

Софийски университет „Св. Климент Охридски“

Факултет по химия и фармация

Катедра Органична химия и фармакогнозия



Автореферат

Стоян Павлов Граматиков

на дисертация за присъждане на образователната и научна степен

„Доктор“

Професионално направление 4.2. – Химически науки (Теоретична химия)

на тема:

*„Квантовохимично изследване на
адсорбция и химични трансформации
в зеолити“*

Научен ръководител: чл.-кор. проф. дхн Георги Вайсилов

София, 2025

Съдържание

Цели на изследването.....	3
Изследователски задачи.....	3
Изясняване на структурата на германиеви центрове в германосиликатен зеолит MFI.....	4
Експериментален проблем.....	4
Изчислителен метод и модели.....	5
Германосиликатни структури с темплейт	10
Германосиликатни структури без темплейт	11
Пресмятане на вътрешните електронни нива и сравнение с експериментални данни	12
Изводи от изследването	15
Молекулно-динамично изследване на зеолит RHO при ниски температури	17
Експериментален проблем.....	17
Изчислителен метод и модели.....	18
Начални симулации за определяне размера на елементарната клетка	20
Влияние на водата и температурата върху елементарната клетка	21
Промяна на групата на симетрия и параметъра на елиптичност	23
Анализ на позицията на алкалните йони	28
Сравнение с експериментални резултати.....	33
Изводи от изследването	34
Квантовохимично моделиране на взаимодействията на органичен структуро-насочващ агент (OTMAC) със силикатни и боросиликатни зеолити	35
Експериментален проблем.....	35
Изчислителен метод и модели.....	35
Енергия на трансформация на зеолитните решетки	37
Енергия на взаимодействие между силициевите зеолитни решетки и OSDA	38
Енергия на взаимодействие между боросиликатните зеолитни решетки и OSDA.....	41
Сравнение на резултатите между силициевите и боросиликатните системи	43
Дескриптор за оценка на общата енергия на темплейт-съдържащи зеолити (ASTE).....	44
Сравнение с експериментални резултати.....	47
Изводи от изследването	48
Изводи.....	49
Използвана литература	52

Увод

Зеолитите са кристални порести силикати с дефинирана система от пори и канали. Основната изграждаща ги единица е тетраедъра TO_4 , където Т най-често са Si или Al атоми. Т атомите могат да бъдат и хетероатоми като Ge, B, Co, Fe, Ti, P, Zn, Be, Mg, Ga и други. Всеки различен елемент влияе върху химичните свойства и структурната решетка на зеолитите. Наличието на Al в порестите силикати води до образуване на отрицателно заредени центрове, които биват компенсирани от протони, свързани към кислороден център от зеолитната структура или извънрешетъчни катиони. Тези извънрешетъчни йони могат да бъдат метални йони или положително заредени органични съединения, обикновено локализирани в кухините на материалите. Сложният състав на зеолитната кристална решетка и компенсиращите я извънрешетъчни йони могат да бъдат описани чрез следната емпирична формула – $M_y^{z+}[Si_{1-x}Al_xO_2]^{x-}$, където $x=yz$ и е ограничен в интервала $0 \leq x \leq 0.5$. Количеството алуминий определя съотношението Si/Al, което често се използва като отличителна характеристика за полярността на определен зеолит. Материали с високо съдържание на Al адсорбират по-голямо количество полярни молекули като вода, етанол и т.н. Съвкупността от кристална структура, неорганични катиони и органични съединения прави зеолитите интересни за изследване от много широк спектър от учени.

Свойствата и приложенията на зеолитите се определят от формата и размерите на техните пори и канали. Огромното разнообразие на каналните системи на тези материали се дължи на вариациите в ъглите T-O-T между отделните тетраедрични единици. Гъвкавостта на тези ъгли предполага евентуалното съществуване на милиони хипотетични зеолитни решетки. Предсказването на механизма на получаване на определена зеолитна структура и оценяването на влиянието на структуро-насочващите агенти върху стабилността на даден зеолит са все още неизяснени процеси и представляват голямо предизвикателство не само пред експерименталните изследвания, но и пред изчислителната химия.

Цели на изследването

Основната цел на дисертацията е изясняване на структурата, стабилността и електронните характеристики на зеолитни материали, както и промените в тях поради наличие на молекули-гости в каналите и кухините на кристалната решетка на зеолита. За постигане на целта ще бъдат използвани методите на квантовата химия във варианта на Теорията на функционала на плътността, включително и *ab initio* молекулна динамика, приложени към подходящо конструирани моделни системи. Въз основа на получените теоретични резултати и чрез сравнение с подходящи експериментални изследвания, да се потвърдят или отхвърлят хипотези, обясняващи нови резултати в химията на зеолитите.

Изследователски задачи

1. *Изясняване структурата на германиевите центрове в германосиликатен зеолит тип MFI*

Да се изясни локалната структура около германиевите центрове в германосиликатен зеолит с решетка тип MFI в присъствие на органичен структуро-насочващ агент и след неговото отстраняване, за който експериментално се предполага, че съдържа двоен кислороден мост в $[4^15^26^2]$ клетка, ненаблюдаван досега.

2. *Промените в структурните параметри на зеолит тип RHO при ниски температури*

Да се обяснят промените в структурните параметри и размера на елементарната клетка на зеолит с решетка тип RHO в присъствие на вода и при ниски температури, наблюдавани експериментално. Да се анализира динамиката на извънрешетъчните метални йони в кухините на зеолита в отсъствие и присъствие на вода.

3. *Влияние на органичен темплейт при синтез на боросиликатни зеолити*

Да се изясни взаимодействието на органичен структуро-насочващ агент със серия зеолитни силикатни и боросиликатни структури. Чрез анализ на взаимодействията да се обясни експериментално установеното получаване на определени боросиликатни зеолитни структури от различни по структура зародиши и един и същ органичен темплейт.

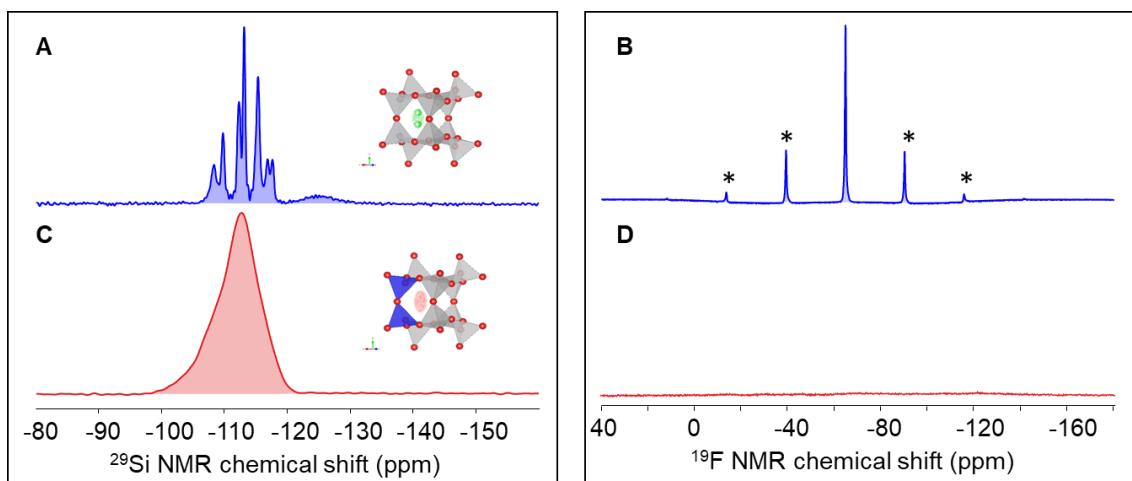
Резултати и обсъждане

Изясняване на структурата на германиеви центрове в германосиликатен зеолит MFI

Експериментален проблем

Квантовохимичното моделиране е насочено към изясняване на структурата на германосиликатен зеолит MFI, получен и изследван експериментално в групата на Светлана Минтова от Лабораторията по спектроскопия и катализ към CNRS, Каен, Франция, в сътрудничество с колеги от Гренобъл, Рим, Модена и Циндао.

Синтезирани са чист силициев и германосиликатен зеолит с кристална решетка тип MFI със съотношение Si/Ge равно на 6, което е едно от най-ниските за такъв тип кристална решетка. Пробите са получени с помощта на органичен структуро-насочващ агент - тетрапропиламониев йон (TPA^+). Чрез прахова рентгенова дифракция на чистата силициева форма на MFI е установено наличие на 4 флуоридни аниона в една елементарна клетка, разположени в $[4^15^26^2]$ структурни единици. В силициевия зеолит, SiMFI, флуоридните йони компенсират заряда на TPA^+ положително заредените органични темплейти. В германосиликатната проба данните от праховата дифракция показват предпочетено разпределение на германиевите центрове в четиричленни пръстени (4MR). Анализ на картата на електронната плътност (EDM) потвърждава наличието на допълнителна плътност в $[4^15^26^2]$ клетката, както и при силициевия MFI. Изненадващото е, че докато във флуоридния ЯМР спектър на чистата силициева проба се наблюдава ясен пик за ядра на ^{19}F , то в ЯМР спектъра на германосиликата не е установено наличие на флуор (Фиг. 2.1). Чрез рентгенова атомна абсорбция (EXAFS) в първата координационна обвивка на Ge са определени около 5 кислородни съседа. Липсата на флуор в германиевата проба и наличието на координационно число на Ge = 5 дават основание да се предположи съществуването на допълнителен кислород в четиричленния прозорец, който води до образуване на двоен кислороден мост, свързващ два германиеви центъра. Такъв мост би могъл да обясни наблюдаваната допълнителна електронна плътност в $[4^15^26^2]$ клетката в GeMFI.¹



Фигура 1.1. ^{29}Si и ^{19}F ЯМР спектър на силицевата проба, съдържаща темплейт - TPA^+ -SiMFI (A, B) и на темплейт-съдържащия германосиликат - TPA^+ -GeMFI (C, D) снети при 11.7 Т.¹ Със сиво са обозначени силициевите атоми, със синьо – германиевите, с червено – кислородните и със зелено – флуоридите.

Изчислителен метод и модели

За да се потвърди наличието на допълнителен кислороден център в решетката на германосиликатен зеолит MFI и ролята му в компенсацията на заряда на положително заредения тетрапропиламониев йон (TPA^+) са направени периодични изчисления чрез Теория на Функционала на Плътноста. Използван е обменно-корелационният функционал на Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE)² и са включени корекции за дисперсионните взаимодействия, предложени от Grimme.³ Изчисленията са направени с помощта на пакета VASP.^{4,5} За описание на системите са използвани PAW псевдопотенциали и валентни вълнови функции, представени в базисен набор от плоски вълни.^{6,7} Граничната (cutoff) стойност на енергията е избрана да бъде 415 eV, а зоната на Брилуен е формирана само от Γ точката.⁷ Всички атоми от зеолитната решетка и от структуро-насочващите агенти са оставени да релаксират, докато силата действаща на всеки атом достигне до стойност по-малка или равна на 5×10^{-4} eV/pm.

Началната структура на зеолитната решетка MFI със състав $\text{Si}_{96}\text{O}_{192}$ е получена от базата данни на Международната зеолитна асоциация (IZA).⁸ От нея са направени общо 11 модела – 5 на калцинираните зеолитни проби (без темплейт) и 6 на зеолитните решетки, съдържащи органичен темплейт:

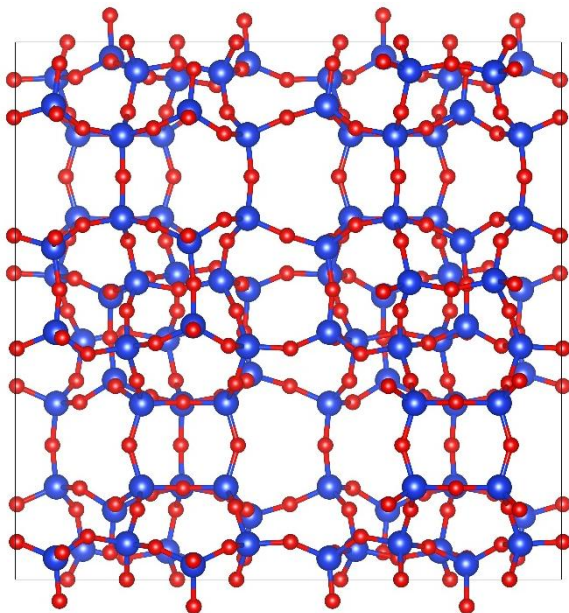
- SiMFI – чист силикатен зеолит MFI

- GeMFI₅ – германосиликатен MFI, съдържащ 16 Ge атома в елементарната клетка (Si/Ge = 5.0)
- GeMFI_{5.9} - германосиликатен MFI, съдържащ 14 Ge атома в елементарната клетка (Si/Ge = 5.9)
- GeMFI₅+O - германосиликатен MFI, съдържащ 16 Ge атома в елементарната клетка и допълнителен кислород в [4¹5²6²] клетката.
- GeMFI_{5.9}+O - германосиликатен MFI, съдържащ 14 Ge атома в елементарната клетка и допълнителен кислород в [4¹5²6²] клетката.
- 4TPA_4F_SiMFI – силикатен зеолит MFI, съдържащ 4 органични структуро-насочващи агенти TPA⁺ и два флуоридни аниона, локализирани в [4¹5²6²] клетката.
- 2TPA_O_GeMFI_{5.9}_channel1 - германосиликатен MFI (Si/Ge = 5.9), съдържащ 2 органични структуро-насочващи агенти TPA⁺, разположени в един от синудиалните канали и един допълнителен кислороден атом.
- 2TPA_O_GeMFI_{5.9}_channel2 - германосиликатен MFI (Si/Ge = 5.9), съдържащ 2 органични структуро-насочващи агенти TPA⁺, разположени в два различни синудиални канали и един допълнителен кислороден атом.
- 4TPA_2O_GeMFI_{5.9} - германосиликатен MFI (Si/Ge = 5.9), съдържащ 4 органични структуро-насочващи агенти TPA⁺ и два допълнителни кислородни атома.
- 2TPA_O_H₂O_GeMFI_{5.9} - германосиликатен MFI (Si/Ge = 5.9), съдържащ 2 органични структуро-насочващи агенти TPA⁺, молекула вода и допълнителен кислороден атом, разположени в две [4¹5²6²] клетки.
- 2TPA_OH_OH_GeMFI_{5.9} - германосиликатен MFI (Si/Ge = 5.9), съдържащ 2 органични структуро-насочващи агенти TPA⁺ и два хидроксилни аниона, разположени в две [4¹5²6²] клетки.

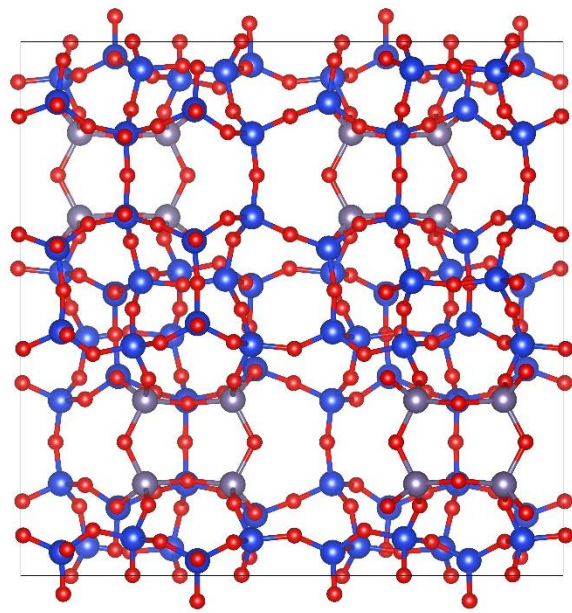
Всички структури имат еднакви параметри на елементарната клетка - $a = 20.271 \text{ \AA}$, $b = 19.925 \text{ \AA}$, $c = 13.332 \text{ \AA}$; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$. Моделите без темплейти отговарят на експерименталните проби след премахване на органичните молекули при висока температура (калциниране). Двете структури GeMFI_{5.9}+O и GeMFI₅+O са моделирани с цел да се установи дали двойният кислороден мост остава в зеолитната решетка и след премахване на положително заредения тетрапропиламониев йон. Германосиликатният

модел със съотношение Si/Ge = 5 съдържа 16 германиеви центъра, които са разпределени в четирите четиричленни пръстена (4MR) в елементарната клетка на MFI. В модела с 14 германиеви атома (Si/Ge = 5.9) има 3 изцяло германиеви четиричленни пръстена и един, който е изграден от 2 Si и 2 Ge атома (4MR(2Si,2Ge)). Системите с органични агенти 2TPA_O_GeMFI_{5.9}_channel1 и 2TPA_O_GeMFI_{5.9}_channel2 се различават само по позицията на един от TPA йоните. Моделите 2TPA_H₂O_O_GeMFI_{5.9} и 2TPA_OH_OH_GeMFI_{5.9} са направени с цел да се провери дали допълнителния кислороден атом е част от водна молекула или от хидроксилен анион, разположени в [4¹5²6²] клетките.

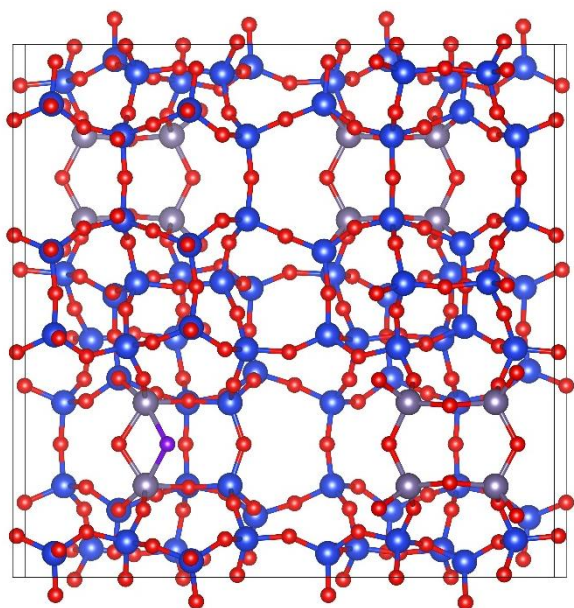
A



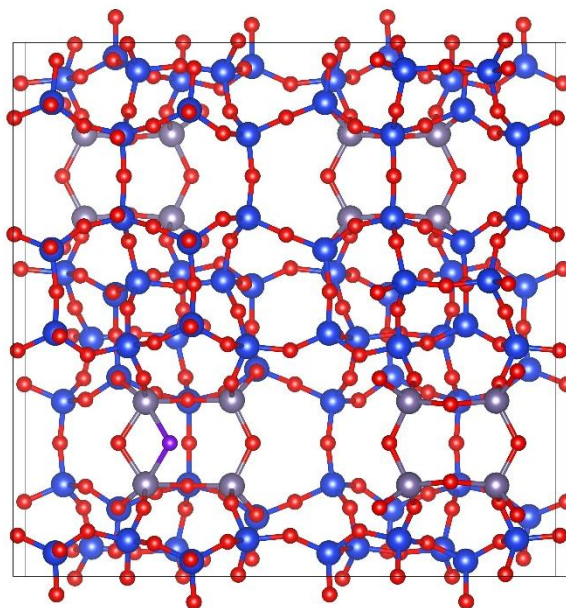
B



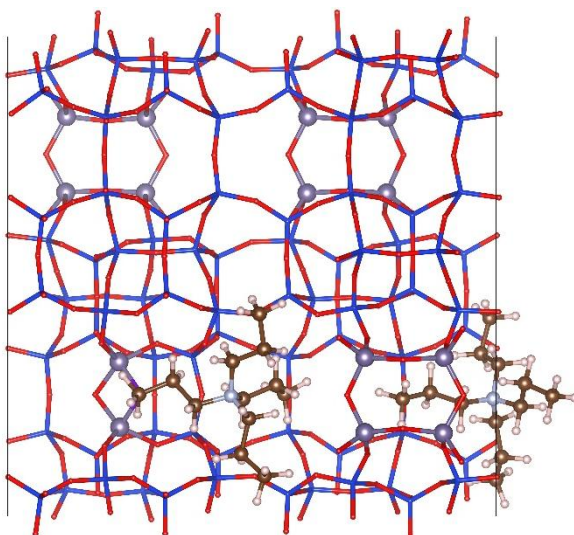
C



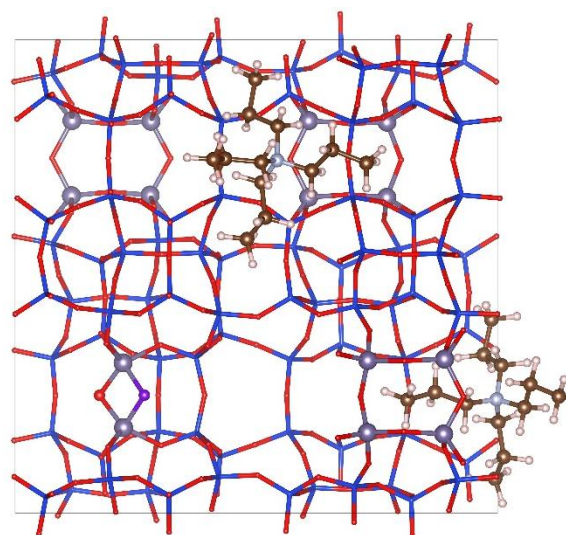
D

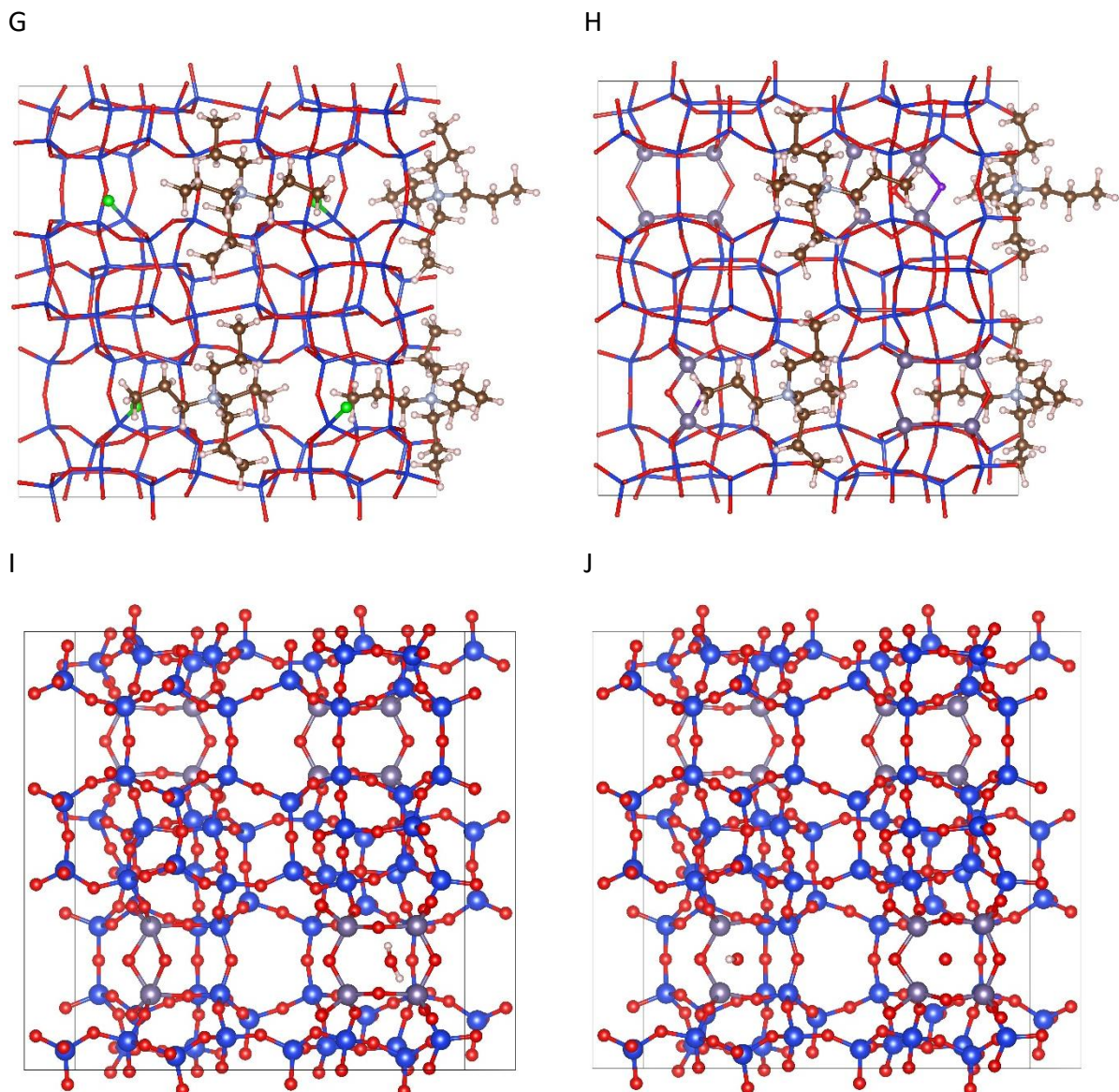


E



F





Фигура 1.2. Визуализация на елементарните клетки на чистия силициев MFI (A), германосиликата с 16 германиеви атома (B). Германосиликатите с 14 и 16 германиеви атома и допълнителен кислороден център (C,D). Системите с 2 тетрапропиламонииеви йона и един допълнителен кислород в решетката на $\text{GeMFI}_{5.9}$ (E,F) и моделите с четири TPA^+ , компенсирани от 4 флуоридни аниона в чистия силикат (G) и от два допълнителни кислорода в $\text{GeMFI}_{5.9}$. На последния ред са показани структурите на германосиликата с 14 германиеви атома, съдържащ допълнителен кислород и вода (I) и две хидроксилни групи (J). Със сиво са обозначени германиевите атоми, със синьо – силициевите, с червено – кислородните, със зелено – флуоридите, с кафяво – въглеродните, със сребристо – азотните и с бяло – водородните. Допълнителният кислороден център е обозначен с лилав цвят.

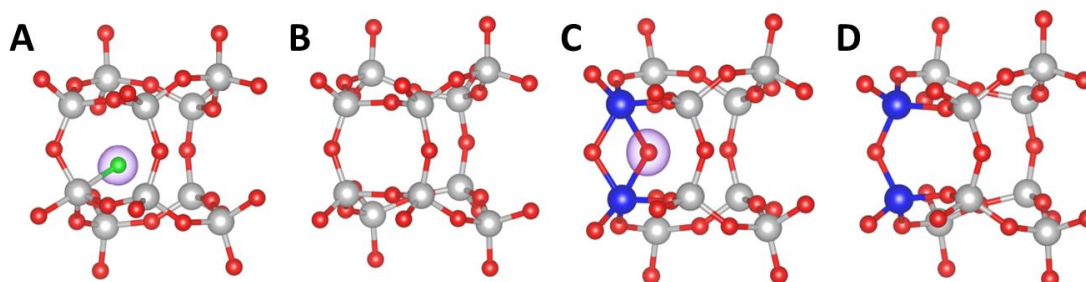
Геометрията на всички моделирани системи е оптимизирана. Общата енергия на системите с еднакъв състав е сравнена. Оптимизираните геометрии и вълнови функции на най-стабилните модели са използвани като начални условия при пресмятане на спиновата плътност и изчисляване на вътрешните електронни нива.

Германосиликатни структури с темплейт

В първия етап от изследването са сравнени стабилностите на моделите на германосиликатния MFI, съдържащ 2 тетрапропиламониеве йона и един допълнителен кислороден атом - 2TPA_O_GeMFI_{5.9}_channel1 и 2TPA_O_GeMFI_{5.9}_channel2. Както се вижда на Фигура 1.2E и Фигура 1.2F двата модела имат еднаква позиция на допълнителния кислороден атом и се различават по позицията на единия положително зареден структуро-насочващ агент. Позицията на формирания двоен кислороден мост между два германиеви йона е съобразена с експерименталните данни – в четиричленен пръстен, изграден от два Ge и два Si атома. Общият заряд на системите при оптимизиране на структурите е зададен да бъде нула. Очаква се двата положителни заряда от TPA⁺ йоните да се компенсират от допълнителния кислороден център – O²⁻ и системите да запазват електронеутралност. Преди да се пристъпи към анализ на разпределението на несдвоените електрони са определени предпочетените позиции на органичните структуро-насочващи агенти. Моделът, при който двата TPA⁺ йона са разположени в единия синудиален канал в MFI е с 0.21 eV по-стабилен от системата, в която двата амониеве йона са в двата различни канала. Това може да се дължи на електростатичните взаимодействия между двата положително заредени амониеве йона и отрицателния заряд при двойния кислороден мост. Когато двата TPA⁺ йона са в един и същи канал, в който е и допълнителният кислороден център, положително и отрицателно заредените фрагменти са по-близо едни до други.

Другите две системи, които имат еднакъв атомен състав са моделите с по 2 тетрапропиламониеве йона, водна молекула и допълнителен кислороден център (2TPA_H₂O_O_GeMFI_{5.9}) и с две хидроксилни групи, разположени в [4¹5²6²] клетките (2TPA_OH_OH_GeMFI_{5.9}). На Фигура 1.2I и Фигура 1.2J органичните структуро-насочващи агенти не са визуализирани, за да може да водната молекула и хидроксилните йони да се видят ясно. И тези системи са оптимизирани като електронеутрални с презумпцията, че двата положителни заряда от амониевите йони, ще се компенсират от допълнителния кислороден център или от двете отрицателно заредени хидроксилни групи. И при двата модела TPA⁺ йоните са разположени в един синудиален канал, в който са и двойният кислороден мост и хидроксилните аниони. Системата 2TPA_OH_OH_GeMFI_{5.9} е с 1.71 eV по-стабилна от модела с водната молекула и допълнителния кислород. По-нататъшен

анализ на тези модели не е направен, тъй като в хода на изследването се установи, че във водородния ЯМР спектър на германосиликатният MFI не се наблюдават O-H групи. На Фигура 1.3 са показани моделираните $[4^15^26^2]$ клетки, изградени изцяло от силициеви атоми и от силиций и германий. В две от тях е показана допълнителната електронна плътност от флуоридния анион и от допълнителния кислороден център.

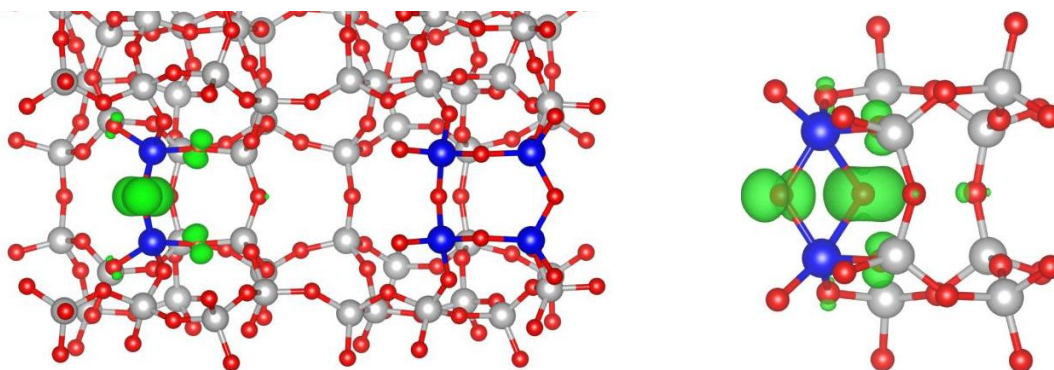


Фигура 1.3. Локалната структура на $[4^15^26^2]$ клетките на оптимизираните зеолитни решетки за (A) 4TPA_4F_SiMFI; (B) SiMFI, (C) GeMFI_{5.9}+O и (D) GeMFI_{5.9}. Силициевите атоми са показани в сив цвят, германиевите в син, кислородите в червен и флуорида в зелено.

Германосиликатни структури без темплейт

За да се провери работна хипотеза, в която се допуска, че допълнителните кислородни центрове от двойния кислороден мост, остават и след премахване на органичния темплейт от решетката на германосиликатния MFI, е направен анализ на разпределението на неподделените електрони в теоретичните модели. Ако допълнителният кислороден център, остава и след калциниране на зеолита, то това би означавало, че отрицателният заряд от кислородния мост трябва да се компенсира от йони в германосиликатната решетка. Хипотезата бе проверена чрез квантовохимична спин-поляризирана оптимизация на вълновата функция. Анализирани бяха резултатите от системите с допълнителен кислороден център с и без положително заредени темплейти, както и на чистите германосиликати, без допълнителен кислород. В моделите без допълнителен кислороден атом - GeMFI_{5.9} и GeMFI₅ не се наблюдава наличие на спинова плътност (разлика в електронната плътност на електроните с различен спин) от неподделени електрони, което означава, че кислородните и германиевите йони са в обичайните си степени на окисление, съответно (-2) и (+4). В системите с допълнителен кислороден център в $[4^15^26^2]$ клетката неподделените електрони са разпределени между двата

кислорода, които формират двоен кислороден мост. Това показва, че допълнителният кислород не влияе върху степента на окисление на германиевите йони, които остават в (+4) степен на окисление, а двата кислородни атома се редуцират до (-1) степен на окисление – O⁻. На Фигура 1.4 е показана спиновата плътност в модела GeMFI_{5.9}+O.



Фигура 1.4. Фрагмент от елементарната клетка на германосиликатен MFI зеолит (Si/Ge=5.9) с допълнителен кислороден център (в ляво) и [4¹⁵26²] клетката, съдържаща двоен кислороден мост, свързващ два германиеви йона (в дясно). Със зелен цвят е показана спиновата плътност, която е локализирана между двата кислородни атома от двойния мост. Със син цвят са показани германиевите атоми, с червен – кислородните и със сив – силициевите.

Пресмятане на вътрешните електронни нива и сравнение с експериментални данни

За да се потвърди съответствието на структурата на германиевите центрове в моделите на германосиликатния зеолит с MFI структура преди и след премахване на органичния темплейт с експериментално изследваните образци, са пресметнати вътрешните електронни нива на системите с и без допълнителен кислороден център в присъствие и отсъствие на тетрапропиламониеви йони. Вътрешните електронни нива могат да се изчислят по приближението на началното състояние, предложено от Колер и Кресе.⁹ Този метод се състои в премахване на електрон от вътрешно ниво от псевдопотенциала на описвания атом без промяна в потенциала, тоест без релаксиране на останалите електрони. По този начин се пренебрегва изцяло електронното екраниране. Енергията на свързване на вътрешния електрон се изчислява директно от разликата между енергиите на Кон-Шам на дадения вътрешен електрон и нивото на Ферми.¹⁰

$$E_{CL}^{initial} = \varepsilon_C - \varepsilon_F$$

Чрез приближението на началното състояние са изчислени енергиите на вътрешните електронни 2p и 3d нива на всички германиеви атоми в моделите. Пресметнати са и 2p нивата на силициевите атоми, които са разположени най-далеч от четиричленния пръстен, съдържащ двоен кислороден мост. Енергията на свързване на вътрешните електрони е коригирана спрямо експериментални XPS (рентгенова фотоелектронна спектроскопия) данни за енергията на Si 2p нивото (103.7 eV). Коригираната енергия на свързване е пресметната по следната формула:

$$E_{CL}^{Corrected} = E_{CL} - E_{CL\ 2p\ Si}^{average} + E_{CL\ Si}^{experimental}$$

Където, E_{CL} е енергията на свързване спрямо енергията на Ферми на дадено вътрешно ниво (пр. Ge 2p), $E_{CL\ 2p\ Si}^{average}$ е осреднената енергия на свързване на 2p нивото на четирите отдалечени силициеви атома и $E_{CL\ Si}^{experimental}$ е експерименталната референтна стойност от 103.7 eV.

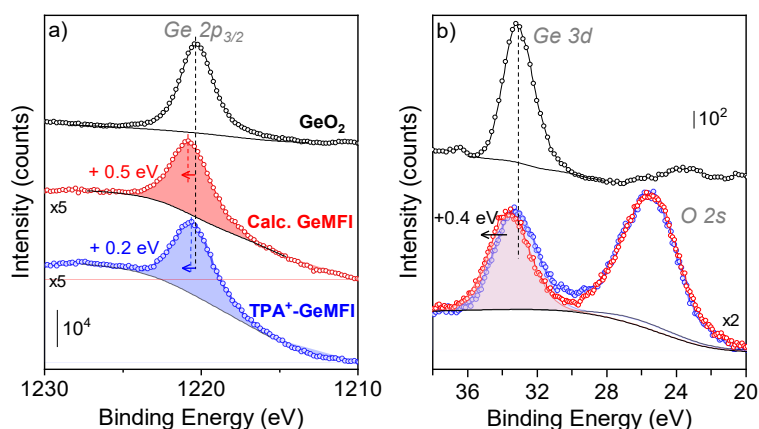
Сравнени са енергиите на свързване на 2p и 3d нивата на германиевите йони, от четиричленния пръстен 4MR (Ge1 и Ge2), в моделите GeMFI_{5.9}, GeMFI_{5.9}+O и 2TPA_O_GeMFI_{5.9}_channel1. Добавянето на допълнителен кислороден център в чистия германосиликатен MFI води до положително отместване от 0.24 eV в 2p нивата на германиевите атоми. По-голяма разлика в Ge 2p нивата се наблюдава между калцинираните структури и системите съдържащи в тетраполиамониеви йона. Отместването в енергията на свързване на 2p нивата в 2TPA_O_GeMFI_{5.9}_channel1 спрямо GeMFI_{5.9} е 1.05 eV, а спрямо модела с допълнителен кислород GeMFI_{5.9}+O – 1.29 eV. Същата тенденция на положително отместване се запазва и при енергията на свързване на 3d германиевите нива при моделите без и с темплейт. По същата методология беше изчислена енергията на вътрешните електронни нива с хибридни обменно-корелационен функционал от теорията на функционала на плътността – PBE0. При този функционал обменната електронна енергия се изчислява по метода на Хартри-Фок. Отместването в енергията на 2p и 3d нивата, дължащо се на присъствието на органичен структуро-насочващ агент в каналите на GeMFI_{5.9}, е аналогично на отместването, изчислено и чрез PBE функционала – 1.05 eV и 1.28 eV. По-голяма разлика в резултатите от двата функционала има при отместванията във вътрешните нива между калцинираната структура с допълнителен кислород и система, съдържаща темплейт.

Изчисленията с хибридният PBE0 показват отместване от 1.65 eV при 2p и 1.76 eV при 3d германиевите нива. Стойностите на коментираните отмествания са показани в Таблица 1.1.

Таблица 1.1. Отместванията в енергията на свързване на вътрешните електронни 2p и 3d нива на германиевите атоми в моделите на германосиликатния MFI в отсъствието и в присъствието на TPA⁺. Положителните стойности показват, че отместването е към по-стабилно електронното ниво.

Models	Ge 2p shift [eV]		Ge 3d shift [eV]	
	PBE	PBE0	PBE	PBE0
[GeMFI _{5.9} +O] – [GeMFI _{5.9}]	0.24	0.60	0.12	0.48
[GeMFI _{5.9}] – [2TPA_O_GeMFI _{5.9_channel1}]	1.05	1.05	1.26	1.28
[GeMFI _{5.9} +O] – [2TPA_O_GeMFI _{5.9_channel1}]	1.29	1.65	1.38	1.76

За да се провери хипотезата, която гласи, че германиевите атоми в GeMFI_{5.9}+O са електроположителни от обичайното, бе направено сравнение с енергията на свързване на вътрешните нива на германия в германиевия диоксид GeO₂. В германиевия диоксид Ge йони са в +4 степен на окисление и данните от неговия фотоелектронен спектър са използвани като референтни. Тъй като в GeO₂ няма силициеви атоми, направихме нови изчисления на енергията на свързване на 2p и 3d нивата в теоретичните модели, като коригирахме енергията на нивата спрямо средната стойност на 1s нивото на кислородните атоми. Всички модели, включително и германиевият диоксид съдържат еднакво координирани кислородни атоми, което прави 1s нивото на кислородните атоми подходящо за тази цел.



Фигура 1.5. Рентгенов фотоелектронен спектър (XPS) на Ge 2p_{3/2} (a) и 3d/O 2s (b) нивата на германиев оксид, калцинираната проба Calc. GeMFI и на темплейт-съдържаща проба TPA⁺-GeMFI.

Моделът от експерименталния спектър TPA⁺-GeMFI отговаря на теоретично моделираната система 2TPA_O_GeMFI_{5.9}_channel1. При нея отместването в 2p нивото на Ge атоми е 0.2 eV спрямо 2p нивото на германия в германиевия диоксид. Тези данни съвпадат с изчислените отмествания спрямо GeO₂ на германиевите атоми в модела с два тетрапропиламонииви йона – 0.16 eV за 2p нивата и 0.15 eV за 3d нивата (Таблица 2.3). На Фигура 1.5. се вижда и отместването на Ge 2p с 0.5 eV и на Ge 3d нивата с 0.4 eV в калцинираната проба. Пресметнатите отмествания в модела без допълнителен кислород GeMFI_{5.9} са 0.39 eV и 0.43 eV, съответно за 2p и 3d, а в модела с двоен кислороден мост GeMFI_{5.9}+O са 0.37 eV и 0.42 eV, за 2p и 3d нивата на германия. Пресметнатите отмествания за трите модела, както и стойностите и корекциите чрез 1s нивото на кислорода са показани в Таблица 1.2.

Таблица 1.2. Изчислените отмествания на 2p и 3d електронни нива в трите коментирани системи на GeMFI спрямо германиевия диоксид. Показани са и енергиите на 1s кислородното ниво и корекциите спрямо него. Всички енергии са в eV. В последните две колони са показани атомните заряди (в e⁻) на германия и разликата в тях спрямо GeO₂.

	Calculated core levels			Corrected (O – Ge)		Shift from GeO ₂		Charges	
	Ge 2p	Ge 3d	O 1s	Ge 2p	Ge 3d	Ge 2p	Ge 3d	q(Ge)	Δq
GeMFI-O	-1191.39	-22.86	-504.03	687.36	-481.17	0.39	0.43	1.68	0.03
GeMFI	-1192.05	-23.53	-504.70	687.35	-481.17	0.37	0.42	1.74	0.09
TPA ⁺ -GeMFI	-1193.68	-25.10	-506.54	687.14	-481.44	0.16	0.15	1.70	0.05
GeO ₂	-1191.99	-23.42	-505.02	686.97	-481.60	0.00	0.00	1.65	0.00

Изводи от изследването

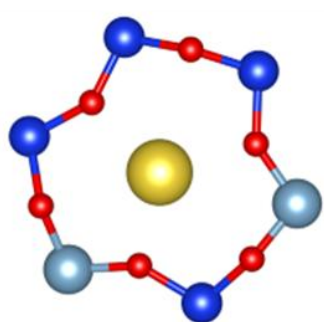
С помощта на експериментални спектрални методи и теоретични изчисления чрез Теория на Функционала на Плътността беше доказано наличието на двоен кислороден мост между два германиеви центъра в [4¹5²6²] клетката на германосиликатен MFI със съотношение Si/Ge = 5.9. Анализ на спиновата плътност в системите показва, че няма несдвоени електрони при германиевите йони, което означава, че германият е в обичайната си +4 степен на окисление за тези системи. Въпреки това, положителните отместванията във вътрешните електронни нива спрямо германиевия диоксид на Ge в GeMFI водят до заключението, че германиевите центрове, участващи в двойните

мостове са по-електроположителни. Близките стойности за отместванията в Ge 2p и 3d нивата между моделите GeMFI_{5.9} и GeMFI_{5.9}+O означават, че много по-вероятно е при калциниране на пробата и премахване на положително заредените тетрапропиламониеви йони да се освобождават и допълнителните кислородни центрове. Съвпадението между изчислените отмествания във вътрешните електронни нива и данните от експерименталния рентгенов фотоелектронен спектър доказват съществуването на двоен кислороден мост в решетката на GeMFI, който компенсира заряда на органичния структуро-насочващ агент.

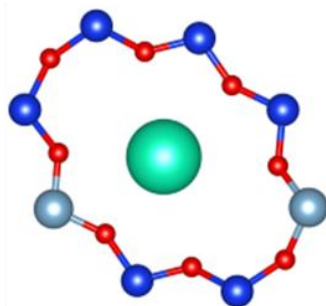
Молекулно-динамично изследване на зеолит RHO при ниски температури

Експериментален проблем

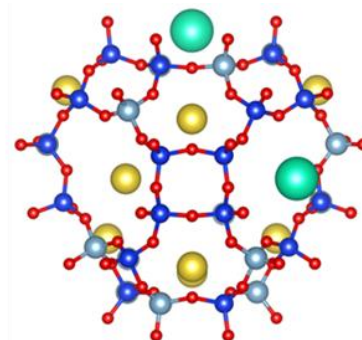
Зеолитът с решетка тип RHO е синтетичен зеолит, който обикновено се получава в присъствието на извънрешетъчни метални катиони. Такива йони могат да бъдат цезиевите и натриевите катиони, които се локализират в различни структурни единици в решетката на RHO. Основните структурни единици в зеолита са *Ita* кухините, единичните шестчленни пръстени (S6R) и двойните осемчленни пръстени (D8R).



S6R (Na⁺)



S8R (Cs⁺)



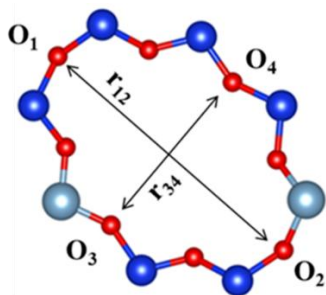
LTA cage

Фигура 2.1. Визуализация на вторичните структурни единици, които изграждат решетката на зеолита RHO. Най-отляво е показан единичен шестчленен пръстен, съдържащ натриев катион; по средата е показан осемчленен пръстен с цезиев йон; вдясно е показана *Ita* кухината с натриеви и цезиеви йони. Със синьо са отбелязани силициевите атоми, със синьо-сив – алуминиевите, с червено – кислородните, с жълто – натриевите и със зелено – цезиевите.

Зеолитът RHO е типичен пример за гъвкава кристална структура, която променя обратимо своята големина и симетрия. Структурната промяна в RHO се дължи на движението на извънрешетъчните метални йони или адсорбция на газове като CO₂.¹⁴ Динамиката в размера на зеолита е съпроводена от промяна в симетричната група, която преминава от centrosиметричната *Im-3m* към ацентричната *I-43m*.¹⁵ Преходът между двете симетрични групи се реализира въз основа на деформация в двойните осемчленни пръстени, които са свързващи звена между *Ita* кухините.

Деформацията в двойните осемчленни пръстени (D8R) се описва от така наречения параметър на елиптична деформация – Δ . Делта параметърът представлява половината от разликата между най-дългото и най-късото разстояние между срещуположни кислородни атоми от пръстена. Колкото по-малка е стойността на Δ , толкова по-кръгла

форма имат осемчленните пръстени и обратното – колкото по-голяма е стойността на параметъра на деформация, толкова по-елипсоидни са D8R.

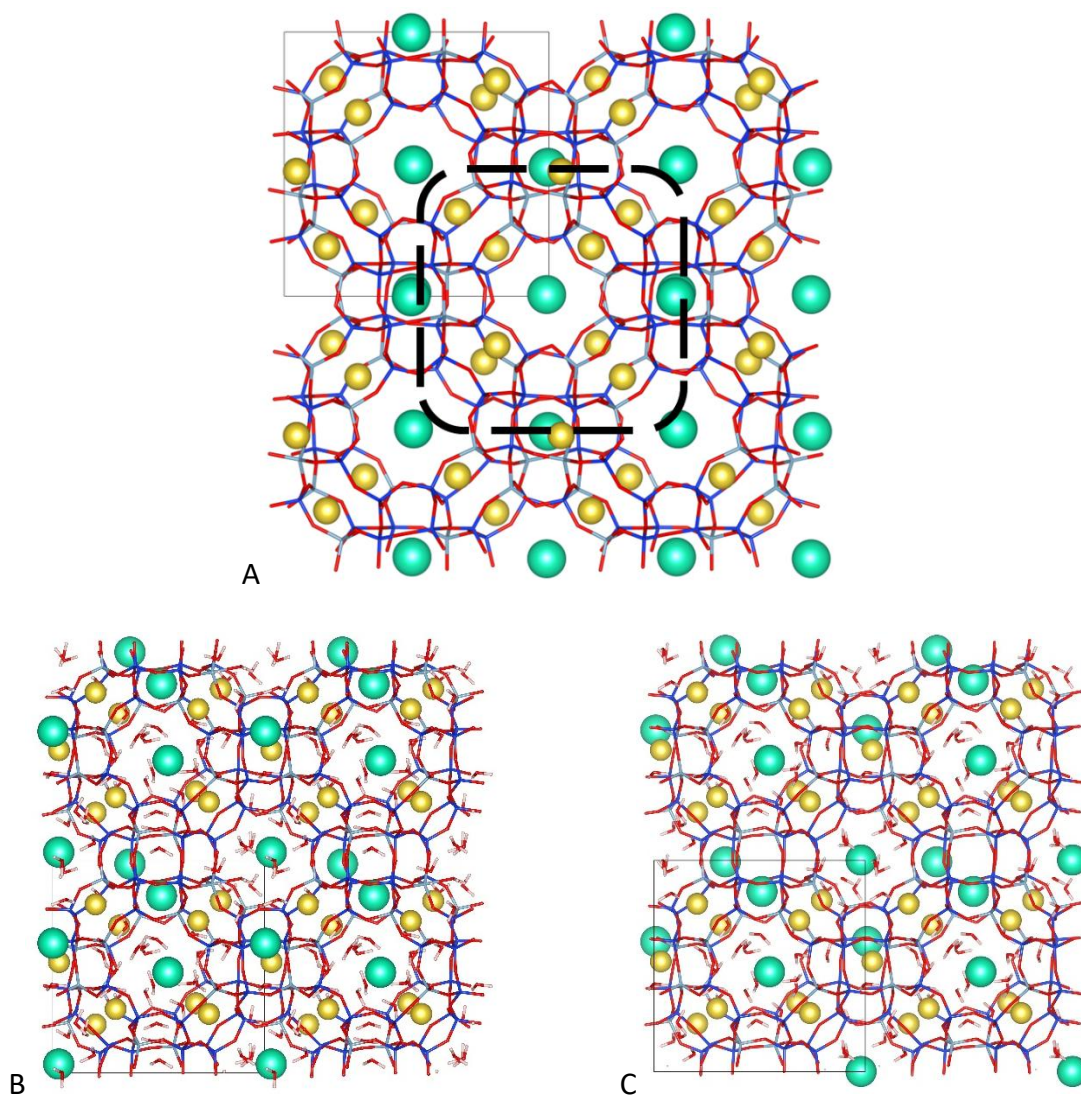


$$\Delta = \frac{1}{2} |r_{12} - r_{34}|$$

Фигура 2.2. Вляво са показани най-дългото r_{12} и най-късото r_{34} разстояния между срещуположни кислородни атоми в осемчленен пръстен от RHO. Вдясно е показана формулата за пресмятане на параметъра на елиптична деформация Δ .

Изчислителен метод и модели

В това изследване е анализирано поведението на зеолит RHO, синтезиран в лабораторията по катализ и спектрохимия в Каен, в присъствието и отсъствието на вода и при охлаждане.¹⁶ За целта са направени теоретични периодични модели с кубична елементарна клетка и начален параметър $a = 14.80 \text{ \AA}$. Всички модели съдържат 5 цезиеви и 9 натриеви извънрешетъчни йона и имат следния химичен състав - $\text{Na}_9\text{Cs}_5\text{Si}_{34}\text{Al}_{14}\text{O}_{96}$. Съотношението Si/Al е равно на 2.43. Всички цезиеви йони са позиционирани в двойни осемчленни пръстени (D8R), а натриевите – в единични шестчленни пръстени (S6R). Една елементарна клетка на RHO съдържа шест двойни осемчленни пръстена, осем шестчленни пръстена и две *Ita* кухини. В хидратираните модели на RHO водните молекули са разпределени в *Ita* кухините. Направени са системи, които съдържат 37, 40 и 46 молекули вода, както и една структура без водни молекули.

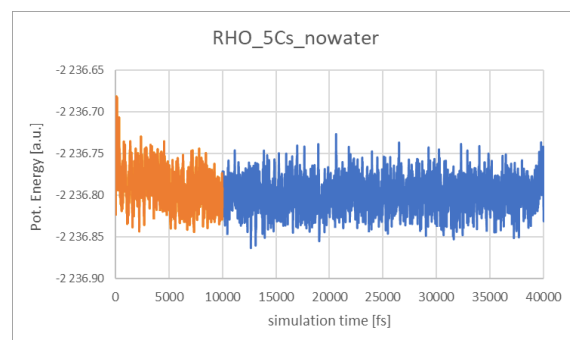
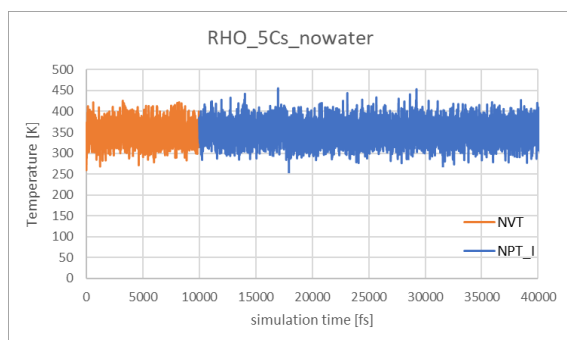


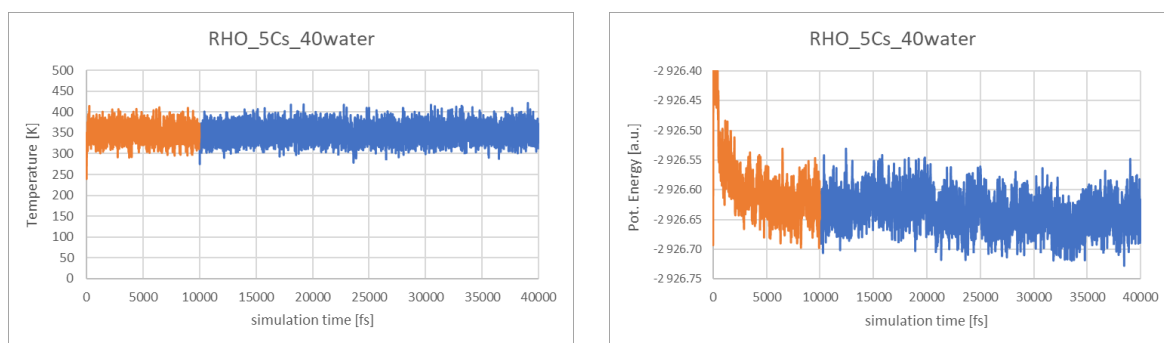
Фигура 2.3. Четири елементарни клетки на модела на RHO без водни молекули (A). С черна пунктирна линия е оградена втората *1ta* кухня. Показани са и четири елементарни клетки на модела с 40 молекули вода (B) и на модела с 37 водни молекули (C).

Направени са квантово-химични оптимизации и *ab initio* молекулно-динамични симулации, с помощта на пакета CP2K/Quickstep.¹⁷ Приложени са DFT изчисления, включващи обменно-корелационния функционал, предложен от Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE)². За всички модели е използван DZVP-MOLOPT-SR-GTH базис.¹⁸ С цел намаляване на изчислителното време е използван комбиниран метод (GPW).¹⁷ Само валентните електрони са третираны експлицитно, а взаимодействията им с останалите йони са описани чрез псевдопотенциали на Goedecker-Teter-Hutter (GTH).¹⁹ Дисперсионните взаимодействия са отчетени чрез емпиричната корекция D3 на Grimme.³ Молекулно-динамичните симулации са направени по метода на Борн-

Опенхаймер. Всички модели първо са третирани в NVT ансамбъл, след което е проследена промяната в размера на клетката чрез NPT_I ансамбъл. Времевата стъпка е подбрана да бъде 1 fs.

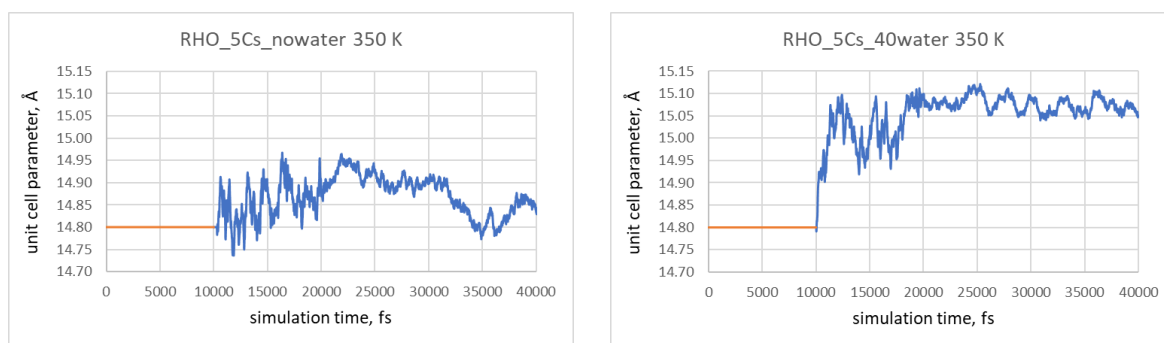
Начални симулации за определяне размера на елементарната клетка
Първоначално геометриите на четирите модела са оптимизирани при фиксиран размер на клетката. Получените структури са симулирани в NVT ансамбъл за 10 пикосекунди при температури от 250 K, 300 K, 350 K и 500 K. Моделирането на 4 системи RHO при 4 различни температури води до наличието на 16 траектории. Големината на делта параметъра е пресметната от средната стойност на шестте двойни осемчленни пръстена във всяка една система. Молекулно-динамичните симулации в NVT ансамбъл описват динамиката на системата при постоянен обем, температура и брой частици в системата. Параметърът на деформация на осемчленните пръстени силно зависи от промяната в големината на елементарната клетка на RHO. Тъй като при този вид пресмятания размерът на клетката не се променя, стойностите на делта параметъра са идентични. Последните геометрии на системите от NVT изчисленията са използвани като начални условия за по-нататъшните симулации в NPT_I ансамбъл. При този вид ансамбъл се пресмята динамиката на частиците при постоянно налягане (1 bar) и температура, като по този начин може да се проследи промяната в размера на клетката. Ансамбълът NPT_I е изотропен и при него се запазва кубичността на елементарната клетка на зеолита. Траекториите на моделите са с обща продължителност от 40 пикосекунди, като първите 10 от тях са в NVT, а последните 30 - в NPT_I ансамбъл. Данните за температурата и потенциалната енергия е записвана на всяка времева стъпка (1 fs), а данните за атомните координати и за параметъра на елементарната клетка на всеки 2 времеви стъпки.





Фигура 2.4. На горния ред са показани еволюцията на температурата в келвини (в ляво) и на потенциалната енергия в атомни единици (в дясно) от симулационното време на системата без водни молекули при 350 K. На долния ред са аналогичните графики на модела, съдържащ 40 водни молекули в *Ita* кухините. С оранжево е обозначен времевия интервал, в който молекулно-динамичните изчисления са проведени в NVT ансамбъл, а със син цвят – в NPT_I.

На Фигура 2.4. се вижда, че температурата и потенциалната енергия на системите не се повлияват силно от прехода между двата вида статистически ансамбли. Промяната в обема на елементарната клетка не променя значително енергията на системите, които остават в термодинамично равновесие. От друга страна, еволюцията на структурните параметри на RHO има различен профил при преминаване към NPT_I ансамбъл. Въпреки равновесното състояние на системите, размерът на елементарната клетка променя стойността си, зависимост от температурата и броя на водните молекули.

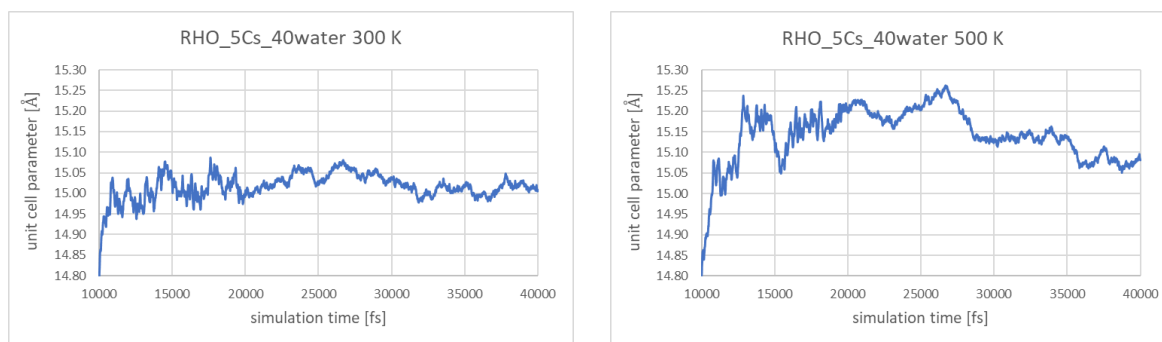


Фигура 2.5. Еволюцията на параметъра на елементарната клетка (в Å) на системата без вода при 350 K (в ляво) и на модела с 40 молекули вода при 350 K (в дясно). Оранжевата линия отговаря на симулациите в NVT ансамбъл при постоянен размер на клетката, равен на 14.80 Å.

Влияние на водата и температурата върху елементарната клетка

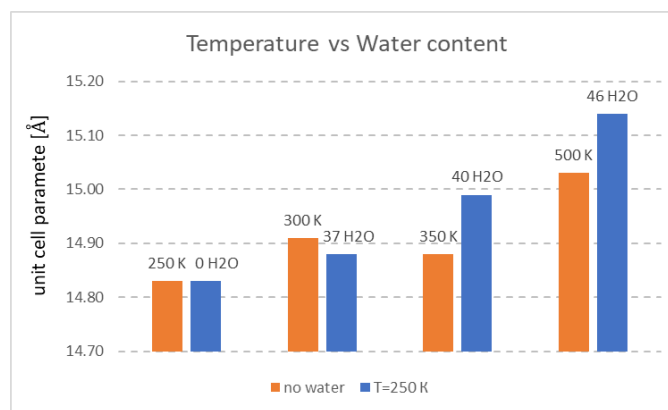
На Фигура 2.5. е показано графично сравнение на два модела с различно съдържание на вода при една и съща температура. Вижда се, че броят на водните молекули влияе върху големината на размера на RHO зеолита. В присъствие на 40 водни молекули

параметърът на елементарната клетка от 14.80 \AA достига и флукутира около средна стойност от 15.08 \AA . В отсъствие на вода размерът на клетката се променя относително по-малко и достига до средна стойност от 14.88 \AA . Освен броят на водните молекули и температурата въздейства върху размера на елементарната клетка на RHO. Системите RHO_5Cs_40water_300K и RHO_5Cs_40water_500K имат една и съща начална геометрия – еднакво разположение на водните молекули и еднаква позиция на извънрешетъчните метални йони. Единствената разлика в молекулно-динамичните симулации на двата модела е зададената температура на термостата. Разликата от 200 K води до разлика от 0.12 \AA в средния размер на зеолита. При 300 K елементарната клетка се разширява до 15.03 \AA , докато при 500 K – до 15.15 \AA . На Фигура 2.6. е показана зависимостта на размера на клетките на двата модела от последните 30 ps симулационно време.



Фигура 2.6. Зависимостта на размера на клетката на модела с 40 водни молекули при 300 K (в ляво) и при 500 K (в дясно) от последните 30 ps от молекулно-динамичните симулации.

Степента на влияние на температурата и броят на водните молекули може да бъде оценена чрез сравнение на промяната в размера на клетките при една и съща температура, но различен брой молекули вода и чрез сравнение на системите без водни молекули при различни температури. Когато температурата на безводната система се покачи от 250 K до 500 K, размерът на клетката нараства от 14.83 \AA до 15.03 \AA . Това е разширяване на клетката с 0.20 \AA или с 1.3 %. По-съществена промяна в клетката се наблюдава при вмъкването на водни молекули в кухините на зеолита. Параметърът на клетката от 14.83 \AA за сухия модел при 250 K нараства до 15.14 \AA при модела с 46 водни молекули, при същата температура. Абсорбираната вода уголемява клетката на RHO с 0.31 \AA или с 2.1 %.



Фигура 2.7. Диаграма на размера на безводните модели на RHO при четирите симуирани температури (оранжево) и на размера на клетката на системите при 250 K с различен брой водни молекули (синьо).

Промяна на групата на симетрия и параметъра на елиптичност

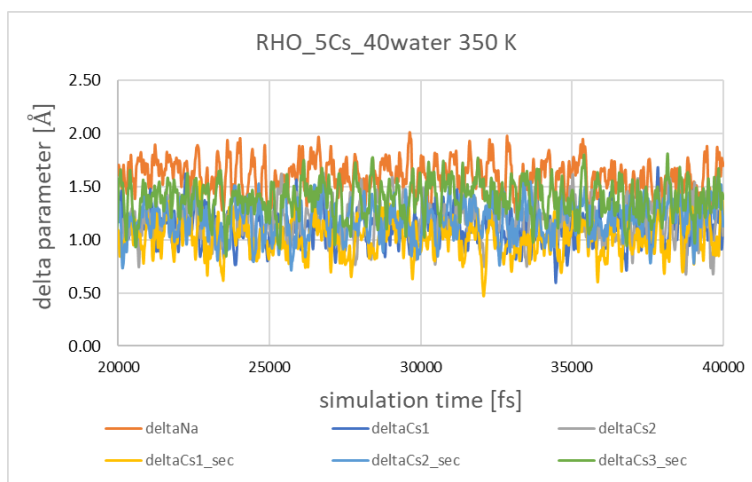
Промяната в големината на клетката на зеолита RHO е свързана с промяна на симетричната група на системата. Ацентричната симетрична група $I-43m$ е характерна за структурата на RHO зеолит с по-малък размер на елементарната клетка, чийто двойни осемчленни пръстени (D8R) имат елиптична форма. Елиптичната форма на осемчленните пръстени се характеризира с висока стойност на параметъра на елиптичност Δ . Другата характерна симетрична група за решетката на RHO е центросиметричната $Im-3m$. Тя се асоциира с по-голям размер на клетката и с по-кръгла форма на двойните осемчленни пръстени – по-малка стойност на параметъра на елиптичност. В молекулно-динамичните траектории са проследени параметрите на деформация на всички D8R във всеки един модел. Избрана е гранична стойност на параметъра $\Delta = 1.35 \text{ \AA}$, чрез която условно да се разделят двете симетрични групи на системите в анализа на траекториите. Всяка една моделирана клетка се състои от 6 двойни осемчленни пръстена. В пет от тях са локализирани цезиеви йони и в един от тях – натриев. В Таблица 2.1. са показани стойностите на параметъра Δ за всеки от шестте двойни осемчленни пръстена в модела с 40 водни молекули при 350 K, изчислени от последните 20 пикосекунди на траекториите. Пресметната е и относителната част на данните под и над граничната стойност от 1.35 \AA и е отнесена към съответната симетрична група.

Таблица 2.1. Параметрите на елиптична деформация Δ на шестте двойни осемчленни пръстена (D8R) в модела на RHO с 40 водни молекули при 350 K. В последната колона е показана относителната част на данните (от последните 20 ps), които принадлежат към симетричната група $Im-3m$.

RHO_5Cs_40water 350 K

D8R	Δ [Å]	Space group
deltaNa	1.59	7 % <i>Im-3m</i>
deltaCs1	1.12	93 % <i>Im-3m</i>
deltaCs2	1.18	82 % <i>Im-3m</i>
deltaCs1_s	1.02	98 % <i>Im-3m</i>
deltaCs2_s	1.20	82 % <i>Im-3m</i>
deltaCs3_s	1.39	39 % <i>Im-3m</i>
Average	1.25	67 % <i>Im-3m</i>

Двойният осемчленен пръстен, в който е локализиран натриев катион се отличава от останалите 5 пръстена с по-висока стойност на делта параметъра. Средната елиптичност от 1.59 Å е над границата от 1.35 Å и този D8R е отнесен към ацентричната симетрия *I-43m*. Само 7 % от стойностите на делта параметъра за последните 20 пикосекунди на този пръстен попадат в интервала от 0 до 1.35 Å. Осемчленните пръстени с цезиеви йони имат по-кръгла форма и по-ниски стойности на параметъра на деформация. Четири от петте D8R с цезиеви йони принадлежат към центросиметричната *Im-3m* симетрия и имат делта параметър под 1.35 Å. Изключение е пръстена, наименуван – deltaCs3_s, който има параметър на елиптичност равен на 1.39 Å. Осреднената стойност на Δ параметъра за модела е 1.25 Å, която съответства на центросиметричната пространствена група, характерна за по-големите размери на RHO клетката. На Фигура 2.8. е показана еволюцията на параметъра на елиптичност на шестте двойни осемчленни пръстена спрямо симулационното време.



Фигура 2.8. Еволюцията на параметъра на деформация на шестте D8R в модела с 40 молекули вода, симулиран при 350 K. Данните са за последните 20 пикосекунди от молекулната динамика.

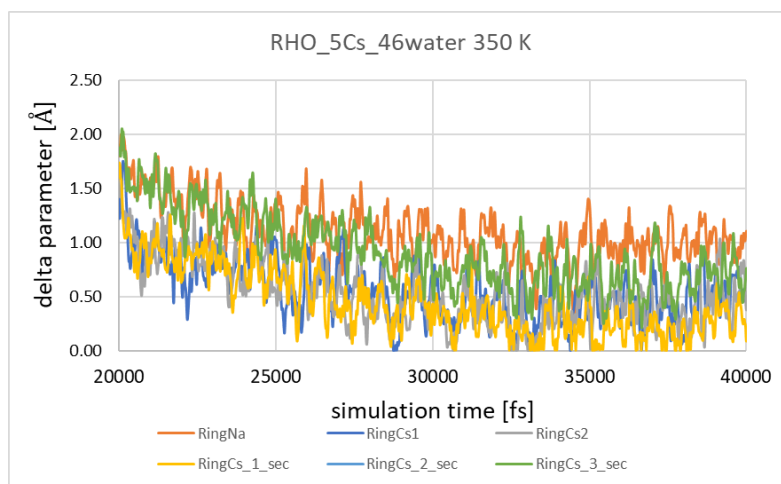
Въпреки че моделът с 40 молекули вода, симулиран при 350 K, има средна стойност на параметъра на деформация, която го класифицира към centrosymmetric пространствена група, формата на осемчленните пръстени в RHO може да бъде доста по-кръгла. Характерни кръгли D8R се наблюдават в молекулно-динамичната траектория на модела с 46 водни молекули. При 350 K всички пръстени с цезиеви йони имат делта параметър под 1.00 Å, а осемчленният пръстен с натрий има $\Delta = 1.10$ Å. Средната стойност на деформацията в модела е 0.63 Å и е два пъти по-ниска от делта параметъра на модела с 40 молекули вода при същата температура.

Таблица 2.2. Параметрите на елиптична деформация Δ на шестте двойни осемчленни пръстена (D8R) в модела на RHO с 46 водни молекули при 350 K. В последната колона е показана относителната част на данните (от последните 20 ps), които принадлежат към симетричната група *Im-3m*.

RHO_5Cs_46water 350 K

D8R	Δ [Å]	Space group
deltaNa	1.10	83 % <i>Im-3m</i>
deltaCs1	0.57	99 % <i>Im-3m</i>
deltaCs2	0.54	100 % <i>Im-3m</i>
deltaCs1_s	0.45	99 % <i>Im-3m</i>
deltaCs2_s	0.67	99 % <i>Im-3m</i>
deltaCs3_s	0.92	87 % <i>Im-3m</i>
Average	0.63	97 % <i>Im-3m</i>

Когато най-дългото и най-късото разстояние на срещуположните кислородни центрове в осемчленните пръстени станат равни едно на друго, делта параметърът приема стойност от 0 Å, а пръстенът придобива кръгла форма. На Фигура 2.9. се вижда, че през последните пикосекунди от траекторията параметрите на деформация на някои от пръстените често пъти достига и флукутира около нулата.



Фигура 2.9. Еволюцията на параметъра на деформация на шестте D8R в модела с 46 молекули вода, симулиран при 350 K. Данните са за последните 20 пикосекунди от молекулната динамика.

По сходен начин са анализирани шестнадесетте траектории и са пресметнати средните стойности на параметъра на елементарната клетка и параметъра на елиптична деформация от последните 20 ps на симулациите. Моделите са отнесени към принадлежащата им симетрична група, според относителната част на данните за елиптичността на двойните им осемчленни пръстени. Безводният модел на RHO и моделът, съдържащ 37 водни молекули, принадлежат към ацентричната $I-43m$ и при четирите симулирани температури. Размерът на клетката на двата модела варира в интервала от 14.83 до 15.03 Å, а делта параметърът им в интервала от 1.40 до 1.72 Å. И при двата модела най-деформирани пръстени и най-малки размери на клетката се наблюдават при температура на термостата от 250 K.

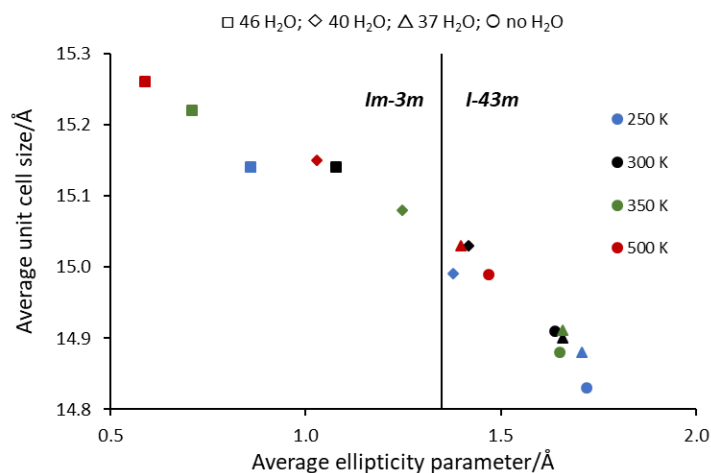
Таблица 2.3. Температурата на термостата от молекулно-динамичните симулации, средната стойност на параметъра Δ и на параметъра на елементарната клетка a , количеството водни молекули за елементарна клетка и относителната част на преобладаващата симетрична група.

Model	Temperature/K	ellipticity parameter $\Delta/\text{\AA}$	$a/\text{\AA}$	H ₂ O amount (per unit cell)	Space group
1	250 K	$\Delta=1.72$	14.83	no water	98% $I-43m$
1	300 K	$\Delta=1.64$	14.91	no water	94% $I-43m$
1	350 K	$\Delta=1.65$	14.88	no water	98% $I-43m$
1	500 K	$\Delta=1.40$	15.03	no water	64% $I-43m$
2	250 K	$\Delta=1.71$	14.88	37	96% $I-43m$
2	300 K	$\Delta=1.66$	14.90	37	93% $I-43m$
2	350 K	$\Delta=1.66$	14.91	37	95% $I-43m$

2	500 K	$\Delta=1.47$	14.99	37	68% <i>I-43m</i>
3	250 K	$\Delta=1.38$	14.99	40	45% <i>I-43m</i>
3	300 K	$\Delta=1.42$	15.03	40	59% <i>I-43m</i>
3	350 K	$\Delta=1.25$	15.08	40	67% <i>Im-3m</i>
3	500 K	$\Delta=1.03$	15.15	40	85% <i>Im-3m</i>
4	250 K	$\Delta=0.86$	15.14	46	99% <i>Im-3m</i>
4	300 K	$\Delta=1.08$	15.14	46	86% <i>Im-3m</i>
4	350 K	$\Delta=0.71$	15.22	46	95% <i>Im-3m</i>
4	500 K	$\Delta=0.59$	15.26	46	99% <i>Im-3m</i>

При системата с 40 молекули вода размерът на клетката на зеолита нараства при всяко едно от покачванията в температурата. При 250 и 300 K параметърът на елиптичност на модела е близък до граничната стойност от 1.35 Å – 1.38 и 1.42 Å. При тези температури системата преминава от ацентрична към centrosиметричната симетрична група и обратно. Процентното съотношение между двете симетрии е 45% *I-43m* към 55% *Im-3m* при 250 K и 59% *I-43m* към 41% *Im-3m* при 300 K. При по-високите температури от 350 и 500 K моделът с 40 молекули вода приема предимно centrosиметричната група и разширява клетката си до 15.08 и 15.15 Å.

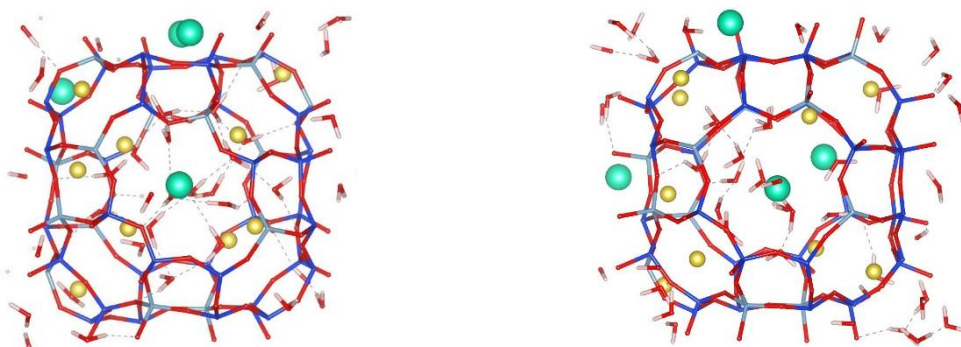
Най-голям размер на клетката на RHO и най-малко деформирани двойни осемчленни пръстени се наблюдават в молекулно-динамичните траектории на системата с 46 молекули вода. Делта параметърът намалява от 0.86 Å при 250 K до 0.59 Å при 500 K. Точно обратната е зависимостта на размера на елементарната клетка от температурата. При 500 K параметърът на клетката е 15.26 Å и при понижаване на температурата до 250 K се свива до 15.14 Å. Обратнопорпорционалната зависимост между параметъра на деформация и големината на клетката е показана на Фигура 2.10. С повишаване на броя на водните молекули в *Ita* кухините на RHO се увеличава размерът на зеолита и намалява параметърът на елиптичност на двойните осемчленни пръстени. Подобна тенденция се вижда и при покачване на температурата. Резултатите между безводния модел и системата с 37 молекули вода са много идентични и при тях се наблюдават известни отклонения.



Фигура 2.10. Зависимостта на средния размер на елементарната клетка от осреднения параметър на елиптична деформация за всяка от симулираните температури. Точките обозначени с различни геометрични фигури (кръг, триъгълник, ромб и квадрат) отговарят на различното количество вода в моделите. Вертикалната линия показва граничната стойност от 1.35 Å, разделяща принадлежността на системите към двете симетрични групи.

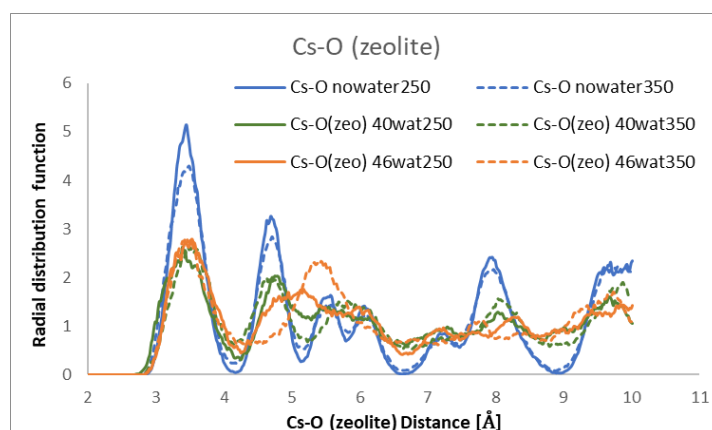
Анализ на позицията на алкалните йони

Големината на зеолита RHO и деформацията на осемчленните му пръстени зависят от позицията на извънрешетъчните катиони и взаимодействията на тези йони със алумосиликатната решетка. В началото на молекулно-динамичните пресмятания във всеки един модел цезиевите йони са позиционирани в центъра на D8R, тоест между два единични осемчленни пръстена, свързани с кислородни мостове. В хода на симулациите цезиевите йони Cs⁺ променят позициите си поради солватирането от водните молекули и поради взаимодействия със зеолитната решетка. На Фигура 2.11. са показани моментни кадри от траекториите на два модела, които принадлежат към различните симетрии и в които се вижда, че цезиевите йони имат различно разположение.



Фигура 2.11. Визуализация на кадър от траекторията на моделите: i) с 37 молекули вода при 250 K (вляво), принадлежащ към ацентричната *I-43m* ; $\Delta = 1.94 \text{ \AA}$ и ii) с 46 молекули вода при 500 K (вдясно), принадлежащ към центросиметричната *Im-3m* ; $\Delta = 0.00 \text{ \AA}$.

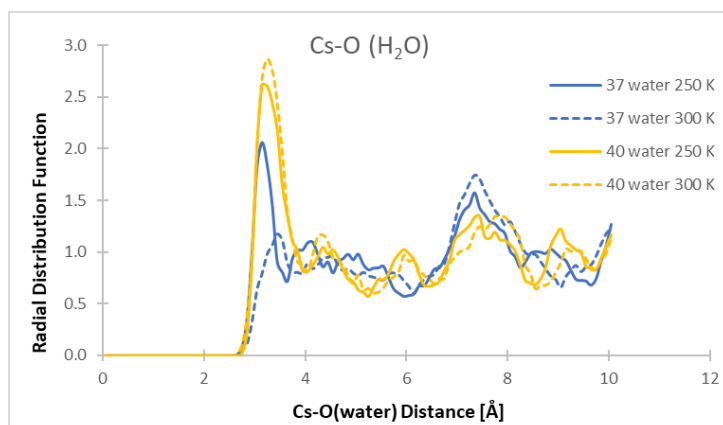
Взаимодействията между извънрешетъчните катиони и зеолитната решетка или водните молекули могат да се оценят чрез радиално-разпределителните функции (RDF) на разстоянията между натрий/цезий и кислородните атоми от решетката на RHO или от водните молекули. По-детайлно са разгледани разпределителните функции на цезиевите йони, тъй като при тях се наблюдават разлики в отделните системи. В безводните модели са пресметнати RDF само на разстоянията Cs⁺-O(zeolite) и са сравнени със същите функции на системите с 40 и 46 молекули вода, симуирани при 250 и 350 K. Колкото по-висока стойност имат радиално-разпределителните функции за дадено разстояние Cs-O, толкова по-силно координирани са цезиевите йони към кислородните атоми от алумосиликатната решетка. И за четирите разглеждани модела първият пик в RDF е в интервала между 3.35 - 3.55 Å, но стойностите на функциите на безводните модели са около два пъти по-високи. Това означава, че присъствието на вода в системите променя позицията на цезиевите йони, които се отдалечават от най-близките кислороди от решетката (тези от D8R) и се насочват към големите *Ita* кухини. На Фигура 2.12. са показани радиално-разпределителните функции Cs-O(zeolite) за четирите траектории, пресметнати от последните 10 ps, чрез програмния пакет на VMD.²⁰



Фигура 2.12. Радиално-разпределителната функция на разстоянието цезий – кислород (от зеолитната решетка) на: i) модела без вода при 250 K (синя непрекъсната линия); ii) модела без вода при 350 K (синя прекъсната линия); iii) модела с 40 водни молекули при 250 K (зелена непрекъсната линия); iv) модела с 40 водни молекули при 350 K (зелена прекъсната линия); v) модела с 46 водни молекули при 250 K (оранжева непрекъсната линия) и vi) модела с 46 водни молекули при 350 K (оранжева прекъсната линия).

В системите с 40 и 46 молекули вода цезиевите йони са солватирани и мобилността им между двойните осемчленни пръстени и голямата кухня в клетката зависи от взаимодействията им с кислородните атоми от водните молекули. Същото се отнася и за системата с 37 водни молекули. В предходния анализ на структурните параметри на решетката на RHO се забеляза, че системата с 37 молекули вода има много близки стойности на параметъра на клетката и на Δ с тези на безводния модел при всички температури. Разликата в траекториите между модела RHO_37water и модела RHO_40water е значителна, въпреки че системите се различават само с 3 броя водни молекули. Отличителното поведение на системата с 37 молекули вода спрямо другите хидратирани модели може да се обясни чрез сравнение на разпределителните функции на разстоянието цезий – кислород (H_2O).

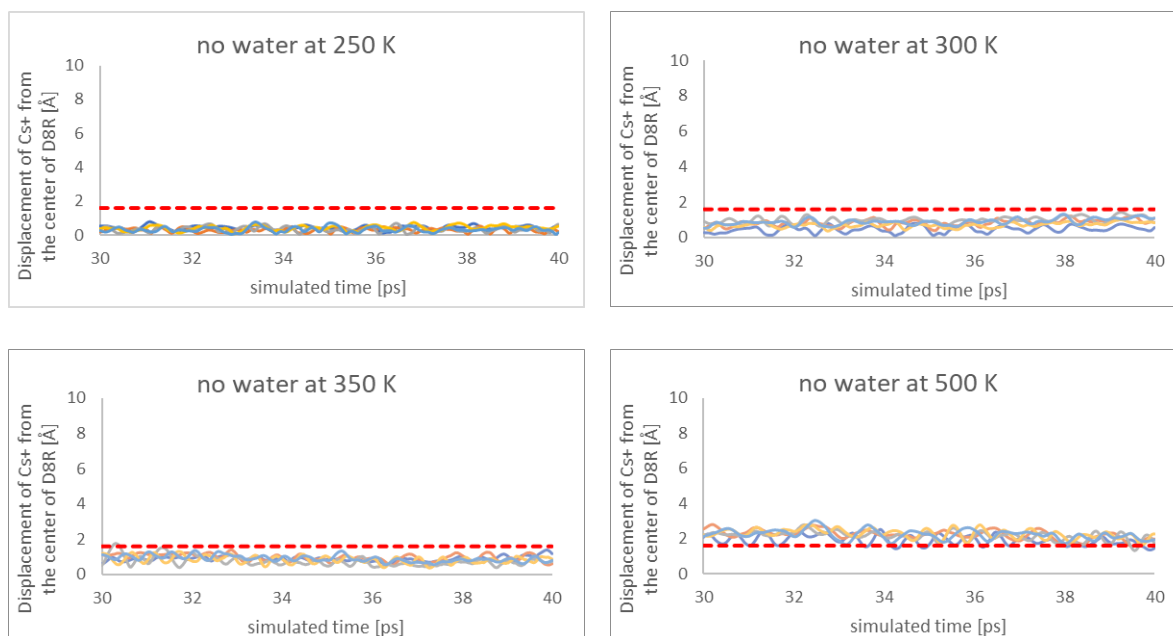
Първият пик в RDF при 250 K за двата хидратирани отговаря на разстоянията от 3.15 Å за RHO_40water и от 3.35 Å за RHO_46water. При 350 K първият пик в RDF и за двата модела е при 3.25 Å. Стойностите на радиално-разпределителните функции на двете системи са много сходни – за 250 K са в интервала 2.7 – 2.9, а за 350 K между 2.2 и 2.5. Различно е структурирането на водата около цезиевите катиони в модела с 37 молекули вода. При 250 K стойността на RDF за първия пик в системата RHO_37water е 2.05, а при 300 K – само 1.2. Стойността на RDF в разстоянието Cs-O(H_2O) равна на 1 означава, че не се наблюдава структурирана подредба на водата около цезиевите йони. Стойността на радиално-разпределителната функция при първия пик в системата с 40 водни молекули при 300 K е 2.8. Резултатите от подобни RDF може да се интерпретират като характерни разстояния на първа, втора и т.н. хидратни обвивки на металните катиони. В модела с 37 водни молекули разпределителните функции имат ниски стойности, което означава, че цезият взаимодейства слабо с водата. По тази причина системата RHO_37water има подобно поведение на безводния модел.



Фигура 2.13. Радиално-разпределителната функция на разстоянието цезий – кислород (от водните молекули) на: i) модела с 37 молекули вода при 250 K (синя непрекъсната линия); ii) модела с 37 молекули вода при 300 K (синя прекъсната линия); iii) модела с 40 молекули вода при 250 K (жълта непрекъсната линия) и iv) модела с 40 молекули вода при 300 K (жълта прекъсната линия).

Освен радиално-разпределителни функции е проследено отместването на цезиевите йони от началната им позиция в двойните осемчленни пръстени. Разстоянието между двата единични осемчленни пръстени, които формират D8R е 3.2 \AA . Цезиевите йони са локализирани в средата между двата единични пръстена (S8R), което означава, че при отместване от 1.6 \AA те остават в границите на D8R и не навлизат в *Ita* кухнята. Отмествания над 1.6 \AA показват, че цезиевият йон е мигрирал към *Ita* кухнята и остава двойния осемчленен пръстен, в който е бил, освободен от извънрешетъчен йон. Движението на металните катиони от D8R към големите кухни е свързано с гъвкавостта на RHO зеолита и с механизма за пропускане на различни молекули през осемчленните прозорци. Навлизането на цезия към кухнята води до уголемяване на размера на зеолита и до промяна в симетричната група и способността за селективна адсорбция. В хода на молекулно-динамичните симулации са проследени отместванията на петте цезиеви йона във всички траектории. Анализирани са резултатите от последните 10 пикосекунди. Забелязва се, че средните отмествания на цезиевите йони от центъра на двойните осемчленни пръстени за безводните модели са най-малки. При 250, 300 и 350 K отместванията са под 1.6 \AA , което показва, че цезият остава в границите на двойните пръстени. При 500 K, средното отместване от 2.17 \AA надхвърля граничната стойност и показва, че Cs^+ флукутират около границата на D8R и *Ita* кухнята, под въздействието на високата кинетична енергия. Осреднените стойности на

отместванията не дават информация за индивидуалното поведение на всеки от петте цезиеви йона, което зависи от разпределението на водни молекули около тях. На Фигура 2.14. са показани отместванията на всеки един от петте цезия в безводните системи на RHO.



Фигура 2.14. Отместванията от центъра на D8R на всеки от петте цезиеви йона в безводния модел на RHO при 250, 300, 350 и 500 K. Данните се отнасят за последните 10 ps от молекулодинамичните траектории. С червена пунктирна линия е отбелязано разстоянието от средата на D8R до граничните (*c Ita* кухнята) единични осемчленни пръстени S8R – 1.6 Å.

При модела без водни молекули и петте цезиеви катиона се отместват от средата на двойните пръстени с подобно отклонения. Липсата на вода прави обкръжението на всички Cs⁺ почти еднакво и не се наблюдава различие в мобилността на някой от йоните. Различно е поведението на извънрешетъчните йони при системите с водни молекули. Координирането на кислородните атоми от водата към цезия е различно за всеки отделен йон и това води до вариации в отместванията на йоните в една и съща система при дадена температура. При модела RHO_40water_350K три от цезиевите йони остават в границите на двойните осемчленни пръстени и имат средни отмествания в интервала 0.7 – 0.9 Å. От друга страна, останалите два йона в същата система навлизат в *Ita* кухнята, но по различен начин. Единият от тях има средно отместване 2.96 Å и остава сравнително близко до D8R, в който първоначално се е намирал. Другият има средно отместване от 5.52 Å и навлиза дълбоко в голямата кухня.

Сравнение с експериментални резултати

Резултатите от молекулната динамика за структурните параметри на зеолита RHO са сравнени с in-situ XRD анализ. Дифрактограмата показва наличие на две фази RHO на хидратиранта проба при 300 К. Едната фаза има размер от 15.09 Å и параметър на елиптична деформация $\Delta = 1.13$ Å. Другата фаза е с по-малък размер от 14.84 Å. При 250 К експериментално се наблюдава само една фаза на RHO с размер на клетката от 15.09 Å и делта параметър от 1.08 Å. При тези условия водата в *Ita* кухините е замръзнала и решетката принадлежи към центросиметричната *Im-3m* пространствена група.

Таблица 3.5. Експериментални данни от in-situ XRD анализ за параметъра на елементарната клетка и параметъра на елиптична деформация (в червено) на зеолита RHO при 300 К и 250 К. С черен цвят са показани изчислените структурни параметри от молекулно-динамичните симулации за моделите с 37, 40 и 46 водни молекули и са отнесени към съответните експериментални проби.

Experimental samples	Exp. a, Å	Simulated cell parameter a, Å			Exp. Δ	Simulated ellipticity parameter Δ , Å		
		37 H ₂ O	40 H ₂ O	46 H ₂ O		37 H ₂ O	40 H ₂ O	46 H ₂ O
Hydrated at 300 K	15.0931		15.03	15.14	1.13	1.66	1.42	1.08
Hydrated at 300 K	14.8390	14.90						
Frozen at 248 K H ₂ O	15.0924	14.88	14.99	15.14	1.08	1.71	1.38	0.86

Системата с 37 молекули вода има среден размер на елементарната клетка от 14.90 Å при температура на термостата от 300 К. Този размер на клетката отговаря на малката хидратирана фаза на RHO ($a=14.84$ Å), наблюдавана експериментално, при същата температура. По-голямата експериментално определена фаза на хидратираната проба при 300 К има размер от 15.09 Å, която съответства на междинна стойност между двете моделирани системи с 40 и 46 водни молекули. От сравнението на експерименталните и изчислителните резултати може да се заключи, че двете фази с решетка тип RHO, регистрирани в дифрактограмата, съдържат различно количество абсорбирана вода в кухините си. Когато хидратираната проба на RHO се замрази до 250 К, размерът на зеолита става 15.09 Å, а параметърът на деформация на D8R – 1.08 Å. Така определените параметри съответстват на теоретичния модел с 46 водни молекули при 250 К. Малките разлики в размера на клетката и параметъра на елиптичност могат да се дължат на

непълно хидратиране на пробата в лабораторни условия, поради относителната влажност на средата, при която е извършен експеримента.

Изводи от изследването

Чрез квантова молекулна-динамика на Борн-Опенхаймер бе оценено влиянието на температурата и на количеството абсорбирана вода върху големината на размера на зеолита RHO. От симулациите на четири модела с различно съдържание на водни молекули, моделирани при четири различни температури, се установи, че количеството вода в кухините на RHO са определящи за размера и формата на алумосиликатната решетка. Параметърът на деформация на шестте двойни осемчленни пръстена в елементарната клетка на RHO бе пресметнат и въз основа на неговата стойност системите бяха причислени към съответстващата им симетрична група. Зависимостта на намаляване на параметъра на елиптична деформация от нарастването на размера на клетката на зеолита бе наблюдавана и при промяната и на количеството вода и при разлика в температурата. От радиално-разпределителните функции на разстоянието между цезиевите йони и кислородните атоми от водните молекули бяха оценени взаимодействията между извънрешетъчните катиони и водата. Разликата в разпределителните функции обяснява различните структурни параметри на RHO при 300 K, наблюдавани при системите с 37 и 40 молекули вода. Тези резултати от теоретичното изследване съвпадат с наличието на две фази RHO в експериментално получената рентгенова дифрактограма.

Квантовохимично моделиране на взаимодействията на органичен структуро-насочващ агент (OTMAC) със силикатни и боросиликатни зеолити

Експериментален проблем

Получаването на зеолит с определен тип решетка може да се постигне чрез целенасоченото използване на органични помощни вещества, наречени структуро-насочващи агенти (OSDA). Съвместно с регулиране на състава на началния гел, присъствието на извънрешетъчни метални йони, времето за синтез и др., органичните помощни молекули могат да послужат за получаване на зеолит с точно определени параметри – съотношение на различни T атоми, количество на дефекти в структурата и разпределение на хетероатомите в решетката.²¹ Често зеолити се синтезират с помощта на зародишни кристали, които въздействат върху началния синтетичен гел и се получават продукти със същия или друг тип решетка. Комбинацията от влиянието на един и същ органичен агент и зародишо-насочен синтез е изследвана от учени в лабораторията по зелена инженерна химия и индустриален катализ към института по нефтохимия в Шанхай. Те получават различни боросиликатни зеолити в присъствието на октилтриметиламониев хлорид (OTMAC) и различни зародиши. Резултатите показват, че използването на еднакъв състав на синтетичния гел (B_2O_3/SiO_2) и различен тип зеолитни зародиши води до получаване на неочаквани кристализационни продукти.²²

Изчислителен метод и модели

За да се изяснят причините за образуването на крайните боросиликатни решетки, е направено квантовохимично моделиране на взаимодействията между органичния структуро-насочващ агент и чистите силициеви и боросиликатните зеолитни структури. За целта са направени общо 30 теоретични модела – 15 на силициеви зеолитни решетки, съдържащи октилтриметиламониев хлорид и 15 на боросиликатните им аналози с OTMA⁺. Сред тези 15 различни видове зеолити присъстват такива, които са получени в хода на експерименталното изследване, но има и такива, които не са наблюдавани като кристализационни продукти. Използваните параметри на симулационните клетки са показани в Таблица 3.1. Тъй като размерите на CHA, ERI, FER, MOR, MTT, MTW, SFE и TON са осезаемо по-малки от тези на останалите зеолити, за тях са използвани уголемени елементарни клетки.

Таблица 3.1. Характеристики на моделираните структури: параметри на симулационните клетки (векторите А,В и С са в Å, а ъглите са в градуси), броят на Т атомите за симулационна клетка (Т/сc) и изчислените енергии на трансформация спрямо α-кварц за Т атом – E_{trans} в meV.²³

Code	A	B	C	α	β	γ	T/sc	E _{trans}	ΔE _{Bsi}
CHA ^a	13.675	13.675	29.534	90	90	120	72	141	160
ERI ^a	13.054	26.108	15.175	90	90	120	72	133	146
EUO	13.901	22.861	20.582	90	90	90	112	122	138
FAU	24.345	24.345	24.345	90	90	90	192	142	156
FER ^a	19.018	14.303	15.082	90	90	90	72	113	131
ITH	12.565	11.661	21.930	90	90	90	56	112	135
IWV	27.826	26.081	13.944	90	90	90	152	150	153
MFI	20.090	19.738	13.142	90	90	90	96	107	117
MOR ^a	18.256	20.534	15.084	90	90	90	96	114	127
MRE	16.866	14.473	20.390	90.83	89.98	89.6	96	79	94
MTT ^b	15.768	22.031	11.384	90	90	90	72	110	130
MTW ^b	25.552	15.768	12.117	90	109.31	90	84	108	127
MWW	14.390	14.390	25.198	90	90	120	72	130	148
SFE ^c	11.457	15.765	27.988	90	100.96	90	84	126	140
TON ^b	14.105	17.842	15.768	90	90	90	72	109	132

a – елементарната клетка е удвоена за целта на изследването

b - елементарната клетка е утроена за целта на изследването

c - елементарната клетка е умножена по 6 за целта на изследването

В кухините и каналите на всеки от моделите са поставени по 2 или 4 триметилквартетамониеви йони и хлоридни аниони. В чистите силициеви структури са изследвани различни възможни позиции на хлоридните аниони .

Получаването на различни кристализационни продукти, получени от един и същ зародиш в присъствието на един и същ темплейт, може да се обясни чрез два ключови енергетични фактора. Първият представлява стабилността на самите силициеви решетки, която може да се изчисли чрез енергията на трансформация на съответния зеолит спрямо стабилната структура на α-кварца. Вторият е енергията на взаимодействие между неорганичната зеолитна решетка и органичните структуро-насочващи агенти. Тази енергия включва и енергията на деформация на решетките, породена от присъствието на органични молекули в кухините им. Двата вида енергии са пресметнати чрез квантовохимични геометрични оптимизации, направени с помощта на пакета CP2K/Quickstep.¹⁷ Приложени са DFT изчисления, включващи обменно-корелационния функционал, предложен от Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE)². За всички модели е използван DZVP-MOLOPT-GTH базис.¹⁸ С цел намаляване на изчислителното

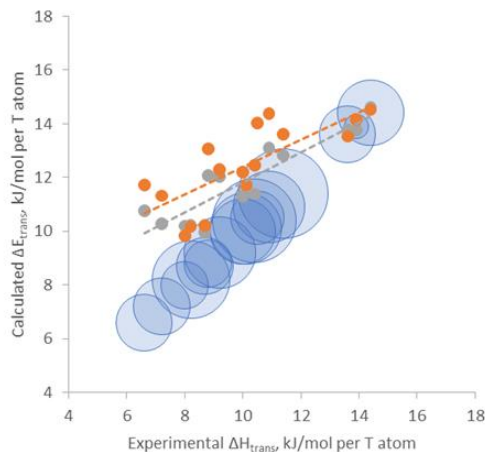
време е използван комбиниран метод (GPW).¹⁷ Само валентните електрони са третирани експлицитно, а взаимодействията им с останалите йони са описани чрез псевдопотенциали на Goedecker–Teter–Hutter (GTH).¹⁹

Енергия на трансформация на зеолитните решетки

Енергията на трансформация на 15-те решетки спрямо алфа-кварца е пресметната по следното уравнение:

$$E_{trans} = E_{DFT}(zeolite)/N - E_{DFT}(\alpha - quartz)/81$$

В уравнението с E_{DFT} означена общата енергия на всяка система, N е броят на SiO_2 единиците в симулационните клетки. Тъй като α -кварцът е по-стабилен от зеолитните решетки, енергията на трансформация ΔE_{trans} има положителни стойности и по-ниските стойности отговарят на по-стабилни зеолитни структури. Най-енергетично изгодно е да се формират решетките на MRE, MFI и MTW, които имат $E_{trans} = 79, 107$ и 108 meV, а най-нестабилни са структурите на FAU, CHA и ERI със стойности на енергията на трансформация за T атом от 142, 141 и 133 meV (Таблица 3.1.). За да се провери точността на използвания метод за определяне на стабилността на силициевите форми на зеолитните решетки е направено по-обширно изследване, в което са оптимизирани всички познати, непрекъснати зеолити.⁸ Резултатите за шестнайсет структури за енергията на трансформация спрямо алфа-кварца са сравнени с експериментални данни за енталпия на този вид превръщане, докладвани от Navrotsky и съавтори,²⁴ както и с аналогични резултати от изчисления чрез невронни мрежи.²⁵ И при двата вида изчисления е получават по-високи енергии на трансформация спрямо експериментално получените енталпии. По-големи отклонения се наблюдават в данните за по-стабилните изследвани решетки. Тази тенденция е показана на Фигура 3.1., в която експерименталните резултати са показани с кръгове, които представят стандартната грешка в използвания калориметричен метод.



Фигура 3.1. Пресметнатите енергии на трансформация E_{trans} спрямо експерименталните енталпии на трансформация. Данните от изследването чрез невронни мрежи са показани в сив цвят, резултатите от нашето DFT изчисление – в оранжев.²³ Със сини кръгове е показан обхвата на експерименталните резултати, включващ стандартната грешка на метода.

За зеолити, които съдържат хетероатоми в решетките си, е използван разширен подход за пресмятане на стабилността на структурите, тъй като алфа-кварцът се състои само от Si и O. Когато като T атоми присъстват тривалентни елементи като Al и B, трябва да се съобрази и наличието на протони или метални йони, които компенсират заряда. При тези случаи е предложено като референтна структура да се използват съединения, съдържащи хидроксилни групи – в случая на бора – метаборна киселина HBO_2 . Тогава, уравнението за формиране на боросиликатен зеолит има следния вид:

$$\Delta E_{Asi}(H_m A_m Si_n O_{2m+2n}) = [E(H_m A_m Si_n O_{2m+2n}) - n \cdot E(SiO_2) - m \cdot E(HAO_2)] / (m+n)$$

където A и HAO_2 са тетраедричният хетероатом и съответното референтно съединение (метаборна киселина). Резултатите за ΔE_{Bsi} са много сходни на тези за E_{trans} (Таблица 3.1). Най-стабилните боросиликатни решетки са MRE, MFI, MOR и MTW с ΔE_{Bsi} от 94 до 127 meV. Когато съставът на зеолита е само от Si и O, ΔE_{Asi} е равно на $E_{trans} = \Delta E_{Si}$.

Енергия на взаимодействие между силициевите зеолитни решетки и OSDA
 Другият енергетичен компонент е енергията на взаимодействие. Взаимодействията между силициевите зеолитни решетки и октилтриметиламониевите йони са оценени чрез пресмятане на енергията на взаимодействие (IE). За тази цел е направен един допълнителен модел, който включва един положително зареден амониев йон и хлориден противойон, позициониран в близост до алкилирания азотен атом. Този помощен модел е оптимизиран в симулационните клетки на всеки от изследваните

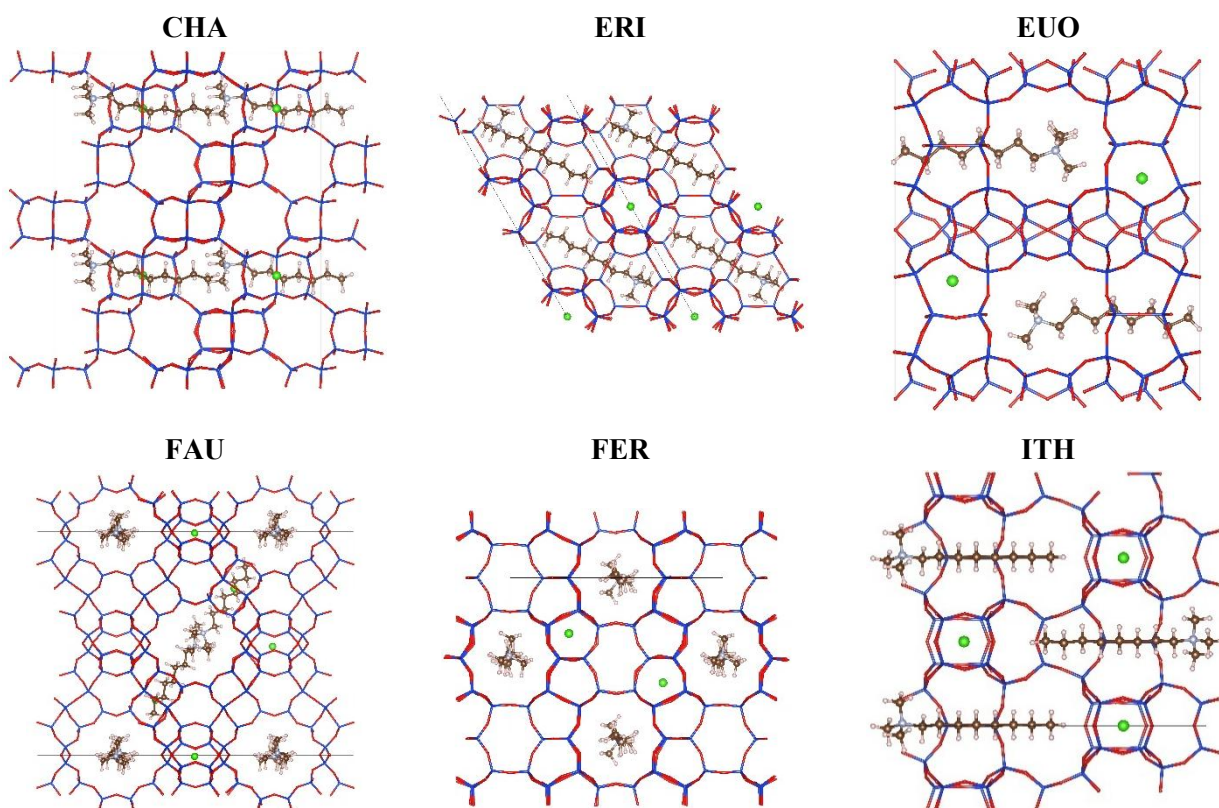
зеолити. Энергията на взаимодействия за силикатните системи се описва от следното уравнение:

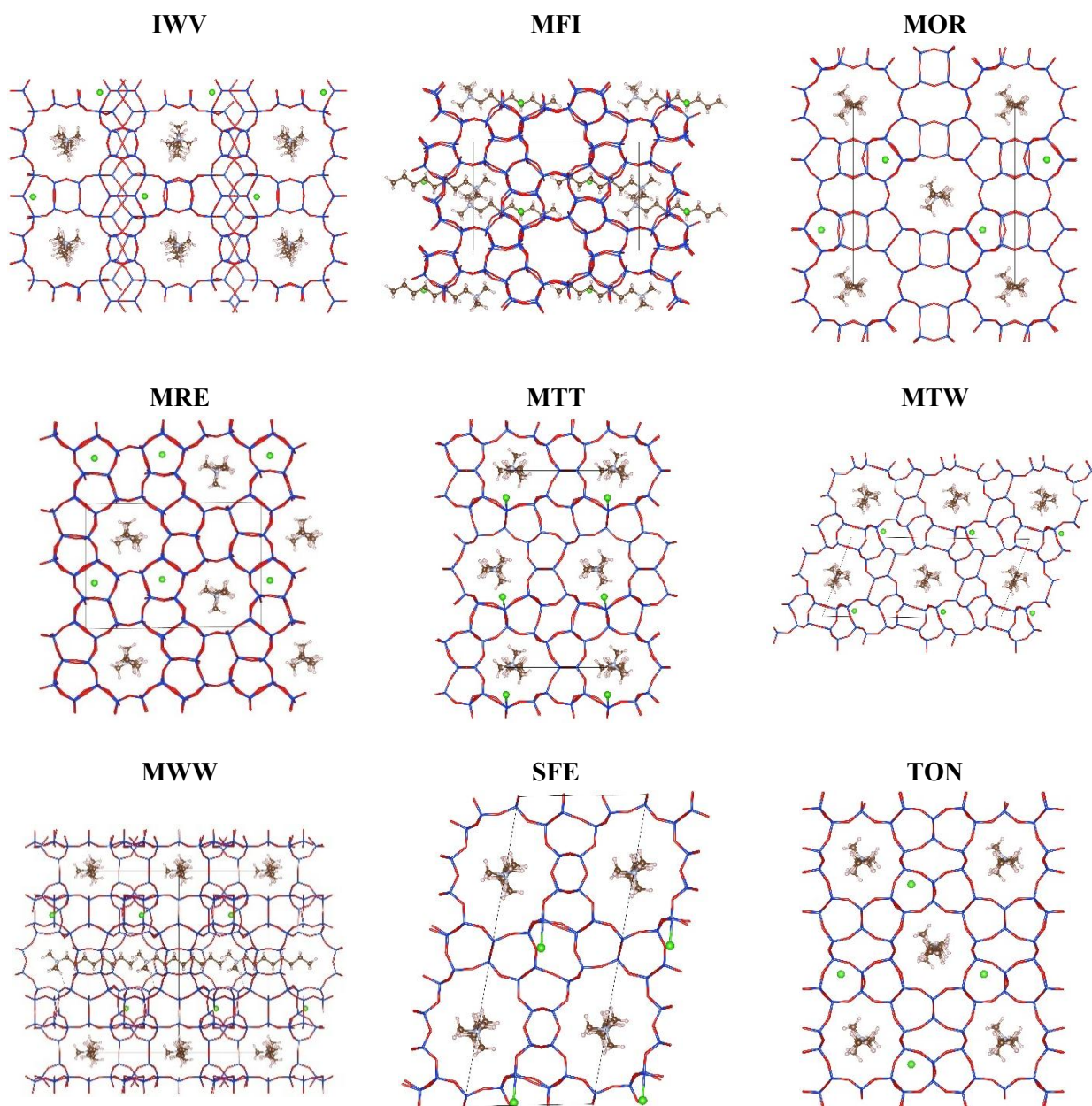
$$IE = E[\text{System}] - (E[\text{pure silica zeolite}] + n \times E[\text{OTMA}^+ / \text{Cl}^-])$$

в , което:

- $E[\text{System}]$ е общата енергия на зеолитната система, съдържаща ОТМАС насочващи агенти в кухините си.
- $E[\text{pure silica zeolite}]$ е общата енергия на чистите силициеви зеолити.
- $E[\text{OTMA}^+ / \text{Cl}^-]$ е общата енергия на допълнителния неутрален комплекс – октилтриметиламониев йон и хлориден анион, оптимизиран във всяка една клетка.
- n е броят на органичните структуро-насочващи агенти в кухините и каналите на зеолитите: n е равно на 4 за системите на IWV и FAU, а за всички останали модели е равно на 2.

На Фигура 3.3. са показани петнадесетте модела на силициевите структури, съдържащи темплейт.





Фигура 3.3. Оптимизираните силикатни зеолитни решетки и органичните структуро-насочващи агенти в кухините им. Силициевите атоми са представени в синьо, кислородните в червено, въглеродните в кафяво, азотните в сиво, водородните в бяло и хлорните в зелено.

Колкото по-изгодни са взаимодействията между зеолитната решетка и органичните молекули, толкова по-негативна стойност би имала енергията на взаимодействие. Тъй като симулационните клетки на IWV и FAU са по-големи от останалите модели, при тях са поставени 4 молекули OTMAC. Разликата в големината на клетките, тоест в броя на тетраедричните атоми в моделите и различния брой органични темплейти, водят до затруднения при сравняването на енергиите на взаимодействие между отделните

системи. За да се приведат към сравними стойности за представяне на енергиите на взаимодействие са използвани два подхода: 1) Абсолютните стойности за енергиите на взаимодействие са разделени на броя на органичните агенти в моделите – IE/m; 2) Абсолютните стойности са разделени на броя на Т атомите (SiO₂ единиците) – IE/T. Когато се използва първия подход IE/m, най-изгодни са взаимодействията между OTMAC и решетките на MTT, MRE, CHA и TON: IE/m = -3.13, -3.11, -3.07 и -3.03 eV за молекула темплейт, а най-слаби са взаимодействията на OTMAC и FAU, -2.36 eV/OSDA. При нормализиране на енергията по броя на Т атомите, IE/T, резултатите са подобни. Най-силно екзотермични са взаимодействията на октилтриметиламониевия хлорид с ITN, MTT, CHA и TON, които са в интервала между -87 до -84 meV.

Енергия на взаимодействие между боросиликатните зеолитни решетки и OSDA
Присъствието на тетраедрични борни атоми в структурата на зеолитите прави неорганичната решетка отрицателно заредена, поради 3+ степента на окисление на бора. Този заряд компенсира положително заредените органични амониеви йони, а хлорът, който в чистите силициеви системи бе моделиран като противойон, се отделя под формата на хлороводород. Броят на борните центрове в изследваните структури е равен на броя на темплейтите в кухините им, за да се запази електронеутралността на моделите. Позицията на бора е съобразена с ориентацията на октилтриметиламониевите йони. За да се пресметне енергията на взаимодействие между боросиликатните системи и органичните агенти са направени два допълнителни модела за всеки един от зеолитите: i) модел на неутралните боросиликатни решетки (HZeo_B), в които отрицателните заряди от BO₄⁻ тетраедрите е компенсиран от протонирани кислородни йони, в близост до борните центрове и ii) молекула HCl, оптимизирана във всяка една от зеолитните симулационни клетки. След въвеждането на тези два помощни модела, уравнението за енергията на взаимодействие изглежда по следния начин:

$$IE = [System_B] + n \times E[HCl] - E[HZeo_B] - n \times E[OTMA^+/Cl^-]$$

където:

- E[System_B] е общата енергия на боросиликатните зеолити, съдържащи OTMA⁺ катиони в кухините си.

- $E[\text{HCl}]$ е общата енергия на молекулата хлороводород, която формално се отделя при взаимодействие между протонираните боросиликатни решетки и хлоридните йони от OTMAC.

- $E[\text{HZeO}_V]$ е общата енергия на оптимизираните протонирани боросиликатни решетки.

- $E[\text{OTMA}^+/\text{Cl}^-]$ е общата енергия на допълнителния неутрален комплекс – октилтриметиламониев йон и хлориден анион, оптимизиран във всяка една клетка.

- n е броят на OTMA^+ в кухините и каналите на зеолитите = броят на протоните, които формират B-O(H)-Si връзките в неутралните боросиликатни структури = броят на HCl молекулите, използвани в изчислителната схема = броят на борните центрове във всяка от системите.

Резултатите от пресметнатите енергии на взаимодействие показват, че най-екзотермични са взаимодействията между боросиликатната решетка на ITN и органичния темплейт. Стойността на IE/T за тази система е -131 meV. След това най-изгодни са енергиите на взаимодействие на структурите MTT и TON, съответно -99 и -91 meV за T атом. Най-слабо си взаимодействат органичните катиони и боросиликатите FAU и EUO, чиито IE/T са равни на -49 и -54 meV. Данните за енергията на взаимодействие, разделена на броя на OSDA, показват подобна тенденция. Най-отрицателни са стойностите на IE/m за боросиликатните зеолитни решетки на ITN, MTT, MRE и MFI, които са в интервала -3.65 и -3.52 eV, а най-неизгодно е взаимодействието на OTMA^+ с FAU. Стойностите на енергиите на взаимодействие за силициевите и за боросиликатните системи, както и разликите между тях, са представени в Таблица 3.3.

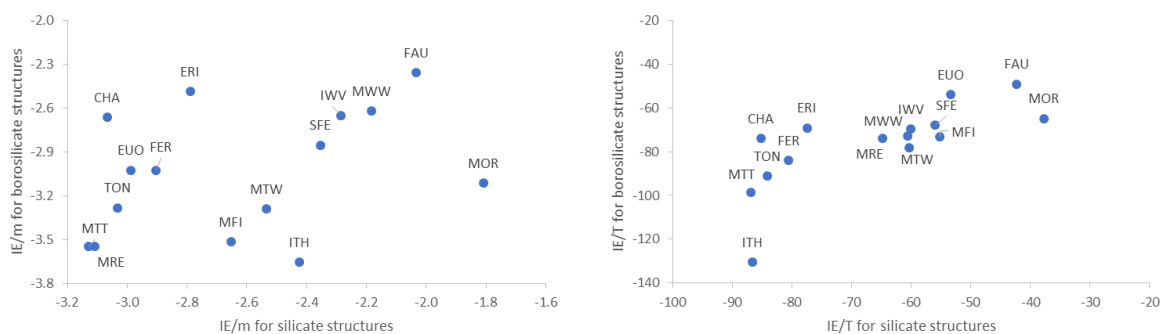
Таблица 3.3. Видовете зеолити, броят на T атомите в симулационните клетки, броят на органичните структуро-насочващи агенти, пресметнатите абсолютни енергии на взаимодействие (IE в eV), пресметнатите енергии на взаимодействие за T атом (IE в meV), пресметнатите енергии на взаимодействие, разделени на броя OSDA (IE/m в eV) за всички силициеви [Si] и боросиликатни системи [B]. Разликата в енергиите между [Si] и [B], $\Delta\text{IE}/\text{T}$ и $\Delta\text{IE}/\text{m}$, също са показани.

Code	T/sc	OSDA	IE		IE/m		$\Delta\text{IE}/\text{m}$	IE/T		$\Delta\text{IE}/\text{T}$
			[Si]	[B]	[Si]	[B]	[Si]-[B]	[Si]	[B]	[Si]-[B]
CHA ^a	72	2	-6.13	-5.33	-3.07	-2.66	-0.402	-85	-74	-11
ERI ^a	72	2	-5.58	-4.98	-2.79	-2.49	-0.301	-77	-69	-08
EUO	112	2	-5.98	-6.05	-2.99	-3.02	0.035	-53	-54	01
FAU	192	4	-8.13	-9.43	-2.03	-2.36	0.324	-42	-49	07
FER ^a	72	2	-5.81	-6.05	-2.90	-3.03	0.123	-81	-84	03
ITN	56	2	-4.85	-7.31	-2.43	-3.65	1.230	-87	-131	44
IWV	152	4	-9.14	-10.61	-2.28	-2.65	0.367	-60	-70	10

MFI	96	2	-5.30	-7.03	-2.65	-3.52	0.865	-55	-73	18
MOR ^a	96	2	-3.62	-6.23	-1.81	-3.11	1.305	-38	-65	27
MRE	96	2	-6.22	-7.09	-3.11	-3.55	0.437	-65	-74	09
MTT ^b	72	2	-6.26	-7.10	-3.13	-3.55	0.419	-87	-99	12
MTW ^b	84	2	-5.07	-6.58	-2.53	-3.29	0.756	-60	-78	18
MWW	72	2	-4.37	-5.24	-2.18	-2.62	0.438	-61	-73	12
SFE ^c	84	2	-4.71	-5.71	-2.35	-2.85	0.502	-56	-68	12
TON ^b	72	2	-6.06	-6.57	-3.03	-3.28	0.252	-84	-91	07

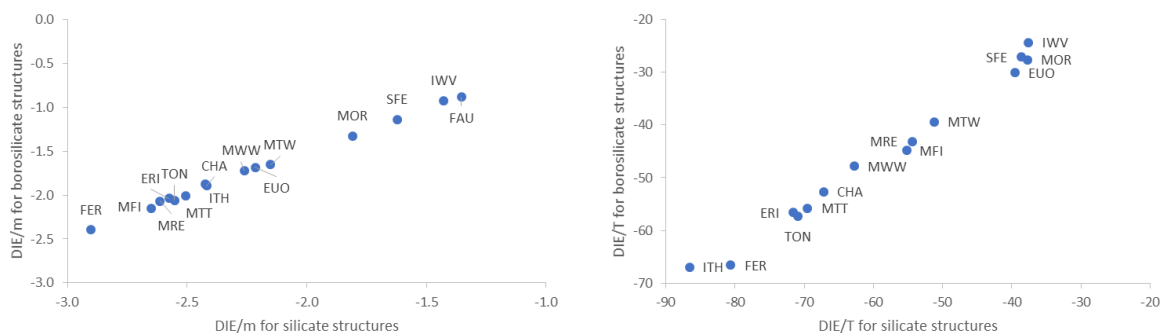
Сравнение на резултатите между силициевите и боросиликатните системи

В Таблица 3.3. ясно се вижда, че за повечето изследвани системи взаимодействията между боросиликатните решетки и октилтриметиламониевите йони са по-изгодни, отколкото между силициевите структури и OTMAC. Това се дължи на електростатичните взаимодействия между отрицателно заредената боросиликатна решетка и положително заредените амониеви йони. Тъй като при чистите силициеви структури зеолитната решетка е неутрална, електростатичните взаимодействия с темплейта са по-слаби. Най-големите разлики в двете форми на една и съща зеолитна морфология се наблюдават при ITH и MOR. Енергията на взаимодействие разделена на броя OSDA за боросиликатната система на ITH е с 1.23 eV по-изгодна от взаимодействията (IE/m) за силициевия ITH. При решетката тип MOR стойността на IE/m се стабилизира с 1.30 eV, когато в структурата присъстват борни хетероатоми. В същата посока е промяната и при енергията разделена на броя T атоми: 44 и 27 meV съответно за ITH и MOR. Открояват се две изключения от общата тенденция – при CHA и ERI взаимодействията между силициевите форми и OTMAC са по-изгодни от тези при боросиликатните системи с 0.40 и 0.30 eV за IE/m и с около 10 meV за IE/T. На Фигура 3.4. е представена зависимостта на IE/m и IE/T между силициевите и боросиликатните модели.



Фигура 3.4. Зависимостта на пресметнатите енергии на взаимодействие IE/m в eV (вляво) и IE/T в meV (вдясно) между силициевите и боросиликатните модели.

От графиките се вижда, че няма ясно изразена зависимост при общата енергия на взаимодействие, между силициевите и боросиликатните системи. Общата енергия на взаимодействие включва в себе си няколко различни компонента. Освен електростатичният принос, съществена част от взаимодействията са дисперсионни. Приносът на дисперсионната енергия към общата енергия на взаимодействие е отчетен чрез емпирична корекция и е обозначен като DIE – дисперсионна енергия на взаимодействие. Този вид енергия зависи от вандерваалсови взаимодействия между атомите и при нея се наблюдава много добра корелация между силициевите системи и боросиликатните им аналози.



Фигура 3.5. Зависимостта на дисперсионния принос към енергиите на взаимодействие DIE/m в eV (вляво) и DIE/T в meV (вдясно) между силициевите и боросиликатните модели.

Дисперсионният компонент във взаимодействията и при двете форми на zeолитите е много сходен и това може да се види от разликите в DIE/m между силициевите и боросиликатните модели, които варират в интервал от -0.55 до -0.47 eV.

Дескриптор за оценка на общата енергия на темплейт-съдържащи zeолити (ASTE) Оценка на относителната стабилност на една система, която се състои от zeолитна решетка и органични структуро-насочващи агенти в нея, включва дефинирането на два енергийна компонента: Първият е свързан със стабилността на самата кристална решетка, която може да се представи чрез енергията на трансформация спрямо алфа-кварца – E_{trans} . Вторият компонент включва енергията на взаимодействие на органичния темплейт със zeолитните структури. И двата компонента са отнесени за един T атом.

$$ASTE_{Si} = E_{trans} + IE/T, \text{ където } E_{trans} = E(\text{zeolite})/T - E(\text{alpha-quartz})/T$$

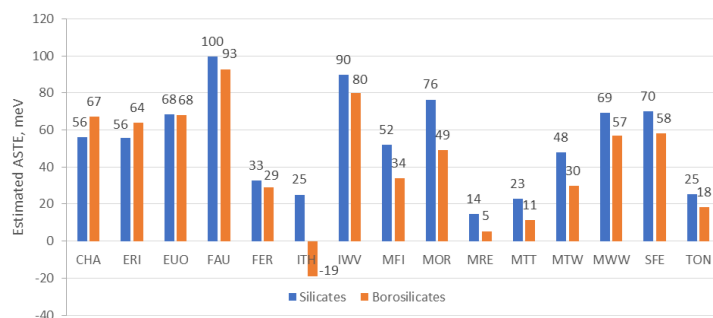
Стойностите на общата енергия на темплейт-съдържащите зеолити ($ASTE_{Si}$), изчислени от енергията на трансформация и енергията на взаимодействие на всички моделирани системи, са показани в Таблица 3.4. По-малките стойности на $ASTE_{Si}$ означават, че съответната система зеолит-темплейт е по-стабилна и има по-голяма вероятност да се получи при синтез с октилтриметиламониев хлорид.

Таблица 3.4. Енергията на трансформация E_{trans} , енергията на взаимодействие IE/T и общата енергия на темплейт-съдържащите зеолити ($ASTE_{Si}$) за всички силициеви и боросиликатни системи. Всички енергии са в meV.

	T/sc	E_{trans} [meV]	IE/T [meV]	IE/T [meV]	$ASTE_{Si}$ [meV]	$ASTE_{Si}$ [meV]
Code			[Si]	[B]	[Si]	[B]
CHA	72	141	-85	-74	56	67
ERI	72	133	-77	-69	56	64
EUO	112	122	-53	-54	68	68
FAU	192	142	-42	-49	100	93
FER	72	113	-81	-84	33	29
ITH	56	112	-87	-131	25	-19
IWV	152	150	-60	-70	90	80
MFI	96	107	-55	-73	52	34
MOR	96	114	-38	-65	76	49
MRE	96	79	-65	-74	14	5
MTT	72	110	-87	-99	23	11
MTW	84	108	-60	-78	48	30
MWW	72	130	-61	-73	69	57
SFE	84	126	-56	-68	70	58
TON	72	109	-84	-91	25	18

Най-стабилни по енергия са силикатните системи на MRE, MTT, TON, ITH и FER със стойности на $ASTE_{Si}$ между 14 и 33 meV. За всички останали системи $ASTE$ заема стойности над 48 meV, като най-висока е общата енергия на темплейт-съдържащите зеолити MOR, IWV и FAU – 76, 90 и 100 meV. За боросиликатните системи дескрипторът $ASTE_{Si}$ може да се използва само като качествена оценка на общата стабилност, тъй като енергията на трансформация E_{trans} е пресметната за чистите силициеви решетки и не отчита влиянието на тетраедричните хетероатоми. Въпреки това има ясна тенденция, която показва че боросиликатните зеолити си взаимодействат енергетично по-изгодно с OTMA⁺. Най-

стабилната боросиликатна темплейт-съдържаща система е ITH, която има дори отрицателна стойност на $ASTE$. След нея по стабилност се нареждат MRE, MTT и TON със стойности от 5, 11 и 18 meV. Отново най-нестабилни са моделите на FAU и IWV с $ASTE_{Si} = 80$ и 93 meV.

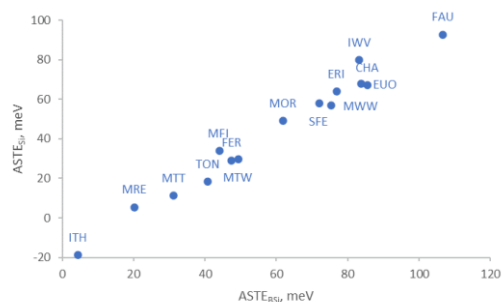
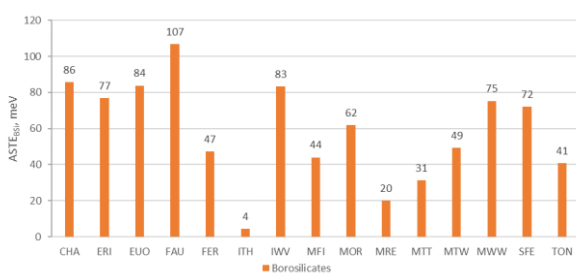


Фигура 3.6. Изчислените общи енергии на темплейт-съдържащите зеолити $ASTE$ в meV. Със синьо са показани данните за чистите силициеви системи, а с оранжево за боросиликатите.

За по-точна оценка на боросиликатните системи е предложен аналогичен дескриптор, който вместо E_{trans} , включва ΔE_{BSi} и по този начин се отчита влиянието на борните хетероатоми. Стойностите на ΔE_{BSi} са изчислени спрямо референтните SiO_2 и H_2O . Дескрипторът $ASTE_{BSi}$ има следния вид:

$$ASTE_{BSi} = \Delta E_{BSi} + IE/T.$$

И при $ASTE_{BSi}$ най-ниска стойност на дескриптора има ITH, но този път е положителна (4 meV). Следващите най-изгодни системи са MRE, MTT, TON и MTW със стойности на $ASTE_{BSi} = 20, 31, 41$ и 49 meV. Резултатите за $ASTE_{Si}$ и $ASTE_{BSi}$ са много сходни и корелират по между си с корелационен коефициент $r=0.99$. Това означава, че с висока степен на сигурност резултатите за $ASTE_{Si}$, които са изчислени спрямо експериментално проверимата E_{trans} , могат да се използват и за системи съдържащи малък брой хетероатоми (съотношението Si/B в изследваните модели е между 27 и 55).



Фигура 3.7. Стойностите на $ASTE_{BSi}$ за боросиликатните системи в meV (вляво) и зависимостта ($r=0.99$) на $ASTE_{Si}$ от $ASTE_{BSi}$ (вдясно).

Сравнение с експериментални резултати

Анализ на експерименталните резултати от зародишо-насочения синтез може да се направи с помощта на разликите в стойностите на общата енергия на темплейт-съдържащите зеолити ($ASTE$), получено в това теоретично изследване. Когато Ма и съавтори²² използват изцяло силициеви зеолитни зародиши в гел, който съдържа източник на силиций и бор, те получават винаги боросиликатни решетки. Това напълно съответства на данните за дескриптора $ASTE$, при които се вижда, че всички бор-съдържащи модели имат по-ниски стойности на общата енергия на системите зеолит-темплейт, отколкото чистите силициеви модели. В експерименталното изследване се класифицират два вида насочващ ефект на зародишите – „силен“ и „слаб“. „Силният“ насочващ ефект означава, че крайният зеолит не би се получил без участието на зародиша в процеса на синтез, докато със „слаб“ ефект на насочване се обясняват кристализационни продукти, които се формират от синтетичния гел и без зародишни зеолити в него. Докладвани са 15 двойки зародиш-продукт, при 9 от които ефектът на насочване е определен като „силен“. В 4 от тези случаи полученият зеолит е с решетка тип МТТ. Това означава, че взаимодействията на боросиликатната решетка на МТТ с органичния структуро-насочващ агент са най-благоприятни и съвпада с изчислената стойност на $ASTE$ за бор-съдържащия МТТ, която е втората най-изгодна, от използваните двойки зародиш-продукт. Когато SFE е използван като зародиш, се получават решетки от типовете MRE, МТТ, МWW и МТW. И четирите боросиликатни системи имат по-ниски $ASTE$ стойности от SFE, съответно с 53, 47, 28 и 1 meV. От друга страна моделите, които имат на високи общи енергии на темплейт-съдържащите зеолити – CHA, ERI, FAU и IWV не са получени като крайни продукти в процеса на синтез. При така направената оценка с дескриптора $ASTE$ не са съобразени фактори, свързани със структурното подобие на двойките зародиш-продукт, което може и да е причината, че в експерименталното изследване не са наблюдавани продукти с решетка ITN, която има най-изгодната обща енергия $ASTE$.

Изводи от изследването

Чрез прилагането на квантовохимичен подход е обяснено предпочетеното образуване на определен тип зеолитна решетка пред друга в процес на зародишо-насочен синтез в присъствието на органичен темплейт. Дефиниран е изчислителен дескриптор, базиращ се на общата енергия на темплейт-съдържащите зеолити – *ASTE*. Дескрипторът отчита както термодинамичната стабилност на силикатните решетки, така и специфичните взаимодействия на зеолитите с органичните структуро-насочващи агенти. Резултатите от изследването показват, че по-силни са взаимодействията между октилтриметиламониевия катион и боросиликатните форми на моделираните системи, което отлично съвпада с експериментално направено изследване. Анализ на различните приноси в енергията на взаимодействие показва, че в повечето случаи преобладаваща роля има дисперсионният компонент. Оценена е и деформацията на геометрията на неорганичните решетки и на органичния темплейт, в следствие на взаимодействията между тях. Има няколко фактора, които въведеният дескриптор на общата енергия не отчита. Един от тях е разпределението на тетраедричните хетероатоми по различни възможни кристалографски позиции и позициите на протонираните кислородни мостове. Друга е наличието на разтворител и неорганични йони в кухините на зеолитите. Въпреки това, *ASTE* дескрипторът добре обяснява получаването на боросиликатни продукти при използване на различен тип зародиши и може бъде използван при планиране на насочен синтез.

Изводи

Направени са три научни изследвания върху структурата и стабилността на зеолитни системи и влиянието на сорбирани молекули-гости върху тях. В първото е оценено влиянието на тетрапропиламониев катион в германосиликатна решетка на зеолита MFI. Във второто е изследвана структурната промяна в зависимост от количеството вода в структурата на алумосиликат тип RHO при различни температури. В последното изследване е разгледано преференциалното получаване на боросиликатни решетки въз основа на взаимодействията с октилтриметиламониев темплейт. Основните изводи от трите изследвания са представени по-долу:

1. Установяване на нов тип структурен фрагмент в германосиликатни зеолити и доказване ролята му за компенсиране на заряда на органичните структури-насочващи агенти.

1.1. С помощта на теоретични изчисления чрез Теория на Функционала на Плътността, комбинирани с експериментални спектрални методи бе доказано наличието на двоен кислороден мост между два германиеви центъра в [415262] клетката на германосиликатен MFI. За първи път такъв структурен елемент е доказан в стабилни зеолитни структури.

1.2. В структурите, съдържащи темплейт, допълнителните кислородни центрове компенсират положителните заряди на темплейтите, което не е наблюдавано за други зеолитни образци. Анализ на спиновата плътност в системите без темплейт показва, че няма несдвоени електрони при германиевите йони, което означава, че германият е в обичайната си +4 степен на окисление за тези системи.

1.3. Съвпадението между изчислените отмествания във вътрешните електронни нива и данните от експерименталния рентгенов фотоелектронен спектър доказват съществуването на двоен кислороден мост в решетката на GeMFI, който компенсира заряда на органичния структуро-насочващ агент.

2. Установяване на ключовата роля на динамиката на алкалните катиони за промяната на групата на симетрия на зеолит RHO и размера на елементарната клетка, синхронно с елиптичността на пръстените в структурата му.

2.1 Чрез *ab initio* молекулна-динамика на Борн-Опенхаймер бе оценено влиянието на температурата и на количеството абсорбирана вода върху симетрията и размера на елементарната клетка на зеолита RHO.

2.2. Установи се, че количеството вода в кухините на RHO е определящо за размера и формата на алумосиликатната решетка.

2.3. Зависимостта на намаляване на параметъра на елиптична деформация от нарастването на размера на клетката на зеолита бе наблюдавана и при промяната и на количеството вода и при разлика в температурата. И двата фактора променят съществено динамиката на алкалните йони, компенсирани заряди на алумосиликатната решетка.

3. Въвеждане на нов подход за оценка на стабилността на зеолитните структури, включващи несилициеви тетраедрични центрове в кристалната си решетка в присъствие на темплейт, който е приложен успешно за обяснение на предпочетеното получаване на серия боросиликатни структури с използване едновременно на зародиши и темплейт.

За първи път с квантовохимичен метод бяха изчислени стойностите на енергията на трансформация от алфа-кварц за всички регулярни зеолитни решетки в базата данни на Международната зеолитна асоциация. Данните позволяват оценка на относителната термодинамична стабилност на структурите.

3.1. Чрез прилагане на квантовохимичен подход бе обяснено предпочетеното образуване на определен тип зеолитна решетка пред друга в процес на зародишо-насочен синтез в присъствието на органичен темплейт.

3.2. Бе дефиниран изчислителен дескриптор, базиращ се на общата енергия на темплейт-съдържащите зеолити – ASTE. Дескрипторът отчита както термодинамичната стабилност на силикатните решетки, така и специфичните взаимодействия на зеолитите с органичните структуро-насочващи агенти.

3.3. Резултатите от изследването показаха, че по-силни са взаимодействията между октилтриметиламониевия катион и боросиликатните форми на моделираните системи, което отлично съвпада с експериментално направено изследване.

Резултатите от дисертационния труд са публикувани в следните публикации:

- 1) **Gramatikov, S. P.**; Vayssilov, G. N. Energy of Transition from Alpha-Quartz for All Regular Zeolite Frameworks Calculated Explicitly with Periodic Density Functional Method. *Microporous Mesoporous Mater.* **2026**, *400*, 113873. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2025.113873>
- 2) Dib, E.; Yue, Q.; Confalonieri, G.; Salusso, D.; Vayssilov, G. N.; Barreau, M.; **Gramatikov, S. P.**; Arletti, R.; Dalena, F.; Lomachenko, K. A.; Honorato Piva, D.; Valtchev, V.; Qin, Z.; Yan, Z.-F.; Gao, X.; Fayon, F.; Zafeiratos, S.; Lebedev, O. I.; Mintova, S. Germanium Atoms Exceed the Tetrahedral Coordination in MFI Zeolite. *J. Am. Chem. Soc.* **2025**, *147* (4), 3274–3282. <https://doi.org/10.1021/jacs.4c13278>.
- 3) Ghojavand, S.; Confalonieri, G.; **Gramatikov, S. P.**; Clatworthy, E. B.; Magisson, A.; Piva, D. H.; Dalena, F.; Fantini, R.; Arletti, R.; Petkov, Petko St.; Vayssilov, G. N.; Mintova, S. Structural Flexibility of Hydrated RHO Nanosized Zeolite Synthesized via Green Synthesis Approach at Subfreezing Conditions. *Small Methods* **2025**, e01376. <https://doi.org/10.1002/smt.202501376>

Резултатите от дисертационния труд са докладвани в следните национални и международни конференции:

- 1) Изнасяне на доклад в Sinopec Shanghai Research Institute of Petrochemical Technology на тема „Computational modeling of the interaction of organic structure directing agents with silicate and borosilicate zeolite frameworks“ в Шанхай, Китай, 2025 г.
- 2) Участие в „21-ва Международна Зеолитна конференция“ с постер на тема: „DFT modeling of Double-bridge configuration in Ge-MFI zeolite“ в Далян, Китай, 2025 г.
- 3) Участие в „6-та Евро-азиатска зеолитна конференция“ с постер на тема: „Computational modeling of organic structure-directing agents in SCM-14 and SCM-15 germanosilicates“ в Аликанте, Испания, 2025 г.
- 4) Участие в XXIII Национална конференция по химия за студенти и докторанти, изнесен доклад на тема: „Молекулно-динамично изследване на структурна деформация на зеолит RHO във водна среда“, ФХФ, СУ „Св. Климент Охридски“, 2025 г.
- 5) Участие в XXII Национална конференция по химия за студенти и докторанти, изнесен доклад на тема: „Квантовохимично Моделиране на влиянието на органични агенти върху Германосиликатни зеолити“, ФХФ, СУ „Св. Климент Охридски“, 2024 г.
- 6) Участие в XXI Национална конференция по химия за студенти и докторанти, изнесен доклад на тема: „Квантовохимично изследване на зеолит с решетка тип RHO“, ФХФ, СУ „Св. Климент Охридски“, 2023 г.

Използвана литература

- (1) Dib, E.; Yue, Q.; Confalonieri, G.; Salusso, D.; Vayssilov, G. N.; Barreau, M.; Gramatikov, S. P.; Arletti, R.; Dalena, F.; Lomachenko, K. A.; Honorato Piva, D.; Valtchev, V.; Qin, Z.; Yan, Z.-F.; Gao, X.; Fayon, F.; Zafeiratos, S.; Lebedev, O. I.; Mintova, S. Germanium Atoms Exceed the Tetrahedral Coordination in MFI Zeolite. *J. Am. Chem. Soc.* **2025**, *147* (4), 3274–3282. <https://doi.org/10.1021/jacs.4c13278>.
- (2) Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77* (18), 3865–3868. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865>.
- (3) Grimme, S. Accurate Description of van Der Waals Complexes by Density Functional Theory Including Empirical Corrections. *J. Comput. Chem.* **2004**, *25* (12), 1463–1473. <https://doi.org/10.1002/jcc.20078>.
- (4) Kresse, G.; Hafner, J. *Ab Initio* Molecular-Dynamics Simulation of the Liquid-Metal–Amorphous-Semiconductor Transition in Germanium. *Phys. Rev. B* **1994**, *49* (20), 14251–14269. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.49.14251>.
- (5) Kresse, G.; Furthmüller, J. Efficiency of *Ab-Initio* Total Energy Calculations for Metals and Semiconductors Using a Plane-Wave Basis Set. *Comput. Mater. Sci.* **1996**, *6* (1), 15–50. [https://doi.org/10.1016/0927-0256\(96\)00008-0](https://doi.org/10.1016/0927-0256(96)00008-0).
- (6) Blöchl, P. E. Projector Augmented-Wave Method. *Phys. Rev. B* **1994**, *50* (24), 17953–17979. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.50.17953>.
- (7) Kresse, G.; Joubert, D. From Ultrasoft Pseudopotentials to the Projector Augmented-Wave Method. *Phys. Rev. B* **1999**, *59* (3), 1758–1775. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.59.1758>.
- (8) <https://Europe.lza-Structure.Org>.
- (9) Köhler, L.; Kresse, G. Density Functional Study of CO on Rh(111). *Phys. Rev. B* **2004**, *70* (16), 165405. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.70.165405>.
- (10) Lizzit, S.; Baraldi, A.; Grosio, A.; Reuter, K.; Ganduglia-Pirovano, M. V.; Stampfl, C.; Scheffler, M.; Stichler, M.; Keller, C.; Wurth, W.; Menzel, D. Surface Core-Level Shifts of Clean and Oxygen-Covered Ru(0001). *Phys. Rev. B* **2001**, *63* (20), 205419. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.63.205419>.
- (11) Manz, T. A.; Limas, N. G. Introducing DDEC6 Atomic Population Analysis: Part 1. Charge Partitioning Theory and Methodology. *RSC Adv.* **2016**, *6* (53), 47771–47801. <https://doi.org/10.1039/C6RA04656H>.
- (12) Gramatikov, S. P.; St. Petkov, P.; Wang, Z.; Yang, W.; Vayssilov, G. N. The Interaction of the Structure-Directing Agent with the Zeolite Framework Determines Germanium Distribution in SCM-15 Germanosilicate. *Front. Chem. Sci. Eng.* **2024**, *18* (5), 58. <https://doi.org/10.1007/s11705-024-2417-1>.
- (13) Gramatikov, S. P.; Petkov, P. St.; Vayssilov, G. N. The Relative Stability of SCM-14 Germanosilicate with Different Distributions of Germanium Ions in the Absence and Presence of Structure-Directing Agents. *Inorg. Chem. Front.* **2022**, *9* (15), 3747–3757. <https://doi.org/10.1039/D2QI00697A>.
- (14) Coudert, F.-X.; Kohen, D. Molecular Insight into CO₂ “Trapdoor” Adsorption in Zeolite Na-RHO.
- (15) Lozinska, M. M.; Mowat, J. P. S.; Wright, P. A.; Thompson, S. P.; Jorda, J. L.; Palomino, M.; Valencia, S.; Rey, F. Cation Gating and Relocation during the Highly Selective “Trapdoor” Adsorption of CO₂ on Univalent Cation Forms of Zeolite Rho. *Chem. Mater.* **2014**, *26* (6), 2052–2061. <https://doi.org/10.1021/cm404028f>.
- (16) Ghojavand, S.; Confalonieri, G.; Gramatikov, S. P.; Clatworthy, E. B.; Magisson, A.; Piva, D. H.; Dalena, F.; Fantini, R.; Arletti, R.; Petkov, P.; Vayssilov, G. N.; Mintova, S. Structural Flexibility of Hydrated RHO Nanosized Zeolite Synthesized via Green Synthesis Approach at Subfreezing Conditions. *Small Methods* **2025**, e01376. <https://doi.org/10.1002/smt.202501376>.
- (17) VandeVondele, J.; Krack, M.; Mohamed, F.; Parrinello, M.; Chassaing, T.; Hutter, J. Quickstep: Fast and Accurate Density Functional Calculations Using a Mixed Gaussian and Plane Waves Approach. *Comput. Phys. Commun.* **2005**, *167* (2), 103–128. <https://doi.org/10.1016/j.cpc.2004.12.014>.
- (18) VandeVondele, J.; Hutter, J. Gaussian Basis Sets for Accurate Calculations on Molecular Systems in Gas and Condensed Phases. *J. Chem. Phys.* **2007**, *127* (11), 114105. <https://doi.org/10.1063/1.2770708>.
- (19) Hartwigsen, C.; Goedecker, S.; Hutter, J. Relativistic Separable Dual-Space Gaussian Pseudopotentials from H to Rn. *Phys. Rev. B* **1998**, *58* (7), 3641–3662. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.58.3641>.
- (20) Humphrey, W.; Dalke, A.; Schulten, K. VMD: Visual Molecular Dynamics. *J. Mol. Graph.* **1996**, *14* (1), 33–38. [https://doi.org/10.1016/0263-7855\(96\)00018-5](https://doi.org/10.1016/0263-7855(96)00018-5).

- (21) Zhang, S.; Nishi, Y.; Nakamura, K.; Okubo, K.; Takaoka, F.; Saita, I.; Inagaki, S.; Kubota, Y. Efficient Synthesis of MSE-Type Zeolite Using a Highly Effective Organic Structure-Directing Agent and Excellent Catalytic Performance of Its Derived Titanosilicate. *Microporous Mesoporous Mater.* **2025**, *384*, 113452. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2024.113452>.
- (22) Ma, D.; Fu, W.; Liu, C.; Liang, J.; Wang, Z.; Yang, W. Seed-Directed Syntheses of Zeolites in a Versatile Borosilicate System with the Presence of Octyltrimethylammonium Chloride. *Microporous Mesoporous Mater.* **2022**, *346*, 112283. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2022.112283>.
- (23) Gramatikov, S. P.; Vayssilov, G. N. Energy of Transition from Alpha-Quartz for All Regular Zeolite Frameworks Calculated Explicitly with Periodic Density Functional Method. *Microporous Mesoporous Mater.* **2026**, *400*, 113873. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2025.113873>.
- (24) Moloy, E. C.; Davila, L. P.; Shackelford, J. F.; Navrotsky, A. High-Silica Zeolites: A Relationship between Energetics and Internal Surface Areas. *Microporous Mesoporous Mater.* **2002**, *54* (1–2), 1–13. [https://doi.org/10.1016/S1387-1811\(02\)00328-1](https://doi.org/10.1016/S1387-1811(02)00328-1).
- (25) Erlebach, A.; Nachtigall, P.; Grajciar, L. Accurate Large-Scale Simulations of Siliceous Zeolites by Neural Network Potentials. *Npj Comput. Mater.* **2022**, *8* (1), 174. <https://doi.org/10.1038/s41524-022-00865-w>.