

分子筛模型中非骨架离子位置的研究

杨鹏程 叶学其 计明娟 赵柱流 张卓娅

(中国科学技术大学研究生院, 北京 100039)

侯廷军 徐筱杰

(北京大学, 化学和分子工程学院 100871)

摘要 从理论上研究了非骨架阳离子可能的分布位置. 计算了分子筛晶体基本结构单元在整个空间的静电势分布, 找出空间中静电势的各个极小点. 在静电势最低点逐个放置钠离子, 优化, 重新计算模型分子筛的静电势分布. 研究了阳离子放置过程中静电势变化的趋势.

关键词: 静电势, 分子筛, 钠离子位置, 计算机模拟

在前一篇文章^[1]中, 我们模拟研究了分子筛骨架上铝原子的取代位置. 铝原子取代硅原子后, 必然会引入一些正离子, 以保持整个分子筛的电荷平衡. 这些非骨架离子的存在和位置直接影响分子筛的静电势分布, 对分子筛具有的一些性质, 如离子交换, 分子吸附, 催化性能等起着重要作用. Vigne-Maeder^[2]曾用原子-原子近似计算研究了水、甲醇分子在硅酸盐上的静电作用, 但没有严格考虑 $(\text{TO}_2)_n$ 中铝和非骨架离子的位置. Newsam 等人^[3]用 Monte Carlo 方法分别设置 30 种初始位置分布, 用分子力学优化了 A 型分子筛 Li-A(BW) 和 4A 中阳离子位置, 证明无水分子筛与含水分子筛阳离子位置很接近.

分子筛中非骨架离子是碱金属或碱土金属阳离子, 它们与骨架原子的相互作用主要是静电相互作用, 所以, 研究其位置也可从计算分子筛骨架的静电势分布入手. 本文计算了分子筛 Faujasite 基本结构的骨架静电势并从静电势的角度对非骨架原子位置作计算机模拟研究.

1 计算方法和结果

首先对 MOPAC 程序包中 AM1 方法计算静电势的 PMEP 程序作了以下两方面的扩充改进.

(1) 加入硅、铝元素的参数; (2) 将程序中计算势能的二维面扩展为三维空间. 将改进后的 PMEP 程序计算模型分子筛的静电势的空间分布.

1.1 用 *Ab initio* 计算结果为参照, 拟合硅、铝元素的 ω 、 δ 参数

用 AM1 计算静电势的公式为^[4]:

$$U_i = \sum_A \left\{ Z_A (S^A S^A, S^P S^P) \left[1 + \exp[-\omega_A (R_{Ai} - \delta_A)] \right] - \sum_{\mu, \nu \in A} P_{\mu\nu} V_{\mu\nu}^i \right\}$$

式中, A 代表原子类型, Z_A 为 A 原子序数, $(S^A S^A, S^P S^P)$ 是双中心排斥积分, R_i 是空间 i 点与 A 原子之间的距离. $P_{\mu\nu}$ 是密度矩阵元, V 近似于电子排斥积分. ω 、 δ 是参数.

原 PMEP 程序只给出了 C、H、O、N、F、Cl 五种元素的 ω 、 δ 参数. 为了能够处理含有硅、铝的分子筛模型的静电势, 我们以 $\text{Si}(\text{OH})_4$ 和 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 为模型分子, 用从头计算法 HF/6-31G* 基组计算静电势的结果为基准, 拟合出 Si、Al 的 ω 、 δ 参数. 由此得到的参数为:

Si: $\omega=4.19$ 、 $\delta=0.47$; Al: $\omega=2.50$ 、 $\delta=0.45$

结果见图 1 到图 4, 其中平面 β 是指 O-T-O 平面上方 0.1nm 的平面.

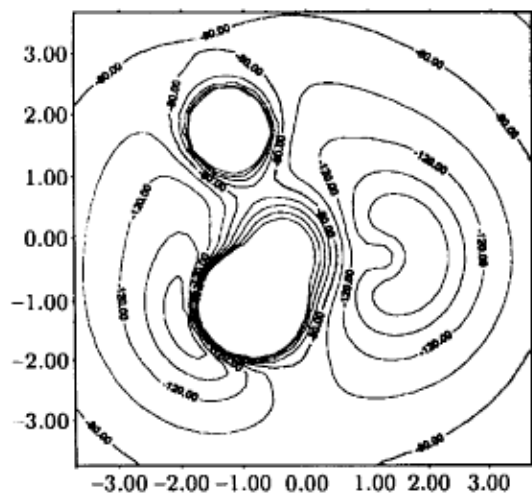


图 1 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 平面 β 网格 AM1 静电势图

Fig.1 AM1 MEP of $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ in plane β

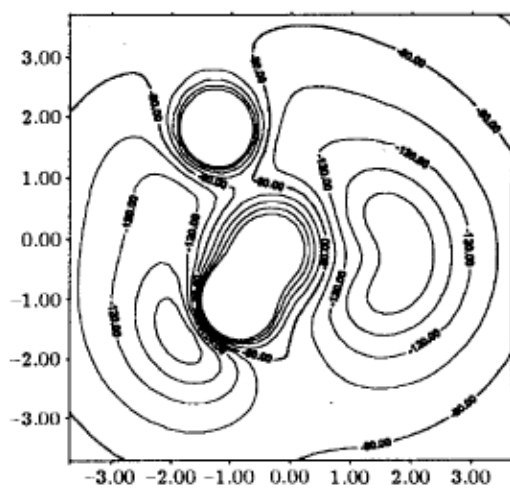


图 2 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 平面 β 网格 HF/6-31G* 静电势图

Fig.2 HF/6-31G* MEP of $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ in plane β

表 1 β 笼静电势低于 $-1800 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 的极小点值及其位置

Table 1 The minima and their positions of electrostatic potential in β cage

No.		$E/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$D1/\text{nm}$	$D2/\text{nm}$	No.		$E/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$D1/\text{nm}$	$D2/\text{nm}$
25	O	-1925	0.120	0.325	49	O	-1935	0.121	0.390
26	O	-1973	0.120	0.331	50	O	-1989	0.120	0.390
27	O	-2006	0.120	0.332	51	O	-2016	0.120	0.389
28	O	-1976	0.121	0.332	55	O	-1951	0.120	0.387
29	O	-2023	0.119	0.330	56	O	-1972	0.121	0.387
30	O	-1954	0.121	0.329	57	O	-1928	0.120	0.381
31	O	-2012	0.120	0.327	58	O	-1911	0.120	0.382
32	O	-2041	0.120	0.332	59	O	-1912	0.121	0.392
34	O	-2020	0.120	0.391	60	O	-1931	0.120	0.391

Note: No, the specified oxygen atom number; E , the electrostatic potential value at the minimum; D_1 , the distance between the minimum and the specified oxygen atom; D_2 , the distance between the minimum and the center of β cage.

1.2 分子筛骨架模型静电势计算

利用从 $\text{Si}(\text{OH})_4$ 和 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 得到的硅、铝 ω 、 δ 参数, 计算分子筛 Faujasite 基本结构单元^[1] β 笼整个空间的静电势分布及其各个极值. 根据 Faujasite 实际硅铝比, β 笼取代 7 个铝原子. β 笼铝原子取代位置按照文献 [1] 方法设置. β 笼 X、Y、Z 三个方向网格点数分别为 171、185、157, 在此三维空间中计算静电势并寻找极值点. 计算表明, β 笼模型全空间共有 41 个静电势极小点, 表 1 列出了静电势值低于 $-1800 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 的极小点及其位置, 这些极小点都在有关的氧原子附近, 共有 18 个.

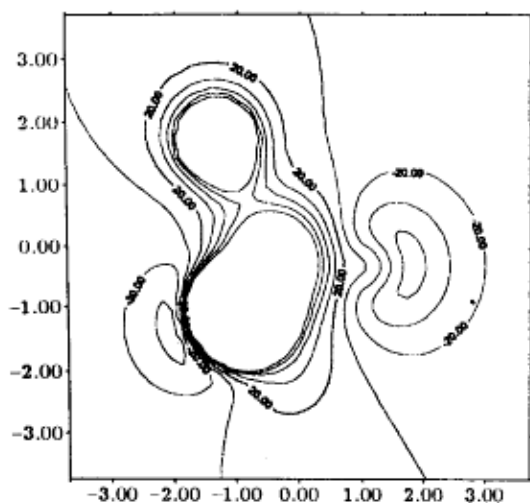


图 3 Si(OH)₄ 平面 β 网格 AM1 静电势图

Fig.3 AM1 MEP of Si(OH)₄ in plane β

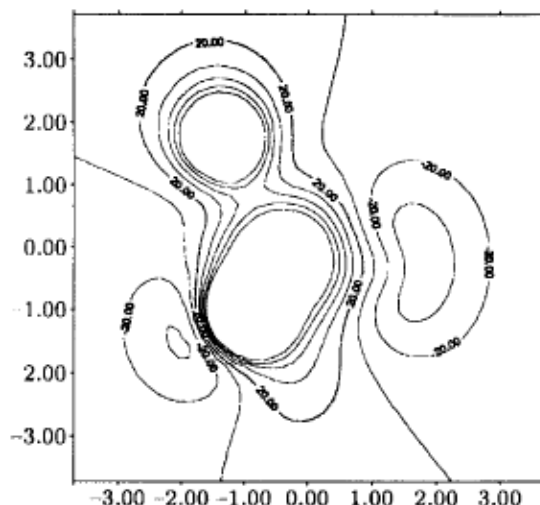


图 4 Si(OH)₄ 平面 β 网格 HF/6-31G* 静电势图

Fig.4 HF/6-31G* MEP of Si(OH)₄ in plane β

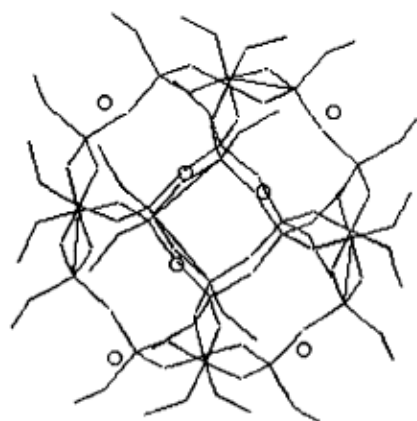


图 5 钠原子与 β 笼位置关系

Fig.5 The relationship of position between Na atoms and β cage

β 笼原子与中心的最近距离为 0.422 nm, 当某点 $D_2 < 0.422$ nm 时, 认为此点位于笼内. 由表 1 可以看出, 全空间最低的 18 个静电势极小点均在笼内, 数目刚好等于 β 笼桥氧原子 (连接两个 T 原子的氧原子) 数目的一半, 而且笼内每个静电势极小点与桥氧原子最近距离均为 0.120 ~ 0.121 nm. 各个静电势极小点分布于球心位于笼中心点, 半径为 0.37 nm 的球面附近. β 笼桥氧原子中有 21 个与铝原子以化学键相连, 其中 10 个氧原子附近有静电势极小点, 数目也是与铝键合的桥氧原子数的一半. 这说明硅铝比只影响静电势极值的数值大小, 而不影响 β 笼内静电势极小点的数目, 极值的产生是由负电性大的氧原子引起的. 与铝键合的桥氧原子附近 10 个极小值点平均静电势为 $-1991 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 其余桥氧原子附近的 8 个极小点平均静电势为 $-1945 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

1.3 平衡阳离子位置分析

用计算机模拟方法通过静电势计算我们可以分析分子筛中非骨架阳离子可能的分布位置. 为此我们按上述方法以钠离子为模型拟合了钠原子的 ω 、 δ 参数. 数值如下:

$$\omega = 1.85; \quad \delta = 0.01$$

将 Na 原子初始位置, 置于 β 笼静电势的最低点. 固定骨架原子, 优化非骨架原子 (钠原子), 放置钠原子后, 会引起静电势分布的变化. 计算含一个钠原子的 β 笼全空间静电势, 找出其极小点. 再按同样方法设置第二个钠原子初始位置, 固定骨架原子, 优化非骨架原子, 重新计算空间静电势分布.

随着钠原子的添入, β 笼内静电势增高, 笼外静电势降低. 当钠原子数目为 2 时, 全空间静电势最低点距离中心 0.447nm, 已经处于笼外, 这样第三个钠原子初始位置设置于笼外. 第 4、5、6 个钠原子在笼外, 而第七个钠原子又重新添在 β 笼内. 当加入 7 个钠原子时, 钠原子与 β 笼位置关系见图 5, 图中圆圈代表钠原子. 可以看出, β 笼内含有 3 个钠原子, 笼外有 4 个钠原子.

2 讨论

晶体结构实验数据^[5]指出, 水合 (Na,Ca)-Faujasite 的 β 笼内有 2 个阳离子, 笼内 (Na,Ca) - O₁ 距离为 0.253nm, (Na,Ca) - (Na,Ca) 距离为 0.386nm. 上述计算表明: 在无水 Na-Faujasite 中, 钠离子有 3 个分布于 β 笼内, 其余均匀分布在 β 笼外. β 笼内 3 个钠原子有 2 个与 O₁ 键合, Na-O₁ 距离为 0.256 和 0.267nm, Na-Na 距离为 0.370nm. 可见计算机模拟结果与实验结果还是比较一致的. 说明通过计算静电势极值点来设置阳离子初始位置, 这种方法优化的结果是合理的. 当分子筛 β 笼内不超过 2 个阳离子时, 水分子在笼内可形成氢键系统, 因此当有水存在时, 不与 O₁ 键合的那一个阳离子被挤出 β 笼, 从能量上讲也是可能的.

致谢: 本工作得到本院院长基金的资助, 并受到中国石化总公司北京石油科学院的部分资助.

参 考 文 献

- 1 Yang Pengcheng(杨鹏程), Ye Xueqi(叶学其), Ji Mingjuan(计明娟), et al. *Wuli Huaxue Xuebao*(物理化学学报), in press
- 2 Vigne-Maeder F, Auroux A. *J. Phys. Chem.* 1990, 94:316
- 3 Newsam J M, Freeman C M, Gorman A M, et al. *Chem. Commun.*, 1996:1945
- 4 Ford G P, Wang B. *J. Comp. Chem.*, 1993, 14:1101
- 5 Werner H B. *The American Mineralogist.*, 1964, 49:697

The Study of Non-framework Cation Position in Zeolite Model

Yang Pengcheng Ye Xueqi Ji Mingjuan Zhao Zhuliu Zhang Zuoya

(Graduate School, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China)

Hou Tingjun Xu Xiaojie

(College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871, China)

Abstract In our previous article, we simulated the positions of Al atoms in zeolitic framework. After some Al atoms replace Si atoms, the charge compensating ions will be introduced. In zeolite faujasite these ions are composed of Na and Ca ions. The interaction between the ions and framework are mainly of the electrostatic character. In this paper we calculate the electrostatic potential distribution of the basic structural framework of faujasite. We also simulated the positions of Na⁺ in dehydrated Na-faujasite based on the changes of the electrostatic potential distribution when the Na atoms are added.

Keywords: Electrostatic potential, Zeolite, Positions of cations, Computer simulation

Received 1997-12-23, revised 1998-03-31. Correspondent: Ye Xueqi.