnydd.

Yn ogystal â hyn, mae'r moddau dirgrynol sy'n gysylltiedig â strwythur 2a yn fwy tebyg i'r rhai a welir mewn arbrofion a chanlyniadau DFT cyfnodol ym Mhennod 3, sy'n awgrymu bod nifer mwy o 2a fel cynnyrch yn ystod y cam hwn o YCS. Mae hyn yn gwneud synnwyr wrth ystyried canlyniad PBE0 (a PBEsol+TS), sy'n canfod mai 2a yw'r isomer cydffurfiadol mwyaf sefydlog, sy'n medru cael ei resymu gan y nifer mwy o ryngweithiadau bondiau hydrogen sy'n bresennol. Wrth ystyried canlyniadau egnïol MP2, sy'n canfod mae strwythur 2b yw'r isomer cydffurfiadol mwyaf sefydlog, bydd efelychiadau dirgrynol â'r ffwythianolyn hwn yn ddefnyddiol i weld a oes newid yn y moddau dirgrynol, ond ar hyn o bryd yn y dulliau a ddefnyddir, nid yw'n bosib cyfrifo graddiant y PES â MP2, sy'n atal dadansoddiad dirgrynol.

# 4.3.2 Asid Asetig yn Datgysylltu

Gwelir o Bennod 3 bod datgysylltiad asid asetig yn rhan bwysig o'r mecanwaith ac yn gam allweddol er mwyn ymgorffori Sn mewn fframwaith BEA. Felly, gellir astudio datgysylltiad asid asetig o'r strwythurau mwyaf sefydlog Sn(II) asid asetig undanheddog, ac felly archwilio egnïon gwahanol ar gyfer datgysylltiad grwpiau [Sn(II)-(OH)-C-R] a [Sn(II)-O-C-R] o'r isomer cydffurfiadol gwahanol.



**Ffigur 4.8.** Rhanbarthau QM ar gyfer A: datgysylltiad 2a i strwythur 3 trwy gysylltiad [Sn(II)-O-C-R] B: datgysylltiad 2a i strwythur 4 trwy gysylltiad Sn(II)-(OH)-C-R] C: datgysylltiad strwythur 2b i strwythur 5 trwy gysylltiad [Sn(II)-O-C-R]. Mae atomau coch, llwydfelyn, du, llwyd, a gwyn, yn cynrychioli O, Si, C, Sn, a H yn ôl eu trefn.

Gwelir yn Nhabl 4.3 bod datgysylltiad asid asetig yn broses egni isel. Ar gyfer isomerau cydffurfiadol gwahanol o ligandau asid asetig mae canlyniadau ar gyfer datgysylltiad asid asetig a chyfrifwyd gyda MP2 yn canfod bod  $\Delta E$  ar gyfer bob proses, er yn endothermig, yn llai na 1 eV. Yn ogystal â hyn, mae'r canlyniadau gyda dulliau QM/MM yn canfod bod datgysylltiad o ligand [Sn(II)-O-C-R] yn ffurfio cynnyrch mwy sefydlog o ran thermodynameg o gymharu â ligand [Sn(II)-(OH)-C-R] gyda  $\Delta E$  o 0.54 a 0.71 eV yn ôl eu trefn. Wrth ystyried canlyniadau ar gyfer *E<sub>act</sub>* o Bennod 3, gwelir bod gan ddatgysylltiad ligand [Sn(II)-(OH)-C-R] *Eact* sy'n is o gymharu â [Sn(II)-(OH)-C-R] sy'n meddu ar *Eact* o 0.72 a 0.66 eV yn ôl eu trefn. Felly awgrymir, er mai strwythur 7 yw'r cynnyrch cinetig ffafriol gyda Eact llai, strwythur 6 yw'r cynnyrch thermodynameg ffafriol gyda  $\Delta E$  is o 0.54 eV. Yn ogystal â hyn, gwelir bod gan ddatgysylltiad ligand asid asetig isomer cydffurfiadol 2b  $\Delta E$  is o gymharu â 2a, sydd eto yn arwyddocaol o broses thermodynameg mwy sefydlog, ac wrth ystyried absenoldeb rhwystr cinetig ar gyfer datgysylltiad ligandau asid asetig a cyfnewid o 2a i 2b y gwelir ym Mhennod 3, ynghyd â'r  $\Delta E$  ffafriol o -0.04 eV fel y cyfrifwyd â MP2, mae ffurfio asid asetig o strwythur 2b yn broses mwy ffafriol o ran cineteg a thermodynameg. Felly, oherwydd yr egni isel a welir ar gyfer ffurfio asid o bob cyd-drefniant o strwythur 2a a 2b, mae pob llwybr o greu asid asetig rhydd yn ddilys ac yn bosib o dan yr amodau arbrofol.

Nodir bod cyfrifo  $E_{act}$  gyda MP2 yn sicrhau cymhariaeth mwy manwl gywir. Serch hynny, oherwydd y nifer o adnoddau cyfrifiadurol sydd eu hangen, ac fel a nodir yn flaenorol ar gyfer moddau dirgrynol, nid oes modd cyfrifo grymoedd atomau gyda MP2 yn FHI-aims ar hyn o bryd, sy'n golygu bod cyfrifiadau NEB gyda'r dulliau QM/MM yn anymarferol. Felly, gellir ystyried canfod moddau dirgrynol, cyflyrau pontio a  $E_{act}$  gyda MP2 fel gwaith pellach.

	Dull QM		
Process	PBEsol+TS	PBE0+TS	MP2
$2a \rightarrow 3$	0.27	0.24	0.71
$2a \rightarrow 4$	0.20	0.22	0.54
2b→ 5	-0.69	-0.31	0.32

**Tabl 4.3.** Egnïon QM ar gyfer ffurfio moleciwlau asid asetig trwy ddatgysylltiad ligandau o strwythurau 2a a 2b.

Wrth ddadansoddi'r moddau dirgrynol ar gyfer strwythur 2a, 2b, a 3 (Ffigur 4.9), gwelir nad oes gwahaniaeth mawr rhwng moddau dirgrynol asid asetig wedi'i fondio i Sn ac wedi'i ddatgysylltu. Ar gyfer asid asetig wedi'i ddatgysylltu trwy gysylltiad [Sn(II)-O-C-R], gwelir bod moddau dirgrynol yn yr amrediad o 1000-1700 cm<sup>-1</sup> yn debyg iawn rhwng asid asetig rhydd ac wedi'i bondio. Serch hynny, mae tipyn o wahaniaeth rhwng moddau dirgrynol strwythur 2a a 3, ble mae strwythur 3 yn fwy tebyg i 2b. Mae hyn yn awgrymu bod strwythur 2b yn meddu ar ryngweithiad gwannach gyda'r fframwaith o gymharu a 2a.



**Ffigur 4.9.** Moddau dirgrynol ar gyfer strwythur 2a (croesau glas), strwythur 2b (trionglau coch), a strwythur 3 (sgwariau gwyrdd).

# 4.3.3 Sn yn Ocsideiddio

Gellir hefyd defnyddio dulliau QM/MM i astudio'r broses ocsideiddio YCS o Bennod 3 ac arsugniad H<sub>2</sub>O Sn(IV) (Ffigur 4.10).



**Ffigur 4.10.** Rhanbarthau QM ar gyfer A: Sn(II) (strwythur 6) a Sn(IV) (strwythur 7) B: Sn(II).3H<sub>2</sub>O (strwythur 8) a Sn(IV).3H<sub>2</sub>O (strwythur 9) C: Sn(IV) (strwythur6) + H<sub>2</sub>O a Sn(IV)-H<sub>2</sub>O (strwythur 10). Ch: Sn(IV)-H<sub>2</sub>O (strwythur 10) + H<sub>2</sub>O a Sn(IV)-2H<sub>2</sub>O (strwythur 11). Mae atomau coch, llwydfelyn, llwyd, a gwyn, yn cynrychioli O, Si, Sn, a H yn ôl eu trefn.

Mae astudiaethau yn y llenyddiaeth yn adrodd gallu dulliau QM/MM dadorchuddio strwythur electronig, yn enwedig o gymharu â modelau clwstwr rhydd.<sup>39</sup> Wrth ystyried camau mecanyddol YCS, yn debyg i Bennod 3, mae'r DOS electronig (Ffigur 4.11) yn awgrymu nad yw datgysylltiad ligandau asid asetig yn ffurfio'r catalydd terfynol. Gwelir wrth gymharu camau mecanyddol YCS, bod gwahaniaeth mewn bandiau Sn sy'n bresennol yn strwythur 1 (Ffigur 4.11A), strwythur 2a (Ffigur 4.11B), a strwythur 3 (Ffigur 4.11C) o gymharu â Sn(IV) (Ffigur 4.11Ch). Mae'r DOS yn dangos bod y band Sn sy'n bresennol wrth y lefel Fermi (ɛf) ar gyfer strwythurau 1, 2a a 3 yn cael eu gwthio tu hwnt i  $\varepsilon_f$  ar gyfer Sn(IV), sy'n cyfateb i golled mewn electronau wrth i Sn gael ei ocsideiddio. Serch hynny, gwelir bod nodweddion y DOS yn cael ei guddio gan bresenoldeb bandiau H, sydd o ganlyniad i natur model y rhanbarth QM ac, o bosib, mae presenoldeb bandiau H uwchben  $\varepsilon_f$  o ganlyniad i driniaeth cyflyrau cynhyrfiol ag MP2. Gwelir bod y bwlch band yn newid o fod yn 10 eV i 15 eV ar gyfer Sn(IV) (Ffigur 4.9ch), felly wrth i Sn(II) gael ei ocsideiddio i Sn(IV) mae maint y bwlch band yn cynyddu. Yn ogystal â hyn, wrth ddadansoddi DOS strwythur 3, gwelir wrth i asid asetig ddatgysylltu mae'r bwlch band yn dechrau cynyddu ond mae band Sn dal i aros wrth ɛf, sy'n awgrymu bod datgysylltiad asid asetig yn dechrau newid cyflwr ocsidiad Sn, ond nid yw'n ddigonol ar gyfer ocsideiddiad llawn i Sn(IV). Felly, ystyrir DOS Sn(IV) fel cynrychiolaeth o strwythur electronig y catalydd terfynol, ac ynghyd â chanlyniadau DOS o Bennod 3, a data XAS o arbrofion,<sup>37</sup> mae cyfrifo'r DOS gyda MP2 yn cadarnhau bod Sn yn aros mewn cyflwr ocsidiad +2 hyd nes camau olaf YCS.



Ffigur 4.11. DOS electronig o gamau ym mecanwaith YCS a gyfrifwyd â MP2.

Mae'r canlyniadau egni ar gyfer y prosesau a welir yn Ffigur 4.10 wedi eu nodi yn Nhabl 4.3. Ar gyfer ocsideiddio Sn(II) (Strwythur 6, Ffigur 4.10A) i Sn(IV) (Strwythur 7, Ffigur 4.10A), yn debyg i ganlyniadau Pennod 3, gwelir bod ffwythianolion DFT yn canfod bod y broses yn endothermig, gyda 0.39 a 0.21 eV ar gyfer PBEsol+TS a PBE0 yn ôl eu trefn. Serch hynny mae canlyniadau a geir gyda MP2 yn canfod egni ecsothermig o -0.57 eV, sy'n awgrymu bod y cynnyrch Sn(IV) yn sefydlog o ran thermodynameg. Eto gall hyn fod o ganlyniad i allu MP2 i ddisgrifio cydberthynas electronau yn well. Wrth ystyried EdeH ecsothermig MP2 a'r ffaith bod yr ocsideiddio yn ffafriol o ran entropi, gan fod moleciwl o H2 yn cael eu ffurfio, rhagdybir bod ocsideiddio Sn(IV) yn broses thermodynamig ffafriol, er bod Eact ar gyfer y broses yn uchel fel y gwelir ym Mhennod 3. Gwelir arsylw tebyg ar gyfer ocsideiddio Sn(II) i Sn(IV) ym mhresenoldeb H<sub>2</sub>O (sef strwythur 8 i 9, Ffigur 4.10B), ble mae canlyniad PBEsol+TS yn canfod EdeH endothermig o 0.91 eV, sy'n gostwng i fod yn llai endothermig gyda EdeH o 0.41 eV ar gyfer PBE0+TS. Yn sgil hyn, mae canlyniadau MP2 yn awgrymu bod y broses ond ychydig yn endothermig, gyda EdeH o 0.01 eV. Mae'n bosib bod yr egni endothermig o ganlyniad â chael gwared ar fondio hydrogen sy'n digwydd wrth i Sn(II).3H<sub>2</sub>O drawsnewid i Sn(IV).3H<sub>2</sub>O. Eto, gellir ystyried y gwahaniaeth rhwng y dulliau QM fel canlyniad o lefelau theori gwahanol, ac er bod pob dull QM yn canfod egni endothermig, gellir esbonio'r egni ar gyfer MP2 trwy gydberthynas electron. Wrth ystyried EdeH gyda MP2, mae'r egni yn awgrymu bod Sn(IV) yn gynnyrch thermodynamig sydd ychydig yn ansefydlog, er bod EdeH yn rhif bach iawn, ond gan fod moleciwl H<sub>2</sub> yn cael eu ffurfio gall y broses gael ei gyfryngu gan ffactorau entropig. Yn ogystal â hyn, wrth ystyried yr egni actifadu a gyfrifwyd ym Mhennod 3, mae rhwydwaith o dri moleciwl H<sub>2</sub>O nid yn unig yn lleihau'r Eact ar gyfer ocsidio Sn(II) i Sn(IV) ond hefyd yn gwneud y broses yn fwy sefydlog o ran thermodynameg. Felly mae dŵr yn effeithio ar y rhwystrau cinetig a sefydlogrwydd thermodynamig.

Mae adroddiadau yn y llenyddiaeth yn awgrymu bod arsugniad moleciwlau H<sub>2</sub>O ar Sn(IV), yn medru creu safle catalytig agored.<sup>40</sup> Gwelir yn Nhabl 4.3, bod arsugniad un moleciwl H<sub>2</sub>O ar Sn(IV) sef strwythur  $6 \rightarrow 10$  (Ffigur 4.10C) yn broses ecsothermig â phob dull QM yn canfod egni arsugno (*E*<sub>ads</sub>) negyddol o -0.21, -0.18, -0.73 eV ar gyfer PBEsol+TS, PBE0+TS, a MP2 yn ôl eu trefn. Serch hynny, mae arsugniad dau foleciwl H<sub>2</sub>O ar Sn(IV) (10 $\rightarrow$ 11, Ffigur 4.10Ch) yn anffafriol gyda *E*<sub>ads</sub> o 1.35, 1.53, a 0.83 eV ar gyfer PBEsol+TS, PBE0+TS, a MP2 yn ôl eu trefn. Ar gyfer pob dull QM mae'r *ΔE* rhwng strwythur 10 a 11 yn amrediad 1.56 - 1.71 eV, sy'n anorchfygol ar dymheredd ystafell. Mae'r cynnydd hwn mewn *E*<sub>ads</sub> yn awgrymu bod ffurfiad safle agored trwy arsugniad H<sub>2</sub>O yn ddibynnol ar dymheredd, sydd hefyd yn cael eu awgrymu yn y llenyddiaeth.<sup>41</sup>

**Tabl 4.4.** Egnïon QM (eV) ar gyfer prosesau Sn(II) (strwythur 15) i Sn(IV) (strwythur 16) Sn(II).3H<sub>2</sub>O (strwythur 17) i Sn(IV).3H<sub>2</sub>O (strwythur 18), Sn(IV) (strwythur 15) + H<sub>2</sub>O i Sn(IV)-H<sub>2</sub>O (strwythur 19), Sn(IV)-H<sub>2</sub>O (strwythur 19) + H<sub>2</sub>O i Sn(IV)-2H<sub>2</sub>O (strwythur 20).

	Dull QM		
Proses	PBEsol + TS	PBE0 + TS	MP2
6 <b>→</b> 7	0.39	0.21	-0.57
8 <b>→</b> 9	0.91	0.41	0.01
$6 \rightarrow 10$	-0.21	-0.18	-0.73
10 → 11	1.35	1.53	0.83

Trwy ddadansoddi moddau dirgrynol (Ffigur 4.12) strwythurau 8 a 9, gwelir bod safleoedd gwahanol ar gyfer y moddau rhwng y ddau strwythur. Ar gyfer strwythur 8, ceir saith modd dirgrynol yn amrediad 3000 - 4000 cm<sup>-1</sup> sy'n gysylltiedig â bondiau O-H y moleciwlau H<sub>2</sub>O a'r grwpiau Sn-(OH)-Si. Ar gyfer strwythur 9, ceir pump modd dirgrynol yn yr amrediad hwn, sy'n gysylltiedig â dirgryniadau bondiau O-H y tri moleciwl H<sub>2</sub>O ble mae'r gostyngiad o bump i saith drwy golled dirgryniadau Sn-(OH)-Si wrth i H<sub>2</sub> gael ei ffurfio, sydd â modd dirgrynol o 4427 cm<sup>-1</sup>.

Ar gyfer strwythur 10, ceir tri modd dirgrynol sy'n gysylltiedig â dirgryniadau bondiau O-H y H<sub>2</sub>O sydd wedi'i arsugno, ble mae moddau dirgrynol 3773.01 a 3840.00 cm<sup>-1</sup> yn gysylltiedig ag ymestyniad cymesurol a gwrthgymesurol O-H, a'r modd dirgrynol 1690.27 cm<sup>-1</sup> yn gyfatebol i blygiad y bondiau O-H. Ar gyfer strwythur 11, ceir chwech modd dirgrynol yn gysylltiedig â'r ddau foleciwl H<sub>2</sub>O sydd wedi'i arsugno. Mae'r moddau dirgrynol 3714.33, 3748.82, 3793.00, 3834.16 cm<sup>-1</sup> yn cyfateb i ymestyniad cymesurol a gwrthgymesurol O-H y

ddau foleciwl H<sub>2</sub>O, a'r moddau dirgrynol 1669.28 a 1743.55 cm<sup>-1</sup> yn cyfateb i blygiad y bondiau O-H.



**Ffigur 4.12.** Graff yn dangos moddau dirgrynol Sn(II).3H<sub>2</sub>O (strwythur 17, croesau glas), Sn(IV).3H<sub>2</sub>O (strwythur 18, trionglau coch), Sn(IV)-H<sub>2</sub>O (strwythur 19, sgwariau gwyrdd), Sn(IV)-2H<sub>2</sub>O (strwythur 20, cylchoedd porffor). Cyfrifir moddau dirgrynol gyda PBE0+TS.

Mae'r canlyniad yn awgrymu bod presenoldeb H<sub>2</sub>O yn medru chwarae rhan bwysig ym mecanwaith YCS, wrth ystyried y gallu i leihau rhwystrau cinetig ar gyfer ocsidiad Sn, a'r mudiad o H ar y ligand asid asetig fel y gwelwyd ym Mhennod 3. Wrth ystyried canlyniadau astudiaethau QM/MM, mae H<sub>2</sub>O hefyd yn medru sefydlogi'r Sn(IV) trwy greu llwybr ecsothermig tuag at y cynhyrchion. Yn ogystal â hyn, wrth ystyried arsugniad H<sub>2</sub>O ar y safle Sn(IV) sydd eisoes wedi cael ei awgrymu fel llwybr tuag at greu safle Sn(IV) agored, mae'n amlwg bod presenoldeb H<sub>2</sub>O yn cael effaith fawr ar adweithiau a phriodweddau defnyddiau, megis seolitau ac, o bosib, ddefnyddiau mandyllog eraill.

Mae dadansoddi gwefr Mulliken a'r boblogaeth electronig gyda MP2 (Tabl 4.5) yn cadarnhau'r newid mewn cyflwr ocsidiad o Sn(II) i Sn(IV) yn ystod YCS. Mae'r canlyniadau hefyd yn cadarnhau'r cysyniad o ocsideiddio trwy golli atomau H o'r grwpiau [Sn(II)-(OH)-Si], ble gwelir gwefr Mulliken yn cynyddu o 1.40 i 2.72 wrth ocsideiddio o Sn(II) i Sn(IV) heb H2O. Er nad yw'r gwefrau Mulliken yn newid o 2 i 4 (sy'n cyfateb i'r cyflwr ocsidiad) mae'r wefr bron yn dyblu yn ystod y broses, sy'n arwyddocaol o'r newid o Sn(II) o Sn(IV) ble nad yw'r gwefrau yn cyfateb yn uniongyrchol i'r cyflwr ocsidiad oherwydd 'halogiad gwefr'. Yn ogystal â hyn, gwelir yr un cynnydd yn y wefr o 1.41 i 2.87 yn ystod ocsidiad gyda 3 moleciwl H2O, eto sy'n arwyddocaol o Gn(II) i Sn(IV). Mae'r canlyniadau hefyd yn awgrymu nad yw H2O yn effeithio ar Sn yn uniongyrchol gan nad yw'r wefr na phoblogaeth electronig Sn(II) a Sn(IV) yn newid rhwng y systemau sy'n cynnwys H2O a'r system heb H2O, felly mae H2O yn effeithio'r rhwystr cinetig yn unig.

**Tabl 4.5.** Poblogaeth electronig a gwefr Mulliken ar gyfer Sn(II) (strwythur 15), Sn(IV) (strwythur 16), Sn(II).3H2O (strwythur 17), a Sn(IV).3H2O (strwythur 18).

Strwythur	Nifer o electronau	Gwefr Mulliken
15	48.60	1.40
16	47.28	2.72
17	48.58	1.41
18	47.12	2.87

#### 4.4 Casgliad

Defnyddiwyd dulliau QM/MM i fireinio'r astudiaeth o fecanwaith YCS, ac edrychwyd ar y camau mecanistig o Sn (II) asetad yn cyd-drefnu i'r fframwaith deAl-β, datgysylltiad ligandau asid asetig, ac ocsidiad Sn(II) i Sn(IV). Trwy gymharu dulliau QM gwahanol, yn benodol DFT (PBEsol+TS, PBE0+TS), a damcaniaeth aflonyddiadau (MP2), cyfrifwyd yr egnïon ar gyfer camau ym mecanwaith YCS a defnyddiwyd PBE0+TS ar gyfer efelychiadau dirgrynol.

Yn gyntaf, wrth ystyried Sn(II) asetad yn cyd-drefnu â'r fframwaith deAl-β, gwelir bod cyfrifiadau â MP2 yn canfod bod mynediad Sn(II) asetad tu fewn i fandwll deAl-β yn broses ffafriol o ran thermodynameg, sy'n meddu ar  $\Delta E$  ecsothermig o -0.04 eV, sy'n cytuno ag arsylwadau o arbrofion. Mae hyn yn wahanol i'r egnïon a geir gyda ffwythianolion DFT, sy'n canfod ∆E endothermig o 0.18 a 0.22 eV ar gyfer PBEsol+TS, a PBE0 yn ôl eu trefn. Rhagdybir bod y gwahaniaeth hyn mewn egni o ganlyniad i allu MP2 i ystyried cydberthynas electronau, ac felly yn medru disgrifio rhyngweithiad sefydlog rhwng Sn(II) asetad deudanheddog a'r fframwaith deAl-β. Ar gyfer newid mewn cyd-drefniant o ddeudanheddog i undanheddog, mae pob dull QM yn canfod proses ecsothermig gyda  $\Delta E$  o -1.47, -1.59 a -3.25 eV ar gyfer PBEsol+TS, PBE0+TS, a MP2, yn ôl eu trefn. Mae pob canlyniad yn cydfynd â'r arsylwadau arbrofol ac wrth ystyried isomer cydffurfiadol a'u ligandau asid asetig, gwelir bod cyfnewid o 2a i 2b yn meddu ar ∆E endothermig o 0.47, a 0.12 ar gyfer PBEsol+TS, a PBE0 yn ôl eu trefn. Mae'n bosib bod y newid egni anffafriol yn cyfateb i golli bond hydrogen sy'n digwydd wrth newid o 2a i 2b. Serch hynny, mae cyfrifiadau â MP2, yn canfod bod y broses ychydig yn ecsothermig â  $\Delta E$  o -0.04 eV, ac wrth ystyried yr egnïon a gyfrifir gyda DFT, mae'r cyfnewid o 2a i 2b yn broses egni isel. Mae efelychiadau dirgrynol â PBE0+TS, yn canfod bod newid mewn moddau dirgrynol rhwng asid asetig deudanheddog ac undanheddog o 340 cm<sup>-1</sup>, sy'n cytuno â chanlyniadau DFT cyfnodol o Bennod 3 ac arsylwadau o'r sbectrwm DRIFT o astudiaethau arbrofol. Hefyd, gwelir gwahaniaeth mewn moddau dirgrynol rhwng strwythur 2a a 2b sy'n arwyddocaol o newid yn y rhwydwaith o fondiau hydrogen, gyda cholled mewn rhyngweithiadau bond hydrogen rhwng y ligand asid asetig a fframwaith deAl-β.

Yn ail, mae cyfrifiadau egnïol gyda ffwythianolion DFT hefyd yn canfod bod ocsideiddio Sn(II) i Sn(IV) heb H<sub>2</sub>O (strwythur  $6 \rightarrow 7$ ) yn broses endothermig gyda  $E_{deH}$  o 0.39 a 0.21 eV ar gyfer PBEsol+TS, a PBE0+TS, yn eu trefn. Mae hyn yn wahanol i ganlyniad gyda MP2 sy'n

awgrymu bod y broses yn ecsothermig gyda EdeH o -0.57 eV. Felly, er bod Eact a gyfrifwyd ym Mhennod 3 yn rhy uchel ar gyfer amodau YCS, mae'r broses yn ffafriol o ran thermodynameg. Yn ogystal â hyn, ar gyfer ocsideiddiad Sn(II) i Sn(IV) ym mhresenoldeb H<sub>2</sub>O (strwythur  $8 \rightarrow$ 9), eto mae gwahaniaeth rhwng dulliau QM gyda PBEsol+TS yn canfod proses endothermig, *E*<sub>deH</sub> o 0.97 eV, â PBE0+TS ac mae MP2 yn canfod *E*<sub>deH</sub> sy'n llai endothermig o -0.47 a 0.01 eV yn ôl eu trefn. Felly, gwelir yn ogystal â lleihau'r Eact mae H2O yn medru sefydlogi rhywogaeth Sn(IV). Mae dadansoddi gwefrau Mulliken hefyd yn cadarnhau bod colli H o'r grwpiau [Sn(II)-(OH)-Si] yn achosi newid gwefr ar yr atom Sn, gyda gwefr Mulliken bron yn dyblu o 1.40 i 2.72, ar gyfer ocsidio Sn(II) i Sn(IV) heb H2O. Yn yr un modd, mae gwefrau Mulliken yn newid o 1.41 i 2.87 ym mhresenoldeb H2O sy'n awgrymu, er bod rhwydwaith o foleciwlau H<sub>2</sub>O yn lleihau'r rhwystr cinetig ac yn sefydlogi'r cynhyrchion thermodynamig, nid oes effaith ar gyflwr ocsidiad Sn. Yn olaf, wrth ystyried gallu moleciwlau H2O arsugno ar Sn(IV) i ffurfio safle agored, mae pob dull QM yn canfod bod arsugniad un moleciwl H<sub>2</sub>O yn ffafriol gyda Eads o -0.21, -0.18 a -0.73 eV, ar gyfer PBEsol+TS, PBE0, a MP2 yn ôl eu trefn. Serch hynny, wrth gyfrifo Eads ar gyfer ail foleciwl H2O gwelir bod hyn yn anffafriol gyda egnïon o 1.35, 1.53, a 0.83 eV ar gyfer PBEsol+TS, PBE0, a MP2 yn ôl eu trefn, sy'n cadarnhau bod ffurfiad safle agored trwy arsugniad dau foleciwl H2O yn ddibynnol ar dymheredd sydd eisoes wedi cael ei awgrymu yn y llenyddiaeth. Felly, ystyrir astudiaethau o effeithiau H2O ar ddefnyddiau mandyllog, ac asesiad o dirgryniadau mewn seolitau yn gam nesaf pwysig o ran ymchwil.

#### 4.5 Llyfryddiaeth

- Fermann, J. T.; Moniz, T.; Kiowski, O.; McIntire, T. J.; Auerbach, S. M.; Vreven, T.; Frisch, M. J. Modeling Proton Transfer in Zeolites: Convergence Behavior of Embedded and Constrained Cluster Calculations. *J. Chem. Theory Comput.* 2005, *1* (6), 1232–1239.
- (2) Buin, A.; Ma, J.; Huang, Y.; Consta, S.; Hui, Z. Conformational Changes of Trans-1,2-Dichlorocyclohexane Adsorbed in Zeolites Studied by FT-Raman Spectroscopy and Molecular QM/MM Simulations. *J. Phys. Chem. C* 2012, *116* (15), 8608–8618.
- (3) French, S. A.; Sokol, A. A.; Bromley, S. T.; Catlow, C. R. A.; Rogers, S. C.; King, F.; Sherwood, P. From CO<sub>2</sub> to Methanol by Hybrid QM/MM Embedding. *Angewandte Chemie International Edition* **2001**, *40* (23), 4437–4440.
- (4) Bobuatong, K.; Sirijaraensre, J.; Khongprachaab, P.; Pan, P.; Limtrakul, J. The Theoretical Investigation of Oxidative Dehydrogenation of Ethane to Ethene over Fe-ZSM-5: A QM/MM Study. *Technical Proceedings of the 2009 NSTI Nanotechnology Conference and Expo, NSTI-Nanotech 2009* **2009**, *3*, 292–295.
- (5) Deka, R. C.; Hirao, K. Lewis Acidity and Basicity of Cation-Exchanged Zeolites: QM/MM and Density Functional Studies. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 2002, *181* (1), 275–282.
- (6) Clark, L. A.; Sierka, M.; Sauer, J. Relative Stability of Alkoxides and Carbocations in Zeolites. QM/MM Embedding and QM Calculations Applying Periodic Boundary Conditions. In *Studies in Surface Science and Catalysis*; Aiello, R., Giordano, G., Testa, F., Eds.; Impact of Zeolites and other Porous Materials on the new Technologies at the Beginning of the New Millennium; Elsevier, 2002; Vol. 142, pp 643–649.
- (7) Chung, L. W.; Hirao, H.; Li, X.; Morokuma, K. The ONIOM Method: Its Foundation and Applications to Metalloenzymes and Photobiology. *WIREs Computational Molecular Science* 2012, 2 (2), 327–350.
- (8) Chung, L. W.; Sameera, W. M. C.; Ramozzi, R.; Page, A. J.; Hatanaka, M.; Petrova, G. P.; Harris, T. V.; Li, X.; Ke, Z.; Liu, F.; Li, H.-B.; Ding, L.; Morokuma, K. The ONIOM Method and Its Applications. *Chem. Rev.* 2015, *115* (12), 5678–5796.
- (9) Sauer, J.; Sierka, M. Combining Quantum Mechanics and Interatomic Potential Functions in Ab Initio Studies of Extended Systems. *Journal of Computational Chemistry* 2000, 21 (16), 1470–1493.

- (10) Nieminen, V.; Sierka, M.; Murzin, D. Yu.; Sauer, J. Stabilities of C3–C5 Alkoxide Species inside H-FER Zeolite: A Hybrid QM/MM Study. *Journal of Catalysis* 2005, 231 (2), 393–404.
- (11) Eichler, U.; Brändle, M.; Sauer, J. Predicting Absolute and Site Specific Acidities for Zeolite Catalysts by a Combined Quantum Mechanics/Interatomic Potential Function Approach. J. Phys. Chem. B 1997, 101 (48), 10035–10050.
- (12) O'Malley, A. J.; Logsdail, A. J.; Sokol, A. A.; Catlow, C. R. A. Modelling Metal Centres, Acid Sites and Reaction Mechanisms in Microporous Catalysts. *Faraday Discuss.* 2016, 188 (0), 235–255.
- (13) Haase, F.; Sauer, J. Ab Initio Molecular Dynamics Simulation of Methanol Interacting with Acidic Zeolites of Different Framework Structure. *Microporous and Mesoporous Materials* 2000, 35–36, 379–385.
- (14) Nastase, S. a. F.; O'Malley, A. J.; Catlow, C. R. A.; Logsdail, A. J. Computational QM/MM Investigation of the Adsorption of MTH Active Species in H-Y and H-ZSM-5. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2019, *21* (5), 2639–2650.
- (15) Nastase, S. A. F.; Cnudde, P.; Vanduyfhuys, L.; De Wispelaere, K.; Van Speybroeck, V.; Catlow, C. R. A.; Logsdail, A. J. Mechanistic Insight into the Framework Methylation of H-ZSM-5 for Varying Methanol Loadings and Si/Al Ratios Using First-Principles Molecular Dynamics Simulations. *ACS Catal.* 2020, *10* (15), 8904–8915.
- (16) F. Nastase, S. A.; J. Logsdail, A.; A. Catlow, C. R. QM/MM Study of the Reactivity of Zeolite Bound Methoxy and Carbene Groups. *Physical Chemistry Chemical Physics* 2021, 23 (32), 17634–17644.
- (17) F. Nastase, S. A.; A. Catlow, C. R.; J. Logsdail, A. QM/MM Study of the Stability of Dimethyl Ether in Zeolites H-ZSM-5 and H-Y. *Physical Chemistry Chemical Physics* 2021, 23 (3), 2088–2096.
- (18) Montejo-Valencia, B. D.; Curet-Arana, M. C. DFT Study of the Lewis Acidities and Relative Hydrothermal Stabilities of BEC and BEA Zeolites Substituted with Ti, Sn, and Ge. J. Phys. Chem. C 2015, 119 (8), 4148–4157.
- (19) Lu, Y.; Farrow, M. R.; Fayon, P.; Logsdail, A. J.; Sokol, A. A.; Catlow, C. R. A.; Sherwood, P.; Keal, T. W. Open-Source, Python-Based Redevelopment of the ChemShell Multiscale QM/MM Environment. *J. Chem. Theory Comput.* 2019, *15* (2), 1317–1328.

- (20) Perdew, J. P.; Ruzsinszky, A.; Csonka, G. I.; Vydrov, O. A.; Scuseria, G. E.;
  Constantin, L. A.; Zhou, X.; Burke, K. Restoring the Density-Gradient Expansion for Exchange in Solids and Surfaces. *Phys. Rev. Lett.* 2008, *100* (13), 136406.
- (21) Adamo, C.; Barone, V. Toward Reliable Density Functional Methods without Adjustable Parameters: The PBE0 Model. *The Journal of Chemical Physics* 1999, *110* (13), 6158–6170.
- (22) Tkatchenko, A.; Scheffler, M. Accurate Molecular Van Der Waals Interactions from Ground-State Electron Density and Free-Atom Reference Data. *Phys. Rev. Lett.* 2009, *102* (7), 073005.
- (23) Blum, V.; Gehrke, R.; Hanke, F.; Havu, P.; Havu, V.; Ren, X.; Reuter, K.; Scheffler, M. Ab Initio Molecular Simulations with Numeric Atom-Centered Orbitals. *Computer Physics Communications* 2009, *180* (11), 2175–2196.
- (24) van Lenthe, E.; Baerends, E. J.; Snijders, J. G. Relativistic Total Energy Using Regular Approximations. *The Journal of Chemical Physics* **1994**, *101* (11), 9783–9792.
- (25) Gale, J. D. GULP: A Computer Program for the Symmetry-Adapted Simulation of Solids. *Faraday Trans.* **1997**, *93* (4), 629–637.
- (26) Hill, J. R.; Sauer, J. Molecular Mechanics Potential for Silica and Zeolite Catalysts Based on Ab Initio Calculations. 1. Dense and Microporous Silica. J. Phys. Chem. 1994, 98 (4), 1238–1244.
- (27) Sherwood, P.; Vries, A. H. de; Collins, S. J.; Greatbanks, S. P.; Burton, N. A.; Vincent, M. A.; Hillier, I. H. Computer Simulation of Zeolite Structure and Reactivity Using Embedded Cluster Methods. *Faraday Discussions* 1997, *106* (0), 79–92.
- (28) Kästner, J.; Carr, J. M.; Keal, T. W.; Thiel, W.; Wander, A.; Sherwood, P. DL-FIND: An Open-Source Geometry Optimizer for Atomistic Simulations. *J. Phys. Chem. A* 2009, *113* (43), 11856–11865.
- (29) Broyden, C. G. The Convergence of a Class of Double-Rank Minimization Algorithms1. General Considerations. *IMA J Appl Math* 1970, 6 (1), 76–90.
- (30) Fletcher, R. A New Approach to Variable Metric Algorithms. *The Computer Journal* 1970, *13* (3), 317–322.
- (31) Goldfarb, D. A Family of Variable-Metric Methods Derived by Variational Means. *Math. Comp.* 1970, 24 (109), 23–23.
- (32) Shanno, D. F. Conditioning of Quasi-Newton Methods for Function Minimization. *Math. Comp.* 1970, 24 (111), 647–647.
- (33) Curtiss, L. A.; Raghavachari, K.; Redfern, P. C.; Pople, J. A. Assessment of Gaussian-2 and Density Functional Theories for the Computation of Enthalpies of Formation. *The Journal of Chemical Physics* **1997**, *106* (3), 1063–1079.
- (34) NIST. Computational Chemistry Comparison and Benchmark DataBase. https://cccbdb.nist.gov/vibscalejust.asp (cyrchwyd ar 2021-08-13).
- (35) Irikura, K. K.; Johnson, R. D.; Kacker, R. N. Uncertainties in Scaling Factors for Ab Initio Vibrational Frequencies. J. Phys. Chem. A 2005, 109 (37), 8430–8437.
- (36) Irikura, K. K.; Johnson, R. D.; Kacker, R. N.; Kessel, R. Uncertainties in Scaling Factors for *Ab Initio* Vibrational Zero-Point Energies. *The Journal of Chemical Physics* 2009, *130* (11), 114102.
- (37) Navar, R.; Tarantino, G.; Beynon, O. T.; Padovan, D.; Botti, L.; Gibson, E. K.; Wells, P. P.; Owens, A.; Kondrat, S. A.; Logsdail, A. J.; Hammond, C. Tracking the Solid-State Incorporation of Sn into the Framework of Dealuminated Zeolite Beta, and Consequences for Catalyst Design. *J. Mater. Chem. A* 2022, *10* (41), 22025–22041.
- (38) Dib, E.; Costa, I. M.; Vayssilov, G. N.; Aleksandrov, H. A.; Mintova, S. Complex H-Bonded Silanol Network in Zeolites Revealed by IR and NMR Spectroscopy Combined with DFT Calculations. *J. Mater. Chem. A* 2021, *9* (48), 27347–27352.
- (39) Berger, D.; Logsdail, A. J.; Oberhofer, H.; Farrow, M. R.; Catlow, C. R. A.; Sherwood,
  P.; Sokol, A. A.; Blum, V.; Reuter, K. Embedded-Cluster Calculations in a Numeric
  Atomic Orbital Density-Functional Theory Framework. *The Journal of Chemical Physics* 2014, *141* (2), 024105.
- (40) Sushkevich, V. L.; Ivanova, I. I.; Yakimov, A. V. Revisiting Acidity of SnBEA Catalysts by Combined Application of FTIR Spectroscopy of Different Probe Molecules. J. Phys. Chem. C 2017, 121 (21), 11437–11447.
- (41) Courtney, T. D.; Chang, C.-C.; Gorte, R. J.; Lobo, R. F.; Fan, W.; Nikolakis, V. Effect of Water Treatment on Sn-BEA Zeolite: Origin of 960 Cm-1 FTIR Peak. *Microporous* and Mesoporous Materials 2015, 210, 69–76.

# Pennod 5

## Mesur Effeithiau Anharmonig mewn Sëolit Beta

Mae'r bennod hon yn cynnwys astudiaeth o effeithiau anharmonig trwy ystyried Si-B, a'r systemau BEA sy'n bresennol yn ystod YCS, sef H-β, deAl-β, a Sn-β. Mae'r astudiaethau yn canfod bod BEA sy'n meddu ar ddiffygion a heteroatomau yn dangos priodweddau anharmonig uwch o gymharu â Si- $\beta$ , gyda threfn cryfder anharmonig H- $\beta$  > deAl- $\beta$  > Sn- $\beta$  > Si-β. Yn ogystal â hyn, gwelir bod systemau BEA yn meddu ar briodweddau anharmonig uwch o gymharu â systemau silicad dwys megis cwarts, a systemau mandyllog llai megis sodalit, sy'n awgrymu bod topoleg a natur mandyllog BEA yn effeithio ar briodweddau anharmonig. Felly, wrth ystyried cyfraniad effeithiau anharmonig ar foddau dirgrynol BEA, gwelir bod moddau dirgrynol amledd isel, sef ffononau acwstig, yn meddu ar gyfraniadau anharmonig uchel iawn. Mae'r moddau amledd isel hyn yn cyfateb i foddau 'meddal' y fframwaith a berthyn i natur hyblyg fframwaith BEA sydd yn ganlyniad i faint y mandwll. Wrth fesur effeithiau anharmonig pob elfen gemegol, gwelir bod cyfraniadau effeithiau anharmonig yn amrywio ar gyfer elfennau gwahanol, gyda Si ac O yn meddu ar gyfraniadau anharmonig is o gymharu â Al, H, a Sn. Mae mesur cyfraniadau anharmonig pob atom yn dangos bod priodweddau anharmonig wedi'u lleoli ar safle actif BEA, sef y safle-T2, sy'n dangos efallai bod gan effeithiau anharmonig oblygiadau o ran y priodweddau catalytig. Gwelir bod moddau dirgrynol sy'n cynnwys cyfraniadau anharmonig yn cyd-fynd yn well â sbectrwm isgoch arbrofol o gymharu ag efelychiadau dirgrynol sy'n seiliedig ar y brasamcan harmonig, ac felly yn dangos o ganlyniad i briodweddau anharmonig uchel BEA nad yw dulliau sy'n seiliedig ar y brasamcan harmonig yn medru disgrifio moddau dirgrynol BEA yn llawn. Yn olaf, ystyrir effeithiau moleciwlau H<sub>2</sub>O a thymheredd uwch ar natur anharmonig Sn-β, a gwelir eu bod yn cynyddu cryfder effeithiau anharmonig.

#### 5.1 Cyflwyniad

Gwelir o Bennod 3 a 4 bod astudiaethau in situ ac ab initio wedi cael eu defnyddio yn llwyddiannus i astudio mecanwaith YCS.<sup>1</sup> Mae'r gymhariaeth rhwng sbectra DRIFTS ac efelychiadau dirgrynol wedi dadorchuddio camau allweddol ym mecanwaith YCS, megis newid cyd-drefniant Sn(II) asetad o fod yn undanheddog i ddeudanheddog, ffurfiad asid asetig, ac ocsideiddiad Sn. Defnyddir y dull gwahaniaethau meidraidd yn ystod efelychiadau dirgrynol sy'n seiliedig ar y brasamcan harmonig (Pennod 2). Er bod hyn yn ddull poblogaidd o fodelu dirgryniadau oherwydd y nifer fach o adnoddau cyfrifiadurol sydd eu hangen i gyfrifo moddau dirgrynol, ceir nifer o anfanteision sy'n tarddu o'r brasamcan syml hwn. Mae'r cysyniad bod y PES yn gwadratig ar gyfer isafbwynt egnïol yn anaddas wrth ddisgrifio priodweddau nifer o ddefnyddiau, a gelwir priodweddau sydd methu cael eu disgrifio gan y brasamcan harmonig yn effeithiau anharmonig. At hynny, ceir nifer o briodweddau seolitau na ellir eu disgrifio gan y brasamcan harmonig. Mae ffenomena megis cludiant gwres, trawsnewidiad cyflwr mater, ac ehangiad thermol dellten yn enghreifftiau o briodweddau defnyddiau sy'n tarddu o effeithiau anharmonig. Yn ogystal â hyn, mae prosesau catalytig endothermig/ecsothermig sy'n digwydd tu fewn i ddefnyddiau fel seolitau yn medru achosi lleihad/cynnydd mewn tymheredd lleol sy'n gwasgaru trwy effeithiau anharmonig.

Yn y gorffennol, archwiliodd astudiaethau effeithiau anharmonig mewn seolitau ond hyd yn hyn maent wedi canolbwyntio ar ffenomena megis trylediad ac arsugniad moleciwlau, ehangiad thermol dellten neu i gywiro moddau dirgrynol cyfrifiadurol.<sup>2–10</sup> Ceir astudiaethau yn crybwyll effeithiau hyblygrwydd fframweithiau seolitaidd mawr, megis MFI, sy'n medru lleihau egni trylediad ac arsugniad moleciwl oherwydd y ffynnon egni potensial bas sy'n bodoli wrth i'r mandwll newid oherwydd presenoldeb moleciwl gwadd.<sup>9</sup> Mae astudiaethau o'r fath yn herio dulliau sy'n trin fframwaith seolitau mewn ffordd statig ac anhyblyg. Yn ogystal â hyn, mae astudiaethau hefyd wedi cywiro egnïon dirgrynol a geir o'r brasamcan harmonig er mwyn ystyried effeithiau anharmonig wrth archwilio arsugniad moleciwlau bach ar arwyneb seolitau.<sup>6</sup> Serch hynny, prin yw'r nifer o astudiaethau sydd wedi canolbwyntio ar briodweddau catalytig, efelychu sbectra isgoch o egwyddorion sylfaenol, a cheisio rhesymu effeithiau anharmonig o ran natur fframwaith seolitau. Mae hyn yn rhannol o ganlyniad i'r diffyg gallu i fesur cryfder a natur effeithiau anharmonig mewn defnyddiau, ond yn ddiweddar mae'r datblygiad o fetrigau sydd yn gallu mesur effeithiau anharmonig wedi gwneud hyn yn bosib.<sup>11,12</sup> Felly, mae'r angen ar gyfer astudiaethau sy'n mesur effeithiau anharmonig mewn seolitau yn holl bwysig, oherwydd mae gwybodaeth am briodweddau'r defnydd, yn enwedig sut mae egni yn cael ei greu a'i wasgaru mewn seolitau yn medru dadorchuddio effeithiau ar actifedd catalytig. Gall hyn hefyd arwain at ddadansoddi dilysrwydd dulliau fel y brasamcan harmonig ar gyfer modelu seolitau, sy'n angenrheidiol. Mae datblygiadau diweddar mewn dulliau a phecynnau meddalwedd sy'n mesur effeithiau anharmonig yn creu cyfleoedd ar gyfer mynd i'r afael â rhai o'r heriau sy'n deillio o'r brasamcan harmonig wrth fodelu catalyddion mandyllog, yn enwedig yng nghyd-destun Sn- $\beta$  a'r broses YCS.

Yn y bennod hon, ceir tri phrif nod i'w archwilio; yn gyntaf, rhagdybir bod seolitau yn fframweithiau anharmonig iawn, felly bydd mesur cryfder effeithiau anharmonig yn rhoi gwybodaeth ar briodweddau sylfaenol BEA. Bydd hyn yn cynnig mewnwelediad ar y trawsnewid sy'n digwydd ar y safle catalytig wrth i rywogaethau BEA gwahanol cael eu ffurfio yn ystod YCS. Yn ail, trwy fesur cryfder dirgryniadau anharmonig BEA, bydd astudio effeithiau cynyddu tymheredd o ddiddordeb, yn enwedig wrth ystyried y gwresogi sy'n digwydd yn ystod YCS. Yn ogystal â hyn, bydd archwilio'r perthynas rhwng dŵr, sy'n chwarae rhan ym mecanwaith YCS, ac effeithiau anharmonig hefyd o ddiddordeb. Yn olaf, cymharir efelychiadau harmonig ac anharmonig â sbectra isgoch o arbrawf, a gwelir os ydy ddulliau sy'n ystyried dirgryniadau anharmonig mewn gwell cytundeb ag arbrofion wrth astudio sëolit BEA.

#### **5.2 Dull**

Defnyddiwyd y pecyn meddalwedd '*Fritz Haber Institute – Ab inito simulations*' (FHI-aims) wrth wneud cyfrifiadau DFT, sef cod strwythur electronig sy'n trin pob electron ac yn defnyddio potensialau llawn, sy'n medru cael ei ddefnyddio ar gyfer system gyfnodol a rhai moleciwlaidd.<sup>13</sup> Mae FHI-aims yn defnyddio NAOs, ac wrth wneud cyfrifiadau defnyddiwyd setiau sylfaenol 'ysgafn' (fersiwn 2010). Defnyddiwyd y ffwythianolyn XC PBEsol,<sup>14</sup> gyda'r cywiriad Tkatchenko-Scheffler<sup>15</sup>, i sicrhau cysondeb â phenodau blaenorol. Wrth wneud cyfrifiadau, defnyddiwyd grid samplu pwynt-**k** Monkhorst-Pack o 2x2x2 ar gyfer systemau BEA, 6x6x6 ar gyfer sodalit, a 12x12x10 ar gyfer  $\alpha$ -cwarts.<sup>16</sup> Yn ystod cyfrifiadau DFT, ystyriwyd y cylchred maes hunan-gyson wedi'i gydgyfeirio pan fo'r newid mewn dwysedd electronig yn llai na 10<sup>-6</sup> e/a0<sup>3</sup>. Defnyddiwyd y brasamcan trefn serofed arferol (ZORA)<sup>17</sup> ar gyfer disgrifiad perthnaseddol o'r system, ac yn ystod cyfrifiadau cyfyngwyd sbiniau'r electronau.

Defnyddiwyd y pecynnau Python *Atomic Simulation Environment* (ASE) a '*Fritz Haber Institue-Vibrations*' (FHI-vibes) i drin modelau strwythurol.<sup>11,12,18</sup> Crëwyd model cychwynnol o gell uned BEA o'r adeiledd a ganfu gan Newsam *et al.* (192 atomau, *a,b* = 12.632 Å, *c* = 26.186 Å),<sup>19</sup> ble roedd y model cychwynnol yn ddarostyngedig i optimeiddiad geometrig llawn gan ddefnyddio'r algorithm BFGS,<sup>20–23</sup> ac ystyriwyd yr optimeiddio wedi'i gydgyfeirio pan oedd y grymoedd sy'n weddill ar yr atomau yn llai na 0.001 eV Å<sup>-1</sup>. Yn sgil hyn, cynhaliwyd optimeiddio ar gyfesurynnau yr atomau yn unig (h.y. cell uned yn statig) ar strwythurau o'r math BEA sy'n cael eu ffurfio yn ystod YCS, gan ddefnyddio'r un algorithm optimeiddio a meini prawf cydgyfeiriant. Cyfrifwyd effeithiau anharmonig gyda FHI-vibes. Cynhaliwyd efelychiadau aiMD â FHI-vibes, FHI-aims, ac ASE, yn defnyddio deinameg Langevin ac ensemble NVT. Defnyddiwyd y pecyn Python HiPhive i echdynnu cysonion grym harmonig trwy broses atchwel.<sup>24</sup> Cyfrifwyd moddau dirgrynol harmonig gyda ASE â dadleoliad atomig o 0.01 Å, a defnyddiwyd ffactor graddfa o 0.99 fel y deilliwyd ym Mhennod 3.

#### 5.3 Canlyniadau a Thrafodaeth

### 5.3.1 Gweithdrefn ar gyfer Cyfrifo Cryfder Effeithiau Anharmonig

Mae'n bosib mesur cryfder effeithiau anharmonig trwy ddefnyddio'r metrig  $\sigma$ , a gweithdrefn (Ffigur 5.1), a ddyfeisiwyd gan Knoop *et al.*<sup>11</sup> Yn gyntaf, mae angen canfod y cysonion grym harmonig, sy'n bosib trwy wneud cyfrifiad ffonon gan ddefnyddio dull gwahaniaethau meidraidd. Gellir dilysu'r dull hwn trwy ddadansoddi'r strwythur band ffonon a welir ar gyfer system harmonig iawn megis  $\alpha$ -cwarts (Ffigur 5.2a). Mae'r bandiau a welir yn real ac yn bositif (Ffigur 5.2b). Yn dilyn y weithdrefn hon, mae angen samplu'r PES 'go iawn', sy'n cynnwys y wybodaeth am gyfraniadau grymoedd anharmonig. Gwneir hyn trwy redeg efelychiadau aiMD ar dymheredd o 300 K (Ffigur 5.2c), sy'n samplu dadleoliad, h.y. dirgryniadau, yr atomau ar dymheredd ystafell. Trwy ddefnyddio hafaliad 5-1, mae'n bosib canfod cyfraniad grymoedd anharmonig i'r PES, ac o ganlyniad, effeithiau anharmonig sef y gwahaniaeth rhwng y PES 'go iawn' a'r PES harmonig trwy gyfrifo'r gwyriad safonol.



Ffigur 5.1. Sgematig o'r weithdrefn i ganfod sgôr ar gyfer effeithiau anharmonig.

Mae'r gwyriad safonol o ddosraniad y grymoedd anharmonig yn cael ei fesur, sy'n cyfateb i'r gwall isradd sgwâr cymedrig (RMSE) yn y model harmonig fel y'i dyfeisiwyd gan Knoop *et al*.:

$$\sigma^{A}(T) = \frac{\sigma[\mathbf{F}^{A}]_{T}}{\sigma[\mathbf{F}]_{T}} = \sqrt{\frac{\sum_{I,\alpha} \langle (\mathbf{F}_{I,\alpha}^{A})^{2} \rangle_{T}}{\sum_{I,\alpha} \langle (\mathbf{F}_{I,\alpha})^{2} \rangle_{T}}}$$
(5-1)

 $\sigma^{A}(T)$  yw sgôr anharmonig ar dymheredd T,  $F^{A}$  yw'r grymoedd anharmonig, F yw'r grymoedd o'r PES,  $\alpha$  yw'r grym cyfansoddol sy'n gweithredu ar atom *I*.

Yn gyntaf, ystyrir system silicad syml megis  $\alpha$ -cwarts, a gwelir wrth ddefnyddio'r dull hwn bod cwarts yn ddefnydd harmonig iawn ac yn meddu ar sgôr anharmonig o 0.21, sy'n golygu mai dim ond 21% o'r grymoedd ar hyd y PES sy'n anharmonig. Felly trwy gymharu'r grymoedd a ganfu o'r brasamcan harmonig a'r grymoedd a geir o efelychiad aiMD, mae'n bosib mesur cryfder effeithiau anharmonig.



**Ffigur 5.2.** A: Gorgell  $\alpha$ -cwarts, gyda'r gell uned yn amgaeëdig yn y bocs du. B: Strwythur band ffonon cwarts yn defnyddio'r brasamcan harmonig. C: Data o efelychiadau aiMD ar 300 K, yn dangos tymheredd yn ystod y cyfrifiad, cyfanswm yr egni, a dadleoliad atomig.

Felly, gellir nawr ddefnyddio'r dull ag amlinellwyd i astudio silicadau mandyllog. Ar gyfer seolitau megis sodalit (SOD, Ffigur 5.3a) mae cyfrifiadau ffonon yn rhoi bandiau negyddol sy'n wastad iawn, ac mae hyn yn arwyddocaol o ganlyniadau anffisegol, er bod y llenyddiaeth wedi ceisio esbonio ystyr y math hwn o fandiau.<sup>25</sup> Serch hynny, ni wnaeth mireinio gosodiadau'r cyfrifiad, megis tynhau'r meini prawf ar gyfer maint y gorgell, optimeiddio geometrig, neu faint y dadleoliad atomig, unrhyw wahaniaeth i'r strwythur band (Ffigur 5.3b). Felly, trwy wneud efelychiadau aiMD tymheredd isel (20 K, Ffigur 5.3c), mae'n bosib samplu'r PES ar egni digon isel i ddynwared y PES harmonig, oherwydd dadleoliad atomig bychain a geir ar dymereddau isel. Yn sgil hyn, mae'n bosib echdynnu'r cysonion grym harmonig trwy ddefnyddio proses atchwel.<sup>24,26</sup> Wrth ystyried bod efelychiad aiMD yn samplu

mudiannau atomau mewn dellten, mae'n bosib deillio'r cysonion grym trwy aildrefnu hafaliad 2-59 ym Mhennod 2 a'r dull gwahaniaethau meidraidd :

$$\boldsymbol{\Phi}_{ij}^{\alpha\beta} = \frac{\partial^2 \mathbf{V}}{\partial \boldsymbol{u}_i^{\alpha} \boldsymbol{u}_j^{\beta}} = \frac{\partial \boldsymbol{F}_i^{\alpha}}{\partial \boldsymbol{u}_j^{\beta}} \approx \frac{\boldsymbol{F}_i^{\alpha}(h) - \boldsymbol{F}_i^{\alpha}(0)}{h}$$
(5-2)

 $\Phi_{ij}^{\alpha\beta}$  yw'r cysonyn grym o ddadleoliad atomau *i* a *j* yng nghyfeiriadau Cartesiaidd  $\alpha$  a  $\beta$ ,  $F_i^{\alpha}$  yw'r grym sy'n gweithredu ar atom *i*,  $u_i^{\alpha}$  yw dadleoliad atom *i* yng nghyfeiriad  $\alpha$ , a *h* yw'r dadleoliad meidraidd o atom *j* yng nghyfeiriad  $\beta$ .

Serch hynny, mae echdynnu cysonion grym o efelychiadau aiMD yn drwm o ran adnoddau cyfrifiadurol. Felly, gellir defnyddio proses atchwel i ddatrys yr hafaliad 5-2 trwy drin rhai o'r newidion fel paramedrau ffitio fel y dyfeisiwyd Eriksson *et al*.:<sup>24</sup>

$$\boldsymbol{F} = \boldsymbol{M}\boldsymbol{p} \tag{5-3}$$

F yw'r grymoedd targed, M yw'r matrics ffitio, a p yw'r paramedrau ffitio. Golyga hyn bod graddfa'r cyfrifiad yn cynyddu'n llinol, sy'n hepgor y nifer fawr iawn o adnoddau cyfrifiadurol sydd eu hangen fel arall, yn enwedig ar gyfer cell unedau mawr fel BEA.

Felly, wrth ddadansoddi'r band strwythur o'r cysonion grymoedd ar dymheredd o 20 K, ceir sbectrwm ffonon gwell, gyda rhifau positif a real ar y pwyntiau cymesurol (Ffigur 5.3b), ble mae effeithiau anharmonig yn cael eu mesur. Gellir nawr ddefnyddio'r dull hwn, ynghyd ag efelychiadau aiMD ar dymheredd o 300 K i ganfod sgôr anharmonig ar gyfer sodalit, yn yr un modd a ddisgrifiwyd ar gyfer  $\alpha$ -cwarts. Canfu bod gan sodalit sgôr anharmonig,  $\sigma_A$ , o 0.45, felly mae 45% o'r grymoedd yn anharmonig, sy'n gynnydd sylweddol o gymharu ag  $\alpha$ -cwarts. Er bod y ddau ddefnydd wedi'i greu allan o unedau SiO<sub>x</sub>, tybir bod y gwahaniaeth mewn  $\sigma_A$ yn ganlyniad i'r adeiledd gwahanol, sy'n fwy hyblyg yn SOD oherwydd y mandyllau a'r ceudodau. Felly, gwelir bod topoleg yn chwarae rhan fawr mewn effeithiau anharmonig.



**Ffigur 5.3.** A: Gorgell SOD, gyda'r gell uned yn amgaeëdig yn y bocs du. B: Strwythur band ffonon SOD yn defnyddio'r brasamcan harmonig (top) a thrwy echdynnu cysonion grym o gyfrifiad aiMD (gwaelod). C: Data o efelychiadau aiMD ar 300 K, yn dangos tymheredd yn ystod y cyfrifiad, cyfanswm yr egni, a dadleoliad atomig.

Yn yr un modd gellir nawr ddefnyddio'r un dull i edrych ar Si-β. Gan ddilyn yr un weithdrefn, echdynnir y cysonion grym o daflwybr aiMD ar dymheredd o 20 K, trwy ddefnyddio proses atchwel. Gwelir o Ffigur 5.4, bod cydgyfeirio'r nifer o samplau (delweddau) o'r taflwybr aiMD yn bwysig i sicrhau cysonion grym synhwyrol. Gwelir bod defnyddio 52 o samplau aiMD yn rhoi bandiau negyddol heb fwlch band, ond mae cynyddu i 100 o samplau yn sicrhau bod y bandiau yn dechrau troi'n bositif a real ar y pwyntiau cymesurol â phresenoldeb bwlch band. Mae cynyddu nifer y samplau i 250 yn sicrhau bod y bandiau i gyd yn bositif ac yn real, felly defnyddir 250 o samplau i hyfforddi'r proses atchwel o echdynnu cysonion grym ar gyfer systemau o fath BEA.



**Ffigur 5.4.** A: Strwythur band ffonon BEA a geir wrth echdynnu cysonion grym wrth efelychiad aiMD B: cyfraniad effeithiau anharmonig i bob modd dirgrynol  $\sigma_s^A$ . Mae'r lliwiau yn cynrychioli'r nifer y samplau 52 (coch), 100 (glas), 250 (gwyrdd) o'r taflwybr aiMD a ddefnyddir i hyfforddi'r model echdynnu.

Mae'n bwysig sicrhau bod y dulliau gwahanol a ddefnyddir yn medru canfod yr un canlyniadau. Yn achos y fframwaith BEA, gwelir o'r VDOS nad oes gwahaniaeth mawr rhwng y dulliau gwahanol o asesu ffononau a chanfod grymoedd harmonig. Yn Ffigur 5.5, gwelir nad oes gwahaniaeth mawr rhwng y prif nodweddion a welir yn y VDOS ar gyfer cyfrifo ffononau gyda'r dull gwahaniaethau meidraidd, trwy ddefnyddio'r efelychiadau aiMD ar 20 K, neu echdynnu'r cysonion o efelychiad aiMD trwy ddefnyddio proses atchwel. Yn hynny o beth, gellir ystyried y dulliau i fod yn unfath o ran canfod cysonion grym harmonig.



**Ffigur 5.5.** VDOS fframwaith BEA yn defnyddio dulliau gwahanol gyda chyfrifiad ffonon ar sail y brasamcan harmonig (coch), trwy echdynnu cysonion grym o efelychiad aiMD ar 20 K (gwyrdd), trwy wneud trawsnewidiad Fourier ar gyflymderau o efelychiad aiMD ar 20K (glas).

Serch hynny, mae canfod  $\sigma^A$  trwy ddefnyddio cysonion grym harmonig sydd wedi'i echdynnu o aiMD 20 K a chysonion grym ar gyfer MD 300 K yn rhoi gwerthoedd  $\sigma$  anffisegol. Yn y dull hwn ceir  $\sigma^A$ o 1.18 ac ystyrir hyn yn afresymol o uchel oherwydd ni all grymoedd anharmonig wneud cyfraniad i'r PES sydd dros 100%. Mae hyn hefyd yn amlwg wrth edrych ar gyfraniad effeithiau anharmonig i bob modd dirgrynol,  $\sigma_s^A$ , (Ffigur 5.4), a gwelir bod nifer o foddau dirgrynol yn meddu ar gyfraniadau anharmonig sydd dros 100%. Gall hyn fod o ganlyniad i hyblygrwydd fframwaith BEA a maint y mandwll, sy'n golygu bod systemau BEA yn ddefnyddiau anharmonig iawn. Mae hyn yn esbonio pam mae'r dull ag amlinellwyd yn flaenorol yn gweithio ar gyfer silicadau dwys (cwarts) a rhai sy'n meddu ar faint mandwll llai (SOD) ac sy'n ymddwyn yn fwy harmonig. Ffordd amgen o samplu'r PES ar dymheredd 300 K yw i ddefnyddio cysonion grym harmonig i greu PES. Mae'r potensial aml-gyrff o efelychiadau MD yn medru cael ei ddefnyddio i ganfod esblygiad dynamig y system gemegol a phriodweddau arsylladwy ar hyd taflwybr yr efelychiad. Yn hynny o beth, gellir creu strwythurau i samplu PES system drwy'r gwerthoedd arsylladwy yn unig sydd eu hangen i ganfod gwerthoedd thermodynameg disgwyliedig. Felly mae'n bosib creu samplau yn seiliedig ar y brasamcan harmonig trwy ddosraniad ar hap pwysol yn ôl tebygolrwydd a ddisgrifir gan West *et al*.:<sup>27,28</sup>

$$V^{(2)}(\boldsymbol{R}) = \frac{1}{2} \sum_{I,J} \Delta \boldsymbol{R}_{I} \cdot \boldsymbol{\Phi}_{I,J} \Delta \boldsymbol{R}_{J}$$
(5-4)

 $V^{(2)}(\mathbf{R})$  yw'r PES,  $\mathbf{\Phi}_{I,J}$  yw'r cysonyn grym mewn ffurf matrics 3x3, a  $\Delta \mathbf{R}$  yw dadleoliad atomau *I* a *J*. Gellir datrys yr hafaliad hwn yn ddadansoddol trwy:

$$\Delta \boldsymbol{R}(t) = \frac{1}{\sqrt{M_I}} \sum_{s} \boldsymbol{e}_{s,I} A_s \sin(\omega_s t + \phi_s)$$
(5-5)

 $\boldsymbol{e}_{s,I}$  yw'r eigenfector o'r matrics dynameg  $D_{IJ} = \boldsymbol{\Phi}_{I,J} / \sqrt{M_I M_J}$  sy'n cyfateb i atom *I* a moddau ffonon *s* a  $\omega_s$ . Mae'r osgled  $A_s$  a'r cyfnod  $\phi_s$  yn cael ei rhewi yn ôl y cyflyrau cychwynnol { $\boldsymbol{R}(t_0), \boldsymbol{P}(t_0)$ }, pe bai ecwilibriwm thermol yn ôl yr hyn a ddisgrifir gan Dove *et al*.:<sup>29</sup>

$$\langle A_s \rangle = \sqrt{\frac{h}{\omega_s} (n_B(\omega_s, T) + \frac{1}{2})} \xrightarrow{k_B \gg h \omega_s} \frac{\sqrt{2k_B T}}{\omega_s}$$
(5-6)

Wrth ystyried bod  $sin(\omega_s t + \phi_s)$  yn rhif ar hap sy'n dynwared amrywiad thermol, gellir creu samplau trwy:

$$\Delta \boldsymbol{R}(t) = \frac{1}{\sqrt{M_I}} \sum_{s} \zeta_s(n) \boldsymbol{e}_{s,I} \langle A_s \rangle$$
(5-7)

Mae  $\langle A_s \rangle$  yn cael ei ddiffinio yn hafaliad 5-5, a  $\zeta_s(n)$  yw'r rhif ar hap sydd wedi cael ei normaleiddio a *n* yw nifer y samplau.

Yn y dull hwn, mae'r wybodaeth am y grymoedd anharmonig dal yn cael ei ganfod trwy DFT ac er nad yw'r dull hwn o samplu mor systematig o gymharu ag aiMD, gellir gwerthuso cyfraniadau anharmonig mewn fframwaith ffononau. Felly, trwy ddefnyddio'r dull hwn, mae'n bosib i gyflymu y broses o samplu'r PES, drwy gyfres o gyfrifiadau pwynt sengl yn unig sy'n cael eu gwneud ar samplau strwythurol ar hyd y PES, sy'n defnyddio llai o adnoddau cyfrifiadurol o gymharu ag efelychiadau aiMD. Fel arfer defnyddir y dull hwn ar gyfer defnyddiau sy'n disgwyl ymddwyn yn harmonig iawn, ond yn achos BEA, oherwydd y priodweddau anharmonig cryf a welir, mae samplu yn y ffordd hon yn medru disgrifio natur anharmonig y defnydd, a welir yn Ffigur 5.6. Yn ogystal â hyn, gwelir bod gwasgariad y moddau dirgrynol yn cydgyfeirio ar ôl n = 50 sampl, felly defnyddir 50 sampl ar gyfer pob system BEA arall.



**Ffigur 5.6.**  $\sigma_s^A$  ar gyfer seolitau BEA, mae *n* yn dynodi nifer o samplau Monte Carlo a ddefnyddir.

Trwy ddefnyddio'r efelychiadau aiMD ar dymheredd o 20 K (Ffigur 5.7) a samplu Monte Carlo ar dymheredd o 300 K (Ffigur 5.8), mae'n bosib canfod grymoedd  $F_i^2$  a  $F_i$ , ac yna fesur  $\sigma^A$  yn ôl hafaliad 5-1 i asesu cyfraniad effeithiau anharmonig ar briodweddau y fframweithiau BEA sy'n bresennol yn ystod YCS.



**Ffigur 5.7.** Cyfartaledd tymheredd, egni a ddadleoliadau ar gyfer efelychiad aiMD A: Sn- $\beta$  B: Si- $\beta$  C: deAl- $\beta$  ch) H- $\beta$ .



**Ffigur 5.8.** Cyfartaledd tymheredd, egni a dadleoliadau ar gyfer efelychiad Monte Carlo A: Sn- $\beta$  B: Si- $\beta$  C: deAl- $\beta$  ch) H- $\beta$ .

#### 5.3.2 Effeithiau Anharmonig mewn Systemau BEA

Canfu sgôr ar gyfer cyfanswm yr effeithiau anharmonig ar gyfer Si- $\beta$  i fod yn 0.29, sy'n golygu bod effeithiau anharmonig yn cyfrannu 29% i gyfanswm yr holl rymoedd (Ffigur 5.9). Gwelir bod  $\sigma^A$  yn disgyn ychydig yn ystod YCS, wrth i gynhyrchion BEA gwahanol gael eu creu, gyda  $\sigma^A$  o 0.35, 0.34, a 0.32 ar gyfer H- $\beta$ , deAl- $\beta$ , a Sn- $\beta$ , yn ôl eu trefn. Serch hynny, gwelir fframweithiau BEA, sy'n cynnwys heteroatomau neu ddiffygion  $\sigma^A$  uwch o gymharu â Si- $\beta$ , sy'n awgrymu bod effeithiau lleol fel amnewid neu gael gwared ar atomau yn medru effeithio natur anharmonig y fframwaith. Yn ogystal â hyn, mae gan y fframweithiau BEA  $\sigma^A$  uwch o gymharu ag  $\alpha$ -cwarts, sy'n cadarnhau'r cysyniad bod hyblygrwydd a natur mandyllog yn effeithio ar briodweddau anharmonig. Nodir bod  $\sigma^A$  systemau BEA yn is o gymharu â SOD, ble disgwylir iddynt fod yn uwch, ond oherwydd y brasamcanion a wneir i ystyried cryfderau anharmonig uwch BEA, nid oes modd cymharu'r ddau fframwaith a'i gilydd.



**Ffigur 5.9.** Sgôr anharmonig,  $\sigma^A$ , ar gyfer systemau BEA o gymharu â  $\alpha$ -cwarts. Dangosir gorgell o  $\alpha$ -cwarts (108) a rhanbarth (hyd at 5 NN) o amgylch y safle actif T2 o'r systemau BEA. Mae'r atomau coch, llwydfelyn, gwyn, du, oren, a llwyd yn cynrychioli O, Si, H, C, Al, a Sn, yn ôl eu trefn.

Yn ogystal â mesur effeithiau anharmonig ar gyfer yr holl system,  $\sigma^A$ , mae'n hefyd yn bosib i gyfrifo cyfraniadau effeithiau anharmonig ar gyfer bob modd dirgrynol  $\sigma_s^A$  (Ffigur 5.10). Mae plotio  $\sigma_s^A$  yn erbyn amledd pob modd ( $\omega_s$ ) ar gyfer Si-, H-, deAl-, a Sn- $\beta$  yn dangos bod  $\sigma_s^A$ yn newid yn sylweddol wrth ystyried sbectrwm dirgrynol y fframweithiau BEA. Ar gyfer Si, deAl, a Sn- $\beta$ , mae moddau dirgrynol sy'n llai na 200 cm<sup>-1</sup> yn hynod o anharmonig, gyda phob modd dirgrynol yn meddu ar  $\sigma_s^A$  sy'n fwy na 0.4. Ar gyfer yr amrediad o 1-10 cm<sup>-1</sup> mae rhai moddau dirgrynol yn meddu ar  $\sigma_s^A$  o 1, sy'n golygu bod y moddau hyn yn 100% anharmonig. Mae'r gwerthoedd anharmonig uchel yn dadfeilio'n gyflym ar gyfer amleddau > 200 cm<sup>-1</sup> gyda gwerthoedd cyfartalog  $\sigma_s^A$  o 0.29, 0.33, a 0.39 ar gyfer Si-, Sn-, a deAl- $\beta$  yn ôl eu trefn.

Ar gyfer H- $\beta$ , mae'r gwerthoedd anharmonig uchel ar gyfer y moddau dirgrynol amledd isel yn dadfeilio'n fwy graddol o gymharu â'r systemau BEA eraill, gyda rhan fwyaf o'r amleddau yn meddu ar werthoedd  $\sigma_s^A$  hyd at 400 cm<sup>-1</sup>, a gwerth cyfartalog o 0.58. Gwelir bod deAl- $\beta$  yn meddu ar gyfraniadau anharmonig uwch yn yr amrediad o 700-900 cm<sup>-1</sup> o gymharu â'r systemau BEA eraill, gyda  $\sigma_s^A$  o 0.59, 0.59, a 0.58 ar gyfer  $\omega_s$  o 701.52, 7235.38, a 866.63 cm<sup>-1</sup> yn ôl eu trefn. Mae'r moddau hyn o ganlyniad i ddirgryniadau bondiau O-H y grwpiau silanol. Yn ogystal â hyn, mae Sn- $\beta$  yn meddu ar ddau fand dirgrynol ychwanegol yn y bwlch band rhwng o 800-1000 cm<sup>-1</sup> sy'n cyfateb i foddau dirgrynol y bondiau Sn-O. Mae'r moddau hyn sy'n gysylltiedig â'r bondiau Sn-O yn meddu ar gyfraniadau anharmonig cymedrol o 0.36 a 0.27. Mae dadansoddi effeithiau anharmonig ar gyfer bob modd dirgrynol yn dangos bod cryfder anharmonig yn newid yn sylweddol ar gyfer defnyddiau o fath BEA. Ar gyfer Si-, Sn, H- a deAl- $\beta$  mae amledd isel o ffononau acwstig sy'n cyfateb i foddau dirgrynol meddal y fframwaith BEA yn hynod o anharmonig, sydd eto yn awgrymu bod hyblygrwydd y fframwaith yn cyfrannu at briodweddau anharmonig.



**Ffigur 5.10.** Sgôr anharmonig pob modd dirgrynol,  $\sigma_s^A$ , ar gyfer H- $\beta$  (trionglau porffor), deAl- $\beta$  (cylchoedd gwyrdd), Si- $\beta$  (diemyntau coch), Sn- $\beta$  (sgwariau glas).

Gellir hefyd gyfrifo'r cyfraniad anharmonig ar gyfer bob elfen gemegol yn fframwaith BEA, sef  $\sigma_E^A$  (Ffigur 5.11). Gwelir bod priodweddau anharmonig mewn BEA yn medru cael eu hysgogi gan elfennau penodol, er enghraifft, mae cyfraniad anharmonig O yn gyson ar gyfer pob system BEA, er yn achos Si- $\beta$ , mae gan O y cyfraniad anharmonig isaf o 0.31. Ar gyfer Si, mae'r cyfraniad anharmonig yn is o gymharu ag elfennau eraill, ynghyd â chyfraniad anharmonig isel O, mae hyn yn medru esbonio'r cryfder anharmonig isel a welir yn Si- $\beta$  yn gyffredinol. Mae ymgorffori heteroatomau mewn i BEA yn cael effeithiau gwahanol ar gryfder anharmonig, gyda Sn ac Al ym meddu ar  $\sigma_E^A$  o 0.53 a 0.38 yn ôl eu trefn. Mae hyn yn golygu bod effeithiau anharmonig yn cyfrannu at dros dreian o fudiannau dirgrynol Al, a thua hanner yn achos Sn. Ar gyfer H, mae cyfraniadau anharmonig yn amrywio ac yn ddibynnol ar y math o fframwaith BEA. Yn deAl- $\beta$ , mae'r atomau H yn nyth silanol (Si-OH) yn meddu ar gyfraniad anharmonig o 0.52, ac ar gyfer H- $\beta$ , mae'r H yn meddu ar  $\sigma_E^A$  o 0.91. Mae'r canlyniadau yn awgrymu bod cryfder effeithiau anharmonig, nid yn unig yn dibynnu ar y math o elfen, ond hefyd yr amgylchedd cemegol lleol ac yn achos deAl- $\beta$  a H- $\beta$ , mae'r cyfraniad anharmonig H yn wahanol iawn.



**Ffigur 5.11.** Sgôr anharmonig pob elfen,  $\sigma_{E}^{A}$ , ar gyfer H- $\beta$  (trionglau porffor), deAl- $\beta$  (cylchoedd gwyrdd), Si- $\beta$  (diemyntau coch), Sn- $\beta$  (sgwariau glas).

Mae mesur effeithiau anharmonig pob atom yn rhoi mwy o wybodaeth am natur lleol effeithiau anharmonig (Ffigur 5.12). Trwy ddadansoddi effeithiau anharmonig yn ofodol a'i osod dros gell uned BEA, mae'n bosib delweddu effeithiau anharmonig pob atom neu ranbarth yn y gell uned. O ran Si- $\beta$ , mae cyfraniad effeithiau anharmonig yn unffurf ar hyd y fframwaith, a gwelir rhanbarth o gyfraniad anharmonig uwch o ~ 0.4 wedi'i leoli ar safle-T6. Yn wrthgyferbyniol, yn achos H-, deAl-, a Sn- $\beta$  mae effeithiau anharmonig wedi'u crynodi ar y safle T2. O ran deAl- $\beta$ , mae cyfraniad anharmonig uchaf y fframwaith wedi lleoli ar grwpiau O-H y nyth silanol. Yn debyg i hyn, mae crynodiad cryf o effeithiau anharmonig yn bodoli ar yr atom Sn ymgorffedig yn Sn- $\beta$ ; ac yn achos H- $\beta$ , mae'r ardal o gyfraniadau anharmonig uchaf yn bodoli ar safle asid-Brønsted, sy'n cyd-fynd â'r arsylwad o natur anharmonig cryf y proton yn H- $\beta$  a welir yn Ffigur 5.11. Mae mesur cyfraniadau anharmonig ar gyfer pob elfen yn dangos bod presenoldeb rhai elfennau yn medru cael effaith sylweddol ar briodweddau anharmonig, ac yn ogystal â hyn, mae mesur cyfraniad anharmonig ar gyfer pob atom yn dangos bod rhanbarthau o effeithiau anharmonig uchel yn bodoli yn fframwaith BEA.



**Ffigur 5.12.** Plot o sgôr anharmonig pob atom yn y gell uned Si- $\beta$ , H- $\beta$ , deAl- $\beta$ , a Sn- $\beta$ , wedi'u plotio i raddfeydd gwahanol.

#### 5.3.3 Effeithiau Anharmonig ar Efelychu Sbectra Dirgrynol

Wrth ystyried yr effeithiau anharmonig a welir yn fframwaith BEA, gellir hefyd ystyried y dulliau harmonig a ddefnyddir i fodelu dirgryniadau BEA. Mae astudiaethau blaenorol eisoes wedi defnyddio VDOS o efelychiadau aiMD i wneud cymhariaeth rhwng efelychiadau a data IR o arbrofion,<sup>10</sup> yn enwedig i archwilio arsugniad moleciwlau mewn seolitau. Serch hynny, prin yw'r ystyriaeth o effeithiau anharmonig ar y sbectra dirgrynol a gyfrifwyd. Yn hynny o beth, gwneir efelychiad aiMD ar Sn(II) asetad undanheddog mewn deAl- $\beta$  ar dymheredd o 300 K (Ffigur 5.13), ac yn dilyn yr un weithdrefn ag astudiaethau blaenorol, defnyddir y cyflymder o'r efelychiad aiMD i echdynnu'r VDOS.<sup>10</sup>



**Ffigur 5.13.** Cyfartaledd tymheredd, egni a dadleoliad atomig ar gyfer aiMD Sn(II) asetad undanheddog (chwith). Delwedd o Sn(II) asetad undanheddog (de). Mae atomau coch, llwydfelyn, llwyd, du, gwyn yn cynrychioli O, Si, Sn, C, a H yn ôl eu trefn.

Echdynnwyd y VDOS trwy ddefnyddio trawsnewidiad Fourier o'r ffwythiant cyflymder

ymgydberthyniad:

$$D(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{v(0) \cdot v(t)}{v(0) \cdot v(0)} (t) e^{-i\omega t} dt$$
(5-8)

 $D(\omega)$  yw'r VDOS wrth amledd  $\omega$ , a  $\nu$  yw cyflymder wrth amser *t*.

Felly, gellir cymharu moddau dirgrynol y VDOS ar gyfer Sn(II) asetad undanheddog wedi'i arsugno ar y fframwaith deAl- $\beta$  gyda sbectrwm DRIFTS o arbrofion. Er mwyn sicrhau cymhariaeth ddilys, mae'r VDOS a gyflwynir (Ffigur 5.14A) yn gynnyrch o dynnu'r VDOS ar gyfer cymysgedd o Sn(II) asetad/deAl-β wrth y VDOS ar gyfer deAl-β. Mae Ffigur 5.14A yn dangos y sbectrwm DRIFTS o arbrofion a moddau dirgrynol Sn(II) asetad wedi'i arsugno ar deAl- $\beta$  o efelychiadau cyfrifiadurol yn defnyddio brasamcan harmonig, sef cam allweddol ym mecanwaith YCS, fel y'i disgrifiwyd ym Mhennod 3 a 4. Mae efelychiadau yn dangos bod y brasamcan harmonig yn medru ail-greu prif foddau dirgrynol y sbectrwm DRIFTS, fel y moddau dirgrynol wrth amleddau 1360-1410 a 1720 cm<sup>-1</sup> sy'n cyfateb i grwpiau carbonyl y ligandau asid asetig. Serch hynny, mae moddau dirgrynol sy'n cynnwys cyfraniadau anharmonig sy'n cyd-fynd yn well â'r sbectrwm DRIFTS. Mae hyn yn amlwg wrth ddadansoddi moddau dirgrynol  $> 1000 \text{ cm}^{-1}$ , a ystyrir yn foddau dirgrynol y fframwaith, ble mae'r VDOS yn ail-greu y moddau cyfatebol a welir yn y DRIFTS ond sy'n absennol yn ystod efelychiadau harmonig. Hefyd, gwelir bod efelychu'r sbectrwm isgoch trwy aiMD yn medru dangos arddwysedd, sy'n fanteisiol oherwydd ei fod ar goll wrth ddefnyddio'r brasamcan harmonig ar systemau cyfnodol. Serch hynny, ceir rhai ardaloedd o'r sbectrwm DRIFTS nad ydynt yn cael eu disgrifio gan aiMD. Gall hyn fod oherwydd i ansefydlogrwydd Sn(II) asetad undanheddog yn ystod efelychiad aiMD, a gwelir o'r taflwybr ffurfiad ligand asid asetig sy'n datgysylltu (Ffigur 5.13B), ac mae hyn yn cyd-fynd â chanlyniadau cyfrifon statig ym Mhennod 3 a 4. Felly, mae'r canlyniad hyn yn cadarnhau effeithlonrwydd dulliau sy'n seiliedig ar briodweddau anharmonig ar gyfer astudio seolitau. Yn ogystal â hyn, mae'n bosib dehongli bod y brasamcan harmonig yn effeithiol ar ddisgrifio dirgryniadau Sn(II) asetad undanheddog ond yn aneffeithiol wrth ddisgrifio dirgryniadau fframwaith BEA.



**Ffigur 5.14.** A: VDOS ar gyfer Sn(II) asetad wedi'i arsugno ar deAl- $\beta$  o efelychiad aiMD sy'n cynnwys grymoedd anharmonig (glas), sbectrwm DRIFTS o Sn(II) asetad wedi'i arsugno ar deAl- $\beta$  (coch), moddau dirgrynol Sn(II) asetad wedi'i arsugno ar deAl- $\beta$  a gyfrifir yn defnyddio brasamcan harmonig (gwyrdd). Cydnabyddiaeth: Grŵp Hammond, Coleg Imperial Llundain ar gyfer data DRIFTS o arbrofion [1]. B: Egni aiMD Sn(II) asetad undanheddog gyda delweddau o gamau yn y taflwybr. Mae atomau coch, llwydfelyn, llwyd, du, gwyn yn cynrychioli O, Si, Sn, C, a H, yn ôl eu trefn.

O wybod bod y brasamcan harmonig yn effeithiol ar fodelu dirgryniadau Sn(II) asetad sydd wedi'i arsugno ar y fframwaith, ond nid cystal ar gyfer y fframwaith deAl-β, gellir ystyried effeithiolrwydd dulliau gwahanol ar gyfer modelu fframwaith seolitaidd Sn-β. Gwelir yn Ffigur 5.15 gymhariaeth rhwng y VDOS a geir o efelychiad aiMD, sbectrwm DRIFTS o arbrofion, a'r brasamcan harmonig ar gyfer yr amrediad o 800-1200 cm<sup>-1</sup>. Gwelir bod y VDOS o efelychiadau aiMD yn cyd-fynd â'r sbectrwm DRIFTS o gymharu â'r brasamcan harmonig. O ran y prif fandiau dirgrynol a welir yn y sbectrwm DRIFTS gyda amledd o 800, 1000, a 1200 cm<sup>-1</sup>, gwelir bod y VDOS yn cynnwys moddau dirgrynol o'r un amleddau. Yn wahanol i hyn, gwelir bod moddau dirgrynol sy'n bresennol yn y DRIFTS a'r VDOS wrth 800 a 1200 cm<sup>-1</sup> yn absennol yn y brasamcan harmonig. Trwy ystyried Ffigur 5.14 a 5.15, gwelir bod y brasamcan harmonig a'r VDOS yn effeithiol ar gyfer efelychu moddau dirgrynol Sn(II) asetad sy'n ymddwyn yn harmonig, ond ar gyfer efelychu fframweithiau anharmonig iawn megis Sn-β, gwelir bod y VDOS, sy'n cynnwys cyfraniadau anharmonig, yn cyd-fynd ag arbrofion a'r brasamcan harmonig.



**Ffigur 5.15.** A: VDOS ar gyfer Sn(IV)- $\beta$  o efelychiad aiMD sy'n cynnwys grymoedd anharmonig (glas), sbectrwm DRIFTS Sn- $\beta$  (coch), moddau dirgrynol Sn(IV)- $\beta$  a gyfrifir yn defnyddio brasamcan harmonig (gwyrdd). B: VDOS Sn(IV)- $\beta$  – VDOS deAl- $\beta$  o efelychiad aiMD sy'n cynnwys grymoedd anharmonig (glas), sbectrwm DRIFTS Sn- $\beta$  (coch), moddau dirgrynol Sn(IV)- $\beta$  a chyfrifir yn defnyddio brasamcan harmonig (gwyrdd). Cydnabyddiaeth: Grŵp Hammond, Coleg Imperial Llundain ar gyfer data DRIFTS o arbrofion [1].

#### **5.3.4 Effaith Tymheredd**

Mae'n amlwg bod systemau BEA yn meddu ar effeithiau anharmonig uchel iawn ar dymheredd vstafell (~ 300 K). Serch hynny, mae'n bwysig ystyried newid priodweddau anharmonig y fframwaith wrth gynyddu tymheredd gan fod effeithiau anharmonig yn ddibynnol iawn ar dymheredd. Felly, ystyrir effeithiau anharmonig ar dymheredd o 823 K (550 °C), sef y tymheredd uchaf yn ystod y broses YCS. Ystyrir effeithiau cynyddu tymheredd ar fframwaith Sn-β yn unig, gan fod astudiaethau arbrofol yn awgrymu mai hyn yw'r rhywogaeth BEA sy'n cael ei ffurfio ar dymheredd o 823 K yn ystod camau olaf YCS. Gwelir o Ffigur 5.15A bod  $\sigma_s^A$ yn cynyddu gyda thymheredd, yn enwedig yn amrediad 400-800 cm<sup>-1</sup> ble mae rhai moddau dirgrynol yn 60% anharmonig o gymharu â 300 K a gwelir bod moddau dirgrynol yn yr amrediad hwn o dan 52%. Wrth ystyried  $\sigma_{E^A}$  (Ffigur 5.15B), gwelir bod sgôr anharmonig ar gyfer O a Si yn cynyddu ar dymheredd o 550 K i 0.49 a 0.95 yn ôl eu trefn, ond, yn ddiddorol, bod  $\sigma_E^A$  ar gyfer Sn yn gostwng ychydig i dua 0.50. Yn yr un modd, mae astudio sgôr anharmonig pob atom yn Sn- $\beta$  yn dangos bod effeithiau anharmonig yn cael eu dosbarthu yn fwy cyfartal ar hyd y fframwaith o gymharu â thymheredd o 300 K, ble mae effeithiau anharmonig yn cael eu lleoli ar y safle-T2 catalytig. Er ar dymheredd o 823 K, mae'r safle catalytig yn parhau i feddu ar ganran uchel o effeithiau anharmonig, mae gweddill y fframwaith hefyd yn dangos priodweddau anharmonig uchel, sy'n cadarnhau cynnydd mewn priodweddau anharmonig a welir ar gyfer Si a O.



**Ffigur 5.16.** A: Sgôr effeithiau anharmonig moddau dirgrynol Sn- $\beta$  ar dymheredd o 300 K (cylchoedd glas) a 823 K (cylchoedd coch). B: Sgôr effeithiau anharmonig pob elfen yn Sn- $\beta$  ar dymheredd o 300 K (sgwariau glas) a 823 K (diemyntau coch). C: Sgôr effeithiau anharmonig pob atom yn Sn- $\beta$  ar dymheredd o 300 K a 823 K.

#### 5.3.5 Effaith Dŵr

Gwelir wrth ychwanegu H<sub>2</sub>O i Sn-β mae'r effeithiau anharmonig yn cynyddu (Ffigur 5.16). Ystyrir system ble mae tri H<sub>2</sub>O ym mandwll Sn-β (Sn-β.3H<sub>2</sub>O), a dybir yn gynnyrch posib yng ngham ocsideiddio YCS, ac un H<sub>2</sub>O wedi arsugno ar Sn-β (Sn-β--H<sub>2</sub>O), sydd yn medru ffurfio safle catalytig agored. Gwelir bod cyfanswm sgôr anharmonig y system yn lleihau o 0.32 ar gyfer Sn-β i 0.20 ar gyfer Sn-β.3H<sub>2</sub>O. Serch hynny, ar gyfer Sn-β--H<sub>2</sub>O, mae'r sgôr anharmonig yn cynyddu i 0.38. Wrth ystyried  $\sigma_s^A$  (Ffigur 5.13A), ar gyfer Sn-β.3H<sub>2</sub>O, gwelir bod rhan fwyaf o gyfraniadau anharmonig i'r moddau dirgrynol yn gostwng o gymharu â Snβ, er bod cyfartaledd  $\sigma_s^A$  yn cynyddu i 0.49 o ganlyniad i gynnydd yn nosraniad uwch  $\sigma$  ar gyfer pob modd dirgrynol. Serch hynny, ar gyfer amledd > 1000 cm<sup>-1</sup>, ceir rhai moddau dirgrynol sydd bron yn hollol anharmonig gyda  $\sigma_s^A$  yn amrediad 0.80-1.00. Mae hyn yn wahanol i Sn-β ble mae  $\sigma_s^A$  yn lleihau gyda chynnydd mewn amledd. Ar gyfer Sn-β--H<sub>2</sub>O, mae  $\sigma_s^A$  yn cynyddu o gymharu â Sn-β i gyfartaledd  $\sigma_s^A$  o 0.66, sydd ychydig yn anharmonig. Gwelir hyn wrth edrych ar Ffigur 15.3A, ble mae'r rhan fwyaf o'r moddau dirgrynol amledd isel (<600 cm<sup>-1</sup>) yn meddu ar  $\sigma_s^A$  o dros 0.60.

Wrth ystyried  $\sigma_E^{\ A}$  (Ffigur 5.16B), ar gyfer Sn- $\beta$ .3H<sub>2</sub>O, gwelir bod cyfraniad effeithiau anharmonig bob elfen yn gostwng o gymharu â Sn- $\beta$ , gyda  $\sigma_E^{\ A}$  o dan 0.20. Ar gyfer Sn- $\beta$ -H<sub>2</sub>O, gwelir bod  $\sigma_E^{\ A}$  yn debyg iawn i rai Sn- $\beta$  er bod cyfraniad anharmonig Sn yn gostwng ychydig. Serch hynny, ar gyfer Sn- $\beta$ .3H<sub>2</sub>O a Sn- $\beta$ --H<sub>2</sub>O, mae cyfraniad anharmonig H yn uchel iawn gyda  $\sigma_E^{\ A} > 0.70$ , sy'n awgrymu mai H<sub>2</sub>O yw'r prif gyfrannydd tuag at effeithiau anharmonig yn y systemau hyn. O ganlyniad i hyn, mae cyfraniadau elfennau eraill megis Si, Sn, neu O y fframwaith yn gostwng. Mae hyn yn cael ei gadarnhau wrth ystyried cyfraniadau effeithiau anharmonig pob atom (Ffigur 5.13C), ble gwelir, er bod Sn ar y safle T2 yn meddu ar gyfraniadau anharmonig, mae moleciwlau H<sub>2</sub>O, sydd naill ai'n rhydd ym mandwll  $\beta$  neu wedi'u harsugno i'r fframwaith yn hynod o anharmonig o gymharu â gweddill y fframwaith. Yn hynny o beth, mae astudio effeithiau anharmonig moleciwlau H<sub>2</sub>O yn canfod eu bod yn cynyddu effeithiau anharmonig.



**Ffigur 5.17.** Sgôr anharmonig o Sn- $\beta$  (sgwariau glas), Sn- $\beta$  gyda tri moleciwl H<sub>2</sub>O yn y mandwll (Sn- $\beta$ .3H<sub>2</sub>O, diemyntau coch) ac ar gyfer Sn- $\beta$  gyda moleciwl H<sub>2</sub>O wedi'i arsugno (Sn- $\beta$ -H<sub>2</sub>O, cylchau gwyrdd) A: pob modd dirgrynol ( $\sigma_s^A$ ) B: pob elfen ( $\sigma_E^A$ ) a C: pob atom.

#### **5.4 Casgliad**

I grynhoi, mesurwyd effeithiau anharmonig mewn Si-β a chynhyrchion YCS (H-β, deAl-β, a Sn- $\beta$ ) trwy ddefnyddio'r sgôr anharmonig, sef  $\sigma^A$ . Canfuwyd bod gan Si- $\beta$  gyfraniad anharmonig uwch o gymharu  $\hat{a}$  system silicad dwys megis  $\alpha$ -cwarts, sy'n awgrymu bod topoleg a natur mandyllog fframwaith BEA yn cyfrannu at briodweddau anharmonig. Mae effeithiau anharmonig yn lleihau yn ystod YCS fel H- $\beta$  > deAl- $\beta$  > Sn- $\beta$  gyda gwerthoedd  $\sigma^A$  o 0.35, 0.34, a 0.32 yn ôl eu trefn, sy'n awgrymu bod safleoedd asid Brønsted yn effeithio ar briodweddau anharmonig yn fwy na safleoedd asid Lewis mewn defnyddiau cyffelyb. Mae mesur cryfder effeithiau anharmonig ar gyfer bob modd dirgrynol yn dangos bod effeithiau anharmonig yn fwy ar gyfer dirgryniadau amledd isel sy'n cyfateb i ffononau acwstig, gyda rhai moddau yn hollol anharmonig. Yn ogystal â hyn, mae presenoldeb elfennau penodol hefyd yn cynyddu cryfder effeithiau anharmonig, er enghraifft yn yr achos Si ac O, mae'r effeithiau yn gyson ac yn unffurf ar gyfer pob system BEA sy'n weddol isel gyda  $\sigma_E^A$  o < 0.4. Serch hynny, mae presenoldeb heteroatomau megis Al a Sn yn cael effeithiau gwahanol ar gryfder effeithiau anharmonig, ble mae gan Sn  $\sigma_E^A$  o 0.53 o gymharu â Al sy'n meddu ar  $\sigma_E^A$  o 0.38, sy'n debyg i Si. Mae H yn dangos  $\sigma_E^A$  gwahanol, yn dibynnu ar y math o ddefnydd, ar gyfer deAl- $\beta$  mae H yn meddu ar sgôr  $\sigma_E^A$  o 0.53 ond ar gyfer H- $\beta$ , mae  $\sigma_E^A$  bron yn dyblu i 0.91. Mae'r canlyniadau yn awgrymu bod elfennau gwahanol yn medru dangos effeithiau anharmonig gwahanol iawn, ac yn awgrymu bod effeithiau anharmonig yn dibynnu ar yr amgylchedd cemegol lleol.

Mae'r cysyniad bod effeithiau anharmonig yn lleol i'r safleoedd gwahanol yn cael ei gadarnhau drwy fesur effeithiau anharmonig pob atom. Ar gyfer Si- $\beta$  mae effeithiau anharmonig pob atom yn weddol unffurf o dan 0.41. Serch hynny, ar gyfer H- $\beta$ , deAl- $\beta$ , a Sn- $\beta$ , mae effeithiau anharmonig wedi'u lleoli ar y safle-T2, sef safle dadalwmineiddio yn ystod YCS. Mae'n bosib, felly, fod gan effeithiau anharmonig arwyddocâd i actifedd catalytig, wrth ystyried bod ffenomena megis cludiant gwres mewn adweithiau yn medru gwasgaru drwy effeithiau anharmonig.

Wrth fesur effeithiau anharmonig, mae'n bosib dilysu dulliau gwahanol ar gyfer efelychiadau moddau dirgrynol. Mae asesu moddau dirgrynol aiMD trwy ddadansoddi'r VDOS, sy'n cynnwys cyfraniadau effeithiau anharmonig i'r PES, yn debyg iawn i'r sbectrwm DRIFTS a welir o arbrofion o gymharu â'r brasamcan harmonig. Mae'r arsylwadau hyn yn medru arwain at asesu addasrwydd dulliau gwahanol ar gyfer defnyddiau penodol. Astudiwyd effeithiau tymheredd ar gryfder anharmonig Sn- $\beta$ , a gwelir bod cynyddu tymheredd i 823 K hefyd yn cynyddu cryfder effeithiau anharmonig y safle actif a gweddill y fframwaith. Gwelir hefyd bod moleciwlau H<sub>2</sub>O sy'n bresennol yn mandwll BEA neu wedi'i arsugno i'r fframwaithhefyd yn cynyddu effeithiau anharmonig mewn fframwaith Sn- $\beta$ , sydd ag oblygiadau sylweddol oherwydd ystyrir bod H<sub>2</sub>O yn chwarae rhan pwysig ym mecanwaith YCS.

#### 5.5 Llyfryddiaeth

- Navar, R.; Tarantino, G.; Beynon, O. T.; Padovan, D.; Botti, L.; Gibson, E. K.; Wells, P. P.; Owens, A.; Kondrat, S.; Logsdail, A. J.; Hammond, C. Tracking the Solid-State Incorporation of Sn into the Framework of Dealuminated Zeolite Beta, and Consequences for Catalyst Design. *J. Mater. Chem. A* 2022, *10* (41), 22025–22041.
- Piccini, G.; Sauer, J. Quantum Chemical Free Energies: Structure Optimization and Vibrational Frequencies in Normal Modes. *J. Chem. Theory Comput.* 2013, 9 (11), 5038–5045.
- (3) Piccini, G.; Alessio, M.; Sauer, J.; Zhi, Y.; Liu, Y.; Kolvenbach, R.; Jentys, A.; Lercher, J. A. Accurate Adsorption Thermodynamics of Small Alkanes in Zeolites. Ab Initio Theory and Experiment for H-Chabazite. *J. Phys. Chem. C* 2015, *119* (11), 6128–6137.
- (4) Piccini, G.; Alessio, M.; Sauer, J. Ab Initio Calculation of Rate Constants for Molecule-Surface Reactions with Chemical Accuracy. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2016, 55 (17), 5235–5237.
- (5) Grifoni, E.; Piccini, G.; Lercher, J. A.; Glezakou, V.-A.; Rousseau, R.; Parrinello, M.
   Confinement Effects and Acid Strength in Zeolites. *Nat Commun* 2021, *12* (1), 2630.
- (6) Piccini, G.; Sauer, J. Effect of Anharmonicity on Adsorption Thermodynamics. J. Chem. Theory Comput. 2014, 10 (6), 2479–2487.
- Shah, R.; Gale, J. D.; Payne, M. C. Methanol Adsorption in ZeolitesA First-Principles Study. J. Phys. Chem. 1996, 100 (28), 11688–11697.
- (8) Tschaufeser, P.; Parker, S. C. Thermal Expansion Behavior of Zeolites and AlPO4s. J. *Phys. Chem.* 1995, *99* (26), 10609–10615.
- (9) Caro-Ortiz, S.; Zuidema, E.; Rigutto, M.; Dubbeldam, D.; Vlugt, T. J. H. Effects of Framework Flexibility on the Adsorption and Diffusion of Aromatics in MFI-Type Zeolites. J. Phys. Chem. C 2020, 124 (44), 24488–24499.
- (10) Alexopoulos, K.; Lee, M.-S.; Liu, Y.; Zhi, Y.; Liu, Y.; Reyniers, M.-F.; Marin, G. B.; Glezakou, V.-A.; Rousseau, R.; Lercher, J. A. Anharmonicity and Confinement in Zeolites: Structure, Spectroscopy, and Adsorption Free Energy of Ethanol in H-ZSM-5. *J. Phys. Chem. C* 2016, *120* (13), 7172–7182.
- (11) Knoop, F.; Purcell, T. A. R.; Scheffler, M.; Carbogno, C. Anharmonicity Measure for Materials. *Phys. Rev. Materials* **2020**, *4* (8), 083809.
- (12) Knoop, F.; Purcell, T.; Scheffler, M.; Carbogno, C. FHI-Vibes: Ab Initio Vibrational Simulations. JOSS 2020, 5 (56), 2671.

- (13) Blum, V.; Gehrke, R.; Hanke, F.; Havu, P.; Havu, V.; Ren, X.; Reuter, K.; Scheffler, M. Ab Initio Molecular Simulations with Numeric Atom-Centered Orbitals. *Computer Physics Communications* 2009, *180* (11), 2175–2196.
- (14) Perdew, J. P.; Ruzsinszky, A.; Csonka, G. I.; Vydrov, O. A.; Scuseria, G. E.;
  Constantin, L. A.; Zhou, X.; Burke, K. Restoring the Density-Gradient Expansion for Exchange in Solids and Surfaces. *Phys. Rev. Lett.* **2008**, *100* (13), 136406.
- (15) Tkatchenko, A.; Scheffler, M. Accurate Molecular Van Der Waals Interactions from Ground-State Electron Density and Free-Atom Reference Data. *Phys. Rev. Lett.* 2009, *102* (7), 073005.
- (16) Monkhorst, H. J.; Pack, J. D. Special Points for Brillouin-Zone Integrations. *Phys. Rev.* B 1976, 13 (12), 5188–5192.
- (17) van Lenthe, E.; Baerends, E. J.; Snijders, J. G. Relativistic Total Energy Using Regular Approximations. *The Journal of Chemical Physics* **1994**, *101* (11), 9783–9792.
- (18) Hjorth Larsen, A.; Jørgen Mortensen, J.; Blomqvist, J.; Castelli, I. E.; Christensen, R.; Dułak, M.; Friis, J.; Groves, M. N.; Hammer, B.; Hargus, C.; Hermes, E. D.; Jennings, P. C.; Bjerre Jensen, P.; Kermode, J.; Kitchin, J. R.; Leonhard Kolsbjerg, E.; Kubal, J.; Kaasbjerg, K.; Lysgaard, S.; Bergmann Maronsson, J.; Maxson, T.; Olsen, T.; Pastewka, L.; Peterson, A.; Rostgaard, C.; Schiøtz, J.; Schütt, O.; Strange, M.; Thygesen, K. S.; Vegge, T.; Vilhelmsen, L.; Walter, M.; Zeng, Z.; Jacobsen, K. W. The Atomic Simulation Environment—a Python Library for Working with Atoms. *J. Phys.: Condens. Matter* 2017, *29* (27), 273002.
- (19) J. M. Newsam; M. M. J. Treacy; W. T. Koetsier; C. B. De Gruyter. Structural Characterization of Zeolite Beta. *Proc. R. Soc. Lond. A* **1988**, 420 (1859), 375–405.
- (20) Broyden, C. G. The Convergence of a Class of Double-Rank Minimization Algorithms1. General Considerations. *IMA J Appl Math* 1970, 6 (1), 76–90.
- (21) Fletcher, R. A New Approach to Variable Metric Algorithms. *The Computer Journal* 1970, *13* (3), 317–322.
- (22) Goldfarb, D. A Family of Variable-Metric Methods Derived by Variational Means. *Math. Comp.* 1970, 24 (109), 23–23.
- (23) Shanno, D. F. Conditioning of Quasi-Newton Methods for Function Minimization. *Math. Comp.* 1970, 24 (111), 647–647.
- (24) Eriksson, F.; Fransson, E.; Erhart, P. The Hiphive Package for the Extraction of High-Order Force Constants by Machine Learning. *Adv. Theory Simul.* **2019**, *2* (5), 1800184.

- (25) Pallikara, I.; Kayastha, P.; Skelton, J. M.; Whalley, L. D. The Physical Significance of Imaginary Phonon Modes in Crystals. 2022.
- (26) Esfarjani, K.; Stokes, H. T. Method to Extract Anharmonic Force Constants from First Principles Calculations. *Phys. Rev. B* 2008, 77 (14), 144112.
- (27) West, D.; Estreicher, S. K. First-Principles Calculations of Vibrational Lifetimes and Decay Channels: Hydrogen-Related Modes in Si. *Phys. Rev. Lett.* 2006, *96* (11), 115504.
- (28) Zacharias, M.; Giustino, F. One-Shot Calculation of Temperature-Dependent Optical Spectra and Phonon-Induced Band-Gap Renormalization. *Phys. Rev. B* 2016, *94* (7), 075125.
- (29) Dove, M. T.; Condat, C. A. Introduction to Lattice Dynamics. *American Journal of Physics* 1994, 62 (11), 1051–1052.

# Pennod 6

### Astudiaeth DFT Cyfnodol o Gyfansoddion Glas Prwsiaidd

Dangoswyd bod cyfansoddion Glas Prwsiaidd (PBAs) yn ddefnyddiau mandyllog sy'n meddu ar gryn botensial fel batris adnewyddadwy. Mae'r bennod hon yn cynnwys astudiaeth DFT o gyfansoddion PBA ynghyd â data o arbrofion ac mae'n archwilio effeithiau llwytho catïonau K<sup>+</sup> a moleciwlau H<sub>2</sub>O ar adeiledd y fframwaith. Defnyddiwyd ffwythianolion GGA i ganfod strwythurau PBAs gwahanol, ac yn sgil hyn, defnyddiwyd ffwythianolion hybrid i ganfod priodweddau electronig sy'n dilysu'r strwythur a ganfu ynghyd â rhoi gwybodaeth am y broses rhydocs sy'n digwydd wrth gylchredi rhwng y strwythurau gwahanol. Yn gyntaf, ystyriwyd cyfuniadau gwahanol o drefniant catïonau rhyngosodol K<sup>+</sup> sy'n bodoli tu fewn i'r fframwaith, a defnyddiwyd data XANES i gadarnhau hyn. Yn sgil hyn, defnyddiwyd y strwythur mwyaf sefydlog i archwilio effeithiau llwytho moleciwlau H<sub>2</sub>O tu fewn i'r fframwaith. Gwelir bod H<sub>2</sub>O yn cael effaith fawr ar strwythur y fframwaith ac ar gyfer niferoedd uchel o foleciwlau H<sub>2</sub>O, mae'r fframwaith yn gallu newid o fod yn giwbig i fonoclinig. Felly, gwelir bod H<sub>2</sub>O hefyd yn cael effaith fawr ar briodweddau electronig, yn enwedig wrth leihau maint y bwlch band i lai na < 2 eV.
#### 4.1 Cyflwyniad

Gwelir bod llwytho fframweithiau mandyllog â metelau a moleciwlau dŵr yn medru cael effaith sylweddol ar briodweddau defnydd, yn enwedig wrth ystyried seolitau. Mae'r cymhwysiad o seolitau a drafodwyd hyd yn hyn wedi canolbwyntio ar eu gallu i drawsnewid cemegion yn ystod prosesau cemeg gwyrdd ond mae cryn botensial o gymhwyso defnyddiau mandyllog fel batris adnewyddadwy.<sup>1</sup> Dosbarth arall o ddefnyddiau mandyllog yw cydweddau Glas Prwsiaidd (PBAs), ble mae sefydlogrwydd y fframwaith ynghyd â'r gallu i gylchredu trwy lwyth metelau gwahanol yn golygu bod PBAs yn ymddangos fel defnyddiau blaenllaw ar gyfer storio egni.<sup>2,3</sup>

Crëir PBAs hecsacyanofferad (HCFs) gan atomau haearn sy'n cael eu cysylltu â grwpiau cyanid (CN), sy'n cyfuno i adeiladu dellten falens gymysg o rywogaethau Fe(II)/(III) sy'n meddu ar geudodau a sianelau. Mae Glas Prwsiaidd (PB) yn hanesyddol wedi cael ei ddefnyddio fel llifyn oherwydd y lliw glas sydd o ganlyniad i gyfnewid electronau-d rhwng metelau haearn o gyflwr ocsidiad gwahanol.<sup>4</sup> Mae nifer o astudiaethau wedi datgelu strwythurau cymhleth cyfansoddion PBAs, yn benodol natur gwagleoedd a diffygion tu fewn i'r fframwaith ynghyd â phresenoldeb moleciwlau H2O. Ar gyfer safle diffigyn, ceir grŵp Fe(CN)6 ar goll a mae moleciwlau H<sub>2</sub>O yn medru cyd-drefnu â'r fframwaith fel ligandau er mwyn cydbwyso'r wefr, a gelwir yn 'H2O cyd-drefnol'. Mae H2O hefyd yn medru llenwi ceudodau'r fframwaith, a gelwir yn 'H2O seolitaidd'. Gelwir y mathau gwahanol o strwythurau PBA yn 'hydawdd' ac 'anhydawdd' ar gyfer A<sub>x</sub>M[R(CN)<sub>6</sub>] heb H<sub>2</sub>O a M<sub>4</sub>[R(CN)<sub>6</sub>]<sub>3</sub>·nH<sub>2</sub>O yn eu tro.<sup>5,6</sup> Er nad yw'r derminoleg yn cyfeirio at hydoddedd y defnyddiau, cyfeirir at y ffurfiau gwahanol fel "hydawdd" ac "anhydawdd" i osgoi dryswch â'r systemau A<sub>x</sub>M[R(CN)]<sub>6</sub> sy'n meddu ar H2O seolitaidd. Yn ddiweddar, mae astudiaethau wedi dechrau dadorchuddio effeithiau moleciwlau H2O mewn cyfansoddion PBAs, sy'n cael effaith arwyddocaol ar swyddogaeth a strwythurau PBAs.<sup>7,8</sup>. Ar gyfer catïonau bach megis, Li<sup>+</sup> a Na<sup>+</sup>, mae H<sub>2</sub>O yn medru llenwi'r ceudod ar y cyd â'r catïon hyn, ble mae'r rhyngweithiad cryf rhwng A<sup>+</sup> a H<sub>2</sub>O. <sup>9</sup> Yn wrthgyferbyniol, mae catïonau mwy megis K<sup>+</sup>, yn cystadlu gyda H<sub>2</sub>O er mwyn llenwi'r safle rhyngosodol, sy'n golygu ceir llai o H<sub>2</sub>O yn bresennol yn PBAs sy'n cynnwys K<sup>+</sup>.<sup>10</sup> Serch hynny, oherwydd bod H2O seolitaidd yn gymharol ansefydlog gan nad ydynt yn rhyngweithio'n gryf â'r fframwaith, yn enwedig wrth wresogi, mae'n medru cael effaith fawr ar strwythurau PBAs yn ystod synthesis.<sup>11</sup> Ar gyfer rhai cyfansoddion PBAs, mae colli H<sub>2</sub>O yn medru achosi newid strwythur o fod yn strwythur dwys a rhombohedrol i fod yn agored a monoclinig, <sup>12,13</sup> ac

mae rhai astudiaethau wedi darganfod bod H<sub>2</sub>O yn medru aflunio'r fframwaith, sy'n cael gwared ar y strwythur mandyllog.<sup>14</sup> Er bod ligandau H<sub>2</sub>O yn rhyngweithio'n gryfach â'r fframwaith, maent yn cael effeithiau sylweddol ar briodweddau PBAs, trwy effeithio cymesuredd y safle diffigyn, neu achosi sgil-adweithion sy'n diraddio safleoedd y fframwaith.<sup>15,16</sup> Felly ystyrir bod perthynas gref rhwng H<sub>2</sub>O, catïonau A<sup>+</sup>, strwythur a swyddogaeth cyfansoddion PBAs.

Felly, mae astudiaethau DFT o egwyddorion sylfaenol wedi bod yn hanfodol i sicrhau gwell dealltwriaeth o briodweddau PBAs.<sup>17–21</sup> Mae natur cydberthnasol strwythur electronig PBAs yn golygu bod rhai dulliau DFT, megis LDA a GGA, yn aneffeithiol i drin strwythur a phriodweddau PBAs. Yn sgil hyn, dull poblogaidd yw i ddefnyddio cywiriad ad hoc i'r egni DFT a elwir yn DFT+U, ble mae U, sef cywiriad Hubbard, yn derm sy'n ystyried rhyngweithiad cyfnewid electronau.<sup>19,20,22</sup> Mae'r dull hwn yn medru cael ei ddefnyddio gyda sawl ffwythianolyn DFT gwahanol, gyda LDA+U a GGA+U fel enghreifftiau o rai cyffredin.<sup>23–26</sup> Dull amgen o drin electronau cyfansoddion PBAs yw defnyddio ffwythianolion hybrid sy'n cynnwys disgrifiad ar gyfer union gydberthynas ac fel canlyniad yn medru cyfrifo strwythurau a phriodweddau yn fanwl gywir.<sup>27</sup> Serch hynny, maent yn ddulliau dyrys o ran adnoddau cyfrifiadurol, sy'n golygu eu bod yn anymarferol i'w defnyddio ar gyfer samplu nifer o strwythurau trwy optimeiddio geometrig. Yn hynny o beth, mae galw ar gyfer strategaethau cyfrifiadurol amgen er mwyn samplu nifer o strwythurau PBAs ac hefyd sicrhau triniaeth o briodweddau electronig. Felly yn y bennod hon, defnyddir cyfuniad o ddulliau ab initio gwahanol i archwilio effeithiau H<sub>2</sub>O a chatïonau ar strwythurau PBAs a thrwy osgoi defnyddio dulliau lled-empirig megis DFT+U.

Nod y bennod yw dadorchuddio effeithiau llwytho catïonau K<sup>+</sup> a H<sub>2</sub>O ar y fframwaith drwy ddefnyddio dulliau DFT. Defnyddir y ffwythianolyn lefel GGA (PBEsol+TS) i ganfod strwythurau PBAs sefydlog, ac yn sgil hyn, ffwythianolyn hybrid (HSE06) i gyfrifo priodweddau electronig y strwythurau hyn. Yn gyntaf, ystyrir effeithiau llwytho â K<sup>+</sup> ar adeiledd a phriodweddau electronig y fframwaith. Yn ail, edrychir ar effeithiau llwytho â dŵr ar adeiledd y fframweithiau mwyaf sefydlog a'u priodweddau electronig. Yn olaf, trwy gymharu ag arbrofion, dilysir y strwythurau sefydlog sy'n cael eu canfod gan ddulliau DFT, a thrwy hynny cynnig mewnwelediad ar sefydlogrwydd cyfansoddion PBAs a'u haddasrwydd ar gyfer defnydd yn y sector egni.

#### 6.2 Dull

Perfformiwyd cyfrifiadau DFT gyda'r pecyn meddalwedd '*Fritz Haber Institute – Ab inito simulations*' (FHI-aims), sef cod strwythur electronig sy'n trin pob electron ac sy'n defnyddio potensialau llawn, sydd yn medru cael ei ddefnyddio ar gyfer system cyfnodol a rhai moleciwlaidd.<sup>28</sup> Defnyddiwyd NAOs â setiau sylfaenol 'ysgafn' (fersiwn 2010) wrth wneud cyfrifiadau. Defnyddiwyd y ffwythianolyn XC PBEsol<sup>29</sup> ar gyfer optimeiddio geometrig, ynghyd â'r ffwythianolyn XC Heyd, Scuseria a Ernzerhof (HSE06)<sup>30</sup> gyda pharamedr sgrinio,  $\omega$ , o 0.11 bohr<sup>-1</sup> i wneud cyfrifiadau egnïol ar strwythurau sydd wedi'u hoptimeiddio. Defnyddiwyd cywiriad Tkatchenko-Scheffler er mwyn ystyried gwasgariad electronau ar gyfer PBEsol.<sup>31</sup> Wrth wneud cyfrifiadau, defnyddiwyd grid samplu pwynt-**k** Monkhorst-Pack<sup>32</sup> o 4x4x4, sydd wedi'i gydgyfeirio. Yn ystod cyfrifiadau DFT, ystyriwyd cylchred maes hunangyson wedi'i gydgyfeirio pan fo'r newid mewn dwysedd electronig yn llai na 10<sup>-6</sup> e/ao<sup>3</sup>. Defnyddiwyd y brasamcan trefn serofed arferol (ZORA)<sup>33</sup> ar gyfer disgrifio perthnaseddol y system, a thriniwyd electronau fel sbin-polareiddio er mwyn ystyried cyflyrau sbin rhywogaethau Fe.

Adeiladwyd modelau gyda'r llyfrgell Python '*Atomic Simulation Environemnt*' (ASE).<sup>34</sup> Defnyddiwyd cell ciwbig gyda chell uned gychwynnol o 10.17 Å, sy'n cyfateb i'r gell uned o arbrofion.<sup>35,36</sup> Roedd modelau cychwynnol yn ddarostyngedig i optimeiddiad geometrig llawn gan ddefnyddio'r algorithm BFGS,<sup>37–40</sup> ac ystyriwyd yr optimeiddiad wedi'i gydgyfeirio pan fo'r grymoedd sy'n weddill ar yr atomau yn llai na 0.01 eV Å<sup>-1</sup>. Yn sgil hyn, cynhaliwyd optimeiddio ar gyfesurynnau yr atomau yn unig (h.y. cell uned yn statig) ar strwythurau PBA eraill sy'n cynnwys H<sub>2</sub>O a K<sup>+</sup>. Fel y soniwyd yn flaenorol, defnyddiwyd PBEsol+TS ar gyfer optimeiddio geometrig i ganfod strwythurau gwahanol, gyda chyfrifiadau egni pwynt sengl yn cael ei wneud gydaHSE06 ar strwythurau egni lleiaf i sicrhau triniaeth gywir o'r strwythur electronig ac i ddilysu'r strwythurau a ganfu gyda'r lefel theori GGA.

### 6.3 Canlyniadau a Thrafodaeth

Mae'r natur cydberthynol rhwng adeiledd a phriodweddau electronig PBAs yn golygu bod ffwythianolyn DFT lefel isel fel LDA neu GGA yn aneffeithiol wrth ddisgrifio priodweddau electronig PBAs.<sup>17–21,41</sup> O ganlyniad i hyn, mae ychwanegu cywiriad Hubbard i'r egni DFT (DFT+U) er mwyn ystyried rhyngweithiadau rhwng electronau yn ddull poblogaidd o fodelu cyfansoddion PBAs.<sup>19,20,22</sup> Defnyddir y dull hwn ar gyfer nifer o ffwythianolion DFT, megis rhai LDA<sup>23-25</sup> a GGA.<sup>26</sup> Ffordd arall o sicrhau triniaeth foddhaol o electronau systemau PBA yw defnyddio ffwythianolion XC hybrid sy'n ystyried yr union gyfnewid (*exact exchange*), ac o ganlyniad maent yn gallu disgrifio priodweddau electronig a ffenomena perthnasol. Serch hynny, mae cyfrifiadau o'r math hyn yn drwm ar adnoddau cyfrifiadurol, sy'n golygu maent yn anymarferol ar gyfer samplu gofod defnyddiau, yn enwedig systemau cyfnodol. O ganlyniad i hyn defnyddir lefel theori GGA i ganfod strwythurau PBA, sy'n lleihau'r nifer o adnoddau cyfrifiadurol sydd eu hangen, a defnyddir XC hybrid i gyfrifo priodweddau electronig a dilysu'r strwythurau. Golyga hyn bod strwythurau PBAs yn medru cael eu canfod heb ddefnyddio dulliau lled-empiraidd megis DFT+U. Felly, yn y bennod hon, ystyrir llwythau gwahanol o K<sup>+</sup> a H<sub>2</sub>O yn y fframwaith PBA, K<sub>x</sub>Fe[Fe(CN<sub>6</sub>)].yH<sub>2</sub>O, a'r newid mewn strwythur sydd o ganlyniad i hyn.



Ffigur 6.1. Gweithdrefn o ganfod strwythurau ac egni cyfansoddion PBA

Gwelir yn Ffigur 6.2, bod PBAs yn meddu ar geudodau ac mae'n bosib rhyngosod catïon metelau alcalïaidd, megis K<sup>+</sup>, ble mae presenoldeb catïonau rhyngosodol yn cael effaith sylweddol ar briodweddau'r defnydd. Yn y fframwaith heb gatïonau, sef Fe[Fe(CN)<sub>6</sub>] sy'n cael ei adnabod fel Gwyrdd Prwsiaidd (PG) mae'r atomau Fe yn bodoli mewn cyflwr ocsidiad +3, ble mae llwytho'r fframwaith gyda'r catïonau K<sup>+</sup> yn rhydwytho'r un nifer o atomau Fe i gyflwr ocsidiad +2 er mwyn cadw gwefr y fframwaith yn niwtral. Yn ogystal â hyn, mae atomau Fe mewn cyflyrau sbin gwahanol yn ganlyniad i'w hamgylched cemegol lleol. Mae'r atomau Fe sydd wedi bondio i atomau N o'r ligandau cyanid mewn cyflwr sbin uchel (*high spin*, HS) ac mae'r atomau Fe sydd wedi bondio i atomau C mewn cyd-drefniant sbin isel (*low spin*, LS).



**Ffigur 6.2.** Fframwaith  $Fe[Fe(CN)_6]$  yn dangos safleoedd corff-canolog 8c (chwith). Cyddrefniant HS a LS ar gyfer Fe(II) a Fe(III) (de).

Fel y soniwyd yn flaenorol, mae cynyddu'r nifer o gatïonau rhyngosodol yn rhydwytho'r atomau  $Fe^{3+}$  i  $Fe^{2+}$ , felly yn y modelau a ystyriwyd, mae cynyddu nifer o K<sup>+</sup> i bedwar yn rhydwytho hanner y rhywogaethau  $Fe^{3+}$  i  $Fe^{2+}$  sy'n ffurfio KFe[Fe(CN)<sub>6</sub>] a elwir yn Glas Prwsiaidd (PB). Mae cynyddu'r nifer o K<sup>+</sup> ymhellach i wyth gatïonau rhyngosodol yn ffurfio K<sub>2</sub>Fe[Fe(CN)<sub>6</sub>] sef Gwyn Prwsiaidd (PW). Oherwydd maint radiws K<sup>+</sup> mae'r catïonau yn llenwi'r safle corff-canolog yn y ddellten, sef y safleoedd 8c.

#### 6.3.1 Llwytho â Photasiwm

Ceir nifer o safleoedd yn y gell uned y gellir eu llenwi gan gatïonau A<sup>+</sup> rhyngosodol a elwir yn 24d, 98c, 48g yn ôl nodiant Wyckoff. Ond, fel y soniwyd yn flaenorol, oherwydd maint radiws ïonig K<sup>+</sup> dim ond y safle 8c a lenwir. Ar gyfer y pedwar safle 8c sydd yn y gell uned ciwbig, ceir pump cyfuniad gwahanol o gyd-drefniant catïonau K<sup>+</sup> posib, a elwir yn detrahedrol (Td), planar (Pn), pyramidol (Py), C a Z yn y gwaith hwn (Ffigur 6.3). Gwelir mai Td yw'r strwythur mwyaf sefydlog o'r pump strwythur gwahanol, gyda  $\Delta E$  yn cynyddu fel 0 < 0.15 <0.25 < 0.3 < 0.35 eV ar gyfer Td, C, Z, Py, a Pn yn ôl eu trefn. Yn hynny o beth, gwelir bod sefydlogrwydd y strwythurau yn perthyn i'r pellter rhwng y catïonau K<sup>+</sup>, ble mae Td yn meddu ar y pellter rhwng-ïonig uchaf sef 6.8 Å. Hefyd, gwelir bod cydberthynas rhwng egni a phlân y catïonau, gyda'r egni yn disgyn wrth symud un K<sup>+</sup> allan o'r plân (C, Z, Py) a chael dau K<sup>+</sup> allan o'r plân (Td) o gymharu â phob catïon yn yr un plân (Pn). Yn ogystal â hyn, wrth ystyried y cyd-drefniant o 'un catïon allan o'r plân' sef C, Z, a Py, gwelir mai C sy'n meddu ar yr egni isaf, ble mae'r atomau sydd allan o'r plân yn eistedd uwchben gwagle 8c. Yn achos Z a Py, mae'r egni yn cynyddu gan fod yr catïon sydd allan o'r plan yn eistedd uwchben catïon arall. Gwelir felly bod effeithiau sterig yn cael effaith ar sefydlogrwydd y cyfuniadau bosib o strwythurau PB.



**Ffigur 6.3.** Cyfuniadau o strwythurau PB gwahanol (chwith). Graff o  $\Delta E$  rhwng y strwythurau gwahanol (glas) o PB a chyfartaledd pellterau rhwng catïonau K<sup>+</sup> (coch).

Mae efelychiadau o sbectra XANES (Ffigur 6.4) ar y strwythurau gwahanol yn cadarnhau mai Td yw'r strwythur egni isaf sy'n bresennol mewn samplau o arbrofion. Wrth gymharu efelychiadau XANES o'r strwythurau Pn, Td, Py a C gyda XANES ar sampl o arbrofion, gwelir bod cryn wahaniaeth yn sbectra y strwythurau a ganfu â DFT a XANES o arbrofion. Gwelir bod strwythurau a ganfu â DFT yn meddu ar ysgwydd o gwmpas 3610.00 eV sy'n bresennol yn y sbectrwm o arbrofion (3611.00 eV). Serch hynny, cynyddir pob strwythur o DFT yn rhy serth wrth yr ymyl-K ac yn hepgor ysgwydd ar 3612.50 eV a welir yn XANES o arbrofion. Yn ogystal â hyn, mae efelychiadau ar Td a C yn cyd-fynd yn well ag arbrofion yn y rhanbarth tu hwnt i 3615.00 eV yn enwedig o gymharu â'r ysgwydd a welir ar gyfer Pn a Py sy'n absennol mewn arbrofion. Er bod rhai priodweddau o'r sbectrwm XANES o arbrofion yn absennol yn y sbectra sydd wedi'i efelychu, mae sbectra ar gyfer Td a C yn fwy tebyg i'r un o arbrofion. Wrth ystyried bod DFT yn canfod mai C a Td yw'r strwythurau egni lleiaf allan o'r cyfuniadau gwahanol a thebygrwydd y sbectrwm efelycheidig i XANES o arbrofion, mae'n bosib bod dosraniad o'r ddau strwythur yn bodoli mewn sampl arbrofol.



**Ffigur 6.4.** XANES ar sampl PB o arbrofion (du) ac efelychiadau ar Py (melyn) Pn (glas) C (gwyrdd) Td (porffor). Cydnabyddiaeth: Grŵp Kondrat, Prifysgol Loughborough am yr arbrawf.

Ar gyfer PW, gyda wyth K<sup>+</sup> rhyngosodol dim ond un cyfuniad o gatïonau sy'n medru bodoli, ble mae'r ceudodau i gyd yn cael eu llenwi a gellir cyfrifo'r newid enthalpi ar gyfer trawsnewid o PG i PB a PW. Gwelir bod ychwanegu pedwar K<sup>+</sup> i ffurfio strwythur Td yn ecsothermig gyda  $\Delta H_{\text{form}}$  o -4.7 eV ar gyfer pob K<sup>+</sup>. Yn ogystal â hyn, mae ychwanegu 4 catïon K<sup>+</sup> arall i ffurfio PW yn broses ecsothermig gyda  $\Delta H_{\text{form}}$  o -1.9 eV, Ffigur 6.5.



**Ffigur 6.5.** Strwythurau PG, PB, PW ynghyd â'r  $\Delta H_{\text{form}}$  ar gyfer pob atom K<sup>+</sup> i ffurfio pob strwythur.

Gwelir bod ychwanegu catïonau K<sup>+</sup> yn newid hyd y bond M-L (Tabl 6.1). Wrth drawsnewid o PG i PB, gwelir bod hyd y bond Fe-C a Fe-N yn aros yn gyson gyda maint o 1.86 a 2.05 Å yn ôl eu trefn. Serch hynny, ar gyfer PW mae hyd y bond Fe-C yn cynyddu i 1.99 Å a bod hyd y bond Fe-N yn lleihau i 1.96 Å, sy'n awgrymu bod llwythiadau uchel o gatïonau rhyngosodol yn dechrau aflunio'r adeiledd.

	Cyfartaledd hyd bond Fe-X / Å				
	PG	PB	PW		
Rhywogaeth				-	
Fe-C <sub>6</sub>	1.87	1.86	1.99		
Fe-N <sub>6</sub>	2.03	2.05	1.96		

**Tabl 6.1.** Cyfartaledd hyd bondiau Fe-X<sub>6</sub> (X = N neu C).

Nodwyd yn flaenorol, bod  $Fe^{2+/3+}$  yn medru bodoli mewn cyflwr HS neu LS sy'n ddibynnol ar natur y bond i'r ligandau CN<sup>-</sup>. Ar gyfer PG, mae'r rhywogaeth haearn yn Fe<sup>3+</sup> gyda sbin o 5 ac 1 ar gyfer HS a LS yn ôl eu trefn. Mae ychwanegu K<sup>+</sup> rhyngosodol yn newid cyflwr ocsidiad Fe, sy'n cydbwyso'r cynnydd mewn gwefr trwy rydwytho cyflwr ocsidiad Fe i +2, sy'n cadw cyfanswm gwefr y system yn niwtral. Ar gyfer PB, ceir cymysgedd o wefrau Fe<sup>3+</sup> a Fe<sup>2+</sup> sy'n dibynnu ar gyd-drefniant y catïonau K<sup>+</sup>. Ar gyfer PW, gyda wyth catïon K<sup>+</sup>, mae'r holl rhywogaethau haearn yn cael eu rhydwytho i Fe<sup>2+</sup>, gyda sbin o 4 a 0 ar gyfer HS a LS yn ôl eu trefn.

Wrth gymharu sbectra XANES o arbrofion ac efelychiadau gwelir bod y strwythur PW (Ffigur 6.6) yn meddu ar nifer o briodweddau a welir yn y sampl arbrofol. Gwelir bod presenoldeb bandiau wrth 3615.00 a 3625.00 eV ynghyd ag ysgwydd wrth 3617.50 eV yn bresennol mewn XANES o arbrofion ac o efelychiadau. Serch hynny, ceir nodweddion gwahanol rhwng y ddau sbectra, ac mae'r band sy'n bodoli cyn yr ymyl-k wrth 3612.50 eV sy'n bresennol yn y sbectra o arbrofion yn absennol yn yr efelychiad XANES. Yn yr un modd, mae'r band a welir wrth 3610.00 eV yn yr efelychiad XANES yn absennol y sbectrwm o arbrofion, ond yn gyffredinol mae cytundeb dda rhwng efelychiadau ac arbrofion sy'n dilysu'r strwythurau a ganfu â DFT.



**Ffigur 6.6.** XANES ar sampl PW o arbrofion (du) ac efelychiadau PW (coch). Cydnabyddiaeth: Grŵp Kondrat, Prifysgol Loughborough am yr arbrawf.

Yn y bennod hon, defnyddir HSE06 ar gyfer cyfrifiadau pwynt sengl er mwyn canfod egnïon y systemau PBA ac i ganfod disgrifiad o sbin y systemau. Oherwydd mae'r sbin yn dibynnu ar strwythur geometrig y system, mae gwerthoedd sbin cywir fel y cyfrifir â HSE06 yn dilysu'r strwythurau a ganfu gyda PBEsol+TS.

		PG		PB		PW
Rhywogaeth	sbin	gwefr	sbin	gwefr	sbin	gwefr
Fe-C <sub>6</sub>	1.12	0.02	0.13	-0.47	0.06	-0.53
Fe-N <sub>6</sub>	4.25	0.02	4.28	0.68	3.64	0.31

**Tabl 6.1.** Sbin a gwefrau ar bob octahedra  $\text{Fe-X}_6$  (X= N neu C) ar gyfer PG, PB, a PW.

Gwelir yn Nhabl 6.2 bod dadansoddi sbin Mulliken gyda HSE06 yn canfod absenoldeb K<sup>+</sup> rhyngosodol ac mae rhywogaethau Fe yn PG yn meddu ar sbin o 4.3 a 1.1 ar gyfer HS a LS yn ôl eu trefn. Wrth ychwanegu K<sup>+</sup> mae hyn yn newid i 4.4/0.6 ar gyfer PB a 3.6/0.3 i PW yn ôl eu trefn, sy'n dilysu strwythurau a ganfu gyda PBEsol+TS. Yn ogystal â hyn, er bod y sbin yn isel ar gyfer Fe LS yn PB a PW, mae'r canlyniadau yn cadarnhau natur diamagnetedd Fe<sup>2+</sup>, ble gall y diffyg yng ngwerth sero a welir yn y cyflyrau LS fod o ganlyniad i'r ffenomen gorgyfnewid (superexchange) sydd eisoes wedi cael ei arsylwi mewn cyfansoddion PBAs.<sup>42,43</sup> Mae dadansoddi dwysedd cyflyrau (DOS) electronig (Ffigur 6.7) ar gyfer PBAs yn cadarnhau'r newid mewn cyflwr ocsidiad a welir gyda'r chynnydd mewn catïonau K<sup>+</sup>rhyngosodol. Mae natur dwy-rhan y broses rhydocs sy'n digwydd wrth lwytho'r fframwaith gyda catïonau K<sup>+</sup> yn amlwg wrth astudio'r DOS. Wrth ystyried ychwanegu pedwar K<sup>+</sup> rhyngosodol i'r fframwaith, gwelir mae'r cyflyrau yn Fe LS yn unig sy'n newid wrth rydwytho o PG i PB, sef Fe(III)-LS  $(t_{2g}^5 e_g^0)$  i Fe(II)-LS  $(t_{2g}^6 e_g^0)$ , gyda'r cyflyrau HS yn aros yr un peth. Gwelir wrth newid o PG i PB mae bandiau gwag Fe LS yn cael eu gwthio o dan y lefel Fermi (ɛf), sy'n dangos mae dim ond y cyflyrau LS sy'n cael eu rhydwytho. Yn ogystal â hyn, mae'r DOS PB yn dangos cynnydd mewn electronau heb bâr yn ystod rhydwythiad gan fod cyflyrau sbin-i-fyny yn ymddangos yn PB sy'n absennol yn y DOS ar gyfer PG. Wrth ystyried Fe HS, mae'r newid mwyaf yn y DOS yn digwydd wrth ychwanegu wyth K<sup>+</sup> rhyngosodol i ffurfio PW, gyda'r holl gyflyrau Fe(III) yn cael eu rhydwytho i Fe(II). Mae hyn yn amlwg wrth astudio'r DOS, ble gwelir bod cyflyrau HS sbin i lawr yn cael eu llenwi ag electronau wrth gynyddu'r nifer o K+ i ffurfio PW, sy'n cyfateb i newid o Fe(III)-HS ( $t_{2g}^3 e_g^2$ ) i Fe(II)-HS ( $t_{2g}^4 e_g^2$ ). Mae'r DOS a gyfrifwyd ar gyfer strwythurau PG, PG, a PW yn cyd-fynd ag astudiaethau blaenorol sy'n canfod yr un newid mewn cyflyrau HS a LS Fe wrth gylchredi rhwng PG, PB a PW.<sup>22</sup>



**Ffigur 6.7.** DOS electronig ar yn dangos cyflyrau Fe LS (coch) a Fe HS (glas) ar gyfer A: PG B: PB a C: PW a Ch: strwythurau PG, PB, a PW.

#### 6.3.2 Llwytho â Dŵr

Y cysyniad sy'n cael ei grybwyll yn y llenyddiaeth yw bod PBAs yn bodoli naill ai mewn ffurf hydawdd neu anhydawdd (Ffigur 6.8). Mae PBAs sy'n cynnwys diffygion yn meddu ar nifer fach, neu ddim catïonau rhyngosodol o gwbl, ond nifer o foleciwlau H<sub>2</sub>O sy'n medru cyddrefnu â'r atomau Fe i niwtralu'r wefr. Yn ogystal â hyn, mae PBAs hydawdd yn gallu cynnwys moleciwlau H<sub>2</sub>O seolitaidd. Serch hynny nid yw'r moleciwlau hyn yn cyd-drefnu i'r fframwaith, ond yn bodoli tu fewn i geudodau'r fframwaith gyda'r catïonau K<sup>+</sup>.



Ffigur 6.8. Strwythurau ar gyfer PBA anhydawdd (chwith) a hydawdd (de).

Ar gyfer PB hydawdd, ble mae moleciwlau H<sub>2</sub>O seolitaidd yn medru eistedd tu fewn i geudodau'r fframwaith, mae H<sub>2</sub>O yn medru eistedd mewn sawl safle gwahanol yn dibynnu ar grynodiad (Ffigur 6.9). Ar gyfer Td, sef strwythur mwyaf sefydlog PB, mae H<sub>2</sub>O seolitaidd yn medru llenwi'r ceudodau gwag mewn safleoedd rhyngosodol nad ydynt yn cynnwys K<sup>+</sup>, er yn achos catïonau rhyngosodol llai, megis Na<sup>+</sup> mae moleciwlau H<sub>2</sub>O yn medru llenwi'r un ceudod â'r catïon. Wrth lwytho pedwar H<sub>2</sub>O seolitaidd yn y gell uned, mae H<sub>2</sub>O yn llenwi'r safle 8c, ond wrth gynyddu'r nifer o foleciwlau i wyth H<sub>2</sub>O mae'r moleciwlau yn cael eu gwthio o ganol y ceudod i wyneb y gell, sef y safle 32f, ac yn ffurfio bondiau hydrogen. Yn yr un modd, wrth gynyddu o bedwar i wyth H<sub>2</sub>O (Ffigur 6.9B), mae'r catïonau K<sup>+</sup> yn dechrau cael eu gwthio i'r safleoedd 32f ond nid yn sylweddol. Ar gyfer cynyddu llwyth i undeg chwech H<sub>2</sub>O (Ffigur 6.9C), gwelir bod rhwydwaith o foleciwlau H<sub>2</sub>O yn llenwi canol y ceudod, a bod y catïonau K<sup>+</sup> yn cael eu gwthio yn llwyr i'r safleoedd 32f, sy'n cadarnhau'r cysyniad bod H<sub>2</sub>O yn cystadlu gyda K<sup>+</sup> i lenwi'r ceudodau. Yn ogystal â hyn, gwelir bod llwytho'r gell uned gydag undeg

chwech H<sub>2</sub>O yn aflunio siâp y ddellten, a gwelir bod H<sub>2</sub>O yn medru amnewid ligandau CN<sup>-</sup> ar fertig y gell uned.



Ffigur 6.9. Strwythur PB (Td) gyda llwytho o A: 4 B: 8 C: 16 H<sub>2</sub>O.

Wrth edrych ar y ffwythiant dosraniad rheiddiol (RDF) K<sup>+</sup>-K<sup>+</sup>, Ffigur 6.10A, gwelir wrth gynyddu llwyth H<sub>2</sub>O bod y pellterau K<sup>+</sup>-K<sup>+</sup> yn dechrau cynyddu. Wrth gynyddu llwyth H<sub>2</sub>O o bedwar i wyth, gwelir newid bach ym mhellter y plisgyn cyntaf o ïonau K<sup>+</sup> o amgylch 7 Å, ond bod cynnydd mewn pellterau hir o amgylch 12 Å, sy'n awgrymu bod yr ïonau K<sup>+</sup> yn dechrau cael eu gwthio i ffwrdd o'i gilydd. Ar gyfer cynyddu llwyth H<sub>2</sub>O i undeg chwech moleciwl, mae lleihad sylweddol yn nifer pellterau K<sup>+</sup>-K<sup>+</sup> byr a gwelir cynnydd mewn pellterau hir o amgylch, 10, 15 a 17 Å, sydd eto yn cadarnhau bod y catïonau K<sup>+</sup> yn cael eu gwthio i'r safleoedd 32f. Yn ogystal â hyn, wrth edrych ar RDF O-O H<sub>2</sub>O (Ffigur 6.10B), wrth gynyddu llwyth H<sub>2</sub>O gwelir pellterau O-O byr yn ymddangos wrth i foleciwlau H<sub>2</sub>O gystadlu i lenwi safleoedd y catïonau K<sup>+</sup>.



**Ffigur 6.10.** RDF A: K-K a B: O-O ar gyfer PB (Td) gyda 4 H<sub>2</sub>O (glas), 8 H<sub>2</sub>O (coch), a 16 H<sub>2</sub>O (gwyrdd) yn ceudod y fframwaith.

Trwy gymharu'r dwysedd sbiniau ar PB hydawdd ac anhydawdd (Tabl 6.3), gwelir bod y ddwy system yn meddu ar foment magnetig o 20 electron heb bâr, sy'n cyfateb i bedwar Fe<sup>3+</sup> mewn cyflwr HS. Yn ogystal â hyn, dim ond newid bach a welir yn y cyflwr sbiniau rhwng y PB hydawdd ac anhydawdd, ond gwelir o'r sbiniau Mulliken bod y dwysedd sbin wedi lleoli yn fwy ar atom Fe<sup>3+</sup> yn yr octahedra LS.

Hydaw	dd	Anhydawdd		
Rhywogaeth	Sbin	Rhywogaeth	Sbin	
Fe-C <sub>6</sub>	0.13	Fe-C <sub>6</sub>	0.21	
Fe-N <sub>6</sub>	4.28	Fe-N <sub>6</sub>	4.27	
Fe-N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	-	Fe-N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	4.31	

**Tabl 6.3.** Sbin ar octahedra Fe-X ( $X = N_6$ ,  $C_6$  neu N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>) ar gyfer PBA hydawdd ac anhydawdd.

Er mai dim ond gwahaniaethau bach a welir wrth gymharu sbiniau PB hydawdd ac anhydawdd, mae'r DOS (Ffigur 6.11) yn dangos newidiadau mwy arwyddocaol. Ar gyfer diffygion yn y fframwaith, gyda H<sub>2</sub>O wedi cyd-drefnu i'r rhywogaethau Fe, gwelir bod y newid yn y DOS o gymharu â PW (Ffigur 6.7A) yn debyg i PB (Ffigur 6.7B). Er enghraifft, ar gyfer PW anhydawdd, gwelir mai dim ond y bandiau Fe LS sy'n cael eu llenwi gan electronau, h.y. rhydwytho, o gymharu â PW wrth i H<sub>2</sub>O gyd-drefnu, ac nad oes newid ar gyfer Fe HS. Golyga hyn mai cyflyrau Fe(III) LS  $(t_{2g}^5 e_g^0)$  sy'n cael eu rhydwytho i Fe(II)  $(t_{2g}^6 e_g^0)$  wrth i H<sub>2</sub>O gyddrefnu, sy'n cefnogi'r canlyniadau o dabl 6.3, ac felly yn debyg i PB hydawdd, mae PB anhydawdd yn adeiledd sy'n meddu ar gymysgedd o rywogaethau Fe(III)/Fe(II). Serch hynny, gwelir bod y bwlch band yn lleihau i < 2 eV ar gyfer PB anhydawdd o gymharu â PB hydawdd sy'n meddu ar fwlch band o 2.5 eV. Mae llenwi'r ceudodau gyda H<sub>2</sub>O hefyd yn ffurfio bandiau mwy gwastad ar gyfer cyflyrau sydd wedi'u llenwi ag electronau ar gyfer PB hydawdd o gymharu â'r bandiau mwy arwahanol a welir ar gyfer PB anhydawdd, sydd o ganlyniad i'r octahedra Fe-N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>. Yn hynny o beth, oherwydd y bwlch band llai, efallai bod PB anhydawdd yn ddargludydd electronau gwell, sy'n arwyddocaol wrth ystyried cymhwysiad cyfansoddion PBAs ar gyfer storio egni.



Ffigur 6.11. DOS electronig o A: PB hydawdd B: PB anhydawdd.

Wrth ystyried y gwahaniaeth a welir yn Ffigur 6.11, rhwng DOS PB hydawdd gyda H<sub>2</sub>O cyddrefnol o gymharu â PB anhydawdd, mae'n ddiddorol ystyried effeithiau H<sub>2</sub>O seolitaidd. Felly, ystyrir effeithiau H<sub>2</sub>O seolitaidd ar DOS electronig PB gyda pedwar, wyth, a undeg chwech moleciwl H<sub>2</sub>O (Ffigur 6.12). Wrth ddadansoddi DOS PB heb H<sub>2</sub>O a chyda pedwar ac wyth H<sub>2</sub>O, gwelir prin wahaniaeth yng nghyflyrau Fe rhwng pob strwythur. Mae hyn i'w ddisgwyl gan fod y moleciwlau H<sub>2</sub>O yn llenwi ceudod y fframwaith, ac nid ydynt yn rhyngweithio gyda'r rhywogaethau Fe. Yn ogystal â hyn, er nad oes gwahaniaeth mawr mewn cyflyrau Fe rhwng PB hydawdd a PB gyda pedwar a wyth H<sub>2</sub>O, gwelir bod y bwlch band ar gyfer strwythurau H<sub>2</sub>O seolitaidd yn llai o gymharu â PB hydawdd ac yn fwy tebyg i PB anhydawdd, sy'n awgrymu mai H<sub>2</sub>O sy'n achosi'r newid hyn i'r rhywogaethau Fe. Serch hynny, ar gyfer llwyth uwch o undeg chwech H<sub>2</sub>O, gwelir bod y DOS electronig yn debyg i PB anhydawdd, gyda bandiau Fe LS yn llai arwahanol ac wedi'u gwasgaru. Mae hyn yn awgrymu ar gyfer llwyth uwch o H<sub>2</sub>O, bod y moleciwlau H<sub>2</sub>O yn dechrau rhyngweithio gyda'r rhywogaethau Fe.



Ffigur 6.12. DOS electronig ar gyfer PB (Td) gyda llwytho o A: 4 B: 8 C: 16 H<sub>2</sub>O.

Eto defnyddir efelychiadau XANES i gymharu strwythurau o efelychiadau ac arbrofion (Ffigur 6.13). Gwelir wrth edrych ar strwythurau gwahanol sy'n cynnwys H<sub>2</sub>O, bod rhai strwythurau ac arbrofion yn cytuno'n agos. O ran strwythurau PB gyda H<sub>2</sub>O, gwelir bod prin cytundeb rhwng PB (Td) sy'n meddu ar wagle gyda H<sub>2</sub>O wedi'i gyd-drefnu i'r atomau Fe (Ffigur 6.12B) a PB (Td) heb wagle gyda H<sub>2</sub>O yn llenwi'r ceudodau (Ffigur 6.12C). Mae'r efelychiadau XANES o'r ddau strwythur yn cynnwys y band 3615.00 eV a welir o arbrofion ac yn cynnwys band wrth 3620.00 eV a welir yn XANES y sampl o arbrofion. Serch hynny, fel Td heb H<sub>2</sub>O (Ffigur 6.12A) mae absenoldeb ysgwydd a welir cyn yr ymyl-K wrth 3612.50 eV, sy'n bresennol yn y XANES o arbrofion. Yn yr un modd, mae'r efelychiadau XANES ar y ddau strwythur sy'n cynnwys H<sub>2</sub>O heb fand wrth 3625.00 eV, sy'n bresennol yn y sbectrwm o arbrofion ac ar gyfer Td heb H<sub>2</sub>O. Mae'r strwythur sy'n cynnwys gwagle, H<sub>2</sub>O wedi cyd-drefnu i'r fframwaith a chatïon K<sup>+</sup> yn y canol yn hollol wahanol i arbrofion, felly yn annhebygol o ffurfio. Yn ogystal â hyn, ar gyfer PW mae strwythur heb H<sub>2</sub>O (Ffigur 6.12D) yn cydsynio'n well ag arbrofion o gymharu â strwythur sy'n cynnwys H<sub>2</sub>O (Ffigur 6.12Dd), sy'n awgrymu bod llenwi'r holl geudodau gyda K<sup>+</sup> yn eithrio H<sub>2</sub>O. Fodd bynnag, er bod prinder o briodweddau diffygion i weld yn y sbectrwm XANES o arbrofion, nid yw hyn yn awgrymu nad ydynt yn bodoli, ond yn arwydd eu bod yn bresennol mewn crynodiad isel.



**Ffigur 6.13.** XANES ar strwythur o arbrawf (du) ac ar strwythur ac efelychiadau ar strwythurau cyfrifiadurol ar gyfer A: PB Td (glas golau) B: PB (Td) gyda gwagle a 6 H<sub>2</sub>O wedi'i gyd-drefnu i'r fframwaith (coch) C: PB Td gyda 4 H<sub>2</sub>O yn y ceudodau (gwyrdd) Ch: PW gyda gwagle gyda 6 H<sub>2</sub>O wedi'i gyd-drefnu i'r fframwaith a K<sup>+</sup> yn y canol (melyn) D: PW (pinc) Dd: PW gyda gwagle a 6 H<sub>2</sub>O wedi cyd-drefnu i'r fframwaith (glas tywyll). Cydnabyddiaeth: Grŵp Kondrat, Prifysgol Loughborough am yr arbrawf.

#### 6.3.3 Effeithiau ar y Ddellten

Mae effeithiau llwytho catïonau yn y fframwaith eisoes wedi cael eu hastudio, gyda'r nifer uchel o gatïonau i ffurfio A<sub>2</sub>Fe[Fe(CN)<sub>6</sub> yn aflunio'r ddellten.<sup>41</sup> Mae astudiaethau hefyd wedi canfod bod catïonau sy'n meddu ar faint radiws mwy yn arwain at ehangiad y ddellten oherwydd bod y safleoedd 8c yn cael eu llenwi.<sup>22,44</sup> Yn ogystal â hyn, mae astudiaethau hefyd wedi canfod bod gogwyddo octahedrol hefyd yn digwydd mewn cyfansoddion PBAs sy'n arwain at drawsnewid yng nghyflwr y ddellten.<sup>45</sup> Serch hynny, ar gyfer defnyddiau PBAs sy'n cynnwys Fe HS a LS, mae gogwyddo yn cael effaith bach oherwydd bod ôl-fondio  $\pi$  yn ffafrio cyd-drefniant M-C llinol ar gyfer Fe ac effeithiau Jahn-Teller llai o gymharu â metelau trosiannol eraill (Mn. Cu).<sup>14,46</sup> Er bod yr achos o drawsnewidiad strwythurol yn cael ei ddadlau yn y llenyddiaeth, <sup>2,47–49</sup> mae hyn yn dangos bod strwythurau cyfansoddion PBAs yn hyblyg ac yn ddarostyngedig i newid o ganlyniad i lwytho catïonau a moleciwlau eraill.

Gwelir bod cynyddu'r nifer o foleciwlau H<sub>2</sub>O yn achosi newid mewn cell uned PB o strwythur ciwbig i fonoclinig sydd hefyd yn cael ei weld gyda DFT (Ffigur 6.14).<sup>11,13,46,50</sup> Er bod llwytho'r fframwaith gyda H<sub>2</sub>O yn cael effaith ar y strwythur electronig mae H<sub>2</sub>O yn cael effeithiau sylweddol ar y strwythur. Gwelir bod cyfrifiadau gyda PBEsol+TS yn dangos bod y ddellten yn newid o fod yn giwbig i fonoclinig wrth lwytho undeg chwech moleciwl H<sub>2</sub>O mewn i'r fframwaith, ble mae paramedrau'r gell uned yn newid i a =10.02, b = 12.44, c=9.81,  $\alpha$ = 98.07°,  $\beta$ = 92.39°,  $\gamma$ = 90.75°, sy'n debyg i astudiaethau blaenorol. Gwelir hyn wrth ystyried yr enthalpi o ffurfiant, ble mae PB.16H<sub>2</sub>O monoclinig yn fwy sefydlog o gymharu â'r strwythur ciwbig, gyda  $\Delta H_{form}$  o -1.45 eVar gyfer pob H<sub>2</sub>O. Hefyd gwelir bod rhai grwpiau CN yn cael eu hamnewid â H<sub>2</sub>O fel ligandau sy'n bondio i'r atomau Fe. Felly, ystyrir bod PB sy'n meddu ar grynodiad uchel o H<sub>2</sub>O yn anaddas ar gyfer defnydd mewn batris, gan fod y newid mewn adeiledd y ddellten a welir yn golygu maent yn ansefydlog ar gyfer cymhwysiad mewn dyfeisiau trydanol.



**Ffigur 6.14.**  $\Delta H_{\text{form}}$  ar gyfer PB (Td) â chell uned ciwbig yn cynnwys 4, 8, a 16 H<sub>2</sub>O (sgwariau coch) a PB (Td) monoclinig yn cynnwys 16 H<sub>2</sub>O (triongl glas)

#### 6.4 Casgliad

Yn y bennod hon astudiwyd priodweddau strwythurol ac electronig sawl cyfansoddion PBA, sef PG, PB, a PW, gyda a heb H<sub>2</sub>O. Defnyddiwyd y ffwythianolyn DFT PBEsol+TS i ganfod strwythurau cyfansoddion PBA, ac yn sgil hyn defnyddiwyd ffwythianolyn HSE06 i gyfrifo priodweddau electronig. Yn gyntaf, astudiwyd effeithiau llwytho catïonau K<sup>+</sup> tu fewn i'r fframwaith, ble ar gyfer PB, gwelwyd bod pump cyfuniad gwahanol o strwythurau yn bodoli, sef Pn, Py, Td, C, a Z. Wrth ystyried  $\Delta E$  ar gyfer pob strwythur, Td yw'r strwythur mwyaf sefydlog, sydd hefyd yn meddu ar y pellter mwyaf rhwng catïonau K<sup>+</sup>. Yn ogystal â hyn, trwy gymharu XANES o arbrofion ac efelychiadau XANES ar y strwythurau a ganfu â DFT, gwelwyd bod strwythurau Td a C yn meddu ar nifer o nodweddion sy'n debyg i XANES o arbrofion. Mae'r canlyniadau hyn yn cadarnhau'r cysyniad mai Td yw'r strwythur mwyaf sefydlog ac felly yn fwy tebygol i ffurfio yn ystod arbrawf.

Yn ail, gwelir bod astudio priodweddau electronig yn cadarnhau'r natur aml-gam o adweithiau rhydocs cyfansoddion PBAs. Wrth drawsnewid o PG i PB, gwelwyd bod hanner y rhywogaethau Fe<sup>3+</sup> yn rhydwytho i Fe<sup>2+</sup>, a bod electron o'r catïonau K<sup>+</sup> yn trosglwyddo i Fe LS. Gwelir hyn wrth astudio'r DOS electronig sy'n dangos mai Fe<sup>3+</sup> LS yn unig sy'n rhydwytho i Fe<sup>2+</sup> trwy gymharu DOS PG a PB. Yr unig newid a welwyd yw rhydwythiad y bandiau Fe LS gyda chyflyrau HS yn aros fel Fe<sup>3+</sup> gyda phump electron heb bâr. Ar gyfer trawsnewidiad o PB i PW, trwy lwytho wyth catïon K<sup>+</sup> rhyngosodol mae pob rhywogaeth Fe<sup>3+</sup> yn rhydwytho i fod yn Fe<sup>2+</sup>. Mae dadansoddi'r DOS electronig yn dangos mai Fe HS sy'n cael eu rhydwytho tro hwn, gyda'r newid mwyaf amlwg rhwng DOS PB a PW yn ymddangos gyda'r cyflyrau HS. Mae hyn yn dilysu'r strwythurau a chanfu gyda DFT, oherwydd mae'r priodweddau electronig yn disgwyliedig ac yn cytuno ag astudiaethau blaenorol.

Yn olaf, gwelir bod llwytho'r fframwaith gyda moleciwlau H<sub>2</sub>O yn cael effeithiau gwahanol ar adeiledd y fframwaith ac yn dibynnu ar y nifer y moleciwlau H<sub>2</sub>O. Mae llwytho fframwaith PB (Td) gyda phedwar H<sub>2</sub>O yn cael effaith fach ar strwythur y fframwaith gyda'r moleciwlau H<sub>2</sub>O yn llenwi'r safleoedd 8c yn y ceudodau gwag. Yn sgil hyn, wrth gynyddu'r nifer o foleciwlau i wyth, mae H<sub>2</sub>O yn cael ei wthio i wyneb y ddellten ac yn llenwi'r safleoedd 32f. Yn ogystal â hyn, mae llwytho undeg chwech moleciwl H<sub>2</sub>O yn cael effaith fawr ar y strwythur trwy aflunio'r ddellten ac amnewid rhai ligandau CN<sup>-</sup> â moleciwlau H<sub>2</sub>O. Yn hynny o beth, gwelir bod llwytho gyda undeg chwech H<sub>2</sub>O yn achosi trawsnewidiad yng nghyflwr y ddellten gyda'r gell uned monoclinig yn -1.25 eV mwy sefydlog o gymharu â'r gell uned ciwbig. Serch hynny, mae dadansoddi'r DOS electronig PB hydawdd ac anhydawdd yn dangos bod gan y ffurf anhydawdd fwlch band llai o gymharu a PB hydawdd, sy'n meddu ar fwlch band o 1 a 2.5 eV yn ôl eu trefn. Mae hyn yn codi cwestiynau am effaith H20 ar briodweddau PB fel defnydd batris neu yn yr sector egni, gyda'r bwlch band llai mewn PB anhydawdd yn awgrymu bod electronau yn medru dargludo'n well yn y defnydd hwn.

I grynhoi felly, mae yna botensial o ddefnyddio cyfansoddion PBA fel batris oherwydd eu strwythur mandyllog sy'n creu'r gallu i ymgorffori metelau alcalïaidd. O ganlyniad i hyn, mae modd cylchredi trwy lwythau gwahanol o gatïonau, sy'n rhydwytho neu ocsideiddio'r metelau trosiannol y fframwaith, sy'n creu'r gallu i'w defnyddio mewn batris, fel defnydd electrod ac ati. Yn ogystal â hyn, mae sefydlogrwydd y fframwaith yn ystod y broses rhydocs wrth lwytho neu ddadlwytho cationau hefyd yn eu gwneud yn addas ar gyfer defnydd mewn batris. Serch hynny, mae presenoldeb H<sub>2</sub>O, sydd medru bod yn weddillol ar ôl synthesis, yn creu goblygiadau ar swyddogaeth y fframwaith. Gwelir bod llwytho niferoedd bach o H<sub>2</sub>O (4-8 moleciwl) yn y fframwaith yn cael effaith bach ar yr adeiledd a phriodweddau electronig. Ond, mae niferoedd fwy o H<sub>2</sub>O (16 moleciwl) yn medru cael effaith ar adeiledd a phriodweddau electronig y fframwaith. Gwelir bod y fframwaith yn newid adeiledd o giwbig i fonoclinig wrth lwytho â 16 moleciwl H<sub>2</sub>O, sy'n golygu bod y strwythur yn ansefydlog gyda niferoedd hyn o H2O. Wrth ystyried hyn, a'r astudiaethau sydd eisoes wedi adrodd gallu fframweithiau PBAs i aflunio, gogwyddo a newid cyflwr o dan amodau gwahanol,<sup>41,44,45,47-49</sup> codir nifer o gwestiynau ar gyfer addasrwydd defnyddiau PBAs mewn batris o ganlyniad i'r ansefydlogrwydd adeileddol a welir.

#### 6.5 Llyfryddiaeth

- Armand, M.; Tarascon, J.-M. Building Better Batteries. *Nature* 2008, 451 (7179), 652–657.
- (2) Hurlbutt, K.; Wheeler, S.; Capone, I.; Pasta, M. Prussian Blue Analogs as Battery Materials. *Joule* **2018**, *2* (10), 1950–1960.
- (3) Pasta, M.; Wessells, C. D.; Huggins, R. A.; Cui, Y. A High-Rate and Long Cycle Life Aqueous Electrolyte Battery for Grid-Scale Energy Storage. *Nat Commun* 2012, *3* (1), 1149.
- (4) Robin, M. B. The Color and Electronic Configurations of Prussian Blue. *Inorg. Chem.* 1962, *1* (2), 337–342.
- (5) Ito, A.; Suenaga, M.; Ôno, K. Mössbauer Study of Soluble Prussian Blue, Insoluble Prussian Blue, and Turnbull's Blue. *The Journal of Chemical Physics* 1968, 48 (8), 3597–3599.
- (6) Wang, R. Y.; Shyam, B.; Stone, K. H.; Weker, J. N.; Pasta, M.; Lee, H.-W.; Toney, M. F.; Cui, Y. Reversible Multivalent (Monovalent, Divalent, Trivalent) Ion Insertion in Open Framework Materials. *Adv. Energy Mater.* 2015, *5* (12), 1401869.
- (7) Howard, C. J.; Kennedy, B. J.; Woodward, P. M. Ordered Double Perovskites a Group-Theoretical Analysis. *Acta Crystallogr B Struct Sci* 2003, *59* (4), 463–471.
- (8) Allen, D. J. W.; Bristowe, N. C.; Goodwin, A. L.; Yeung, H. H.-M. Mechanisms for Collective Inversion-Symmetry Breaking in Dabconium Perovskite Ferroelectrics. J. *Mater. Chem. C* 2021, 9 (8), 2706–2711.
- (9) Liu, S.; Smith, K. C. Linking the Polyatomic Arrangements of Interstitial H<sub>2</sub>O and Cations to Bonding within Prussian Blue Analogues *Ab Initio* Using Gradient-Boosted Machine Learning. *Phys. Rev. Materials* **2021**, *5* (3), 035003.
- (10) Deng, L.; Qu, J.; Niu, X.; Liu, J.; Zhang, J.; Hong, Y.; Feng, M.; Wang, J.; Hu, M.;
  Zeng, L.; Zhang, Q.; Guo, L.; Zhu, Y. Defect-Free Potassium Manganese
  Hexacyanoferrate Cathode Material for High-Performance Potassium-Ion Batteries. *Nat Commun* 2021, *12* (1), 2167.
- (11) Song, J.; Wang, L.; Lu, Y.; Liu, J.; Guo, B.; Xiao, P.; Lee, J.-J.; Yang, X.-Q.; Henkelman, G.; Goodenough, J. B. Removal of Interstitial H<sub>2</sub>O in Hexacyanometallates for a Superior Cathode of a Sodium-Ion Battery. *J. Am. Chem. Soc.* 2015, *137* (7), 2658–2664.

- (12) Brant, W. R.; Mogensen, R.; Colbin, S.; Ojwang, D. O.; Schmid, S.; Häggström, L.; Ericsson, T.; Jaworski, A.; Pell, A. J.; Younesi, R. Selective Control of Composition in Prussian White for Enhanced Material Properties. *Chem. Mater.* 2019, *31* (18), 7203– 7211.
- (13) Kareis, C. M.; Lapidus, S. H.; Her, J.-H.; Stephens, P. W.; Miller, J. S. Non-Prussian Blue Structures and Magnetic Ordering of Na<sub>2</sub>Mn<sup>II</sup>[Mn<sup>II</sup>(CN)<sub>6</sub>] and Na<sub>2</sub>Mn<sup>II</sup>[Mn<sup>II</sup>(CN)<sub>6</sub>]·2H<sub>2</sub>O. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134* (4), 2246–2254.
- (14) Boström, H. L. B.; Collings, I. E.; Cairns, A. B.; Romao, C. P.; Goodwin, A. L. High-Pressure Behaviour of Prussian Blue Analogues: Interplay of Hydration, Jahn-Teller Distortions and Vacancies. *Dalton Trans.* **2019**, *48* (5), 1647–1655.
- (15) Sato, Y.; Ohkoshi, S.; Arai, K.; Tozawa, M.; Hashimoto, K. Solvatomagnetism-Induced Faraday Effect in a Cobalt Hexacyanochromate-Based Magnet. J. Am. Chem. Soc. 2003, 125 (47), 14590–14595.
- (16) Fiore, M.; Wheeler, S.; Hurlbutt, K.; Capone, I.; Fawdon, J.; Ruffo, R.; Pasta, M. Paving the Way toward Highly Efficient, High-Energy Potassium-Ion Batteries with Ionic Liquid Electrolytes. *Chem. Mater.* **2020**, *32* (18), 7653–7661.
- (17) Wojdeł, J. C. First Principles Calculations on the Influence of Water-Filled Cavities on the Electronic Structure of Prussian Blue. *J Mol Model* 2009, *15* (6), 567–572.
- (18) Wojdeł, J. C.; de P. R. Moreira, I.; Bromley, S. T.; Illas, F. On the Prediction of the Crystal and Electronic Structure of Mixed-Valence Materials by Periodic Density Functional Calculations: The Case of Prussian Blue. *J. Chem. Phys.* 2008, *128* (4), 044713.
- (19) Wojdeł, J. C.; Moreira, I. de P. R.; Illas, F. Periodic Density Functional Theory Study of Spin Crossover in the Cesium Iron Hexacyanochromate Prussian Blue Analog. *The J. Chem. Phys.* **2009**, *130* (1), 014702.
- (20) Wojdeł, J. C.; Moreira, I. de P. R.; Bromley, S. T.; Illas, F. Prediction of Half-Metallic Conductivity in Prussian Blue Derivatives. *J. Mater. Chem.* 2009, *19* (14), 2032.
- (21) Ruiz, E.; Rodríguez-Fortea, A.; Alvarez, S.; Verdaguer, M. Is It Possible To Get High T C Magnets with Prussian Blue Analogues? A Theoretical Prospect. *Chemistry - A European Journal* 2005, *11* (7), 2135–2144.
- (22) Ling, C.; Chen, J.; Mizuno, F. First-Principles Study of Alkali and Alkaline Earth Ion Intercalation in Iron Hexacyanoferrate: The Important Role of Ionic Radius. J. Phys. Chem. C 2013, 117 (41), 21158–21165.

- (23) Anisimov, V. I.; Aryasetiawan, F.; Lichtenstein, A. I. First-Principles Calculations of the Electronic Structure and Spectra of Strongly Correlated Systems: The LDA + U Method. J. Phys.: Condens. Matter 1997, 9 (4), 767–808.
- (24) Liechtenstein, A. I.; Anisimov, V. I.; Zaanen, J. Density-Functional Theory and Strong Interactions: Orbital Ordering in Mott-Hubbard Insulators. *Phys. Rev. B* 1995, *52* (8), R5467–R5470.
- (25) Dudarev, S. L.; Botton, G. A.; Savrasov, S. Y.; Humphreys, C. J.; Sutton, A. P. Electron-Energy-Loss Spectra and the Structural Stability of Nickel Oxide: An LSDA+U Study. *Phys. Rev. B* 1998, 57 (3), 1505–1509.
- (26) Loschen, C.; Carrasco, J.; Neyman, K. M.; Illas, F. First-Principles LDA + U and GGA + U Study of Cerium Oxides: Dependence on the Effective U Parameter. *Phys. Rev. B* 2007, 75 (3), 035115.
- (27) Middlemiss, D. S.; Lawton, L. M.; Wilson, C. C. A Solid-State Hybrid Density Functional Theory Study of Prussian Blue Analogues and Related Chlorides at Pressure. *J. Phys.: Condens. Matter* 2008, 20 (33), 335231.
- (28) Blum, V.; Gehrke, R.; Hanke, F.; Havu, P.; Havu, V.; Ren, X.; Reuter, K.; Scheffler, M. Ab Initio Molecular Simulations with Numeric Atom-Centered Orbitals. *Comput. Phys. Commun.* 2009, *180* (11), 2175–2196.
- (29) Perdew, J. P.; Ruzsinszky, A.; Csonka, G. I.; Vydrov, O. A.; Scuseria, G. E.;
  Constantin, L. A.; Zhou, X.; Burke, K. Restoring the Density-Gradient Expansion for Exchange in Solids and Surfaces. *Phys. Rev. Lett.* **2008**, *100* (13), 136406.
- (30) Heyd, J.; Scuseria, G. E.; Ernzerhof, M. Erratum: "Hybrid Functionals Based on a Screened Coulomb Potential" [J. Chem. Phys. 118, 8207 (2003)]. J. Chem. Phys. 2006, 124 (21), 219906.
- (31) Tkatchenko, A.; Scheffler, M. Accurate Molecular Van Der Waals Interactions from Ground-State Electron Density and Free-Atom Reference Data. *Phys. Rev. Lett.* 2009, *102* (7), 073005.
- (32) Monkhorst, H. J.; Pack, J. D. Special Points for Brillouin-Zone Integrations. *Phys. Rev.* B 1976, 13 (12), 5188–5192.
- (33) van Lenthe, E.; Baerends, E. J.; Snijders, J. G. Relativistic Total Energy Using Regular Approximations. J. Chem. Phys. 1994, 101 (11), 9783–9792.
- (34) Hjorth Larsen, A.; Jørgen Mortensen, J.; Blomqvist, J.; Castelli, I. E.; Christensen, R.;
  Dułak, M.; Friis, J.; Groves, M. N.; Hammer, B.; Hargus, C.; Hermes, E. D.; Jennings,
  P. C.; Bjerre Jensen, P.; Kermode, J.; Kitchin, J. R.; Leonhard Kolsbjerg, E.; Kubal, J.;

Kaasbjerg, K.; Lysgaard, S.; Bergmann Maronsson, J.; Maxson, T.; Olsen, T.; Pastewka, L.; Peterson, A.; Rostgaard, C.; Schiøtz, J.; Schütt, O.; Strange, M.; Thygesen, K. S.; Vegge, T.; Vilhelmsen, L.; Walter, M.; Zeng, Z.; Jacobsen, K. W. The Atomic Simulation Environment—a Python Library for Working with Atoms. *J. Phys.: Condens. Matter* **2017**, *29* (27), 273002.

- (35) Bueno, P. R.; Ferreira, F. F.; Giménez-Romero, D.; Oliveira Setti, G.; Faria, R. C.; Gabrielli, C.; Perrot, H.; Garcia-Jareño, J. J.; Vicente, F. Synchrotron Structural Characterization of Electrochemically Synthesized Hexacyanoferrates Containing K <sup>+</sup>: A Revisited Analysis of Electrochemical Redox. *J. Phys. Chem. C* 2008, *112* (34), 13264–13271.
- (36) Schwudke, D.; Stößer, R.; Scholz, F. Solid-State Electrochemical, X-Ray and Spectroscopic Characterization of Substitutional Solid Solutions of Iron–Copper Hexacyanoferrates. *Electrochemistry Communications* 2000, 2 (5), 301–306.
- (37) Broyden, C. G. The Convergence of a Class of Double-Rank Minimization Algorithms1. General Considerations. *IMA J Appl Math* 1970, 6 (1), 76–90.
- (38) Fletcher, R. A New Approach to Variable Metric Algorithms. *The Computer Journal* 1970, *13* (3), 317–322.
- (39) Goldfarb, D. A Family of Variable-Metric Methods Derived by Variational Means. *Math. Comp.* 1970, 24 (109), 23–23.
- (40) Shanno, D. F. Conditioning of Quasi-Newton Methods for Function Minimization. *Math. Comp.* **1970**, *24* (111), 647–647.
- (41) Wojdeł, J. C.; Bromley, S. T. Band Gap Variation in Prussian Blue via Cation-Induced Structural Distortion. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110* (48), 24294–24298.
- (42) Harrison, N. M.; Searle, B. G.; Seddon, E. A. An Ab Initio Study of the Magnetic Coupling in Bi-Metallic CrIII Cyanides. *Chem. Phys. Lett.* **1997**, *266* (5–6), 507–511.
- (43) Kato, K.; Moritomo, Y.; Takata, M.; Sakata, M.; Umekawa, M.; Hamada, N.; Ohkoshi, S.; Tokoro, H.; Hashimoto, K. Direct Observation of Charge Transfer in Double-Perovskite-Like R b M n [ F e ( C N ) 6 ]. *Phys. Rev. Lett.* 2003, *91* (25), 255502.
- (44) Hegner, F. S.; Galán-Mascarós, J. R.; López, N. A Database of the Structural and Electronic Properties of Prussian Blue, Prussian White, and Berlin Green Compounds through Density Functional Theory. *Inorg. Chem.* 2016, 55 (24), 12851–12862.
- (45) Boström, H. L. B.; Brant, W. R. Octahedral Tilting in Prussian Blue Analogues. J. Mater. Chem. C 2022, 10.1039.D2TC00848C.

- (46) Guo, X.; Wang, Z.; Deng, Z.; Li, X.; Wang, B.; Chen, X.; Ong, S. P. Water Contributes to Higher Energy Density and Cycling Stability of Prussian Blue Analogue Cathodes for Aqueous Sodium-Ion Batteries. *Chem. Mater.* **2019**, *31* (15), 5933–5942.
- (47) Ji, Z.; Han, B.; Liang, H.; Zhou, C.; Gao, Q.; Xia, K.; Wu, J. On the Mechanism of the Improved Operation Voltage of Rhombohedral Nickel Hexacyanoferrate as Cathodes for Sodium-Ion Batteries. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, *8* (49), 33619–33625.
- (48) Yang, D.; Xu, J.; Liao, X.-Z.; He, Y.-S.; Liu, H.; Ma, Z.-F. Structure Optimization of Prussian Blue Analogue Cathode Materials for Advanced Sodium Ion Batteries. *Chem. Commun.* 2014, *50* (87), 13377–13380.
- (49) Bhatt, P.; Meena, S. S.; Mukadam, M. D.; Mandal, B. P.; Chauhan, A. K.; Yusuf, S. M. Synthesis of CoFe Prussian Blue Analogue/Poly Vinylidene Fluoride Nanocomposite Material with Improved Thermal Stability and Ferroelectric Properties. *New J. Chem.* 2018, 42 (6), 4567–4578.
- (50) Wang, L.; Lu, Y.; Liu, J.; Xu, M.; Cheng, J.; Zhang, D.; Goodenough, J. B. A Superior Low-Cost Cathode for a Na-Ion Battery. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2013, 52 (7), 1964–1967.

# Pennod 7

## Casgliadau ac Astudiaethau Pellach

Yn y traethawd ymchwil hwn, astudiwyd dull synthesis cyfredol er mwyn creu seolitau asid Lewis ynghyd â sefydlogrwydd cyfansoddion PBAs, sy'n cael eu defnyddio ar gyfer prosesau cemeg gwyrdd ac adnewyddadwy. Archwiliwyd mecanwaith YCS, sef dull synthesis top-ilawr newydd i ffurfio catalydd Sn-β, ynghyd â phriodweddau sylfaenol y fframwaith, yn enwedig moddau dirgrynol. Yn ogystal â hyn, edrychwyd ar strwythur cyfansoddion PBAs, ac effeithiau moleciwlau H2O ar sefydlogrwydd y strwythurau. Astudiwyd mecanwaith YCS gan ddefnyddio dulliau cyfrifiadurol ab initio megis DFT a theori aflonyddiadau ynghyd â dulliau cymysg fel QM/MM i ddarganfod prif gamau'r mecanwaith, sef Sn(II) asetad yn cyd-drefnu, datgysylltiad asid asetig, ac ocsideiddiad Sn(II) i Sn(IV). Yn sgil hyn, gwelir bod moleciwlau H<sub>2</sub>O yn cael effaith arwyddocaol ar y mecanwaith, yn benodol, mae H<sub>2</sub>O yn gallu lleihau rhwystrau cinetig camau allweddol YCS. Astudiwyd hefyd arsugniad H2O ar Sn(IV) ac fe'i ystyriwyd fel llwybr tuag at ffurfiad safle actif agored. Felly, astudiwyd effeithiau anharmonig mewn defnyddiau BEA sy'n bresennol yn ystod YCS trwy efelychiadau MD, a thrafodwyd goblygiadau ar briodweddau catalytig a dulliau o efelychiadau moddau dirgrynol. Ystyriwyd hefyd effeithiau tymheredd a moleciwlau H2O ar briodweddau anharmonig fframwaith H2O. Yn olaf, archwiliwyd effeithiau moleciwlau H<sub>2</sub>O a chatïonau K<sup>+</sup> ar strwythur cyfansoddion PBAs, a gwelwyd bod mathau gwahanol o gyd-drefniant H2O yn effeithio ar sefydlogrwydd a phriodweddau cyfansoddion PBAs.

#### Casgliadau ac Argymhellion ar Gyfer Camau Nesaf

Mae dulliau cyfoes o greu seolitau asid Lewis, megis rhai hydrothermol, yn peri problemau ar gyfer cynyddu graddfa y synthesis mewn cyd-destun masnachol, sy'n rhwystro defnydd eang o Sn-β fel catalydd mewn diwydiant. Yn sgil hyn, dyfeisiwyd nifer o ddulliau amgen, fel YCS, sy'n medru cynhyrchu Sn-β, mewn modd sy'n addas ar gyfer defnydd masnachol, ond ar hyn o bryd prin yw'r ddealltwriaeth o fecanwaith YCS. Prif nodau y traethawd hwn oedd deall mecanwaith YCS trwy ddulliau cyfrifiadurol cyfoes megis DFT cyfnodol a QM/MM. At hynny, trwy gymharu ag arbrofion roedd modd argymell prif gamau mecanwaith YCS, ble roedd cymhariaeth rhwng efelychiadau a sbectrosgopeg isgoch yn dadorchuddio trawsnewid a ffurfiant y safle Sn yn ystod YCS. Serch hynny, defnyddir dulliau efelychu dirgryniadau sy'n seiliedig ar y brasamcan harmonig, ac er yn brasamcan effeithiol ar gyfer efelychu dirgryniadau y rhagsylweddyn Sn(II) asetad, dangosir bod dulliau sy'n ystyried effeithiau anharmonig yn well wrth efelychu dirgryniadau y fframwaith BEA. Mae ystyried dirgryniadau anharmonig, felly, yn gwella'r cymhariaeth ag sbectrosgopeg isgoch. Yn olaf, edrychir ar effaith llwytho fframweithiau mandyllog PBAs a chatïonau a dŵr ar goblygiadau ar eu priodweddau electronig ac adeiledd. Trwy gymharu ag arbrofion roedd modd canfod strwythurau sefydlog o gyfansoddion PBAs gwahanol, sy'n bwysig wrth ystyried eu defnydd posib yn y sector egni.

Ym Mhennod 3, defnyddiwyd DFT cyfnodol i astudio prif gamau mecanwaith o greu catalydd Sn- $\beta$  trwy YCS. Mae YCS yn broses aml-gam, ble mae fframwaith BEA yn cael ei ddadalwmeiddio, ac yna yn cael ei falu yn fecanogemegol gyda rhagsylweddyn Sn(II) asetad, ac yn sgil camau gwresogi ac oeri, mae Sn yn cael ei ymgorffori tu fewn i fframwaith  $\beta$  i greu'r catalydd Sn(IV)- $\beta$  terfynol. Trwy gyfuniad o arsylwadau arbrofol ac efelychiadau cyfrifiadurol, darganfuwyd tri phrif gam i broses YCS. Yn gyntaf, gwelwyd bod Sn(II) asetad yn newid ei gyd-drefniant wrth ryngweithio gyda'r fframwaith deAl- $\beta$ , ac yn trawsnewid o fod yn undanheddog i fod yn ddeudanheddog, sy'n yn cael ei arsylwi'n arbrofol trwy sbectra DRIFTS ac yn cael ei gadarnhau gyda efelychiadau dirgrynol, sy'n canfod newid mewn amledd,  $\Delta vc$ -o, o 310 a 307 cm<sup>-1</sup> yn ôl eu trefn. Yn ogystal â hyn, mae'r trawsnewid o undanheddog i ddeudanheddog yn broses egni isel gyda egni actifadu o 0.18 eV, sy'n awgrymu bod y broses yn bosib o dan yr amodau arbrofol. Yn sgil hyn, mae trosglwyddo H o'r fframwaith deAl- $\beta$  i'r ligand asetad yn bosib, ac yn sefydlogi'r cyd-drefniant undanheddog, ble mae ligand asid asetig yn 3.14 eV yn fwy sefydlog o gymharu â'r ligand asetad. Gwelwyd bod isomerau cydffurfiadol gwahanol o ligandau asid asetig yn bodoli, ble mae'r cyfnewid rhwng y strwythurau gwahanol trwy gylchdroi bond Sn-O yn broses egni isel gyda  $\Delta E$  o 0.46 eV. O ran trosglwyddiad H rhwng atomau O y ligand i ffurfio isomer cydffurfiadol arall, gwelir bod hyn yn broses egni uchel gyda Eact o 1.23 eV. Mae H<sub>2</sub>O yn medru lleihau'r rhwystr cinetig i Eact o 0.29 eV ar gyfer y broses sy'n awgrymu efallai bod moleciwlau H2O yn medru chwarae rhan bwysig yn y mecanwaith. Mae astudiaethau DRIFTS hefyd yn dangos band dirgrynol yn ffurfio ar amledd o 1751 cm<sup>-1</sup> yn ystod camau gwresogi YCS, sydd â  $\Delta v_{C-0}$  o 42 cm<sup>-1</sup> o'r brif fand dirgrynol. Mae efelychiadau dirgrynol yn canfod  $\Delta v_{C-0}$  o 40 cm<sup>-1</sup> wrth gymharu ligand ac asid asetig datgysylltiedig, sy'n arwydd o ffurfiad asid asetig rhydd yn ystod y cam hwn o YCS. Yn hynny o beth, wedi i ligand asid asetig ffurfio, mae datgysylltiad o'r ligandau i greu asid asetig rhydd hefyd yn broses egni isel, gyda datgysylltiad bob isomer cydffurfiadol yn < 1 eV. Serch hynny, mae data TPD-MS yn awgrymu, er bob niferoedd bach o asid asetig yn ffurfio, mae niferoedd mwy o CO<sub>2</sub> ac aseton yn bresennol. Gwelwyd bod y moleciwlau asid asetig rhydd yn medru cetoneiddio dros safle Sn asid Lewis i ffurfio CO2 ac aseton sydd ag egni actifadu llai o gymharu ag asid asetig yn centoneiddio heb gymorth y safle Sn, gyda Eact o 3.86 a 1.06 eV, yn ôl eu trefn. Mae hyn yn dilysu arsylwadau arbrofol ac yn awgrymu llwybr posib tuag at ffurfiad CO<sub>2</sub> ac aseton. Yn olaf, wedi i asid asetig ffurfio a chetoneiddio, gwelwyd o ddata XAS ac astudiaeth o'r DOS electronig, bod Sn yn aros yn ei gyflwr ocsidiad +2 ac felly mae'n rhaid bod cam ychwanegol i drawsnewid Sn(II) i Sn(IV) sef y catalydd terfynol. Wrth ystyried ocsidiad Sn(II) i Sn(IV) trwy golli H o'r bondiau -(OH)-Sn, gwelwyd bod yr egni actifadu ar gyfer y broses yn uchel iawn gyda Eact o 3.24 eV, ond bod moleciwlau H2O yn medru cynorthwyo'r broses trwy leihau'r rhwystr cinetig ar gyfer ocsideiddio. Felly, gwelwyd mai tri moleciwl H2O yw'r nifer optimwm ar gyfer cynorthwyo'r broses trwy leihau'r Eact i 1.38 eV, a bod mwy neu lai o foleciwlau yn meddu ar egni actifadu uwch. Mae'r canlyniadau hyn eto yn awgrymu bod moleciwlau H2O mewn mandwll β yn medru cynorthwyo camau mecanyddol YCS, ac ymgorffori metelau asid Lewis fel Sn tu fewn i'r fframwaith.

Er bod cyfuniad o ganlyniadau DFT ac arbrofion yn ffordd effeithiol o ddadorchuddio prif camau mecanwaith YCS, mae efelychiadau cyfnodol yn gyfyngedig i ddamcaniaethau DFT lefel isel megis GGA. Serch hynny, mae modd cynyddu y lefel theori cyfrifiadurol ac felly y manwl cywirdeb trwy ddefnyddio dulliau cyfrifiadurol cyfoes megis QM/MM. Ym Mhennod 4, defnyddiwyd dulliau QM/MM i fireinio astudiaethau cyfrifiadurol ac ehangu ar ganlyniadau Pennod 3. Defnyddiwyd DFT hybrid a damcaniaeth aflonyddiadau MP2 i archwilio prif gamau YCS, sef Sn(II) asetad yn cyd-drefnu, ffurfiad asid asetig a chetonieddio, a Sn yn ocsideiddio. Yn gyntaf gwelwyd bod cyflwyniad Sn(II) asetad i fframwaith deAl- $\beta$  yn broses egni isel,  $\Delta E$ o -0.04 eV, a bod trawsnewid y ligand asetad o fod yn ddeudanheddog i undanheddog hefyd yn broses ecsothermig fel y cyfrifwyd â MP2. Mae efelychiadau dirgrynol hefyd yn darganfod bod yr un newid mewn moddau dirgrynol a welwyd o sbectra DRIFTS a chanlyniad DFT, sydd eto yn cadarnhau'r arsylw bod newid mewn cyd-drefniant, gyda  $\Delta v_{C-0}$  o 320 cm<sup>-1</sup> fel y'i cyfrifwyd â PBE0+TS. Wrth astudio isomerau cydffurfiadol gwahanol y ligand asid asetig gwelwyd bod sefydlogrwydd rhai cyd-drefniannau o ganlyniad i fondio hydrogen. Mae efelychiadau dirgrynol hefyd yn canfod gwahaniaethau rhwng isomerau cydffurfiadol y ligandau asid asetig, sy'n bosib o ganlyniad i'r gwahaniaeth yn y rhwydwaith o fondiau hydrogen sy'n bodoli rhwng y ligandau asid asetig a nyth silanol y fframwaith deAl-β. Mae dadansoddi'r DOS electronig drwy ddamcaniaeth aflonyddiadau hefyd yn canfod bod angen cam ocsideiddio i drawsnewid Sn tu fewn i'r catalydd terfynol. Wrth astudio ocsideiddio Sn(II) i Sn(IV) gwelwyd bod colli H<sub>2</sub> yn broses ecsothermig gyda *E*<sub>deH</sub> negyddol. Yn wahanol i hyn, gyda rhwydwaith o dri moleciwl H<sub>2</sub>O mae  $E_{deH}$  yn cynyddu i fod ychydig yn endothermig, ble gall y cynnydd hyn mewn egni fod o ganlyniad i golli rhyngweithiadau bondio hydrogen sy'n digwydd wrth ocsideiddio Sn(II) i Sn(IV) pan fo H<sub>2</sub>O yn bresennol. Serch hynny, wrth ystyried y lleihad mewn egni actifadu a welwyd ym Mhennod 3, y cynnydd bach yn enthalpi mewn presenoldeb H<sub>2</sub>O a'r posibilrwydd o effeithiau ffactorau entropig, ystyriwyd bod moleciwlau H<sub>2</sub>O yn chwarae rhan bwysig ym mecanwaith YCS. Yn olaf, ystyriwyd arsugniad moleciwlau H<sub>2</sub>O ar y safle Sn(IV), a awgrymwyd eisoes fel ffordd o ffurfio safle catalytig agored. Gwelwyd bod arsugniad un moleciwl H<sub>2</sub>O yn ffafriol ond bod arsugniad ail foleciwl yn anffafriol. Mae'r arsylw hwn yn awgrymu efallai bod ffurfiad safle agored yn ddibynnol ar dymheredd sydd eisoes wedi cael ei awgrymu mewn astudiaethau arbrofol.

Gwelwyd ym Mhennod 3 a 4, bod efelychiadau dirgrynol ynghyd â data sbectra isgoch o arbrofion yn ddulliau effeithiol o ddadorchuddio mecanwaith YCS. Serch hynny, mae dulliau poblogaidd o fodelu dirgryniadau defnyddiau yn seiliedig ar y brasamcan harmonig, ble mae defnyddiau mandyllog megis seolitau yn meddu ar briodweddau na ellir eu disgrifio gan y brasamcan harmonig, megis cludiant thermol ac ehangiad dellten, a elwir yn effeithiau anharmonig. Felly, ym Mhennod 5, mae effeithiau anharmonig yn y fframwaith BEA yn cael eu mesur, sydd yn ogystal â dadorchuddio priodweddau sylfaenol BEA, yn medru asesu addasrwydd y brasamcan harmonig ar gyfer efelychu dirgryniadau'r fframwaith BEA. Yn hynny o beth, edrychwyd ar y rhywogaethau BEA gwahanol sy'n bresennol yn ystod YCS, sef H-β, deAl-β, a Sn-β, ac fe'i cymharwyd gyda Si-β. Yn gyntaf, gwelwyd bod effeithiau anharmonig yn lleihau wrth i'r broses YCS fynd yn ei blaen, gyda threfn cryfder effeithiau anharmonig H-  $\beta$  > deAl- $\beta$ , Sn- $\beta$ , a Si- $\beta$  gyda  $\sigma^A$  o 0.35, 0.35, 0.32 a 0.29 yn ôl eu trefn. Serch hynny, mae pob fframwaith BEA yn dangos cryfder effeithiau anharmonig uwch o gymharu ag  $\alpha$ -cwarts ( $\sigma^{A}$  o 0.22), sef system silicaidd ddwys, sy'n awgrymu bod natur mandyllog BEA yn effeithio ar briodweddau anharmonig. Wrth ddadansoddi cryfder effeithiau anharmonig ar bob modd dirgrynol H- $\beta$ , deAl- $\beta$ , Sn- $\beta$ , a Si- $\beta$ , gwelwyd bod moddau dirgrynol amledd isel ( $\omega_s$ < 400 cm<sup>-1</sup>), sy'n cyfateb i ffononau acwstig y fframwaith, yn meddu ar gyfraniadau uchel o effeithiau anharmonig. Mae rhai achosion bron yn 100% anharmonig, sy'n awgrymu bod moddau dirgrynol amledd isel y fframwaith yn anharmonig iawn. Yn sgil hyn, gwelwyd bod effeithiau anharmonig pob elfen y fframweithiau yn dangos bod heteroatomau megis Al a Sn yn meddu ar gyfraniadau anharmonig uwch o gymharu â Si, a O, ond dangoswyd H y cryfder anharmonig uchaf gyda grymoedd anharmonig o dros 80% ar gyfer H- $\beta$  a deAl- $\beta$ . Yn ogystal â hyn, roedd dadansoddi cyfraniad effeithiau anharmonig pob atom yn y fframwaith yn dangos bod cyfraniadau anharmonig yn grynodedig ar y safle-T2 catalytig. Mae hyn yn awgrymu bod gan effeithiau anharmonig goblygiadau ar briodweddau ac actifedd catalytig y fframweithiau gwahanol, sy'n arwyddocaol wrth ystyried catalyddion asid Brøsnted a Lewis, sef H-β a Sn- $\beta$ . Ar ôl dadansoddi cryfder effeithiau anharmonig, a chanfod bod fframweithiau  $\beta$  yn anharmonig iawn, cymharwyd ag efelychiadau dirgrynol wrth ddefnyddio brasamcan harmonig, ac efelychiadau aiMD, sy'n cynnwys cyfraniadau effeithiau anharmonig, gyda sbectrwm DRIFTS o arbrofion ar gyfer Sn(II) asetad undanheddog wedi cyd-drefnu i fframwaith deAl-ß ac ar gyfer Sn-ß. Gwelwyd bod y brasamcan harmonig ac efelychiadau aiMD yn medru disgrifio moddau dirgrynol y ligandau asid asetig, ond roedd moddau dirgrynol a echdynnwyd o efelychiadau aiMD yn medru disgrifio moddau dirgrynol y fframwaith yn well, yn enwedig wrth ystyried fframwaith Sn-β. Mae hyn yn cadarnhau'r arsylw bod moddau dirgrynol y fframwaith yn hynod o anharmonig ac yn awgrymu bod dulliau sydd yn medru ystyried effeithiau anharmonig yn well ar gyfer efelychu moddau dirgrynol fframwaith BEA o gymharu â'r brasamcan harmonig. Yn olaf, ystyriwyd newid cryfder effeithiau anharmonig yn Sn-ß i) ar dymheredd o 823 K, sef tymheredd uchaf YCS a ii) gyda moleciwlau H2O yn bresennol yn y fframwaith. Gwelwyd bod cryfder effeithiau anharmonig yn cynyddu yn Sn-β wrth wresogi o 300 i 823 K, gyda chynnydd mewn cyfanswm sgôr anharmonig y fframwaith, ar gyfer pob modd dirgrynol, a'r mwyafrif o elfennau cemegol. Hefyd gwelwyd bod cryfder effeithiau anharmonig yn cynyddu ar y safle Sn T2 o 61% anharmonig ar dymheredd o 300 K i 71% ar dymheredd o 823 K. Yn olaf, gwelwyd bod presenoldeb moleciwlau H<sub>2</sub>O yn cynyddu cryfder effeithiau anharmonig yn fframwaith Sn-β. Yn y ddau achos o H<sub>2</sub>O yn rhydd yn y mandwll neu wedi'i arsugno ar y fframwaith, gwelwyd bod y moleciwlau H<sub>2</sub>O yn fwy anharmonig o gymharu â'r fframwaith, ac yn cynyddu cryfder effeithiau anharmonig y system. Yn hynny o beth, eto gwelir bod H<sub>2</sub>O, sydd naill ai yn rhydd yn y fframwaith neu wedi'i gyddrefnu, yn medru cael effaith sylweddol ar briodweddau BEA. Mae'n ddiddorol ystyried felly beth yw effeithiau moleciwlau H<sub>2</sub>O ar ddefnyddiau mandyllog eraill.

Gwelwyd bod H<sub>2</sub>O yn medru cael effaith arwyddocaol ar systemau BEA, naill ai yn ystod mecanwaith ffurfio catalydd Sn-β, trwy leihau rhwystrau cinetig, neu ar briodweddau Sn-β, trwy gynyddu effeithiau anharmonig sy'n gysylltiedig ag actifedd catalytig. Yn hynny o beth, ystyrir effeithiau H2O ar gyfansoddion PBA, sy'n cael eu defnyddio fel batris. Ym Mhennod 6 gwelir bod cyfansoddion PBA ym meddu ar geudodau sydd yn medru cynnwys cationau metelau alcalïaidd a/neu foleciwlau H2O. Yn gyntaf, defnyddiwyd DFT cyfnodol i ganfod strwythurau mwyaf sefydlog cyfansoddion PB a gwelwyd mai strwythur Td yw'r cyd-drefniant mwyaf sefydlog, gyda threfn strwythurau 0 < 0.15 < 0.25 < 0.3 < 0.35 eV ar gyfer Td, C, Pn, Py, a Z yn ôl eu trefn, ac fe gadarnheir yr arsylw hwn drwy efelychiad XANES. Ar ôl canfod cyd-drefniant mwyaf sefydlog ïonau K<sup>+</sup>, edrychwyd ar gyd-drefniant posib moleciwlau H<sub>2</sub>O. Ystyriwyd y ddau achos gwahanol o foleciwlau H2O 'seolitaidd' sy'n eistedd yng ngheudod y fframwaith, ac sy'n cystadlu â'r catïonau K<sup>+</sup> er mwyn llenwi'r fframwaith, neu H<sub>2</sub>O sydd wedi cyd-drefnu â'r fframwaith mewn safle diffygiol. Gwelwyd bod llwythiadau gwahanol o foleciwlau H<sub>2</sub>O yn cael effeithiau gwahanol ar sefydlogrwydd y fframwaith. Wrth lwytho pedwar moleciwl H2O yn y fframwaith, mae'r moleciwlau yn medru bodoli ynghyd â'r catïonau K<sup>+</sup> trwy eistedd yn safleoedd 8c y ceudodau nad ydynt yn cael eu llenwi gan y catïonau. Wrth gynyddu'r llwyth H<sub>2</sub>O i wyth moleciwl mae'r moleciwlau H<sub>2</sub>O yn cael eu gwthio i'r safle 32f ac yn cystadlu â'r catïonau K<sup>+</sup> i lenwi'r ceudodau. Yn ogystal â hyn, wrth gynyddu llwyth H<sub>2</sub>O ymhellach i undeg chwech moleciwl, mae newid yn y strwythur yn digwydd i'r fframwaith o fod yn giwbig i fod yn fonoclinig, sy'n 1.25 eV yn fwy sefydlog o gymharu â strwythur ciwbig . Yn olaf, gwelwyd bod moleciwlau H<sub>2</sub>O sy'n cyd-drefnu â'r fframwaith yn cael effaith sylweddol ar y strwythur electronig, ac yn lleihau maint bwlch band y defnydd o 2.5 i > 2 eV, sy'n codi nifer goblygiadau ar swyddogaeth rhydocs PBA anhydawdd.

I grynhoi, mae defnyddiau mandyllog yn meddu ar nifer o swyddogaethau a phriodweddau pwysig sy'n creu cryn botensial o'u defnyddio ar gyfer egni adnewyddadwy. Ar gyfer seolitau

asid Lewis, megis Sn-β, mae dulliau synthesis top i lawr megis YCS, yn creu ffordd amgen o greu'r catalydd sy'n addas i'w ddefnyddio mewn diwydiant. Yn hynny o beth, gwelir bod moleciwlau H<sub>2</sub>O yn medru chwarae rhan bwysig ym mecanwaith YCS trwy leihau rhwystrau egni actifadu ar gyfer rhai camau allweddol a thrwy sefydlogi cyd-drefniannau gwahanol. Felly mae H<sub>2</sub>O yn medru cynorthwyo ymgorfforiad metelau megis Sn mewn i'r fframwaith. Yn ogystal â hyn, gwelir bod H<sub>2</sub>O hefyd yn cynyddu effeithiau anharmonig Sn-β, a all fod yn gysylltiedig ag actifedd catalytig. Yn olaf, wrth ystyried cyfansoddion PBAs, gwelir bod rhyngweithiadau gwahanol yn bosib rhwng H<sub>2</sub>O a'r fframwaith. Gwelir bod H<sub>2</sub>O yn medru cystadlu â chatïonau metelig yn y fframwaith ar gyfer llenwi'r ceudodau, a bod llwyth uchel o foleciwlau H<sub>2</sub>O yn medru achosi newid strwythurol arwyddocaol. Ar y llaw arall, mae moleciwlau H<sub>2</sub>O sydd wedi cyd-drefnu i'r fframwaith yn medru cael effeithiau sylweddol ar briodweddau electronig y fframwaith sy'n arwyddocaol wrth ystyried defnyddio cyfansoddion PBAs fel batris.

Gwelwyd bod technegau o ganfod cyflyrau pontio wedi bod yn holl bwysig wrth ddadorchuddio mecanwaith YCS. O ran astudiaethau QM/MM, ystyrir astudiaethau o ganfod cyflyrau pontio trwy ddefnyddio damcaniaethau DFT uwch, megis rhai hybrid neu trwy defnyddio lefelau theori fel MP2, yn bwysig er mwyn mireinio astudiaethau mecanyddol YCS gyda QM/MM ac felly yn gam naturiol nesaf ar gyfer yr astudio YCS. Cam synhwyrol arall yn y gwaith ymchwil i Sn-β yw astudiaethau cyfrifiadurol ar fecanwaith catalytig ar gyfer prosesau fel isomeru siwgrau, adweithiau MPV, a BVO sydd o ddiddordeb ac sydd eisoes wedi cael eu defnyddio mewn astudiaethau arbrofol i ddilysu'r catalydd Sn-β a grëwyd trwy YCS. Yn ogystal â hyn, dangoswyd bod YCS yn ddull llwyddiannus o ymgorffori llwyth uwch o Sn (2-10 wt%) tu fewn i fframwaith  $\beta$ .<sup>1-3</sup> Serch hynny, yn y traethawd ymchwil hwn, astudiwyd llwythau llai o Sn ymgorffedig (Sn:Si o 1:63, 1.58 wt%) oherwydd dengys llwyth llai o Sn actifedd catalytig uwch.<sup>3</sup> Mae cryn diddordeb felly i astudio mecanwaith YCS wrth ddefnyddio llwyth uwch o Sn, a thybir efallai bod mecanwaith gwahanol ar gyfer llwyth uwch o Sn. Er enghraifft, ar gyfer sawl moleciwl Sn(II) asetad, gall moleciwlau gwahanol gystadlu a'i gilydd er mwyn llenwi nyth silanol. Yn ogystal â hyn, pe bai ligandau asetad yn ddigon cyfagos a'i gilydd gallai hyn arwain at fecanwaith amgen o getonieddiad dros y safle Sn. Mae astudiaethau arbrofol hefyd wedi canfod bod rhywogaethau SnOx yn ffurfio yn ystod llwyth uwch o Sn,<sup>3</sup> sy'n arwain at ddadactifadu'r catalydd, felly byddai astudiaeth o sut mae'r rhywogaethau hyn yn ffurfio o ddiddordeb. Yn sgil hyn, mae astudiaethau eraill wedi dangos bod modd ymgorffori metelau asid Lewis eraill mewn i BEA megis Hf a Zr, sy'n dangos actifedd ar gyfer adweithiau fel BVO.<sup>4–6</sup> Felly ystyrir astudiaeth gyfrifiadurol o YCS ar gyfer creu seolitau asid Lewis eraill yn gam nesaf gwerthfawr.

Gwelwyd yn y traethawd ymchwil hwn bod H<sub>2</sub>O yn medru effeithio ar briodweddau defnyddiau mandyllog yn enwedig cyfansoddion PBAs. Wrth ystyried natur effeithiau anharmonig ar seolitau ym Mhennod 5, yn enwedig effeithiau H<sub>2</sub>O, bydd astudiaeth ar effeithiau anharmonig ar gyfansoddion PBAs o gymharu â seolitau o ddiddordeb. Felly, mae astudiaethau blaenorol wedi defnyddio effeithiau anharmonig i ymchwilio newid cyflwr defnyddiau, er enghraifft perofsgitau, a gwelwyd bod cyfansoddion PBAs yn ddarostyngedig i newidiadau mewn strwythur a chyflwr, wrth ystyried y newid o adeiledd ciwbig i fonoclinig.<sup>7</sup> Yn ogystal â hyn, fel y gwelwyd ym Mhennod 5, ble astudiwyd effeithiau moleciwlau H<sub>2</sub>O ar natur anharmonig BEA, byddai astudiaeth ar effeithiau H<sub>2</sub>O ar natur anharmonig PBAs ac effeithiau ar newid cyflwr hefyd yn bwysig.

Wrth ystyried effeithiau anharmonig, gwelwyd ym Mhennod 5 bod maint y mandwll yn gysylltiedig â hyblygrwydd y fframwaith sef ffactor sy'n achosi ymddygiad anharmonig. Byddai astudiaethau ar fframweithiau seolitaidd eraill o ddiddordeb i gefnogi arsylw hwn, ble o'r 200 o fframweithiau sëolit a mwy sy'n bodoli, byddai samplu cryfder effeithiau anharmonig yn ôl maint y mandwll yn astudiaeth o ddiddordeb. Felly, gellir manteisio ar ddatblygiadau cyfrifiadurol arloesol a chyflymu samplu effeithiau anharmonig mewn fframweithiau seolitau trwy ddefnyddio dulliau dysgu peirianyddol. Gwelwyd bod efelychiadau aiMD yn gam hanfodol yn y weithdrefn o fesur effeithiau anharmonig, felly byddai hyfforddi potensialau o ddata DFT ar gyfer efelychiadau MD yn lleihau costau cyfrifiadurol o redeg efelychiadau aiMD ar gannoedd o strwythurau seolitaidd.<sup>8,9</sup>

Gyda'r cynnydd mewn dulliau o hyfforddi potensialau trwy ddefnyddio technegau dysgu peirianyddol, gellir hefyd eu cymhwyso ar gyfer cyfrifiadau QM/MM. Yn hynny o beth, mae'n bosib i wella manwl gywirdeb y dull trwy ddefnyddio potensial atomig sy'n deillio o ddata QM ar gyfer y rhanbarth MM. Mae hyn yn medru lleihau straen rhwng y rhanbarthau QM/MM sydd yn sgil lefelau theori gwahanol. Yn ogystal â hyn, gellir cynyddu manwl gywirdeb yr astudiaeth trwy gael rhanbarth allanol sy'n cael ei drin gyda, er enghraifft, lefel GGA DFT a rhanbarth mewnol sy'n cael ei drin gan MP2. Felly, dyma rhai argymhellion ar gyfer astudiaethau pellach a chamau gwerthfawr a ystyriwyd yn gaffaeliad i'r maes.
## Llyfryddiaeth

- Hammond, C.; Conrad, S.; Hermans, I. Simple and Scalable Preparation of Highly Active Lewis Acidic Sn-β. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51* (47), 11736–11739.
- (2) Hammond, C.; Padovan, D.; Al-Nayili, A.; Wells, Peter. P.; Gibson, E. K.; Dimitratos, N. Identification of Active and Spectator Sn Sites in Sn-β Following Solid-State Stannation, and Consequences for Lewis Acid Catalysis. *ChemCatChem* 2015, 7 (20), 3322–3331.
- (3) Navar, R.; Tarantino, G.; Beynon, O. T.; Padovan, D.; Botti, L.; Gibson, E. K.; Wells, P. P.; Owens, A.; Kondrat, S.; Logsdail, A. J.; Hammond, C. Tracking the Solid-State Incorporation of Sn into the Framework of Dealuminated Zeolite Beta, and Consequences for Catalyst Design. *J. Mater. Chem. A* 2022, 10.1039.D2TA03837D.
- (4) Zhu, Y.; Chuah, G.; Jaenicke, S. Chemo- and Regioselective Meerwein–Ponndorf– Verley and Oppenauer Reactions Catalyzed by Al-Free Zr-Zeolite Beta. *Journal of Catalysis* 2004, 227 (1), 1–10.
- (5) Al-Nayili, A.; Yakabi, K.; Hammond, C. Hierarchically Porous BEA Stannosilicates as Unique Catalysts for Bulky Ketone Conversion and Continuous Operation. *J. Mater. Chem. A* 2016, *4* (4), 1373–1382.
- Botti, L.; Kondrat, S. A.; Navar, R.; Padovan, D.; Martinez-Espin, J. S.; Meier, S.;
  Hammond, C. Solvent-Activated Hafnium-Containing Zeolites Enable Selective and
  Continuous Glucose–Fructose Isomerisation. *Angew. Chem.* 2020, *132* (45), 20192–20198.
- Knoop, F.; Purcell, T. A. R.; Scheffler, M.; Carbogno, C. Anharmonicity Measure for Materials. *Phys. Rev. Materials* 2020, *4* (8), 083809.
- (8) Schütt, K. T.; Kessel, P.; Gastegger, M.; Nicoli, K. A.; Tkatchenko, A.; Müller, K.-R. SchNetPack: A Deep Learning Toolbox For Atomistic Systems. *J. Chem. Theory Comput.* 2019, 15 (1), 448–455.
- (9) Unke, O. T.; Chmiela, S.; Gastegger, M.; Schütt, K. T.; Sauceda, H. E.; Müller, K.-R. SpookyNet: Learning Force Fields with Electronic Degrees of Freedom and Nonlocal Effects. *Nat Commun* **2021**, *12* (1), 7273.