

Ю.Г.Бушув

ЦЕОЛИТЫ

КОМПЬЮТЕРНОЕ

МОДЕЛИРОВАНИЕ

ЦЕОЛИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Иваново 2011

Министерство образования и науки Российской Федерации

Ивановский государственный химико-технологический университет

Ю. Г. Бушуев

**Цеолиты.
Компьютерное моделирование
цеолитных материалов**

Иваново 2011

УДК [544.022:661.183.6]:51.72

Бушуев, Ю. Г. Цеолиты. Компьютерное моделирование цеолитных материалов / Ю. Г. Бушуев; Иван. гос. хим.-технол. ун-т. - Иваново, 2011. - 104 с. - ISBN 978-5-9616-0420-7.

В издании проведен обзор исследований, касающихся синтеза и описания структуры цеолитов, суммированы результаты авторского исследований цеолитов и многокомпонентных цеолитных материалов методами компьютерного моделирования.

Существенное внимание уделено методическим проблемам компьютерного моделирования, разработке силового поля, с высокой точностью воспроизводящего термодинамические характеристики кремнеземных цеолитов.

Новое силовое поле было применено для предсказания термодинамической устойчивости кремнеземных цеолитов и оценки возможности синтеза новых цеолитных материалов.

На молекулярном уровне объяснены результаты экспериментов по адсорбции воды гидрофобными бездефектными кремнеземными цеолитами и особенности адсорбции воды цеолитами с дефектами кристаллической решетки.

Издание может быть полезно студентам, изучающим силикатные материалы, методы компьютерной химии, аспирантам и научным сотрудникам.

Табл. 12. Ил. 38. Библиогр.: 43 назв.

Печатается по решению редакционно-издательского совета
Ивановского государственного химико-технологического университета

Рецензенты:

доктор технических наук А. П. Ильин (Ивановский государственный химико-технологический университет);

доктор физико-математических наук М. Ф. Бутман (Ивановский государственный химико-технологический университет)

ISBN 978-5-9616-0420-7

© Бушуев Ю.Г., 2011

© ФГБОУ ВПО «Ивановский

государственный химико-технологический университет», 2011

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	5
1. Описание цеолитов	7
Список литературы к разделу 1	15
2. Химический состав цеолитных материалов: цеотипы	16
3. Основные принципы синтеза цеолитов	18
3.1 Органические структуронаправляющие агенты (SDA)	19
3.2 Роль растворителя	22
3.3 Коммерческое производство и применение цеолитов	23
4. Теоретические методы в химии цеолитов	25
4.1 Вычислительные методы	26
4.1.1 Метод молекулярной механики (ММ)	26
4.1.2 Метод молекулярной динамики (МД)	28
4.1.3 Метод Монте-Карло (МК)	29
4.1.4 Квантово-химические методы	30
4.2 Методика моделирования цеолитных систем	32
5. Силовое поле для моделирования кремнеземных цеолитов и много- компонентных цеолитных систем	33
5.1 Воспроизведение структуры кремнеземных цеолитов	36
5.2 Воспроизведение термодинамических энергетических характеристик кремнеземных цеолитов	40
5.3 Колебательные спектры чистого кремнезема ITW цеолита	42
5.4 Структура синтезированного цеолитного материала ITN.	44
5.5 Энергетические характеристики синтезированного цеолита ITN	51
Список литературы к разделу 5	56
6. Термодинамическая стабильность кремнеземных цеолитов	57
6.1 Энергетика и структура цеосилов	58
6.2 Межатомные взаимодействия в цеосилах	64
6.3 Влияние колец в каркасе на энергию и объем цеосилов	67
6.4 Структура и состав гипотетического кремнеземного материала на ос- нове цеолита MSO	69
6.5 Гипотеза о стабилизации структуры цеолитов высоким	

давлением	76
Список литературы к разделу 6	78
7. Моделирование систем вода-цеосил	79
7.1 Структура каркасов цеосилов и структурные дефекты	83
7.2 Вода в бездефектных цеосилах	87
7.2.1 Энергетика	87
7.2.2 Структура кластеров воды	90
7.3 Роль силанольных дефектов в каркасах IFR	94
Список литературы к разделу 7	102
Заключение	103

Предисловие

История исследования и практического использования цеолитов началась в 1756 году, когда был открыт первый минерал стильбит. Название цеолит происходит от греческих слов, означающих «кипящий камень», поскольку микропоры алюмосиликатов могут содержать воду, которая испаряется при нагреве. В 1845 году впервые был синтезирован кварц, а в 1862 году был проведен гидротермальный синтез цеолита. Однако современная история науки о цеолитах начинается в 30 – 40-е годы двадцатого века, когда были синтезированы новые цеолиты, описаны способы их использования, дана первая классификация цеолитов. В 50-е годы начался промышленный выпуск и применение синтетических цеолитов. Одновременно с этим были открыты новые месторождения природных цеолитов. В настоящее время ежегодное потребление цеолитов измеряется миллионами тонн.

Цеолиты обладают уникальными свойствами. Это микропористые кристаллические вещества. Кристалличность обеспечивает механическую и химическую стабильность цеолитов, одинаковый и контролируемый размер пор, каналов, полостей. Это свойство определяет использование цеолитов в качестве молекулярных сит, адсорбентов, детергентов. Широко варьируемый химический состав цеолитов позволяет модифицировать физико-химические свойства материалов в заданном направлении. Размер цеолитных полостей не превышает 2 нм. Физико-химические, химические свойства веществ могут существенно меняться при нахождении в условиях конфинмента – заключении молекул вещества в порах, сопоставимых по размеру с размером самих молекул. Структурный каркас цеолита со специфическим расположением дефектов и активных химических центров может служить матрицей для проведения направленных химических реакций. Цеолиты все чаще используют в качестве катализаторов. Крекинг нефти в цеолитах определяет одно из важнейших промышленных применений цеолитов. Наноразмеры полостей, возможность упорядоченного расположения активных центров, селективность и направленность воздействия на химические группы молекул делают цеолиты не только инструментом нанотехнологий, но их объектом.

В книге мы сосредоточили внимание только на узком круге задач, решаемых в рамках данного научного направления. С развитием технической составляющей исследований все более актуальным становится решение проблем, связанных с установлением, описанием и предсказанием свойств цеолитов. К одним из возможных методов теоретических исследований относится метод силового поля, позволяющий находить энергетически стабильные структуры и про-

водить молекулярно-динамические расчеты. Используя этот метод, удастся связать разрозненные данные, получаемые экспериментальными методами, среди которых следует выделить методы рентгеновской дифракции, ИК и ЯМР спектроскопии, термохимии.

В основе представленного материала лежат данные, полученные автором за годы работы в Институте химической технологии (ITQ, Valencia, Spain) в сотрудничестве с сотрудниками Лаборатории компьютерных методов исследования и опубликованные в ведущих мировых научных журналах. ITQ – научный центр мирового значения, где занимаются синтезом и изучением цеолитов. Там впервые были синтезированы десятки новых цеолитов, которые теперь имеют в своем названии аббревиатуру ITQ. На базе института в 2011 году была проведена пятая международная конференция Федерации европейских цеолитных ассоциаций FEZA-2011. Российское «Национальное цеолитное объединение» было создано и принято в состав FEZA в 2005 году.

Специальное внимание в книге уделено вопросам компьютерного моделирования как чистых кремнеземных цеолитов, так и многокомпонентных систем на их основе. В центре нашего внимания были водные системы, особенности взаимодействия цеолитов с водой, изменения структуры и термодинамических характеристик воды. Вода является растворителем, средой в процессах гидротермального синтеза цеолитов. Очистка воды от загрязнений, химические реакции в водной среде, моделирование гидрофобно/гидрофильных свойств цеолитов, особенности проявления гидрофобности цеолитов – лишь небольшой круг задач, определяющих важность данного исследования.

Автор полагает, что данное издание будет полезно как научным работникам, проводящим исследования в областях физики и химии твердого тела, физической химии растворов, нанотехнологий, катализа, так и может быть использовано в педагогической практике при преподавании ряда дисциплин и курсов на химических факультетах университетов.

Автор выражает благодарность сотрудникам ITQ за помощь в работе и, специально, доктору Герману Састре (G. Sastre), благодаря всесторонней помощи которого и была написана эта книга.

Доктор химических наук Ю.Г. Бушуев

1. Описание цеолитов

Цеолиты – это кристаллические вещества, состоящие преимущественно из алюмосиликатов. Кристаллическая решетка цеолитов построена из тетраэдров TO_4 (Т - центральный атом оксида), так что каждый атом кислорода, находящийся в вершине каждого тетраэдра, является и вершиной для соседнего тетраэдра. Такой тип расположения атомов делает возможным формирование каркаса, содержащего внутренние каналы и полости, которые способны содержать ионы, атомы и молекулы веществ, чей размер соответствует размеру свободного пространства. В результате такого уникального строения цеолиты находят широкое применение в качестве ионообменных веществ, адсорбентов, молекулярных сит, используются в качестве катализаторов химических реакций.

Алюмосиликатные цеолиты можно представить в виде кремниевой решетки, где часть атомов Si^{4+} замещена атомами Al^{3+} . Здесь указан формальный заряд атомов в решетке, что подразумевает двойной отрицательный заряд на атомах кислорода. При таком замещении для компенсации избыточного отрицательного заряда на атомах О необходимо, чтобы в порах цеолита находились катионы. Упрощенная формула алюмосиликатных цеолитов – $M_x^{n+} [\text{AlO}_2]_x [\text{SiO}_2]_{1-x} [\text{X}]_z$, где x может изменяться от 0 до 0.5, символом M^{n+} обозначены неорганические или органические катионы, X – нейтральные молекулы-гости, в частности вода.

Первичные строительные блоки решетки алюмосиликатных цеолитов – тетраэдры AlO_4 и SiO_4 . Типичные средние длины связей Al-O и Si-O 1.73 и 1.61 Å, а угол O-T-O близок тетраэдрическому углу в 109.4° . Угол Si-O-Si изменяется в широких пределах от 135° до 180° при среднем значении 154° , и благодаря этому объясняется разнообразие существующих цеолитов. Формальный заряд тетраэдра AlO_4 отрицателен (-1), и как результат при гидротермальном синтезе не наблюдается фрагментов Al-O-Al. Это наблюдение зафиксировано в виде правила Лёвенштайна.

Номенклатура цеолитов весьма запутана и отражает историю их открытия или синтеза. Во-первых, цеолиты встречаются в природе в виде минералов. И некоторые синтетические цеолиты носят название природных аналогов, несмотря на отличие химического состава, например, морденит, шабазит, эрионит. Первые искусственно синтезированные цеолиты было предложено называть буквами латинского (A, B, X, Y, L) или греческого (альфа, бета, омега) алфавита. Однако чаще всего для обозначения используют акронимы: ZSM-5, ZK-4, EU-1, FU-1, Nu-1, ITQ-37 и т.д. Структурная комиссия Международной цеолитной ассоциации (IZA) предложила использовать трехбуквенный код, обозначающий топологию каркаса материала, а не его химический состав. По-

сколько с момента синтеза нового цеолита до его признания и внесения в базу данных проходит некоторое время, то сохраняется и первоначально данное имя материала. Например, имя ITQ – это аббревиатура названия Института химической технологии, который находится в испанском городе Валенсия. В настоящее время в базу данных Международной цеолитной ассоциации (IZA) внесены порядка двухсот топологий натуральных и синтетических цеолитов, а число предложенных гипотетических топологий, еще не синтезированных цеолитов, исчисляется миллионами [1].

Таблица 1.1

База данных синтезированных цеолитных структур

ABW	ACO	AEI	AEL	AEN	AET	AFG	AFI	AFN	AFO	AFR	AFS
AFT	AFX	AFY	AHT	ANA	APC	APD	AST	ASV	ATN	ATO	ATS
ATT	ATV	AWO	AWW	BCT	*BEA	BEC	BIK	BOF	BOG	BPH	BRE
BSV	CAN	CAS	CDO	CFI	CGF	CGS	CHA	-CHI	-CLO	CON	CZP
DAC	DDR	DFO	DFT	DOH	DON	EAB	EDI	EMT	EON	EPI	ERI
ESV	ETR	EUO	EZT	FAR	FAU	FER	FRA	GIS	GIU	GME	GON
GOO	HEU	IFR	IHW	IMF	IRR	ISV	ITE	ITH	ITR	-ITV	ITW
IWR	IWS	I WV	IWW	JBW	JRY	KFI	LAU	LEV	LIO	-LIT	LOS
LOV	LTA	LTF	LTL	LTN	MAR	MAZ	MEI	MEL	MEP	MER	MFI
MFS	MON	MOR	MOZ	*MRE	MSE	MSO	MTF	MTN	MTT	MTW	MVY
MWW	NAB	NAT	NES	NON	NPO	NSI	OBW	OFF	OSI	OSO	OWE
-PAR	PAU	PHI	PON	PUN	RHO	-RON	RRO	RSN	RTE	RTH	RUT
RWR	RWY	SAF	SAO	SAS	SAT	SAV	SBE	SBN	SBS	SBT	SFE
SFF	SFG	SFH	SFN	SFO	SFS	SGT	SIV	SOD	SOF	SOS	SSF
SSY	STF	STI	*STO	STT	STW	-SVR	SZR	TER	THO	TOL	TON
TSC	TUN	UEI	UFI	UOS	UOZ	USI	UTL	UWY	VET	VFI	VNI
VSV	WEI	-WEN	YUG	ZON							

База данных о синтезированных цеолитах регулярно обновляется и публикуется под названием «Atlas of Zeolite Structures» [2] (<http://www.iza-structure.org/databases/>, табл. 1.1.).

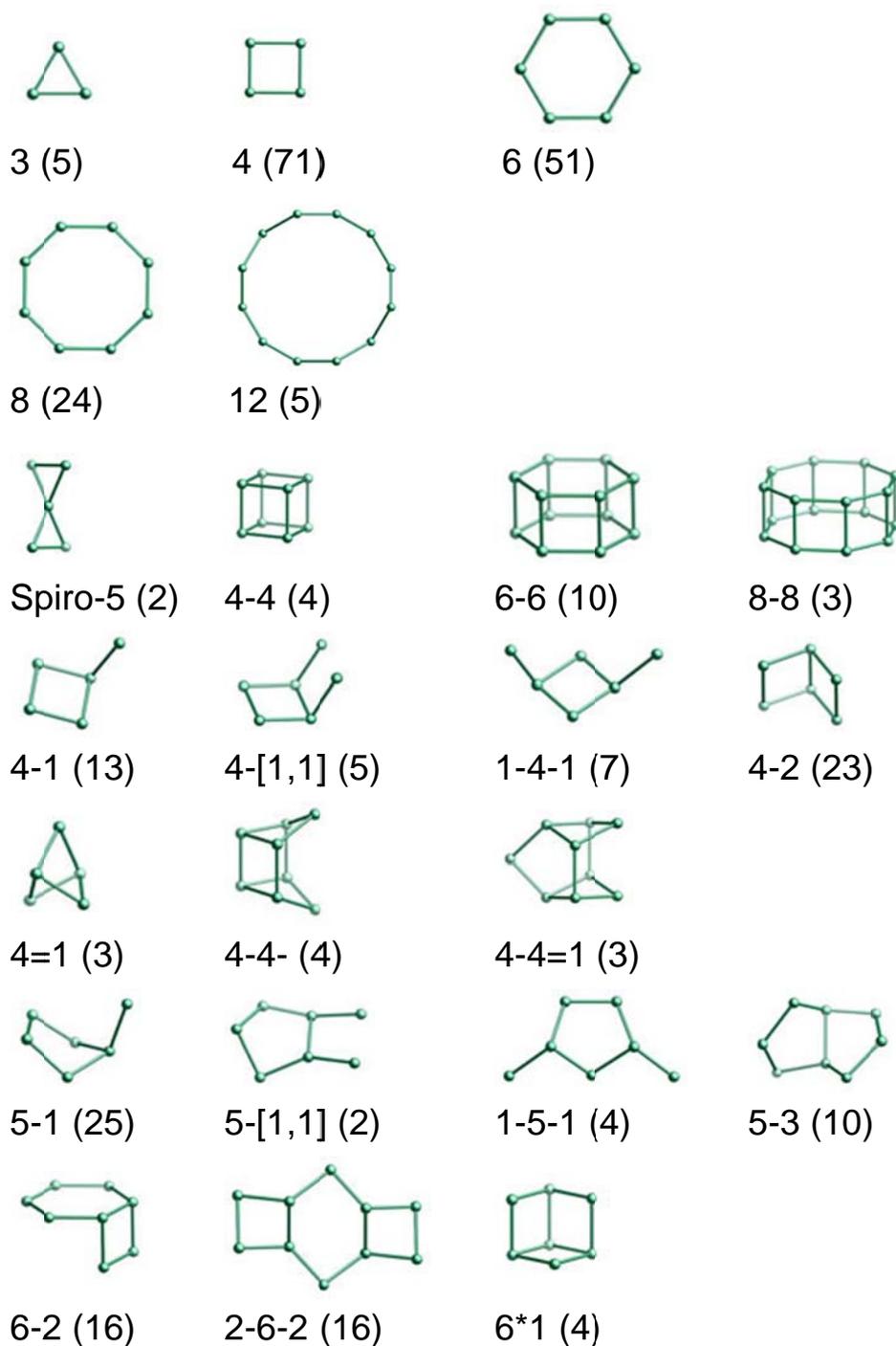


Рис. 1.1. Вторичные строительные блоки решеток цеолитов. Шариками обозначены Т-атомы, атомы кислорода не изображены. Обозначения IZA. В скобках указана частота наблюдения блоков среди синтезированных структур

Сейчас существенно расширен класс материалов носящих название «цеолит», «цеолито-подобный материал». Если первоначально имя цеолит относилось к алюмосиликатным кристаллическим материалам, то в настоящее время цеолитами считаются тетраэдрические оксидные структуры с плотностью каркаса менее 20 Т атомов на 1000 Å вне зависимости от химического состава материала [3].

Наряду с первичными строительными блоками, в качестве которых выступают тетраэдры, принято выделять вторичные строительные блоки – характерные группировки тетраэдров, наблюдаемые в нескольких структурах. Примеры таких блоков приведены на рис. 1.1. Более сложные постройки – составные строительные блоки - приведены в табл. 1.2.

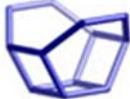
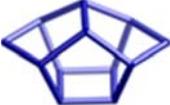
Среди полиэдрических построек наиболее важными являются содалитовые ячейки (*sod*) или, как их еще называют, β-ячейки, поскольку они встречаются в каркасах наиболее известных цеолитов: типа А (LTA), типа X (FAU) и содалите (SOD) (рис. 1.2). Цепочки *dcc* играют ключевую роль в структурах нескольких цеолитов.

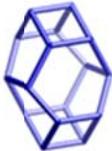
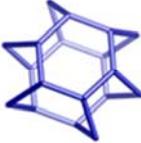
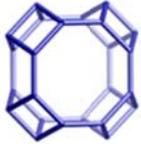
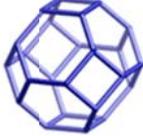
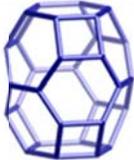
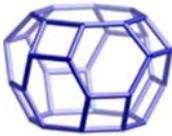
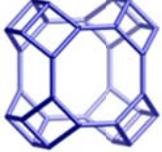
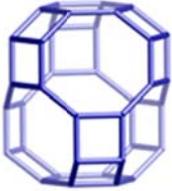
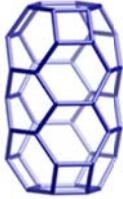
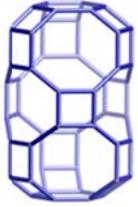
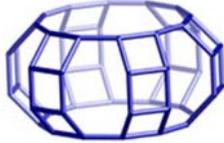
Не менее важными характеристиками цеолитов служат размеры, геометрия и связность пор, что определяется топологией каркаса. Эти размеры задают ограничения на размер и форму молекул, способных проникать внутрь цеолита. Размер канала или раскрытие поры характеризуется размером кольца – числом Т атомов в минимальном замкнутом цикле связей. Так, цеолиты с каналами из 8 Т (8MR) атомов имеют раскрытие поры в 4 Å. Такие поры называют малыми. Циклы из 10 атомов (10MR) имеют размер 5.5 Å, а из 12 атомов (12MR) – 7.5 Å. Эти поры считаются, соответственно, средними и большими. Здесь приведены примерные размеры пор. Поры могут иметь разную степень эллиптичности и планарности. Встречаются поры и с нечетным числом Т атомов, с кольцами из семи, девяти и 11 атомов. Некоторые цеолиты обладают сверхбольшими порами, циклы которых содержат 14 и даже 18 Т атомов. Геометрия пор может быть описана в терминах системы каналов, которые могут быть линейными, синусоидальными, одно-, дву- и трехмерными – в зависимости от наличия пересечений каналов в трех измерениях. Поры могут иметь форму полиэдрических ячеек, связанных между собой окнами.

Таблица 1.2

Составные строительные блоки решеток цеолитов.

Приведены трехбуквенные обозначения блоков и указано количество Т атомов в каждом блоке

 <i>lov 5T</i>	 <i>nat 6T</i>	 <i>vsv 6T</i>	 <i>mei 7T</i>	 <i>d4r 8T</i>	 <i>mor 8T</i>	 <i>sti 8T</i>
 <i>bea 10T</i>	 <i>bre 10T</i>	 <i>jbw 10T</i>	 <i>mtt 11T</i>	 <i>afi 12T</i>	 <i>afs 12T</i>	 <i>ats 12T</i>
 <i>bog 12T</i>	 <i>cas 12T</i>	 <i>d6r 12T</i>	 <i>lau 12T</i>	 <i>rth 12T</i>	 <i>stf 12T</i>	 <i>bik 13T</i>

 <i>fer</i> 13T	 <i>abw</i> 14T	 <i>bph</i> 14T	 <i>mel</i> 14T	 <i>mfi</i> 14T	 <i>mtw</i> 14T	 <i>non</i> 15T
 <i>ton</i> 15T	 <i>aww</i> 16T	 <i>d8r</i> 16T	 <i>rte</i> 16T	 <i>can</i> 18T	 <i>mso</i> 18T	 <i>gis</i> 20T
 <i>mtn</i> 20T	 <i>atn</i> 24T	 <i>gme</i> 24T	 <i>sod</i> 24T	 <i>los</i> 30T	 <i>clo</i> 32T	 <i>pau</i> 32T
 <i>cha</i> 36T	 <i>lio</i> 42T	 <i>aft</i> 48T	 <i>lta</i> 48T	 <i>ltl</i> 48T		

Цепочки

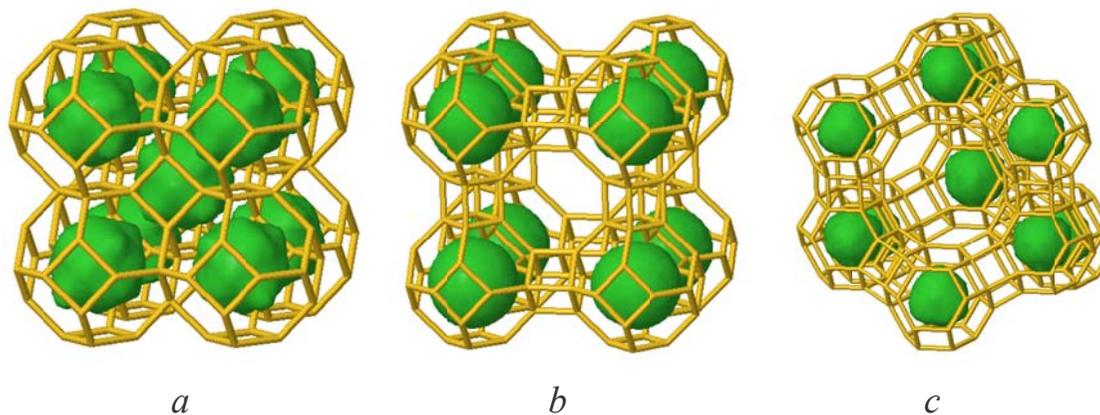
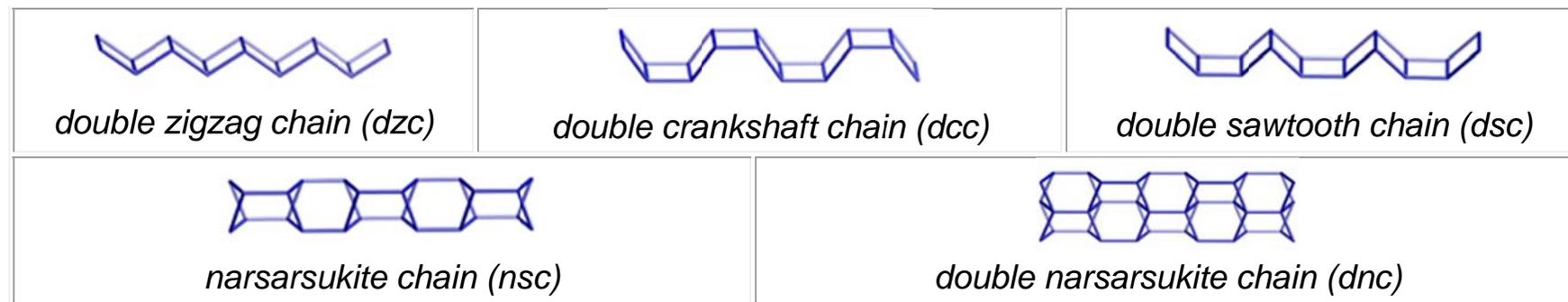


Рис. 1.2. Каркасы, содержащие содалитовые ячейки: SOD (*a*), LTA (*b*), FAU (*c*).
Показана внутренняя поверхность содалитовых ячеек

В дополнение к структуре каркаса, важная характеристика цеолитов - положение катионов, находящихся вне каркаса. Во многих случаях эти положения установлены из данных о дифракции рентгеновского излучения как для гидратированных, так и дегидратированных цеолитов. Для каждой структуры они зависят от свойств катиона, его размера и заряда, температуры, присутствия адсорбированных цеолитом молекул. Положения катионов определяются положениями минимумов энергии взаимодействия многокомпонентной цеолитной системы. Этим же определяется и ионообменная способность цеолитов.

Рассмотрим в качестве примера структуры цеолитов, содержащих содалитовые ячейки. На рис. 1.2 приведены каркасы SOD, LTA и FAU. В содалите ячейки соединяются через четырехчленные кольца, в LTA – через пару таких колец, составляющих куб ($d4r$), а в FAU – через двойной шестичленный цикл ($d6r$). И если внутренний объем содалитовых ячеек в различных структурах практически одинаков, то геометрические характеристики пор, возникающих при разном типе сочленения ячеек, заметно различаются. В ячейках могут находиться молекулы разного размера и формы, диффузия которых определяется размерами межячеечных окон.

Примеры цеолитных каркасов с каналами разной размерности приведены на рис. 1.3. Размер каналов, характер их связности накладывают ограничение на размер и форму адсорбируемых молекул. На этом основано одно из применений цеолитов, их используют в качестве молекулярных сит. Даже если размер молекул или их форма различаются немного, то коэффициенты диффузии могут различаться в несколько раз, что может быть использовано для обогащения смеси одним из компонентов.

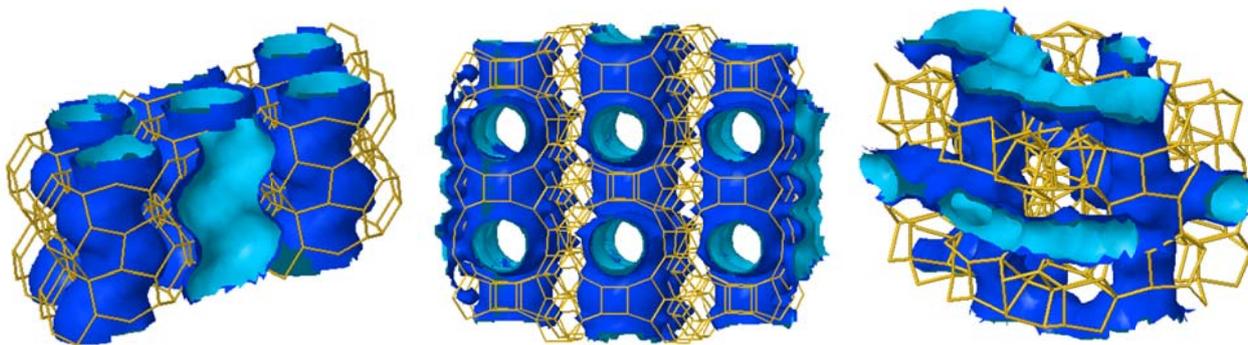


Рис. 1.3. Каркасы с одномерной (IFR), двумерной (IWW) и трехмерной (MFI) системой каналов

Список литературы к разделу 1

1. Deem, M. W.; Pophale, R.; Cheeseman, P. A; Earl, D. J. Computational Discovery of New Zeolite-Like Materials. *J. Phys. Chem. C*, **2009**, *113*(51), 21353-21360.
2. Baerlocher, C., McCusker, L. B., & Olson, D. H. *Atlas of Zeolite Framework Types* (6th ed.). **2007**, New York: Elsevier Inc.
3. McCusker, L. B., F. Liebau, F., & Engelhardt, G. COMMISSION ON COLLOID AND SURFACE CHEMISTRY INCLUDING CATALYSIS. NOMENCLATURE OF STRUCTURAL AND COMPOSITIONAL CHARACTERISTICS OF ORDERED MICROPOROUS AND MESOPOROUS MATERIALS WITH INORGANIC HOSTS Nomenclature of structural and compositional characteristic. *Pure and Applied Chemistry*, **2001**, *73*(2), 381-394.

2. Химический состав цеолитных материалов: цеотипы

Алюмосиликатные цеолиты наиболее изучены. Они находят широкое коммерческое применение. Только ежегодная добыча природных цеолитов достигает трех с лишним миллионов тонн. В последнее время было синтезировано большое количество композитных цеолитов, где часть узлов каркаса замещена другими элементами, чье число достигает двух десятков. Включение некоторых элементов (например, B^{3+} вместо Al^{3+}) изменяет химические характеристики материала и в меньшей степени влияет на топологию и геометрические характеристики цеолита. Однако в некоторых случаях, например при введении элементов Ga или Ge в исходный гель, кристаллизация идет по иному пути, что позволяет синтезировать цеолиты с иной топологией. Стабильность цеолитного каркаса определяется размером и химической природой замещающих катионов. В дополнение к металлосиликатам были синтезированы семейства цеотипов – металлофосфатов и германатов.

Важный класс составляют чисто силикатные цеолиты. Их синтез значительно упростился с открытием фторидного пути. Традиционно гидротермальный синтез цеолитов проводят с использованием структуро-направляющих агентов (SDA). Как правило, это органические ионы тетраалкиламмониевых солей. Замена ионов гидроксида на фторид-ионы в исходном геле способствует образованию силикатных цеолитов.

Синтез цеолитов начинается с рецепта приготовления, выбора условий синтеза и источников «строительных материалов». Основу каркаса алюмосиликатов составляет кремнезем SiO_2 , анионы AlO_2^- приносят заряд в каркас, который компенсируется зарядом катионов щелочных металлов или SDA. Обычно в качестве растворителя выбирают воду. Существует несколько соединений кремния, которые чаще всего используют при синтезе цеолитов: тетраметилортосиликат ($Si(OCH_3)_4$, TMeOS), тетраэтилортосиликат ($Si(OC_2H_5)_4$, TEOS), $Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O$, коллоидный кремний (Ludox-AS-40, Ludox-HS-40,), пирогенная двуокись кремния (Aerosil-200). В качестве источников алюминия используют различные его соединения: $NaAlO_2$, $Al(OH)_3$, $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, Al_2O_3 . В качестве минерализирующих агентов выбирают анионы OH^- и F^- . Температура, при которой проводят синтез цеолитов, может варьироваться в диапазоне от $60^\circ C$ до $300^\circ C$. Этим определяется и выбор реактора для синтеза. Синтез проводят в автоклавах при повышенном давлении, если температура превышает температуру кипения смеси при нормальном давлении.

Экспериментально показано, что такие элементы, как B^{3+} , Fe^{3+} и Ga^{3+} , могут быть включены в тетраэдрическую силикатную решетку. Такие материалы

называют металлосиликатами. При этом стабильными становятся топологии цеолитов, которые невозможно получить при ином химическом составе. Так, например, цеолит ECR-34 (топология ETR), обладающий экстра большими в сечении каналами (кольца из 18 T атомов) был получен только как галлосиликат. Двухвалентные катионы металлов, такие как Be^{2+} и Zn^{2+} , могут замещать кремний и образовывать уникальные каркасы, например, такие как цинкосиликат VPI-9 (топология VNI) и бериллосиликат OSB-2 (OBW).

Среди изовалентных заместителей кремния наиболее важны катионы Ti^{4+} , Sn^{4+} и Ga^{4+} . Титаносиликаты и, в меньшей степени, станносилкаты обладают каталитической активностью. Германосиликаты образуют цеолиты с новыми топологиями каркаса. Катионы германия способствуют формированию колец из трех (3 MR), четырех T атомов (4 MR), кубиков *d4r* (см. табл. 1.2). Хотя цеолиты с высоким содержанием германия потенциально привлекательны для создания новых катализаторов, относительно высокая стоимость исходных материалов и низкая гидротермальная стабильность германосиликатов являются препятствием к их широкому применению.

За открытием алюмофосфатных цеотипов (AlPO) в 1982 году последовало существенное расширение этого семейства синтезируемых материалов. Их химический состав можно представить в виде совокупностей структурных единиц $AlPO_4$. Здесь вместо кремния узлы в каркасах занимают катионы Al^{3+} и P^{5+} . Наблюдается большое подобие между цеотипами AlPO и цеолитами как в структурах, так и способах синтеза. Как и алюмосиликатные цеолиты с высоким содержанием кремния, алюмофосфатные цеотипы кристаллизуются в условиях гидротермального синтеза из гелей, содержащих органические структуронаправляющие агенты (SDA). Химический состав цеотипов налагает ограничения на топологию каркасов. Так, требование строгого чередования алюминия и фосфора в структурах ведет к синтезу цеотипов с каркасами, содержащими только четное число T атомов в кольцах. Каркасы цеотипов AlPO обладают более ионным характером связей, чем каркасы цеолитов.

Часть катионов Al^{3+} в AlPO может быть замещена катионами металлов M^{2+} . Интересно, что в этом случае при синтезе с катионами SDA нет необходимости в балансировке зарядов с помощью анионов, и синтез, как правило, ускоряется. Были синтезированы цеотипы MAPO с уникальными топологиями каркаса, например DAF-1 ($[(C_{16}H_{38}N_2^{2+})_7(H_2O)_{40}][Mg_{14}Al_{52}P_{66}O_{264}]$, топология DFO). После прокаливания, приводящего к разрушению ионов SDA и удалению продуктов их распада, образуются протонированные каркасы, способные участвовать в реакциях ионного обмена.

Силикоалюмофосфаты (SAPO) получают двумя способами. В первом случае атомы фосфора замещаются кремнием, при этом отрицательный заряд каркаса после удаления катиона SDA нейтрализуется протоном. Образуется мостиковый гидроксил Si-OH-Al, чьи кислотные свойства менее ярко выражены, по сравнению с H⁺ формами алюмосиликатных цеолитов. При втором способе пара катионов Al и P замещаются парой катионов Si. Образование фрагментов Si-O-P энергетически невыгодно, и в результате такого замещения наблюдается формирование алюмосиликатных островков в каркасе.

В последнее время предпринимаются значительные усилия по включению органических групп в каркасы цеолитов с целью изменения их свойств и повышению гидрофобности. Для этого при синтезе используют силоксаны с метиленовыми мостиками O₃Si-CH₂-SiO₃. Эти исследования пересекаются с задачами синтеза металлорганических каркасов (MOF) – новых материалов с уникальными свойствами.

3. Основные принципы синтеза цеолитов

Вопреки предпринятым усилиям объяснить синтез цеолитов и предсказать его результаты, найти однозначную взаимосвязь между образующимися структурами и множеством исходных переменных параметров не удалось вследствие сложности механизма синтеза. Цеолиты могут быть синтезированы в водной среде в условиях гидротермального синтеза (температура от 60⁰С до 300⁰С) в присутствии органических и/или неорганических катионов и минерализующих агентов – химических соединений, которые увеличивают растворимость силикатов или алюмосиликатов в исходном геле. Минерализующие агенты действуют как катализаторы, они расходуются в процессе растворения и возвращаются в раствор после кристаллизации цеолитов.

Анион гидроксила является наиболее часто используемым минерализующим агентом. Его присутствие в исходном геле при отсутствии органического SDA ведет к образованию алюмосиликатных цеолитов с высоким содержанием алюминия. Например, обогащенные алюминием цеолиты А (LTA) и X (FAU) получают при pH больше 12. Здесь источником анионов OH⁻ служат гидроксиды калия и натрия. Катионы на финальной стадии синтеза занимают положения в порах цеолита, нейтрализуя отрицательный заряд каркаса. Если же синтез проводить с SDA, добавляя амины или четвертичные аммониевые соли в исходный гель, то можно получить алюмосиликаты с высоким отношением Si/Al.

Предложение использовать анионы фтора в качестве минерализирующих агентов [1] (1978 г.) сыграло революционную роль в синтезе цеолитов. Одно из преимуществ этого пути состоит в том, что синтез можно проводить в нейтральной среде. Это увеличивает стабильность органических SDA. При высоких значениях pH кристаллы цеолитов с большим содержанием кремния имеют множество дефектов связности каркаса вследствие взаимодействия анионов гидроксила с кремнием с последующим образованием силанольных групп. Фторид-ион способствует образованию структурных блоков *d4r*, *d6r* (см. табл. 1.2) и при этом не наблюдается разрушения каркаса [2]. Есть экспериментальные указания, что эти анионы находятся внутри блоков и компенсируют положительный заряд SDA. Кристаллы, синтезированные по фторидному пути, имеют относительно большие размеры. При их прокаливании продукты распада SDA и фторид-ионы удаляются без нарушения связности каркаса. Образуются чистые, бездефектные кристаллы цеолита. Таким образом, выбирая путь синтеза, можно регулировать гидрофобность/гидрофильность и каталитические свойства получаемых материалов. Лишь при использовании фторидного пути удалось существенно расширить количество реализованных топологий цеолитов.

3.1 Органические структуронаправляющие агенты (SDA)

Первые алюмосиликатные цеолиты были синтезированы в щелочной среде. Они характеризовались высокими значениями отношения Si/Al (порядка 1) и содержали большое количество катионов натрия в порах. В 1961 году впервые были синтезированы цеолиты с использованием органического SDA [3]. Это был катион тетраалкиламмониевой соли. С тех пор эти соли, наряду с аминами, наиболее часто используют для синтеза цеолитов с высоким содержанием кремния. Они увеличивают термодинамическую стабильность системы на стадии нуклеации вследствие взаимодействия с образующимся каркасом цеолита. Это взаимодействие носит в большей степени Ван-дер-Ваальсов, универсальный характер. Из-за большого размера органического иона плотность заряда на его поверхности мала и силы электростатического взаимодействия с окружающими молекулами, входящими в состав исходного геля, относительно малы. Образующаяся сольватная оболочка катиона несет в себе основные черты будущей топологии цеолита. После кристаллизации наблюдается высокая степень соответствия формы и размера пор форме и размеру SDA. SDA выступает в роли «шаблона» (темплата), по которому собираются основные структурные блоки цеолита.

Было установлено [4] соответствие между структурой SDA ионов и строением клатрасилов. Клатрасилы – это класс цеолитов, структура которых характеризуется наличием больших полиэдрических полостей. Объемные ионы органических солей способствуют образованию больших полостей, а малые ионы – малых полостей. Однако в квазитетраэдрической системе есть ограничения на кривизну поверхности полости, и увеличение размера иона направляет синтез в сторону образования не клатрасилов, а микропористых цеолитов, в каркасах которых преобладают каналы. Синтез кристаллов с порами большого радиуса, с кольцами из 12 и более Т атомов, крайне желателен. Это существенно могло бы расширить класс веществ, чьи молекулы способны проникать в поры цеолита, тем самым увеличить область практического применения цеолитов.

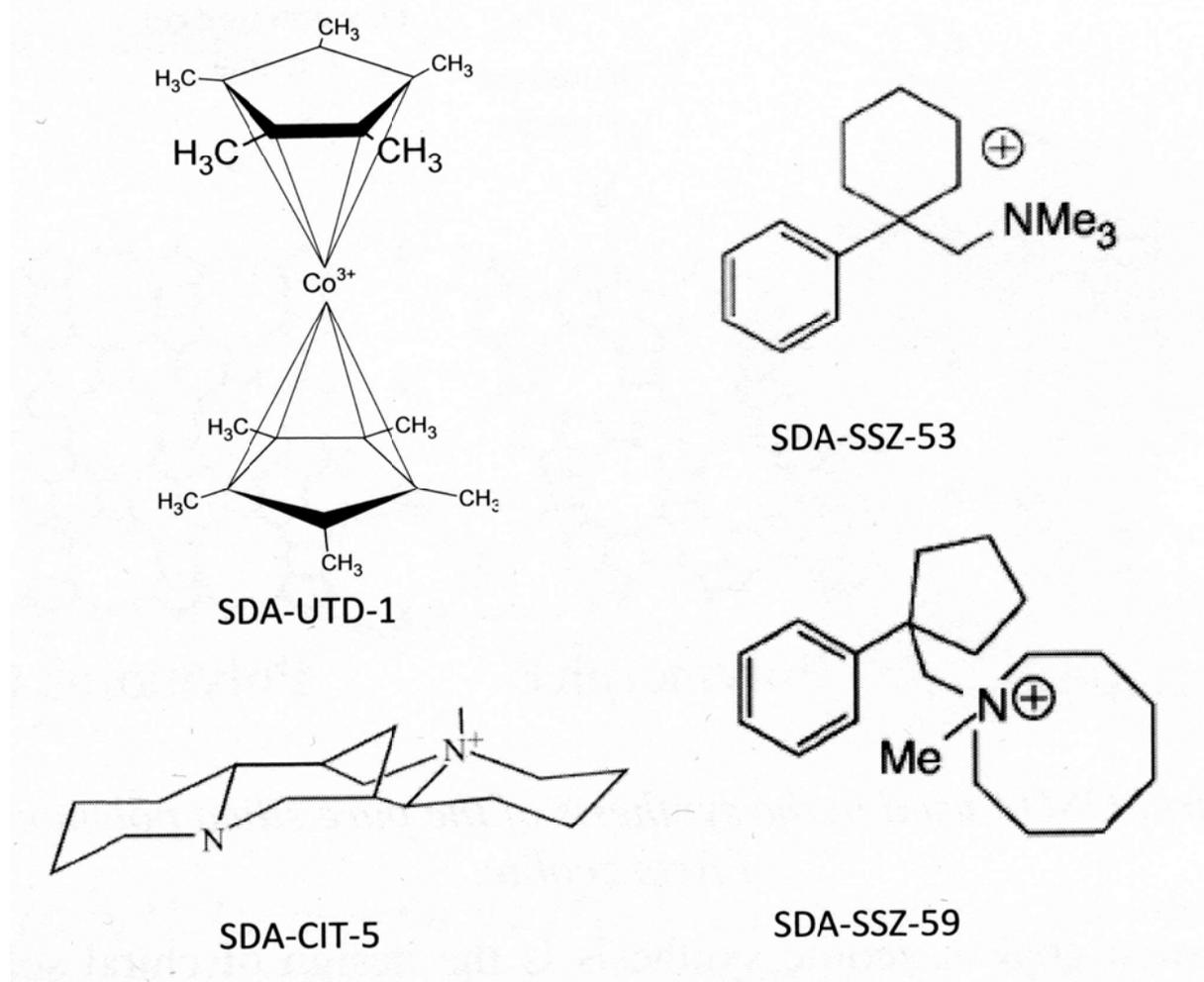


Рис. 3.1. Примеры структуронаправляющих агентов. Указан тип получаемого цеолита

Объемные молекулы с жесткой структурой – без внутренних степеней свободы - используют для решения задачи синтеза цеолитов с низкой плотно-

стью, которую принято выражать количеством T атомов в 1000 \AA^3 . Примеры SDA, направляющих синтез в сторону образования цеолитов с большими порами, приведены на рис. 3.1. Однако больших успехов удалось достичь путем введения Ge в гель.

Другая важная практическая задача – синтез хиральных цеолитов, способных к энантиоселективному разделению и катализу веществ. Очевидная идея состоит в том, чтобы использовать большие и жесткие хиральные SDA. Сравнительно недавно был синтезирован [5] цеолит (ITQ-37) с хиральными экстра большими полостями, для чего использовали органические молекулы с четырьмя хиральными центрами. Однако решетка этого цеолита имеет упорядоченные дефекты связности. Разорванные Si-O-Si связи оканчиваются силанольными группами (Si-OH). Структуры цеолита и использованного SDA приведены на рис. 3.2. Потенциальные возможности применения подобных цеолитов в различных областях химии, фармации и биологии огромны. Сейчас стоит задача развития подобного пути синтеза цеолитов. Очевидно, что успех ее решения будет определяться способностью синтеза и очистки органических солей со сложной структурой SDA.

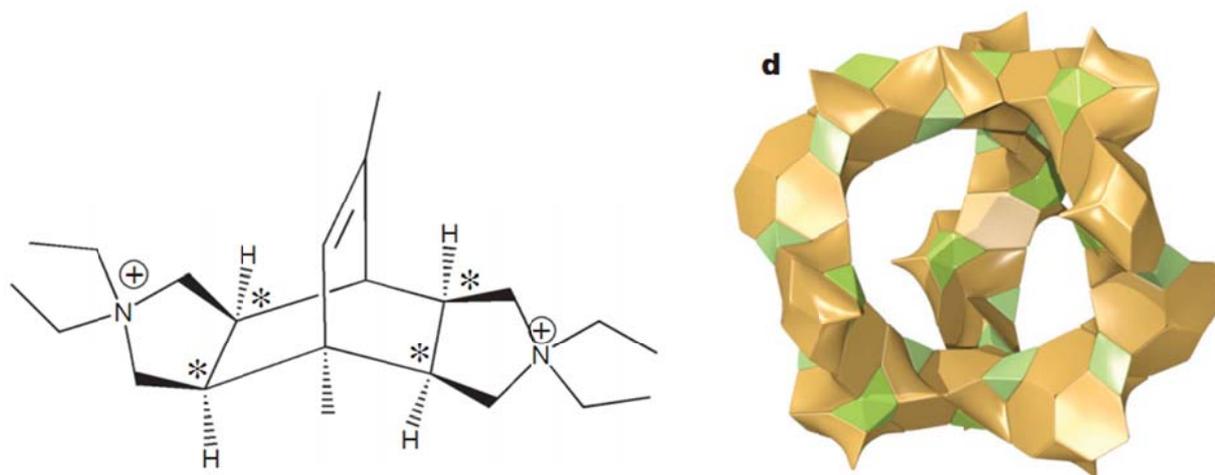


Рис. 3.2. Катион органического SDA и большая полость цеолита ITQ-37, характеризующаяся наличием трех 30 T атомных колец (30 MR). Хиральные центры SDA обозначены звездочками

Стоимость SDA определяется сложностью их синтеза и стоимостью используемых компонентов. Синтезированные цеолиты прокаливают для удаления всех посторонних включений. При этом органические SDA разлагаются и сгорают. В отдельных случаях удалось осуществить удаление SDA без их разрушения.

Еще одна продуктивная идея заключается в том, чтобы при синтезе цеолитов, используя комбинацию из нескольких SDA, попытаться добиться кооперативного структуронаправляющего эффекта. Объемные молекулы SDA могут продуцировать образование больших полостей, а молекулы небольших SDA стабилизировать малые полости. Таким способом [6] был синтезирован ферриерит (FER). Оказалось, что в зависимости от комбинации органических молекул заселенность кислотных центров в каркасе цеолита может варьироваться. Направленное изменение каталитической активности открывает новые возможности в производстве катализаторов на основе цеолитов.

Четвертичные аммониевые соли традиционно используются для синтеза цеолитов. Однако при высоком значении pH и высокой температуре они подвергаются разложению. Было предложено использовать тетраалкилфосфониевые катионы, которые более устойчивы. Таким способом были синтезированы цеолиты ITQ-27, ITQ-34 и ITQ-40.

3.2. Роль растворителя

Вода наиболее часто используется при синтезе цеолитов. Она не токсична, стоит недорого, обладает высокой термической стабильностью. Вода помогает минерализирующим агентам растворять компоненты, используемые для синтеза, а порой и сама выступает в качестве SDA. Однако было показано, что синтез цеолитов можно осуществить и в неводной среде. Так, содалит был синтезирован [7] с использованием этиленгликоля и пропанола в качестве растворителей.

Новые возможности открываются при использовании ионных жидкостей. Они действуют и как растворитель, и как SDA. Благодаря высокой растворяющей способности, ионные жидкости растворяют многие типы неорганических солей, используемых при синтезе цеолитов, а химическое строение их молекул близко строению традиционных SDA. Характерная особенность ионных жидкостей – очень низкое давление паров, что открывает возможности синтеза цеолитов при нормальном давлении. Ионные жидкости можно вторично использовать в новых циклах синтеза, что понижает его стоимость и уменьшает загрязнение окружающей среды отходами производства. Таким способом были синтезированы новые цеолитные материалы – SIZ-1, SIZ-2, SIZ-3, SIZ-4 и SIZ-5.

3.3. Коммерческое производство и применение цеолитов

В лабораторных условиях реализованы около двух сотен топологий. Однако производство только 10% от общего числа топологий поставлено на коммерческую основу. Это цеолиты: FAU, SAPO-34 и 11, MCM-22, Beta, SSZ-13, TS-1, RHO, LTL, MOR, UZM, FER и цеолиты типа ZSM (5, 12, 22, 23, 48). Промышленное потребление цеолитов, используемых в качестве катализаторов, в основном покрывается пятью типами: FAU, Beta, ZSM-5, MOR и FER. Это объясняется дешевизной производства этих цеолитов, которые обладают широким спектром физико-химических свойств (малые, средние, большие поры, большие полости, различная кислотность и т.д.), что определяет возможность их применения в каталитических процессах разного типа.

Для промышленного использования других топологических типов цеолитов необходимо решить ряд сложных задач, связанных с удешевлением их производства и обеспечением безопасности для производителей и окружающей среды. Требуются согласованные усилия как ученых, так и промышленных производителей цеолитов для разработки новых и улучшения существующих технологий. Учеными были предложены новые пути синтеза цеолитов Beta, ZSM-12, ZSM-34, и RUB-13 без использования органических SDA, что существенно удешевляет производство. Возможность регенерации SDA и растворителя с последующим их повторным использованием также понижает стоимость производства цеолитов.

Благодаря наличию кристаллической структуры с жестко заданным размером каналов и полостей в микропористой структуре, цеолиты эффективно применяют для разделения смесей газов и жидкостей, тонкой очистки веществ. Понимания и осмысления процессов, происходящих на молекулярном уровне, можно достичь, лишь консолидировав усилия ученых, занимающихся теоретическими и экспериментальными исследованиями. Следуя лишь эмпирическим путем, невозможно прогнозировать свойства новых материалов или возможности такого прогноза крайне ограничены. Было проведено множество фундаментальных исследований, направленных на установление положения и функцию центров адсорбции, закономерностей диффузии веществ во всех типах пор. Целью этих исследований является нахождение путей направленной модификации состава и свойств цеолитов.

В настоящее время в качестве адсорбентов в промышленном производстве чаще всего используют цеолиты А (топология LTA), X (FAU, Si/Al = 2-2.5) и Y (FAU, Si/Al = 3-1000). По происхождению цеолиты делятся на минералы и искусственно синтезированные. Среди натуральных цеолитов наиболее до-

ступны клиноптилолит (топология HEU) и шабазит (CHA), чьи месторождения открыты во многих странах мира. Каждый год добывается порядка 3-4 миллионов тонн этих цеолитов. Доступность этих цеолитов объясняет их широкое промышленное применение в качестве адсорбентов.

Каталитическая активность цеолитов объясняется тем, что при замещении кремния алюминием в узлах кристаллической решетки нарушается зарядовый баланс. Катионы металлов или протоны компенсируют избыточный отрицательный заряд каркаса. В первом случае образуются кислотные центры Льюиса, во втором – Бренстеда (Si-OH-Al). В зависимости от величины фактического заряда на катионе/протоне и кислороде цеолит будет проявлять кислотные или основные свойства, и его можно называть твердой кислотой или основанием. Подбирая соответствующую комбинацию химического состава решетки, типа катиона и топологии каркаса, можно в широких пределах менять химические свойства цеолита.

Список литературы к разделу 3

1. Flanigen, E.; Patton, R.L. Silica polymorph. US Patent 4,073,865 (1978)
2. Kessler, H. Direct effect of fluoride in the synthesis of molecular sieves with new characteristics and of the first twenty-membered ring microporous solid. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **233**, 47, (1991).
3. Barrer, R.M.; Denny P.J. Hydrothermal chemistry of the silicates. IX. Nitrogenous aluminosilicates. *J. Chem. Soc.* 971 (1961)
4. Gies, H.; Marler, B. The structure-controlling role of organic templates for the synthesis of porosils in the system silica/template/water. *Zeolites*, **12**, 42 (1992).
5. Sun, J., Bonneau, C., Cantin, A., Corma, A., Diaz-Cabañas, M.J., Moliner, M., Zhang, D., Li, M. and Zou, X. *Nature*, **458**, 1154-1157 (2009)
6. Pinar, A.B.; Gomez-Hortiguela L.; Perez-Pariente J. Cooperative Structure Directing Role of the Cage-Forming Tetramethylammonium Cation and the Bulkier Benzylmethylpyrrolidinium in the Synthesis of Zeolite Ferrierite *Chemistry of Materials* **2007** 19 (23), 5617-5626
7. Bibby, D.M.; Dale, M.P. Synthesis of silica-sodalite from nonaqueous systems. *Nature*, **317**, 157, (1985)

4. Теоретические методы в химии цеолитов

В последнее время быстро развивались экспериментальные методы исследования цеолитов, которые включают рентгеновскую дифракцию высокого разрешения, методы спектроскопии ЯМР твердых тел, основанные на сужении линий при вращении под магическим углом (MAS NMR), кросс-поляризационной ЯМР спектроскопии, инфракрасной и рамановской спектроскопии, электронной спектроскопии высокого разрешения, калориметрии. Эти исследования дают ценную информацию о структуре цеолитов, положении различного типа включений в его порах, наличии дефектов связности. Однако все эти методы имеют существенные ограничения, преодолеть которые пока невозможно. Например, установить положение и конформационное состояние сложных органических SDA, молекул воды, фторид-ионов и гидроксильных групп, установить энергетические характеристики межчастичных взаимодействий не представляется возможным. Ситуация осложняется и трудностью получения совершенных кристаллов. Так, в зависимости от гидроксильного или фторидного пути синтеза получают кристаллы разного размера и качества, как следствие, экспериментальные методы дают существенно различающиеся характеристики одного и того же цеолита. При уменьшении степени кристаллического порядка, возникновении разупорядоченной фазы внутри цеолита информация, получаемая экспериментальными методами, становится все более неопределенной. С помощью рентгено-дифракционных методов исследования можно построить только усредненную модель структуры, а не особенности расположения отдельных атомов или групп атомов. Для решения указанных проблем применяют теоретические методы, основанные на компьютерном моделировании сложных цеолитных систем, квантово-химические методы, дающие важную информацию о структуре, взаимодействии молекул, функциональных групп и активных центров с атомными группировками в каркасе цеолитов. Квантово-химические методы позволяют рассчитать пути химических реакций, энергетические барьеры, отделяющие различные состояния исходных реагентов и продуктов реакции.

Последние годы компьютерные методы быстро развивались, чему способствовали достижения физико-химических теорий и непрерывное усовершенствование компьютерной техники. Сформировалось новое направление в науке – компьютерное моделирование сложных систем, к которым, несомненно, относятся и системы, изучаемые в рамках статистической физики и физической химии. Компьютерное моделирование позволяет не только объяснить результаты натуральных экспериментов, связать их воедино, но и выработать стратегию исследования. В этом проявляется комплементарность и комплексный

подход в исследовании. В настоящее время результаты проведения компьютерных экспериментов, моделирований становятся непреложным атрибутом публикуемых статей по цеолитной тематике.

4.1. Вычислительные методы

Как уже отмечалось выше, вычислительные методы, применяемые для исследования цеолитных систем, делятся на две категории. В первом случае строится механическая модель атомно-молекулярной системы. Атомы и молекулы относят к объектам классической физики, их движение и взаимодействия рассчитывают по законам классической, а не квантовой физики. Отсюда следует ограничение – мы не можем учесть химические взаимодействия, реакции в исследуемой системе. Взаимодействия в системе описывают с помощью искусственно созданного силового поля – набора атом-атомных потенциалов. Благодаря таким упрощениям становится возможным проведение расчетов сложной атомно-молекулярной системы на общедоступных компьютерах. Можно выделить три метода, основанные на классической модели: молекулярная механика (ММ), целью которой является нахождение минимумов энергии исследуемой системы; молекулярная динамика (МД), где эволюция системы рассчитывается по законам Ньютона; Монте-Карло (МК) – метод статистического моделирования, позволяющий с помощью датчика случайных чисел генерировать молекулярные конфигурации с заданным статистическим распределением, соответствующим термодинамическому ансамблю.

Вторая группа вычислительных методов базируется на квантовой теории. Здесь атомно-молекулярная система рассматривается как совокупность ядер и электронов, чье положение и временная эволюция рассчитываются путем решения уравнения Шредингера в той или иной аппроксимации. Рассмотрим компьютерные методы, используемые в физике и химии цеолитов более детально.

4.1.1. Метод молекулярной механики (ММ)

Методы молекулярной механики и динамики основаны на приближении Борна – Оппенгеймера, согласно которому потенциальную энергию системы можно записать как функцию координат атомных ядер. Приближение справедливо в том случае, если характерные времена изменения состояния электронов и ядер существенно различаются. В молекуле выделяют центры взаимодей-

ствия, как правило, это ядра атомов или ядра тяжелых атомов. Так, часто центр взаимодействия групп CH_3 и CH_2 помещают на ядро атома углерода, а атомы водорода учитывают при построении силового поля этих структурных групп. Параметры потенциала межцентровых взаимодействий задаются специальным образом. Здесь важен тип атома, его состояние, положение в молекуле. Таким образом, взаимодействие, например, атома углерода, может описываться разными потенциалами в зависимости от его валентного состояния, соседних атомов. Центр взаимодействия не обязательно помещать на атом молекулы. Это может быть специально выбранная точка или точки вблизи атомов. Наиболее характерный пример – вода, для описания взаимодействий молекул которой было предложено несколько сотен потенциалов. В некоторых случаях заряды, которые служат центрами электростатических взаимодействий, помещают на значительном удалении от атомов O и H.

Базовый принцип метода ММ – представление молекулы в виде набора атомов, взаимодействующих посредством силового поля. Упрощенно говоря, атомы представляют шариками, а химические связи – пружинами, геометрию молекулы определяют угловые и торсионные составляющие силового поля. Как правило, используют гармоническое приближение – энергия связи возрастает пропорционально квадрату величины растяжения связи. Экспериментальные длины связей, углов, диэдральных углов целого ряда, набора веществ, выступают в качестве величин, по которым подбирают параметры потенциалов взаимодействия. При построении потенциала учитывают и электростатические взаимодействия. Минимизация энергии, выполненная по той или иной математической процедуре, должна давать относительную энергию и геометрию молекулы как можно более близко к экспериментальным данным. Имеются особенности в описании внутримолекулярных и межмолекулярных взаимодействий. Так, например, часто не учитывают электростатические и Ван-дер-Ваальсовы 1-3 взаимодействия, т.е. взаимодействие атома как с ближайшими, так и со вторыми по связям соседями. Эти условия оговариваются при использовании силовых полей. В общем случае полную энергию взаимодействий в системе можно представить в виде ряда

$$V = \sum E_{\text{bond}} + \sum E_{\text{angle}} + \sum E_{\text{torsion}} + \sum E_{\text{vdW}} + \sum E_{\text{el.st.}}$$

где суммы берутся по всем связям, углам, диэдральным углам, Ван-дер-Ваальсовым и электростатическим взаимодействиям.

Для электростатических взаимодействий характерно дальное действие. Энергия спадает пропорционально обратной степени расстояния. В настоящее время в большинстве случаев мы можем моделировать системы, размер кото-

рых не превышает несколько десятков нанометров. В столь малых отдельно взятых системах поверхностные эффекты существенно влияют на значения рассчитываемых средних величин. Для сопоставления свойств модели со свойствами реального макроскопического кристалла или реальной жидкости используют специальный прием – проводят моделирования в специальных ячейках, противоположные грани которых замыкают, склеивают. Система становится безграничной, квазибесконечной. Это так называемые периодические граничные условия. Ван-дер-Ваальсовы взаимодействия быстро спадают с расстоянием, и их можно просто ограничить наперед заданной величиной (обрезка потенциала). С электростатическими взаимодействиями все гораздо сложнее. Метод суммирования по Эвальду основан на представлении энергии в виде вклада от энергии, рассчитанной в реальном пространстве до определенного радиуса обрезания, и энергии, определенной в обратном пространстве, суммированной по обратной решетке. Эта математическая процедура обеспечивает сходимость и высокую точность расчета электростатической энергии, однако она требует значительных компьютерных ресурсов.

4.1.2. Метод молекулярной динамики (МД)

В основе метода МД лежит приближенное численное решение уравнений Ньютона. Силовое поле молекулярной механики позволяет рассчитать силы, а следовательно, и ускорения для каждого атома молекулы вещества. Положение каждой частицы в динамической системе можно рассчитать, взяв первые члены разложения функции $r(t)$ в ряд Тейлора.

$$r(t+\Delta t)=r(t) + v(t) \Delta t + 1/2 a(t) \Delta t^2 \text{ и } r(t-\Delta t)=r(t) - v(t) \Delta t + 1/2 a(t) \Delta t^2,$$

где $r(t)$, $v(t)$, $a(t)$ положение, скорость и ускорение, соответственно, в данный момент времени t , а Δt – шаг по времени. Это конечная величина, поскольку компьютер оперирует лишь конечными числами. Сложив эти два уравнения, получим

$$r(t+\Delta t)=2r(t) - r(t-\Delta t) + a(t) \Delta t^2, \text{ где } a(t) = F(t)/m.$$

Масса частицы (m) нам известна, а силу, действующую на частицу со стороны других частиц, можно рассчитать как производную от потенциальной энергии по расстоянию. Последовательно, итерационно, решая уравнения, получают траекторию движения частицы $r(t)$. Шаг по времени обычно измеряется фемтосекундами (10^{-15} с), а общая продолжительность наблюдения траектории достигает наносекундных интервалов (10^{-9} с) и в редких случаях составляет микросе-

кунду. Поскольку расчетные формулы только аппроксимируют формулы точные, то с каждым шагом накапливается ошибка. В результате расхождение между аналитическим и численным решением может быть очень большим. Есть вполне определенный горизонт событий, в пределах которого ошибками вычислений можно пренебречь.

Однако в большинстве интересных случаев, необходимо рассчитывать характеристики системы не в микроканоническом (NVE) термодинамическом ансамбле, где сохраняется полная энергия системы, а в каноническом (NVT, NPT) или большом каноническом ансамблях (μVT), в которых система обменивается энергией, энергией и веществом с окружением. Здесь при обозначении ансамбля указываются фиксированные параметры: энергия (E), объем (V) или давление (P), химический потенциал (μ). В каноническом ансамбле на смену требования постоянства энергии приходит требование постоянства температуры, объема (давления). Система обменивается энергией с термостатом. Существуют специальные математические процедуры, моделирующие такой энерго- и массообмен.

4.1.3. Метод Монте-Карло (МК)

Метод МК основан на специальной математической технике, позволяющей получать заданные статистические распределения параметров системы, основываясь на использовании генераторов последовательностей псевдослучайных чисел. Для каждого термодинамического ансамбля характерен свой вид статистического распределения параметров, в частности, энергии системы. Каждая молекулярная конфигурация соответствует точке в конфигурационном пространстве. Если мы решаем уравнения Ньютона для каждой частицы, то точки составляют траекторию движения, которая покрывает доступные области конфигурационного пространства с различной плотностью. В каких-то областях система будет находиться долгое время, а какие-то области будет посещать очень редко. Можно определить распределение плотности вероятностей нахождения системы в различных областях конфигурационного пространства, что и было сделано в рамках статистической физики. Согласно эргодической гипотезе, не имеет принципиального значения способ расчета термодинамических характеристик системы – усреднение по траектории системы должно совпадать со средним по термодинамическому ансамблю. Таким образом, если нас не интересуют закономерности эволюции системы, течение процессов, то для расчета можно выбирать метод МД или МК. Они должны давать одинаковые значения термодинамических величин.

В основе метода МК, применяемого для расчета термодинамических характеристик систем, лежит алгоритм Метрополиса – специальная математическая процедура, позволяющая эффективно отбирать генерируемые случайным образом молекулярные конфигурации. Простейшая реализация алгоритма выглядит так. В системе, состоящей из N частиц, случайным образом выбирается одна частица, которая смещается в произвольном направлении. Определяют потенциальную энергию частицы до и после смещения. Если энергия понижается, то частицу оставляют в этом новом положении. Если же энергия возрастает, то для определения положения частицы генерируют случайное число в интервале от 0 до 1. Это число сравнивают с величиной $\exp(-\Delta E/kT)$, где ΔE – изменение энергии (положительная величина по построению), k – постоянная Больцмана, T – температура. Если случайное число меньше значения этой экспоненты, то новое положение частицы принимается, если больше – частица возвращается в исходное положение. Этот цикл повторяют миллионы раз. Таким способом генерируют цепь Маркова – последовательность случайных событий, которая в пределе ведет к заданному распределению энергий – распределению Больцмана, характерному для канонического термодинамического ансамбля.

После начального периода моделирования, в течение которого система выходит на равновесие, начинается отрезок цепи Маркова, где отбирают конфигурации для расчета усредненных по ансамблю характеристик системы. На основе алгоритма Метрополиса работают и всевозможные модификации метода МК, призванные достичь равновесного состояния за более короткое время моделирования. Их использование определяется как химической природой системы, так и ее физическими особенностями. Так, отдельные области конфигурационного пространства могут быть отделены «бутылочными горлами», и вероятность их достижения в коротком моделировании крайне мала. Для этих целей и применяют специальные техники преодоления высоких энергетических барьеров. Другой тип модификации приведенной схемы относится к моделированию системы в NPT и μVT термодинамических ансамблях.

4.1.4. Квантово-химические методы

Квантово-химические методы основаны на решении уравнения Шредингера для ядерно-электронной системы. Непосредственно решить данное уравнение на компьютере для сложной системы практически невозможно, поэтому численно, решают приближенные уравнения. В зависимости от типа аппроксимаций мы имеем множество способов расчета, совокупность которых и состав-

ляет предмет квантовой химии. В настоящее время выделилось два основных направления – методы «*ab initio*», где используют приближение Хартри-Фока, а электронные корреляции учитываются специальными способами, и методы теории функционала плотности (DFT). Именно последнюю теорию наиболее часто применяют для расчета свойств цеолитных систем. Это обусловлено тем, что были предложены эффективные обменно-корреляционные функционалы, а сам метод менее требователен к ресурсам и характеристикам компьютера, что позволяет проводить вычисления для больших систем, коими и являются цеолиты, на относительно дешевых компьютерах.

В приближении Хартри-Фока электрон-электронные взаимодействия рассчитывают упрощенным способом. Считают, что каждый электрон движется в среднем поле, создаваемом другими электронами. Одноэлектронные волновые функции соответствуют молекулярным орбиталям. Волновая функция системы выражается в виде произведения (детерминанта) одноэлектронных функций, а решение уравнений Хартри-Фока ищут с помощью итераций – последовательных приближений. Поскольку в методе аппроксимируют, усредняют энергию взаимодействия электронов, то корреляция в их пространственном положении не учитывается. Было разработано несколько техник расчета корреляционных поправок. Однако ввиду сложности расчетов, существенных ограничений на размер и строение изучаемой системы методы Хартри-Фока редко применяют для исследования цеолитных систем.

Полуэмпирические квантово-химические методы основаны на приближении Хартри-Фока, но в схему методов входят эмпирические параметры, позволяющие эффективно учесть часть взаимодействий в системе и сократить число электронов, для которых эти уравнения решаются. Соответственно понижается и «стоимость» расчета, расширяется круг систем, для которых можно провести вычисления на общедоступных компьютерах за приемлемое время. Однако точность расчета существенно зависит от качества параметризации, набора химических элементов, для которых эмпирические параметры определены.

В рамках DFT метода свойства многоэлектронной системы определяются функционалом. Для решения многих задач нет необходимости знать волновую функцию каждого электрона. Достаточно рассчитать плотность вероятности нахождения электронов в каждой области пространства. Вместо $3N$ переменных мы в итоге имеем функцию только трех координат. Было показано, что существует однозначное соответствие между электронной плотностью и энергией основного состояния системы. В методе используют одноэлектронные орбитали для представления плотности и применяют вариационный принцип рас-

чета – находят минимум энергии системы. Многоэлектронную задачу сводят к задаче поиска решения для невзаимодействующих электронов, движущихся во внешнем поле, задаваемом эффективным потенциалом взаимодействия. Эффективный потенциал включает внешнее поле и эффекты от кулоновских взаимодействий между электронами, обменное и корреляционное взаимодействия. Корректный учет обменных и корреляционных взаимодействий составляет одну из главных проблем использования метода DFT. Точный вид функционала не известен. В литературе описаны множества функционалов.

Одна из главных причин того, что метод DFT широко используют для расчета периодических систем, коими являются и кристаллы цеолитов, – это использование плоских волн в схеме расчетов. Однако имеются и существенные ограничения метода. Например, DFT методы дают не совсем правильное описание дисперсионных взаимодействий, что крайне важно при расчете энергии взаимодействий хозяин-гость в решетках цеолитов.

4.2. Методика моделирования цеолитных систем

Существует несколько десятков компьютерных программ, реализующих методы компьютерной химии. Иногда их объединяют в пакеты, создавая универсальные коммерческие продукты, такие как HyperChem от компании Hypercube или Materials Studio от Accelrys. В своих вычислениях мы использовали программу GULP (General Utility Lattice Program) специально разработанную для моделирования кристаллических твердых тел, к которым и относятся цеолиты. Эта программа входит в пакет Materials Studio в качестве модуля. Она включает базовые классические методы – ММ, МД, МК и распространяется свободно в версиях для ОС Windows и Linux. Программа широко используется, о чем свидетельствует библиография из сотен публикаций.

Все вычисления мы проводили в ячейках, взятых с периодическими граничными условиями, геометрия которых определялась кристаллографическими характеристиками цеолитов и симметрией P1 при ограничении действия потенциала на расстоянии в 12 Å. Дальнодействующие электростатические взаимодействия рассчитывали по методу Эвальда. МД вычисления проводили в NPT ансамбле при $T=300\text{K}$ и $P=0.1\text{ МПа}$. Шаг по времени составлял 1 фс. Типичное время моделирования на равновесном участке составляло порядка 100 пс.

5. Силовое поле для моделирования кремнеземных цеолитов и многокомпонентных цеолитных систем

Материал, изложенный в этой главе, основан на предыдущих наших публикациях [1,2], где можно найти более подробные ссылки на литературные источники. Многокомпонентные цеолитные системы, состоящие из цеолита, воды и органических, неорганических ионов сложны для экспериментального исследования, поскольку являются частично не строго упорядоченными системами с множеством внутренних степеней свободы в пространственном распределении частиц их составляющих. Очень часто исследуемые образцы синтезированных кристаллов обладают внутренними дефектами кристаллической решетки. Поэтому прокаленные кристаллы, из пор которых удалена вода и продукты распада органических веществ, значительно проще для исследования, но они представляют меньший интерес, поскольку для понимания механизма образования кристалла, результата образования именно этой топологии, а не иной, важно исследовать исходные синтезированные материалы. Для этой цели и предназначены методы компьютерного моделирования, которые позволяют увязать в единое целое разрозненные экспериментальные данные.

Как уже было сказано выше, расчеты, проводимые в рамках классической физики, основаны на использовании классических силовых полей - аналитических функций, потенциалов, благодаря которым можно определить потенциальную энергию системы для любой молекулярной конфигурации. Большое количество силовых полей было разработано для моделирования цеолитов, органических катионов и воды. Тем не менее, простое механическое совмещение различных полей не всегда приемлемо ввиду отсутствия переносимости потенциалов в ряду систем. Каждый потенциал калибруется по свойствам системы, которую намереваются изучать. Поэтому на первом этапе мы сосредоточились на создании и тестировании силового поля для моделирования многокомпонентных цеолитных систем.

Существует два типа принципиально отличающихся силовых полей, используемых для моделирования цеолитов. Первый тип составляют обычные парно-аддитивные потенциалы, широко используемые в методах компьютерной химии. Второй тип – силовые поля, учитывающие поляризацию частиц. Так, принято считать, что атомы кислорода, фторид-ионы окружены оболочкой, на которой может находиться электростатический заряд. Это тип силовых полей ядро-оболочка (core-shell). Избыточный заряд частицы распределен между двумя точками - ядром и оболочкой. Механическая модель соответствует тяжелому ядру, к которому на пружине прикреплен невесомый точечный заряд. Под

воздействием внешнего электростатического поля этот заряд может смещаться в любом направлении, растягивая пружину в зависимости от силы поля. Таким способом можно легко учесть поляризационные эффекты. Однако такие силовые поля удобны лишь для проведения расчетов по методу ММ, основанному на минимизации потенциальной энергии. При практическом применении метода МД оболочке приписывают небольшую массу, но чем меньше масса частицы, тем выше средняя скорость ее движения при заданной температуре. Следовательно, необходимо использовать очень маленькие значения шага интегрирования при численном решении уравнений Ньютона, что существенно замедляет расчеты. Более того, каждая оболочка дает новые степени свободы, переменные для которых надо находить решения уравнений движения на каждом шаге расчета, что в совокупности делает такие силовые поля малоприспособленными для изучения динамики цеолитных систем.

Разделение на поляризуемые и неполяризуемые модели произошло относительно давно. Учесть поляризацию частиц можно и иными способами, отличными от вышеописанного. Каждый тип силового поля имеет свои достоинства и недостатки, и выбор конкретной модели определяется поставленной задачей. Так, было показано [3,4], что поляризуемые модели не имеют значительного преимущества по отношению к более простым моделям, если основной целью моделирования является определение структурных и энергетических свойств жидкой воды. Более того, эмпирические парно-аддитивные потенциалы порой воспроизводят экспериментальные свойства воды с большей точностью, чем поляризуемые.

Относительно недавно было предложено силовое поле CLAYFF [5], специально параметризованное для моделирования структур глин, которые, как и цеолиты, являются алюмосиликатами. Это силовое поле содержит набор параметров для таких элементов, как Si, O, Al, Mg, Li, Na, Cs, Ca, Ba, Cl, а также воды и гидроксильных групп.

Экспериментально было установлено, что вода играет значительную роль в процессе синтеза цеолита, а иногда и определяет механическую стабильность цеолитов. Однако молекулярный механизм стабилизации структуры цеолита не совсем понятен. Вода повсеместно присутствует в процессе гидротермального синтеза цеолитов. Порой вода определяет и стабильность цеолитов после обжига, высокотемпературного прокаливания кристаллов. Наблюдается три типа поведения цеолитов при обжиге: не изменяющие структуру, те, которые претерпевают необратимые структурные изменения, и, наконец, цеолиты, полностью разрушающиеся при дегидратации.

Параметром, определяющим сродство цеолита к воде, выступает отношение гидрофильность / гидрофобность, которое тесно связано с химическим составом алюмосиликата, с отношением Si/Al, максимальное значение которого не превышает 1. В большинстве природных цеолитов отношение Si/Al близко единице, и они, без исключения, гидрофильные материалы. С другой стороны, цеолиты со сколь угодно большим значением этого отношения могут быть синтезированы в лаборатории, и они гидрофобны.

Сильно обогащенные кремнием или чисто кремнеземные цеолиты стали получать после открытия фторидного пути синтеза, при использовании органических структуронаправляющих агентов, SDA. Ионы, находящиеся в порах цеолита, силанольные дефекты каркаса понижают гидрофобность системы. Есть, по крайней мере, три типа молекул воды в цеолитах. Так называемая цеолитная вода прочно удерживается в цеолите, молекулы занимают фиксированные позиции в структуре и обладают низкой энтропией, тогда как молекулы гидратной воды имеют большую энтропию. Каркасы цеолитных структур имеют множество типов наноразмерных полостей и каналов, которые могут быть заполнены молекулами воды. Это так называемая "слабосвязанная" вода, молекулы, захваченные во время синтеза и удерживаемые в ячейках как в клетках.

На начальном этапе исследований наша цель состояла в разработке способов описания сложных многокомпонентных систем цеолит/SDA/фторид-ион/вода на атомном уровне с использованием классических методов ММ и МД. Для этого за основы было взято силовое поле CLAYFF и добавлены новые трехчастичные взаимодействия O-Si-O и Si-O-Si. Новое силовое поле параметризовали, взяв за основу энергетические характеристики кремнеземных цеолитов, характеризующие их термодинамическую стабильность. В последней части нашей работы мы протестировали новое силовое поле на примере хорошо экспериментально исследованной системы ITN/вода/фторид/SDA.

Электростатические взаимодействия рассчитывали по формуле Кулона, потенциал Леннард-Джонса использовали для описания Ван-дер-Ваальсовых взаимодействий:

$$E_{ij}^{Coulombic} = \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 R_{ij}}, \quad (5.1)$$

$$E_{ij}^{LJ} = D_{0,ij} [(R_{0,ij} / R_{ij})^{12} - 2(R_{0,ij} / R_{ij})^6]. \quad (5.2)$$

Здесь q_i , $D_{0,ij}$ и $R_{0,ij}$ – параметры потенциала, ϵ_0 – диэлектрическая проницаемость вакуума. Параметры взаимодействия между атомами различного типа определяли по следующим правилам:

$$R_{0,ij} = \frac{1}{2}(R_{0,ii} + R_{0,jj}), \quad (5.3)$$

$$D_{0,ij} = \sqrt{D_{0,ii}D_{0,jj}}. \quad (5.4)$$

Энергии внутримолекулярных взаимодействий рассчитывались с использованием гармонических, трехчастичных и торсионных потенциалов:

$$E_{ij}^{harmonic} = \frac{1}{2}k_{ij}^h(r_{ij} - r_{0,ij})^2, \quad (5.5)$$

$$E_{ijk}^{three-body} = \frac{1}{2}k_{ijk}^{tb}(\theta_{ijk} - \theta_{0,ijk})^2, \quad (5.6)$$

$$E_{ijkl}^{torsion} = k_{ijkl}^t[1 + \cos(3\varphi_{ijkl})], \quad (5.7)$$

где коэффициенты k – силовые постоянные, $r_{0,ij}$ – равновесные длины связей между атомами i и j , $\theta_{0,ijk}$ – равновесный угол между связями в тройке атомов i, j, k , φ_{ijkl} – торсионный угол между атомами i, j, k, l . Параметры нового силового поля представлены в табл. 5.1. Модификация потенциала воды SPC, учитывающая внутримолекулярные движения, была включена в силовое поле, как и потенциалы Ole, предложенные для моделирования органических катионов.

5.1. Воспроизведение структуры кремнеземных цеолитов

Мы отобрали структурные данные высокого качества, полученные для 14 кремнеземных материалов: AST (octadecasil), BEA (цеолит бета), CFI (CIT-5), CHA (шабазит), IFR (ITQ-4), ISV (ITQ-7), ITE (ITQ-3), FAU (фожазит), LTA (ITQ-29), MEL (ZSM-11), MFI (силикалит, ZSM-5), MWW (ITQ-1, MCM-22, SSZ-25), SOD (содалит), STT (SSZ-23). Здесь наряду с трехбуквенным кодом топологии в скобках указано и традиционное название материала.

Для первого теста мы отобрали структуры α -кварца и цеолитов с топологиями CHA, FAU, MFI, SOD и рассчитали структурные характеристики,

Таблица 5.1.

**Параметры нового силового поля (BS)
для моделирования систем цеолит/вода/F⁻/SDA**

Электростатические и леннард-дженсоновские взаимодействия, уравнения 5.1, 5.2				
частица, взаимодействие	символ	q_i (e)	$D_{0,ij}$ (eV)	$R_{0,ij}$ (Å)
Водород воды, эл.ст.	Hw	0.41		
Кислород воды	Ow-	-0.82	0.67388×10^{-2}	3.5532
Кремний в цеолите	Ow	2.10	0.79812×10^{-7}	3.7064
Кислород в цеолите	Si-Si	-1.05	0.67388×10^{-2}	3.5532
Фторид, эл. ст.	O-O	-1.00		
Фторид - кремний, LJ	F		0.01	2.41
Фторид – кислород цеолита, LJ	F-Si		0.02	3.25
Углерод метильной группы SDA	F-O	-0.20	0.4156×10^{-2}	3.6
Углерод метиленовой группы SDA	C1	-0.23	0.4156×10^{-2}	3.6
SDA	C2	-0.44	0.01121	3.1
Азот в SDA	N	0.18	0.3759×10^{-2}	2.7
Водород в SDA	H			

Трехчастичные, ур. 5.6					Гармонические, ур. 5.5				
i	j	K	k_{ijk}^{lb} (eVÅ ⁻²)	$\theta_{0,ijk}$ (deg)	i	j	k_{ij}^h (eVÅ ⁻²)	r_0 (Å)	
O	Si	O	1.2614	109.47	Hw	Ow	48.0595	1.0	
Si	O	Si	1.4	142.0	C ^d	C	27.46	1.52	
Hw	Ow	Hw	3.9695	109.47	C	N	28.75	1.495	
C2	C2	C2	3.56	110.4	C	H	28.71	1.095	
C2	C2	H	2.50	109.0	Горсионные, ур. 5.7				
N	C2	C1	6.87	109.0	i	j	k	L	k'_{ijkl} (eV)
N	C2	C2	3.56	105.2	C2	C2	C2	C2	0.0032
N	C2	H	2.50	109.0	C2	C2	C2	H	0.0050
N	C1	H	2.50	109.5	C	N	C	H	0.0175
N	C1	C1	6.87	109.0	C2	C2	N	C1	0.0035
H	C1	H	2.06	109.2	C2	C2	C2	N	0.0035
H	C2	H	2.06	109.1	N	C2	C2	H	0.0053
					H	C2	C2	H	0.0053

C означает C1 или C2

используя новое силовое поле BS (Bushuev, Sastre) и ранее известные поля BKS [6], SG [7], HS [8], CLAYFF [5]. Результаты расчетов мы сравнили с экспериментальными данными и с данными, полученными при квантово-химическом расчете по методу DFT [9]. В табл. 5.2 приведены результаты тестирования силовых полей.

Силовое поле SG, учитывающее поляризацию атомов, дало более близкие к экспериментальным данным результаты, в то время как очень сложное поле HS показало наибольшее отклонение параметров решетки от экспериментальных значений. Простой потенциал BKS переоценивает значения среднего угла Si-O-Si и параметры элементарной ячейки. Потенциал CLAYFF переоценивает Si-O-Si угол, но недооценивает средние длины Si-O связей, что в результате делает параметры элементарной ячейки более близкими к экспериментальным значениям. Введение дополнительных трехчастичных взаимодействий в силовое поле CLAYFF позволило значительно улучшить результаты, особенно это заметно на примере цеолита MFI. Все неполяризуемые потенциалы дали большие расхождения с некоторыми экспериментальными параметрами α -кварца. Благодаря полной компенсации коротких Si-O расстояний более открытыми значениями углов Si-O-Si параметры элементарной ячейки α -кварца воспроизводятся точно при использовании нового поля BS. Только DFT-LDA расчеты и силовое поле SG дают одновременно хороший результат как для плотного кварца, так и для более открытых, рыхлых структур цеолитов.

Для второго теста силового поля BS мы выбрали экспериментальные параметры решеток цеолитов AST, CFI, CHA, IFR, ISV, ITE, FAU, LTA, MEL, MFI, MWW, SOD, полученные по данным о дифракции рентгеновского излучения, которые сравнили со значениями, рассчитанными с силовым полем BS методами ММ и МД. Результаты приведены в табл. 5.3. Рассчитанные размеры кристаллографических ячеек цеолитов оказались несколько ниже экспериментальных значений. ММ метод дал среднюю погрешность в определении размеров ячейки -0.6% со стандартным отклонением $\pm 0.4\%$. Максимальное расхождение в -1.5% наблюдается для параметра a ячейки цеолита MFI. МД расчеты дали погрешность $-0.7 \pm 0.9\%$ при максимальном отклонении от экспериментального значения в -2.8% (IFR, параметр b). Угловые характеристики элементарных ячеек существенно не отличаются в ряду цеолитов, и мы приведем абсолютные ошибки вместо относительных величин. Средняя погрешность расчета величин α , β , γ составляет $0.02 \pm 0.07^\circ$ (ММ) и $0.1 \pm 0.4^\circ$ (МД).

Таблица 5.2.

Результаты расчета структурных характеристик кристаллических решеток α -кварца и цеолитов с помощью нового силового поля (BS) и ранее известных полей. Сравнение проведено с экспериментальными значениями и результатами расчета по методу DFT

	a (Å)	b (Å)	c (Å)	α	β	γ	$d(\text{Si-O})$	$\Theta (\text{Si-O-Si})$
α -quartz								
DFT-LDA	4.89		5.39	90.0		120.0	1.60	143.8
BKS	4.93		5.44	90.0		120.0	1.60	147.8
SG	4.90		5.42	90.0		120.0	1.61	142.9
HS	5.16		5.67	90.0		120.0	1.63	158.0
CLAYFF	4.98		5.50	90.0		120.0	1.58	158.5
BS	4.92		5.40	90.0		120.0	1.57	151.8
exptl.	4.92		5.40	90.0		120.0	1.61	143.7
CHA								
BKS	13.86	13.86	14.77	90.0	90.0	120.0	1.61	154.8
SG	13.56	13.52	14.38	89.9	89.9	119.9	1.61	147.6
CLAYFF	13.47	13.47	14.69	90.0	90.0	120.0	1.58	154.4
BS	13.46	13.46	14.57	90.0	90.0	120.0	1.58	152.9
exptl.	13.53	13.53	14.75	90.0	90.0	120.0	1.60	148.4
FAU								
BKS	24.79			90.0			1.61	152.7
SG	24.33			90.0			1.61	144.3
CLAYFF	24.23			90.0			1.58	153.0
BS	24.13			90.0			1.58	149.5
exptl.	24.26			90.0			1.61	143.8
MFI								
DFT-LDA	20.10	19.90	13.40	90.0			1.59	
BKS	20.31	20.33	13.66	90.0			1.61	161.7
SG	20.18	19.88	13.44	90.0			1.61	152.6
HS	20.66	20.60	13.84	90.0			1.60	161.0
CLAYFF	20.10	20.00	13.43	90.0			1.62	163.9
BS	19.78	19.78	13.27	90.0			1.58	154.9
exptl.	20.08	19.89	13.37	90.0			1.58	156.0
SOD								
DFT-LDA	8.87			90.0				159.8
BKS	8.99			90.0			1.59	163.1
SG	8.86			90.0			1.61	157.9
HS	9.06			90.0			1.60	162.0
CLAYFF	8.81			90.0			1.62	162.7
BS	8.78			90.0			1.58	160.8
exptl.	8.83			90.0			1.57	159.7
							1.59	

α , β , γ – измеряются в градусах, d – средняя длина связи Si-O, θ – средний угол Si-O-Si

Другие значимые характеристики структуры цеолита – средние межатомные расстояния и углы Si-O-Si. Рассчитанные длины связей Si-O составляют 1.57-1.58 Å, что немного недооценивает экспериментально наблюдаемые значения 1.59-1.61 Å. В то же время величины углов Si-O-Si углов завышены. Величина погрешности расчета составляет 2.9 ± 2.3^0 (ММ) и 1.9 ± 3.3^0 (МД). Средние значения углов O-Si-O исследованных цеолитов близки к тетраэдрическим - 109.47^0 . Расчет дал значения очень близкие к указанной величине, поэтому результаты не приведены в табл. 5.3.

ММ оптимизация энергии цеолитов дает положения локальных минимумов системы на поверхности потенциальной энергии, тогда как моделирования методом МД позволяют учесть влияние температуры на положение атомов. Анизотропность силового поля приводит к изменению средних значений положений атомов в зависимости от температуры, что увеличивает погрешности расчета. При относительно низких температурах МД дает разумную аппроксимацию, и следовательно, значения параметров ячейки рассчитанные методом МД (как и методом ММ) находятся в хорошем согласии с экспериментальными данными.

5.2. Воспроизведение термодинамических энергетических характеристик кремнеземных цеолитов

Для определения относительных энтальпий кристаллов проводили термодинамические исследования,¹⁰ растворяя кварц и ряд силикатных цеолитов в борате свинца при температуре 973 К. В результате были определены избыточные энтальпии цеолитов относительно α -кварца при $T = 298$ К (ΔH^{298}) с оценкой погрешностей измерения и расчета. Эти данные крайне важны для проверки силовых полей. Несмотря на низкую концентрацию дефектов связности в образцах кремнеземных кристаллов цеолитов, два типа материалов MFI и BEA использовали для измерения ΔH^{298} . Цеолиты, синтезированные в среде OH^- содержат больше дефектов, чем цеолиты, синтезированные в среде фторид-ионов. Установлено, что избыточные энтальпии этих образцов отличаются значительно ($\Delta H^{298} = 8.01 \pm 0.82$ кДж моль⁻¹ для MFI/OH и 6.78 ± 0.80 кДж моль⁻¹ для MFI/F; $\Delta H^{298} = 11.67 \pm 0.88$ кДж моль⁻¹ для BEA/OH и 9.29 ± 0.82 кДж моль⁻¹ для BEA/F). Для сравнения экспериментальных и расчетных значений ΔH^{298} мы использовали оба набора данных.

Таблица 5.3

Рассчитанные (ММ и МД метод, поле BS) и экспериментальные параметры решеток, среднее значение углов Si-O-Si (Θ) цеолитов

Цеолит Метод	a (Å)	b (Å)	c (Å)	α (deg)	β (deg)	γ (deg)	Θ (deg)
AST							
ММ	9.332	9.332	9.332	121.0	121.1	88.2	153.9
МД	9.329	9.335	9.338	121.1	120.9	88.3	152.9
Exprt.	9.402	9.402	9.402	121.0	121.0	88.2	148.5
CFI							
ММ	13.615	5.035	25.456	90.0	89.9	90.2	153.9
МД	13.603	5.082	25.576	90.0	90.5	90.0	155.5
Exprt.	13.674	5.022	25.488	90.0	90.0	90.0	149.4
CHA							
ММ	13.459	13.459	14.568	90.0	90.0	120.0	152.8
МД	13.561	13.522	14.380	89.9	89.9	119.9	152.3
Exprt.	13.529	13.529	14.748	90.0	90.0	120.0	148.4
IFR							
ММ	18.527	13.395	7.618	90.0	102.3	90.0	151.6
МД	18.699	13.116	7.588	90.1	102.7	90.1	150.3
Exprt.	18.652	13.496	7.631	90.0	102.0	90.0	146.5
ISV							
ММ	12.800	12.800	25.218	90.0	90.2	90.0	154.9
МД	12.801	12.843	25.238	89.9	90.0	90.1	153.5
Exprt.	12.853	12.853	25.214	90.0	90.0	90.0	151.9
ITE							
ММ	20.449	9.674	19.480	90.0	90.0	90.0	154.7
МД	20.457	9.692	19.486	90.0	90.0	90.0	154.0
Exprt.	20.622	9.724	19.623	90.0	90.0	90.0	149.5
FAU							
ММ	24.132	24.132	24.132	90.0	90.0	90.0	149.5
МД	24.106	24.125	24.121	89.9	90.0	90.0	148.6
Exprt.	24.258	24.258	24.258	90.0	90.0	90.0	143.7
LTA							
ММ	11.759	11.759	11.759	90.0	89.9	90.0	154.5
МД	11.794	11.886	11.885	90.5	90.0	89.9	153.4
Exprt.	11.867	11.867	11.867	90.0	90.0	90.0	153.3
MEL							
ММ	19.896	19.896	13.307	90.0	89.9	90.0	155.1
МД	19.912	19.876	13.292	90.0	90.0	90.0	154.4
Exprt.	20.060	20.060	13.403	90.0	90.0	90.0	153.6
MFI							
ММ	19.782	19.783	13.267	90.0	90.0	90.0	154.9
МД	19.910	19.745	13.261	91.6	90.0	89.5	154.8
Exprt.	20.078	19.894	13.372	90.0	90.0	90.0	156.0
MWW							
ММ	14.103	14.100	24.674	90.0	90.0	119.8	154.1
МД	14.138	14.139	24.691	90.0	90.0	120.0	154.4
exptl.	14.208	14.208	24.945	90.0	90.0	120.0	153.0
SOD							
ММ	8.781	8.781	8.781	90.0	90.7	90.0	160.8
МД	8.658	8.661	8.642	89.8	90.0	89.6	154.9
Exprt.	8.827	8.827	8.827	90.0	90.0	90.0	159.7

Результаты расчетов энтальпий представлены на рис. 5.1. Мы аппроксимировали энтальпии линейной функцией:

$$\Delta H_{\text{expt}} = a + b (E^z - E^q), \quad (5.8)$$

где a и b - свободные параметры, E^i – расчетные значения энергии цеолита или кварца для ММ расчетов или среднее значение полной энергии в расчете методом МД. Силовые поля SLC, BKS, SG, FFSiOH предсказывают (рис. 5.1 A-D) избыточные энтальпии цеолитов с очень большой погрешностью. Минимальные отклонения от экспериментальных данных наблюдаются при использовании силового поля Састре-Гейла (SG), но и это поле систематически недооценивает экспериментальные значения.

Мы использовали аппроксимацию $\Delta H_{\text{calc}} = E^z - E^q$. Коэффициенты линейной регрессии (5.8) для нового силового поля составили $a = 0.01 \pm 0.01$ кДж моль⁻¹, $b = 0.99 \pm 0.03$ для ММ расчетов (рис. 5.1, E), и $a = 0.01 \pm 0.01$ кДж моль⁻¹; $b = 0.98 \pm 0.03$ для МД (рис. 5.1, F). Таким образом, мы имеем отличную корреляцию между экспериментальными значениями и результатами расчетов обоими методами. Высокая степень соответствия экспериментальных и расчетных данных позволяет нам проводить расчеты методом ММ.

5.3 Колебательные спектры чистого кремнезема ITW цеолита

Колебательные спектры дают ценную информацию о движении атомов в цеолитах и могут быть использованы для тестирования силовых полей. Интенсивность ИК-спектров рассчитывают по данным МД моделирования путем Фурье-преобразования взвешанной автокорреляционной функции скорости

$$\alpha(\omega) = c \int_0^{\infty} e^{i\omega t} \langle J(t)J(0) \rangle dt, \quad (5.9)$$

где $\vec{J}(t) = \sum_{i=1}^N q_i \vec{v}_i(t)$ поток заряда, c - нормировочная константа. Для расчета спектров мы проводили МД моделирования цеолита ITW (ITQ-12) в NVE ансамбле при 300 К. Расчеты были сделаны с использованием пяти силовых полей: BKS, TTAM, FFSiOH, SG, и BS. Силовые поля FFSiOH и SG относятся к типу ядро-оболочка, т.е. учитывается поляризация атомов кислорода. Спектры фононной плотности состояний (PDOS) характеризуют колебания каркаса цеолита. Они были рассчитаны с помощью программы GULP, используя специальное ключевое слово.

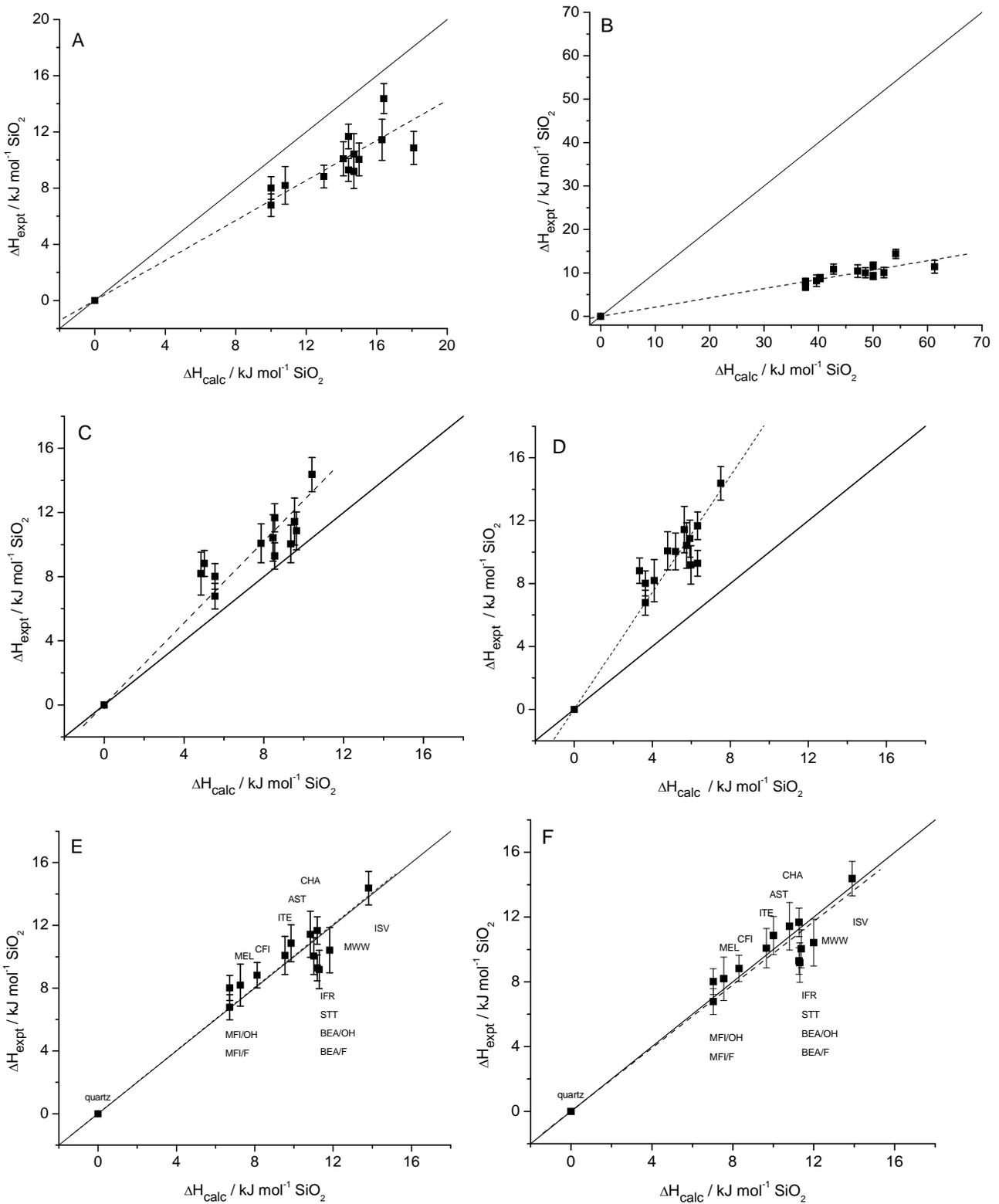


Рис. 5.1. Экспериментальные и рассчитанные избыточные энтальпии цеолитов. Сплошной линией отмечен случай идеального совпадения расчетных и экспериментальных значений, пунктирная линия – линейная аппроксимация расчетных значений. ММ оптимизация для силовых полей (A, SLC; B, BKS; C, SG; D, FFSiOH). ММ (E) и МД (F) расчет для нового силового поля BS

ИК и PDOS спектры, рассчитанные с использованием пяти силовых полей, представлены на рис. 5.2. Экспериментальный ИК-спектр в области высоких частот ($1000-1300\text{ см}^{-1}$) имеет широкую полосу с максимумами 1050 , 1110 , и 1230 см^{-1} . Спектры, рассчитанные с использованием силовых полей BKS и FFSiOH, ближе к экспериментальным данным в этом диапазоне. Худшие результаты дают поля TTAM и SG. Наиболее проблемный диапазон - $600-900\text{ см}^{-1}$. Здесь экспериментальный спектр имеет только небольшой пик при 800 см^{-1} , но многие рассчитанные спектры имеют широкие полосы и пики в этом диапазоне. ИК спектр, рассчитанный с использованием силового поля FFSiOH, наиболее близок к экспериментальному спектру во всех диапазонах. Новое силовое поле BS принадлежит к группе парно-аддитивных неполяризуемых моделей, к которым принадлежат потенциалы BKS и TTAM. Эти поля описывают экспериментальный спектр примерно с одинаковым качеством, и их лучше не применять для расчетов ИК спектров цеолитов. Каждое силовое поле воспроизводит только ряд свойств из большой их совокупности. При разработке новых полей важно определить, какие свойства и с каким качеством воспроизводятся в модели. Настоящее исследование показало, что структурные, термодинамические свойства потенциал BS воспроизводит хорошо, а динамические, спектральные – плохо.

5.4. Структура синтезированного цеолитного материала ITN

На начальной стадии синтеза цеолитов составляется смесь из нескольких компонентов, образующих золь фазу. После гелеобразования, нуклеации и кристаллизации образуются кристаллы цеолита, содержащие все компоненты исходной смеси в определенной пропорции. В настоящее время имеется очень мало сведений о структуре промежуточных продуктов и стадиях процесса. С термодинамической точки зрения процесс регулируется разностью свободных энергий между начальным и конечным состоянием. Кинетика процесса зависит от высоты энергетического барьера. В целом синтез цеолита зависит от многих факторов, таких как состав геля, температура, давление, время кристаллизации.

Как показали прямые термодинамические исследования [10], чистые кремнеземные цеолиты термодинамически не устойчивы по отношению к α -кварцу, находятся в метастабильном состоянии, а их синтез контролируется не термодинамическими, а кинетическими факторами. Включения – молекулы воды и SDA могут занимать высокие энергетические уровни, вследствие стерических препятствий, возникающих при зарождении кристаллической фазы. Эти

молекулы стабилизируют каркас цеолита. Что иногда и приводит к спонтанному разрушению цеолита при дегидратации или прокаливании.

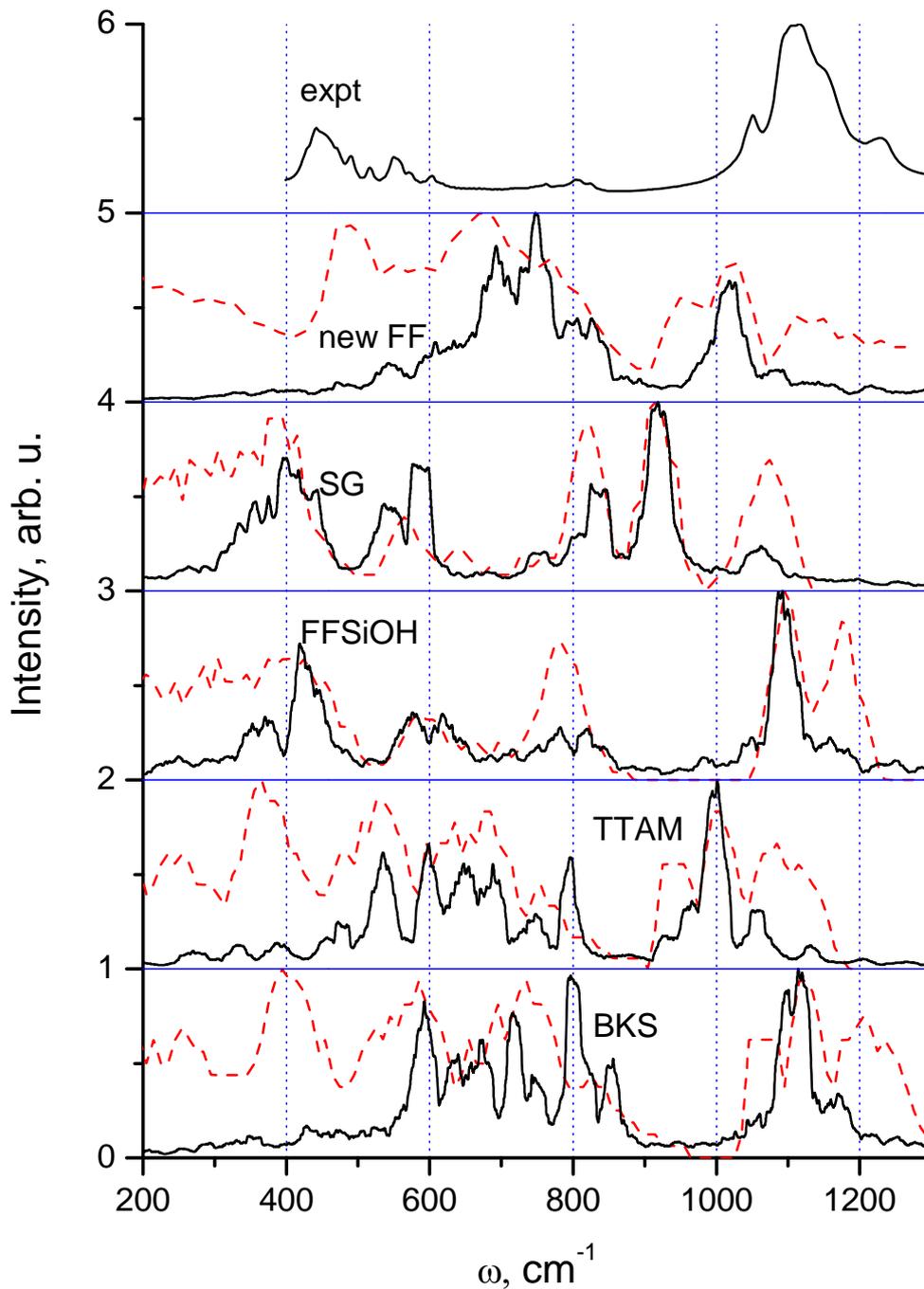


Рис. 5.2. ИК (сплошная линия) и PDOS (пунктирная линия) спектры цеолита ITW, рассчитанные с силовыми полями BKS, TTAM, FFSiOH, SG, BS (новое поле)

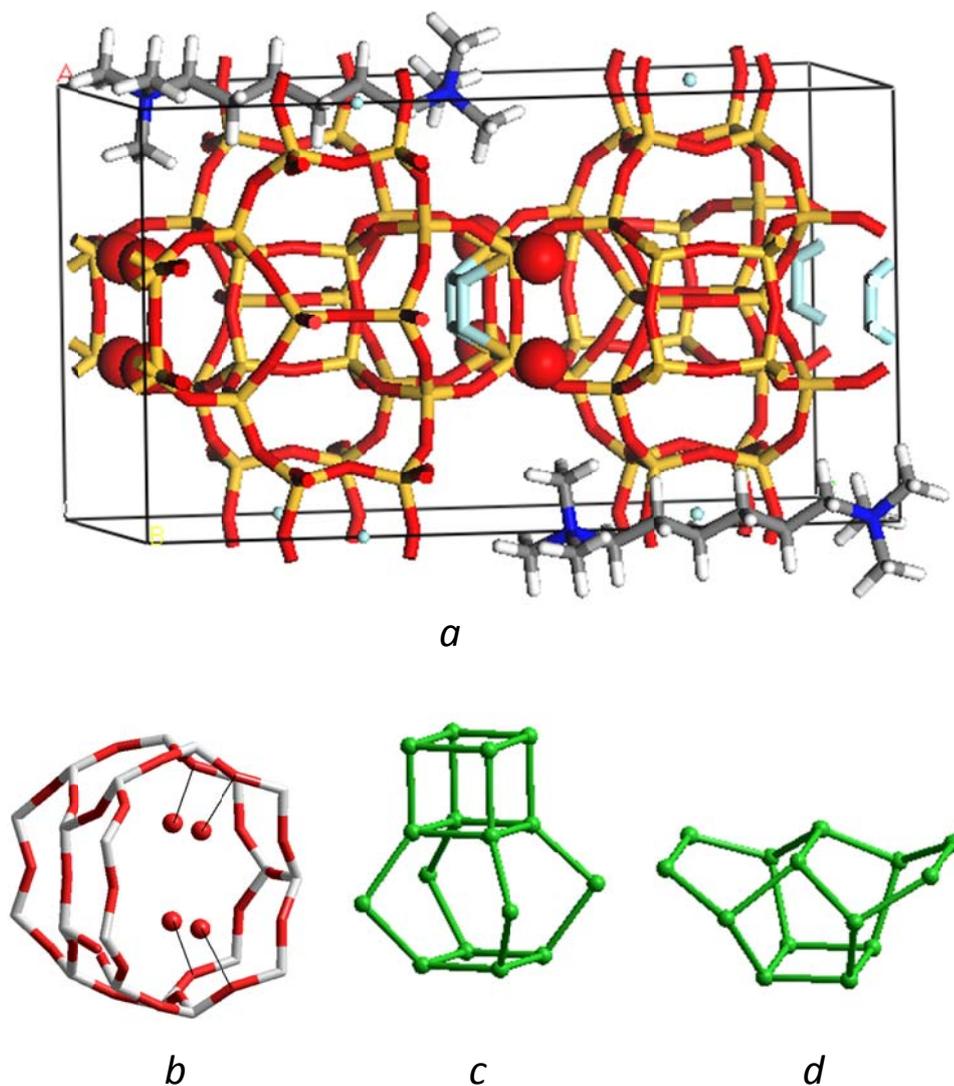
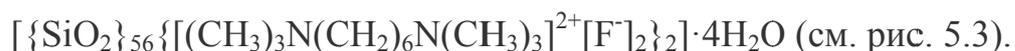


Рис. 5.3. Экспериментальная структура единичной ячейки ITN с молекулами воды, SDA и анионами фтора (a). 9 MR канал с четырьмя возможными позициями для кислорода воды (заселенность 0.5) (b); lau ячейка, соединенная с ячейкой d4r (c); ячейка mel (d)

Синтезированный материал ITQ-13 (ITN) - интересная система для тестирования силовых полей, поскольку его химический состав и структура, достаточно хорошо установлены [11]:



Однако положение молекул воды не фиксировано жестко и может быть пересмотрено. Согласно рентгеноструктурным данным они находятся в каналах, где в сечении наблюдаются девятичленные кольца (9 MR), очень близко к атомам кислорода цеолитного каркаса, на расстоянии 2.1 Å. Хорошо известно, что ти-

пичное расстояние $O \cdots O$ для нейтральной Н-связи составляет 2.5-3.0 Å. Нет никаких оснований ожидать наличия сильных взаимодействий, которые давали бы столь короткие межатомные расстояния. Тем не менее, данные рентгеноструктурного анализа показывают, что молекулы воды находятся в 9MR каналах, в то время как ячейки $[4^26^4]$ (*lau*) и $[4^15^26^4]$ (*mel*) (см. табл. 1.2) пусты. Элементарная ячейка ИТН содержит по 4 ячейки *lau* и *mel*.

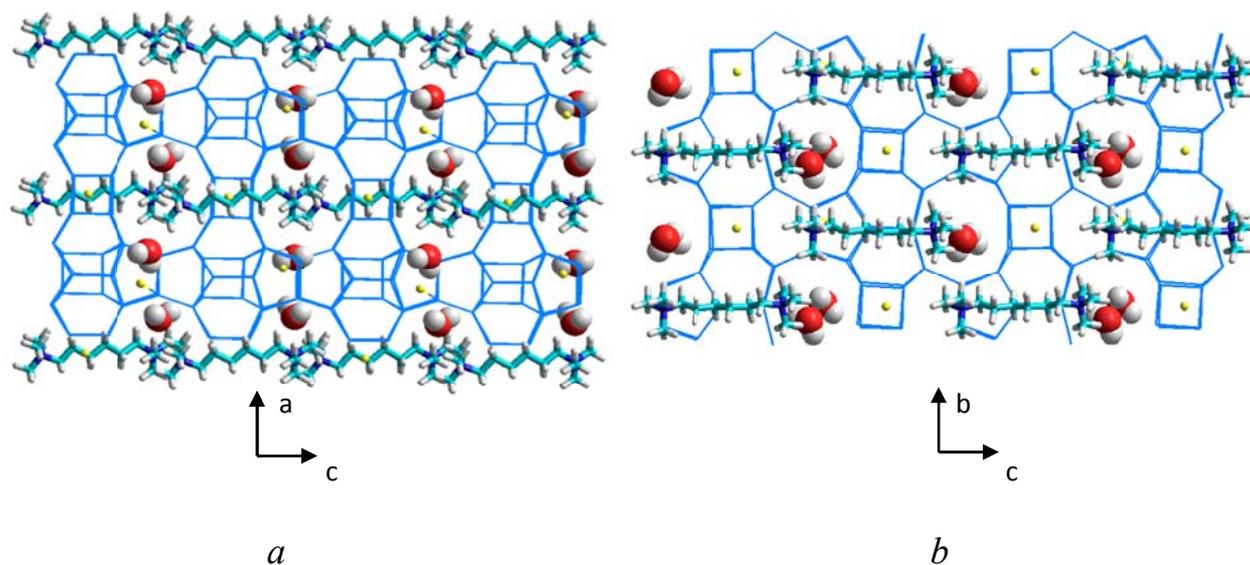


Рис. 5.4. Фрагмент материала ИТН, на котором показано положение SDA, фторида и молекул воды. Показаны две проекции (*a*), (*b*)

Фрагмент кристаллической структуры материала представлен на рис. 5.4. В структуре ИТН есть три типа пересекающихся каналов: 10 MR каналы расположены параллельно оси *b* и оси *c*, а 9 MR каналы проходят параллельно кристаллографической оси *a* (рис. 5.4,b). Четыре аниона F^- располагаются в двух *d4r* и двух *mel* ячейках.

Мы сделали несколько ММ расчетов материала $[2 (SDA^{2+} - F_2^-) - ITN] nH_2O$ для нескольких *n* и различных положений молекулы воды в цеолите. Результаты расчетов приведены в табл. 5.4.

Первоначально, когда вода не добавлялась в систему, рассчитанные параметры ячейки отличаются примерно на 1.5% от экспериментальных значений (в присутствии воды). При добавлении воды к системе расхождение в данных уменьшается. Вода, заполняя пустое пространство в микропористом материале, увеличивает объем его единичной ячейки.

Таблица 5.4.

Рассчитанные и экспериментальные параметры единичной ячейки при различном способе заполнения водой материала на основе ИТН

n^a	a (Å)	b (Å)	c (Å)	α (deg)	β (deg)	γ (deg)
0	12.423	11.353	21.791	89.97	89.88	90.04
4 ^b	12.459	11.369	21.796	89.93	89.98	89.99
4 ^c	12.430	11.333	21.817	89.74	89.85	89.90
8 ^c	12.452	11.371	21.951	89.47	89.34	90.06
12 ^d	12.485	11.366	21.934	89.45	89.55	90.06
14 ^d	12.496	11.369	21.923	89.45	89.75	89.97
16 ^d	12.489	11.385	21.971	89.53	89.50	89.88
18 ^d	12.476	11.397	22.089	89.69	89.86	90.00
Expt. ^e	12.525	11.391	22.053	90.00	90.00	90.00

^a число молекул H₂O в единичной ячейке, содержащей 56 SiO₂ единиц;

^b молекулы расположены только в ячейках *lau*;

^c молекулы расположены только в каналах;

^d 4 молекулы расположены в ячейках *lau*;

^e 4 молекулы H₂O расположены только в 9 MR каналах.

Рассчитанные параметры ячейки меньше экспериментальных значений при $n \leq 16$, в то же время параметры ячейки *b* и *c* превышают экспериментальные значения при $n = 18$ с погрешностью менее 0.4%. Но близость параметров ячейки к экспериментальным значениям не является единственным критерием для оценки возможного содержания воды. Окончательные выводы мы сделаем на основе анализа энергетических характеристик.

Рассчитанные положения ионов фтора близки экспериментальным данным, но необходимо учесть, что интерпретация дифракционных данных проводилась для фиксированного положения ионов, их координаты не изменялись во время оптимизации. Наши результаты указывают, что координаты анионов зависят от содержания воды в системе. При $n = 0$ и $n = 4$ (с молекулами воды в клетках *lau*) ионы фтора в ячейках *mel* образуют бифуркатную "связь" с двумя ближайшими атомами кремния. Длина связи Si-F составляет 1.95 Å. Если в каналах находятся 4, 8, или 14 молекул воды, то ионы фтора в ячейке *mel* образуют пентакоординированные комплексы SiO₄F с длиной связи Si-F в 1.74-1.80 Å. Это соответствует экспериментальному значению 1.76 Å. При $n = 14$ и $n = 16$ (10 и 12 молекул воды в каналах соответственно) один ион фтора сдвинут, он находится на почти равном удалении (1.86 Å и 1.89 Å) от двух атомов кремния.

Результаты рентгено-структурного анализа предсказывают четыре положения для ионов F^- (с равной заселенностью 0.25) в ячейках *mel* возле Si7 атомов. Мы обнаружили, что молекулы воды способствуют переходу фторида от одной позиции к другой, что и объясняет экспериментально наблюдаемые заселенности четырех эквивалентных позиций.

ММ расчеты дают только одну конфигурацию элементарной ячейки, тем временем кристаллографические данные содержат информацию о специфических положениях атомов и дают оценку вероятности заселенности этих состояний. По этой причине невозможно прямое сравнение расчетных структурных факторов с данными рентгено-структурного анализа. Тем не менее, можно сравнить средние геометрические параметры структуры. Они представлены в табл. 5.5.

Таблица 5.5.

Рассчитанные и экспериментально определенные средние межатомные расстояния и углы в системе $[2(SDA-F_2)-ITN]nH_2O$

n^a	Si-O (Å)	Si-Si (Å)	Si-O-Si (deg)	O-Si-O (deg)
4^b	1.58	3.06	152.5	109.4
4^c	1.58	3.06	152.1	109.4
18^d	1.58	3.07	153.1	109.3
Expt. ^e	1.60	3.08	150.0	109.4

^a число молекул H_2O в элементарной ячейке, содержащей 56 SiO_2 единиц;

^b молекулы находятся только в ячейках *lau*;

^c молекулы находятся только в каналах;

^d 4 молекулы находятся в ячейках *lau*;

^e 4 молекулы H_2O в 9 MR канале.

Как и ожидалось, для чистого цеолита рассчитанные расстояния Si-O и Si-Si немного короче (на 0.02 Å), чем экспериментально наблюдаемые. Можно ожидать, что МД моделирование при комнатной температуре даст результаты более близкие к экспериментальным. Тем не менее, согласие с экспериментальными данными достаточно хорошее. Расчетные средние значения углов O-Si-O находятся в прекрасном согласии с экспериментом. Между тем, рассчитанные средние углы Si-O-Si слегка переоценивают экспериментальные значения. Качество результатов моделирования можно оценить визуально. Наложение экспериментальной и расчетной структур представлено на рис. 5.5.

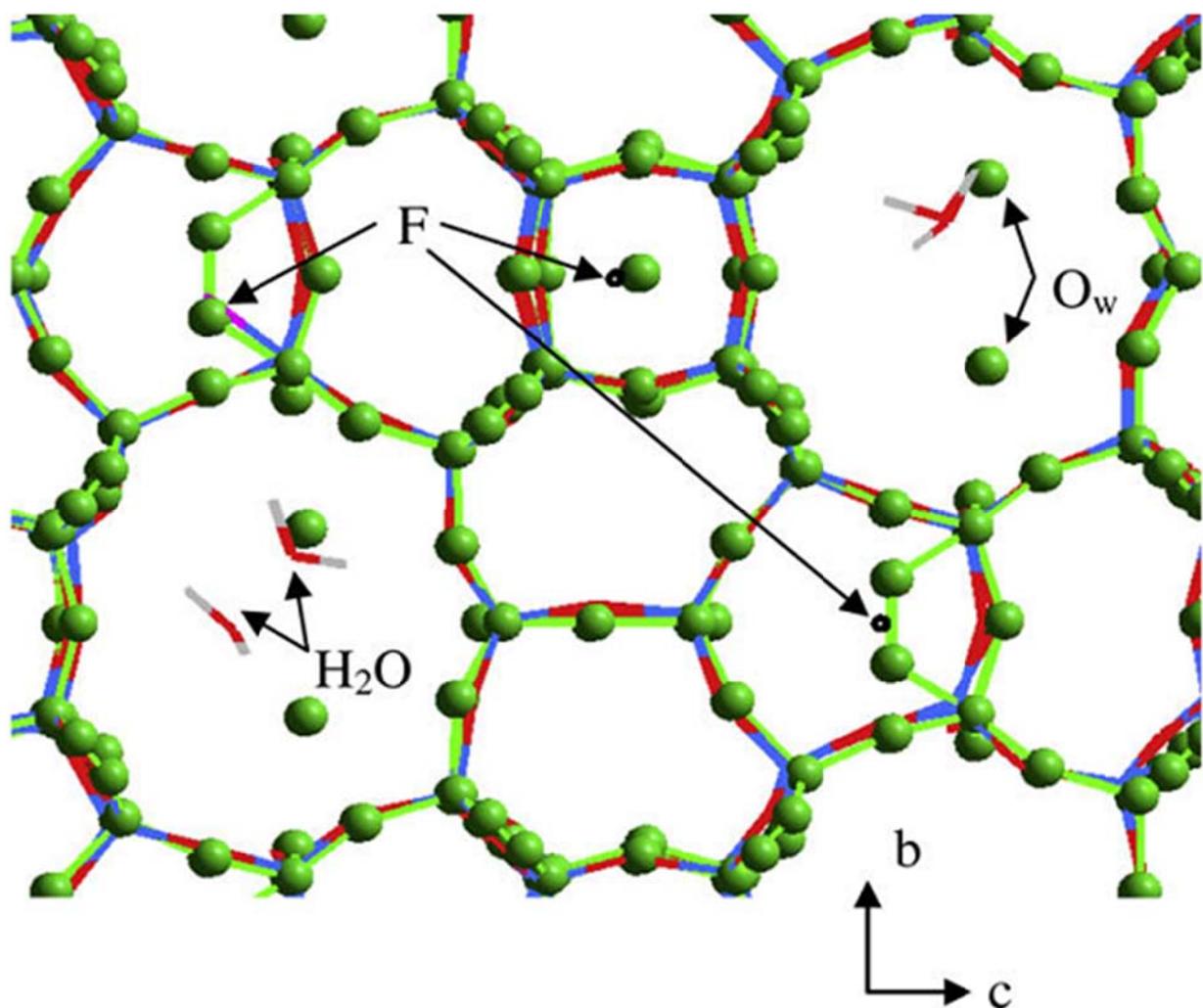


Рис. 5.5. Наложение экспериментальной (зеленые шары и линии) и расчетной (голубые и красные линии) структур. Катионы SDA не показаны

Для экспериментальной структуры показаны две возможные позиции фтора в полости *mel*, заселенность этих состояний равна 0.5. Мы должны принять во внимание тот факт, что данные рентгено-структурного анализа дают позиции атомов, усредненные по термодинамическому ансамблю, в то время как рассчитанные положения соответствуют системе, находящейся в минимуме потенциальной энергии. Основное различие между расчетными и экспериментальными структурами наблюдается в позициях молекул воды. В канале имеется достаточно места для двух молекул воды ($n = 4$), и они могут двигаться и занимать разные позиции.

5.5. Энергетические характеристики синтезированного цеолита ITN

Невозможно моделировать реальный процесс нуклеации и кристаллизации цеолитной системы, который длится порой несколько недель и определяется не только термодинамическими, но и кинетическими факторами. Расчет свободной энергии дает оценку термодинамической устойчивости системы. Это очень сложная задача, особенно в случае плотноупакованных многокомпонентных систем, и в настоящее время она не может быть решена с использованием методов моделирования. Для исследования относительной стабильности системы сравнили энергии их локальных минимумов, рассчитанных методом минимизации энергии. Энтропийные вклады измерены для прокаленных цеолитов, чистых каркасов без каких-либо включений. Эти вклады оказались на порядок меньше энтальпийных. Резонно предположить, что энтропии моделируемых синтезированных ITN материалов при различных наполнениях структур водой примерно одинаковы, и вместо свободных энергий можно рассматривать потенциальные энергии. Это предположение поддерживается результатами ММ и МД моделирования чистых цеолитов, которые представлены на рис. 5.1,Е и 5.1,Ф. Там показано наличие очень хорошей корреляции между экспериментальными и расчетными избыточными энтальпиями цеолитов.

Синтезированный цеолитный материал можно рассматривать как трехкомпонентную систему. Первый компонент SDA-F₂. Части этой молекулы находятся в диссоциированном состоянии в каркасе цеолита. Мы рассматриваем SDA катионы и анионы фтора как один из компонентов, поскольку для расчета электростатических взаимодействий в системе с периодическими граничными условиями необходима компенсация зарядов. Второй компонент - цеолит, а третий - вода. Полная энергия элементарной ячейки может быть представлена как сумма внутри- и межкомпонентных энергий взаимодействия следующим образом:

$$E^{tot} = E_{11} + E_{22} + E_{33} + E_{12} + E_{13} + E_{23}, \quad (5.10)$$

где E_{ij} - энергия взаимодействия между i и j компонентами (1 = SDA-F₂, 2 = цеолит, 3 = вода). Рассчитанные значения энергий приведены в табл. 5.6. Основной вклад в полную энергию (E^{tot}) дает энергия цеолита (E_{22}). Следующий по величине вклад дают взаимодействия между SDA-F₂ и цеолитом, E_{12} . Сила взаимодействий E_{11} определяется в основном электростатическими взаимодействиями между катионами SDA и анионами фтора. Этот член содержит и внутримолекулярные взаимодействия SDA и довольно слабые Ван-дер-Ваальсовы взаимодействия SDA-SDA (около -30 кДж на моль элементарных ячеек) из-за

больших расстояний между катионами. Вода дает относительно небольшой вклад в полную энергию. При малом содержании воды ($n = 4$) энергия взаимодействий вода-вода (E_{33}) положительна, что отражает отсутствие водородных связей, но наблюдаются сильные стабилизирующие взаимодействия воды с другими компонентами системы. При большом содержании воды член E_{33} отрицателен, что говорит об образовании водородно-связанных кластеров воды в каналах цеолита.

Таблица 5.6.

**Полные энергии E^{tot} и энергии внутри- и межкомпонентных взаимодействий E_{ij} ($i=1$ для SDA-F₂; $i=2$ для ITH; $i=3$ для H₂O).
Материал [2(SDA-F₂)-ITH] n H₂O**

n	E_{11}^a	E_{22}	E_{33}	E_{12}	E_{13}	E_{23}	E^{tot}
0	-636.65	-221899.70	0.00	-3086.04	0.00	0.00	-225622.39
4 ^b	-643.18	-221878.59	19.88	-3047.14	-98.34	-65.24	-225712.63
4 ^c	-631.42	-221917.00	2.91	-3048.65	-82.43	-134.85	-225811.42
8 ^c	-612.31	-221911.41	-87.21	-3008.36	-104.63	-253.15	-225977.05
12 ^d	-612.57	-221901.64	-106.93	-2969.97	-217.92	-284.52	-226093.55

^a E_{ij} (кДж/(моль эл. яч.)) рассчитаны по ур. 5.10;

^b молекулы находятся только в ячейках lau ;

^c молекулы находятся только в каналах;

^d 4 молекулы находятся только в ячейках lau .

Абсолютные значения энергий взаимодействия не очень информативны. В случае, когда нет никакой информации о взаимодействии компонентов в исходной смеси безводный материал можно принять за систему отсчета и исследовать влияние воды на стабильность системы. Значения ΔE_{ij} ,

$$\Delta E_{ij} = [E_{ij}(n) - E_{ij}(0)]/n, \quad (5.11)$$

характеризуют изменения внутри- и межкомпонентных энергий взаимодействий в системе из-за присутствия в ней молекул воды. Значения нормированы на моль молекул воды.

E^{wtot} - полная энергия молекул воды (на моль) синтезированного материала:

$$E^{wtot} = (\Delta E_{33} + \Delta E_{13} + \Delta E_{23})/n. \quad (5.12)$$

В то же время ΔE_{1-2} отражает влияние воды на SDA-F₂ компонент системы и цеолит:

$$\Delta E_{1-2} = \Delta E_{11} + \Delta E_{22} + \Delta E_{12}. \quad (5.13)$$

Энергия стабилизации по отношению к безводному состоянию может быть рассчитана двумя способами:

$$E^{stab} = \Delta E^{wtot} + \Delta E_{1-2} = [E^{tot}(n) - E^{tot}(0)]/n. \quad (5.14)$$

Результаты расчетов приведены в табл. 5.7.

Таблица 5.7.

Энергии внутри- и межкомпонентных взаимодействий ΔE_{ij} ($i=1$ для SDA-F₂; $i=2$ для ИТН; $i=3$ для Н₂О) для материала [2(SDA-F₂)-ИТН] n Н₂О по отношению к безводному материалу

n	ΔE_{11}^a	ΔE_{22}	ΔE_{33}	ΔE_{12}	ΔE_{13}	ΔE_{23}	E^{wtot}	ΔE_{1-2}	E^{stab}	ΔE^{vdw}
4 ^b	-1.63	5.28	4.97	9.72	-24.59	-16.31	-35.93	13.37	-22.56	1.50
4 ^c	1.31	-4.32	0.73	9.35	-20.61	-33.71	-53.52	6.34	-47.18	0.56
8 ^c	3.04	-1.46	-10.90	9.71	-13.07	-31.64	-55.62	11.29	-44.33	11.35
12 ^d	2.01	-0.16	-8.91	9.67	-18.16	-23.71	-50.78	11.52	-39.26	11.26

^a ΔE_{ij} , E^{wtot} , ΔE_{1-2} , E^{stab} (кДж/(моль Н₂О)) рассчитаны по ур. 5.11 - 5.14, соответственно; ΔE^{vdw} – Ван-дер-Ваальсова энергия взаимодействия катиона SDA с цеолитом ИТН по отношению к безводному материалу, (кДж/(моль SDA));

^b молекулы находятся только в ячейках *lau* ;

^c молекулы находятся только в каналах;

^d 4 молекулы находятся только в ячейках *lau*.

Четыре молекулы воды в *lau* полостях или каналах влияют на SDA-F₂ и цеолит по-разному. Вода в полости стабилизирует SDA-F₂ компонент системы ($\Delta E_{11} < 0$) и дестабилизирует цеолит ($\Delta E_{22} > 0$), тем временем вода в каналах стабилизирует цеолит ($\Delta E_{22} < 0$). Эффект стабилизации найден для $n = 8$ и 12 , но он уменьшается с увеличением содержания воды. Вода уменьшает силу взаимодействий SDA-F₂ - цеолит ($\Delta E_{12} > 0$), дестабилизирующий эффект примерно одинаков для всех n . Вода наиболее сильно взаимодействует с SDA-F₂, если молекулы воды находятся в *lau* полостях, но взаимодействие с цеолитом доминирует, когда вода находится в каналах ($\Delta E_{13} > \Delta E_{23}$).

Ван-дер-Ваальсовы взаимодействия SDA-цеолит можно принять за меру комплементарности форм поверхностей катиона SDA и полости цеолита. Приведенные значения ΔE^{vdw} показывают небольшую дестабилизацию этих взаимодействий при $n = 4$, которая становится больше при $n = 8$ и 12 (табл. 5.7). Эффект шаблона, производимый органическим катионом, при синтезе цеолита

объясняется комплементарностью структур цеолита и катиона. Можно ожидать, что большое содержание воды в исходном геле препятствует кристаллизации ИТН.

Полная энергия взаимодействия молекул воды (E^{wtot}) достигает минимальных значений, когда $n = 4$ и 8 и молекулы находятся в каналах. Эта энергия отрицательна во всех случаях, но вода всегда дестабилизирует подсистемы SDA-F₂ и цеолит, $\Delta E_{1-2} > 0$. Общее влияние воды на материал - энергическая стабилизация и, следовательно, E^{stab} отрицательна (табл. 5.7). Стабилизация больше, когда вода находится рядом с пересечением 9 MR и 10 MR каналов (рис. 5.6, b), чем тогда, когда вода находится в полости *lau* (рис. 5.6, a), разность энергий значительна -47.2 и -23.6 кДж/(моль H₂O), соответственно (табл. 5.7). Молекулы воды вблизи пересечения каналов (рис. 5.6, b) находятся в позициях близких позициям, определенным по данным рентгено-структурного анализа.

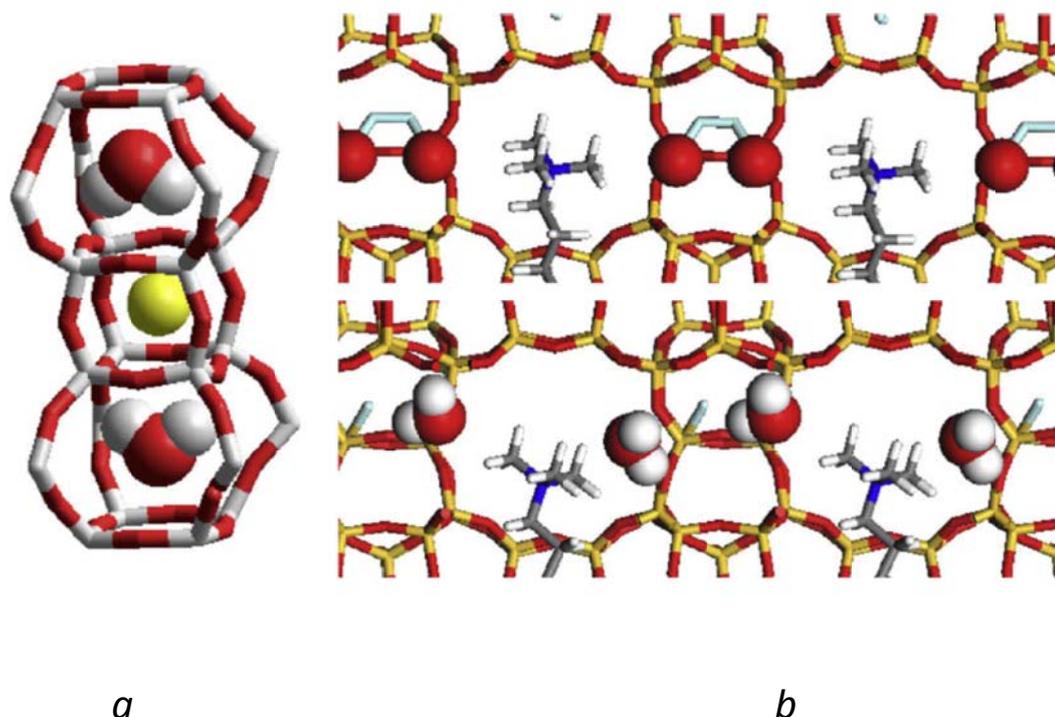


Рис. 5.6. Рассчитанные положения молекул воды в цеолите ИТН: $n=4$ фрагмент, где две молекулы находятся в двух ячейках *lau* (a); фрагмент элементарной ячейки для $n=4$ (вода в каналах), показывающий близость молекул воды к положительно заряженным концам ионов SDA (b). Вверху: экспериментальная геометрия; внизу – расчетная геометрия

Эти молекулы принадлежат к первой гидратной оболочке фрагментов органических катионов $(\text{CH}_3)_3\text{N}(\text{CH}_2)_2$, которые расположены в 10 MR каналах. Ближайшие расстояния N-Ow составляют 3.8 и 4.6 Å. Каждая из четырех моле-

кул воды образует одну Н-связь с атомами кислорода каркаса цеолита, расстояния О-Оw составляют 2.80 Å и 2.87 Å. Для молекул воды, находящихся в каналах, значения E^{stab} более отрицательны, чем экспериментальное значение энергии испарения воды (-41.5 кДж моль⁻¹), и E^{stab} менее отрицательны для молекул воды в полостях *lau* (рис. 5.6,а).

Молекулы воды в *lau* полостях (рис. 5.6,а) координируются анионами фтора, каждая молекула образует две водородные связи с атомами кислорода каркаса цеолита и расположена на удалении в 3.9 Å от F⁻. Энергетические характеристики показывают, что при $n = 4$ (вода в каналах) система наиболее стабильна, и это точно соответствует экспериментальным данным о составе материала и пространственном положении молекул воды. Данный результат является отличным подтверждением высокого качества нового силового поля.

При $n = 8$ молекулы воды преимущественно расположены в каналах элементарной ячейки. Они образуют две цепочки Н-связей из четырех молекул каждая, в каналах 9 MR. (рис. 5.7, сверху). Один конец цепочки из молекул воды смещен в сторону катионов SDA (по отношению к случаю, когда в каналах находится только 4 молекулы) и расположен недалеко от CH₃ групп катиона.

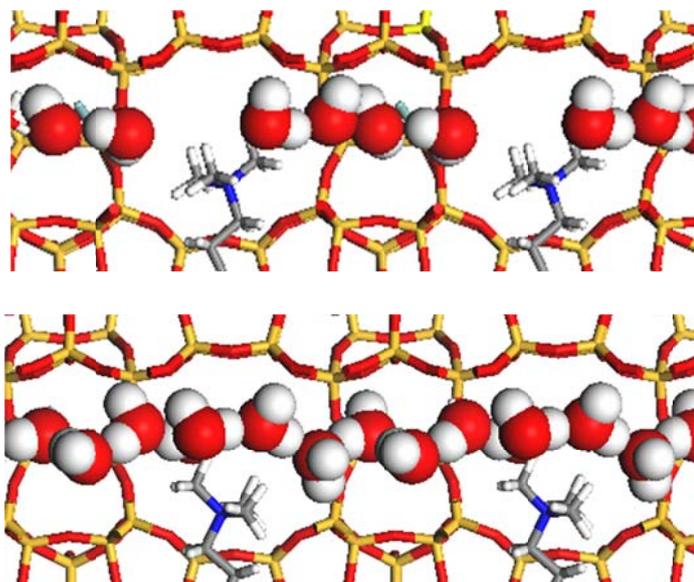


Рис. 5.7. Цепочки из молекул воды при $n = 8$ и 18

Таким образом, мы разработали силовое поле, способное воспроизводить энергетические характеристики силикатных цеолитов, которые прекрасно согласуются с данными термохимических экспериментов. Кроме того, мы сделали это силовое поле совместимым с полями органических SDA, анионов фтора и молекул воды. Это позволяет проводить моделирования сложных многокомпонентных систем. Мы полагаем, что новое поле BS позволяет не только моде-

лировывать системы, но и исследовать отдельные взаимодействия в цеолитных материалах. Наше силовое поле воспроизводит и экспериментальные структурные данные, несмотря на то, что используется неполяризуемая модель. Следовательно, его легко можно использовать не только в методе ММ, но и МД.

Мы использовали параметры силового поля CLAYFF, что дает возможность исследовать большой набор материалов, таких как глины и цеолиты, в рамках схожих моделей. Нашу модель можно дополнить и расширить за счет включения новых химических элементов и их типов.

Вода не является инертной средой для реакций при кристаллизации цеолитов, но может сыграть роль SDA. На примере ИТН (ITQ-13) мы показали, что рассчитанные структурные и энергетические характеристики материала находятся в очень хорошем согласии с экспериментальными данными.

Список литературы к разделу 5

1. Bushuev, Y. G.; Sastre, G. Atomistic simulations of water and organic templates occluded during the synthesis of zeolites. *Microporous and Mesoporous Materials*, **2010**, 129(1-2), 42-53.
2. Bushuev, Y. G.; Sastre, G. Atomistic Simulations of Structural Defects and Water Occluded in SSZ-74 Zeolite. *J. Phys. Chem. C*, **2009**, 113(25), 10877-10886.
3. Svishchev, I.M.; Kusalik, P.G.; Wang, J.; Boyd, R.J. *J. Chem. Phys.* **1996**, 105, 4742.
4. Chialvo, A.A.; Yezdimer, E.; Driesner, T.; Cummings, P.T.; Simonson, J.M. *Chem. Phys.* **2000**, 258, 109.
5. Cygan, R. T.; Liang, J.-J.; Kalinichev, A. G. Molecular Models of Hydroxide, Oxyhydroxide, and Clay Phases and the Development of a General Force Field. *J. Phys. Chem. B*, **2004**, 108(4), 1255-1266.
6. van Beest, B.W.H.; Kramer, G.J.; van Santen, R.A. *Phys. Rev. Lett.* **1990**, 64, 1955.
7. Sastre, G.; Gale, J.D. *Chem. Mater.* **2003**, 15, 1788.
8. Hill, J.-R.; Sauer, J. *J. Phys. Chem.* **1995**, 99, 9536.
9. Astala, R.; Auerbach, S.M.; Monson, P.A. *J. Phys. Chem. B* 2004, 108, 9208.
10. Piccione, P.M.; Laberty, C.; Yang, S.Y.; Cambor, M.A.; Navrotsky, A.; Davis, M.E. *J. Phys. Chem. B* **2000**, 104, 10001.
11. Corma, A.; Puche, M.; Rey, F.; Sankar, G.; Teat, S.J. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2003**, 42, 1156.

6. Термодинамическая стабильность кремнеземных цеолитов

Как уже отмечалось, были предложены миллионы гипотетических топологий цеолитных каркасов. Топологии приводятся в различных базах данных, доступных в сети. Структурная база Международной цеолитной ассоциации (IZA) содержит около двух сотен топологий каркасов. Эти цеолиты синтезированы. Однако количество синтезированных чисто кремнеземных цеолитов исчисляется десятками.

Численные методы могут сыграть большую роль при решении задачи синтеза новых цеолитных материалов. Одно из основных свойств цеолитов - энергетическая устойчивость. Экспериментально установлено, что энтропии кристаллических кремнеземных полиморфных форм и α -кварца примерно одинаковы. Это означает, что энтальпийный вклад в свободную энергию Гиббса определяет термодинамическую возможность синтеза цеолита. Кремнеземные цеолиты - это термодинамически метастабильные состояния диоксида кремния по отношению к α -кварцу, и кинетический фактор играет значительную роль в условиях реального синтеза.

Мы попытались сделать систематическое исследование термодинамических свойств (состава SiO_2) всех топологий цеолитов, включенных в базу данных IZA [1]. Мы уделяем особое внимание топологиям, которые были реализованы посредством синтеза чисто кремнеземных цеолитов (во всем мы используем "синтезированные" в широком смысле включает также "естественно синтезированные" цеолиты). Их мы будем обозначать как **PSZ** (*pure silica zeolite, цеосилы*). PSZ интересные материалы, поскольку они могут выступать в качестве «систем отсчета» при исследовании других реальных цеолитных материалов. Они обладают высокой термической стабильностью, структурно разнообразны, имеют простой химический состав и тесно связаны с материалами, проявляющими каталитическую активность. Каркасы с тетраэдрической упорядоченностью атомов Si имеют внутреннюю геометрическую кривизну. Любое искажение четырехжды координированного каркаса увеличивает его энергию и создает механические напряжения в материале. Однако распределение центров напряжения не случайно. Знание топологических свойств структур, строительных блоков и их комбинаций помогает определить положение центров напряжений и показывает способы снятия напряжений путем замены кремния другими элементами или путем дополнительной стабилизации структуры за счет молекул SDA и других химических соединений.

Ранее было показано [2], что некоторые топологические свойства каркасов коррелирует со значениями плотности атомов. Каркасы с самой низкой

плотностью содержат максимальное количество трехчленных и четырехчленных колец (3 MR и 4 MR). Минимальная плотность каркаса увеличивается с увеличением размера самого маленького кольца в каркасе. Тем не менее, установлено [3], что нет теоретических ограничений на плотность и размер пор в кремнеземных цеолитах.

6.1. Энергетика и структура цеосилов

В предыдущем разделе было показано, что широко используемые силовые поля предсказывают энергии PSZ с низкой точностью. Наше силовое поле BS было специально параметризовано для воспроизведения энтальпий цеосилов, поэтому мы и решили использовать его для расчета всех реализованных в эксперименте топологий. Стабильность структуры PSZ определяется небольшим превышением внутренней энергии по сравнению с энергией α -кварца, который является наиболее устойчивой формой кремнезема при нормальных условиях. По данным экспериментов все PSZ метастабильны относительно более плотных фаз, и разница энергий составляет порядка 15 кДж/(моль SiO₂). Экспериментальные данные доступны только для небольшого количества PSZ.

Есть несколько причин ожидать взаимосвязь между молярной энергией и молярным объемом цеолитных структур. В первую очередь средние расстояния между частицами увеличиваются с увеличением молярного объема цеолита, и мы можем ожидать ослабления дальнедействующих взаимодействий. Вторая причина заключается в искажении тетраэдрического каркаса, что влияет на кривизну внутреннего пространства.

При увеличении молярного объема пористость материала увеличивается, но невозможно создать большие полости или каналы с низкой кривизной поверхности без разрыва химических связей. Эти процессы интенсивно изучались при исследовании гидрофобных эффектов. В жидкой воде молекулы объединены в случайную сетку квази-тетраэдрических H-связей. Есть два режима гидратации гидрофобных частиц [4]. В случае малого размера сферических частиц растворенного вещества водородные связи огибают гидрофобные частицы. При этом общее количество водородных связей остается примерно таким же, как и в чистой воде. Количество молекул воды, на которые влияет растворенное вещество, пропорционально объему растворенного вещества, и, следовательно, свободная энергия гидратации также пропорциональна этому объему. Наоборот, в случае большого радиуса частиц растворенного вещества не все водородные связи между молекулами воды могут сохраниться вблизи поверхности частиц.

Характер гидрофобности изменяется, и свободная энергия гидратации становится пропорциональной площади поверхности частиц вещества. Случай водных растворов (с большим радиусом частиц растворенного вещества) похож на системы цеолит + SDA, в которых органические SDA напоминают гидрофобные частицы, а цеолиты (тетраэдрический каркас) напоминают сетки Н-связей воды.

В некоторых случаях вода и кристаллы кремнезема имеют одинаковые топологии, например, гексагональный лед *I_h* изоструктурен с β -тридимитом, льды III и IX изоструктурны с кититом. Лед VI и лед VII - полиморфные формы воды, наблюдаемые при высоких давлениях. Их структуры состоят из двух отдельных взаимопроникающих каркасов не соединенных Н-связями. Каждый каркас льда VI имеет топологию EDI, а каркасы льда VII имеют топологию β -кристобалита. Это самоклатратные структуры, в которых молекулы воды, принадлежащие к одному каркасу, стабилизируют другой каркас, и наоборот. Топология клатратных гидратов также реализуется в структурах цеолитов. Например, клатратный гидрат типа I имеет топологию MEP, гидрат типа II – MTN, гидрат типа H имеет топологию DON. Существует разница в типе и характеристиках связей воды и кремнезема. Молекулы воды образуют водородные связи, которые слабее ковалентных связей $\equiv \text{Si-O-Si} \equiv$. В конфигурации димера воды с минимальным значением энергии наблюдается линейная Н-связь. С другой стороны, углы Si-O-Si в цеолитах могут принимать широкий диапазон значений от 130° до 180°, с наиболее распространенным значением в 148°. Большое отклонение от линейности позволяет сформировать большой набор квази-тетраэдрических структур цеолитов. Четырехчленные кольца (4 MR) и кубы (*d4r*) далеки от совершенной тетраэдрической структуры и не являются тетраэдрическими мотивами Т-структур. Они не являются типичными мотивами жидкой и кристаллической воды.

Согласно теории Люма-Чандлера-Уикса [4] квази-тетраэдрические каркасы цеолитов не могут заключать крупные SDA катионы без разрыва Т-О-Т связей вследствие достижения предела стабильности. Свободная энергия Гиббса при сольватации линейно возрастает с объемом частиц растворенного вещества до лимита стабильности. При большом радиусе (низкая кривизна поверхности) тетраэдрический порядок должен быть нарушен либо за счет разрыва связей или путем формирования нететраэдрических мотивов. Наличие нететраэдрических мотивов каркаса (например, 3 MR, 4 MR, плоские кольца 5 MR или 6 MR и кубические блоки *d4r*) локально снижают внутреннюю кривизну пространства. Кремний-германиевый цеолит ITQ-33 содержит 3 MR и 4 MR в каркасе. Это

дает плотность ITQ-33 в 12.3 Т-атомов на 1000 \AA^3 . ITQ-37 имеет самую низкую плотность каркаса в 10.3 Т-атомов в 1000 \AA^3 . В данном случае это достигается за счет разрыва некоторых Т-О-Т связей и терминирования разрывов гидроксильными группами. В обоих случаях низкая плотность связана с отклонением от идеальной тетраэдрической сетки. В первом случае большие полости возникают вследствие образования нететраэдрических мотивов, а в случае ITQ-37 – за счет разрыва связей.

Взаимоотношение энергий каркасов PSZ и их молярных объемов представлено на рис. 6.1. Избыточные энергии имеют тенденцию к увеличению с увеличением молярного объема, но и топология каркаса влияет на энергию. Большинство точек на рис. 6.1,а расположены ниже $40 \text{ кДж/моль SiO}_2$, но некоторые структуры (коды BSV, CZP, OBW, SOS, OSO, AFY и RWY) имеют большую энергию и, конечно, не могут быть синтезированы как цеосилы. Энергии известных, синтезированных цеосилов представлены на рис. 6.1,б. Большинство точек на графике находится внутри узкой полосы, определяющей область топологий, которые можно реализовать в эксперименте по синтезу цеосилов. Две точки соответствуют самым высоким значениям энергии структур. Это топологии RRO ($\Delta E = 15.4 \text{ кДж/моль SiO}_2$) и FAU ($\Delta E = 15.0 \text{ кДж/моль SiO}_2$). Применялись специальные экспериментальные методы для синтеза этих цеосилов. Цеосил RRO был получен прокаливанием прекурсоров - слоистых силикатных материалов. Цеосил FAU имеет самый большой молярный объем, и он был получен путем dealюминирования материала Na-Y. Эти PSZ показывают верхний предел превышения энергии кварца $\sim 16 \text{ кДж/моль SiO}_2$, достигнутый в настоящее время. Принимая во внимание соотношение избыточной энергии с молярным объемом, верхнюю линию на рис. 6.1,б можно рассматривать как слабую верхнюю оценку энергии тех цеосилов, которые можно синтезировать с помощью органических SDA. Цеосилы RWR, CDO и RRO были получены путем топотактной конденсации слоистых силикатов. Они образуют отдельную группу на рис. 6.1,б.

Для моделирования кремнеземных материалов было предложено несколько силовых полей. Поле SLC широко используется для моделирования цеолитов. Оно значительно переоценивает экспериментальные энтальпии PSZ. Сравнение энтальпий, рассчитанных с SLC и BS потенциалами, сделано на рис. 6.2. Потенциал SLC дает более высокие избыточные энергии, чем силовое поле BS. Цеосилы RWR, CDO и RRO, формирующие отдельную группу в случае использования поля BS, группируются с AST и ITW цеолитами, когда используется поле SLC. Две последние топологии содержат строительные блоки $d4r$ и

были получены с помощью SDA, а не путем топотактной конденсации прекурсоров.

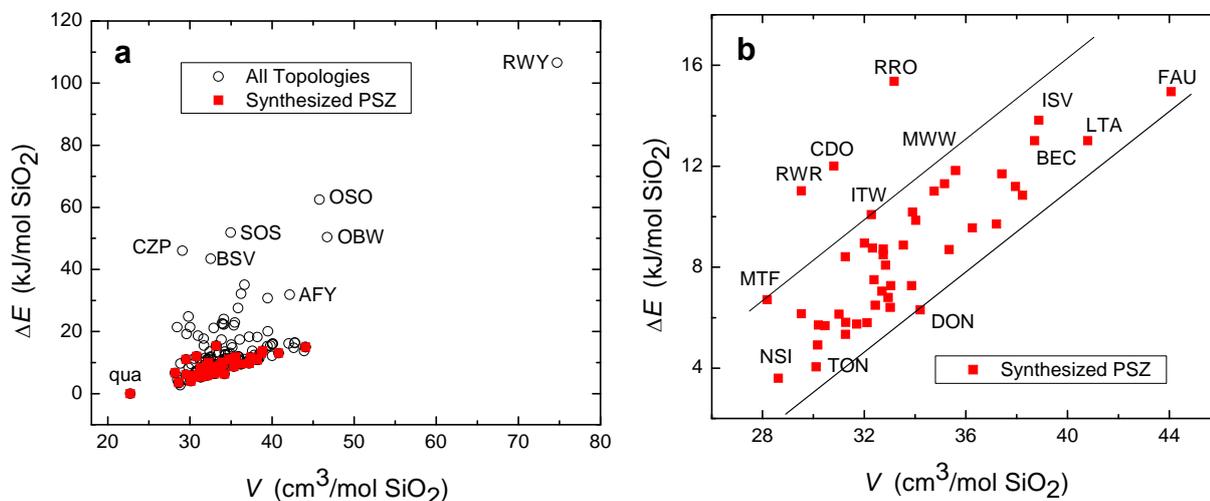


Рис. 6.1. Взаимосвязь избыточной энергии и молярного объема топологий цеосилов: *a* – для всех топологий; *b* – для синтезированных цеосилов. Указаны IZA коды для некоторых топологий

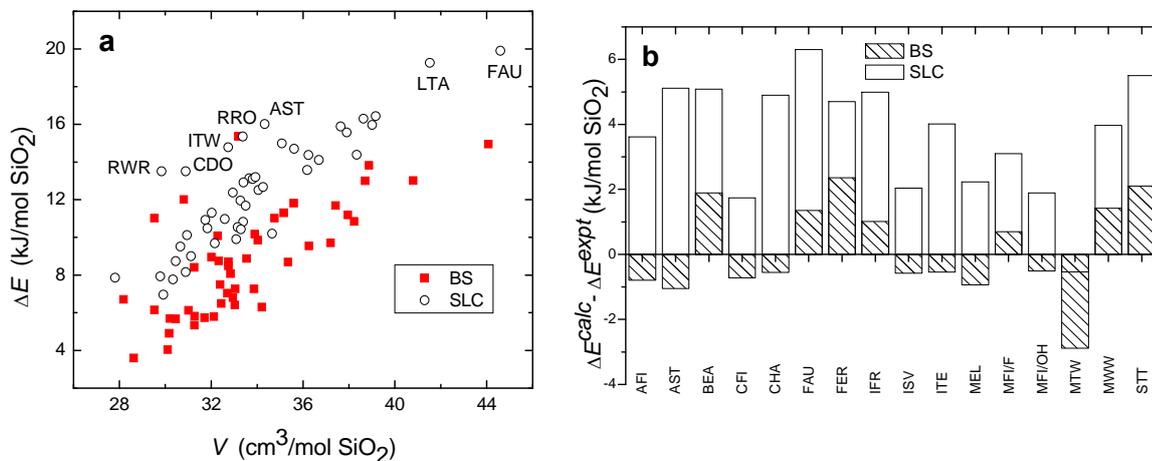


Рис. 6.2. Энергии цеосилов, рассчитанные с помощью полей BS и SLC: *a* - избыточные энергии по отношению к кварцу от молярного объема; *b* - различия между рассчитанными и экспериментальными значениями энергии

На рис. 6.2, *b* показаны различия между расчетными и экспериментальными энтальпиями. Расчеты с полем SLC показывают наличие больших систематических ошибок вычисления энтальпий (за исключением MTW). Между тем BS энтальпии отклоняются вверх и вниз по отношению к экспериментальным значениям.

Экспериментальные энтальпии при 298 К были рассчитаны по теплотам растворения цеолитов и кварца в борате свинца при температуре 973 К с использованием сложной процедуры обработки данных. Окончательный результат зависит от качества кристаллов.

Другой источник данных для сравнения - результаты расчета энергии методами теории функционала плотности, DFT. К сожалению, точность расчета энергии невелика. Метод DFT B3LYP дает энергии, которые заметно недооценивают экспериментальные энтальпии. Недавние DFT расчеты [5] с базисом TZP-B3LYP + D * переоценивает энергии TON и ITW цеолитов по отношению к силовым полям BS и SLC. В соответствии с этими расчетами TON имеет более низкую избыточную энергию (9.94 кДж/моль SiO₂), чем цеолит ITW (15.43 кДж/моль SiO₂). Соответствующие энергии составляют 4.04 и 10.08 кДж/моль SiO₂ при расчете с полем BS, и 7.77 и 14.78 кДж/моль SiO₂ при расчете с полем SLC. Разность энергий между структурами составляет порядка 6 кДж/моль SiO₂ для BS и около 7 кДж/моль SiO₂ для поля SLC. Что касается относительной стабильности TON и ITW цеолитов, BS показывает разность в 6.04 кДж/моль SiO₂, что близко к результатам вычисления по методу DFT, которые составляют величину в 5.49 кДж/моль SiO₂.

Каркасы цеолитов состоят из набора строительных блоков, табл. 1.2. Эти структурные единицы в зависимости от силового поля, используемого для расчетов, имеют разные относительные энергии. Это одна из причин, объясняющих различия относительной устойчивости цеолитов.

Интересно отметить, что оба силовые поля BS и SLC дают близкие энергии для цеолитов с кольцами 3 MR: 16.1 против 18.8 (MEI), 62.5 против 55.5 (OSO), 106.6 против 103.8 кДж/моль SiO₂ (RWY), соответственно. Средние расстояния между частицами в цеолитах с низкой плотностью больше, чем в плотных цеолитах, и это является причиной, почему оба потенциала дают близкие энергии. Основной вклад в энергию дают электростатические взаимодействия. Подводя итог, можно ожидать, что силовое поле BS предсказывает энтальпии PSZ более точно, чем поле SLC.

Избыточная энергия имеет тенденцию к увеличению с увеличением объема (рис. 6.1), а параметр, $p = \Delta E/V$, в основном, зависит от топологии системы. Значения p для различных топологий цеолита и статистические распределения топологий представлены на рис. 6.3. Мы рассчитали статистические свойства распределений: частотность распределения - сколько раз значения p попадают в интервалы шириной 0.05 кДж/см³, на которые разбивается вся ось p , и кумулятивный подсчет числа точек, для которых значения p меньше заданного порога.

Синтезированные цеосилы имеют значения параметра, распределенные в узком диапазоне $p < 0.5$ кДж/см³, и мы предполагаем, что в рамках этого диапазона возможен синтез PZS. Это эмпирический критерий, основанный только на рассчитанных значениях энергий и объемов уже синтезированных цеосилов. Соответствующие распределения p , рассчитанные для всех топологий, шире. Параметр p принимает большие значения для некоторых топологий, таких как: WEI, OBW, BSV, OSO, RWY, SOS, и CZP, что делает невозможным их синтез как PSZ, но многие структуры нереализованных еще как PSZ имеют малые значения p . Порой они даже меньше, чем в случае уже синтезированных цеосилов, например, для ВК $p=0.095$ кДж/см³ или для САС $p=0.12$ кДж/см³. Мы полагаем, что ВК и САС могут быть синтезированы как цеосилы.

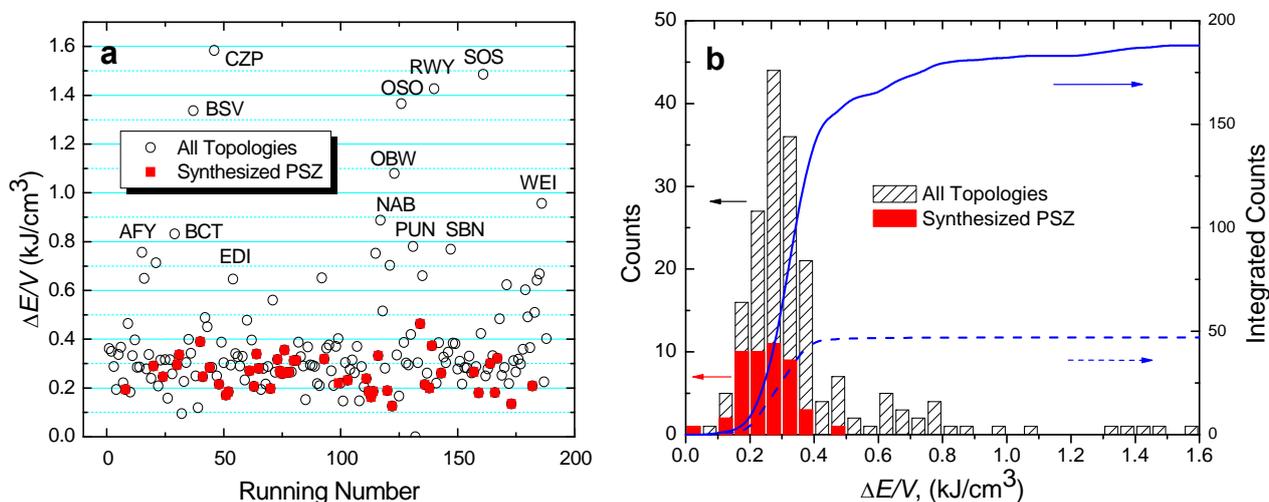


Рис. 6.3. Распределения избыточной энергии на молярный объем (p) от порядкового номера цеолита в базе данных (*a*), гистограммы числа попаданий параметра p в узкие интервалы значений и кривые кумулятивных значений от параметра p (*b*)

Недавно из диоксида кремния был синтезирован неупорядоченный материал EU-20b посредством топотактной конденсации слоев материала - предшественника EU-19 [6]. Было высказано предположение, что он состоит на 88% из САС-типа укладки и на 12% из NSI укладки. Наши расчеты показывают, что цеолиты САС и NSI должны иметь близкие молярные объемы (28.67 см³/моль SiO₂ и 28.63 см³/моль SiO₂, соответственно) и избыточные энергии 3.4 кДж/(моль SiO₂) и 3.6 кДж/(моль SiO₂). Наши расчеты объясняют экспериментальный результат: компонент с более низкой энергией преобладает в материале EU-20b.

Более ста топологий цеолитов из базы данных IZA удовлетворяют обоим критериям $\Delta E < 16$ кДж/(моль SiO_2) и $p < 0.5$ кДж/см³ и, в соответствии с нашими результатами, эти структуры могут быть синтезированы в виде PSZ. Наиболее перспективны структуры с малыми значениями обоих параметров.

6.2. Межатомные взаимодействия в цеосилах

Мы разложили избыточные энергии цеосилов на четыре составляющие: электростатические, Ван-дер-Ваальсовы, трехчастичные Si-O-Si и O-Si-O взаимодействия. Результаты такого разложения для синтезированных PSZ представлены на рис. 6.4.

Энергии Ван-дер-Ваальсовых и O-Si-O взаимодействий положительны относительно кварца для всех синтезированных PSZ, и вариации этих энергий довольно малы. Это означает, что они не вносят доминирующего вклада в избыточную энергию и существенно не влияют на относительную стабильность цеосилов. Между тем, трехчастичные Si-O-Si и электростатические взаимодействия очень сильно отличаются в ряду цеолитов. Si-O-Si взаимодействия положительны во всех случаях, за исключением FAU. Избыточная энергия электростатических взаимодействий положительна и отрицательна по отношению к кварцу, а иногда (DOH, MTN, NSI, TON) она компенсирует положительную энергию трехчастичных взаимодействий Si-O-Si. Высокая избыточная энергия цеолита FAU объясняется слабостью электростатических взаимодействий. Углы Si-O-Si менее искажены в FAU, IFR и CHA. В случае FAU они даже более благоприятны, чем в кварце. Цеосилы из выпадающих групп на рис. 6.1,b (RWR, CDO и RRO) имеют положительные избыточные энергии электростатических и трехчастичных взаимодействий.

Избыточные Ван-дер-Ваальсовы, электростатические и трехчастичные взаимодействия, рассчитанные для всех цеолитов, представлены на рис. 6.5. Большинство топологий имеют положительные значения избыточных энергий, но некоторые энергии отрицательны по отношению к энергии кварца. Диапазон изменения трехчастичных Si-O-Si взаимодействий в несколько раз больше, чем диапазон изменения Ван-дер-Ваальсовых и O-Si-O взаимодействий, а это значит, что трехчастичные Si-O-Si взаимодействия, в дополнение к электростатическим, играют более важную роль и часто определяют степень стабильности цеолитов. Мы можем наблюдать значительные напряжения O-Si-O углов только для KFI и RWY структур, которые имеют большое количество 4 MR и 3 MR колец.

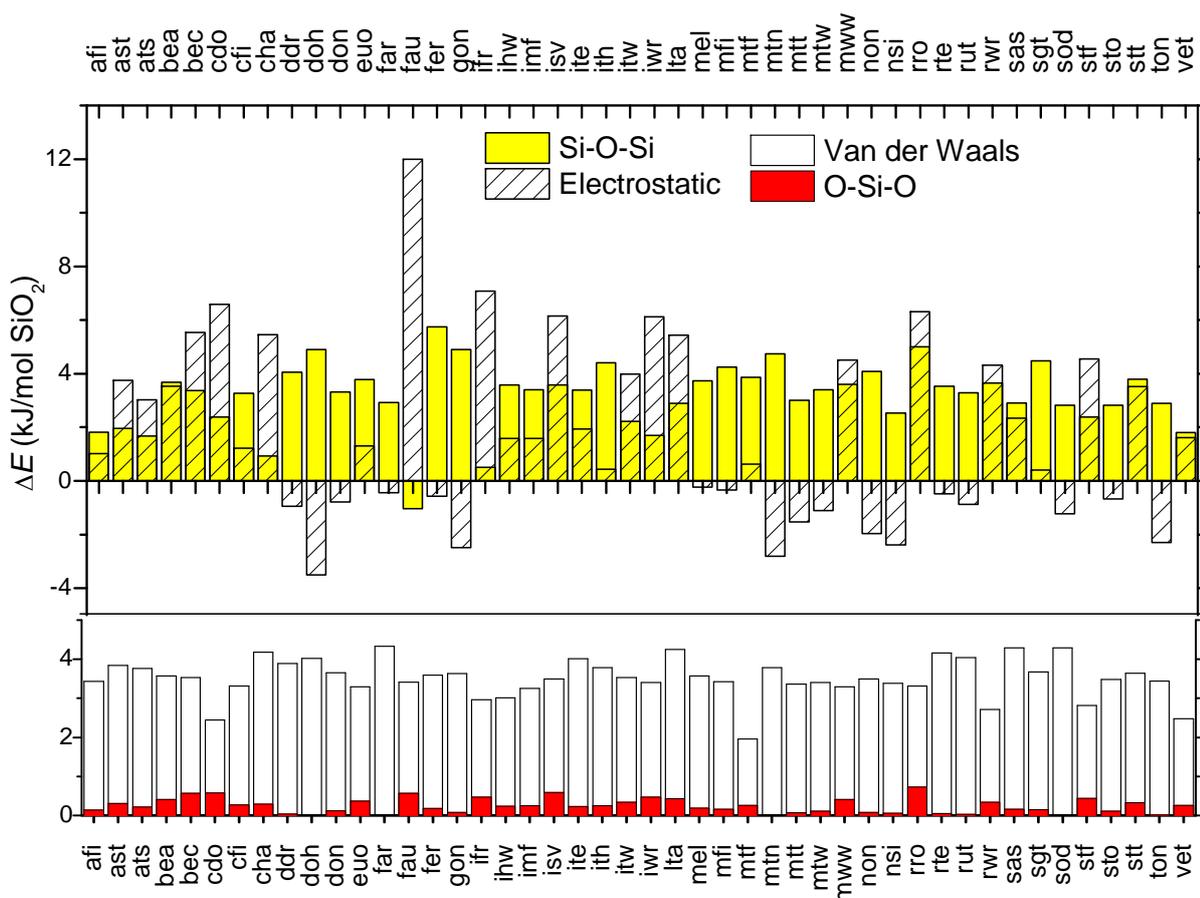


Рис. 6.4. Вклады в избыточную энергию уже синтезированных PSZ

Три вклада в полную энергию взаимодействия, а именно: Ван-дер-Ваальсовы, Si-O-Si и O-Si-O взаимодействия кажутся независимыми от молярного объема, что легко понять, учитывая короткодействующий характер этих взаимодействий. Если мы примем во внимание только эти типы взаимодействий, то цеолиты всех топологий, за исключением ВСТ, лежат в доступных для осуществления синтеза значениях энергии.

Избыточная энергия электростатических взаимодействий имеет широкий разброс значений (около 100 кДж/моль SiO_2), и соответствующий график на рис. 6.5 похож на рис. 6.1,а. В обоих случаях энергии имеют тенденцию к увеличению с увеличением молярного объема. Причиной такого поведения является дальное действие электростатических взаимодействий. Многие топологии имеют высокую электростатическую энергию, и этот вклад имеет решающее значение для синтеза PSZ, особенно для цеолитов малой плотности. Вероятно, подбирая SDA для синтеза цеолита, необходимо пытаться компенсировать эту высокую энергию энергией электростатических взаимодействий каркаса с

ионами. Трудно ожидать, что нейтральный SDA может стабилизировать цеолиты малых плотностей.

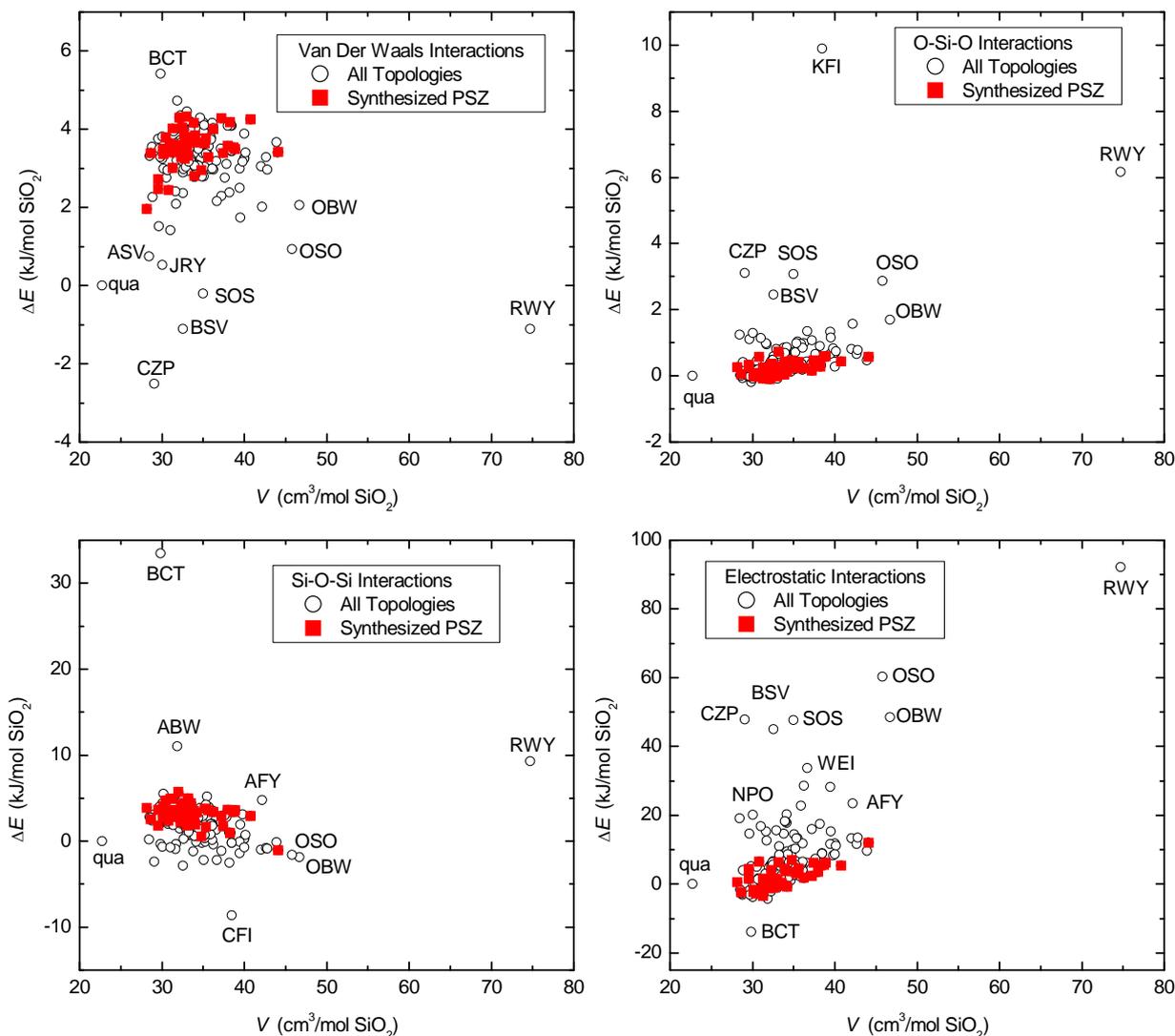


Рис. 6.5. Корреляции Ван-дер-Ваальсовых, электростатических, трехчастичных O-Si-O и Si-O-Si избыточных энергий взаимодействий и молярного объема

Полная избыточная энергия каждой топологии определяется суммой вкладов взаимно компенсирующих или усиливающих взаимодействий. Это объясняет причину, почему различные силовые поля предсказывают разную относительную стабильность цеолитов. Каждый член дает специфический вклад в полную энергию. Электростатические взаимодействия играют важную роль в термодинамической устойчивости RWY, OSO и OBW топологий с малой плотностью. Для подобных структур полная энергия слабо зависит от короткодействующих взаимодействий. Корреляции между избыточной энергией и мо-

лярным объемом, наблюдаемые на рис. 6.2,а для двух силовых полей не могут быть экстраполированы на каркасы топологий с малой плотностью. Оба силовых поля BS и SLC дают очень близкие значения избыточных энергий для RWY и OSO топологий. Но коэффициенты линейного уравнения $\Delta E(V)$ для синтезированных PSZ очень разные - 0.99 для поля BS и 0.674 для поля SLC, показывая намного лучший результат для BS, чем для SLC.

6.3. Влияние колец в каркасе на энергию и объем цеосилов

Используя программу zeoTsites, мы подсчитали число колец в топологиях, а затем построили зависимости объема и энергии от их концентрации. Результаты представлены на рис. 6.6. Имеется тенденция увеличения объема с увеличением концентрации 3 MR и 4 MR. Тетраэдрическая координация порождает искривление пространства, но, в основном, плоские треугольные и квадратные мотивы имеют углы T-T-T, существенно отличающиеся от тетраэдрического угла. Эти структурные элементы очень важны для синтеза цеолитов, содержащих крупные поры, которые имеют небольшую локальную кривизну. Разнообразие структурных мотивов приводит к разнообразию каркасов, что создает условия для формирования цеолитов с низкой плотностью. В связи с увеличением межчастичных расстояний электростатические взаимодействия становятся слабее, и избыточные энергии увеличиваются (рис. 6.6). Напротив, кольца 5MR и 6 MR - типичные мотивы тетраэдрических структур, и в этом случае мы не видим какой-либо тенденции изменения энергии и объема с повышением концентрации этих колец в каркасах.

Плоские кольца могут образовывать выпуклые многогранники, такие как *d4r*, *d6r*, *d8r*, *mtn*, *sod*, *clo*, *lta* – составные строительные блоки цеолитов (табл. 1.2). Размер выпуклых многогранников в каркасах с тетраэдрической геометрией ограничен, но они могут быть состыкованы вместе через плоские грани. Таким способом можно построить каркасы очень малой плотности. Если будет найден путь синтеза, позволяющий стабилизировать нететраэдрические мотивы, то это сделает возможным синтез цеолитов малой плотности. Это потребует компенсации высокой электростатической энергии многозарядными ионами.

Блоки *d4r* и *d6r* содержат кольца 4 MR. Эти блоки часто встречаются в цеолитных структурах. Соответствующие графики корреляций избыточных энергий от молярных объемов для топологий, содержащих блоки *d4r* и *d6r*, представлены на рис. 6.7. Оба типа цеолитов содержат кольца 4 MR, и избы-

точная энергия имеет тенденцию к увеличению с увеличением молярного объема.

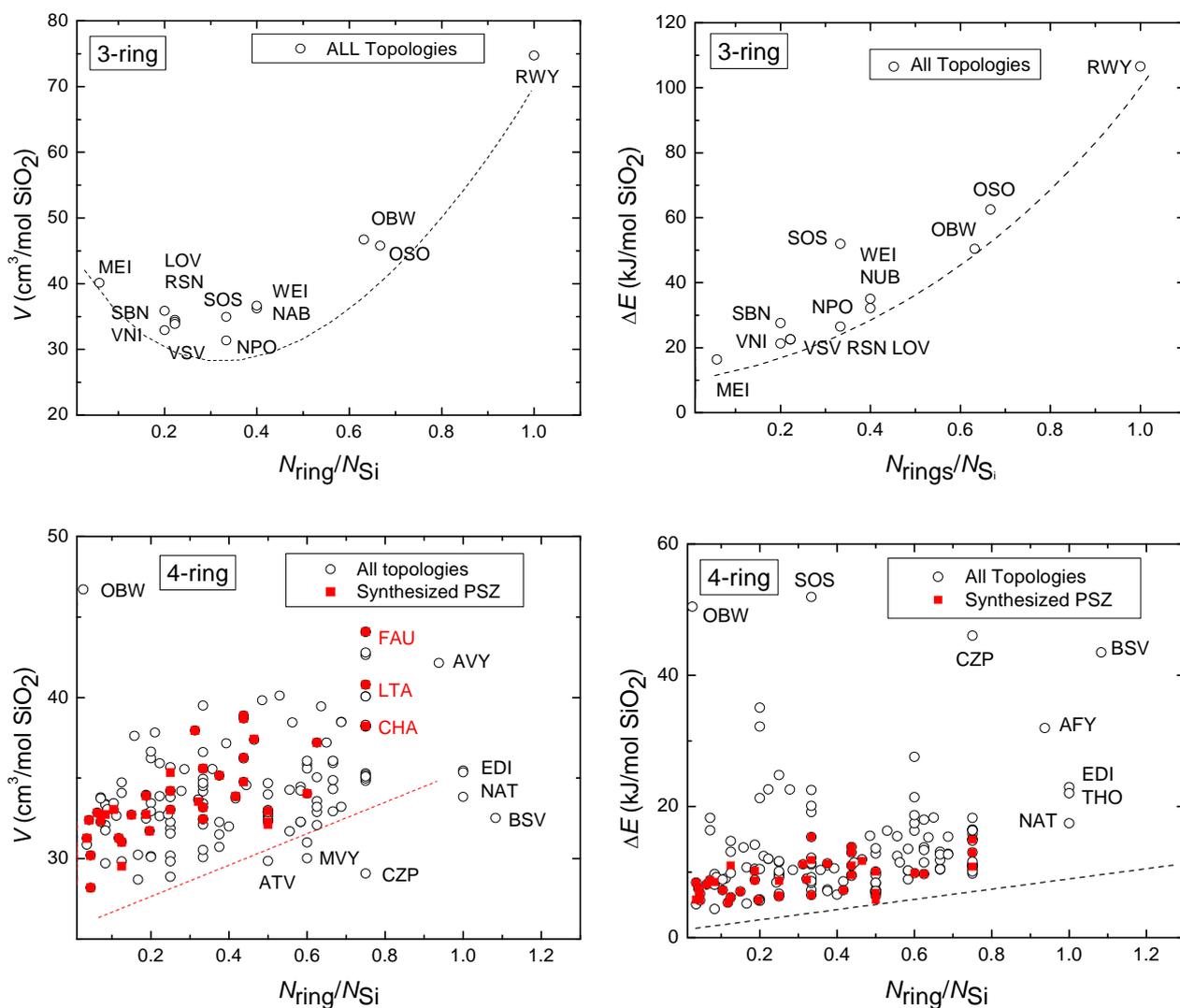


Рис. 6.6. Корреляции молярных объемов и избыточных энергий с концентрацией колец в топологиях

Новые кремнеземные цеолиты с $d4r$ могут быть синтезированы по фторидному пути синтеза. Было показано, что фтор находится в этих блоках и стабилизирует их. Среди цеолитов, содержащих $d4r$ (рис. 6.7,а), мы предполагаем, что топологии ITR, IWW и UFI могут быть синтезированы как PSZ. Некоторые низкоэнергетические цеолиты были получены при замене Si на Ge: ITQ-34 (ITR), ITQ-26 (IWS), IM-12 (UTL), IM-10 (UOZ), SU-15 (SOF); или на Al: ITQ-27 (IWW), UZM-5 (UFI).

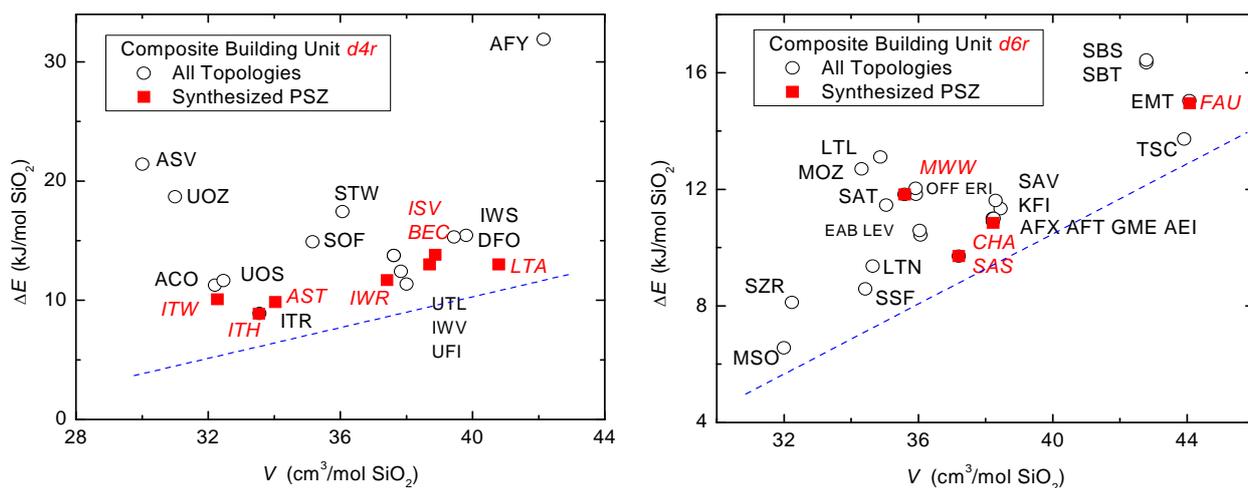


Рис. 6.7. Корреляции избыточных энергий с молярным объемом PSZ для цеолитов, содержащих *d4r* (a) и *d6r* (b) составные строительные блоки. Линии указывают тенденцию изменения

Синтезировано только четыре кремнеземных цеолита с *d6r* блоками: CHA, FAU, MWW и SAS. Было показано, что фтор находится в этих ячейках. Все цеолиты, представленные на рис. 6.7,b, находятся в термодинамически доступной области и формально могут быть синтезированы как PSZ, в том числе и цеолиты MSO, SSF и TSC.

Предлагаемые критерии термодинамической возможности синтеза кремнеземных цеолитов основаны на исследовании статистических распределений термодинамических параметров уже синтезированных цеолитов. Энергия, объем – это глобальные свойства систем. В конкретной системе осуществимость синтеза зависит и от деталей строения каркаса. Низкая избыточная энергия каркаса еще не означает, что в структуре отсутствуют мотивы с большими напряжениями. В случае конкретных систем необходим детальный структурный и энергетический анализ.

6.4. Структура и состав гипотетического кремнеземного материала на основе цеолита MSO

Невозможно смоделировать реальный процесс нуклеации и кристаллизации цеолита, те процессы, которые в реальном эксперименте длятся иногда в течение нескольких недель и определяются не только термодинамическими, но и кинетическими факторами. Для решения проблемы термодинамической

устойчивости системы необходимо рассчитать свободные энергии в исходном и конечном состоянии. Это очень сложная задача, особенно в случае плотноупакованных многокомпонентных систем. Для определения относительной стабильности систем мы сравнили энергии их локальных минимумов, рассчитанные методом минимизации энергии (ММ). Этот метод обычно применяется для исследования синтезированных цеолитных материалов. В предыдущей части данного исследования мы показали, что многие цеолиты могут быть синтезированы только из диоксида кремния. Теперь мы хотим предложить SDA и показать процедуру расчета для различных структур. Для иллюстрации мы выбрали цеолит MSO.

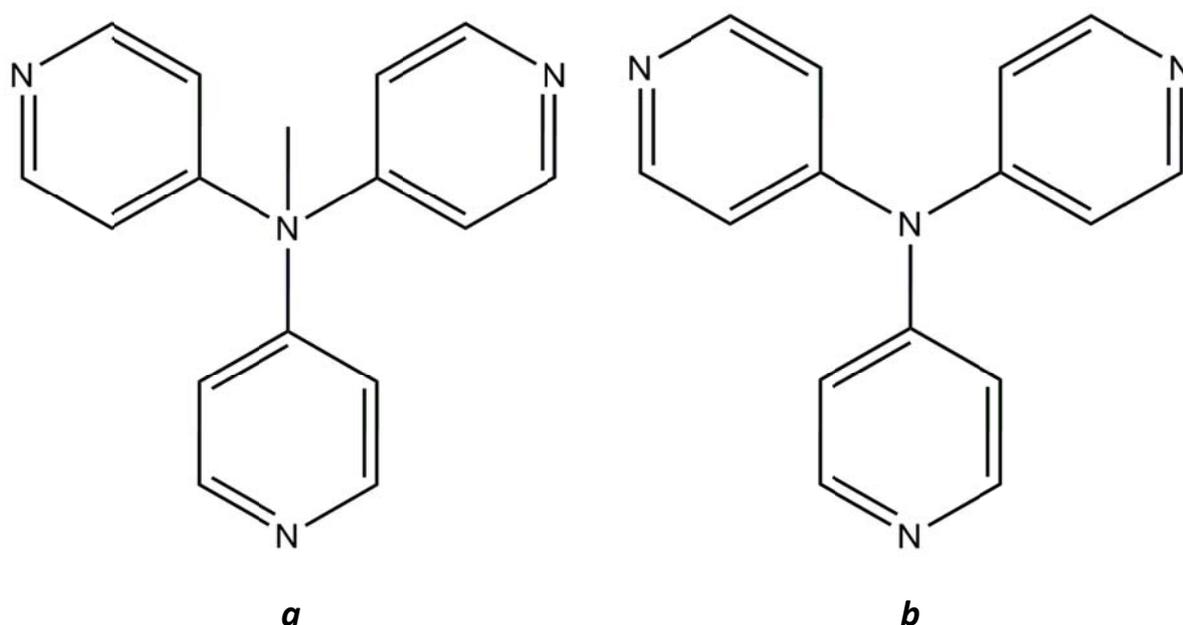


Рис. 6.8. Гипотетический SDA для синтеза цеосила MSO (a) и его возможный прекурсор (b)

По нашим расчетам кремнеземный цеолит MSO должен иметь энергию 6.56 кДж/моль SiO_2 по отношению к кварцу (Ван-дер-Ваальсова энергия 3.70, электростатическая энергия 0.16 и энергия трехчастичных взаимодействий 2.70 кДж/моль SiO_2). Параметр p достаточно мал ($p = 0.21$ кДж/см³), это свидетельствует о том, что синтез возможен. Все эти значения находятся в пределах доступного диапазона (рис. 6.1-6.5). Элементарная ячейка MSO содержит три *mso*, шесть *dbr* и девять *lau* составных строительных блоков, которые образуют три большие $[4^66^{20}]$ полости. Эта структура имеет минимальную энергию среди топологий с *dbr* блоками (рис. 6.7,b). Материал MCM-61 содержит алюминий. Он был синтезирован [7] с помощью 18-краун-6 эфира в качестве SDA, молекулы которого занимали большие полости. Отрицательный избыточный заряд карка-

са компенсировался катионами калия, находящимися вне каркаса. Мы считаем, что для синтеза PSZ нейтральные молекулы SDA следует заменить на заряженные молекулы, такие как, например, четвертичные ионы аммония. В этом случае ионы фтора могут стабилизировать *dbr* блоки. Катион должен быть объемным и обладать высокой степенью симметрии, чтобы соответствовать эллипсоидальной форме большой полости MSO. Предлагаемый гипотетический катион с его возможным прекурсор представлены на рис.6.8.

Возможность синтеза определяется не только энергией каркаса, но и химической доступностью синтеза катионов SDA. Несколько катионов могут соответствовать большим полостям MSO, здесь важно оценить соответствующие энергии стабилизации. Форма молекулы-шаблона должна соответствовать форме полости для минимизации Ван-дер-Ваальсовых и электростатических энергий взаимодействия SDA с каркасом. В конкретном случае клатрасила MSO расстояние между центрами полостей [4⁶6²⁰] велико, и катионы SDA находятся далеко друг от друга. Это означает, что Ван-дер-Ваальсовы SDA-SDA взаимодействия слабы, а электростатические SDA-SDA взаимодействия будут слабо зависеть от структуры SDA (SDA на дальнем расстоянии ведут себя как точечные заряды). Таким образом, можно ожидать, что только SDA⁺-F⁻ взаимодействия будут чувствительны к распределению заряда в катионах SDA (см. рис. 6.9). Наша цель, в основном, заключается в установлении степени влияния воды на стабилизацию системы (SDA⁺-F⁻) /цеолит, и мы ожидаем, что результат не будет зависеть от структуры SDA.

На каждую крупную полость, содержащую объемный катион, приходится две ячейки *dbr*. Возможны две позиции аниона в каркасе: близко или далеко от метильной группы катионов. Наши расчеты безводного материала (SDA⁺ - F⁻)₃(SiO₂)₉₀ показали, что энергии конфигураций близки и отличаются лишь на 0.13 эВ (12.8 кДж/моль элементарных ячеек). Конфигурация, где фтор находится дальше от метильной группы катиона, является более стабильной (см. рис. 6.9).

Материал можно рассматривать как трехкомпонентную систему. Первый компонент (SDA⁺-F⁻), молекулы которого находятся в диссоциированном состоянии в каркасе цеолита. Мы рассматриваем катион SDA⁺ и анион фтора как один из компонентов, поскольку для расчета электростатических взаимодействий в периодической системе необходима компенсация заряда. Вторым компонентом - цеолит, третий - вода. Теоретически в каждой элементарной ячейке каркаса MSO молекулы воды могут находиться в трех ячейках *mso*, трех пустых ячейках *dbr* и девяти ячейках *lau*, но реальное распределение молекул зависит

от термодинамических и кинетических факторов. С энергетической точки зрения числа оккупации будут больше, если молекулы воды уменьшают энергию системы. Молекулы, находящиеся в разных позициях, имеют разные энергии. Мы сделали анализ энергий взаимодействия для каждого возможного положения молекул воды в каркасе MSO.

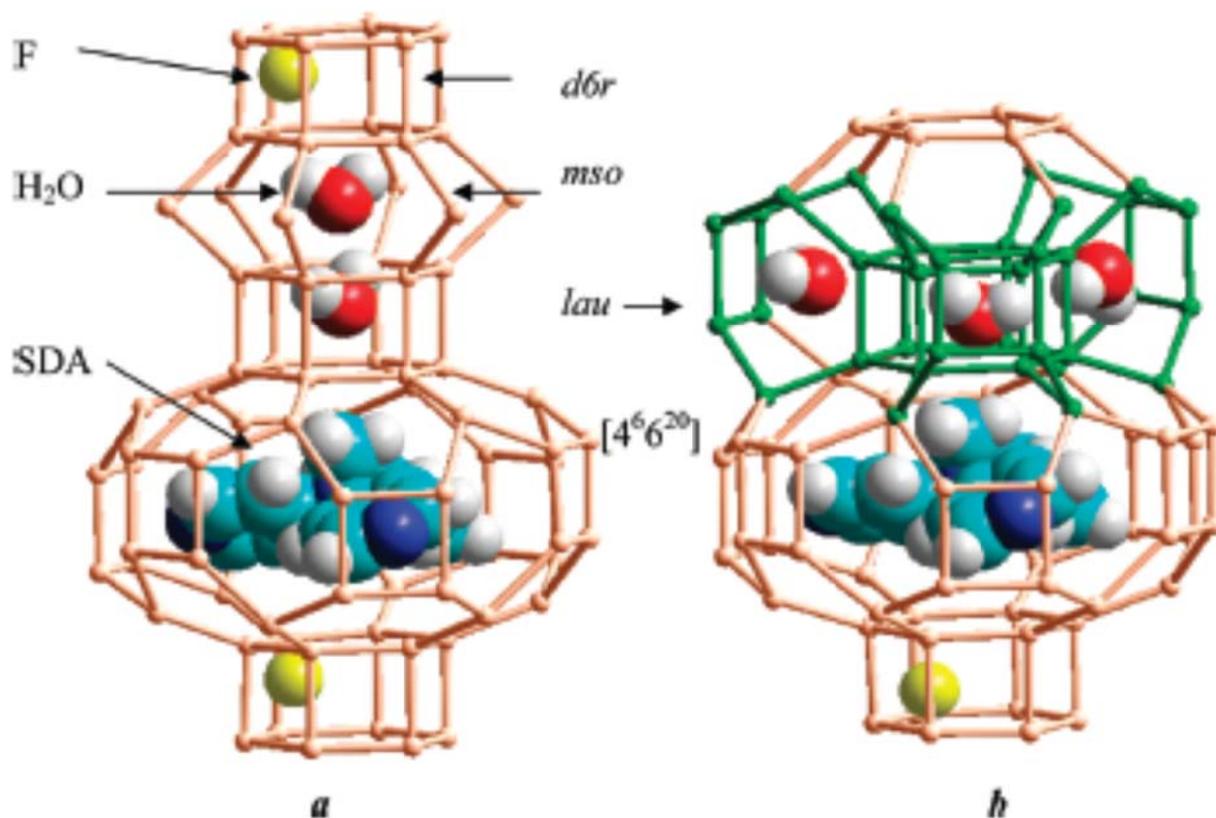


Рис. 6.9. SDA катион, анион фтора и вода, находящиеся в полостях цеосила MSO (фрагмент структуры): *a* - конфигурация с минимальной энергией, молекулы воды в ячейках *msO* и *d6r*; *b* - конфигурация с высокой энергией, молекулы воды в ячейках *lau*

Полная энергия элементарной ячейки (E^{tot}) может быть представлена как сумма внутри и межкомпонентных энергий взаимодействия следующим образом:

$$E^{tot} = E_{11} + E_{22} + E_{33} + E_{12} + E_{13} + E_{23},$$

где E_{ij} - энергия взаимодействия между i -м и j -м компонентом (1 = SDA⁺-F⁻, 2 = цеолит, 3 = вода). Нулевому уровню энергии соответствует неограниченное расстояние между частицами для SDA⁺-F⁻ и цеолита и свободные невозмущенные молекулы воды.

Таблица 6.1

Энергия стабилизации E^{stab} , энергии меж- и внутрикомпонентных взаимодействий E_{ij} , эти же энергии по отношению к безводному материалу ΔE_{ij} , ($i=1$ для SDA^+-F^- , $i=2$ для MSO ; $i=3$ для H_2O)

Материал $[(SDA^+-F^-)_3-(SiO_2)_{90}]nH_2O$

n	E_{11}^a	E_{22}	E_{33}	E_{12}	E_{13}	E_{23}	ΔE_{11}	ΔE_{22}	ΔE_{12}	E^{wtot}	E^{stab}
0	325.5	-357505.8		-2484.4							
3 ^b	325.6	-357574.3	4.2	-2395.4	-130.3	-7.8	0.2	-68.5	89.1	-44.6	-38.7
3 ^c	327.5	-357510.9	10.3	-2455.4	-53.0	-83.0	1.9	-5.1	29.1	-41.9	-34.2
6 ^d	335.6	-357578.8	-33.4	-2371.0	-186.6	-90.9	10.0	-73.0	113.4	-51.8	-43.4
1 ^e	330.0	-357508.9	1.8	-2452.5	-47.3	19.9	4.4	-3.1	32.0	-25.7	4.7
9 ^f	351.8	-357382.1	13.3	-2374.2	-137.5	-40.5	26.2	123.7	110.2	-18.3	10.6

^a E_{ij} (эВ/(эл.яч.)), E^{wtot} , E^{stab} кДж/(моль H_2O);

^b молекулы находятся только в ячейках *mso*;

^c молекулы находятся в ячейках *dbr*;

^d 3 молекулы находятся в ячейках *mso* и 3 в ячейках *dbr*;

^e молекулы находятся в ячейках *lau*;

^f молекулы находятся в ячейках *lau*.

Рассчитанные энергии приведены в таблицу 6.1. Основной вклад в полную энергию дает энергия цеолита (E_{22}). Это взаимодействие 90 структурных единиц SiO_2 . Следующий важный вклад вносят взаимодействия SDA^+-F^- с цеолитом, E_{12} , и это сильное взаимодействие существенно стабилизирует систему. Член E_{11} состоит из сильного электростатического взаимодействия между катионами SDA и анионами фтора. Он содержит внутримолекулярные взаимодействия SDA и довольно слабые Ван-дер-Ваальсовы взаимодействия $SDA-SDA$. Вода дает относительно небольшой вклад в полную энергию. Мы исследовали пять возможных вариантов расположения молекул воды в элементарной ячейке MSO , а именно: три молекулы внутри *mso* (3^b, табл. 6.1); три молекулы находятся внутри *dbr* (3^c); шесть молекул одновременно заполняют ячейки *mso* и *dbr* (6^d); одна (1^e) и девять (9^f) молекул воды находятся внутри ячеек *lau*.

Знак взаимодействия вода-вода определяется в основном электростатическими взаимодействиями, так как молекулы разделены ячейками каркаса, что препятствует их тесному контакту. Энергии этих взаимодействий (E_{33}) отрицательны только тогда, когда шесть молекул в элементарной ячейке находятся в ячейках *mso* и *dbr*, как это изображено на рис. 6.9,а. Молекулярные диполи ори-

ентированы сильным электростатическим полем ионов. Дополнительная стабилизация достигается за счет образования слабых водородных связей между молекулами воды, находящимися в соседних ячейках ($r_{OO}=3.2 \text{ \AA}$, $r_{OH}=2.4 \text{ \AA}$).

Абсолютные значения энергий взаимодействия не очень информативны. В случае, когда нет никакой информации о взаимодействии компонентов в исходной смеси, в качестве системы отсчета можно выбрать безводный материал и исследовать влияние воды на стабильность системы. Значения ΔE_{ij} :

$$\Delta E_{ij} = [E_{ij}(n) - E_{ij}(0)]/n$$

характеризуют изменения внутри и межкомпонентной энергии из-за присутствия воды. Здесь n - число молекул воды в элементарной ячейке.

E^{wtot} - полная энергия молекул воды в материале,

$$E^{wtot} = (E_{33} + E_{13} + E_{23})/n.$$

Эти энергии отрицательны (табл. 6.1). Сравнение с энергией конденсации воды (-41.5 кДж/моль) показывает, что молекулы воды в ячейках *mso* и *dbr* имеют меньшую энергию, чем молекулы в жидкой воде. Причиной этого является сильное электрическое поле, создаваемое ионными парами $SDA^+ - F^-$ (см. рис. 6.9), о чем свидетельствуют отрицательные значения E_{13} , наблюдаемые во всех случаях. Этот результат вполне ожидаем, поскольку молекулы находятся в гидратных оболочках ионов. Во время нуклеации и кристаллизации у ионов имеются сольватные оболочки, состоящие из воды и полимеризованных единиц SiO_2 . Некоторые молекулы воды могут быть захвачены ячейками уже на этих этапах синтеза цеолита.

Энергии взаимодействий цеолита с водой (E_{23}) отрицательны во всех случаях, кроме ситуации, когда одна молекула воды находится в *lau* полости близко к анионам фтора, расположенным в *dbr* полостях (табл. 6.1, 1^е), но среднее значение энергии отрицательно, когда все *lau* полости заполнены водой (табл. 6.1, 9^е). Вода, находящаяся в *dbr* полостях (табл. 6.1, 3^е), сильно взаимодействует с каркасом цеолита ($E_{23} = -27.7$ кДж/моль H_2O).

Оба слагаемых E_{13} и E_{23} дают основной вклад в полную энергию воды E^{wtot} , которая достигает наибольшего значения (-18.3 кДж/моль H_2O), когда все *lau* полости заполнены водой. Это означает, что взаимодействие с водой в *lau* полостях гидрофобно, а взаимодействие молекул воды в ячейках *mso* и *dbr* является гидрофильным, и оно становится еще более гидрофильным, когда обе ячейки заполнены водой. Гидрофильность цеолитного материала определяется

сильным взаимодействием воды с ионами, а не взаимодействиями воды с цеолитом. Но некоторые молекулы воды могут находиться в полостях даже после обжига материала, несмотря на то, что притягивательное взаимодействие с молекулами воды очень слабое.

Энергия стабилизации по отношению к безводному материалу (E^{stab} , табл. 6.1) содержит вклад E^{wtot} и избыточные энергии подсистем SDA^+-F^- и цеолита:

$$E^{stab} = E^{wtot} + \Delta E_{11} + \Delta E_{22} + \Delta E_{12} = [E^{tot}(n) - E^{tot}(0)]/n.$$

Эта энергия отрицательна (эффект стабилизации) для всех исследованных конфигураций, кроме случая нахождения молекул воды в ячейках *lau*. Последняя конфигурация энергетически невыгодна, и мы ожидаем только следовые количества таких «захваченных» молекул воды в цеолите MSO. Наиболее значительный эффект стабилизации материала наблюдается, когда оба типа ячеек (*mso* и *dbr*) заполнены водой (табл. 6.1, 6^d).

Стабилизационные эффекты воды имеют различную природу. Вода стабилизирует каркас кремнеземного цеолита, ΔE_{22} отрицательны, за исключением случая, когда все ячейки *lau* заполнены (табл. 6.1, 9^f). Молекулы, заключенные в полости *mso* (3^b), уменьшают энергию каркаса значительно больше, чем когда они находятся в полостях *dbr* (3^c). В случае $n = 6$ (6^d) наблюдается аддитивный стабилизационный эффект, ΔE_{22} лишь немного выше, чем сумма вкладов в случаях, когда по три молекулы находятся в *mso* и *dbr* полостях (3^b, 3^c).

Молекулы воды дестабилизируют SDA^+-F^- подсистему во всех исследованных случаях. Энергии взаимодействий ΔE_{11} положительны, и наиболее значительная дестабилизация наблюдается, когда все *lau* полости заполнены молекулами воды (9^f). Молекулы воды дестабилизируют и взаимодействия SDA^+-F^- с цеолитом, ΔE_{12} . И этот эффект в несколько раз больше, чем первый ($\Delta E_{12} > \Delta E_{11}$).

Вода изменяет взаимодействия в $(SDA^+-F^-)_3(SiO_2)_{90}$ материале. Окончательный энергетический эффект зависит от положения молекулы воды в цеолите MSO. Мы обнаружили, что вода стабилизирует цеолитный материал, если молекулы находятся в ячейках *mso* или *dbr*. Этот эффект достигает максимального значения, когда оба типа ячеек заполнены водой. Электростатическое поле, создаваемое ионами, и стабилизация каркаса делают позиции в ячейках *mso* и *dbr* более гидрофильными. Но *lau* полости не являются предпочтительными для воды, поскольку сильный эффект дестабилизации делает позиции внутри этих полостей гидрофобными. Мы ожидаем, что цеосил MSO может быть син-

тезирован с использованием фторидного пути синтеза в не очень концентрированной водной среде. Самым стабильным ожидается состав материала $(\text{SDA}^+ - \text{F}^-)_3(\text{SiO}_2)_{90}6(\text{H}_2\text{O})$.

Мы считаем, что проблемы синтеза цеосила связаны с выбором подходящего SDA и стабилизацией напряженного каркаса цеолита. Цеосил MSO был выбран в качестве примера вследствие низкой энергии его каркаса и наличия ячеек *d6r*. Наши вычисления показывают, что теоретически возможно синтезировать этот материал при стабилизации каркаса молекулами воды. Цеосилы – гидрофобные материалы, но электростатическое поле подсистемы $\text{SDA}^+ - \text{F}^-$ уменьшает гидрофобность и делает гидрофильными некоторые позиции внутри каркасов цеолитов. Обычный способ стабилизации каркаса - замена части атомов Si другими химическими элементами, например: Al, Ge, B, но есть и другие пути стабилизации.

6.5. Гипотеза о стабилизации структуры цеолитов высоким давлением

Структуру воды в одном из ее аспектов можно представить как систему направленных Н-связей с упорядоченностью молекул, близкой тетраэдрической. В этом смысле твердая вода и цеолиты похожи. Есть льды, наблюдаемые только при высоких давлениях. Несколько типов газовых гидратов стабильны при высоком давлении. Взаимопроникающие каркасы во льду VI и льду VII являются примерами самоклатратных систем. Молекулы воды, принадлежащие одному каркасу, стабилизируют другой каркас, и наоборот. Лед VI образуется из жидкой воды при давлении в 1.1 ГПа. Топология EDI каждого каркаса льда VI состоит из четырехчленных колец, соединенных в трицикло-гексамеры (составной структурный блок *nat*). Лед VII формируется из жидкой воды выше 3 ГПа и состоит из двух взаимопроникающих каркасов кубического льда Ic.

Пример льда VI показывает, что при давлении около 1 ГПа может наблюдаться стабилизация нететраэдрических элементов. Диапазон стабильности клатратных гидратов 0-90 GPa. Эти гидраты стабилизированы гидрофобными молекулами, молекулами, слабо взаимодействующими с водой. В случае синтеза цеосилов мы имеем случай сольвофобной сольватации воды олигомерами и полимерами кремнезема, когда молекулы воды слабо взаимодействуют с растворителем. Молекула воды мала и может стабилизировать ячейки структуры цеолита. Было показано [8], что при высоком давлении (около 0.1 ГПа) вода может проникнуть в гидрофобные цеосилы, и система вода - цеолит играет роль молекулярной пружины (MFI, DDR), бампера (цеолит Бета) или адсорбера

ударов. Эти системы могут накапливать, восстанавливать или рассеивать механическую энергию. Наши расчеты показывают, что эффект стабилизации возрастает с увеличением содержания воды в материале MSO. Достижение относительно высокого содержания воды в цеолите при синтезе гидрофобных PSZ материалов, может потребовать приложения высокого давления, и, следовательно, синтез цеолитов при высоком давлении может быть перспективным направлением. Можно ожидать, что при высоком давлении и низкой концентрации атомов кремния в начальном геле будет возможен синтез цеолитов низкой плотности.

Таким образом, в этом разделе мы показали, что на основе исследования статистических распределений термодинамических свойств можно указать два эмпирических параметра, которые могут быть приняты в качестве критерия термодинамической возможности синтеза цеосилов. Верхний предел энергии PSZ относительно кварца лежит около 16 кДж/моль SiO₂, а плотность избыточной энергии PZS лежит в области, где $\Delta E/V < 0.5$ кДж/см³.

Мы показали, как полные энергии, энергии Ван-дер-Ваальсовых, электростатических и трехчастичных взаимодействий коррелируют с молярным объемом и топологией каркаса. Электростатические и трехчастичные взаимодействия определяют термодинамические ограничения на синтез цеолитов. Энергии электростатических взаимодействий коррелируют с молярными объемами цеолитов, а энергии трехчастичных взаимодействий во многом определяются топологией цеолита. Полная энергия цеолита и молярный объем возрастают с увеличением концентрации колец 3 MR и 4 MR, в то же время нет никакой связи этих параметров с количеством пяти и шестичленных колец в каркасах цеолитов.

Большинство топологий из базы данных IZA, содержащих трехчленные кольца, термодинамически недоступны для синтеза в виде PSZ. Однако большинство топологий с четырехчленными кольцами, а именно, структуры, содержащие составные строительные блоки *d4r* и *d6r*, являются термодинамически доступными. Из них в качестве примера мы выбирали цеолит MSO и предложили способ его синтеза как PSZ. Расчеты показывают, что можно выбрать органический катион, который соответствует форме большой полости MSO. Дальнейшая стабилизация каркаса достигается за счет анионов фтора, которые находятся в ячейках *d6r* и молекул воды.

Список литературы к разделу 6

1. Bushuev, Y. G.; Sastre, G. Feasibility of Pure Silica Zeolites. *J. Phys. Chem. C*, **2010**, 114 (45), 19157-19168.
2. Brunner, G. O.; Meier, W. M. *Nature* **1989**, 337, 146.
3. Zwijnenburg, M. A.; Bell, R. G. *Chem. Mater.* **2008**, 20, 3008.
4. Lum, K.; Chandler, D.; Weeks, J. D. *J. Phys. Chem. B* **1999**, 103, 4570.
5. Zicovich-Wilson, C. M.; Gandara, F.; Monge, A.; Cambor, M. A. *J. Amer. Chem. Soc.*, **132**, 3461.
6. Marler, B.; Cambor, M. A.; Gies, H. *Microporous Mesoporous Mater.* **2006**, 90, 87.
7. Shantz, D. F.; Burton, A.; Lobo, R. F. *Microporous Mesoporous Mater.* **1999**, 31, 61.
8. Soulard, M.; Patarin, J.; Eroshenko, V.; Regis, R.; E. van Steen, M. C.; Callanan, L. H. Molecular spring or bumper: A new application for hydrophobic zeolitic materials. *In Studies in Surface Science and Catalysis*; Elsevier, **2004**; Vol. 154, Part 2; p. 1830.

7. Моделирование систем вода-цеосил

Как уже отмечалось выше, цеосилы - гидрофобные вещества. Замещение атомов Si в узлах каркаса на атомы Al увеличивает гидрофильность цеолита. Не только алюминий, но и силанольные группы увеличивают гидрофильность. Силанольными группами покрыта внешняя поверхность кристаллов, и они могут быть созданы на внутренней поверхности цеолита посредством разрыва связей Si-O-Si в каркасе. Эти группы называются «силанольными дефектами». $\equiv \text{Si-O-Si} \equiv$ связь гидролизуеться и дает две силанольные группы $\equiv \text{Si-OH}$. Существует еще один тип дефектов – силанольные гнезда. Они образуются при удалении одной группы SiO₂. Разорванные связи насыщаются до $\equiv \text{Si-OH}$. Это гидрофильные группы. Они могут сильно взаимодействовать с водой и образовывать водородные связи между собой и с молекулами воды, если они находятся на близком расстоянии (менее 2.3 Å). Количество дефектов можно оценить с помощью MAS ²⁹Si спектров ЯМР.

Водно-цеолитные системы представляют большой интерес поскольку они широко распространены и имеют весьма специфические свойства. Обычно цеолиты синтезируют в гидротермальных условиях в присутствии SDA – структуронаправляющих агентов. Ранее нами было показано [1], что вода может играть активную роль в процессе синтеза, стабилизируя каркас цеолита. Цеосилы можно использовать в виде мембран обратного осмоса для опреснения воды [2]. Данный раздел базируется на ранее опубликованных результатах [3] наших исследований.

Вода и водные растворы в нанопорах имеют специфические структурные, динамические и термодинамические свойства. Исследования поведения воды в условиях конфайнмента играют важную роль для понимания многих химических и биологических процессов, таких как: смачивание и изменение реакционной способности поверхностей минералов, синтез и применение цеолитов, гидрофобные взаимодействия пептидов и липидных мембран. Эта проблема интенсивно изучалась на примере систем вода - углеродные нанотрубки (УНТ) [4,5]. УНТ, как и цеосилы, имеют гидрофобные свойства. Внутренние пустоты УНТ – это одномерные цилиндрические каналы различного сечения в зависимости от типа нанотрубки. Более широкое разнообразие форм полостей наблюдается в цеолитах. Там можно найти одно-, дву- и трехмерные каналы и ячейки различных форм и размеров. Было показано, что молекулы воды обладают высокой мобильностью внутри каналов УНТ, их число внутри каналов меняется в широких пределах. Наблюдаются пульсации в заселенности внутреннего объема УНТ молекулами воды (рис. 7.1).

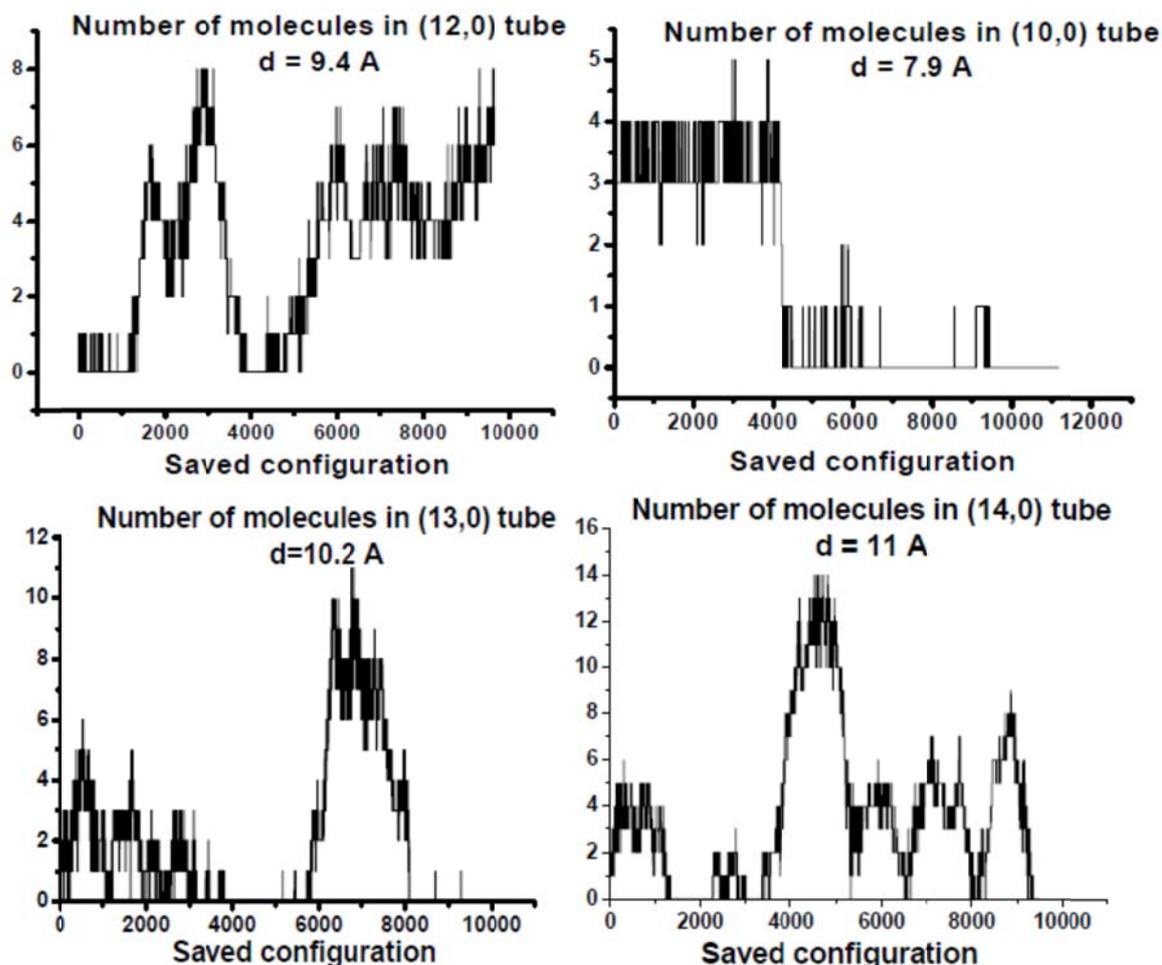


Рис. 7.1. Количество молекул воды во фрагменте УНТ, помещенном в воду, в зависимости от номера сохраненной конфигурации марковской цепочки, рассчитанной методом МК

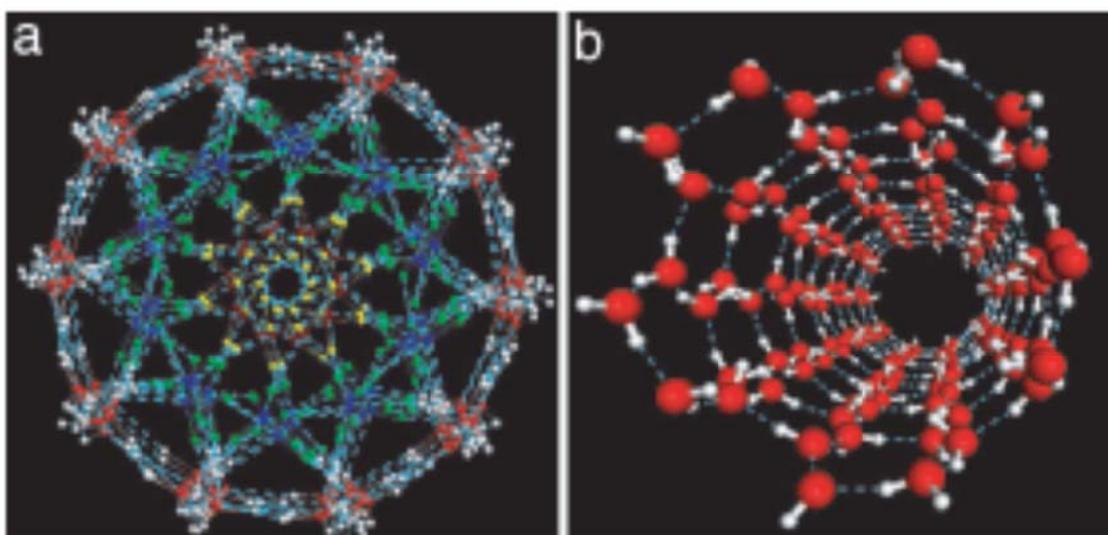


Рис. 7.2. Нанолед в УНТ с топологиями (22,0) (a) и (5,5) (b)

Молекулы воды в узких цилиндрических порах некоторых УНТ образуют структуры, имеющие вид одномерных цепочек с коллективной ориентацией диполей вдоль оси канала. Было показано, что при замораживании воды в УНТ образуются новые типы льдов. Эти льды имеют очень необычную структуру, которая зависит от размера поперечного сечения УНТ (рис. 7.2).

Были сообщения [6] о том, что вода, заключенная в мезопористом кремнеземе, замерзает и превращается в кубический (Ic), а не гексагональный лед (Ih), образующийся при нормальных условиях. Водно-цеосильные системы обладают необычными свойствами [7-10]. Эти системы способны восстанавливать, поглощать или рассеивать механическую энергию, проявляя свойства молекулярных "пружин", "бамперов" и "амортизаторов". Вода может заполнить пустоты гидрофобных цеосилов только благодаря высокому давлению. Три вида изотерм интрузии - экструзии указывают на существование трех различных молекулярных механизмов адсорбции, которые до сих пор не совсем понятны.

Наблюдается большое разнообразие форм пустот в цеолитах, а в некоторых случаях ситуация усложняется присутствием большого количества дефектов каркаса. В последние несколько лет водно-цеосильные системы интенсивно исследовались методами компьютерного моделирования. Однако молекулярные механизмы поведения воды не были объяснены в деталях. Изотермы интрузии - экструзии были воспроизведены для нескольких систем с использованием моделирования Монте-Карло в большом каноническом ансамбле (метод GCMC). Экспериментально было показано, что цеолит IFR изменяет структуру и свойства за счет химических реакций в процессе просачивания внутрь воды цеосила. Это не позволяет сравнить рассчитанные изотермы адсорбции с экспериментальными.

Цель этой части нашего исследования состояла в объяснении на молекулярном уровне особенностей поведения двух цеосилов в процессах интрузии – экструзии воды. Для этого мы выбрали материалы с одномерными каналами: ITQ-4 (топология IFR) и ZSM-22 (топология TON). Экспериментально было установлено [9,10], что первая система ведет себя как "бампер" (под высоким давлением вода проникает в каналы цеолита и остается там даже после сброса давления), а вторая система обладает поведением "молекулярной пружины", способной восстанавливать более 90% механической энергии, в каждом цикле интрузии – экструзии. На рис. 7.3 представлены изотермы адсорбции воды для ITQ-4 и ZSM-22. Из графиков видно, что снятие давления не приводит к освобождению цеолита от воды в случае ITQ-4. На графике для ZSM-22 проявляется небольшой гистерезис. Первоначально цеосилы не содержат дефектов струк-

туры. Однако они могут содержать дефекты на внутренней поверхности. Роль этих дефектов мы и попытаемся оценить.

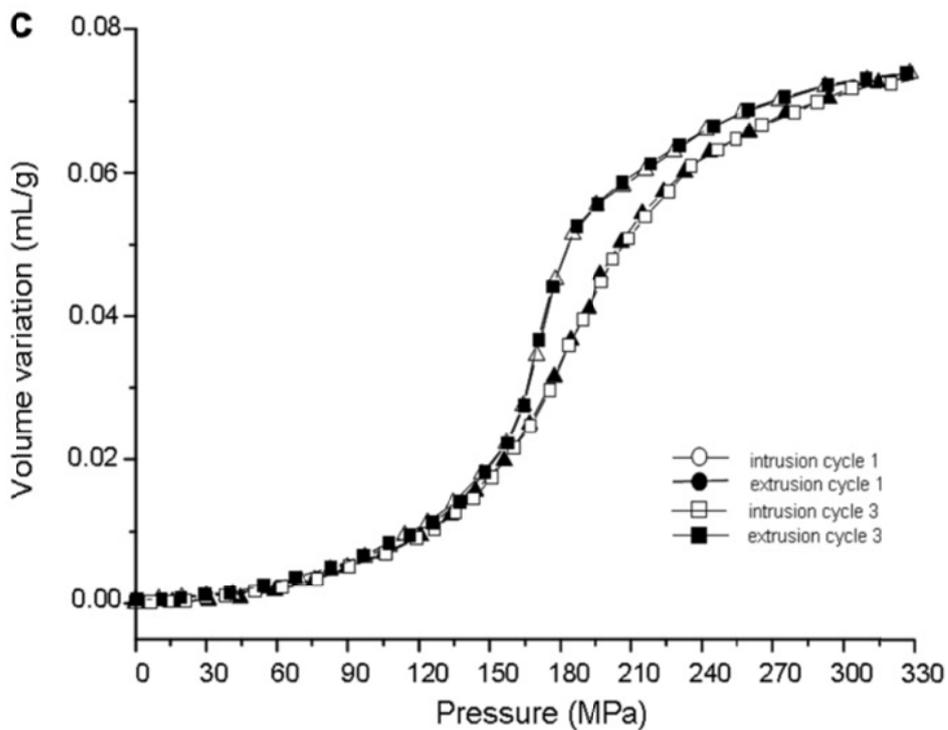
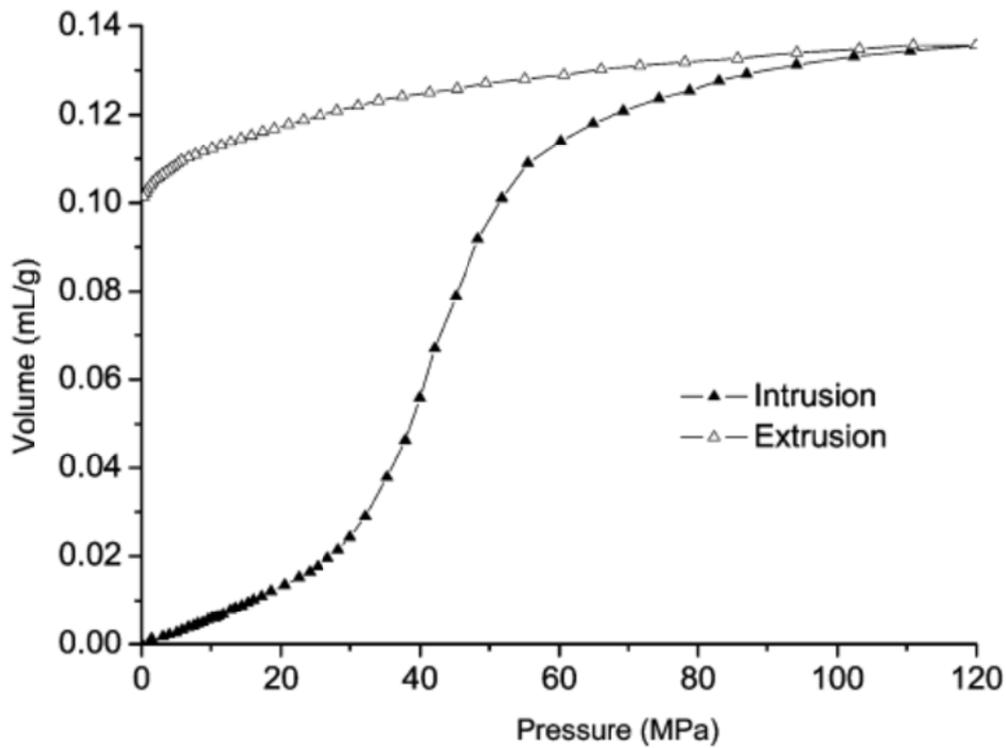


Рис. 7.3. Графики зависимости объема поглощенной воды от давления для системы вода – ITQ-4 (вверху) и системы вода - ZSM-22 [10]

7.1. Структура каркасов цеосилов и структурные дефекты

Ячейки моделирования, состоящие из $1 \times 1 \times 2$ элементарных ячеек IFR с соответствующими размерами в $18.6 \times 13.4 \times 15.3 \text{ \AA}$ и из $1 \times 1 \times 4$ элементарных ячеек ($13.9 \times 17.2 \times 20.1 \text{ \AA}$) для TON цеосила, содержащие 64 и 96 единиц SiO_2 , представлены на рис. 7.4. В обоих случаях структуры характеризуются наличием одномерных зигзагообразных каналов с кольцами из 12 (12 MR, $6.2 \times 7.2 \text{ \AA}$) и десяти Т-атомов (10 MR, $4.6 \times 5.7 \text{ \AA}$) в поперечном сечении. Согласно нашему моделированию методом МД для TON цеосила получены следующие параметры орторомбической элементарной ячейки: $a = 13.87$ (13.86, 13.83 \AA), $b = 17.27$ (17.42, 17.39), $c = 5.04$ (5.04, 5.03). Здесь экспериментальные данные указаны в скобках. Для цеосила IFR мы получили следующие параметры ячейки: $a = 18.55$ (18.64), $b = 13.38$ (13.49), $c = 7.64 \text{ \AA}$ (7.63), $\beta = 102.4^\circ$ (101.6°). Наибольшее отклонение наблюдается для параметров b (как в TON, так и IFR), но даже в этом случае ошибка составляет менее 1%, что является хорошей точностью.

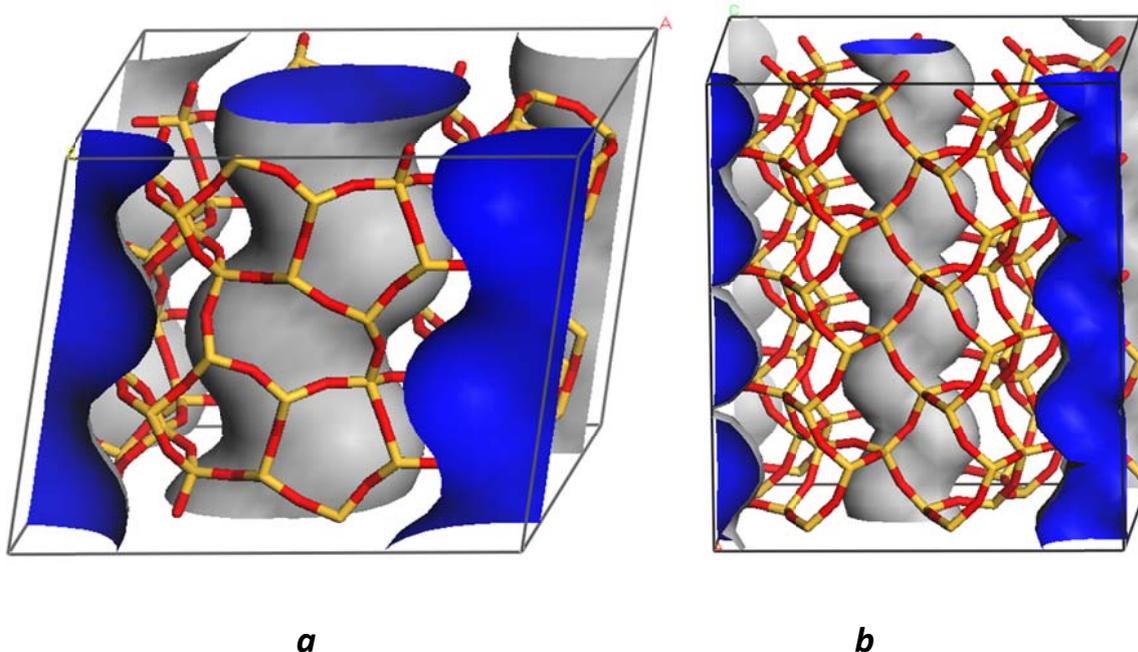


Рис. 7.4. Поверхности Коннолли, рассчитанные для ячеек моделирования (а) IFR и (б) TON при радиусе Коннолли в 3 \AA . Картинки приведены в разных масштабах

^{29}Si MAS ЯМР спектры дают информацию о дефектах каркасов. Каркасы синтезированных кристаллов цеосила TON имеют очень малое количество дефектов даже после нескольких циклов интрузии - экструзии воды. Иная картина наблюдается для цеосила IFR, дефекты связности обнаружены в прокаленном материале до интрузии воды. Их количество увеличивается после интрузии. Экспериментально полученные спектры представлены на рис. 7.5, где приведе-

ны и кривые, описывающие экспериментальные данные после разложения на отдельные вклады пиков. Каркас IFR содержит четыре кристаллографически неэквивалентных положений Т-атомов (Si1-Si4) с равными вероятностями заселения (25%) в бездефектной структуре.

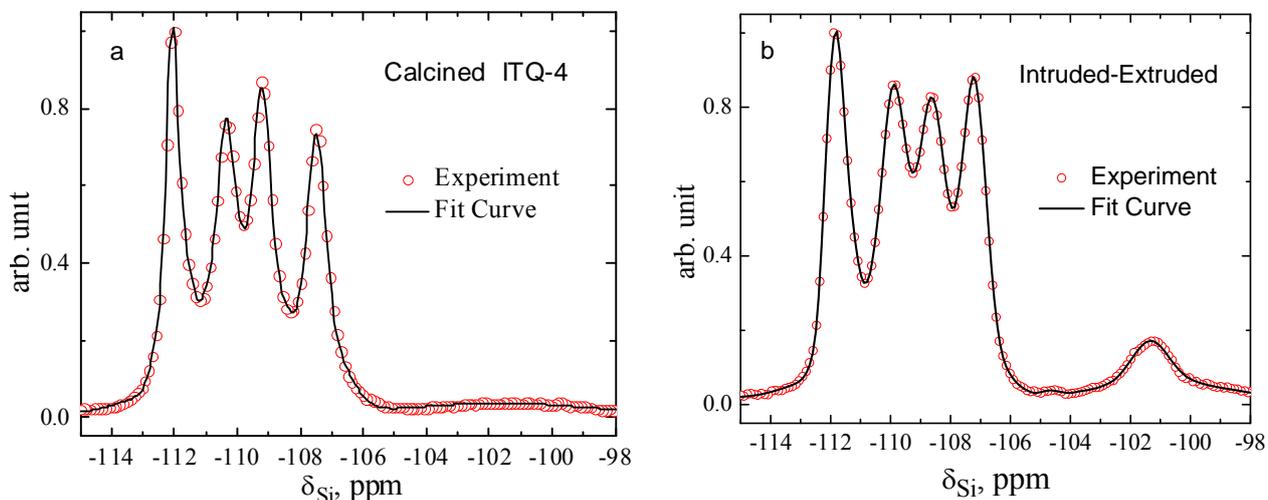


Рис. 7.5. ^{29}Si MAS ЯМР спектры прокаленных образцов ITQ-4: (а) до и (б) после интрузии – экструзии воды

Когда появляются силанольные дефекты, интегральная интенсивность соответствующего пика понижается. Разложение функции на отдельные пики проводили по следующей формуле:

$$y(\delta) = y_0 + \sum_i \frac{A_i}{w_i \sqrt{\pi/2}} \exp \left[-2 \left(\frac{\delta - \delta_i}{w_i} \right)^2 \right],$$

где каждая функция имеет три параметра: центр δ_i , ширина w_i и площадь A_i , а y_0 – свободный параметр. Большое количество аппроксимирующих пиков делает математическую задачу некорректно поставленной. Это приводит к нестабильности расчетов, различные разложения имеют одинаковую погрешность. Мы регуляризовали задачу посредством введения естественных ограничений. В ячейке из 32 атомов на каждое топологически различающееся положение приходится 8 Т-атомов, и интегральная интенсивность (A_i) каждого пика в спектре ЯМР не должна превышать 25% от полной интенсивности ($\sum A_i$). Расположение атомов кремния в различных топологических позициях представлено на рис. 7.6. Результаты разложения спектров представлены в табл. 7.1. Как следует из рис. 7.5, наблюдается отличное совпадение расчетной кривой с экспериментальными значениями. Кроме того, мы сравнили химические сдвиги из нашего

разложения (табл. 7.1) с результатами, полученными по уравнению Томаса, и нашли их хорошую корреляцию.

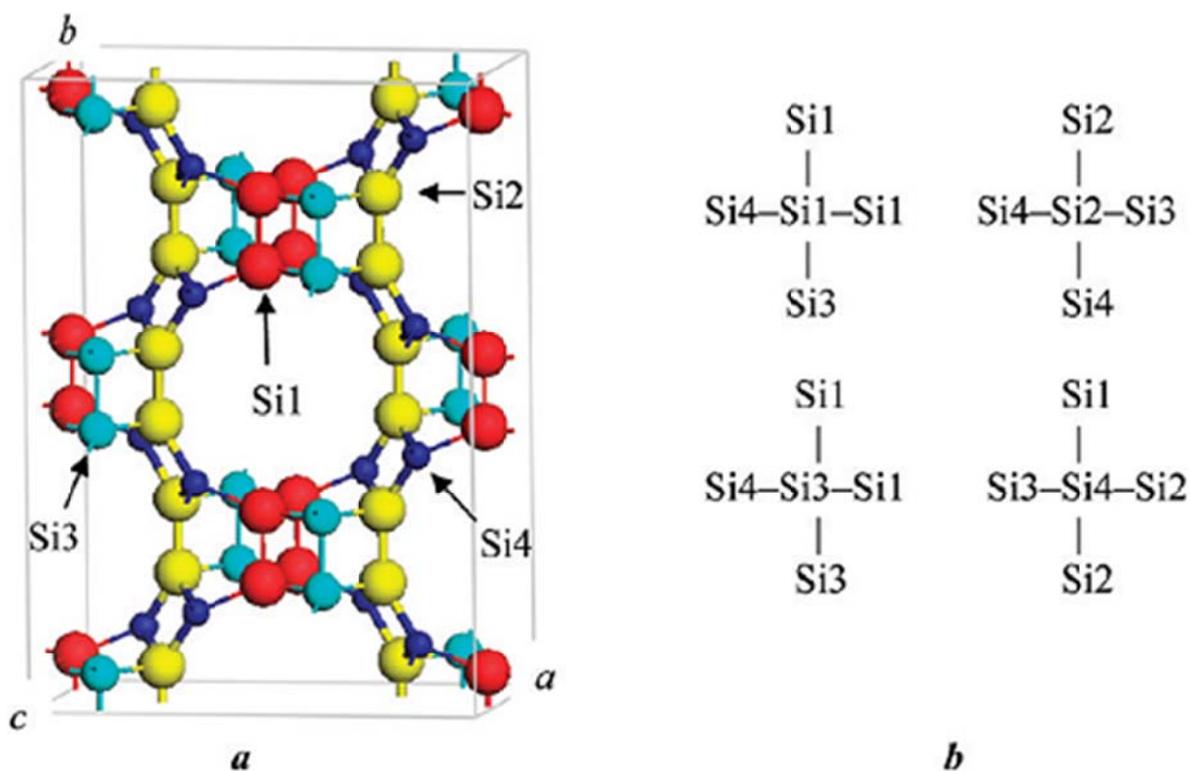


Рис. 7.6. Топология каркаса IFR: а - $1 \times 2 \times 1$ элементарных ячеек IFR. Различные типы атомов показаны сферами разного цвета и радиуса; б - схема связности атомов. Атомы кислорода не изображены

Эти результаты были получены при использовании 10 и 12 функций Гаусса. Для сравнения мы сделали разложение спектров с меньшим числом (пять) функций и обнаружили, что кривые далеки от некоторых экспериментальных точек, особенно в случае исходного материала IFR, прокаленного до цикла интрузии – экструзии воды. Основной недостаток такого разложения - нефизические значения заселенности Т-положений в решетке. Например, заселенность Si4 равна 8.9 и она растет до 9.1 после цикла интрузии - экструзии воды.

Бездефектные кристаллы ITQ-4 не были синтезированы. Это видно по присутствию пиков примерно при -100 ppm, которые соответствуют Q_3 состоянию атомов кремния, тех атомов, в которых одна связь имеет иную химическую природу, чем в совершенном каркасе SiO_2 . Такие химические сдвиги дают группы Si- OH (табл. 7.1). Если интегральная интенсивность пика Q_4 отклоняется от 8, то это означает, что часть связей атомов такого типа «дефектна».

Таблица 7.1

Разложение ^{29}Si MAS ЯМР спектров цеосила ITQ-4, прокаленного до и после интрузии – экструзии воды

До						После интрузии – экструзии воды					
i	$-\delta_i$, ppm	w_i , ppm	A_i	N_i^a	ΣN_i (Si- тип)	i	$-\delta_i$, ppm	w_i , ppm	A_i	N_i	ΣN_i (Si- тип)
$y_0=0.00778$						$y_0=0.01774$					
Q_3						Q_3					
1	101.69	5.49	0.195	1.84	1.8	1	100.98	3.87	0.233	1.71	
						2	101.34	1.21	0.162	1.19	2.9
						3	104.67	0.52	0.008	0.06	0.1
Q_4						Q_4					
2	107.20	1.37	0.309	2.92	6.4	4	106.78	1.40	0.183	1.34	6.4
3	107.48	0.52	0.367	3.47	(Si1)	5	107.20	0.76	0.683	5.01	(Si1)
4	108.90	1.38	0.518	4.90	7.9	6	108.48	1.22	0.796	5.84	7.0
5	109.21	0.49	0.313	2.96	(Si4)	7	108.62	0.60	0.163	1.20	(Si4)
6	110.35	1.17	0.725	6.86	7.9	8	109.91	0.66	0.281	2.06	7.9
7	110.36	0.38	0.111	1.05	(Si2)	9	109.91	1.40	0.800	5.87	(Si2)
8	111.96	0.85	0.511	4.83	8.0	10	111.70	0.85	0.631	4.63	7.7
9	112.07	0.31	0.195	1.84	(Si3)	11	111.92	0.49	0.237	1.74	(Si3)
10	112.56	2.40	0.140	1.32		12	112.00	2.50	0.185	1.35	
$R^2=0.99957$						$R^2=0.99982$					

^a среднее число атомов Si в элементарной ячейке, соответствующее данному пику, $N_i = 32(A_i)/(\Sigma A_i)$.

Наибольшие отклонения наблюдаются для положения Si1, заселенность равна 6.4 до и после интрузии - экструзии. Наибольшая интегральная интенсивность пика наблюдается для положения Si2, 7.9 до и после интрузии - экс-

трузии. Эти данные говорят о том, что новые дефекты не образуются в этих позициях Т-атомов.

Эти данные можно использовать для моделирования системы вода-IFR. После интрузии – экструзии в элементарной ячейке присутствует примерно три силанольных дефекта и, следовательно, 6 силанольных дефектов в ячейке моделирования ($1 \times 1 \times 2$). Можно заключить, что силанольные дефекты можно найти в любой кристаллографической позиции. Наиболее вероятны дефекты в Si1 и Si4 позиции.

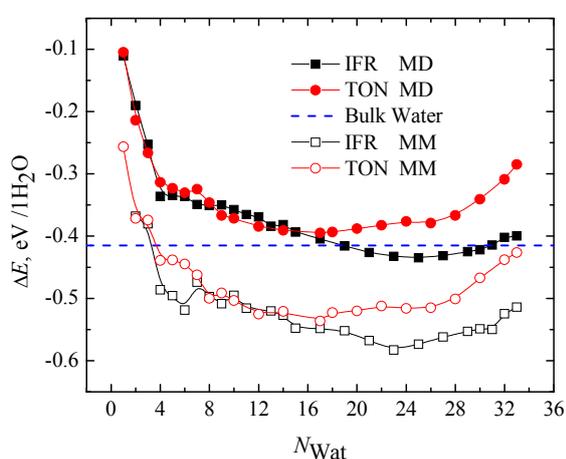
7.2. Вода в бездефектных цеосилах

7.2.1. Энергетика

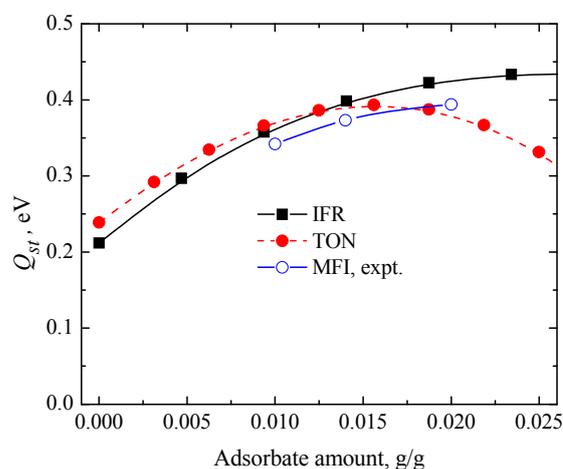
На первом этапе мы сделали МД расчеты систем вода – цеосил при различных загрузках водой бездефектных цеосилов. После этого мы минимизировали энергии систем, используя метод ММ. Избыточную энергию рассчитывали по уравнению:

$$\Delta E(N_{\text{Wat}}) = (E_{Z_{\text{eo}+N}} - E_{Z_{\text{eo}}}) / N_{\text{Wat}}$$

где $E_{Z_{\text{eo}+N}}$ - потенциальная энергия системы вода - цеосил с N_{Wat} молекулами воды в ячейке моделирования, $E_{Z_{\text{eo}}}$ - потенциальная энергия сухого цеолита.



a



b

Рис. 7.7. Энергии систем вода-цеосил: а - избыточные энергии рассчитанные методами МД и ММ как функции загрузки (N_{Wat}); б- изостерические теплоты адсорбции в зависимости от количества воды в цеосиле ($N_{\text{Wat}}=1-9$ для TON и $N_{\text{Wat}}=1-6$ для IFR), вычисленные методом МД и экспериментальные данные для содалита [11]

Результаты расчетов представлены на рис. 7.7, где приведена энергия объемной воды, которая была определена в отдельном МД моделировании воды с потенциалом SPC при $N = 1000$ молекул, $T = 300$ К (-0.415 эВ на молекулу). Энергия взаимодействия одной молекулы воды с цеосилом может быть использована как полуколичественный тест качества силового поля. Ранее сообщалось, что в бездефектной системе энергия взаимодействия одной молекулы воды (TIP4P потенциал) с силикалитом-1 составляет -0.18 эВ. Наши результаты отличаются от указанной величины: -0.1 эВ (TON) и -0.11 эВ (IFR) при $N_{Wat} = 1$.

Оба цеосила TON и IFR имеют аналогичное поведение избыточной энергии при загрузках $N_{Wat} < 17$ (выше энергии объемной воды), но при большей загрузке они ведут себя по-разному. В случае цеосила IFR при $19 < N_{Wat} < 31$ появляется область энергетической стабильности, здесь избыточная энергия немного ниже энергии объемной воды и явно ниже, чем в случае TON цеолита.

Для понимания сходства и различия поведения воды в цеосилах TON и IFR мы разложили энергию на вклады. Мы минимизировали энергии для конфигураций, полученных после МД расчета длительностью в 100 пс. Это дало нам структуры и энергии локальных минимумов, закаленных конфигураций для каждой загрузки N_{Wat} . Точки, полученные из ММ расчетов, смещены вниз по отношению к МД результатам, но тенденция их изменения одинакова. Отклонения при $N_{Wat} = 4-6$ в ММ расчетах объясняются "магическими числами" - устойчивыми конфигурациями малых кластеров воды.

Изостерическая теплота адсорбции Q_{st} определяется как разница парциальных молярных энтальпий сорбата в газовой и адсорбированной фазе. При низком внешнем давлении, низкой загрузке, при пренебрежении возмущением структуры и теплового движения атомов решетки цеолита, создаваемым молекулами сорбата, было получено следующее уравнение:

$$Q_{st} = RT - \left(\frac{\partial E_{Wat}}{\partial N_{Wat}} \right)_T,$$

где E_{Wat} - средняя потенциальная энергия адсорбированной фазы. При низкой загрузке воды мы можем ожидать, что возмущение каркаса цеосилов будет мало, и можно использовать полную потенциальную энергию вместо E_{Wat} в этом уравнении. Средние значения полной потенциальной энергии, полученные методом МД, были сглажены полиномами. Производные были рассчитаны для водной загрузки $N_{Wat} = 1-9$ (TON) и $N_{Wat} = 1-6$ (IFR). Результаты расчетов изостерических теплот адсорбции представлены на рис. 7.7,b вместе с эксперимен-

тальными данными для силикалита-1 (топология MFI) [11]. Мы можем заключить, что значения Q_{st} для трех цеолитов очень близки, и результаты расчетов хорошо согласуются с экспериментальными данными.

Полная энергия взаимодействия является суммой энергий цеосила (E_{Zeo}), водной подсистемы (E_{WW}) и энергии взаимодействия воды с цеосилом (E_{WZ}). Энергия цеосила отражает напряжение каркаса от воздействия воды. Это интенсивное свойство от водной загрузки N_{Wat} . Мы рассчитали эту энергию по отношению к энергии сухого цеосила. Остальные два члена были поделены на значение загрузки, так как энергия воды пропорциональна количеству молекул воды. Эти энергии взаимодействия (ММ минимизации энергии) при различных загрузках, представлены на рис. 7.8, в том числе и полная энергия воды (E_{Wat}), которая является суммой двух последних членов.

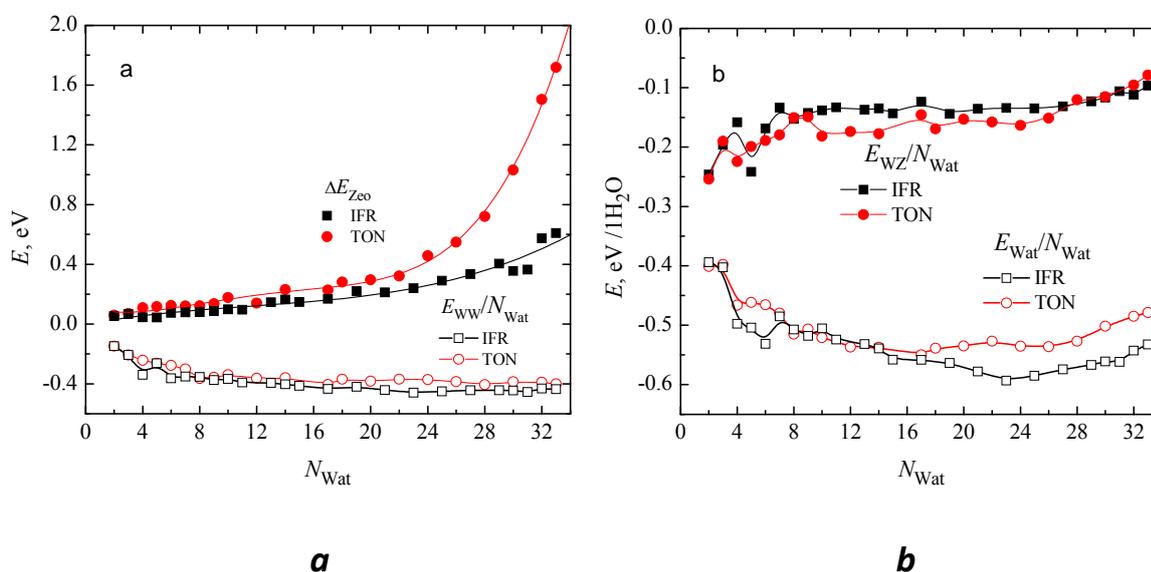


Рис. 7.8. Энергетические характеристики систем вода-цеосил, вычисленные методом ММ, как функции загрузки (N_{Wat}): *a* - энергия цеосила (ΔE_{Zeo}) по отношению к сухому цеосилу и энергии взаимодействий вода-вода на одну молекулу H₂O, (E_{WW}/N_{Wat}); *b* - энергия взаимодействия воды с цеосилом (E_{WZ}/N_{Wat}) и полная энергия воды в цеосиле (E_{Wat}/N_{Wat}) на одну молекулу H₂O

Каждая молекула воды дестабилизирует цеосил, чья энергия (ΔE_{Zeo}) не только положительна, но и увеличивается с увеличением загрузки цеосила водой (рис. 7.8,а). При низкой загрузке ($N_{Wat} < 12$) вода слабо влияет на энергию каркаса. Не только изменение энергии невелико, но наклон кривой близок к нулевому значению. Производная от этого слагаемого мала, и он был опущен в уравнении. Но при высокой загрузке водой ($N_{Wat} > 24$) энергия каркаса быстро

возрастает за счет прогрессирующей деформации структуры цеосила. Этот эффект более выражен для цеосила TON.

Энергии взаимодействия вода-вода (E_{WW}) на молекулу воды отрицательны и слегка уменьшаются с ростом водной загрузки. Энергии взаимодействия вода-цеосил (E_{WZ}) всегда отрицательны с тенденцией к увеличению с увеличением загрузки. В результате суммирования ($E_{Wat} = E_{WW} + E_{WZ}$) полная энергия воды на одну молекулу (рис. 7.5,b) в цеосиле IFR более отрицательна при $N_{Wat} > 17$, чем полная энергия воды в цеосиле TON. Более высокая нестабильность структуры цеолита TON (E_{Zeo}) при взаимодействии с водой (рис. 7.5,a) вносит свой вклад, что делает систему вода - IFR более стабильной, чем вода - TON.

Изотермы адсорбции показывают (рис. 7.3), что системы вода - IFR и вода - TON выходят на плато насыщения при 100 - 120 МПа и 300 - 330 МПа, соответственно. Из этих данных следует, что поглощенные объемы воды соответствуют загрузкам в 24 и 29 молекул на наши ячейки моделирования TON и IFR. Ячейки моделирования содержат по два канала, и формально каждый канал должен содержать только половину из этих молекул. Наша максимальная загрузка вдвое больше экспериментально наблюдаемой. Однако зафиксированы большие расхождения в величинах свободного объема цеосилов, если его определяют разными способами. Так, в случае IFR вода и азот дают объем полостей 0.14 и 0.23 мл/г. Было показано, что плотность воды в порах цеосилов значительно ниже, чем в нормальном состоянии, и это определяется структурой кластеров, сформировавшихся в порах.

7.2.2. Структура кластеров воды

Вода в порах и объеме обладает различными свойствами, которые зависят от размера и формы пор. Мы обнаружили, что в обоих цеолитах благодаря водородным связям молекулы воды образуют кластеры. Более представительны кластеры с минимальной энергией, полученные после ММ оптимизации водно-цеосильных систем.

Водные кластеры в IFR. Для системы вода - IFR были обнаружены несколько диапазонов загрузки с различным типом кластеризации (см. рис. 7.9). Четырех- и пятичленные кольца – первые компактные структуры, наблюдаемые в каналах IFR. Шестичленный кластер имеет форму "открытой книги". Семичленный кластер подобен предыдущему. Но мы наблюдаем другую топологию кластера, когда в ячейке моделирования находится восемь молекул. Это кла-

стер имеет форму зигзагообразной винтовой цепи с односторонней ориентацией дипольных моментов молекул воды. Подобные квази-одномерные цепочки были найдены внутри углеродных нанотрубок. Эти цепочки играют особую роль в транспорте протонов. Коллективная ориентация диполей может быть изменена на противоположную внешним электрическим полем.

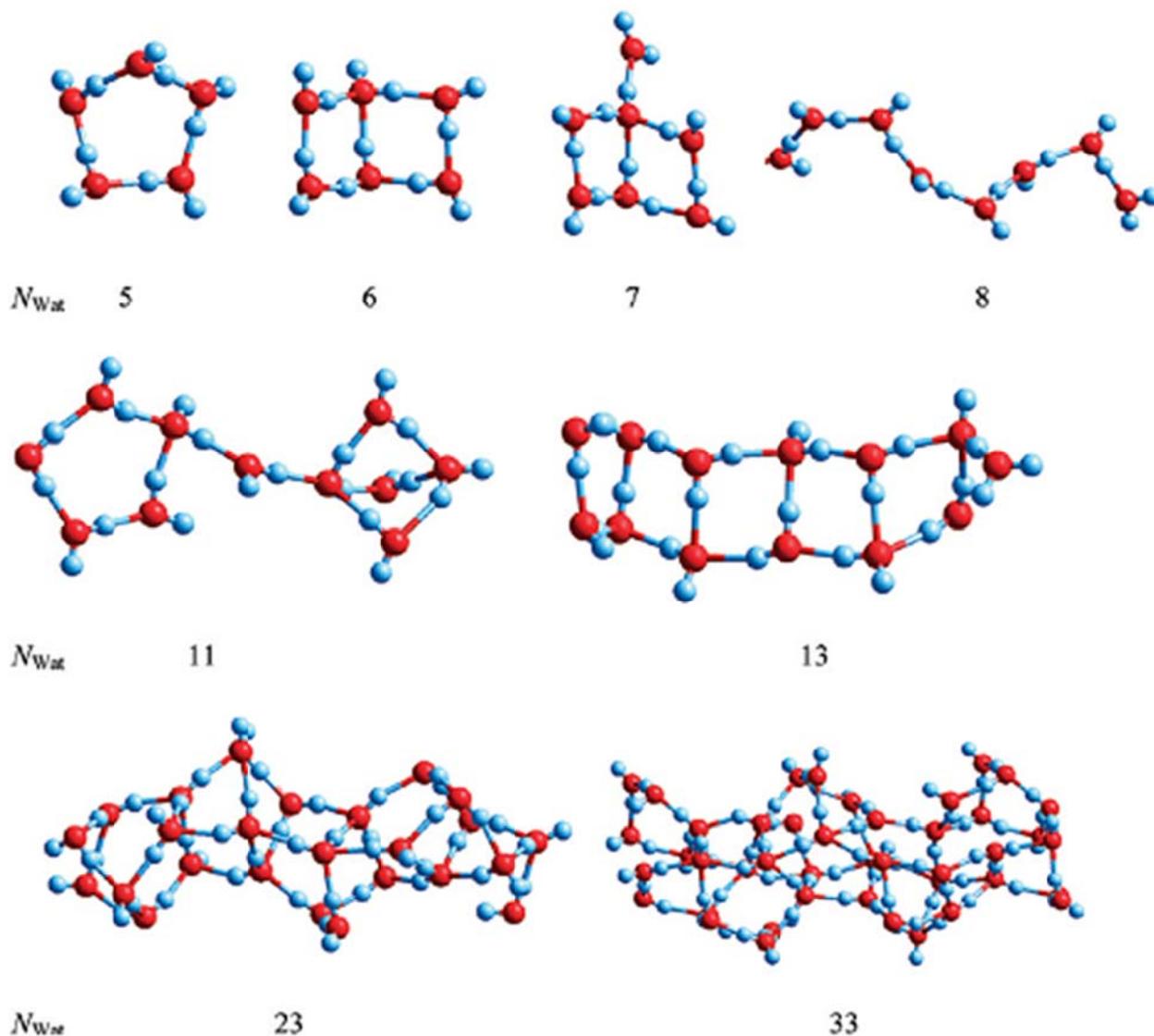


Рис. 7.9. Водные кластеры в цеолите IFR, отвечающие минимуму энергии при данной загрузке цеолита водой. Н-связи и О-Н связи показаны одинаковыми стержнями

Мы рассчитали среднее расстояние вдоль c -оси, приходящееся на пару молекул воды. Оно равно 1.9 \AA , тогда как оптимальная длина Н-связей в водном димере составляет 2.98 \AA . Сравнение этих расстояний показывает степень изгиба цепочек. Полученное значение указывает на зигзагообразную форму цепочки. Еще одна особенность кластера состоит в том, что это перколированный ("неограниченный") кластер, если учесть периодические граничные условия, с которыми взята ячейка моделирования.

С увеличением содержания воды молекулы воды прикрепляются сбоку к восьмичленной цепочке, образуя кольца (рис. 7.9, $N_{\text{Wat}} = 11$). Несколько четырехчленных колец наблюдаются в структурах кластеров с большим количеством молекул воды ($N_{\text{Wat}} = 13$). Эта структура имеет ту же топологию, что и двойная зигзагообразная цепочка (*dzc*) - композитный строительный блок цеолитов. Такие структуры льда, напоминающие лестницу, в которых каждая молекула воды имеет только три водородные связи с соседями были найдены в углеродных нанотрубках диаметром 9 Å.

При $N_{\text{Wat}} = 23$ наблюдается одна из наиболее энергетически стабильных структур. Она имеет синусоидальную форму, соответствующую форме канала IFR. Эта структура сильно упорядочена и напоминает лед. Мы ожидаем, что несколько новых фаз льда могут быть найдены в каналах цеосилов при высоком давлении воды и низкой температуре. Углеродные нанотрубки имеют одномерные цилиндрические поры и в зависимости от их диаметра, температуры и давления вода замерзает, формируя ледяные *n*-гональные ($n = 5-8$) структуры, однослойный винтовой лед и многослойные льды. Формы каналов в цеолитах значительно разнообразнее каналов углеродных нанотрубок. Моделирование воды в цеолите IFR типа показали, что структура воды легко принимает форму канала, образуя энергетически стабильные кластеры. Разнообразие возможных структур может быть значительно больше, чем в случае льдов в углеродных нанотрубках.

Кластеры воды в цеосиле TON. Поперечное сечение каналов TON меньше, чем IFR: 4.6×5.7 Å против 6.2×7.2 Å. Это объясняет разницу энергий кластерных структур воды, образующихся в этих цеосилах. Первая группа соответствует кластерам с $N_{\text{Wat}} < 8$, которые имеют форму цепочек, а не компактных скоплений, наблюдаемых в каналах IFR. Перколированный кластер был найден при загрузке $N_{\text{Wat}} = 8$ (рис. 7.10) с линейным расстоянием между соседними молекулами вдоль оси *c* в 2.5 Å, что отражает формирование более прямой цепочки, чем это наблюдается в случае цеосила IFR.

При больших загрузках $N_{\text{Wat}} = 14$, вода формирует уплощенные кластеры. Эллипсоидальная форма TON канала определяет такие геометрические характеристики кластеров. При еще большей загрузке ($N_{\text{Wat}} = 24, 30$) были найдены более объемные кластеры с формой, напоминающей форму каналов. Несколько меньшая стабилизация по сравнению с IFR объясняется типом образованных кластеров. Следует также отметить, что каркас цеосила TON гораздо более напряжен при большой загрузке и именно поэтому избыточная энергия не ниже энергии объемной воды.

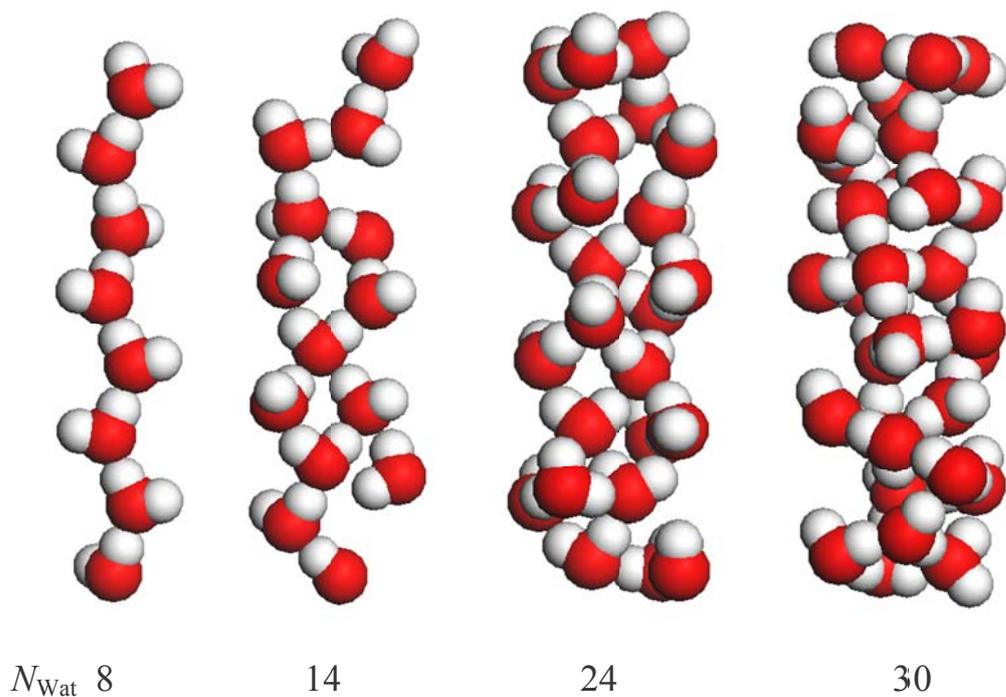


Рис. 7.10. Водные кластеры в цеолите TON, отвечающие минимуму энергии при данной загрузке цеолита водой

В целом, геометрия и топология кластеров воды определяются размером и формой каналов цеосилов. Мы изучили кластеры, соответствующие локальным минимумам энергии. Наши МД моделирования, проведенные при 300 К, показывают подвижность молекул и динамические изменения структур кластеров. При низкой загрузке мобильность молекул высокая, структуры динамически формируются и уничтожаются. При больших загрузках формируются объемные 3-D структуры, но из-за большого внутреннего давления энергии воды и цеосила возрастают, что препятствует образованию энергетически устойчивых состояний в случае системы вода – TON.

Молекулярные механизмы фазового перехода через формирование критического зародыша ядра и перколированного кластера различны. Размер каналов IFR и TON слишком мал для формирования критического зародыша, которому соответствует максимум свободной энергии барьера, разделяющего две фазы. Таковы основные принципы классической теории нуклеации, объясняющей фазовые переходы. В обоих цеосилах изначально мы наблюдали образование малых кластеров, которые росли вместе с увеличением водной загрузки, пока перколированный кластер не был сформирован. Только после этого формировались более или менее объемные структуры. Наши результаты показывают наличие кластеризации, но форма кластеров очень специфична и отличается от формы кластеров в объемной воде. Мы полагаем, что фазовый переход в узких каналах цеолита может быть объяснен в рамках теории перколяции, но и

для определения критических индексов необходимо провести специальные расчеты.

7.3. Роль силанольных дефектов в каркасах IFR

Цеосил IFR, как уже говорилось ранее, содержит силанольные группы и, следовательно, должны быть проведены моделирования систем с силанольными группами. Мы будем обсуждать два вида дефектов каркаса. Первый тип составляют дефекты, образованные вследствие гидролиза мостиков $\equiv \text{Si-O-Si} \equiv$, что приводит к появлению двух соседних силанольных групп $\equiv \text{Si-OH}$ (рис. 7.11). Второй тип дефектов формируется на месте вакансии атома в T узле. Разорванные связи насыщаются протонами так, что образуется силанольное гнездо.

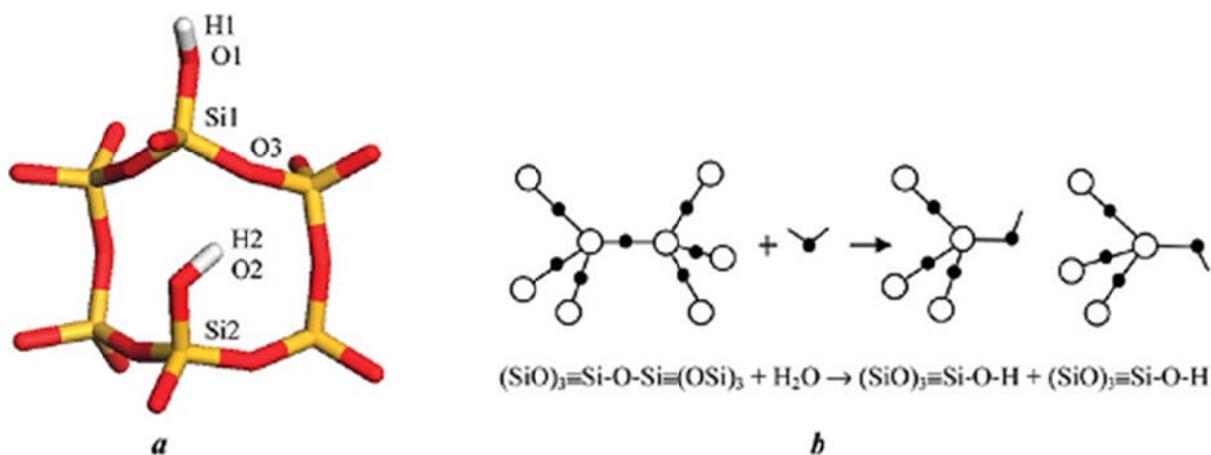


Рис. 7.11. Структура Si1-Si1 силанольных дефектов в каркасе IFR (a), схема химического взаимодействия и трансформации структуры (b)

По нашему разложению ^{29}Si MAS ЯМР спектров на вклады (см. табл. 7.1) прокаленный до и после интрузии-экструзии цеосил IFR содержит силанольные дефекты. Мы не можем установить пространственное распределение дефектов, основываясь только на экспериментальных данных. Все множество возможных сочетаний дефектов не может быть даже смоделировано, поэтому только несколько возможных распределений дефектов было рассмотрено в нашем исследовании. Однако мы считаем, что отобранные конфигурации отражают физическую природу реальных явлений.

Силанольные дефекты в IFR. Расчеты показывают, что наблюдается тетраэдрическая инверсия атома кремния в процессе гидролиза (рис. 7.11,b). В процессе инверсии атом Si движется от исходной тетраэдрической позиции че-

рез базисную плоскость силоксановых кислородов в доступное интерстициальное пространство в цеолитах. Гидроксильная группа следует за атомом Si. По данным DFT расчета [12] этому способствует понижение энергии на -21.9 ккал/моль.

Сокол с соавторами сделал [12] DFT расчеты для цеосила содалита, топология которого заметно отличается от топологии IFR. Мы сравнили геометрические характеристики двух конфигураций, где силанольные группы образовались за счет разрыва Si-O-Si связей в четырехчленных кольцах SOD и IFR структур. Конфигурация IFR соответствует образованию «параллельного» дефекта Si1-Si1, о котором мы будем говорить позже. Результаты расчета приведены в табл. 7.2. Геометрические параметры силанольных групп Si2-O2-H2 (см. рис. 7.11,а), рассчитанные путем минимизации энергии для IFR цеосила находятся в хорошем согласии с результатами расчета методом DFT. Эта группа образует H-связь с атомом O3, и длины связей, вычисленные двумя методами, достаточно близки. Некоторые отклонения расчетных геометрических параметров найдены для силанольной группы Si1-O1-H1. Эта группа направлена в пустоты цеолитов SOD и IFR и имеет большую подвижность, чем подвижность Si2-O2-H2 группы.

Таблица 7.2.

Силанольные дефекты. Длины связей (Å) и углы (град.), полученные из MM и DFT расчетов. Модель представлена на рис. 7.11,а

	MM	DFT
H1 – O1	0.958	0.970
Si1 – O1	1.585	1.643
H1 – O1 – Si1	125.7	115.7
H2 – O2	0.963	0.970
Si2 – O2	1.607	1.622
H2 – O2 – Si2	124.1	122.5
H2...O3	1.974	1.980

Сокол объяснил [12] выраженное удлинение связи, наблюдаемое по результатам расчета, искусственным эффектом от использования нереалистичных граничных условий. Значительное завышение экспериментальных длин связей

Si-O было обнаружено и в расчетах методом DFT [13, 14] α -кварца, α -кристобалита, α -тридимита и несколько цеосилов. Можно заключить, что рассчитанная длина связи Si1-O1 1.585 Å вполне разумна. В частности, мы обращаем внимание на хорошее согласие в длинах H-связей O3 ... H2 (1.97 Å MM и 1.98 Å DFT).

По данным ЯМР и расчетам доли атомов Si в Q₃ позициях (табл. 7.1) в среднем около шести силанольных групп приходится на ячейку моделирования IFR после цикла интрузии - экструзии воды. Заселенность состояний Si1, Si2, Si3 и Si4 примерно равна 3.2, 0.2, 0.6 и 2.0, соответственно. На первом этапе мы рассмотрели случаи, когда гидролизуются связи Si1-O-Si1, Si1-O-Si4 и Si3-O-Si3 (для краткости мы не будем далее указывать атом кислорода) и формируются силанольные группы, как указано на рис. 7.12. Тетраэдрическая инверсия атома кремния увеличивает число возможных конфигураций («параллельное» и «антипараллельное» расположение O-H групп). Это не все возможные способы распределения дефектов, но мы считаем, что они являются представительными для данного материала. В случае разрыва связей Si1-Si1 мы рассмотрели две конфигурации - «параллельное» расположение гидроксильных групп (рис. 7.12,а) и «антипараллельное» (рис. 7.12,б) в зависимости от того, одна или две инверсии произошли в результате реакции гидролиза и взаимодействия с молекулами воды. Первый случай соответствует инверсии одного Si1 атома, второй - обоих атомов.

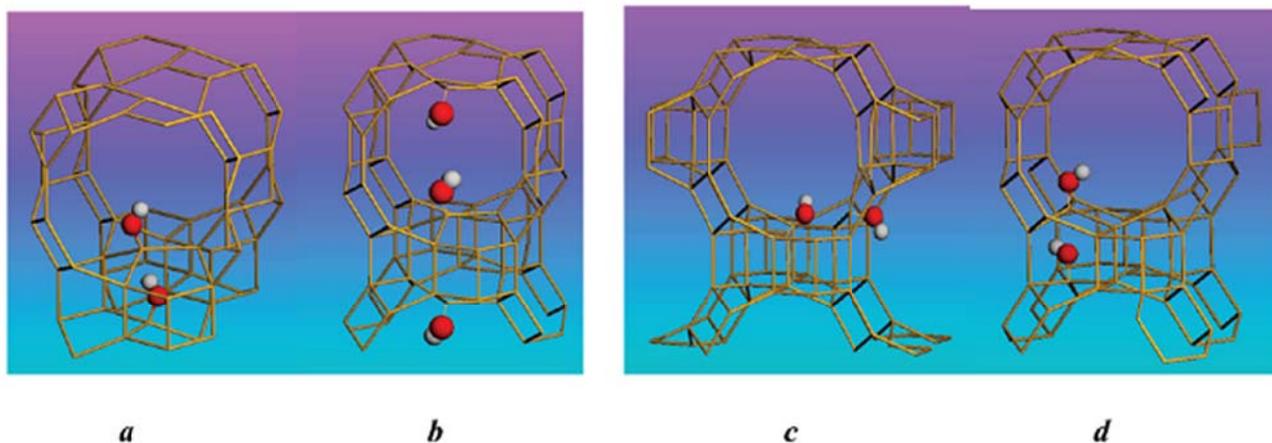


Рис. 7.12. Дефекты связности каркаса IFR: *a* - Si1 силанольные группы с параллельным расположением, *b* - Si1 силанольные группы с антипараллельным расположением, *c* - Si1-Si4 дефект, *d* - Si3-Si3 дефект

Результаты усреднения энергий в МД моделированиях приведены на рис. 7.13, где показано, что любой силанольный дефект каркаса стабилизирует систему вода - IFR. Области энергетической стабильности становятся шире по от-

ношению к бездефектному кристаллу ($N_{\text{Wat}} \geq 16$ вместо $N_{\text{Wat}} \geq 18$). Цеосил с силанольными дефектами более гидрофилен, чем бездефектный цеосил. Конфигурация с двумя Si1 дефектами, направленными внутрь каналов ("антипараллельное" расположение гидроксильных групп, на рис. 7.12,b) более стабильна, чем объемная вода не только при $N_{\text{Wat}} \geq 16$, но и при более малой загрузке водой. В отличие от других распределений силанольных дефектов антипараллельное расположение групп при малых загрузках цеолита водой приводит к формированию многочисленных водородных связей. Эти силанольные группы не только стабилизируют систему, но и частично блокируют каналы, как это показано на рис. 7.13,b. Низкая энергия системы и механическое блокирование каналов при антипараллельном расположении силанольных Si1 групп объясняет "бамперное" поведение воды в системе вода - IFR.

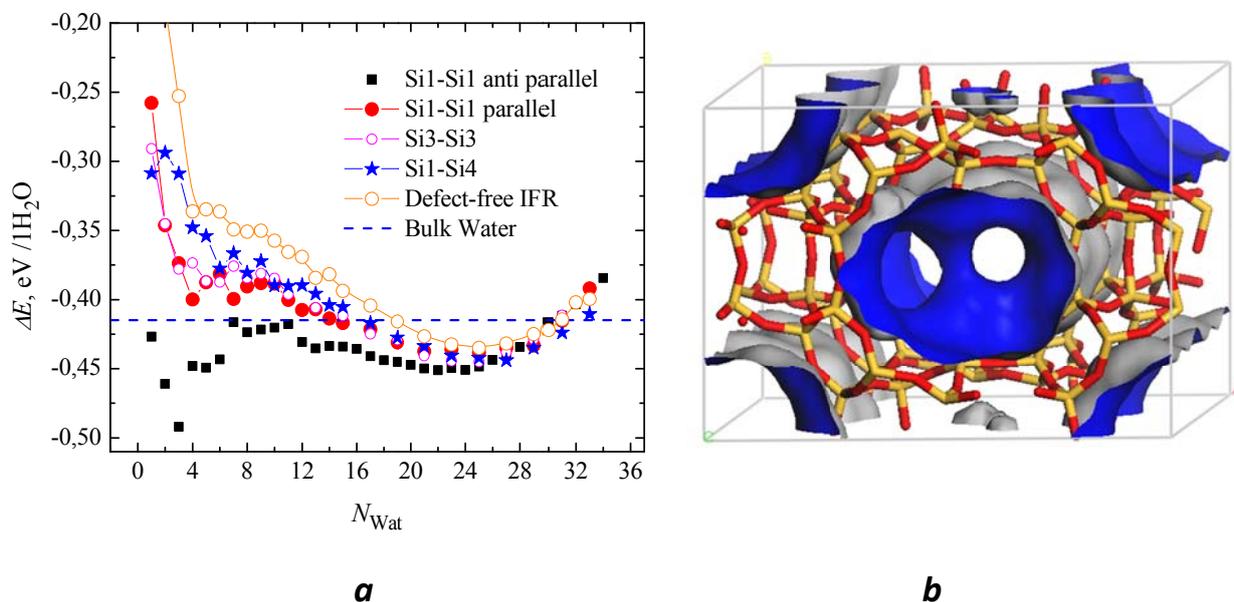


Рис. 7.13. Избыточная энергия систем вода-IFR с дефектами связности каркаса, представленными на рис. 7.12 (a). Поверхность Коннолли (радиус частицы 1.4 Å) для ячейки моделирования с антипараллельным расположением силанольных групп Si1-OH (b)

На втором этапе мы рассмотрели конфигурацию, которая должна рассматриваться как менее вероятная, поскольку она содержит силанольные дефекты в позиции атомов Si2. На основании экспериментальных результатов было показано, что вода находится внутри некоторых *lau* полостей ($[4^26^4]$) каркаса IFR. Антипараллельное расположение Si1-OH дефектов позволяет воде проникать внутрь ячеек *lau*. Мы рассмотрели конфигурации с одним Si1-Si1 и двумя Si2-Si4 дефектами. Расчеты проводились с молекулами воды и без молекул воды внутри ячеек *lau* (рис. 7.14).

На рис. 7.13,а показаны избыточные энергии систем с водой в *lau* ячейке и без присутствия там воды, а также избыточные энергии систем с бездефектным каркасом IFR. Когда воды нет в ячейке *lau*, система более стабильна, чем объемная вода (при всех загрузках, кроме $N_{\text{Wat}} = 1$). Наши расчеты указывают на дестабилизацию системы при проникновении воды в эту ячейку. Но даже в этом случае система вода-цеосил более гидрофильна, чем в случае бездефектного цеосила.

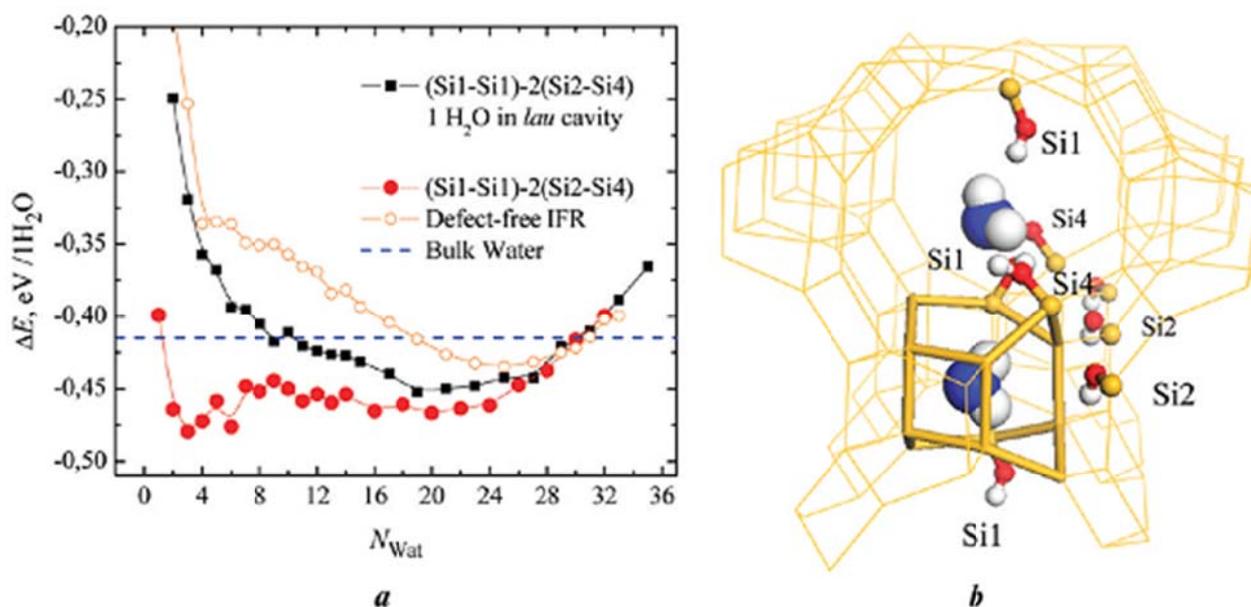


Рис. 7.14. Избыточная энергия системы вода-IFR с шестью силанольными группами (Si1-S1)-2(Si2-Si4) в ячейке моделирования (а). Молекулярная конфигурация с одной молекулой воды внутри ячейки *lau* и одной молекулой воды в канале (b). Некоторые силанольные группы показаны с учетом периодических граничных условий

Силанольные гнезда. Мы изучали влияние силанольных гнезд на гидрофобные свойства системы вода-IFR. DFT расчеты показывают [12], что возможна инверсия одной силанольной группы в гнезде. Такие силанольные инверсии в каркасе SOD эндотермичны и требуют затрат энергии в 0.5 ккал/моль. Мы никогда не наблюдали спонтанной инверсии во время наших МД расчетов систем вода-IFR с силанольными гнездами.

Силанольные группы в гнезде образуют Н-связи между собой. Длины Н-связей в силанольных гнездах составляют от 1.68 до 2.42 Å. Средние длины Н-связей для каждого силанольного гнезда составили 1.80 (Si3), 1.87 (Si4), 1.90 (Si1) и 1.98 Å (Si2). Расчет DFT, выполненный для силанольных гнезд в структуре силикалита, дал средние О ... Н расстояния в 1.82, 1.88, 1.91 и 1.97 Å.

Средние значения углов Si-OH в IFR равны 119.2° (Si3), 119.9° (Si1), 121.2° (Si2), и 122.0° (Si4), они меняются в диапазоне от 110.7° до 127.4° . Как видим, характерны существенные структурные отличия гнезд. Расчет DFT¹² показал, что средние углы Si-OH для каждого силанольного гнезда в структуре силикалита очень близки к нашим результатам - $117,6^\circ$, $118,0^\circ$, $120,3^\circ$, $121,4^\circ$. Принимая во внимание различия в топологиях цеосилов SOD и IFR, мы можем заключить, что наши ММ моделирования на основе силового поля дают правильную геометрию силанольных групп в цеосилах.

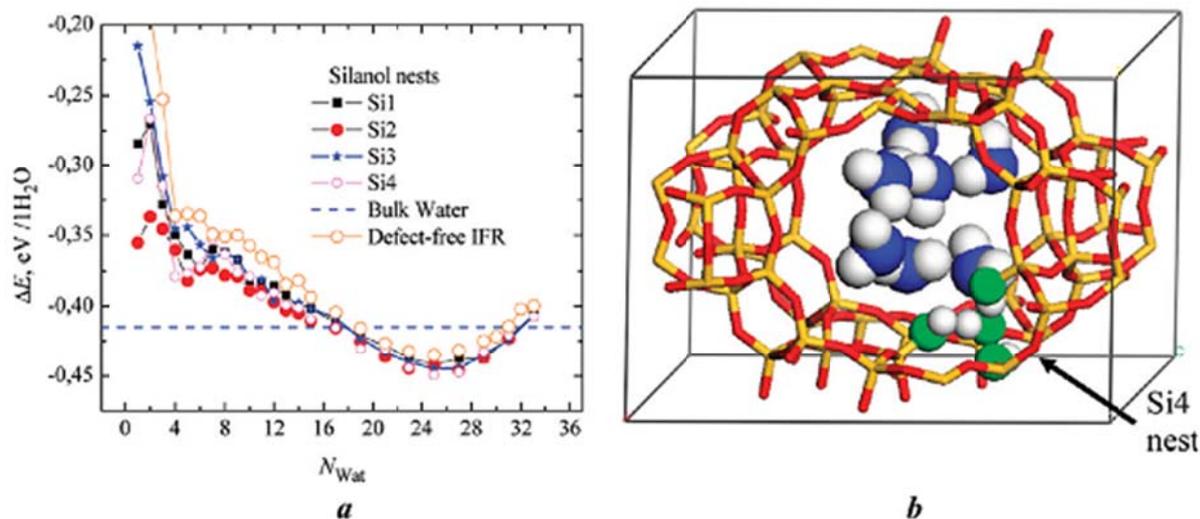


Рис. 7.15. Избыточная энергия системы вода-IFR при наличии силанольных гнезд в каркасе цеосила (a). Ячейка моделирования, содержащая гнездо Si4 и восемь молекул воды (b)

Результаты расчета избыточной энергии, представлены на рис. 7.15, где силанольные гнезда обозначены по типу вакантной позиции Si в каркасе цеосила. Формирование четырех близко расположенных силанольных групп не меняет существенно степень гидрофобности цеосила. Силанольные группы силанольных гнезд не направлены внутрь канала цеосила и, следовательно, каналы не заблокированы (рис. 7.15,b). Только один тип гнезда (Si4) представлен на рис. 7.15,b, но подобные картинки были получены и для других гнезд. Силанольные группы в гнездах участвуют в Н-связях, образованных между собой и с молекулами воды, находящимися в канале, но из-за особенностей их расположения взаимодействие с водой слабое, что не способствует заметному увеличению кластеризации воды (рис. 7.16). Именно поэтому избыточная энергия не достигает значений ниже энергии объемной воды при малой загрузке цеосила водой.

Исследование сильно неупорядоченных кристаллов является сложной задачей не только при использовании вычислительных методов, но и в натурном эксперименте. Наши моделирования были сделаны в изотермическом - изобарическом ансамбле, и мы не принимали во внимание энтропийные факторы. Равновесие между свободными энергиями воды в объемной фазе и водноцеосильной системе определяет поведение цеосила при интрузии - экструзии воды. Энтропийный вклад способствует проникновению воды в пустоты и уменьшает высоту барьера свободной энергии, особенно это заметно при малых нагрузках цеосила водой.

Одной из проблем является то, что свойства и структура цеосила IFR изменяются в ходе циклов интрузии – экструзии воды, и мы не можем моделировать динамически такой сложный процесс. Именно поэтому изначально мы моделировали систему с дефектами. Из-за химического взаимодействия воды с цеосилом трудно предсказать изотерму адсорбции. Эти дефекты, появляющиеся в процессе интрузии - экструзии, проявляются не только в спектрах ЯМР, но и видны на снимках, сделанных с помощью сканирующего электронного микроскопа (рис. 7.17). Расположение структурных дефектов в IFR неизвестно. Мы выбрали такие распределения дефектов, которые соответствуют результатам исследования спектров ЯМР. При этом изучили степень влияния маловероятных дефектов. Мы надеемся, что наши методы воспроизводят, по крайней мере, качественную картину.

Максимальные величины загрузки воды, рассчитанные из изотерм адсорбции равны 27 и 29 молекул на ячейку моделирования TON и IFR, соответственно. Мы рассчитали избыточные энергии воды при различных нагрузках и наблюдали широкое плато для TON цеосила при $10 < N_{\text{Wat}} < 20$. Принимая во внимание энтропийный фактор, можно ожидать, что минимум свободной энергии системы вода - TON достигается при 14 молекулах воды на канал каркаса в ячейке моделирования, что соответствует экспериментальным значениям.

Мы взяли несколько возможных молекулярных конфигураций, в системе вода - IFR и исследовали их свойства. Наши результаты показывают, что энергетическая устойчивость очень чувствительна к типам дефектов и их положениям в каркасе. Наличие любого дефекта приводит к снижению избыточной энергии системы. Было показано, что две силанольные группы, близко расположенные в канале IFR, не только энергетически стабилизируют систему, но и могут механически блокировать канал. Мы обнаружили, система вода - IFR может быть самой стабильной при низкой нагрузке $N_{\text{Wat}} \sim 3-6$.

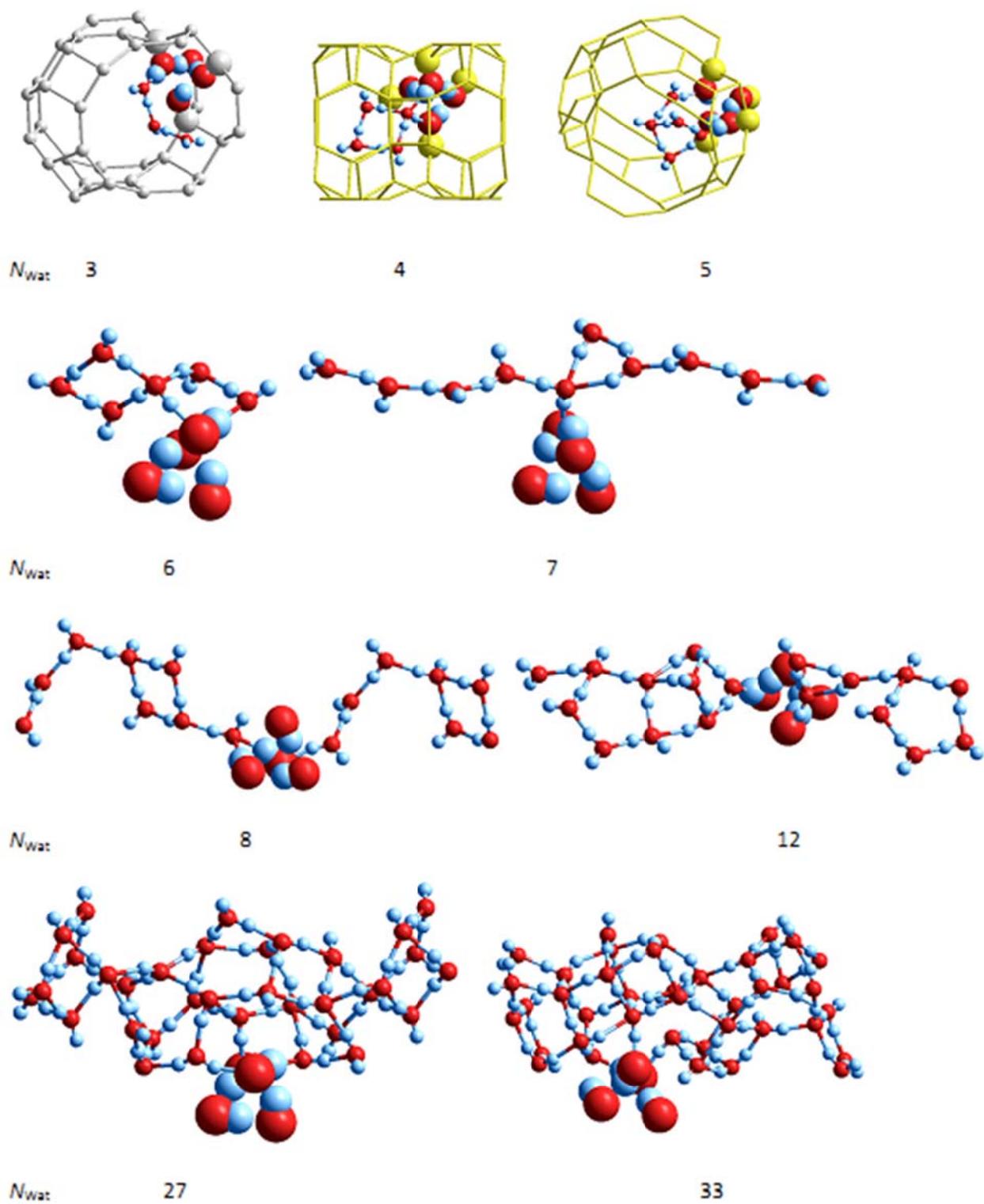


Рис. 7.16. Водные кластеры в цеосиле IFR, имеющем силанольное гнездо Si2 в каркасе

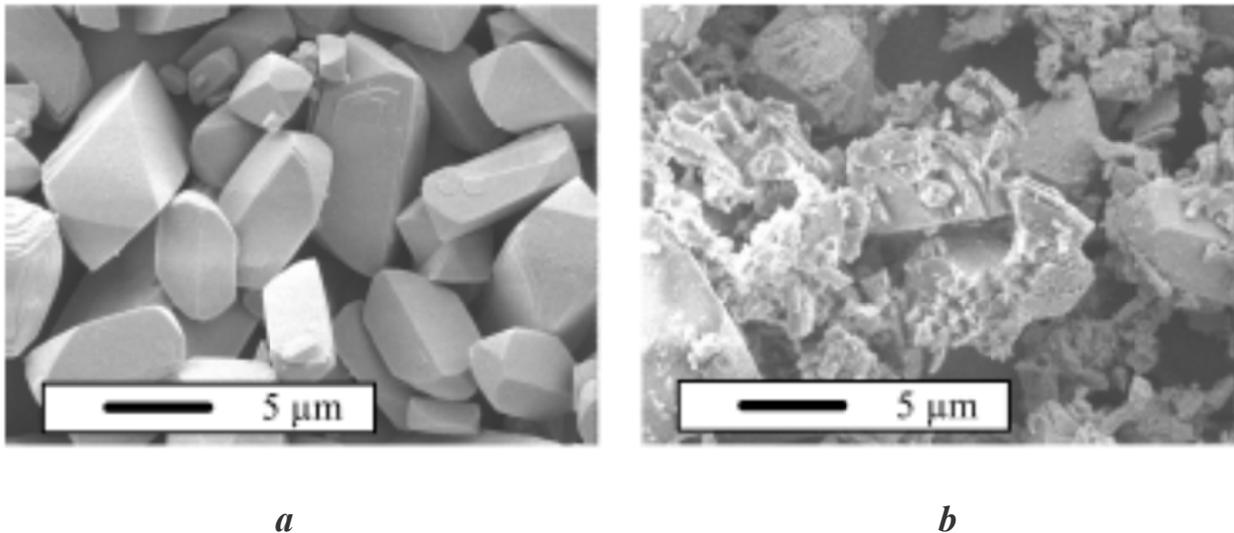


Рис. 7,17. Фотографии кристаллов прокаленных материалов ITQ-4 (a) до и (b) после интрузии-экструзии воды [10]

Мы считаем, что два фактора - энергическая стабилизация и блокирование канала объясняют бамперное поведение системы вода - IFR в экспериментах по интрузии - экструзии воды внешним высоким давлением. С другой стороны, никаких существенных изменений в структуре TON цеосила под давлением воды не обнаружено, и именно поэтому мы не моделировали TON с силанольными дефектами. Система вода - TON энергетически неустойчива по отношению к объемной воде и сухому цеосилу во всем диапазоне водных загрузок, и это объясняет то, что эта система ведет себя как молекулярная пружина.

Список литературы к разделу 7

1. Bushuev, Y. G.; Sastre, G.; Julián-Ortiz, J. V. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 345.
2. Hughes, Z. E.; Carrington, L. A.; Raiteri, P.; Gale, J. D. *J. Phys. Chem. C* **2011**, 4063.
3. Bushuev, Y. G.; Sastre, G.; Atomistic simulation of water intrusion – extrusion in ITQ-4 (IFR) and ZSM-22 (TON). The role of silanol defects. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115* (44), pp 21942–21953.
4. Bushuev, Y.; Davletbaeva, S.; Muguet, F. F. *Sensors* **2005**, *5*, 139.
5. Takaiwa, D.; Hatano, I.; Koga, K.; Tanaka, H. *PNAS* **2008**, *105*, 39.
6. Webber, B.; Dore, J. *J. Phys.: Condens. Matter* **2004**, *16*, S5449.
7. Fadeev, A.; Eroshenko, V. *J. Colloid Interface Sci.* **1997**, *187*, 275.
8. Eroshenko, V.; Regis, R.-C.; Soulard, M.; Patarin, J. *C. R. Phys.* **2002**, *3*, 111.

9. Saada, M. A.; Rigolet, S.; Paillaud, J.-L.; Bats, N.; Soulard, M.; Patarin, J. *J. Phys. Chem. C* **2010**, 114, 11650.
10. Tzani, L.; Trzpit, M.; Soulard, M.; Patarin, J. *Micropor. Mesopor. Mater.* **2011** (in press)
11. Giaya, A.; Thompson, R. W. *Micropor. Mesopor. Mater.* **2002**, 55, 265.
12. Sokol, A. A. Catlow, C. R. A.; Garcés, J. M.; Kuperman, A. *J. Phys. Chem. B* **2002**, 106, 6163.
13. Pedone, A.; Malavasi, G.; Menziani, M.; Segre, C.; Musso, U.; Corno, F.; Civalleri, M. B.; Ugliengo, P. *Chem. Mater.* **2008**, 20, 2522.
14. Musso, F.; Ugliengo, P.; Sodupe, M. *J. Phys. Chem. A* **2011**. (in press)

Заключение

В книге мы рассмотрели лишь узкий круг вопросов, возникающих при моделировании сложных многокомпонентных цеолитных материалов. Качество результатов, даваемых методами силового поля, определяется качеством используемого силового поля, поэтому вопросам разработки и тестирования силовых полей было уделено особое внимание. Предложенное новое силовое поле BS отлично воспроизводит экспериментально определенные термодинамические характеристики цеосилов – кремнеземных цеолитов. Совершенно логично попытаться оценить относительную термодинамическую стабильность существующих, уже синтезированных, цеолитов, используя новое силовое поле. Что и было сделано. Мы проанализировали вклады отдельных видов взаимодействия, сформулировали критерии термодинамической возможности синтеза новых цеолитов и указали возможные пути синтеза. В последней части книги мы попытались указать пути решения проблемы взаимодействия воды с гидрофобными цеолитами, что важно как для решения фундаментальных проблем адсорбции, поведения растворов в условиях конфинмента, так и для решения прикладных задач, связанных с синтезом новых материалов, катализом на цеолитах, разделением и обогащением смесей, очисткой жидкостей и газов.

Мы надеемся, что данная книга будет полезна широкому кругу ученых, занимающихся указанными проблемами, и может быть использована в практике преподавания ряда химических и технологических дисциплин.

Научное издание

Бушуев Юрий Гениевич

Цеолиты.
Компьютерное моделирование
цеолитных материалов

Печатается в редакции автора

Подписано в печать 23.11.2011. Формат 60×84 1/16. Бумага писчая.

Усл. печ. л. 6.05. Уч.-изд. л. 6.71. Тираж 100 экз.

ФГБОУ ВПО «Ивановский государственный
химико-технологический университет»

Отпечатано на полиграфическом оборудовании
кафедры экономики и финансов ФГБОУ ВПО «ИГХТУ»
153000, г. Иваново, пр. Ф. Энгельса, 7