

# A型沸石中 Löwenstein 规则的能学研究\*

李宝会<sup>a</sup> 金庆华<sup>a</sup> 孙平川<sup>b</sup> 郭振亚<sup>a</sup> 丁大同<sup>a\*\*</sup>

(a.南开大学物理学院, b.南开大学吸附分离功能高分子材料

国家重点实验室,高分子化学研究所 天津 300071)

**摘要:** 通过模拟退火方法,使用协合分子力学力场对 Si、Al 分布分别为 4:0 序、两种 3:1 序和随机分布的 NaA 型沸石结构进行了能量最小化计算,获得了不同结构的位能及其生成热大小。计算结果表明,4:0 序结构的位能和生成热在所讨论的几种序结构中最低,从而在理论上证实了 Löwenstein 规则是分子筛结构中能量最小化的自然结果。

**关键词:** A 型沸石; Löwenstein 规则; Si、Al 分布

**中图分类号:** O641

**文献标识码:** A

## 1 引言

50 年代, Löwenstein 就指出硅铝酸盐中两个铝氧四面体不能共角相联<sup>[1]</sup>, 根据这一规则, 能解释为什么很多沸石硅铝比总是大于或等于 1 的。Read 和 Breck 首先于 1956 年确定了 A 型沸石的结构<sup>[2]</sup>, 它们发现 NaA 型沸石的晶胞参数为 12.3, 空间群为  $Pm\bar{3}m$  且其骨架 Si、Al 随机分布。后来较精确的 X 射线衍射研究表明: NaA 型沸石在水合状态时晶胞参数为 24.6, 其空间群为  $Fm\bar{3}c$ <sup>[3]</sup>。

80 年代初, 关于在硅铝比为 1 的 A 型沸石骨架上是否存在 Al-O-Al 联接, 出现了争议, 1980 年, Pluth 和 Smith 用 X 射线衍射法对脱水 NaA 型沸石进行了仔细的研究<sup>[4]</sup>, 他们在空间群  $Fm\bar{3}c$  对其成功地进行了优化, 尽管他们已注意到有一些弱衍射线与此空间群不符, 其结论表明 A 型沸石中 Si、Al 是严格交替的, 即每个 Si 有 4 个近邻 Al; 而每个 Al 有 4 个近邻 Si (称为 4:0 序), 如图 1 所示。但同年 Lippmaa 等人根据 A 型沸石的 <sup>29</sup>Si MAS NMR 实验结果, 首先提出 A 型沸石中 Si、Al 分布可能违反 Löwenstein 规则<sup>[5]</sup>。因为他们发现 A 型沸石中 <sup>29</sup>Si MAS NMR 谱中唯一峰的化学位

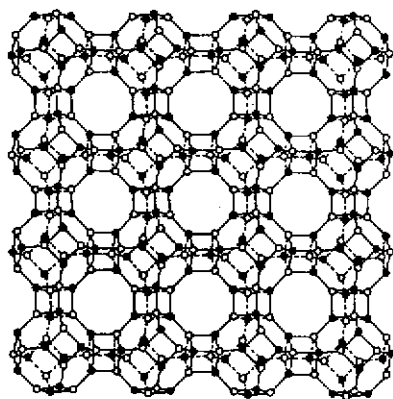


图 1 A 型沸石中  $SiO_4$  和  $AlO_4$  严格交替排列时形成的  $Fm\bar{3}c$  空间群结构

Fig. 1 The strict alternation of  $SiO_4$  and  $AlO_4$  tetrahedra give space group  $Fm\bar{3}c$

\* 国家自然科学基金资助项目 (29603004)。

\*\* 通讯联系人, Email: dingdt@sun.nankai.edu.cn

收稿日期: 1999-01-18; 修回日期: 1999-04-27。

移约为  $-89.5$  (距  $\text{Me}_2\text{Si}$ ), 与八面沸石等分子筛的  $\text{Si}(3\text{Al})$  的化学位移相同, 而其  $\text{Si}(4\text{Al})$  的化学位移约为  $-85$ . 由于 A 型沸石的  $\text{Si}/\text{Al}$  比为 1, 而上述 NMR 观测意味着每个 Si 有 3 个 Al 和一个 Si 为其近邻, 由此可推出每个 Al 有 3 个 Si 和 1 个 Al 为其近邻 (称为 3:1 序), 从而认为 A 型沸石是违反 Löwenstein 规则的. 支持此结论的实验证据也来自 Pluth 和 Smith 等人当年在 X 射线衍射研究中已发现与  $\text{Fm}3\text{c}$  空间群不符的那些衍射线. 1981 年, Bursill 等人等在 NMR 观测基础上又进行了中子衍射研究<sup>[6]</sup>, 揭示 A 型沸石结构中存在菱形扭曲, 认为 A 型沸石可能为三角晶系的  $\text{R}3$  空间群, 从而进一步支持 3:1 序.

1982 年, Fyfe 等人从 X 射线衍射、中子衍射和  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR 实验再次论证了 A 型沸石中 Si、Al 分布是严格交替符合 Löwenstein 规则的<sup>[7]</sup>. 其证据: ① 中子衍射观测表明, A 型沸石的菱形扭曲强烈地依赖于其所含的可交换阳离子, 而不是偏离 4:0 序, 最重要的是具有严重菱形扭曲的铯 A 型沸石的中子衍射数据可在  $\text{Fm}3\text{c}$  空间群优化, 且与从 4:0 序预言的结果相符; ② 对  $\text{Si}/\text{Al}$  比分别为 1.56 和 1.77 的 ZK-4 ( $\text{Si}/\text{Al} > 1$  的 A 型沸石) 样品的  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR 观测表明, 若将  $-88.4$  处的峰归属于  $\text{Si}(4\text{Al})$ , 则可计算出上述两个样品的  $\text{Si}/\text{Al}$  比分别为 1.51 和 1.66. 然而如果将  $-88.4$  处的峰归属于  $\text{Si}(3\text{Al})$ , 则计算出上述两个样品的  $\text{Si}/\text{Al}$  分别为 2.22 和 2.74, 显然与分析值不相符. 因而他们认为  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR 谱中的唯一峰应归属于  $\text{Si}(4\text{Al})$ , 从而说明 A 型沸石中 Si、Al 分布为 4:0 序. 后来的研究表明 A 型沸石中的  $\text{Si}(4\text{Al})$  峰与其它沸石中相应峰的化学位移的差别是由于其结构 (T-O-T 键角, T 为 Si 或 Al) 的不同造成的<sup>[8]</sup>. 尽管近期已有研究显示经高温固态形成的样品中可能会出现违反 Löwenstein 规则的情况<sup>[9]</sup>, 然而现在已确信在常规水热合成的 A 型沸石样品中并不出现 Al-O-Al 连接.

本文基于协和分子力学力场对 4:0 序、两种 3:1 序和 Si、Al 随机分布的 NaA 型沸石结构进行模拟退火优化, 不同结构的位能计算表明 4:0 序结构的位能最低; 从而从理论的角度验证了 Löwenstein 规则是能量最小化排布的自然结果.

## 2 计算方法

本文应用 Kirkpatrick 等人提出的模拟退火方法<sup>[10]</sup> 对系统进行优化. 在本文优化过程中需具体明确以下要点.

### 2.1 代表空间

NaA 型沸石的化学组成公式为  $\text{Na}_{96}\text{Al}_{96}\text{Si}_{96}\text{O}_{384}$ , 各原子的初始位置坐标由 A 型沸石的 X 射线衍射数据提供<sup>[6]</sup>, 空间群为  $\text{Fm}3\text{c}$ , 晶胞参数为  $24.555 \text{ \AA}$ . 本文以 672 个原子所构成的系统作为研究对象, 通过对这些原子坐标和系统晶胞参数的优化, 获取系统的位能和生成热.

### 2.2 系统的组态

我们把由文献<sup>[6]</sup> 提供的参数值产生的 672 个原子的坐标连同晶胞参数的初始值所构成的组态称为系统的初始组态. 在不同的序结构中 Si、Al 在 T 位上的占据不同; 而在不同  $\text{Na}^+$  分布的结构中,  $\text{Na}^+$  在三种不等价位上的占据不同.

### 2.3 对系统的优化

本文所采用的优化为等压过程, 即同时调整代表空间中的原子位置坐标和晶胞参数值, 以使系统的位能达到最小. 具体方法为在某一有效温度  $\beta_i$  ( $\beta_i$  为控制参数, 它代表温度  $T$  和

$z_i$ ) 和晶胞参数值各作一随机扰动:  $x_i \rightarrow x_i + \alpha_1 \xi_1$ ,  $y_i \rightarrow y_i + \alpha_1 \xi_2$ ,  $z_i \rightarrow z_i + \alpha_1 \xi_3$ ,  $a \rightarrow a + \alpha_2 \xi_4$ . 其中  $\xi_1, \xi_2, \xi_3$  和  $\xi_4$  都为  $(-1, 1)$  区间均匀分布的随机数,  $\alpha_1$  和  $\alpha_2$  分别为坐标参数和晶胞参数在每次扰动中所允许的最大扰动量, 然后计算此扰动前后系统的能量差  $\Delta E$ . 若  $\Delta E \leq 0$ , 则无条件地接受此扰动: 用扰动后的原子位置和晶胞参数值代替扰动前的相应值; 若  $\Delta E > 0$ , 则按  $P = \exp(-\Delta E/\beta)$  计算  $P$  值, 若  $P \geq x$  ( $x$  为  $(0, 1)$  区间均匀分布的随机数), 则接受此扰动; 若  $P < x$ , 则不接受此扰动: 保持扰动前的原子位置和晶胞参数值. 无论扰动被接受与否, 在每次扰动后, 都将扰动前后的能量值进行比较, 并保留其最小值  $E_{\min}$ ; 并进入下一次扰动, 直到达到设定的次数. 然后统计出能量的平均值  $\langle E \rangle$ , 并按公式  $\eta' = |\langle E \rangle - E_{\min}| / \langle E \rangle$  计算  $\eta'$  值, 若  $\eta' > \eta$  ( $\eta$  为本文设定的一个表示精度的参数), 则进入下一温度  $\beta_{i+1} (= 0.95 \times \beta_i)$ , 并重复上述过程, 直到  $\eta' \leq \eta$ .

## 2.4 目标函数

本文使用 de Vos Burchurt 等人提供的协合分子力学力场<sup>[11, 12]</sup> 计算能量. 此力场由以下诸项组成: ① 用 Morse 势表示的键能项; ② 用 Urey-Bradley 势描述的键弯曲势; ③ 由 Hill 势描述的 van der Waals 相互作用; ④ 由库仑势描述的静电相互作用. 前三项中力场参数分别取自 de Vos Burchurt 等人对全硅沸石<sup>[11]</sup> 和磷铝分子筛<sup>[12]</sup> 研究所用参数; 第四项中的净电荷  $\delta_1, \delta_2$  值由 Huheey 等人的轨道电负性相等原理<sup>[13]</sup> 确定; 并引用 No 等人根据 NaA 沸石的远红外光谱推算的  $\text{Na}^+$  的平均净电荷值 0.625<sup>[14]</sup>. 本文所用参数见表 1. 生成热与位能的关系可由 Born-Haber<sup>[11, 12]</sup> 循环给出:

$$\Delta H_f^0 = E_s + 1865.5 \text{ kJ/mol}$$

表 1 计算位能时所用参数集

Table 1 Potential parameters used in the calculation of steric energy

| Morse potential   |  |
|---|--|
| $D_0(\text{Si}-\text{O}) = 446.5 \text{ kJ/mol}$ , $R_{11}^0(\text{Si}-\text{O}) = 1.591 \text{ \AA}$ , $\alpha = 1.56 \text{ \AA}^{-1}$  |  |
| $D_0(\text{Al}-\text{O}) = 464.4 \text{ kJ/mol}$ , $R_{12}^0(\text{Al}-\text{O}) = 1.730 \text{ \AA}$   |  |
| Urey-Bradley potential  |  |
| $R_{13}^0(\text{O}-\text{Si}-\text{O}) = 2.598 \text{ \AA}$ , $R_{13}^0(\text{Si}-\text{O}-\text{Si}) = 3.080 \text{ \AA}$ , $k_{13}(\text{O}-\text{Al}-\text{O}) = k_{13}(\text{O}-\text{Si}-\text{O}) = 95.4 \text{ Nm}^{-2}$ , |  |
| $k_{13}(\text{Si}-\text{O}-\text{Al}) = k_{13}(\text{Al}-\text{O}-\text{Al}) = k_{13}(\text{Si}-\text{O}-\text{Si}) = 132.4 \text{ Nm}^{-2}$ , $R_{13}^0(\text{O}-\text{Al}-\text{O}) = 2.825 \text{ \AA}$ ,                      |  |
| $R_{13}^0(\text{Si}-\text{O}-\text{Al}) = R_{13}^0(\text{Al}-\text{O}-\text{Al}) = 3.150 \text{ \AA}$   |  |
| Coulomb potential   |  |
| $\delta_{\text{Na}} = 1.142$ , $\delta_{\text{Si}} = 0.494$ , $\delta_{\text{O}11} = -0.563$ , $\delta_{\text{O}01} = -0.569$ , $\delta_{\text{O}02} = -0.564$ , $\delta_{\text{Na}} = 0.625$ , $\epsilon_r = 7.0$                |  |
| Hill potential  |  |
| $\alpha / \times 10^2 \text{ cm}^{-1}$ O: 0.90, Si: 0.94, Al: 0.74  |  |
| van der Waals radius / $\text{ \AA}$ O: 1.40, Si: 2.10, Al: 2.12  |  |
| Taper function: $A = 0.0 \text{ \AA}$ , $B = 15.0 \text{ \AA}$  |  |

## 3 结果与讨论

A 型沸石的结构单元是由 24 个四面体 ( $\text{SiO}_4$  或  $\text{AlO}_4$ ) 构成的方钠石 ( $\beta$ ) 笼, 将  $\beta$  笼置于立方体的 8 个顶点位置上, 用单四员环相互连接, 就围成了 A 型沸石的大笼 ( $\alpha$  笼).  $\alpha$  笼通过八

员环与相邻的  $\alpha$  笼相通。八员环是 A 型沸石的主窗口。A 型沸石中阳离子一般占据三种位置。位置 I 分布于六员环中心附近；位置 II 分布于八员环窗口附近；位置 III 分布于四员环附近。

本文对四种不同的 Si、Al 分布和三种不同的  $\text{Na}^+$  分布的 A 型沸石结构进行优化。四种 Si、Al 分布分别是：① 符合 Löwenstein 规则的 Si、Al 分布 (4:0 序)，(对应于表 2 中的 L)，其 Si、Al 分布见图 1；其骨架 Si、Al 原子分别占据文献 [4] 中 T(1) 和 T(2) 位。② Si、Al 分布为 3:1 序 (对应于表 2 中的 NL1) 其中 Al—O—Al 和 Si—O—Si 桥横跨双四元环，见图 2；其 Si、Al 分布按图 2 要求由程序自动产生；③ Si、Al 分布为 3:1 序 (对应于表 2 中的 NL2)，见图 3，其 Si、Al 排列顺序按图 3 要求由程序自动产生；④ Si、Al 随机分布 (表 2 中 NL3)，其 Si、Al 排列顺序由一随机数产生器自动生成。三种  $\text{Na}^+$  分布分别是：①  $\text{Na}^+$  有序占据位 I、位 II 和位 III (即位 I 占据 64 个，位 II 占据 24 个，位 III 占据 8 个)，② 和 ③  $\text{Na}^+$  在三种位置上随机占据。

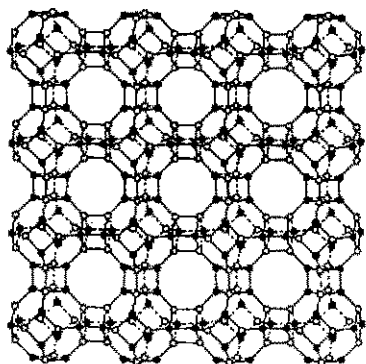


图 2 Engelhardt 等人提出的 3:1 序的假想 A 型沸石结构<sup>[16]</sup>

Fig. 2 3:1 ordered structure based upon the partial structural model given by Engelhardt et al.<sup>[16]</sup>

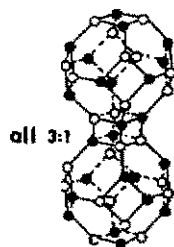


图 3 3:1 序的假想 A 型沸石结构

Fig. 3 A hypothetical zeolite A structure in which the Si and Al distribution is 3:1 ordered

表 2 列出了本文计算的不同结构的晶胞参数、最小位能和生成热。从表 2 可知，对四种不同序结构，符合 Löwenstein 规则的结构具有最低的位能和生成热；从而说明 Löwenstein 规则是能量最小化排布的自然结果。而晶胞参数值对各种结构都相差不大。对三种不同的  $\text{Na}^+$  分布， $\text{Na}^+$  有序占据三种不等价位的结构具有最低的位能和生成热，也与实验结果一致<sup>[4]</sup>；而且本文所预言的生成热与实验上对  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$  观测的生成热 (2090 kJ/mol<sup>[13]</sup>) 相符合。从表 2 还可以看出，符合 Löwenstein 规则结构的生成热与不符合此规则结构 (NL1、NL2) 的相应量之间的差别不是很大。由于 3:1 序结构中每摩尔  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$  中必然有 0.5 mol 的 Al—O—Al 连接，根据表 2 中 L 分布与 NL1 (或 NL2) 分布之间生成热之差可知，形成一个 Al—O—Al 连接的平均势垒约为  $2 \times 8.0 \text{ kJ/mol} \approx 0.16 \text{ eV}$ 。对这样大小的势垒，只有在高温时的热运动才是可以跨越的，这也许是造成高温合成的沸石中存在 Al—O—Al 连接，而常温下 Si、Al 分布服从 Löwenstein 规则的原因。

表 2 不同结构和不同阳离子分布的最小位能  $E_s$  (kJ/mol)、生成热  $\Delta H_f^0$  (kJ/mol) 和晶胞参数 ( $a_0$ )Table 2 The minimum steric energy minimization  $E_s$  (kJ/mol), heat of formation  $\Delta H_f^0$  (kJ/mol) and unit cell parameter  $a_0$  of various framework structures and various cation distributions

| Framework structure |                | Cation distribution |         |         |
|---------------------|----------------|---------------------|---------|---------|
|                     |                | 1                   | 2       | 3       |
| L                   | $E_s$          | -3973.6             | -3959.9 | -3959.4 |
|                     | $\Delta H_f^0$ | -2088.1             | -2074.4 | -2073.9 |
|                     | $a_0$          | 24.501              | 24.503  | 24.498  |
| NL1                 | $E_s$          | -3965.6             | -3953.1 | -3952.1 |
|                     | $\Delta H_f^0$ | -2080.1             | -2067.6 | -2066.6 |
|                     | $a_0$          | 24.489              | 24.496  | 24.494  |
| NL2                 | $E_s$          | -3966.4             | -3952.3 | -3951.7 |
|                     | $\Delta H_f^0$ | -2080.9             | -2066.8 | -2066.2 |
|                     | $a_0$          | 24.488              | 24.489  | 24.489  |
| NL3                 | $E_s$          | -3937.0             | -3927.3 | -3935.6 |
|                     | $\Delta H_f^0$ | -2051.5             | -2041.8 | -2050.1 |
|                     | $a_0$          | 24.48               | 24.485  | 24.485  |

## 参 考 文 献

- [1] Lowenstein W. *Am Mineral.*, 1954, **39**: 9
- [2] Reed T B, Breck D W. *J. Am. Chem. Soc.*, 1956, **78**: 5972
- [3] Leung P C W, Kunz K B, Seff K, Maxwell I E. *J. Phys. Chem.*, 1975, **79**: 2157
- [4] Pluth J J, Smith J V. *J. Am. Chem. Soc.*, 1980, **102**: 4704
- [5] Lippmaa E, Magi M, Samoson A, Engelhardt G, Grimmer A H R. *J. Am. Chem. Soc.*, 1980, **102**: 4889
- [6] Bursill L A, Lodge E A, Thomas J M. *J. Phys. Chem.*, 1981, **85**: 2409
- [7] Cheetham A K, Fyfe C A, Smith J V, Thomas J M. *J. Chem. Commun.*, 1982, **823**:
- [8] Ramdas S, Klinowski J. *Nature*, 1984, **308**: 521
- [9] Tarling S E, Barnes P, Klinowski J. *Acta Crystallogr.*, 1988, **B44**: 188
- [10] Kirkpatrick S, Gelatt C D, Jr Vecchi M P. *Science*, 1983, **220**: 671
- [11] De Vos Burchart E, Verheij V A, van Bekkum H, Van de Graaf B. *Zeolites*, 1992, **12**: 183
- [12] De Vos Burchart E, van Bekkum H, Van de Graaf B. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 1992, **88**: 2761
- [13] Huheey J E. *J. Phys. Chem.*, 1965, **69**: 3284
- [14] No K T, Kim J S, Huh Y Y, Kim W K. *J. Phys. Chem.*, 1987, **91**: 740
- [15] Weast R C. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 63rd Ed., CRC Press, Boca Raton, FL, 1982
- [16] Engelhardt G, Zeigan D, Lippmaa E, Magi M. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 1980, **468**: 35

## A Computational Study of Löwenstein's Rule in Zeolite A\*

Li Baohui<sup>a</sup> Jin Qinghua<sup>a</sup> Sun Pingchuan<sup>b</sup> Guo Zhenya<sup>a</sup> Ding Datong<sup>a\*\*</sup>

(a. Department of Physics, b. State Key Laboratory of Functional Polymer Materials for Adsorption and Separation, Institute of Polymer Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071)

**Abstract** The Si, Al ordering in zeolite A (formula  $\text{Na}_{96}\text{Al}_{96}\text{Si}_{96}\text{O}_{384}$ ) has been studied theoretically using steric energy minimization by simulated annealing. The consistent molecular mechanics force field is used. Calculations are performed on four kind of Si, Al distributions: i) the 4:0 ordered structure, in which Löwenstein's rule is obeyed and no Al-O-Al bridges occur, ii) and iii) two hypothetical structures having 3:1 framework ordering, i.e., each silicon is connected by oxygen to three aluminum atoms and one silicon atom, iv) a structure with random Si, Al distribution and three kind of cation occupations: i) The experimental  $\text{Na}^+$  occupation; i.e.,  $\text{Na}^+$  occupy sites I, II and III with 64, 24 and 8 per unit cell, respectively; ii) and iii)  $\text{Na}^+$  occupy sites I, II and III randomly. The steric energy, the heat of formation and unit cell parameter of each refined structure are obtained. An energetic preference for the Löwensteinian Si, Al distribution and the experimental  $\text{Na}^+$  occupation are found.

**Keywords** Zeolite A Löwenstein's rule Si, Al ordering

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 29603004).

\*\* To whom correspondence should be addressed, Email: dingdt@sun.nankai.edu.cn