



同濟大學
TONGJI UNIVERSITY

硕士学位论文

ZSM-5 沸石分子筛合成过程分子动力学
研究

姓名： 崔贤羨

学号： 1020104068

所在院系： 化学系

学科门类： 工学

学科专业： 应用化学

指导教师： 黄民博士

副指导教师：（如有副导师或校外导师，可在此填写）

二〇一三年三月



同濟大學
TONGJI UNIVERSITY

A dissertation submitted to
Tongji University in conformity with the requirements for
the degree of Master of Science

Molecular Dynamic Research During The Synthesis Of ZSM-5 Zeolite

Candidate: Xianxian Cui

Student Number: 1020104068

School/Department: Department of Chemistry

Discipline: Chemical Engineering & Technology

Major: Applied Chemistry

Advisor: Min Huang, PhD

March, 2013

Z S M -5沸石分子筛合成过程分子动力学研究 崔贤羨 同济大学

学位论文版权使用授权书

本人完全了解同济大学关于收集、保存、使用学位论文的规定，同意如下各项内容：按照学校要求提交学位论文的印刷本和电子版；学校有权保留学位论文的印刷本和电子版，并采用影印、缩印、扫描、数字化或其它手段保存论文；学校有权提供目录检索以及提供本学位论文全文或者部分的阅览服务；学校有权按有关规定向国家有关部门或者机构送交论文的复印件和电子版；在不以赢利为目的的前提下，学校可以适当复制论文的部分或全部内容用于学术活动。

学位论文作者签名：

年 月 日

同济大学学位论文原创性声明

本人郑重声明：所提交的学位论文，是本人在导师指导下，进行研究工作所取得的成果。除文中已经注明引用的内容外，本学位论文的研究成果不包含任何他人创作的、已公开发表或者没有公开发表的作品的内容。对本论文所涉及的研究工作做出贡献的其他个人和集体，均已在文中以明确方式标明。本学位论文原创性声明的法律责任由本人承担。

学位论文作者签名：

年 月 日

摘要

ZSM-5 是一种具有独特三维孔道结构、较强热稳定性和较高催化活性的人工合成分子筛晶体。因在吸附、催化等领域取得了广泛应用，高均匀度高结晶度分子筛及分子筛膜的合成、形成机理具有很好的实际应用意义及学术研究价值。本文通过分子动力学、粗粒化粒子介观动力学，从结晶的视角模拟分析 ZSM-5 分子筛的形成机理。

建立水与模板剂的非晶模型，通过分子动力学模拟后分析水中氧原子的径向分布函数，其随温度的变化表明，分子筛的形成过程可分为成核和结晶两个阶段，在低温时形成前驱体、成核，但随着温度的升高均相成核将受到抑制，均相成核的最佳温度在 350K 左右。通过二步法合成得到了高均匀度、高结晶度的 ZSM-5 分子筛晶体，验证了计算的可靠性。计算结果还表明，当温度达到 350K 以上时，随着温度的增加，模板剂与分子筛表面能够更好地形成稳定结合从而使非均相成核及晶体生长得到了加强，与实验结果一致。

将由分子动力学计算得到的各组分的运动轨迹，通过粗粒化处理投影到粗粒化粒子的运动空间，得到粗粒粒子的运动轨迹，以径向分布函数为目标函数计算粒子间的 Lennard Jones 作用系数，推算 DPD 相互作用参数，将计算得到的力场投影至 DPD 建立的液相模型验证了计算力场的合理性，其中计算所得水的势能参数为 σ : 2.158 Å、 ϵ : 0.847 kcal/mol。

通过建立层模型，将含有前驱体、模板剂以及水三部分所构成的液相与 ZSM-5 分子筛模型结合，得到仿真的分子筛生长环境。通过分子动力学计算得到了各个原子的运动轨迹，通过粗粒化将分子动力学计算得到的运动轨迹投影得到粗粒化分子运动轨迹。在此基础上计算晶体表面粗粒化粒子的力场参数，包括粒子间的键长、夹角，推算与液相间的非键范德华力作用参数。通过对体系压强的数值模拟，得到了 ZSM-5 分子筛 (0 1 0) 晶面与液相间的界面张力为 77.181 mN/m。

关键词: ZSM-5, 分子动力学, 介观计算, 粗粒化投影

ABSTRACT

With its unique 3D structure, ZSM-5 is a kind of man made zeolite that has good thermal stability and high catalytic activities. Because its broad applications in adsorption and catalysis, it is of great theoretical and practical importance to study the high crystallinity zeolite and zeolite membrane synthesis method and formation mechanisms. In this study, molecular dynamics and coarse grain meso dynamics were used to simulate and study the formation mechanisms of ZSM-5 zeolite from the chemical engineering perspective.

Molecular dynamics simulation was used to find the radial distribution function of water with template molecules. Changing pattern of the radial distribution function of water with temperature indicates that template induced formation process of zeolite can best be understood as a two-stage process, the nucleate formation stage at low temperature, in which precursor then nucleus were formed; and the growth stage at high temperature, in which homogenous nucleation was suppressed. The best temperature for nucleation was found to be at about 350K. To verify, two-step synthetic method was used and high uniformity and high crystallinity ZSM-5 zeolite was obtained. Simulation results also indicated that when above 350K, the interaction between the template molecule and the as-growing (0 1 0) surface of ZSM-5 becomes more stable as the temperature increases, which may lead to the heterogeneous nucleation. This result also agrees well with the experimental results.

The trajectories from molecular dynamics simulation were mapped to obtain the trajectories of the coarse grain particles. Inter-particle non-bonding interaction was calculated by using particle radial distribution function as the target function to obtain Lennard Jones parameters and estimate DPD interaction parameters. To verify, the coarse grain particle force field was mapped to DPD to develop a DPD model for liquid phase. The obtained parameters for water are σ : 2.158 Å、 ϵ : 0.847 kcal/mol.

Water and template molecules and precursors were put together with the atomic ZSM-5 zeolite crystal model to form a layer model to mimic the synthetic environment. Molecular dynamics simulations were performed and the trajectories from molecular dynamics simulation were again mapped to obtain the trajectories of the coarse grain particles. The coarse grain particle force field was obtained, including bond stretching, bending and estimated interaction parameters of liquid particles and surface particles. The interfacial tension between the liquid phase and the ZSM-5 (0 1 0) as-growing surface was estimated to be around 77.181 mN/m by calculating the normal and tangential components of the system pressure.

Key Words: ZSM-5, molecular dynamics, mesoscopic calculation, coarse grained mapping

目录

| | |
|---------------------------|----|
| 第 1 章 引言..... | 1 |
| 1.1 沸石分子筛简介..... | 1 |
| 1.2 分子筛的应用意义..... | 2 |
| 1.2.1 分子筛膜在煤层气分离中的应用..... | 2 |
| 1.2.2 分子筛膜在液体分离中的应用..... | 3 |
| 1.3 国内外分子筛形成机理的研究..... | 3 |
| 1.4 研究方法与内容..... | 5 |
| 第 2 章 微观结构模拟..... | 6 |
| 2.1 概述..... | 6 |
| 2.2 分子动力学计算..... | 7 |
| 2.2.1 确定势能函数..... | 8 |
| 2.2.2 确定力场及电荷分布..... | 9 |
| 2.2.3 计算模型..... | 10 |
| 2.2.4 平衡计算..... | 12 |
| 2.3 实验部分..... | 12 |
| 2.4 结果与讨论..... | 12 |
| 2.4.1 计算结果分析..... | 12 |
| 2.4.2 实验结果分析..... | 19 |
| 2.5 本章小结..... | 22 |
| 符号说明..... | 23 |
| 第 3 章 介观尺度计算..... | 24 |
| 3.1 介观计算..... | 24 |
| 3.2 粗粒化模拟..... | 24 |
| 3.3 耗散粒子动力学 (DPD) | 27 |
| 3.4 液相 DPD 模型..... | 33 |
| 3.5 计算结果与讨论..... | 33 |
| 3.5.1 二元系模型..... | 33 |
| 3.5.2 讨论..... | 41 |
| 3.6 本章小结..... | 43 |
| 符号说明..... | 44 |
| 第 4 章 界面张力计算..... | 45 |
| 4.1 界面成核..... | 45 |
| 4.2 界面张力计算..... | 46 |
| 4.2.1 表面张力热力学函数表述..... | 46 |

| | |
|----------------------------|----|
| 4.2.2 计算界面张力的理论基础..... | 47 |
| 4.3 结果与讨论..... | 48 |
| 4.4 本章小结..... | 52 |
| 符号说明..... | 53 |
| 第 5 章 结论与展望..... | 54 |
| 5.1 总结..... | 54 |
| 5.2 展望..... | 55 |
| 致谢..... | 56 |
| 参考文献..... | 57 |
| 附录 A..... | 62 |
| 附录 B..... | 64 |
| 附录 C..... | 66 |
| 个人简历、在读期间发表的学术论文与研究成果..... | 68 |

第 1 章 引言

1.1 沸石分子筛简介

沸石分子筛有天然和合成两种。天然沸石大部分由火山凝灰岩和凝灰质沉积岩在海相或湖相环境中发生反应而形成，常见的有斜发沸石、丝光沸石、毛沸石和菱沸石等；合成沸石是通过人工合成符合一定孔径要求的晶体。分子筛按骨架元素组成可分为硅铝类分子筛、磷铝类分子筛和骨架杂原子分子筛；按孔道大小划分，孔道尺寸小于 2 nm、2~50 nm 和大于 50 nm 的分子筛分别称为微孔、介孔和大孔分子筛。

分子筛为粉末状晶体，硬度为 3~5，相对密度为 2~2.8，天然沸石有颜色，合成沸石为白色，不溶于水，热稳定性和耐酸性随着 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 组成比的增加而提高。分子筛有很大的比表面积达到 $300\sim 1000\text{ m}^2/\text{g}$ ，晶内表面高度极化，为一类高效吸附剂，也是一类固体酸，表面有很高的固体酸浓度与强度，能引起正碳离子型的催化反应。当组成中的金属离子与溶液中其他离子进行交换时，可调整孔径，改变其吸附性质与催化性质，从而制得不同性能的分子筛催化剂。

ZSM-5 是一种具有独特三维孔道结构和酸强度分布的沸石分子筛，孔径在 0.55 nm 左右，如图 1.1 所示，具有高硅铝比和亲油疏水的特性^[1]，同时具有热稳定性和催化活性高的特点。是由 b 轴方向直线型孔道和 a 轴方向的正弦型孔道相互互联而成，在吸附、催化等领域取得了广泛应用。

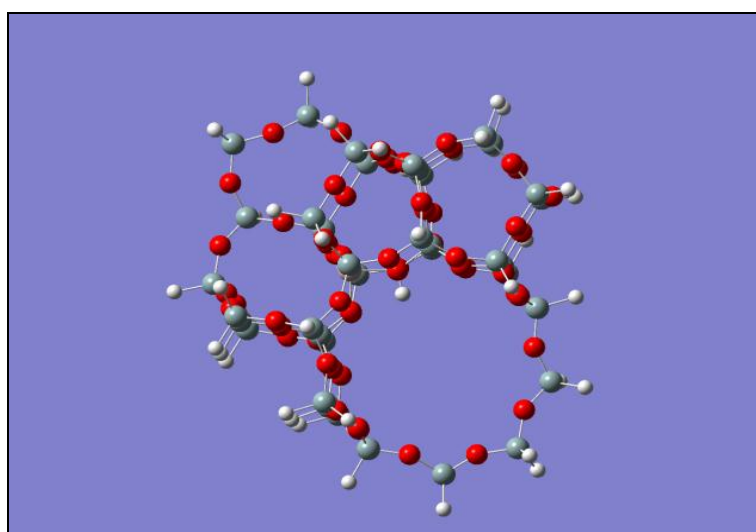


图 1.1 HZSM-5 原子结构图

Fig.1.1 HZSM-5 Atomic Structure

分子筛的制备通常有水热合成法以及水热转换法。水热合成法用于制取纯度较高的产品，以及合成自然界中不存在的分子筛；水热转化法则是在过量碱存在时，使固态铝硅酸盐水热转化成分子筛。

1.2 分子筛的应用意义

沸石是在分子程度上有着均匀形孔的微孔晶体材料。当分子筛晶体共生时会形成有一些缺陷的连续层，即分子筛膜，其选择性吸附、不同的扩散速率和分子筛功能可以有效地分离气体、液体混合物。比起聚合物膜，同为膜的分子筛膜既有高渗透性又有化学、物理和热力学稳定性。有着 0.2~0.8 nm 孔尺寸的沸石分子筛膜对于气体分离是一个非常好的选择^[2-5]。

1.2.1 分子筛膜在煤层气分离中的应用

膜是具有选择性分离功能的材料，利用膜的选择性分离实现料液的不同组分的分离、纯化、浓缩的过程称作膜分离。膜分离的优点包括：在常温下进行，有效成分损失少，特别适合热敏性物质；无相态变化，能耗低；无化学变化，不用化学试剂和添加剂；选择性好，可在分子级内进行物质分离；适应性强，处理规模可大可小，可以连续也可以间歇进行等。现在使用的膜最主要被分为三类：（1）有机膜，大体上包含聚合物膜；（2）无机膜，包含陶瓷膜；（3）复合膜，也叫混合膜，即包含聚合物膜也包括无机膜。合成分子筛膜的方法有很多种，例如水热合成法，二次生长法，蒸汽相转化法，微波加热法等。

煤层气的主要成分为甲烷，俗称“瓦斯”，是赋存在煤层中的自生自储式的非常规天然气。其中 95% 以上为甲烷，另外的 5% 为其他气体（一般是 CO₂ 或 N₂），因为 CO₂ 的酸性和腐蚀性会减低煤层气的能量，所以我们必须将 CO₂ 从煤层气中移去。

目前，应用聚合物膜来达到气体分离在应用领域已被广泛认可^[6]，但是分子筛膜作为无机微孔材料，不仅有着很高的选择性，同时它还可以克服存在于聚合物膜中的问题，其具有聚合物膜所没有的优异的机械强度，化学稳定性好、热稳定性强、抗微生物侵蚀能力强、不易胀、易清洗再生等。尤其在 CO₂ 分离方面，CO₂ 的高分压会塑化聚合物膜而导致分离效果下，另外 CO₂ 的酸性亦会影响聚合物膜的寿命和分离效果。但是对于分子筛膜来说并不存在这些问题，这些都使得分子筛膜在 CO₂ 分离方面具有巨大的潜力和广阔的前景。

因此黄晟懂^[7]合成了 SAPO-34 分子筛膜并利用 SAPO-34 分子筛膜通过

CO₂/N₂ 渗透通量测定和选择性测试实验对煤层气中的 CO₂ 进行了分离，并取得了较好的分离效果。

1.2.2 分子筛膜在液体分离中的应用

对二甲苯是聚酯和化纤工业的重要原材料，但是由于邻、间、对二甲苯异构体热力学性质极为相近，目前工业上对该混合体系的分离通常采用冷冻结晶或分子筛吸附等间歇操作方法，但这些方法操作成本高、能量消耗大，所以采用 MFI 分子筛膜对二甲苯进行分离是一种具有工业应用前景的新技术^[8]。再者由于分子筛膜的孔径均一，其硅铝比可以调节，阳离子交换后库伦场强度得到控制^[9]，所以可以根据这些特点来渗透分离相同大小但极性或是极化程度不同的分子，故管卉^[10]用二次生长法在二氧化硅管上制备了 MFI 分子筛膜，并建立了渗透蒸发分离装置从混合二甲苯中分离对二甲苯。

1.3 国内外分子筛形成机理的研究

近年来，出现了多种 ZSM-5 分子筛合成途径^[11-13]。由于其重要性，国内外专家学者开始关注于其形成机理研究^[14-19]，主要有两种观点：第一种观点认为，通过凝胶胶团的溶解进入液相，然后在液相中或液相与固相的界面上形成晶核，而成核和生长消耗掉的液相各组分则由凝胶固相不断补充。这种观点即所谓液相转变机理；另一种观点则认为，通过凝胶固相解聚成为一定的结构单元，这些结构单元重排形成多面体，最后多面体连接起来形成晶体，这种观点即所谓固相重排机理。

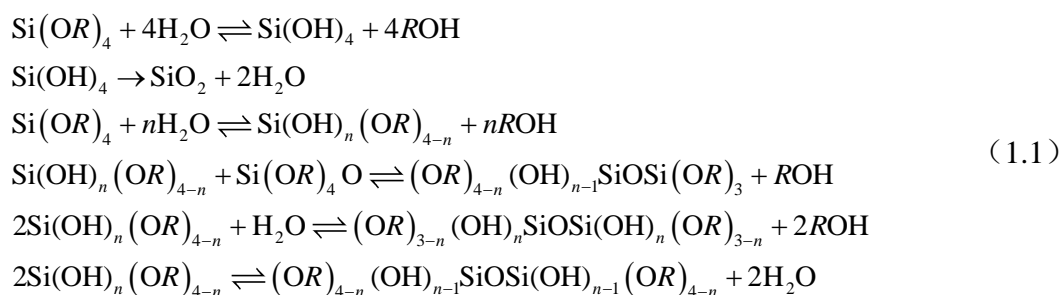
徐如人等^[20]分别对晶化诱导期和晶体生长期的液相结构进行了分析，首先经 X 射线衍射法研究，固相确定为无定形，而此时的液相则有明显的 Tyndall 效应，接着他们又用电子衍射技术对液相进行分析，结合 16 小时和 26 小时的电子衍射谱分析得到引起 Tyndall 效应的胶粒是具有 K-L 沸石晶体结构的晶核粒子，电子衍射的实验观察确证 K-L 沸石的成核发生在液相，并发生在整个晶化过程中；然后运用他们自己设计的 Ga 对 Al 的“中途取代实验”，观察到液相中的 Ga 在 6 小时之内降低为零，并且在之后的 50 小时内再没出现过，从而证明了 K-L 型沸石的形成遵循液相转变机理。

其中 C. E. A. Kirschhock^[21]指出在 TPAOH-TEOS-H₂O 及 TBAOH-TEOS-H₂O 的混合溶液中合成分子筛时，首先模版剂周围会聚集小分子形成前驱体，再由前驱体生长成分子筛，C. E. A. Kirschhock 在另一篇文章中^[22]也指出在

TPAOH-TEOS-H₂O 的混合体系中形成 MFI 型沸石分子筛时，在 TPAOH、TEOS 接触的早期会先形成前驱体，并且模版剂对沸石分子筛结晶的动力学和热力学过程起到关键作用，它作为异体分子参与到结晶过程中，并影响孔道结构和尺寸，分子筛的生长速度也会随着模版剂浓度的增加而加快，但是在低的模版剂浓度下生长出来的晶体交联程度比较好。这些工作使学术界对分子筛形成初期的机理逐渐达成了初步共识。

Vladimirov Nikolakis 等^[23]指出溶胶溶解与成核是发生在无定形固体与周围液体边界上的一种界面现象，在沸石分子筛形成时溶胶微结构起了很重要的作用，他们用随机毛细管模型来描述溶胶微结构以及它的生长，发现在当一定量的晶体形成时成核率便会达到最大值，随后成核率随之下降，他们建立了数学模型进行模拟指出持续的过饱和是导致成核率上升的重要原因之一，他们还建立了物理模型，沸石分子筛的成核是在溶胶和溶液界面间通过对溶胶前驱体进行吸收和重排而形成的。他们的模拟结果与实验结果拟合得很好，解释了溶液中溶胶浓度与最大成核率之间的关系，溶胶微结构在区分溶胶与溶液间的界面区域起了很重要的作用。

采用溶胶-凝胶法制备 ZSM-5 分子筛，通过 TEOS 水解、缩合形成溶胶凝胶的过程，其主要的反应如下^[24]：



以上反应可以归纳为三种类型的反应：生成硅醇（Si-OH）的水解反应、生成水的缩合反应以及生成醇的缩合反应。

因此，在模板剂诱导的分子筛生长过程中，合成原料中的模板剂会起到表面活性剂的作用，而硅源、铝源逐步取代模板剂周边的水分子形成胶团。在合适的碱性条件下硅源、铝源发生脱水、聚合形成初级粒子，或称之为前驱体，前驱体进一步脱水、聚合而成核生长。然而这些分子筛结晶机理的研究往往受到其传统应用领域的习惯性影响，侧重于晶体颗粒生长的探索。研究方法也多是沿用颗粒晶体生长研究的传统理论与思维。Lai Zhiping 等人^[25]的研究试图突破这一传统思维的束缚，为强化分子筛在二维条件下的平面生长提供了一种新的思路。然而，相对于颗粒生长，分子筛晶体的二维生长机理的研究，特别在介观与微观层面上，还相对缺乏。这在相当程度上制约了分子筛膜合成技术取得重大突破。

1.4 研究方法与内容

本论文采用多尺度模拟方法，可以求解从介观到微观的许多问题，大尺度计算能够为小尺度计算的界面提供边界条件，这样就使得体系内部的多尺度描述更为清楚与准确；而小尺度计算所得的各种参数也能通过一定的等效方法向大尺度传递，就能准确的了解系统整体的物理化学特征。所以建立多尺度计算方法以实现不同尺度间的有效关联是十分有意义的。本文所采用的多尺度模拟方法包括了介观和微观，这种方法将不同时间、空间尺度对象的物理化学特性用不同的计算方法求解，通过建立一条介观-微观尺度间有效联系与传递，全面的研究物质的性质。

本文的主要研究内容如下：

(1) 根据实验数据建立微观模型，通过分子动力学模拟获得相关数据，探索最佳成核温度以及二次成核条件。

(2) 建立微观分子筛生长全原子模型，将分子动力学得到的运动轨迹投影到介观尺度，计算并验证力场参数，进而估算 ZSM-5 (0 1 0) 光滑表面与液相间的界面张力。

第 2 章 微观结构模拟

2.1 概述

近年来, 分子动力学、量子力学从头算法等被用来对分子筛生长初期阶段微观层面的模拟, 以量子力学为出发点的从头计算研究, 可以提供独立的信息源, 适合于研究复杂的系统, 特别是运用密度泛函法 (DFT) 模拟得到的 TEA 模板剂对水中 O 原子径向分布函数的影响^[26], 提供了模板剂在分子筛形成最初阶段, 前驱体形成过程中的作用的微观描述。传统的量子理论是将波函数作为体系的基本物理量, 而密度泛函理论则是通过粒子密度来描述体系基态的物理性质, 由于粒子的密度只是空间坐标的函数, 这就使得其将 3N 维波函数问题简化为 3 维密度问题, 密度泛函的主体思想^[27]是构建有限的空间内流体分子的巨势 (Ω) 与局部密度之间的函数关系, 当热力学达到平衡时, 满足巨势对局部密度的导数为零的条件进一步求出平衡时在有限空间内流体分子的密度分布情况, 即满足:

$$\frac{\delta\Omega_v[\rho(\mathbf{r})]}{\delta\rho(\mathbf{r})} = 0 \quad (2.1)$$

有限空间内流体分子的巨势主要包括:

$$\Omega_v[\rho(\mathbf{r})] = F[\rho(\mathbf{r})] + \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) [v(\mathbf{r}) - \mu] \quad (2.2)$$

其中: μ 为流体分子的化学势, $F[\rho(\mathbf{r})]$ 为流体分子的亥氏自由能。

在密度泛函理论作为处理非均匀相互作用多粒子体系的近似方法在计算凝聚态物理、计算材料科学和计算量子力学化学等很多领域都得到了广泛的应用^[28]。它是 K-S 本征态的、有效的单电子薛定谔方程的平均场理论, 是包含了基态电子密度和总能的全部的关联效应^[29]。DFT 提供了第一性原理或从头算的计算框架, 在这个框架下可以发展各式各样的能带计算方法。

二步法合成分子筛^[30]及分子筛膜^[31-32]已有报道。

本文将尝试通过分子动力学计算, 从结晶的视角加以描述, 即成核、二次成核、晶体生长等。在计算结果的基础上通过二步法, 实现高均匀、高结晶度 ZSM-5 分子筛晶体的合成。在后续的研究中, 将以本次计算结果为基础, 获得介观模拟计算所需的相互作用参数, 最终得到热力学模型的界面张力, 从介观上进一步探索研究 ZSM-5 分子筛晶体。

2.2 分子动力学计算

随着大容量计算机的发展与普及,利用计算机对物质的微观结构和运动进行数值模拟计算得到了迅速发展。在宏观状态下看似平静的物质,在微观状态下却是完全不同,原子和分子中的各个基团,都处在不间断的运动中。物质的众多物理性质与这些微观粒子的运动有着直接的关联。按照统计力学原理^[33]对原子(或分子)的运动状态以及轨迹的模拟可以实现对其宏观物理量的计算,得出与实验结果相符合或可比拟的计算结果,提供微观结构、粒子运动以及它们和物质宏观性质关系的明确图像,因而有利于新概念和理论的提取。这类数值模拟计算被称之为分子力学及其模拟方法。

分子力学模拟的本质就是对微观粒子运动状态以及轨迹的追踪计算,也就是对粒子的牛顿运动方程求解,也就是根据经典力学对 Leibniz/Hamilton 运动方程的积分以取得各个粒子的空间位置与时间关系的描述。由于计算模拟的目的是获得可以与实验结果相关联的宏观量,根据统计力学原理,此类计算需要在一个系综内同时追踪数目较大的微观粒子以便获得较为准确的统计平均值。

因此,根据对运动方程积分方法的不同分子力学计算又被分成两种大类,即确定性模拟方法的分子动力学法以及随机性模拟方法 Monte Carlo 法。

分子动力学法是对各个粒子的 Leibniz/Hamilton 运动方程直接积分,完全追踪各个粒子的运动状态以及轨迹,为了节省计算,通常选用 Leibniz 运动方程进行求解,以获得任意时刻的微观状态。通过统计力学、微观可观测量的统计力学系综平均反映其宏观性质。而 Monte Carlo 法则直接利用统计力学系综平均概念,在等能量面上通过随机抽样,在时间平均意义上获得对运动方程的积分。

分子动力学模拟^[34],包括对原子核和电子所构成的多体系统,用计算机模拟原子核的运动过程,从而得到系统的结构和性质,其中每一原子核被视为在其他所有原子核和电子所提供的经验势场作用下按牛顿定律运动,每个原子作为质点,都会遵循牛顿运动方程,所有原子的受力情况可以通过其能量的一阶导数得到,根据上一步的原子位置与原子的受力,利用泰勒展开得到原子当前的位置与速度,不断重复,最后就能得到系统的平衡态。而被研究对象的热力学、输运性质以及其他的一些结构特点可以通过对系统的平均得到,分子动力学模拟^[35]是在原子级别模拟固态、液态物质的主要计算方法,其计算的基本单元是分子动力学模拟单胞又称盒子。单胞内含有 N 个原子,单胞的边长 L ,由该温度体系下的密度计算得到:

$$L = \frac{NM}{\rho N_A} \quad (2.3)$$

式中： M 为元素的原子量， $N_A=6.02 \times 10^{23}$ ， ρ 为研究对象的密度。

由于计算能力的限制分子动力学模拟的粒子数与真实的宏观体系相比仍然极小，所以通常采用周期性边界条件来将模拟的盒子在整个空间上无限复制以降低小样本引起的边界效应，而分子模拟中最耗时的就是粒子间的作用力或者是能量的计算，为了减小计算强度、加快计算时间，通常会采用相互作用截断。分子动力学的周期性边界条件^[36]是以模拟单胞为中心，单胞重复出现在三维空间中以形成无限大的实际空间，使得原子总数近似为无限。但在计算时只将注意力集中在中心单胞上，中心单胞内的原子移动时，周围单胞内的像原子也以同样方式运动。当一个原子离开中心单胞进入近邻单胞时，其像原子就在其相反周界上移进这个中心单胞。因此，对于中心单胞来说，似乎无界面存在，并且中心单胞内原子数始终守恒。在模拟中只需保留基本单元，所有其它单元与基本单元由平移对称性关联，在处理粒子之间的相互作用时，通常采用“最小影像”约定，这个约定是指无穷重复的 MD 基本模拟计算元胞中的一个粒子只与它所在的基本元胞内的另外 $N-1$ 个（设在此元胞内有 N 个粒子）中的每个粒子或其最邻近影像粒子发生相互作用。实际上，这个约定就是通过满足不等式条件 $r_c < L/2$ 来截断位势（ r_c 为截断半径）。通常 L 的数值应当选得很大，以避免有限尺寸效应，但这样会增大计算量，通常采用对相互作用势的修正来近似处理。

在进行分子动力学计算之前通常需要对所建模型进行能量最小化，这是由于当一个模型建立时，可能出现分子不等价地分布在晶胞中，这样就会造成一区域真空，能量最小化计算可以用来矫正这一真空区，然后再进行分子动力学计算使得模拟的体系达到平衡状态。

2.2.1 确定势能函数

分子动力学计算是基于 Leibniz 运动方程，其准确性很大程度上取决于势函数的选择，势函数的发展经历了从对势到多体势的发展，对势又包含间断对势和连续对势，例如：Lennard-Jones 势、Born-Lande 势、Morse 势、Johnson 势等。对势包含半经验势和经验势，其中半经验势^[37]是指经理论分析得到的对势中的一些参数是通过经验而不是物理模型，其中包括有弹性常数、平衡点阵常数以及内聚能、空位形成能和层错能等；经验势为了拟合方便，在选择势函数时不追求理论依据，而是根据经验的估计和拟合方便，相对自由的选择势函数。对于多体势 Daw 和 Baskes^[38]在准原子近似和有效介质理论的基础上根据密度泛函理论认为其是指某原子的原子核除了受到周围其他原子核的排斥作用外，还受到该原子的核外电子及其周围其他原子产生的背景电子的静电作用，本研究采用

Lennard-Jones 势，构成势函数的基础是原子之间的相互作用，一般可由两个或是多个原子之间的相对位置来定量确定相互作用势，在每一个基本计算步之后，其作用力可由目标原子在截断半径以内与其周围其他原子之间的相互作用势的导数求出。

2.2.2 确定力场及电荷分布

力场是分子动力学的关键核心，在分子模拟中选择合适的力场，对于预测结果的精确性起着决定性作用。在分子模拟的计算中，无论是分子动力学还是量子力学，解决问题的关键是解出“势能面”。

它是原子核对坐标的函数，只依赖于原子核的位置，得到势能面，分子体系的相关性质就都可计算得到。量子力学法通过量子计算得出势能面，而分子力学法则通过力场“装配”产生势能面。力场是在一系列范围内，结合经验参数、实验得到的经验数据或量子力学计算，经过内延和外推再通过参数化得到的。用来计算很多与之相似的分子体系从而具有一定的精确度。

分子动力学中使用的分子力场可理解为描述分子中各原子间相互作用的数学函数及其参数和各种不同的相互作用，也可理解为原子分子尺度上的一种势能场，它描述的是分子中原子的拓扑结构与运动行为，根据量子力学的 Born-Oppenheimer 近似^[39]，即一个分子的能量可以近似看作构成分子的各个原子的空间坐标的函数，即分子的能量随分子构型的变化而变化。而描述这种分子能量和分子结构之间关系的就是分子力场函数。

一个全面的力场通常由以下部分组成^[40]：1. 一系列原子类型以及原子类型的确定规则；2. 一系列描述力场内每一能量组分的函数式；3. 一些必要的参数；4. 某些力场对于无明确定义的原子类型有产生参数的规则。因此，一个力场就是由许多函数式和参数组成的集合，通常力场描述分子时，使用原子内部坐标结合能量项来描述势能。

目前，力场可以分为几类：1. 传统力场，包括：CVFF 力场、MMX 力场、CHARMM 力场、AMBER 力场；2. 第二代力场，包括：CFF 力场、COMPASS 力场、MMFF94 力场；3. 通用力场，包括：UFF 力场、Dreiding 力场、ESFF 力场。本文选用 COMPASS 力场，它是 1998 年由美国 MSI 公司开发出的发展得较完善的“求全”型力场^[41]，COMPASS 的含义是“用于原子水平模拟研究的凝聚态优化的分子力场”，COMPASS 力场是通过从头计算的方法，计算分子内的键参数，同时又采用以液态分子或晶体分子的热物理性质来精修非键合参数，能够模拟聚合物，有机、无机小分子与高分子，一些金属离子、金属氧化物与金属，

在处理有机与无机体系时,采用分类别处理的方式,不同的体系采用不同的模型,即使对于两类体系的混合,仍然能够采用合理的模型描述,由于它的所有参数都源自相容的形式,所以可以用它来研究表面、共混等复杂的体系。

电荷计算选用 QEq, QEq^[42]可以用来预测聚合物、陶瓷、半导体、或生物系统的电荷,同时也可以运用于分子动力学研究从而拓展新研究领域,当给模拟的系统一个确定的电荷分布后,它就不会随着静电环境的改变而随之调整,所以传统的方法是设定一个介电常数,但是这样就无形中增加了计算的不确定性,而选用 QEq 时电荷是会随着静电环境的改变而改变的,并且其适用范围很广。

2.2.3 计算模型

模型建立如下:均相体系模型由 2 个 $C_2H_5NH_2$ 分子作为模板剂和 200 个水分子混合组成; 2 个 TPA^+ 和 165 个水分子与孔道中含有模版剂的分子筛晶体模型 (0 1 0) 面建立混合体系; 2 个 Precursor 和 500 个水分子与分子筛晶体模型 (0 1 0) 面建立的混合体系。ZSM-5 晶体模型 (含 TPA^+ 模板剂) 根据文献中的单晶衍射实验数据建立^[43], 选用 Si/Al=30。骨架铝位置的选择,根据文献中的实验值^[44], 晶体表面由—OH 基团终止。

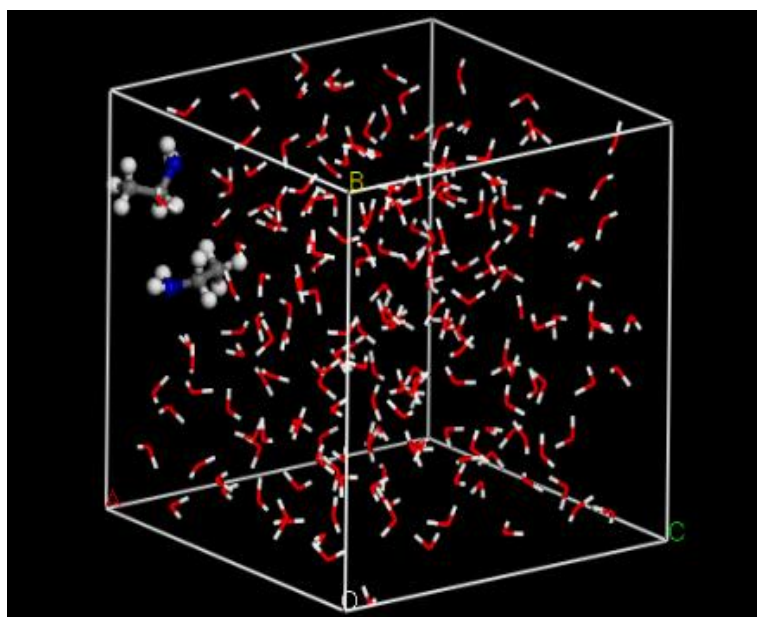


图 2.1 2 个 $C_2H_5NH_2$ 和 200 个水分子混合体系
Fig.2.1 Mixed system of 2 $C_2H_5NH_2$ and 200 H_2O

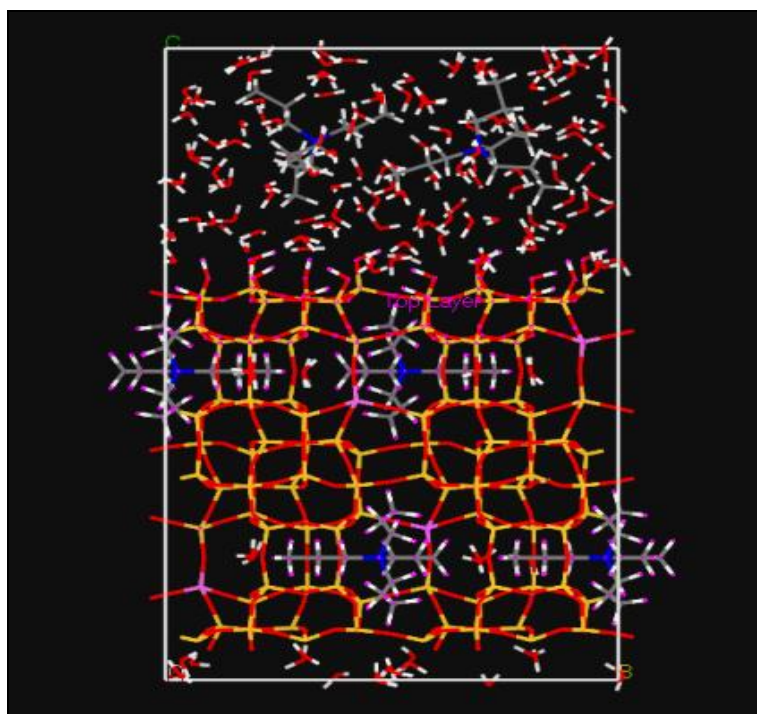


图 2.2 2 个 TPA⁺和 165 个水分子与分子筛晶体模型 (0 1 0) 面建立的混合体系
Fig.2.2 Mixed system of 2 TPA⁺、165 H₂O and ZSM-5 (0 1 0) surface

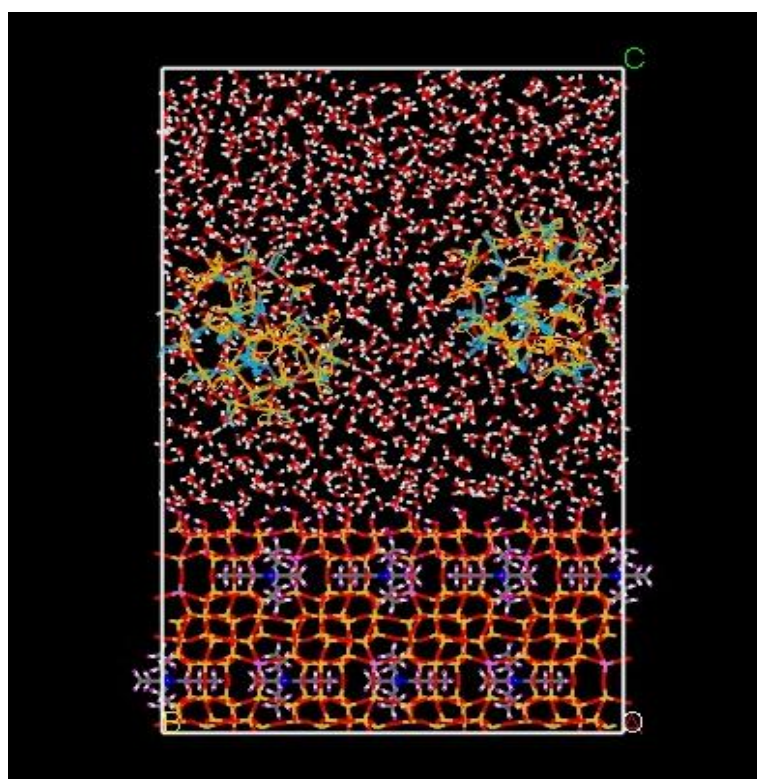


图 2.3 2 个 Precursor 和 500 个水分子与分子筛晶体模型 (0 1 0) 面建立的混合体系
Fig.2.3 Mixed system of 2 Precursor、500 H₂O and ZSM-5 (0 1 0) surface

2.2.4 平衡计算

系综是指在一定的宏观条件下,大量性质和结构完全相同的、处于各种运动状态的、各自独立的系统的集合,它不是以分子而是以由大量分子组成的整个热力学系统为统计的个体,本文所进行的分子动力学模拟系综包括以下3种:(1)正则系综(NVT),是指系统的原子数N、体积V和温度T都保持不变,并且总动量为零的系综;(2)等温等压系综(NPT),是指系统的原子数N、压力P和温度T都保持不变的系综;(3)微正则系综(NVE),是指系统的原子数N、体积V和能量E都保持不变,孤立、保守的、系统的统计系综。

本文首先分别对纯水、图2.1所研究的系统进行能量最小化,然后在298K、NVT系综下进行分子动力学计算,10ps后即时更新图表文档中的能量固定不变,系统达到平衡,在此基础上再在298K、NPT系综下进行50ps分子动力学计算;对于图2.2、图2.3所研究的系统选择298K、350K、423K、453K、473K,压力根据相应温度下水的饱和蒸气压,在NVT和NPT系综下进行50ps、1ns的分子动力学模拟。

2.3 实验部分

分别用常规的一步法和两步法合成ZSM-5分子筛晶体,一步法是陈化后升温至结晶温度;而两步法则是在陈化后先升温至350K,充分成核后再升温至结晶温度。同时考察了两种常见的合成配比方案。

方案一投料比为^[45]:

$\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2:\text{KCl}:\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}=79:1:33:1.8:12.4:3200$, 结晶温度为423K;

方案二投料比为^[46]:

$\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2:\text{NaCl}:\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}=39:1:18:15.5:8.4:1726$, 结晶温度为453K。

2.4 结果与讨论

2.4.1 计算结果分析

在分子动力学中,对模拟得到的位形进行结构分析是很重要的,很多情况下,需要研究晶体的结构,就结构分析而言,目前常用的方法有:径向分布函数、静态结构因子和配位数等方法,而获得径向分布函数的主要途径有两条^[47]:积分方程方法和分子模拟方法。原子径向分布函数(RDF)表达的是以任何原子为中心,

周边原子的球对称径向分布状态^[48]，RDF 表示的物理含义是：在空间位置 r 周围的体积元中单位体积内发现另一个粒子的几率，其表现出短程有序、长程无序，径向分布函数可以由下式来定义：

$$g(r) = \frac{V/N \cdot n(r)}{4\pi r^2 \Delta r} \quad (2.4)$$

式中： $n(r)$ 表示距离原点 r 到 $r+\Delta r$ 之间的平均粒子数， V 是模拟的体积。

对经过分子动力学计算达到平衡后的模拟系统原子径向分布函数 (RDF) 进行分析，研究在 298K 下，有模板剂和没有模板剂系统中的径向分布函数，由图 2.4 和图 2.5 可以看出模板剂的加入增加了 RDF(O) 的数值，与文献中的 DFT 计算结果相似^[26]。表明水分子在模板剂的亲水基团周边聚集，水解后的 SiOH、AlOH 单体逐步置换亲水基团周边的水分子，并在碱性条件下发生聚合，形成前驱体。L. Sicard^[45]也验证了当模板剂周围水分子数目增多即模板剂周围吸附水分子后，其他小分子会与该处的水分子发生置换反应形成前驱体，计算结果与其得出的结论相符。

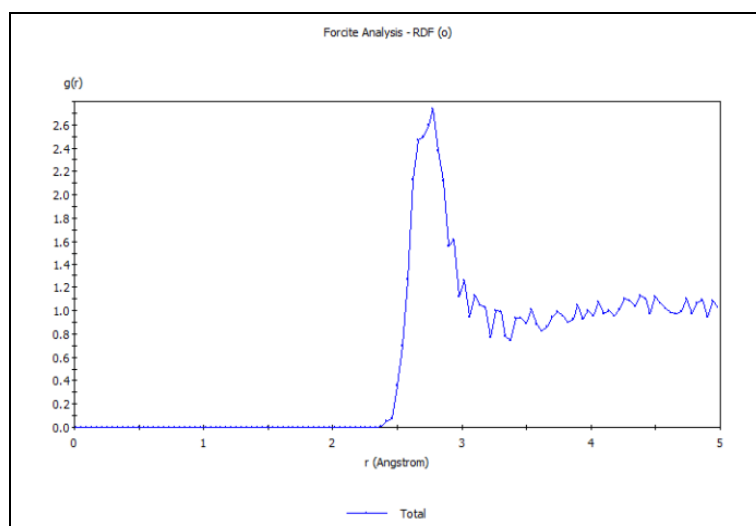


图 2.4 298K 纯水分子径向分布函数图

Fig.2.4 298K RDF(O) of H₂O

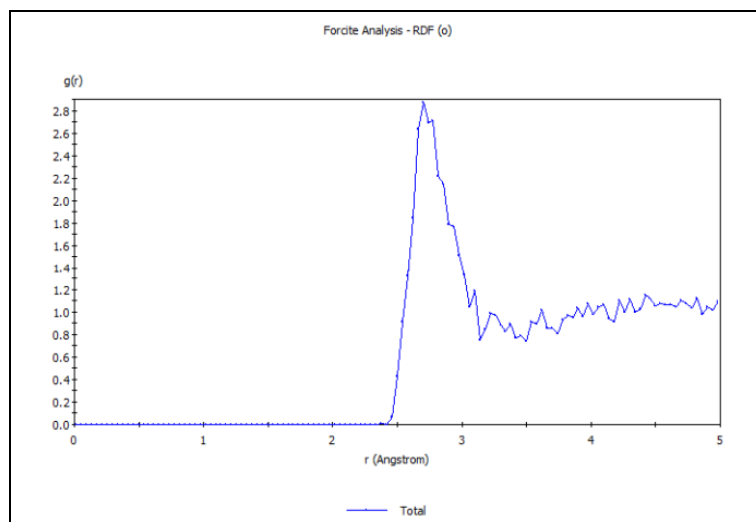
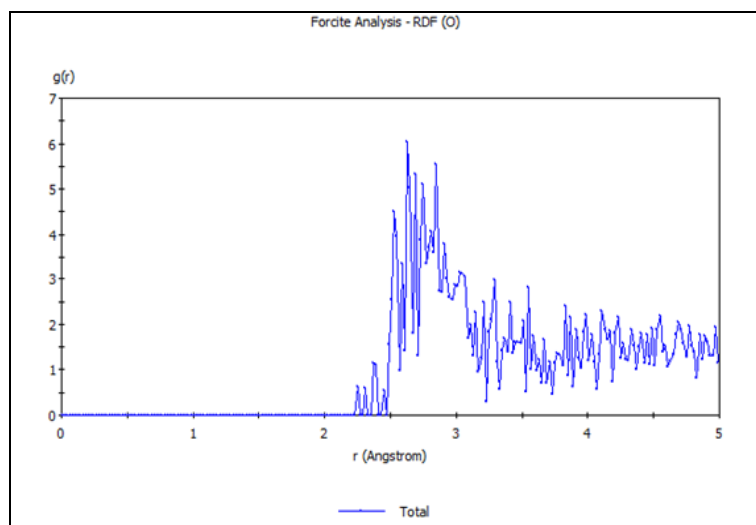
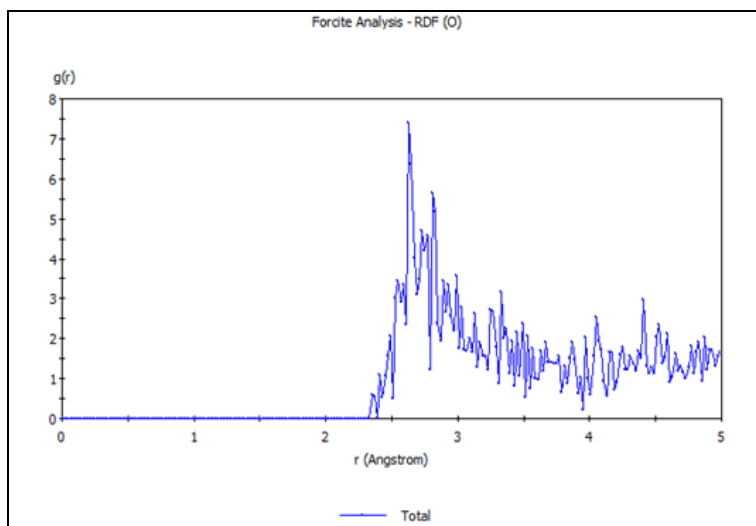


图 2.5 298K 2 个 $C_2H_5NH_2$ 、200 个水分子的径向分布函数图
Fig.2.5 298K RDF(O) of 2 $C_2H_5NH_2$ and 200 H_2O

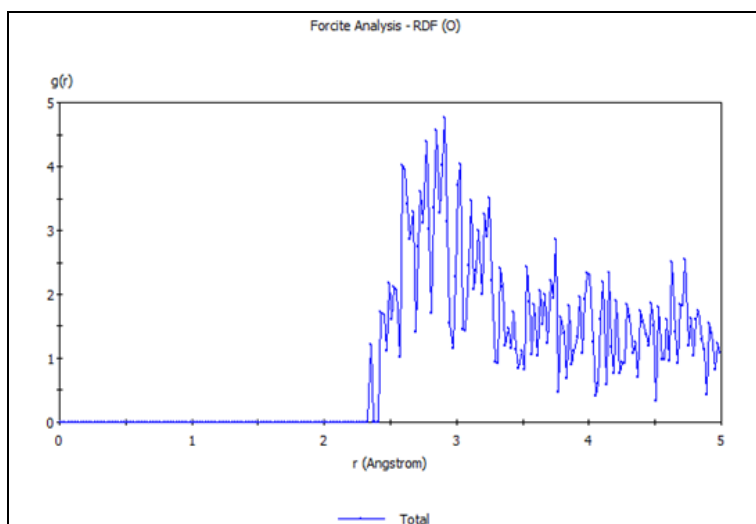
图 2.6 给出了图 2.2 模型的计算结果，可以看出从 298K 常温常压到 350K 及相应压力时，RDF(O)的变化较小，当温度压力继续上升，RDF(O)出现明显下降的趋势，根据上面讨论得到的成核机理，可以看出 350K 以下有利于成核，而 350K 以上，液相均相成核明显受到抑制。



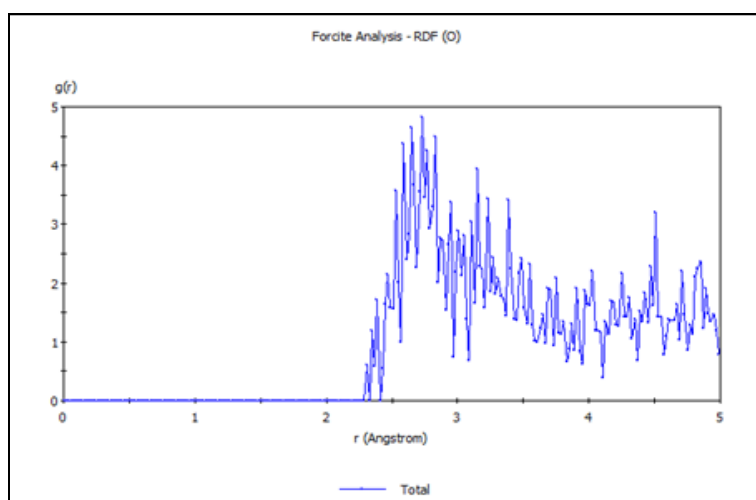
(a) 298K RDF(O)



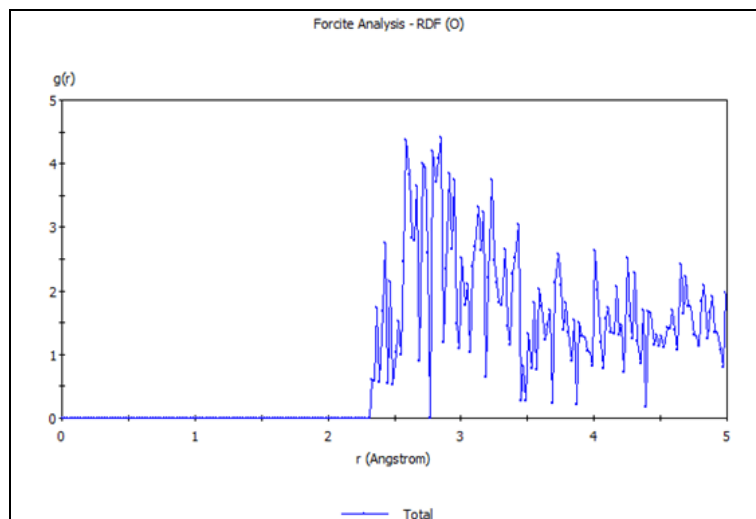
(b) 350K RDF(O)



(c) 423K RDF(O)



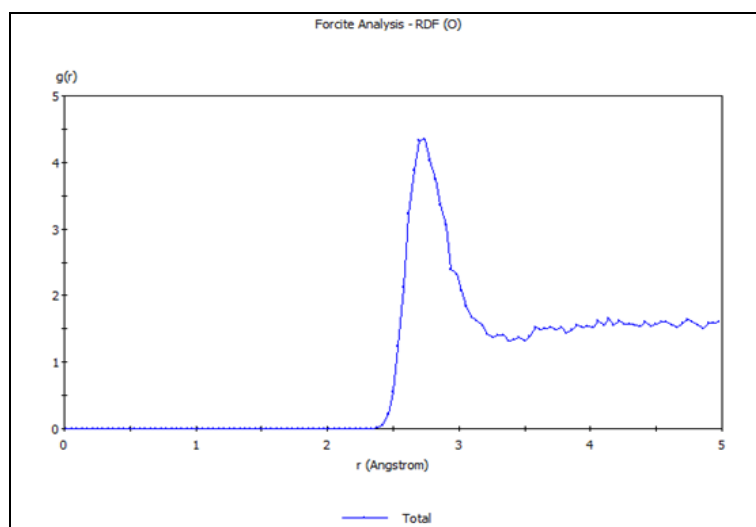
(d) 453K RDF(O)



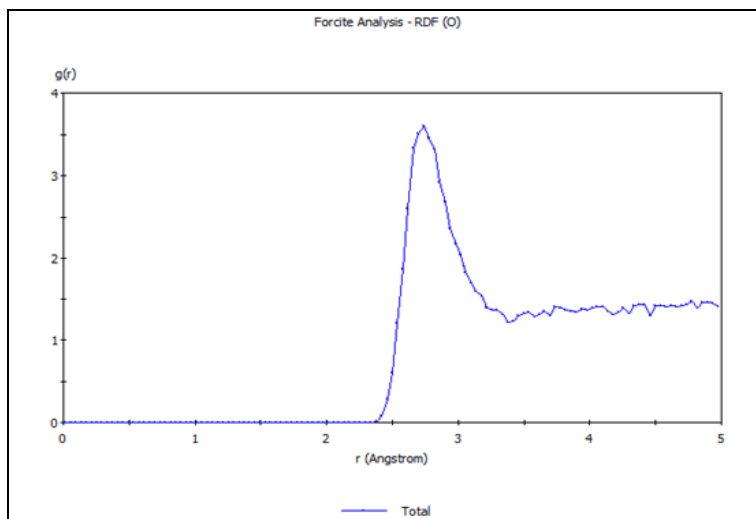
(d) 473K RDF(O)

图 2.6 2 个 TPA^+ 、165 个水分子与 ZSM-5 分子筛 (0 1 0) 表面混合体系的径向分布函数图
Fig.2.6 RDF(O) of 2 TPA^+ 、165 H_2O and ZSM-5 (0 1 0) surface

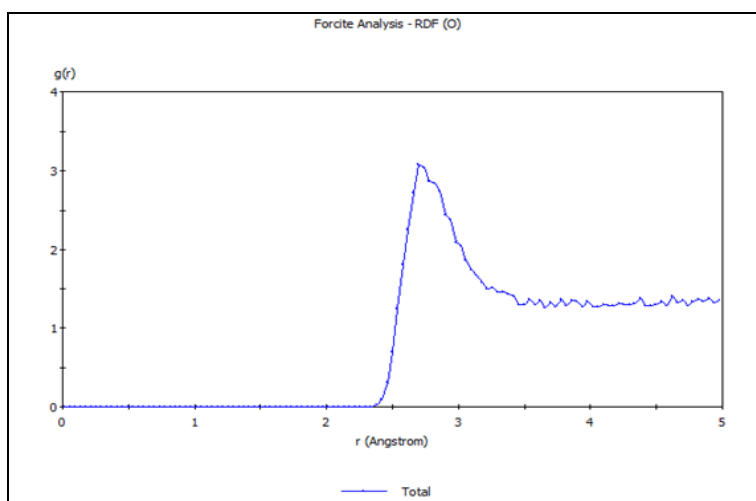
图 2.7 给出了图 2.3 由 2 个 Precursor 和 500 个水分子与分子筛晶体模型(0 1 0) 面建立的混合体系模型的计算结果，可以看出 RDF(O)的数值逐渐递减。



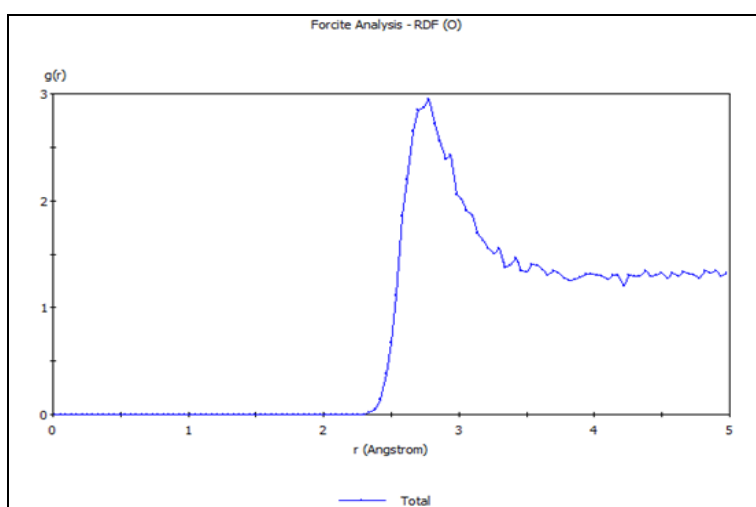
(a) 298K RDF(O)



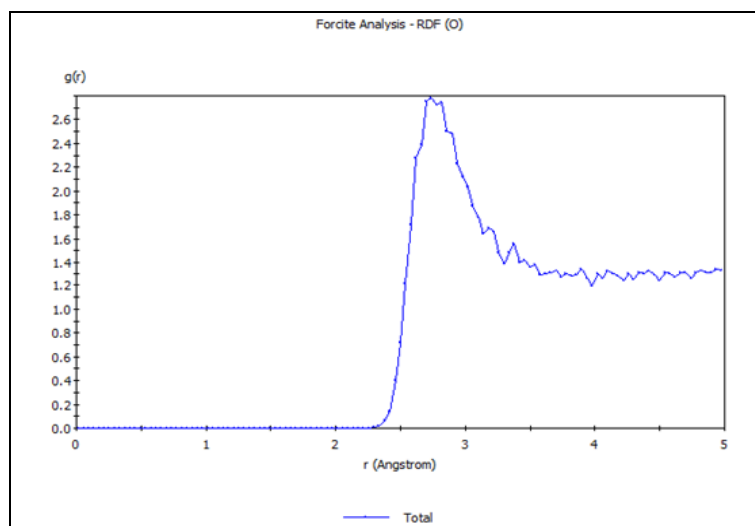
(b) 350K RDF(O)



(c) 423K RDF(O)



(d) 453K RDF(O)



(e) 473K RDF(O)

 图 2.7 2 个 Precursor、500 个水分子与 ZSM-5 分子筛 (0 1 0) 表面混合体系径向分布函数图
 Fig.2.7 RDF for Mixed system of 2 Precursor、500 H₂O and ZSM-5 (0 1 0) surface

表 2.1 给出了图 2.2 的模型在 298K、350K、423K、453K、473K 下的模板剂与分子筛晶体表面相互作用能的模拟计算结果, 计算得到的相互作用能量数据表明温度及压力的上升有利于模板剂在分子筛表面聚集, 并且在 350K 后, 模板剂与 ZSM-5 晶体表面相互作用能进入负值区, 表明模板剂在这些条件下可与晶体表面形成稳定的结合。即: 虽然均相成核受到了抑制, 但晶体表面的非均相成核及生长得到了加强。

 表 2.1 2 个 TPA⁺、165 个水分子与 ZSM-5 分子筛 (0 1 0) 面混合体系的能量
 Table.2.1 Energy of Mixed system of 2 TPA⁺, 165 H₂O and ZSM-5 (0 1 0) surface

| Energy Temperature | E _{total} (kcal/mol) | E _{temp} (kcal/mol) | E _{surface} (kcal/mol) | E _{interaction} (kcal/mol) |
|-----------------------|----------------------------------|---------------------------------|------------------------------------|--|
| 298k | -14394.49 | -366.08 | -15273.09 | 1244.68 |
| 350k | -15209.20 | -174.02 | -15127.09 | 91.91 |
| 423k | -14818.61 | 121.59 | -14772.15 | -168.05 |
| 453k | -14634.16 | 253.91 | -14622.52 | -265.55 |
| 473k | -14530.20 | 338.25 | -14539.52 | -328.93 |

表 2.2 给出了图 2.3 的模型在 298K、350K、423K、453K、473K 下的模板剂与分子筛晶体表面相互作用能的模拟计算结果, 可以看出 E_{interaction} 的值逐渐递减, 说明在这一计算条件下, 从热力学角度是有利于模板剂而非前驱体引起的分子筛晶体 (0 1 0) 光滑表面吸附成核。

表 2.2 2 个 Precursor、500 个水分子与 ZSM-5 分子筛 (0 1 0) 面混合体系的能量
Table.2.2 Energy of Mixed system of 2 Precursor, 500 H₂O and ZSM-5 (0 1 0) surface

| Energy Temperature | E _{total} (kcal/mol) | E _{precursor} (kcal/mol) | E _{surface} (kcal/mol) | E _{interaction} (kcal/mol) |
|-----------------------|----------------------------------|--------------------------------------|------------------------------------|--|
| 298k | -47155.50 | -19336.90 | -36064.13 | 8245.53 |
| 350k | -46045.05 | -17791.85 | -35107.30 | 6854.10 |
| 423k | -44621.27 | -16473.37 | -33805.78 | 5657.88 |
| 453k | -44213.08 | -16185.16 | -33438.31 | 5410.39 |
| 473k | -43649.02 | -15543.85 | -32916.85 | 4811.68 |

2.4.2 实验结果分析

图 2.8、图 2.9 分别为通过一步法和两步法获得圆柱形、棺材形 ZSM-5 分子筛晶体的扫描电镜图 (SEM)，图 2.10、图 2.11、图 2.12、图 2.13 分别为通过一步法和两步法获得圆柱形、棺材形 ZSM-5 分子筛的 X 射线衍射图 (XRD)。根据方案一得到的分子筛为圆柱形，方案二得到的分子筛为棺材形。

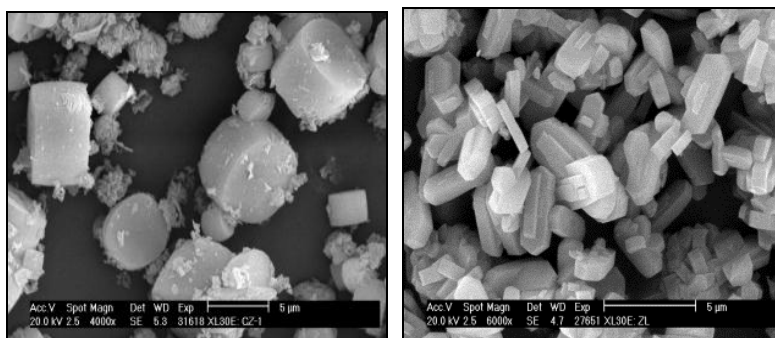


图 2.8 一步法获得圆柱形和棺材形 ZSM-5 分子筛晶体的扫描电镜图
Fig.2.8 SEM of pillar and coffin ZSM-5 zeolite crystal through one step method

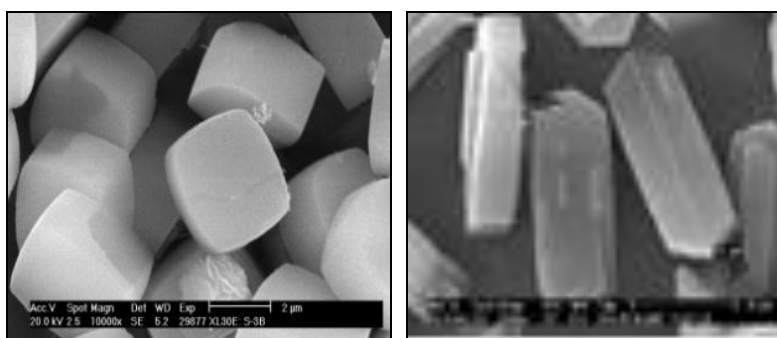


图 2.9 两步法获得圆柱形和棺材形 ZSM-5 分子筛晶体的扫描电镜图
Fig.2.9 SEM of pillar and coffin ZSM-5 zeolite crystal through two step method

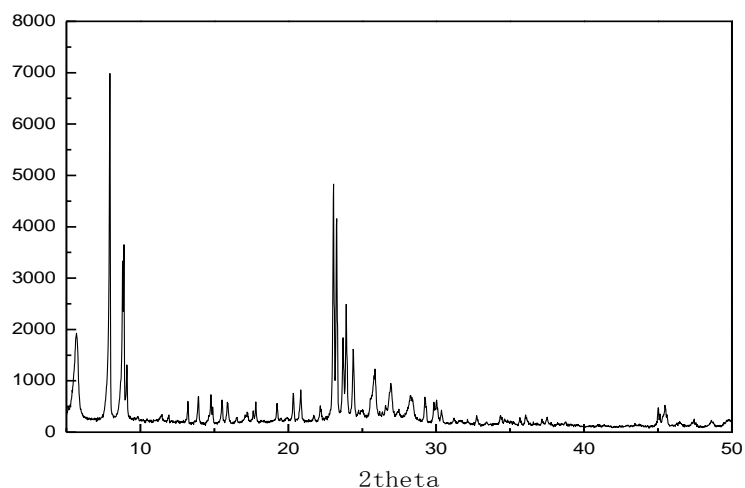


图 2.10 一步法获得圆柱形 ZSM-5 分子筛晶体的 X 射线衍射图
Fig.2.10 XRD of pillar ZSM-5 zeolite crystal through one step method

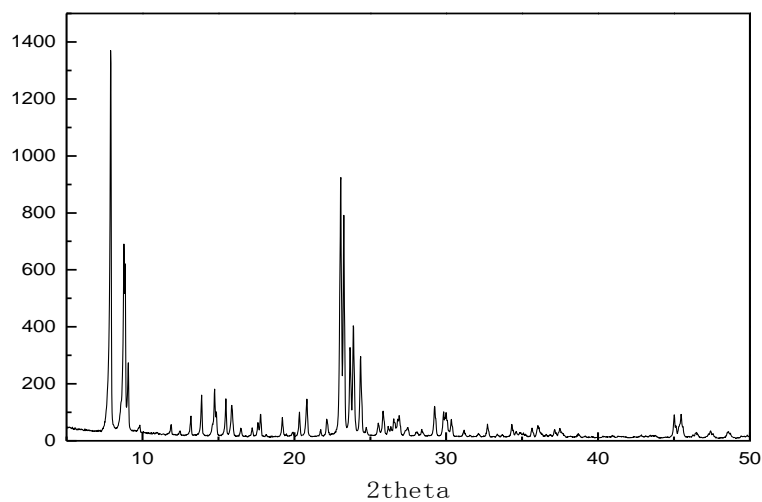


图 2.11 一步法获得棺材形 ZSM-5 分子筛晶体的 X 射线衍射图
Fig.2.11 XRD of coffin ZSM-5 zeolite crystal through one step method

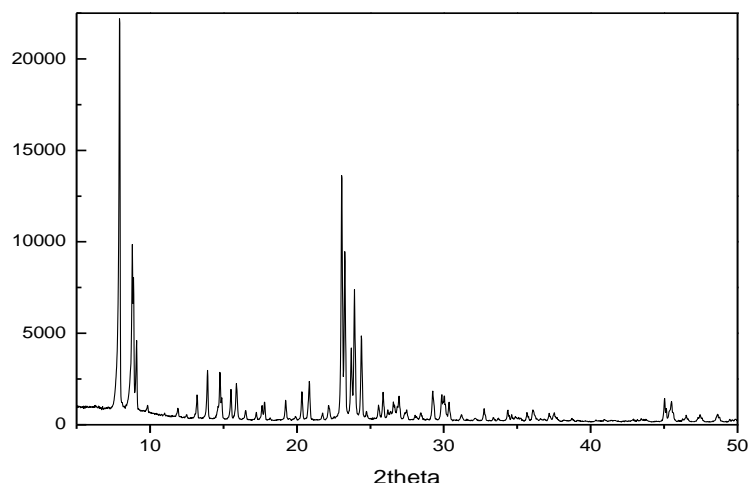


图 2.12 两步法获得圆柱形 ZSM-5 分子筛晶体的 X 射线衍射图
Fig.2.12 XRD of pillar ZSM-5 zeolite crystal through two step method

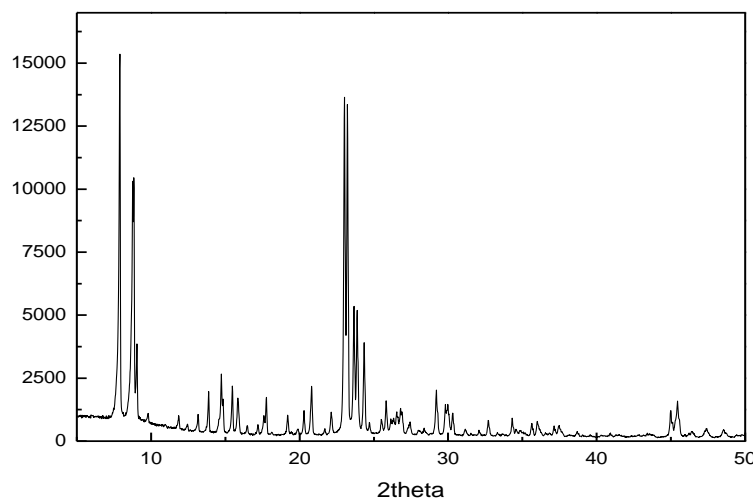


图 2.13 两步法获得棺材形 ZSM-5 分子筛晶体的 X 射线衍射图
Fig.2.13 XRD of coffin ZSM-5 zeolite crystal through two step method

从以上图可以看出两步法结晶中分子筛晶体大小、形貌都明显优于一步法合成的晶体，并且两步法合成中得到的 XRD 峰强度明显大于一步法。方案二结晶度的增加幅度明显大于方案一，进一步说明高温不利于均相成核。为了提高结晶度与晶体均匀度，引入低温段作为成核阶段至关重要。图 2.8、图 2.9 给出的 SEM 图像可以看出，采用较高结晶温度得到的棺材形分子筛表面的寄生晶明显多于结晶温度较低的圆柱形，与表 2.1 得到的模拟结果相一致。

2.5 本章小结

本章通过分子动力学模拟，从结晶的视角分析 ZSM-5 分子筛的形成机理。水中氧原子的径向分布随温度的变化表明，分子筛的形成过程可分为成核和结晶两个阶段，在低温时形成前驱体、成核，但随着温度的升高均相成核将受到抑制。通过二步法合成得到了高均匀度、高结晶度的 ZSM-5 分子筛晶体，验证了计算的可靠性。分子动力学模拟计算结果表明，当温度达到 350K 以上时，随着温度的增加，模板剂与分子筛表面能够更好地形成稳定结合从而使非均相成核及晶体生长得到了加强，与实验结果一致。综合以上分析可以得出：

- (1) 分子筛结晶过程同样可分为两步：在低温时形成前驱体、成核，随着温度的升高，然后结晶；
- (2) 均相成核的最佳温度为 350K 左右；
- (3) 350K 以上随着温度升高均相成核受抑制，非均相成核及生长得到加强；
- (4) 在本章计算条件下，从热力学角度是有利于模板剂而非前驱体引起的分子筛晶体 (0 1 0) 光滑表面吸附成核。

符号说明

| | |
|--------------|----------------------------------|
| μ | 流体分子的化学势 (J/mol) |
| $F[\rho(r)]$ | 流体分子的亥氏自由能 (J) |
| N | 模拟单胞内原子数 |
| L | 模拟单胞边长 (\AA) |
| M | 元素的原子量 (D) |
| ρ | 研究对象的密度 (g/cm^3) |
| $n(r)$ | 距离原点 r 到 $r+\Delta r$ 之间的平均粒子数 |
| V | 模拟的体积 (\AA^3) |

第 3 章 介观尺度计算

3.1 介观计算

介观层次是联系微观及宏观的桥梁，是从分子到材料的必由之路。材料的制备和加工过程常常涉及复杂流体体系，既不是纯粹的固体体系，也不是纯粹的液体体系，其中分子聚集成的微相区介于微观和宏观之间（10~1000nm），因而称为介观体系。介观模型方法的特点是在快速分子尺度的动力学和慢速宏观尺度的热力学之间架起联系的桥梁。

随着计算机计算能力的提高，在计算机模拟方面的研究得到了很大的发展^[49-51]。目前，比较常用的计算机模拟方法主要为三种^[52]：原子模拟、粗粒模拟以及介观模拟。而介观层次上的计算机模拟方法发展尤为快，可以说是计算化学的前沿研究领域^[53]，现在主要的模拟方法有介观动力学（Mesodyn）和耗散颗粒动力学（Dissipative Particle Dynamics）两种^[54]。将耗散粒子动力学作为一个介观模拟方法在此模拟的基础上建立起实用的参数变化范围，并将这些参数与 Flory-Huggins 型里的 χ 参数联系起来是可行的。关注更多的是软的凝聚物体系，它们既不是完全的固体也不会是完全的液体，在微观与宏观之间还是存在着一个相对的长度尺度。考虑聚合物凝胶时，有时这个长度尺度就被设置为交联键之间的距离，这对于一个较小的长度尺度上的性质评估会很困难，Robert D. Groot 和 Patrick B. Warren^[55]找到了一种中间体模拟技术，以比原子尺度大比网络交互尺度小的长度尺度为目标，为原子模拟与大尺度网络模拟之间建立了桥梁。

3.2 粗粒化模拟

粗粒化分子动力学（Coarse Grained Molecular Dynamics）方法是近几年来发展的一种能在介观尺度上描述分子体系演变过程的计算机模拟方法。由于使用力场的不同相比于 DPD 模拟方法，其能够描述大的尺度，通常可以达到微秒、微米。在实验室有限的计算条件下，既可以对大尺度的介观分子体系进行描述，还能保持指定分子的专一特性，正是由于粗粒化分子动力学方法具有这样独特的优点，在相对较长的时间内能够得到介观尺度的性质，因此该方法常被用来探究介观尺度相关性质的方法。

粗粒化分子动力学的模拟方法和基本原理都直接来自于传统的分子动力学模拟的相关理论。与 DPD 类似，粗粒化分子动力学中同样也定义了粗粒化粒子，

对应于全原子模型中的几个原子、原子团甚至是几个分子，将其称之为粗粒化映射。粗粒化粒子之间也存在着相互作用称之为粗粒化力场，粗粒化粒子是在粗粒化力场的控制下运动的。

粗粒化方法采用优化算法对一个特定体系进行粗粒化力场的提取。主要的粗粒化方法大体可以分为两类：1. “严格”粗粒化方法，即对全原子模型的相互作用函数进行拟合，使粗粒化力场可以得到与全原子模型相同的分布函数。这种粗粒化方法的优点是可以重现全原子模型所有的静态结构特征和热力学性质，全原子模型的相互作用函数被映射为粗粒化模型中的有效势函数。它的缺点是只能处理简单的体系，而无法对复杂体系进行粗粒化，得到的粗粒化力场具有一定的体系相关性；2. 拟合体系特定性质的粗粒化方法，这种方法着眼于体系中的某一个物理性质，如粘度、密度、模量等，对某一特定的力场形式下的力场参数进行最优化计算，以得到符合该性质的最佳力场参数值^[56]。这种方法的优点就在于可以重现全原子模型中感兴趣的物理化学性质，不能保证描述的准确性以及体系的其它性质。

当采用不同的投影方案时，与之相对应的粗粒化力场也会不同，则对体系的描述精度或者尺度也会发生相应的改变，所以粗粒化分子动力学方法的核心就是粗粒化力场的建立。在粗粒化力场中，径向分布函数图是最能体现相互作用势的曲线，体现粒子之间的距离分布，目前主要有以下几种得到粒子间有效对势的方法^[57]：

(1) 平均场方法 (Potential of Mean Force): 这种方法主要是根据 Boltzmann 定律，由粒子之间的径向分布函数 $g(r)$ 直接得到粒子间的有效对势，即：

$$U_{effect} = -k_B T \ln g(r)_{atomistic} \quad (3.1)$$

(2) 积分方程方法 (Integral Equations method): 就是通过对全原子目标分布进行 Ornstein-Zernike 积分方程变换，然后再通过 HNC 近似，得到粒子间的有效势函数。

(3) 反玻尔兹曼迭代算法 (Iterative Boltzmann Inversion): 这种方法是基于统计物理中的 Boltzmann 定律，认为粒子之间的距离分布与其势能存在着 Boltzmann 关系，但是这种对应关系只有在简单的体系中才存在。它有这样一个规律，即在哪个距离下有效势能越高，则粒子在这个距离处出现的概率就越小。IBI 方法就是在这样的规律下采用迭代修正的方法得到粒子间有效势函数的。

在粗粒化模型中，粗粒化粒子间的非键相互作用通过 Lennard-Jones (12-6) 势描述，其中分子中的相邻粒子之间的键伸缩势能 V_{bond} 、角弯曲势能 V_{bend} 采用简谐函数形式表示：

$$V_{bond}(r_{ij}) = k_b (r_{ij} - r_0)^2 \quad (3.2)$$

$$V_{bend}(\theta_{ijk}) = k_\theta (\theta_0 - \theta_{ijk})^2 \quad (3.3)$$

其中： r_{ij} 是粒子 i、j 间的键长， θ_{ijk} 是粒子 i、j、k 形成的键角。由于二面角表征的粗粒化粒子实际上间隔较远，所以模型中不考虑二面角势能。

势函数采用对势模型，最早期主要是用于惰性气体和液体的分子动力学模拟中，也适合于多体效应不是很明显的晶体，如离子晶体^[58]。在原子内部，带正电的原子核周围轨道上总是有带负电的电子云围绕其高速转动，通常会用统计的方法来大致估算空间位置上的电子云密度。当两个原子相互靠近时，一个原子的电子云会受到另一个原子核的吸引从而使原子继续靠近；当原子靠近到一定位置原子距离相对较小时，原子核间排斥力就起主要的作用，从而维持原子间距处在一个稳定的平衡位置，如果此后原子继续靠近，那么原子核间的排斥力将迅速增大，对势模型正是基于对这种原子间作用的描述而建立起来的。在对势模型的典型代表、应用广泛的是 Lennard-Jones (L-J 12-6) 模型，它通常被用来描述分子间作用力相对较弱的体系，而且其势能参数比较容易获得^[59]。

Lennard-Jones 势函数的解析表达式可写为：

$$V(r) = [V_0 / (n - m)] \{ m(r_0/r)^n - n(r_0/r)^m \} \quad (3.4)$$

其中， V_0 反映了相互作用的强度； r_0 反映了原子的大小。根据量子力学二次微扰论的偶极子-偶极子相互作用可导出 $n=12$ ，这一项描述了引力，后一项是排斥力，其来源之一是原子核之间的库仑斥力，来源之二是电子之间由于 Pauli 不相容原理产生的交叠能。

在实际应用之中 Lennard-Jones 势常取^[60]：

$$V(r) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (3.5)$$

式中右端的第一项描述原子间的吸引作用，第二项描述原子间的排斥作用；式中 r 表示原子间距离； ε 表征原子间的吸引、排斥强度，即把一对原子中的其中一个从平衡位置 r_0 移到无穷远处时需要作的功，值得注意的是，对于不同的原子 ε 的值各不相同； σ 为零势距离；能量最低的时候是原子处于平衡位置，即 $r=r_0$ 时，对方程 (3.5) 求极值就可以得到：

$$r_0 = \sqrt[6]{2}\sigma \approx 1.22\sigma \quad (3.6)$$

对于由 H_2O 分子、 TPA^+ 和 Precursor 组成的体系，其中 H_2O 分子的总势能可以分为三部分之和：一部分是 H_2O 分子与其他所有 H_2O 分子之间的势能，另

一部分是 H_2O 分子与所有 TPA^+ 之间的势能, 最后一部分是 H_2O 分子与 Precursor 之间的势能; TPA^+ 的总势能包含 TPA^+ 之间的相互作用势以及 TPA^+ 与 H_2O 分子、 TPA^+ 与 Precursor 之间的势能; 同样, Precursor 的总势能也包含 Precursor 之间的相互作用势以及 Precursor 与 H_2O 分子、Precursor 与 TPA^+ 之间的势能。模拟过程中化学势按下式计算:

$$\mu = -k_B T \ln \left(\frac{V}{N+1} \exp(-\Delta U/kT) \right) \quad (3.7)$$

其中: k_B 为 Boltzmann 常数, T 为温度, V 为主体项体积, N 为区域内的粒子数, ΔU 是由于体系粒子转移而引起体系分子势能的改变量。

3.3 耗散粒子动力学 (DPD)

耗散粒子动力学 (DPD) 首先由 Hoogerbrugge 和 Koelman 设计提出^[61-62], 解决分子动力学 (MD) 所无法解决的流体的时间和空间尺度问题, DPD 是非格子模型介观模拟技术, 描述粒子群在连续的空间和间断的时间中运动。粒子可代表整个分子或流体的区域而不是单个原子的, 并且原子的细节被认为与过程无关, 而略去粒子自身的自由度被整合并且由一对简化的耗散的及无规则的力所取代, 以此来保证动量守恒及正确的流体动力学行为。

由于采取了上述一系列的简化, 耗散粒子动力学比起分子动力学而言在计算效率上有了极大提高, 因为它是运用介观模拟, Tzung-Han Lin 等^[63]用统计力学和连续布朗运动将粒子的热力学和流体力学行为模拟出来, 与 Lennard-Jones 原子所不同, DPD 最主要的优势在于软的相互作用势 F^C , 这里面的粒子可以代表分子, 也可以代表液体元素, 而不仅仅是原子, 这个软的相互作用势能允许更大的时间尺度和长度尺度; 再者, 与分子动力学不同, 耗散粒子动力学是作为一种介观模拟方法而发展的, 耗散粒子动力学在模拟流体动力学时还有附加力, 比如: 耗散力和随机力。此方法后来被 Espanol 和 Warren^[64]公式化, 并做了细微的修改, 以保证适当的热平衡态, 他们的模拟中指出任何的粒子反应都是通过三种力: 保守力 F^C 、耗散力 F^D 和随机力 F^R , 并提出耗散力和随机力必须满足一定的关系, 以使统计力学中的正则系综对应于一个温度, 而该温度由随机力和耗散力之间相互作用决定。按照著名的 Flory-Huggins 聚合物理论, 使得我们加深对基础模型的理解, Flory-Huggins 方程是根据严格的液体混合物理论导出, 方程中的参数具有明确的物理意义, 而且利用纯物质的物性数据就能够确定参数的数值。

DPD 计算不仅仅是能在正则系综中模拟一个 Hamilton 系统, 对任何一

个 NVT 分子动力学方法都能做到，实际上 DPD 可以看做是一种对于分子动力学的新颖的恒温方法，注意到 DPD 也是一种保存流体力学的 NVT 方法，普遍认为^[65]流体力学的存在对于有序中间项中的热处理缺陷是非常重要的，所以 DPD 方法比起其他的比如动力密度函数理论（单纯扩散）或者是蒙特卡罗方法有其固有的优势，它试图在有序热力学均衡状态中发展一种系统。

DPD 模拟方法中，考虑一系列的相互作用粒子，其时间变化符合牛顿运动方程：

$$\frac{dr_i}{dt} = V_i, \frac{dv_i}{dt} = f_i \quad (3.8)$$

为简化把粒子的质量设为 1，以使得作用在粒子上的力等于加速度。这个力包括 3 部分：

$$f_i = \sum_{j \neq i} F_{ij}^C + F_{ij}^D + F_{ij}^R \quad (3.9)$$

这一求和作用在所有运行的粒子上，这些粒子都有一个特定的截断半径 r_c ，由于这是体系中唯一的长度尺度，所以用这一截断半径作为单元长度， $r_c=1$ 。所有 DPD 颗粒都是受到其相邻粒子的作用，在式 (3.9) 中作用在颗粒 i 上的驱动力用 f_i 表示，符号 F_{ij} 表示由于与颗粒 j 之间的反应而作用于颗粒 i 上的力，由于动量守恒，另外一个作用在颗粒 j 上的力与作用与颗粒 i 上的力等大反向： $F_{ji}=-F_{ij}$ 。保守力 F_{ij}^C 是粒子间的温和反应力，这一保守力是作用在中心线上的软排斥力，通过下式计算出来：

$$F_{ij}^C = Aw_c(r_{ij})e_{ij} + B(\rho_i + \rho_j)w_{CD}(r_{ij})e_{ij} \quad (3.10)$$

$$w_c(r_{ij}) = \begin{cases} (1-r_{ij}/r_c) & r_{ij} < r_c \\ 0 & \text{其它} \end{cases} \quad (3.11)$$

$$w_{CD}(r_{ij}) = \begin{cases} (1-r_{ij}/r_d) & r_{ij} < r_d \\ 0 & \text{其它} \end{cases} \quad (3.12)$$

式 (3.11)、(3.12) 中的权函数都是特定距离的函数，保守力 F_{ij}^C 的大小是两相邻粒子间的距离的函数，参数 A 、 B 是分别用来调整吸引力和排斥力的最大振幅，用比截断距离 r_c 小的短距离 r_d 来调谐斥力的影响范围，在式 (3.10) 中， r_{ij} 是从粒子 i 到粒子 j 的矢量长度， $r_{ij}=r_j-r_i$ ， e_{ij} 是单位矢量， $e_{ij}=r_{ij}/|r_{ij}|$ ，不同于传统耗散粒子动力学中的保守力是只包含斥力，该处保守力是由吸引力和排斥力共同组成，当引力和斥力大小相等时就达到了平衡距离（如图 3.1）。当 $A < 0$ 时，吸引力与 r_{ij} 是呈线性的，当 $B > 0$ 时，取决于局部密度和 r_{ij} 增长快速衰减，在离散计算中，局部密度与无限粒子的线性总和是等同的，如式 (3.13) 所描述：

$$\rho_i = \frac{15}{2\pi r_d^2} \sum_j (1 - r_{ij}/r_d)^2 \quad (3.13)$$

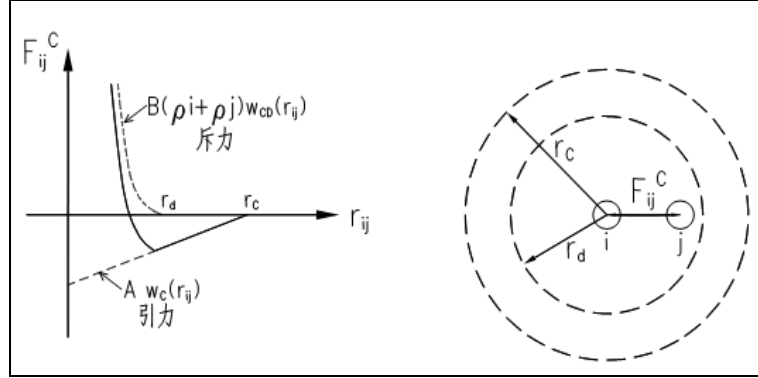


图 3.1 DPD 相互作用势

Fig.3.1 The Interaction Potential of DPD

剩下的 2 种力是耗散力和随机力，它们用如下公式计算：

$$F_{ij}^D = -\gamma w^D(r_{ij})(\hat{r}_{ij} \cdot v_{ij}) \hat{r}_{ij} \quad (3.14)$$

$$F_{ij}^R = -\sigma w^R(r_{ij}) \theta_{ij} \hat{r}_{ij} \quad (3.15)$$

其中 w^D 和 w^R 是依赖于 r 的加权函数，当 $r > r_c = 1$ ， $v_{ij} = v_i - v_j$ ，该权函数就消失， $\theta(t)$ 是高斯统计学中的随机波动变量：

$$\langle \theta_{ij}(t) \rangle = 0, \quad \langle \theta_{ij}(t) \theta_{kl}(t') \rangle = (\delta_{ik} \delta_{jl} + \delta_{il} \delta_{jk}) \delta(t - t') \quad (3.16)$$

这些作用力同样作用在中心线、保存线性和角动量上，每一对粒子都有一个独立的随机函数。Español 和 Warren 指出公式 (3.14)、(3.15) 中出现的 2 个加权函数中，将其中的一个任意给定则另一个函数也就随之确定。为了简便取：

$$w^D(r) = [w^R(r)]^2 = \begin{cases} (1-r)^2 & (r < 1) \\ 0 & (r \geq 1) \end{cases} \quad (3.17)$$

其中 $[w^R(r)]$ 与保守力中的函数是同一函数，不同于 Hoogerbrugge 和 Koelman 的是在这些函数中不会选择归一化因数。

对于欧拉算法在一个非常小的时间间隔内整合运动方程发现任意的时间步粒子的位置和速度的变化都不大，具体算法如下：

$$\begin{aligned} r_i(t + \Delta t) &= r_i(t) + \Delta t v_i(t) \\ v_i(t + \Delta t) &= v_i(t) + \Delta t f_i(t) \\ f_i(t + \Delta t) &= f_i(r(t + \Delta t), v(t + \Delta t)) \end{aligned} \quad (3.18)$$

此时随机力就变为：

$$F_{ij}^R = \sigma_d w^R(r_{ij}) \xi_{ij} \Delta t^{-1/2} \hat{r}_{ij} \quad (3.19)$$

其中 ξ_{ij} 是介于零平均值与单元变量中的一个随机数，再一次任意选择每一对反应粒子及每一个时间步。方程中出现的 $\Delta t^{-1/2}$ 可以通过对随机微分方程的积分得到，考虑液体中粒子的运动是在一个固定的时间跨度内，由于与其他粒子的碰撞，随机力 $f(t)$ 作用在粒子上，这一力的平均值为零但方差不为零，为了计算这一力把时间轴分为 N 等分，在任意一个小的间隔内假设该力都有一个随机值 f_i ，其中 $\langle f_i \rangle = 0$ ， $\langle f_i^2 \rangle = \sigma_d^2$ ，首先假设方差不依赖时间步，会发现这将导致非物质行为，随机力与不同的时间步是不相关的： $i \neq j$ ， $\langle f_i f_j \rangle = 0$ 。力对时间的积分是动量的改变，其均方值与扩散过程中距离的平方是成比例的，例如与时间成比例：

$$\begin{aligned} \langle F^2 \rangle &= \left\langle \left(\int_0^t f(t') dt' \right)^2 \right\rangle \\ &= \left\langle \left(\sum_{i=1}^N f_i^2 \left(\frac{t}{N} \right)^2 \right) \right\rangle \\ &= \sigma_d^2 t^2 / N = t \times \sigma_d^2 \Delta t \end{aligned} \quad (3.20)$$

当间隔数 N 增加时（例如： $\Delta t = t/N$ 减小），如果按照最初假设的 $\langle f_i^2 \rangle$ 与 Δt 无关，则该平均值趋于零，当该平均值分散到任意物理时间间隔中时必须有一个有限值，其与积分的步长无关，实际上 $\langle f_i^2 \rangle = \sigma_d^2 / \Delta t$ 是合适的，因此将一个给定的物理时间间隔分成更多的时间步时，随机力就广泛存在了，这一依靠随机力的步长是由（3.19）中 $\Delta t^{-1/2}$ 得出的。

Velocity-Verlet 算法与欧拉算法相比较是一种改进的版本，具体算法如下：

$$\begin{aligned} r_i(t + \Delta t) &= r_i(t) + \Delta t v_i(t) + \frac{1}{2} (\Delta t)^2 f_i(t) \\ \tilde{v}(t + \Delta t) &= v_i(t) + \lambda \Delta t f_i(t) \\ f_i(t + \Delta t) &= f_i(r(t + \Delta t), \tilde{v}(t + \Delta t)) \\ v_i(t + \Delta t) &= v_i(t) + \frac{1}{2} \Delta t (f_i(t) + f_i(t + \Delta t)) \end{aligned} \quad (3.21)$$

假若力是与速度无关，则实际 Velocity-Verlet 算法中的 $\lambda = 1/2$ 。而如果力与速度是相关的，则对这个新速度进行一个预测，将其用 \tilde{v} 来表示，然后在最后一步后对其进行修正，在这个更复杂的算法中，每循环一次力就更新一次（从第二步以后开始），因此几乎不增加算法的运算量。所有取决于坐标差异的物理测量也是从第二步之后开始的，温度是在最后一步之后测量的。如果没有随机力和耗散力，则确切的说该算法在 $\lambda = 1/2$ 时为 $O(\Delta t^2)$ ，由于过程的随机性，使得该算法的顺序也变得不确定，例如：随机变量 λ 是根据经验引入，是用来描述随机相互反

应的附加影响。

耗散分子动力学是赋予分子体系初始运动状态之后利用分子的自然运动在相空间中抽取样本进行统计计算，时间步长就是抽样的间隔，因而时间步长的选取对动力学模拟非常重要。太长的时间步长会造成分子间的激烈碰撞，体系数据溢出；太短的时间步长会降低模拟过程搜索相空间的能力，因此一般选取的时间步长为体系各个自由度中最短运动周期的十分之一。时间步的选择需要在快速模拟和满足均衡条件之间做一个权衡，可以通过掌控系统的温度来达到此目的，同时设置 $k_B T = 1$ ，均衡温度可以从速度中确定，作为时间步的函数：

$$k_B T = \langle v^2 \rangle / 3 \quad (3.22)$$

当 $\sigma_n = 3$ 、 $\lambda = 0.5$ 时，是所采用的控制温度，当噪声振幅减小时，在系统稳定的情况下时间步的变化并不大，但是系统对温度变量的反应速度将会减小，当密度 $\rho = 3$ 、 $\Delta t = 0.04$ 时，系统的松弛指数从温度 $k_B T = 10$ 变到 $k_B T = 1$ ，其中松弛时间变为了时间步的 10 倍，然而，当噪声振幅 $\sigma_n = 1$ 时，松弛时间变为时间步的 90 倍，因为后者的摩擦系数比前者要小了 9 倍，因此如果将温度当成噪声振幅的函数，可以得出 σ_n 从开始到 $\sigma_n = 8$ ， $k_B T$ 都是缓慢增加的，当超出 $\sigma_n = 8$ 时，温度迅速增加，模拟就会变得不稳定，所以要在快的温度平衡、快的模拟以及一个稳定的具有物理意义的系统之间做出一个合理的权衡，则在方程 Verlet 算法中 $\lambda = 0.5$ 时选择时间步 $\Delta t = 0.04$ 、噪声振幅 $\sigma_n = 3$ 。

建立了与模拟方法本身有关的参数 Δt 和 σ_n 之后，现在就要建立与模拟模型有关的参数，那就是斥力参数，如果任意液体的热力学状态都能被现有的光滑球体模型所正确描述，那么液体的波动也能被正确的描述。这都是由系统的可压缩性决定的，选择模型时应该有正确的值。

$$k^{-1} = \frac{1}{nk_B T k_T} = \frac{1}{k_B T} \left(\frac{\partial p}{\partial n} \right)_T \quad (3.23)$$

其中 n 是分子的密度数， k_T 是等温压缩常数。对于室温 300k 的水，这个无因次的压缩系数具有数值值 $k^{-1} = 15.9835$ 。

为了找到这个对应性建立状态方程。对于众多的斥力参数，压力作为密度的函数可以从模拟中得到，应用维里理论得到压力：

$$\begin{aligned}
 P &= \rho k_B T + \frac{1}{3V} \langle \sum_{j>i} (r_i - r_j) \cdot f_i \rangle \\
 &= \rho k_B T + \frac{1}{3V} \langle \sum_{j>i} (r_i - r_j) \cdot F_{ij}^C \rangle \\
 &= \rho k_B T + \frac{2\pi}{3} \rho^2 \int_0^1 r f(r) g(r) r^2 dr
 \end{aligned} \tag{3.24}$$

其中 $g(r)$ 是半径分布函数 (如图 3.2), f_i 、 F_{ij}^C 分别是作用在粒子 i 上的合力和保守力。

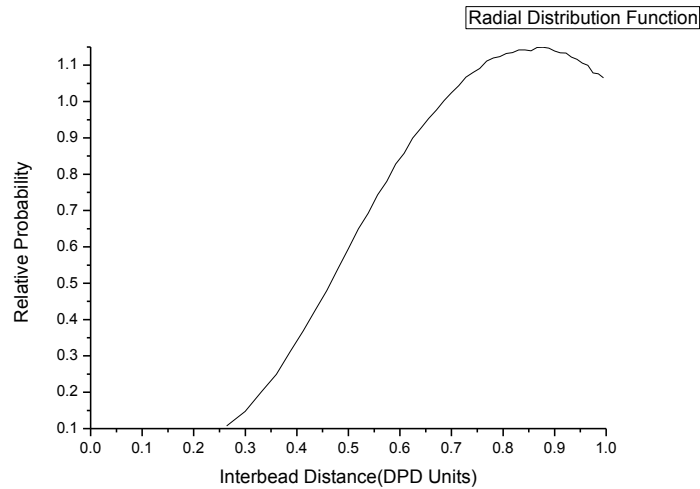


图 3.2 $\rho=3$, $a=25$ 的二体势球体模型

Fig.3.2 $\rho=3$, $a=25$ two body potential sphere model

原则上在模拟中密度是一个随意选择的参数,但是由于每一个粒子相互作用数的增加与密度是线性相关的,所以要考虑每一时间步以及每一单位体积随着密度平方增加的 CPU 时间,要同时选择最低的密度还要满足数量的关系,此处 $\rho=3$ 就是一个合理的选择,为了得到水的可压缩性,还需要选择斥力参数 $a=25k_B T$ 。

另一个需要确定的参数是不同珠子之间的相互溶解参数^[66]。在分子化学中通常用 Flory-Huggins 参数 χ 来描述相互溶解程度,两种不同的高分子溶液有相互分离的趋势,因此 DPD 模拟中不同类珠子之间的排斥参数大于同类珠子之间的排斥参数,两个珠子之间的排斥参数由它们本身的性质所决定,在模拟中可根据排斥参数与 Flory-Huggins 参数之间的线性关系把 χ 参数转化为 DPD 中的排斥参数。

3.4 液相 DPD 模型

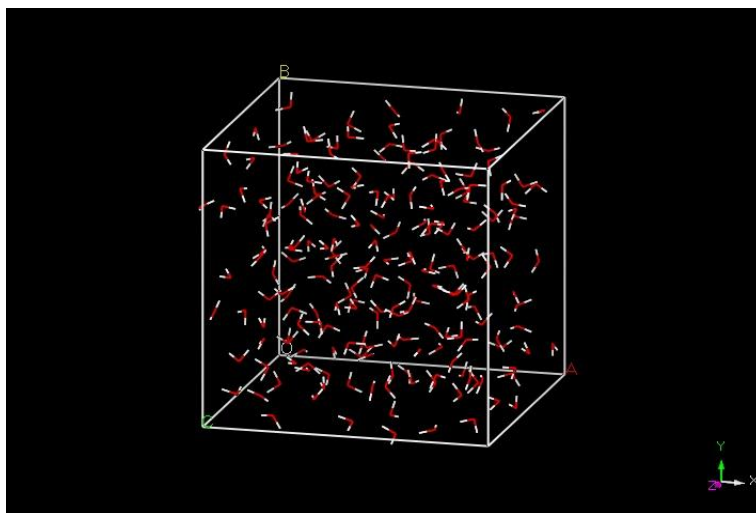
固液之间的反应对于静态液滴的平衡状态是至关重要的,对于这一类的问题耗散粒子动力学就成为一个很好的解决方法。**Velocity-Verlet** 算法取代欧拉算法,逐渐发展成一种更为可靠的整合运动方程的方法,标准耗散粒子动力学可以用来模拟单变量或者是多变, **Clarketal**^[67]在考虑重力影响的情况下模拟了悬浮液滴^[68-72]。

3.5 计算结果与讨论

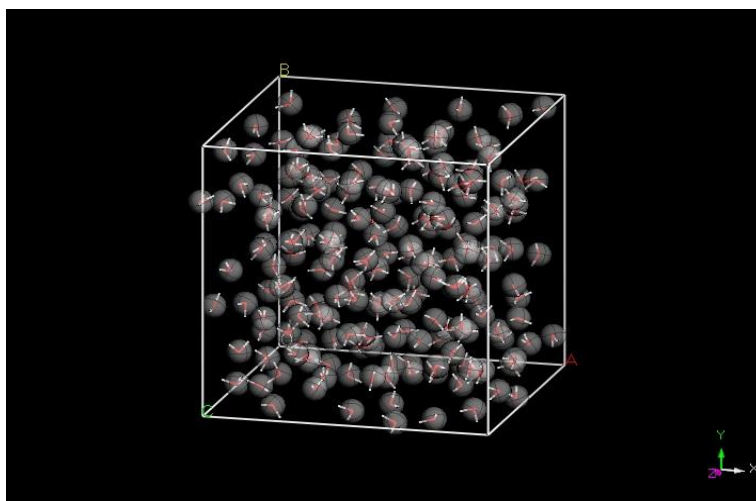
为了建立液相 DPD 模型,首先需要获得二元系相互作用参数。本文通过对各组分以及各组分组成的二元系分别建立非晶模型。通过分子动力学计算, NVT 50ps, 得到各个组分分子随时间的运动轨迹,再通过对其积分得到各组分的内聚能与混合能。分子动力学计算得到的原子、分子运动轨迹还被经过粗粒化处理,动态投影至粗粒化粒子的运动空间,得到对应的粗粒粒子的运动轨迹。对粗粒粒子进行 RDF 分析计算得到粒子间的相互作用力并投影得到“Lennard Jones”斥力参数,再由此推算 DPD 相互作用参数。

3.5.1 二元系模型

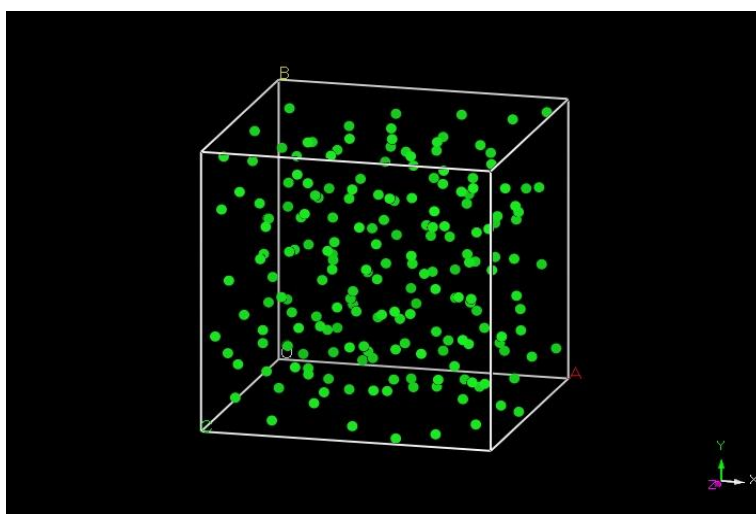
图 3.3(a)为 200 个水分子构成的非晶模型;图 3.3(b)为分子动力学模型得到的分子随时间的运动轨迹的粗粒化;图 3.3(c)为粗粒化后的粗粒粒子随时间的运动轨迹。比较图 3.3(a)至 3.3(b),可以看出粗粒化过程是一一对应的投影过程,得到的粗粒化粒子运动轨迹与原始分子动力学计算得到的各分子的运动轨迹一一对应。这样分子动力学计算得到的全部信息,通过粗粒化过程被全部投影至粗粒化粒子运动空间。



(a) 200 H₂O Amorphous Model



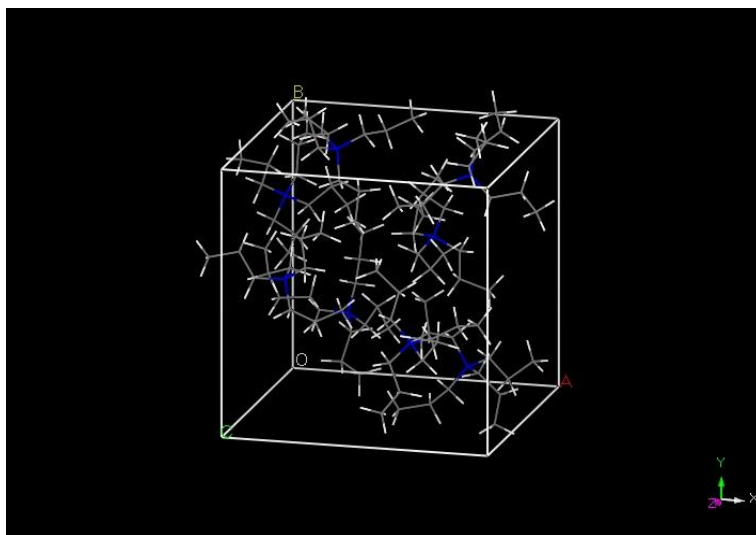
(b) 200 H₂O Coarse Graining



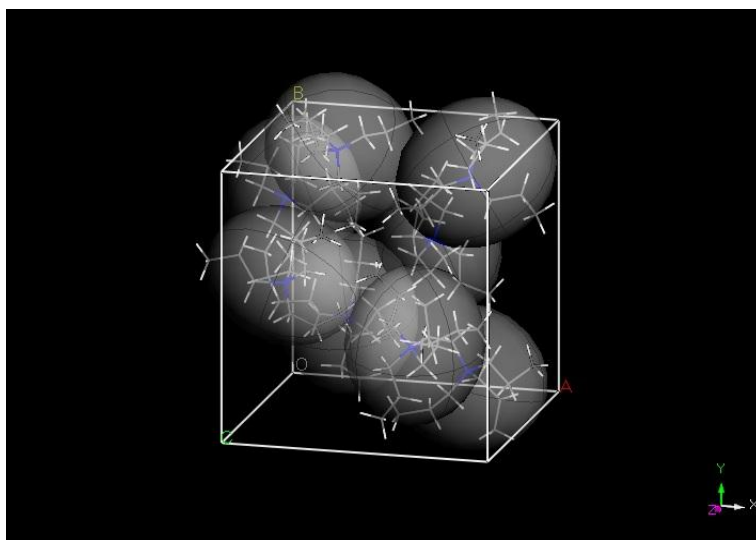
(c) 200 H₂O Coarse Grained Mapping

图 3.3 200 个水分子的非晶模型、粗粒化模型以及粗粒化投影模型
Fig.3.3 Amorphous Model、Coarse Graining Model and Coarse Grained Mapping Model of 200 H₂O

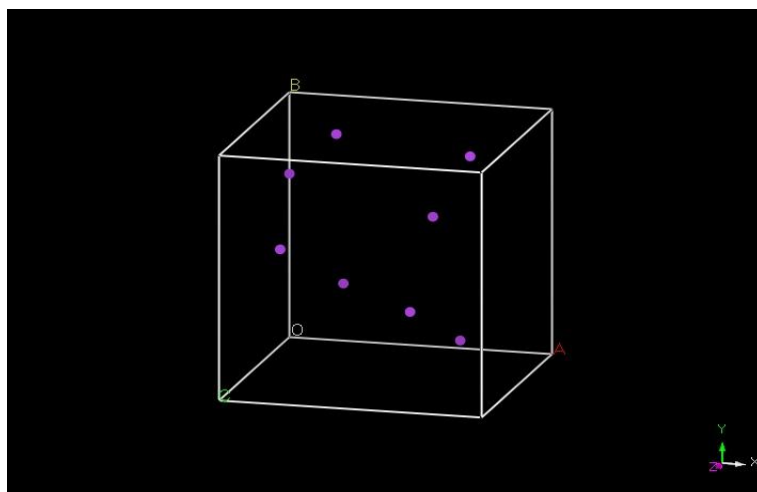
图 3.4(a)为 8 个 TPA⁺ 构成的非晶模型；图 3.4(b)为分子动力学模型得到的随时间的运动轨迹的粗粒化；图 3.4(c)为粗粒化后的粗粒粒子随时间的运动轨迹。



(a) 8 TPA⁺ Amorphous Model



(b) 8 TPA⁺ Coarse Graining

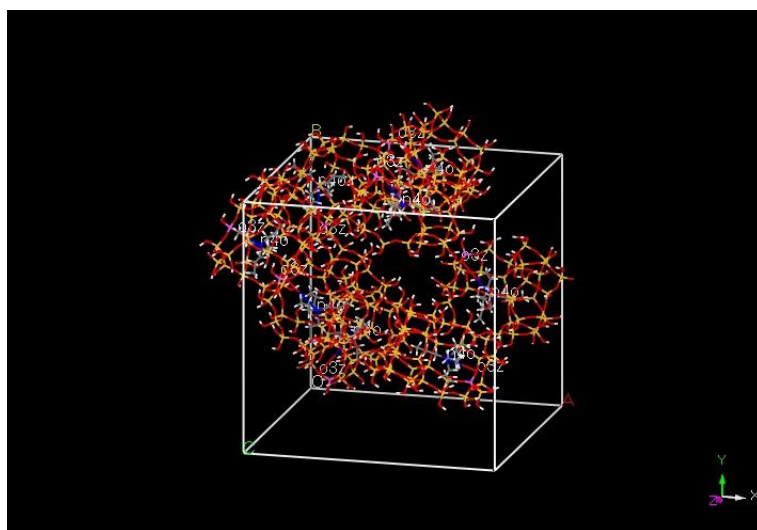


(c) 8 TPA⁺ Coarse Grained Mapping

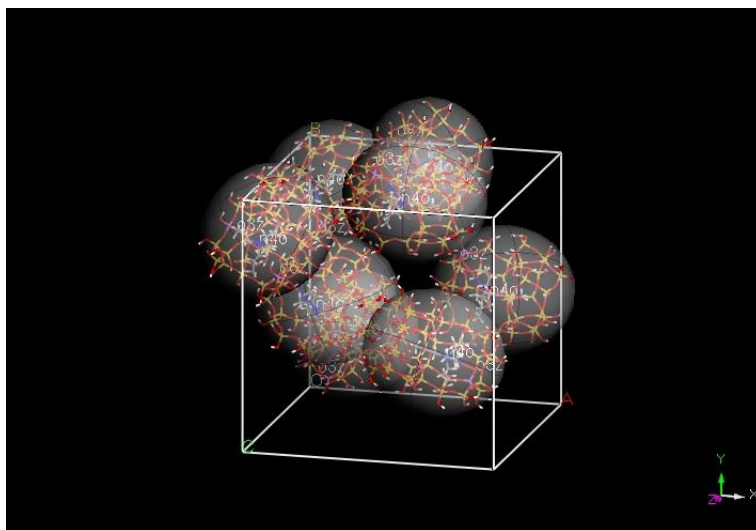
图 3.4 8 个 TPA⁺的非晶模型、粗粒化模型以及粗粒化投影模型

Fig.3.4 Amorphous Model、Coarse Graining Model and Coarse Grained Mapping Model of 8 TPA⁺

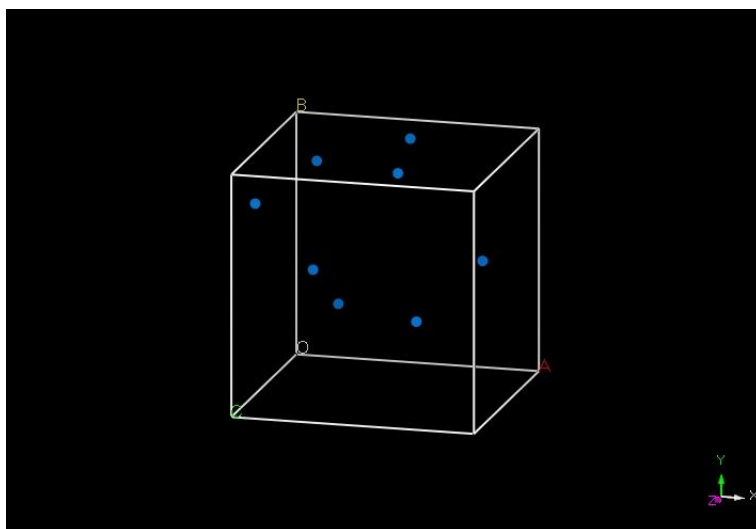
图 3.5(a)为 8 个生长前驱体构成的非晶模型；图 3.5(b)为分子动力学模型得到的随时间的运动轨迹的粗粒化；图 3.5(c)为粗粒化后的粗粒粒子随时间的运动轨迹。



(a) 8 Precursor Amorphous Model



(b) 8 Precursor Coarse Graining

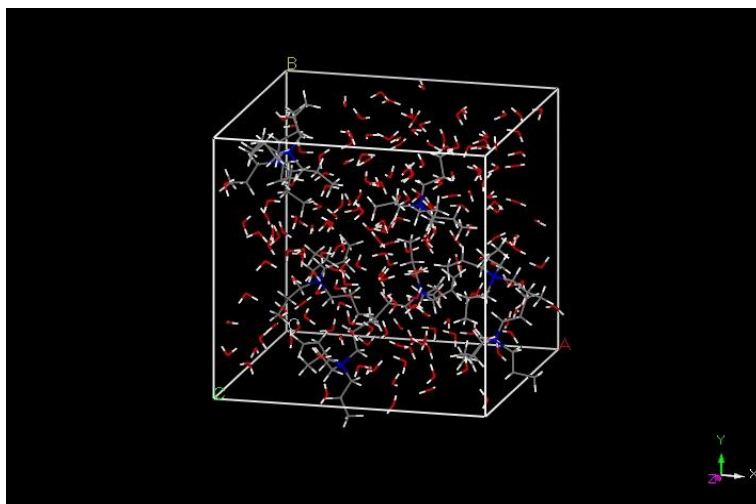


(c) 8 Precursor Coarse Grained Mapping

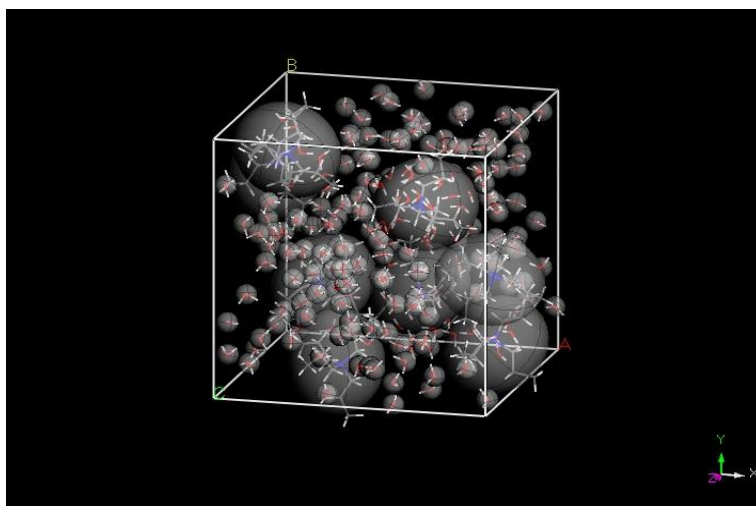
图 3.5 8 个 Precursor 的非晶模型、粗粒化模型以及粗粒化投影模型

Fig.3.5 Amorphous Model、Coarse Graining Model and Coarse Grained Mapping Model of 8 Precursor

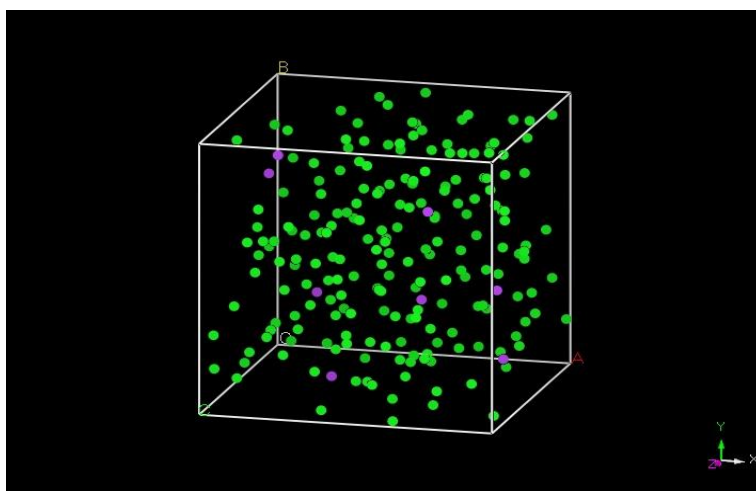
图 3.6(a)为 8 个 TPA^+ 和 200 个水分子构成的非晶模型；图 3.6(b)为分子动力学模型得到的随时间的运动轨迹的粗粒化；图 3.6(c)为粗粒化后的粗粒粒子随时间的运动轨迹。



(a) 8 TPA⁺、200 H₂O Amorphous Model



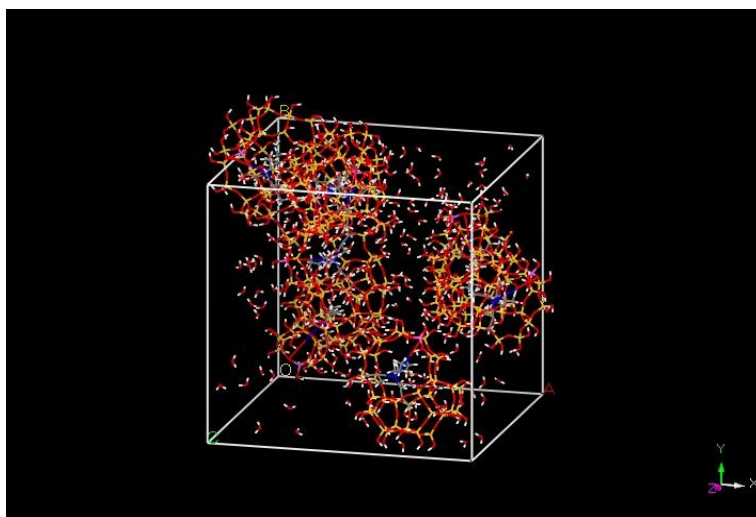
(b) 8 TPA⁺、200 H₂O Coarse Graining



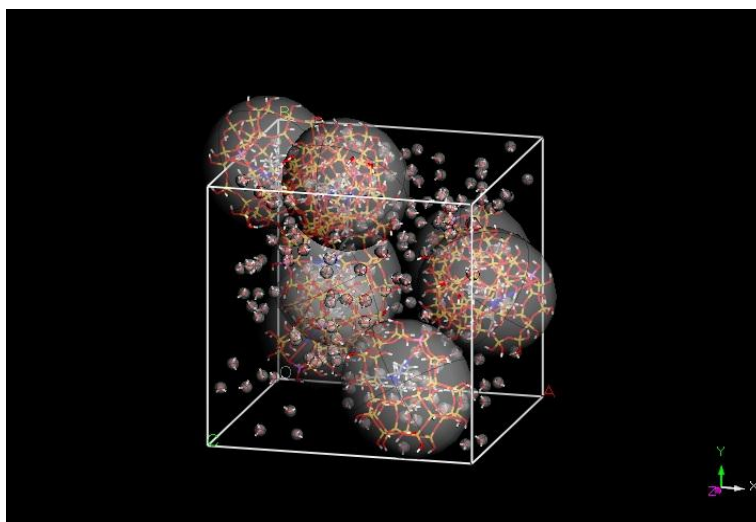
(c) 8 TPA⁺、200 H₂O Coarse Grained Mapping

图 3.6 8 个 TPA^+ 、200 个水分子的非晶模型、粗粒化模型以及粗粒化投影模型
Fig.3.6 Amorphous Model、Coarse Graining Model and Coarse Grained Mapping Model of 8 TPA^+ and 200 H_2O

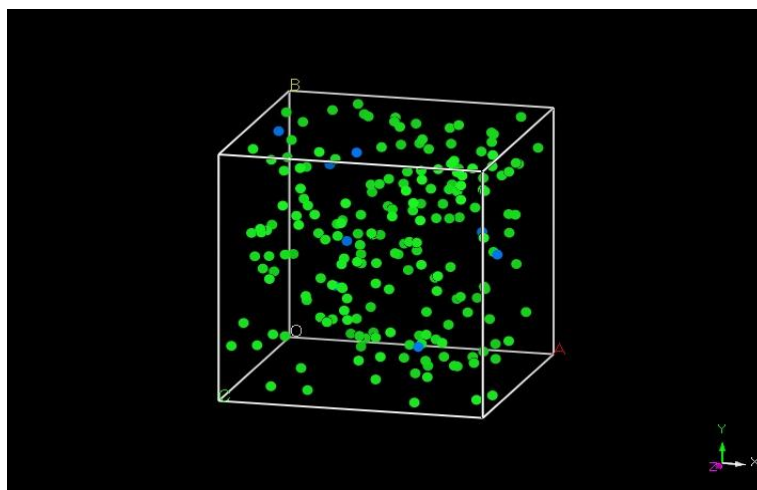
图 3.7(a)为 8 个生长前驱体和 200 个水分子构成的非晶模型；图 3.7(b)为分子动力学模型得到的随时间的运动轨迹的粗粒化；图 3.7(c)为粗粒化后的粗粒粒子随时间的运动轨迹。



(a) 8 Precursor、200 H_2O Amorphous Model



(b) 8 Precursor、200 H_2O Coarse Graining

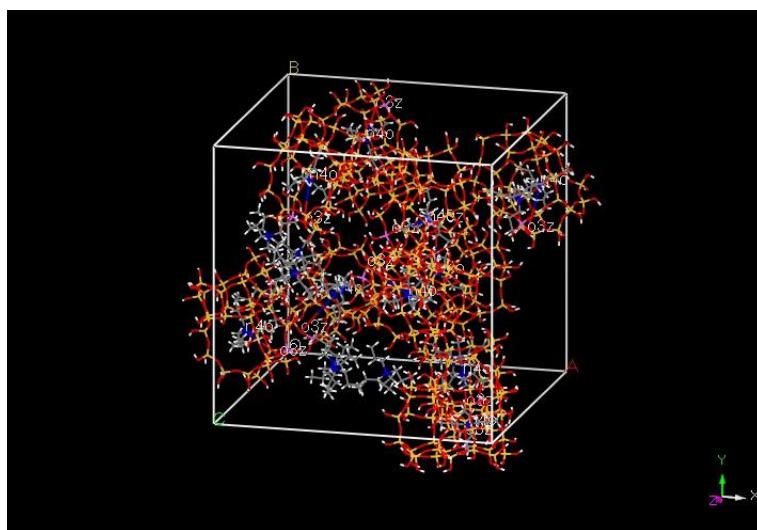


(c) 8 Precursor、200 H₂O Coarse Grained Mapping

图 3.7 8 个 Precursor、200 个水分子的非晶模型、粗粒化模型以及粗粒化投影模型

Fig.3.7 Amorphous Model、Coarse Graining Model and Coarse Grained Mapping Model of 8 Precursor and 200 H₂O

图 3.8(a)为 8 个 TPA⁺和 8 个生长前驱体构成的非晶模型；图 3.8(b)为分子动力学模型得到的随时间的运动轨迹的粗粒化；图 3.8(c)为粗粒化后的粗粒粒子随时间的运动轨迹。



(a) 8 TPA⁺、8 Precursor Amorphous Model

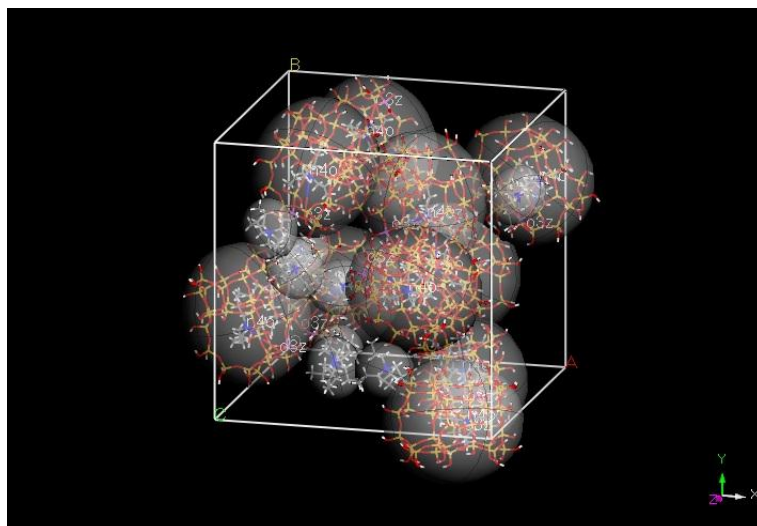
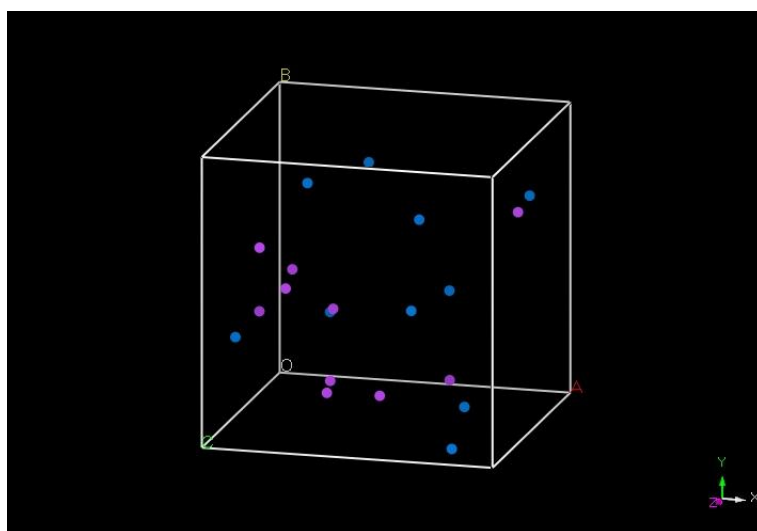
(b) 8 TPA⁺、8 Precursor Coarse Graining(c) 8 TPA⁺、8 Precursor Coarse Grained Mapping

图 3.8 8 个 TPA⁺、8 个 Precursor 的非晶模型、粗粒化模型以及粗粒化投影模型
 Fig.3.8 Amorphous Model、Coarse Graining Model and Coarse Grained Mapping Model of 8
 TPA⁺ and 8 Precursor

3.5.2 讨论

前驱体计算中模板剂的处理按照文献给出的方法，将模板剂与铝位平衡，在 Compass 力场中选用 N4O-O3Z 对。否则无法将模板剂与骨架原子作为一个整体，导致运动不同步，且带电离子间的相互作用力与不带电的分子间的相互作用力相差甚大。

根据计算得到 H₂O 的径向分布函数如图 3.9 所示：

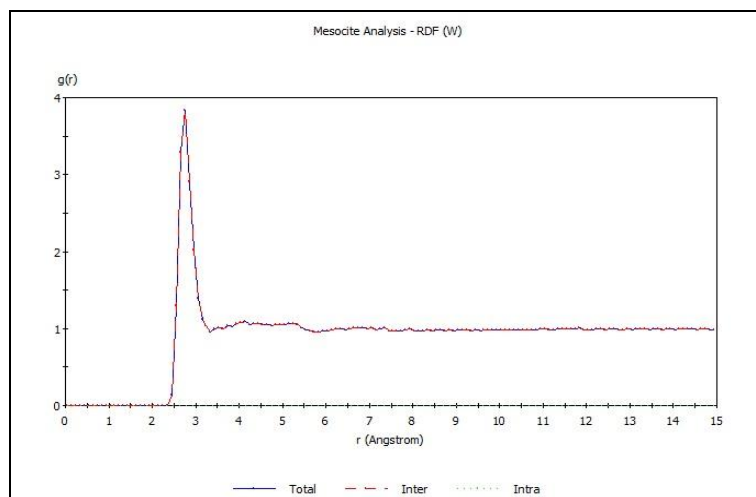


图 3.9 水的势能参数

 Fig.3.9 Potential Energy Parameter of H₂O

以此分布作为目标函数，计算所得“Lennard Jones”水分子的势能参数为 σ : 2.158 Å、 ε : 0.847 kcal/mol，与文献当中水的参数进行比较^[73]， σ : 2.900 Å、 ε : 0.848 kcal/mol，本次计算结果具有少许误差，但考虑到本次计算所用的体系甚小，这一偏差应算合理。

将分子动力学投影到粗粒化得到的力场数据，再次投影到 DPD 相互作用参数，建立液相模型，包括 3 个组分：1.水，2.TPA⁺，3.Precursor。DPD 计算中的红色珠子代表 Precursor，一个 Precursor 由 10 个珠子构成，体积为 1240 Å³，一个绿色珠子代表一个 TPA⁺，体积为 118 Å³，蓝色珠子代表水，由 28 个水构成一个珠子，按照这样的数据构建 DPD 模型，如图 3.10 所示。图中代表模板剂与 Precursor 的珠子被放大数倍以便辨认。

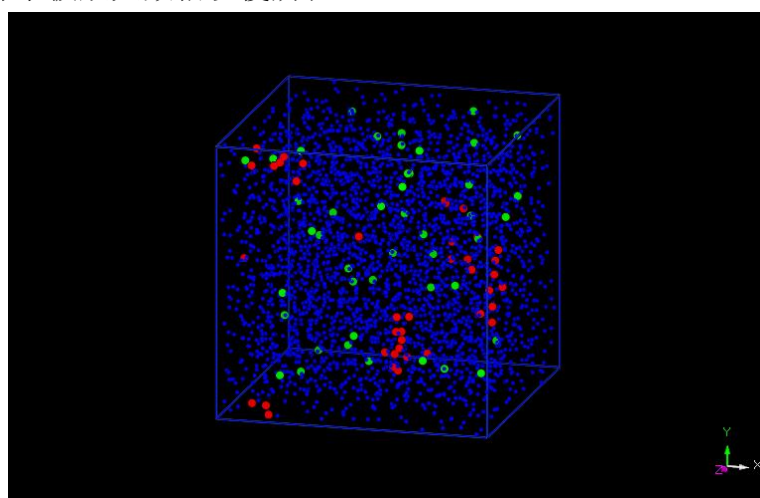


图 3.10 根据相互作用参数建立的 DPD 模型

Fig.3.10 DPD model according to the interaction parameter

由于模拟作用参数所用的分子数目较少,不同分子间交互作用参数即: H_2O 、 TPA^+ 、Precursor 之间两两交互的相互作用参数采用 Lorentz-Benthelot 混合法则^[74-75]计算, 即:

$$\varepsilon_{sf} = \sqrt{\varepsilon_{ss} \varepsilon_{ff}} \quad (3.25)$$

$$\sigma_{sf} = (\sigma_{ss} + \sigma_{ff})/2 \quad (3.26)$$

其中 ε_{ss} 和 σ_{ss} 分别为 H_2O 分子的能量与尺寸参数。从图中可以看出水和 TPA^+ 都能较好的分散在模拟盒子中, 而 Precursor 则是按一定程度聚合在一起, 说明之前计算得到的力场是合理的, 并且能够很好的说明液相中发生的现象。

3.6 本章小结

本章将建立的二元系非晶模型进行了分子动力学计算, 获得了各组分随时间的运动轨迹, 将其积分得到内聚能和混合能, 还经过粗粒化处理投影到粗粒化粒子的运动空间, 得到粗粒粒子的运动轨迹, 以径向分布函数计算粒子间的 L-J 斥力系数, 推算 DPD 相互作用参数, 其中计算所得水的势能参数为 σ : 2.158 Å、 ε : 0.847 kcal/mol, 本章得到的数据以及投影至 DPD 建立的液相模型共同验证了计算力场的合理性, 为第四章的计算奠定了理论基础。

符号说明

| | |
|----------------|-------------------------------|
| V_{bond} | 分子中的相邻粒子之间的键伸缩势能 (J) |
| V_{bend} | 分子中的相邻粒子之间的角弯曲势能 (J) |
| r_{ij} | 粒子 i、j 间的键长 |
| θ_{ijk} | 粒子 i、j、k 形成的键角 |
| r | 原子间距离 |
| ε | 原子间的吸引/排斥强度 (kcal/mol) |
| σ | 零势距离 (Å) |
| k_B | Boltzmann 常数 (J/K) |
| V | 主体项体积 (Å ³) |
| N | 区域内的粒子数 |
| ΔU | 由于体系粒子转移而引起体系分子势能的变化量 |
| F^C | DPD 中作用在粗粒子上的保守力 (N) |
| F^D | DPD 中作用在粗粒子上的耗散力 (N) |
| F^R | DPD 中作用在粗粒子上的随机力 (N) |
| F_{ij} | 由于与颗粒 j 之间的反应而作用于颗粒 i 上的力 (N) |
| w^D | 耗散力依赖于 r 的权函数 |
| w^R | 随机力依赖于 r 的权函数 |
| $\theta(t)$ | 高斯统计学中的随机波动变量 |
| ζ_{ij} | 介于零平均值与单元变量中的一个随机数 |
| N_i | 间隔数 |
| σ_n | 噪声振幅 |
| k_T | 等温压缩常数 (J/mol k) |
| f_i | 作用在粒子 i 上的合力 (N) |
| F_{ij}^C | 作用在粒子 i 上的保守力 (N) |
| χ | Flory-Huggins 参数 |

第4章 界面张力计算

4.1 界面成核

成核是分子筛在固体表面形成的第一步，它可以是一些溶解的小分子聚集吸附在一起形成的团簇，当这一团簇的体积达到一定的大小时就会停止吸附原子或分子，此时就叫做临界核，然后晶体会以此核为中心吸附周围的单体分子从而得到生长，根据临界核的大小，这一成核过程既可以描述成热力学过程也可以认为是以原子论为基础，如果从热力学的角度出发，可以解释为单个核是由许多的原子构成的热力学系统，这种情况下成核会伴随着自由能的变化，因此 ΔG 就是一个非常有意义的概念，它是由核中各相组分的化学势以及表面自由能构成，异相成核情况下：

$$\Delta G = \sum_k \Delta\mu_k c_k V_k + S_{c,v} \sigma_{c,v} + S_{c,v} (\sigma_{s,c} - \sigma_{s,v}) \quad (4.1)$$

其中： V 是团簇的体积，下标 c 、 v 、 s 分别代表团簇、气相、固相， S 、 σ 分别代表核内以及表面处的界面自由能， c_k 指在晶体中 k 组分的浓度。

$$\Delta\mu_k = \mu_{k(v)} - \mu_{k(s)} \quad (4.2)$$

$\mu_{k(v)}$ 和 $\mu_{k(s)}$ 分别是 k 组分在气相和固相中的化学势，把气相看做是压力 P 下的理想气体并假设 $P_{k(e)}$ 为 k 组分在晶体生长达到平衡时的分压，可得：

$$\Delta\mu_k = k_B T \ln \frac{P y_k}{P_{k(e)}} \quad (4.3)$$

k_B 为 Boltzmann 常数， y_k 为气相中 k 组分的摩尔分数。

由于热力学能够描述核半径以及界面自由能之间的关系，故其具有一定的现实意义，例如：当半球型核的半径为临界半径时，它的表面自由能达到最大值。

$$r^c = \frac{2\sigma_{c,v} v}{\Delta\mu} \quad (4.4)$$

$$\overline{\Delta\mu} = \sum_k \Delta\mu_k x_k \quad (4.5)$$

$$v^{-1} = \sum_k c_k \quad (4.6)$$

x_k 为 k 组分在固相中的摩尔分数，球冠模型中一个更常见的情况就是当临界半径增大的时候：

$$\Delta G(r^c, \theta) = \Delta G_{\text{hom}}^c \phi(\theta) \quad (4.7)$$

$$\phi(\theta) = (1 - \cos \theta)^2 (2 + \cos \theta) / 4 \quad (4.8)$$

$$\Delta G_{\text{hom}}^c = 16\pi\sigma_{c,v}^3 v^2 / 3\overline{\Delta\mu}^2 \quad (4.9)$$

其中： θ 为润湿角，如果后者是弹性应变则可以说明临界核的增长，特别是固体表面的应力，它可以是由于组分间形成界面时与晶格不密合造成的。

4.2 界面张力计算

界面张力是沿着不相溶的两相（液-固、液-液、液-气）间界面垂直作用在单位长度液体表面上的表面收缩力，其单位是 N/m。表面张力不一定垂直于表面，它是一个位于表面内的力，而不是一个施加于表面上的力，通常在稳定状态下原子或分子既会受到吸引力也会受斥力，两种力在平衡状态下相等，由于界面处的原子或分子受到界面以外的排斥力比较小，因此界面处的原子或分子之间的距离就比内部的大，密度比较小，相对于物态内部而言其原子或分子的能量比较高，而这个能量的增高就是表面张力产生的原因，换言之就是^[76]表面两侧的粒子所受的引力不同，这样在表面层就会形成一个引力场，液体的微观粒子如果从液体内部进入这个引力场，它的势能就增大，反之，如果液体微观粒子是由表面层进入到液体内部，其势能就减小，这就导致了表面层内的微观粒子有进入液体内部的趋势，从而使液面趋向于吸往液体内部，这种内向引力的宏观表现就是表面张力。

4.2.1 表面张力热力学函数表述

张连芳等^[77]指出表面张力系数 σ 也可表示为增加单位表面积所做的功，单位为 J/m²。把物质的液相、气相和界面作为一个系统，当系统发生一个微小的可逆过程时，每相内能的变化为：

$$dU = TdS - \delta W + \sum_i u_i dn_i \quad (4.10)$$

其中： U 为内能； T 为温度； S 为熵值； u_i 为 i 物质的化学势； n_i 为组成 i 物质的摩尔数； δW 为可逆过程所做的功。在体积和表面积有变化的情况下：

$$\delta W = pdV - \sigma dA \quad (4.11)$$

其中： p 、 V 、 A 分别为压力、体积和表面积； σ 为表面张力系数； σdA 为表面张力作用下表面积变化所用的功，式中负号表示在表面张力作用下表面积有变小的趋势：

$$dU = TdS - pdV + \sigma dA + \sum_i u_i dn_i \quad (4.12)$$

如果势函数用吉布斯自电能 $G=U-TS+pV$ 表示, 则有:

$$dG = -SdT + VdP + \sigma dA + \sum_i u_i dn_i \quad (4.13)$$

$$\sigma = \left[\frac{\partial U}{\partial A} \right]_{S,V,n_j} = \left[\frac{\partial G}{\partial A} \right]_{T,P,n_j} \quad (4.14)$$

其中 σ 表示在一定的条件下每单位表面积改变时系统自由能的变化量, 这种变化量就是表面张力所做的功, 增加单位面积时吉布斯函数的增量又称为比表面自由能, 简称为表面自由能。

4.2.2 计算界面张力的理论基础

对于双组分来说, 每一晶格的自由能为:

$$\frac{F}{k_B T} = \frac{\Phi_A}{N_A} \ln \Phi_A + \frac{\Phi_B}{N_B} \ln \Phi_B + \chi \Phi_A \Phi_B \quad (4.15)$$

其中 Φ_A 、 Φ_B 分别为 A、B 组分的体积分数, N_A 、 N_B 分别为 A、B 分子的分段数, 最简单的情形就是晶格被 A、B 分子填满, 则此时 $\Phi_A + \Phi_B = 1$, 在这种情况下 $\Phi_B = 1 - \Phi_A$, Φ_A 就是唯一的自由度。

对于长的聚合物 (4.15) 中的自由能 $F/k_B T = \chi \Phi_A \Phi_B$, 此时界面张力就与聚合物的长度无关, Helfand^[78] 推导出界面张力表达式:

$$\sigma = \frac{1}{2} k_B T (\chi m)^{1/2} \left[1 + (1 + \chi) \chi^{-1/2} \tan^{-1} \chi^{1/2} \right] \quad (4.16)$$

其中 m 是晶格垂直界面的接触分数, 与总的接触数有关。这一方程有两种极限情况, 当界面张力为界面宽度的 χ 倍, χ 很小时, 界面宽度是与 $\chi^{-1/2}$ 成比例, 因此界面张力就是与 $\chi^{1/2}$ 成比例, 随着 χ 的增加界面就会变窄, 到了一定程度时它就等于一个单晶格的宽度, 此后界面就再也不会变小了, 这时界面张力就与 χ 成比例。由于小 χ 的限制, 界面宽度会远比晶格空间大, 模拟结果将不会受到晶格取近似的影响, 在一个简单立方晶格上的表面张力即为: $\sigma = k_B T (\chi/6)^{1/2}$ 。

又或者可以从压力表达式^[79]:

$$p = \frac{1}{V} \left[Nk_B T - \frac{1}{3} \sum_{i=1}^N \sum_{j=i+1}^N r_{ij} \frac{dU(r_{ij})}{dr_{ij}} \right] \quad (4.17)$$

进而可以得到压力在 x、y、z 方向上的分量, 又有切向方向的分量 p_t 等于 x 与 y 方向压力分量的平均值, 法向压力分量 p_n 为 z 方向的压力分量, 所以就可以得到切向和法向压力分量的表达式:

$$\begin{aligned}
 p_n(z) &= k_b T \langle \rho(z) \rangle - \frac{1}{V_{sl}} \left\langle \sum_{(ij)}^{(z)} \frac{z_{ij}^2}{r_{ij}} \frac{dU(r_{ij})}{dr_{ij}} \right\rangle \\
 p_t(z) &= k_b T \langle \rho(z) \rangle - \frac{1}{2V_{sl}} \left\langle \sum_{(ij)}^{(z)} \frac{x_{ij}^2 + y_{ij}^2}{r_{ij}} \frac{dU(r_{ij})}{dr_{ij}} \right\rangle
 \end{aligned}
 \tag{4.18}$$

其中： $p_n(z)$ 和 $p_t(z)$ 为第 z 个小块中的压力分量； $\langle \rangle$ 为系综平均； $\langle \rho(z) \rangle$ 为第 z 个小块中粒子的平均密度； V_{sl} 是每个小块的体积；此时体系的界面张力就可通过对 $p_n(z)$ 和 $p_t(z)$ 之差求积分获得，即：

$$\sigma = \frac{1}{2} \int_0^{L_z} dz [p_n(z) - p_t(z)]
 \tag{4.19}$$

其中： L_z 是 z 方向模拟盒子的长度。

4.3 结果与讨论

界面张力的计算需要获得在两个相中粒子的运动轨迹，为此将第二章中得到的ZSM-5晶体模型，如图4.1所示，进行粗粒化，并投影，得到如图4.2的ZSM-5晶体粗粒化的模型。

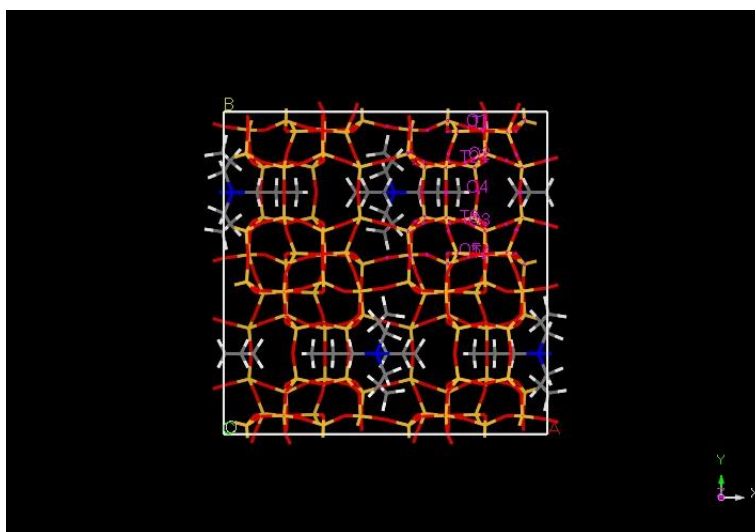


图 4.1 ZSM-5 单晶晶胞
Fig.4.1 ZSM-5 Unitcell

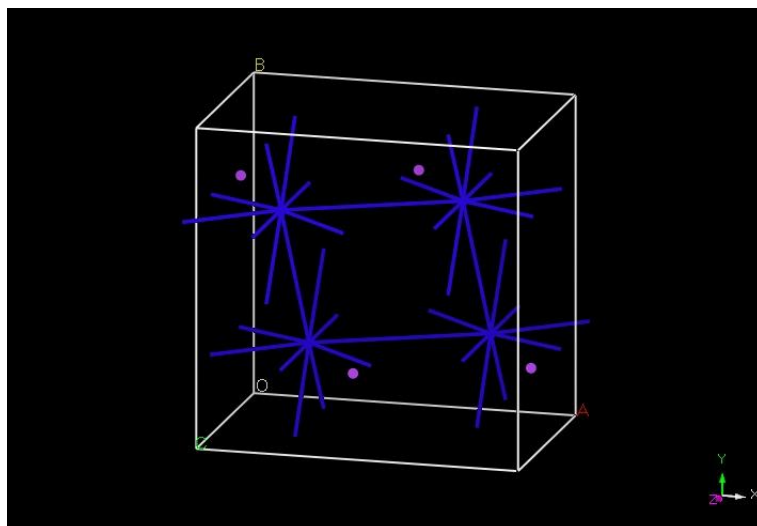


图 4.2 ZSM-5 单晶晶胞粗粒化投影

Fig.4.2 ZSM-5 Unitcell Coarse Grained Mapping

同样，将晶体 (0 1 0) 面进行粗粒化投影，如图 4.3 所示，由于在液相中晶体表面会发生水解，而分子筛生长过程晶体表面是终止于 -OH 基团，所以需要 对晶体表面进行修饰，修饰后再进行粗粒化投影，如图 4.4 所示，再将修饰表面 后的 (0 1 0) 面与 200 个 H_2O 分子建立 Layer，并进行粗粒化投影，结果如图 4.5 所示。

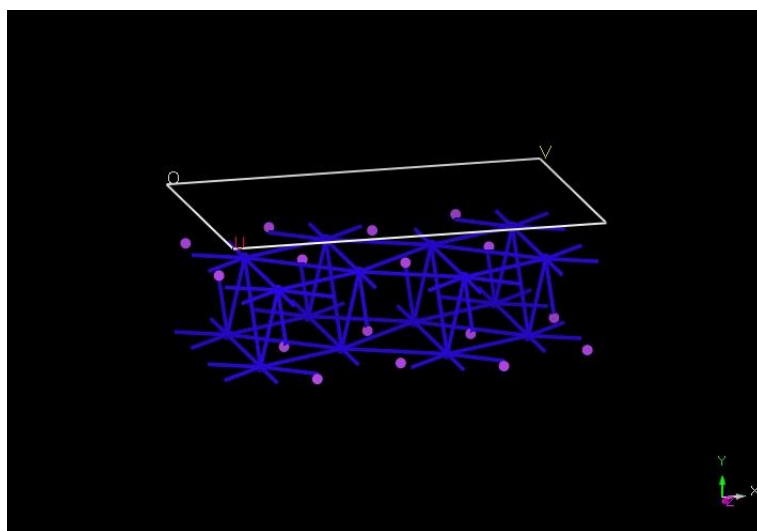


图 4.3 ZSM-5 (0 1 0) 面粗粒化投影

Fig.4.3 ZSM-5 (0 1 0) surface Coarse Grained Mapping

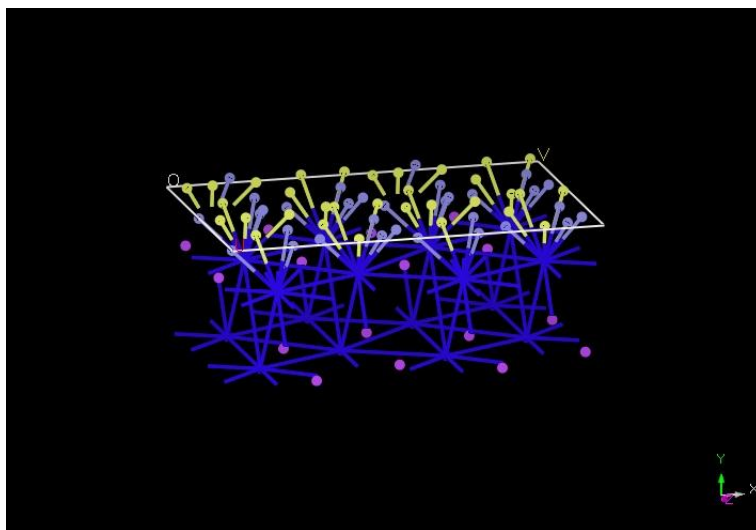


图 4.4 ZSM-5 (0 1 0) 面粗粒化投影模型表面修饰
Fig.4.4 Surface Modify for ZSM-5 (0 1 0) surface Coarse Grained Mapping model

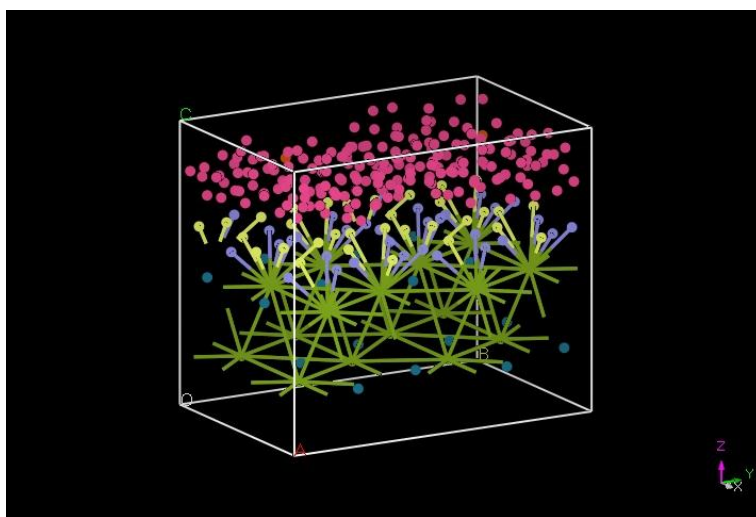


图 4.5 Layered-200 H₂O 粗粒化投影
Fig.4.5 Layered-200 H₂O Coarse Grained Mapping

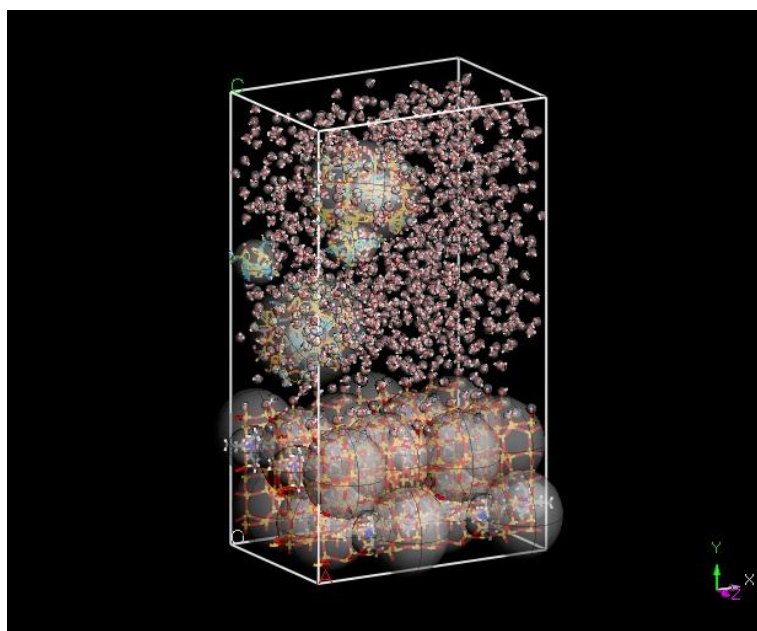


图 4.4 Layered-1200 H₂O 粗粒化
Fig.4.4 Layered-1200 H₂O Coarse Graining

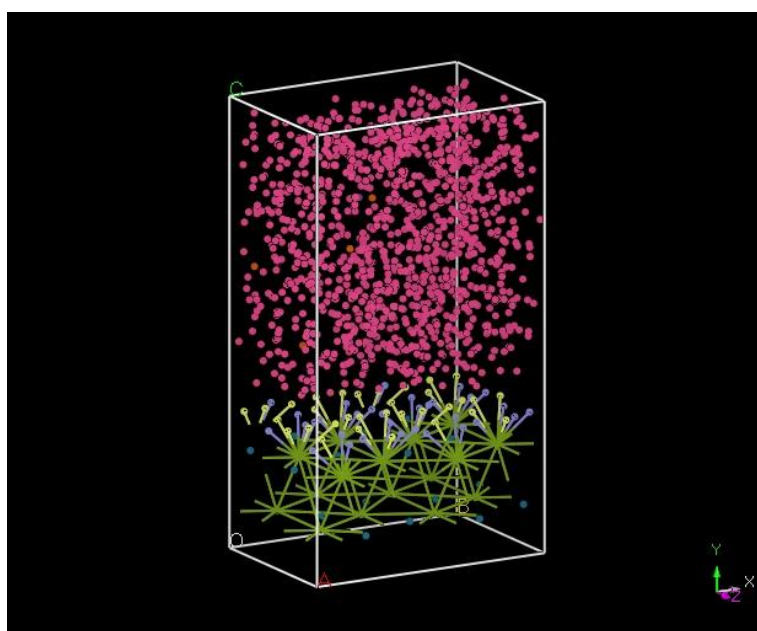


图 4.5 Layered-1200 H₂O 粗粒化投影
Fig.4.5 Layered-1200 H₂O Coarse Grained Mapping

在分子动力学计算基础上进行粗粒化分子动力学投影、计算粗粒化力场。再根据式 (4.18) 与式 (4.19) 通过粒子运动轨迹计算得到 ZSM-5 (0 1 0) 面与液相间的界面张力约为 77.181 mN/m, 这一值与类似体系的实验结果相当吻合^[80]。

本分子动力学计算采用 Dell Precision T5400 双 4 核至强 CPU

(E5420@2.50GHz)进行计算，所需时间为 46:14:13。

4.4 本章小结

通过建立层结构模型，将含有前驱体、模板剂以及水构成的液相与 ZSM-5 分子筛模型结合得到仿真的分子筛生长环境。通过分子动力学计算得到了各个原子的运动轨迹。通过粗粒化将分子动力学计算得到的运动轨迹投影到粗粒化分子动力学粒子的运动空间。在此基础上计算晶体表面粗粒化粒子的力场参数，包括粒子间的键长、夹角以及与液相间的非键范德华力力场参数。通过对体系压强的数值模拟，得到了 ZSM-5 分子筛 (0 1 0) 晶面与液相间的界面张力为 77.181 mN/m。

由于计算能力的限制，所采用的计算模型规模非常有限，并且由于现阶段暂时没有可供比对的实验数据，得到的计算结果暂时仅能作为定性使用，但在方法的建立上取得了可行性的确认。

符号说明

| | |
|--------------|------------------------------|
| V | 团簇的体积 (\AA^3) |
| E | 核内自由能 (J) |
| c_k | 晶体中 k 组分的浓度 |
| $\mu_{k(v)}$ | k 组分在气相中的化学势 (J/mol) |
| $\mu_{k(s)}$ | k 组分在固相中的化学势 (J/mol) |
| $P_{k(e)}$ | k 组分在晶体生长达到平衡时的分压 (Pa) |
| y_k | 气相中 k 组分的摩尔分数 |
| x_k | k 组分在固相中的摩尔分数 |
| σ | 表面张力系数 (mN/m) |
| u_i | i 物质的化学势 (J/mol) |
| n_i | i 物质的摩尔数 (mol) |
| G | 吉布斯自电能 (J) |
| Φ_A | A 组分的体积分数 |
| Φ_B | B 组分的体积分数 |
| N_A | A 分子的分段数 |
| N_B | B 分子的分段数 |
| m | 晶格垂直界面的接触分数 |
| p_t | 切向方向的分量 |
| p_n | 法向压力分量 |
| L_z | z 方向模拟盒子的长度 (\AA) |

第 5 章 结论与展望

5.1 总结

本文通过分子动力学模拟，从结晶的视角分析 ZSM-5 分子筛的形成机理。水中氧原子的径向分布随温度的变化表明，分子筛的形成过程可分为成核和结晶两个阶段，在低温时形成前驱体、成核，随着温度的升高均相成核将受到抑制，然后结晶。通过二步法合成得到了高均匀度、高结晶度的 ZSM-5 分子筛晶体，验证了计算的可靠性。分子动力学模拟计算结果表明，当温度达到 350K 以上时，随着温度的增加，模板剂与分子筛表面能够更好地形成稳定结合从而使非均相成核及晶体生长得到了加强，与实验结果一致，可以得出均相成核的最佳温度为 350K 左右。

将建立的二元系非晶模型进行了分子动力学计算，获得了各组分随时间的运动轨迹，将其积分得到内聚能和混合能，还经过粗粒化处理投影到粗粒化粒子的运动空间，得到粗粒粒子的运动轨迹，最后再投影至 L-J 斥力参数，推算 DPD 相互作用参数，其中计算所得水的势能参数为 σ : 2.158 Å、 ϵ : 0.847 kcal/mol，基本验证了计算力场的合理性。

通过建立层结构模型，将含有前驱体、模板剂以及水构成的液相与 ZSM-5 分子筛模型结合得到仿真的分子筛生长环境。通过分子动力学计算得到了各个原子的运动轨迹。通过粗粒化将分子动力学计算得到的运动轨迹投影到粗粒化分子动力学粒子的运动空间。在此基础上计算晶体表面粗粒化粒子力场参数，包括粒子间的键长、夹角以及与液相间的非键范德华力（Lennard Jones）力场参数。通过对体系压强的数值模拟，得到了 ZSM-5 分子筛（0 1 0）晶面与液相间的界面张力为 77.181 mN/m，这一值与类似体系的实验结果相当吻合。得到结论如下：

（1）分子筛结晶过程同样可分为两步：在低温时形成前驱体、成核，随着温度的升高，然后结晶；

（2）均相成核的最佳温度为 350K 左右；

（3）350K 以上随着温度的升高均相成核受到了抑制，但非均相成核及生长得到了加强；

（4）在第二章计算条件下，从热力学角度是有利于模板剂而非前驱体引起的分子筛晶体（0 1 0）光滑表面吸附成核；

（5）根据粗粒化参数投影到 DPD 所建立的液相模型能很好的反应液相中的情况，验证了计算得到的力场基本合理，其中计算所得水的势能参数为 σ : 2.158

Å、 ϵ : 0.847 kcal/mol;

(6) 得到了粗粒化分子动力学计算的各个力场参数, 包括粒子间的键长、夹角以及非键范德华力力场参数。通过对体系压强的数值模拟, 得到了 ZSM-5 分子筛 (0 1 0) 晶面与液相间的界面张力为 77.181 mN/m。

5.2 展望

本文的研究虽然取得了初步的成功, 但后续仍然有许多需要进一步改进和拓展的地方:

(1) 本文主要研究的是 ZSM-5 分子筛 (0 1 0) 面相关性质, 后续可以再延伸到 (0 0 1) 面、(1 0 0) 面以及 (1 0 1) 面, 探索不同面上的各种性质间的差异。

(2) 由于受到计算机运行速度以及实验条件的限制, 本研究建立的模型原子数相对较少, 如条件改善, 应将模拟体系的原子数至少增大至 1 万到 10 万个。

(3) 进一步研究表面张力的数据, 辅以其他模拟, 分析不同条件或者不同晶面下晶体的大小、形貌是否有差异。

致谢

衷心感谢导师黄民博士在我研究生学习和生活期间给予我的各方面支持与鼓励。导师黄民博士在课题的选题立项、研究思路和方法上面都给予了我细心、耐心的指导，尤其是在自己研究的领域对于前沿问题、热点问题的把握与思考以及对科研的态度都让我终身受益。感谢老师一直以来不计回报付出，感谢老师在我迷茫时为我指明正确的道路，值此论文完成之际，谨向我最崇敬的导师致以最诚挚的敬意。

另外还要感谢我的母校给了我一个如此好的平台，让我能如此开心的学习生活，度过了美好的两年半时光；感谢我的父母对我无微不至的关怀，对我的包容；感谢刘满华、曹琳、刘适、汪琼芳、陈鑫等对我各方面的照顾与关心，使我在忙碌紧张的学习之余又能得到放松，结实你们这些朋友是我研究生期间最幸运的事情同时也是最宝贵的财富，真心祝愿我的朋友今后的生活越来越好！

2013年3月

参考文献

- [1] 孙书红, 王宁生, 闫伟健. ZSM-5 沸石合成与改性技术进展 [J]. 工业催化, 2007, Vol. 15(6): 6~8.
- [2] Ranjani V. Siriwardane, Ming-Shing Shen, Edward P. Fisher. Adsorption of CO₂, N₂, and O₂ on Natural Zeolites [J]. Energy & Fuels, 2003, Vol.17: 571~576.
- [3] Ganga P Dangi, Munusamy K, Rajesh S Somani, et al. Adsorption selectivity of CO₂ over N₂ by cation exchanged zeolite L: Experimental and simulation studies [J]. Indian Journal of Chemistry, 2012, Vol.51A: 1238~1251.
- [4] Rajamani Krishna. Adsorptive separation of CO₂/CH₄/CO gas mixtures at high pressures [J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2012, Vol.156: 217~223.
- [5] Tae-Hyun Bae, Matthew R. Hudson, Jarad A. Mason, et al. Evaluation of cation-exchanged zeolite adsorbents for post-combustion carbon dioxide capture [J]. Energy & Environmental Science, 2013, Vol.6: 128~138.
- [6] S.M. Mirfendereski, T. Mazaheri, M. Sadrzadeh, et al. CO₂ and CH₄ permeation through T-type zeolite membranes: Effect of synthesis parameters and feed pressure [J]. Separation Purification Technology, 2008, Vol.61: 317~323.
- [7] 黄晟懂. 分子筛膜在煤层气分离中的应用: [本科学位论文]. 上海: 同济大学, 2011.
- [8] 顾学红, 董军航. MFI 型分子筛膜中晶体间隙的在线修补及其二甲苯分离性能研究 [J]. 南京工业大学学报, 2006, Vol. 28 (1): 1~4.
- [9] 陈晓波, 杨维慎, 林励吾. A 型分子筛膜的研究进展 [J]. 化学进展, 2011, Vol. 13 (5): 392~397.
- [10] 管卉. 纯硅支撑 MFI 沸石膜的制备及性能研究 [D]: [硕士学位论文]. 上海: 同济大学, 2009.
- [11] 杨少华, 崔英德, 陈循军等. ZSM-5 沸石分子筛的合成和表面改性研究进展 [J]. 精细石油化工进展, 2003, Vol. 4: 47~50.
- [12] 余锡宾, 吴虹. 正硅酸乙酯的水解、缩合过程研究 [J]. 无机材料学报, 1996, Vol. 11(4): 703~707.
- [13] 陈奎, 张天云, 赵宇杰等. TEOS 的水解 [J]. 兰州理工大学学报, 2011, Vol. 37(3): 74~76.
- [14] 申少华. 廉价矿物原料水热法制备沸石分子筛的形成机理与晶体生长模型研究 [D]: [博士学位论文]. 湖南: 中南大学, 2001.
- [15] Clarence D. CHANG, Alexis T. BELL. Studies on the Mechanism of ZSM-5 Formation [J]. Catalysis Letter, 1991, Vol.8: 305~316.
- [16] 马广伟, 张慧宁, 姜向东. ZSM-5 共生分子筛的合成机理 II—合成中的相变过程 [J]. 硅酸盐学报, 2010, Vol. 38 (10): 1937~1943.
- [17] Kazumi Suematsu. Theory of Gel Formation-Test of the Gel Theory by Ilavsky Experiments. arXiv:cond-mat/0609402[cond-mat.soft].
- [18] Eduardo Sanz, Chantal Valeriani, Teun Vissers¹, et al. Out-of-equilibrium processes in suspensions of oppositely charged colloids: liquid-to-crystal nucleation and gel formation [J]. Journal of Physics: Condensed Matter, 2008, Vol.20: 1~10.

- [19] 李飒英. 沸石分子筛的合成及合成机理[J]. 化学工程与设备, 2010, Vol. 6: 151~152.
- [20] 徐如人, 刘新生. 沸石分子筛的生成机理与晶体生长 IX. K-L 型沸石形成的液相机理[J]. 化学学报, 1984, Vol. 42 (3): 227~232.
- [21] C.E.A.Kirschhock, R.Ravishankar, L.Van Looveren, et al. Mechanism of Transformation of Precursors into Nanoslabs in the Early Stages of MFI and MEL Zeolite Formation from TPAOH-TEOS-H₂O and TBAOH-TEOS-H₂O Mixtures [J]. J.Phys.Chem, 1999, Vol.103: 4972~4978.
- [22] Christine E.A.Kirschhock, Raman Ravishankar, Frederik Verspeurt, et al. Identification of Precursor Species in the Formation of MFI Zeolite in the TPAOH-TEOS-H₂O System. J. Phys. Chem. 1999, Vol.103: 4965~4971.
- [23] Vladiiros Nikolakis, Dionisios G. Vlachos, Michael Tsapatsis. Modeling of zeolite crystallization: the role of gel microstructure [J]. Microporous and Mesoporous Materials, 1998, Vol.21: 337~346.
- [24] 顾宇辉, 古宏晨, 徐宏等. 正硅酸乙酯水解过程的半经验量子化学研究[J]. 无机化学学报, 2003, Vol. 12: 1301~1306.
- [25] Zhiping Lai, Griselda Bonilla, Isabel Diaz, et al. Microstructural Optimization of a Zeolite Membrane for Organic Vapor Separation. Science, 2003, Vol.300(5618): 456~460.
- [26] Keith Tobias Butler. Multi-Scale Modelling of Proto-Zeolitic Solutions [D]. London: University College, 2009.
- [27] 郑青榕, 顾安忠, 杨晓东等. 碳纳米管低温吸附储氢特性的密度泛函理论 (DFT) 研究 [J]. 低温与特气, 2001, Vol. 19 (6): 15~24.
- [28] 黄美纯. 密度泛函理论的若干进展[J]. 物理学进展, 2000, Vol. 20(3): 199~219.
- [29] 韩汝珊. 凝聚态物理从头计算的最新进展[J]. 物理, 2010, Vol. 39(11): 753~864.
- [30] H Robson. Verified Syntheses of Zeolitic Materials, 2nd edition [J]. Amsterdam: Elsevier, 2001: 203~209.
- [31] 管卉, 郑均林, 孔德金等. 新型两步法合成高质量 Silicalite-1 分子筛膜[J]. 化学反应工程与工艺, 2009, Vol. 25(5): 396~401.
- [32] 黄民, 黄晟懂, 郑彤. 一种清澈溶剂法制备高纯度 SAPO-34 沸石膜: 中国专利, 102336414B[P]. 2012-12-05.
- [33] David Chandler. Introduction to Modern Statistical Mechanics [M]. New York: Society for Industrial and Applied Mathematics, 1987.
- [34] 樊康旗, 贾建援. 经典分子动力学模拟的主要技术[J]. 微纳电子技术, 2005, Vol. 3: 133~138.
- [35] 董科均, 刘让苏, 郑采星. 嵌入原子势的分子动力学并行算法研究[J]. 计算机工程与科学, 2002, 22(3): 45~47.
- [36] 徐伟, 李玉忱, 王丽. 分子动力学并行算法研究[J]. 计算机工程与应用, 2002, Vol. 14: 218~220.
- [37] 陈强, 曹红红, 黄海波. 分子动力学中势函数研究[J]. 天津理工学院学报, 2004, Vol. 20(2): 101~105.
- [38] Daw M S, Baskes M I. Embedded-atom method: Derivation and application to impurities, surfaces, and other defects in metals [J]. Phys. Rev. B, 1984, Vol.29: 6443~6453.
- [39] Wang Zhengchuan, Li Bozang. Geometric Phase Approach to Dielectricity Based on the

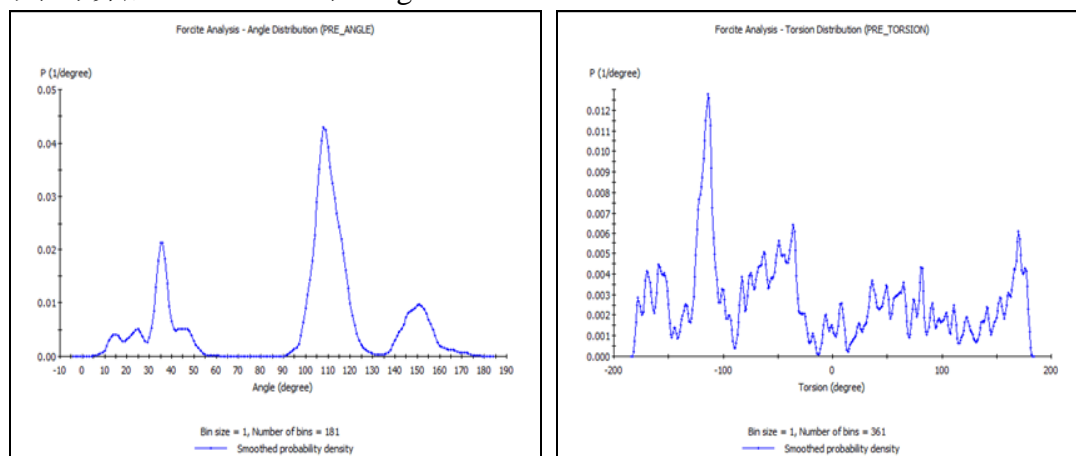
- Born-Oppenheimer Approximation [J]. CHIN. PHYS. LETT, 1999, Vol.16(10): 703~705.
- [40] 王艺峰, 程时远, 王世敏等. 高分子材料模拟中的分子力学法和力场[J]. 高分子材料科学与工程, 2003, Vol. 19(1): 11~14.
- [41] 吉青, 杨小震. 分子力场发展的新趋势[J]. 化学通报, 2005, Vol. 2: 111~116.
- [42] Anthony K. Rappe, William A. Goddard III. Charge Equilibration for Molecular Dynamics Simulations [J]. J. Phys. Chem, 1991, Vol.95: 3358~3363.
- [43] H Van Koningsveld, H Van Bekkum, J. C. Jansen. On the Location and Disorder of the Tetrapropylammonium (TPA) Ion in Zeolite ZSM-5 with Improved Framework Accuracy [J]. Acta Cryst., 1987, B43: 127~132.
- [44] Stepan Sklenak, Jiri Dedeczek, Li Chenbin, et al. Aluminium siting in the ZSM-5 framework by combination of high resolution ^{27}Al NMR and DFT/MM calculations [J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2009, Vol.11: 1237~1247.
- [45] L. Sicard, B. Lebeau, J. Patarin, et al. Synthesis of Mesoporous Aluminas in the Mechanisms of Formation. Comprehension of the Mechanisms of Formation [J]. Oil & Gas Science and Technology, 2003, Vol.58(5): 557~569.
- [46] 孔德金, 邹薇, 童伟益等. MFI/MFI 核壳分子筛的合成及催化性能研究[J]. 化学学报, 2009, Vol. 15: 1765~1770.
- [47] 陈光进, 郭天民. 用径向分布函数及 Lennard-Jones 位能模型计算真实流体的 PVT 性质 [J]. 高校化工工程学报, 1999, Vol. 13 (2): 101~106.
- [48] 林雪, 于美杰, 王成国等. 原子径向分布函数在材料结构研究中的应用[J]. 材料导报, 2012, Vol. 26(2): 116~119.
- [49] 陈正隆, 徐为人, 汤立达. 分子模拟的理论与实践[M]. 化学工业出版社, 2007: 240~287.
- [50] 杨小震. 分子模拟与高分子材料[M]. 科学出版社. 2002.
- [51] Andrew, R. L. Molecular Modelling, Principles and Applications. London: Addison Wesley Longman Limited, 1996.
- [52] 李有勇, 郭森立, 王凯旋等. 介观层次上的计算机模拟和应用[J]. 化学进展, 2000, Vol. 12 (4): 361~375.
- [53] 庞瑾瑜, 吕鑫, 张健等. 介观模拟方法研究高分子表面活性剂在水介质中的聚集行为[J]. 物理化学学报, 2011, Vol. 27(3): 520~529.
- [54] 李红霞, 强洪夫. 耗散粒子动力学模拟方法的发展和应用[J]. 力学进展, 2009, Vol. 39 (2): 165~175.
- [55] Robert D. Groot and Patrick B. Warren. Dissipative particle dynamics: Bridging the gap between atomistic and mesoscopic simulation [J]. American Institute of Physics, 1997, Vol.107: 4423~4435.
- [56] 王子璐. 粗粒化分子动力学-力场开发与应用[D]: [硕士学位论文]. 天津: 天津大学, 2009.
- [57] 彭伟. 粗粒化投影积分多尺度模拟方法研究及其应用[D]: [硕士学位论文]. 重庆: 重庆大学, 2011.
- [58] 吴洋. 采用 Lennard-Jones 原子间势研究 (C60) N 分子团簇的结构演化行为[D]: [硕士学位论文]. 新疆: 新疆大学, 2011.
- [59] 李言浩, 马沛生, 王延儒. 由气体粘度提供 Lennard-Jones (12-6) 势能参数[J]. 化学

- 工程, 2003, Vol. 31 (1): 53~56.
- [60] 储浚, 胡殿俭, 姜文正. 求解简单液体径向分布函数的微扰方法[J]. 山东师范大学学报(自然科学版), 2007, Vol. 22 (1): 49~52.
- [61] P. J. Hoogerbrugge, J. M. V. A. Koelman. Simulating Microscopic Hydrodynamic Phenomena with Dissipative Particle Dynamics [J]. *Europhys Lett*, 1992, Vol.19: 155~160.
- [62] J. M. V. A. Koelman, P. J. Hoogerbrugge. Dynamic simulations of hard sphere suspensions under steady shear [J]. *Europhys Lett*, 1993, Vol.21: 363~368.
- [63] Tsung-Han Lin, Wen-Pin Stihl, Chain-Shan Chen, et al. Simulation and Analysis of Interfacial Wettability by Dissipative Particle Dynamics. Proceedings of the 1st IEEE International Conference. January 18~21, 2006, Zhuhai, China.
- [64] P. Espanol, P. B. Warren. Statistical mechanics of dissipative particle dynamics [J]. *Europhys Lett*, 1995, Vol.30: 191~196.
- [65] G. Gonella, E. Orlandini, J. M. Yeomans. Spinodal Decomposition to a Lamellar Phase: Effects of Hydrodynamic Flow [J]. *Phys. Rev. Lett*, 1997, Vol.78: 1695~1698.
- [66] 陈维霞. 甲基丙烯酸甲酯-丙烯酰胺杯芳烃聚合物膜的多尺度模拟[D]: [硕士学位论文]. 上海: 同济大学, 2008.
- [67] A. T. Clark, M. Lal, J. N. Ruddock, et al. Mesoscopic simulation of drops in Gravitational and Shear Fields [J]. *Langmuir*, 2000, Vol.16: 6342~6350.
- [68] Shuo Chen, Nhan Phan-Thien, Boo Cheong Khoo, et al. Flow around spheres by dissipative particle dynamics [J]. *PHYSICS OF FLUIDS*, 2006, Vol.18: 103605-1~103605-13.
- [69] M. Whittle, E. Dickinson. On simulating colloids by dissipative particle dynamics: Issues and complications [J]. *J. Colloid Interface Sci*, 2001, Vol.242(1): 106~109.
- [70] E. S. Boek, P. Van Der Schoot. Resolution effects in dissipative particle dynamics simulations [J]. *Int. J. Mod. Phys. C*, 1998, Vol.9(8): 1307~1318.
- [71] F. M. Van Der Kooij, E. S. Boek, A. P. Philipse. Rheology of Dilute Suspensions of Hard Platelike Colloids [J]. *J. Colloid Interface Sci*, 2001, Vol.235: 344~349.
- [72] E. S. Boek, P. V. Coveney, H. N. W. Lekkerkerker, et al. Simulating the rheology of dense colloidal suspensions using dissipative particle dynamics [J]. *Phys. Rev*, 1997, Vol.55(3): 3124~3133.
- [73] Stanislav Iatsevitch, Frank Forstmann. Structure and surface tension of interfaces between demixing liquids: model calculations using integral equations [J]. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2001, Vol.13: 4769~4787.
- [74] 张超, 鲁雪生, 顾安忠. 氢在碳纳米纤维中吸附的计算机模拟研究[C]//21世纪太阳能新技术-2003年中国太阳能学会学术年会论文集: 2003, 625~628.
- [75] 周健, 汪文川. Gibbs系综 Monte Carlo 模拟甲烷的吸附平衡[J]. *物理化学学报*, 2001, Vol. 17(8): 723~727.
- [76] 张克武, 张宇英. 分子热力学前沿基础研究中的新理论-论纯质的微观结构与液体表面张力理论算法[J]. *黑龙江大学自然科学学报*, 2007, Vol. 24(4): 435~440.
- [77] 张连芳, 傅敏学, 柯伟平. 液体表面张力的动态测量过程研究[J]. *物理与工程*, 2010, 20 (1): 35~45.
- [78] E. Helfand. Block Copolymer Theory 4 Narrow Interphase Approximation Macromolecules [J]. *J. Chem. Phys*, 1976, Vol.9(6): 879~888.

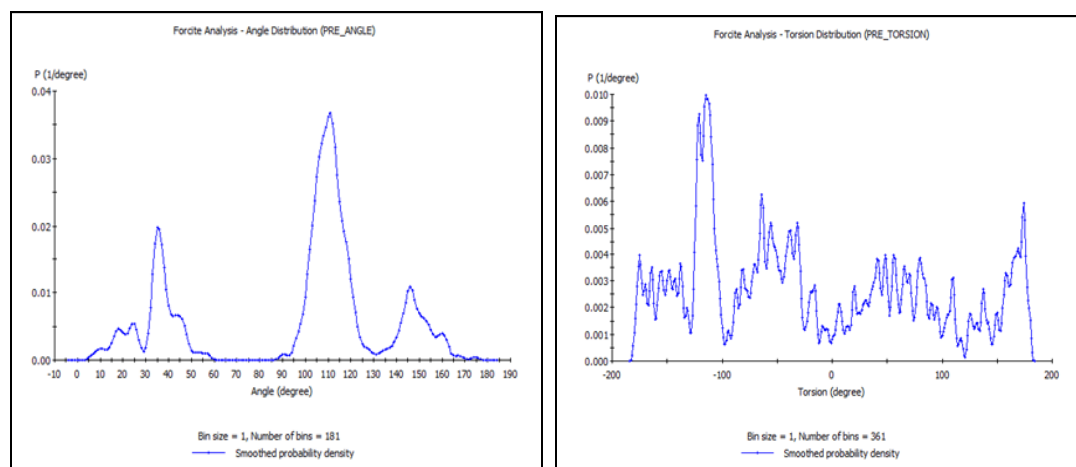
- [79] 杜球, 杨晓宁. 粗粒化尺度模拟全氟烷烃的界面张力[J]. 南京工业大学学报, 2011, Vol. 33 (1): 18~22.
- [80] Sumio Sakka, Tatsuhiko Adachi. Stability of Sol-Gel Derived Porous Silica Monolith to Solvents [J]. Journal of Materials Science, 1990, Vol.25: 3408~3414.

附录 A

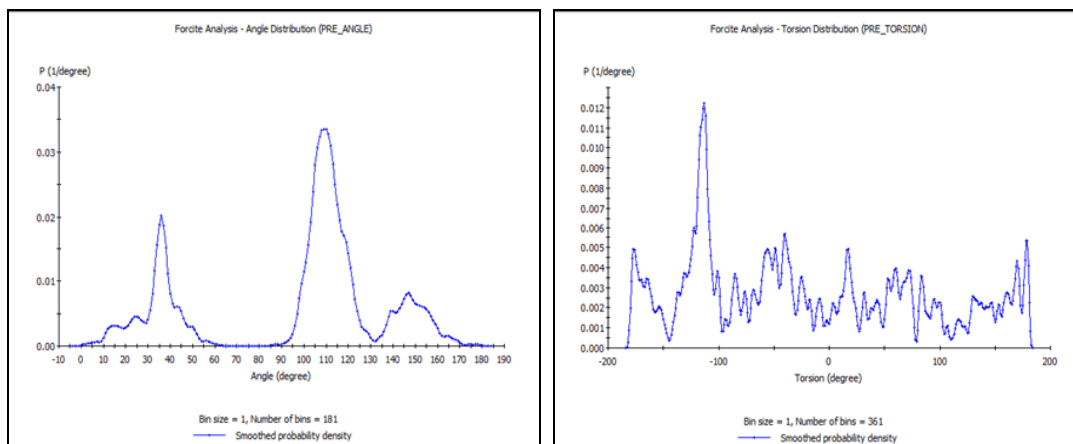
下图给出了图 2.3 模型在 298K、350K、423K、453K、473K 下通过分子动力学计算后，Precursor 中 Angle、Torsion Distribution。



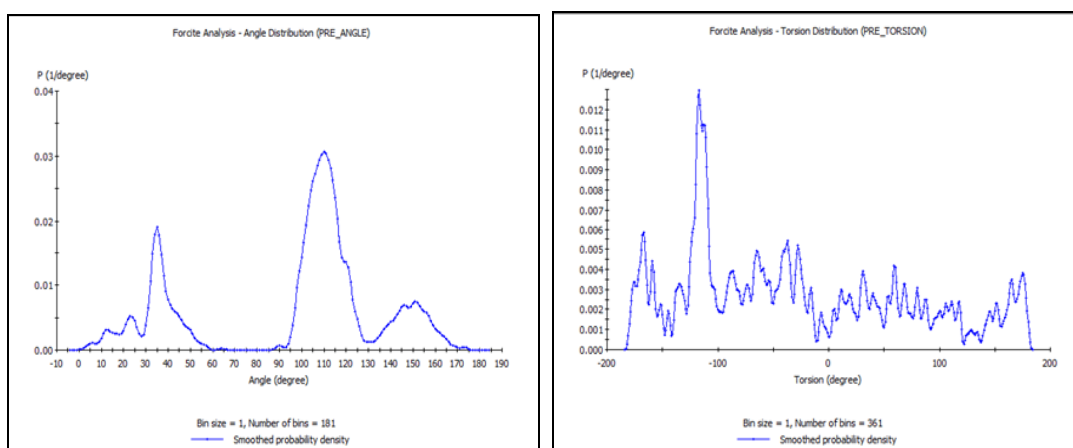
(a) 298K Angle、Torsion Distribution in Precursor



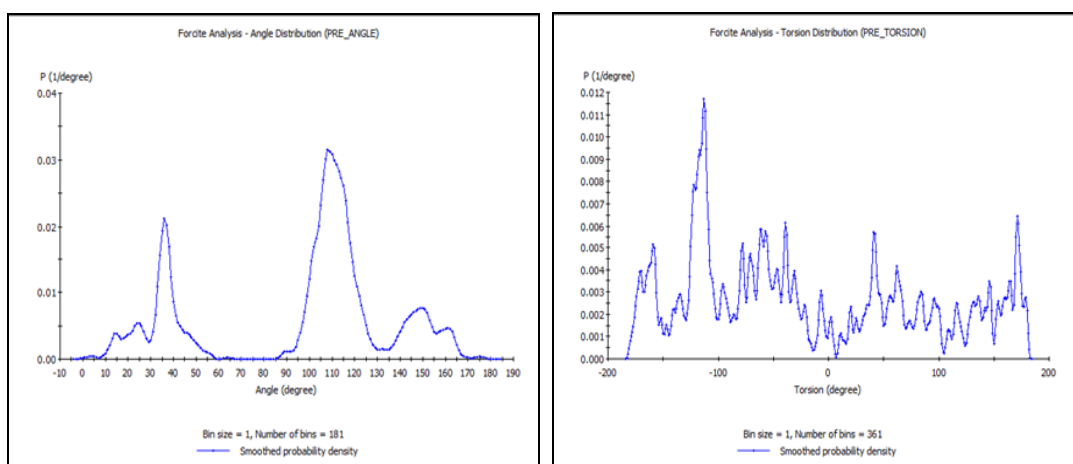
(b) 350K Angle、Torsion Distribution in Precursor



(c) 423K Angle、Torsion Distribution in Precursor



(d) 453K Angle、Torsion Distribution in Precursor

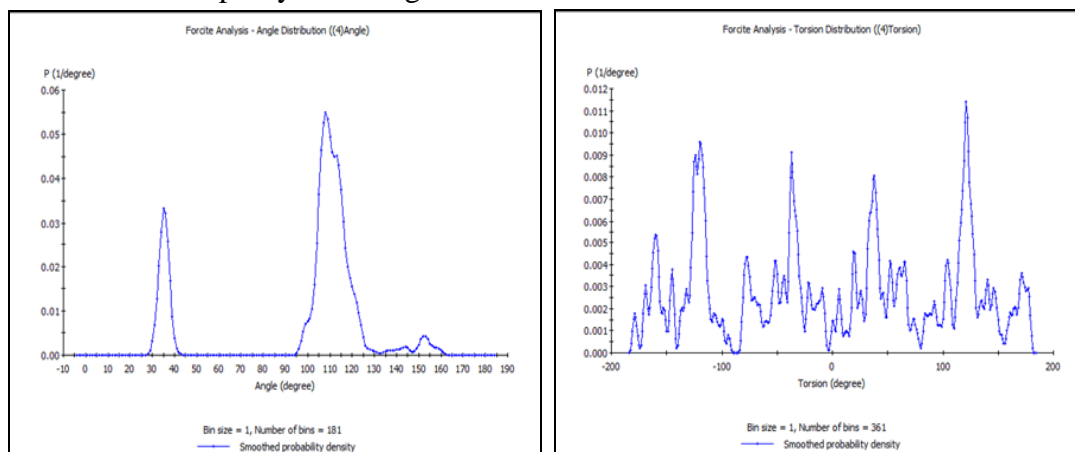


(e) 473K Angle、Torsion Distribution in Precursor

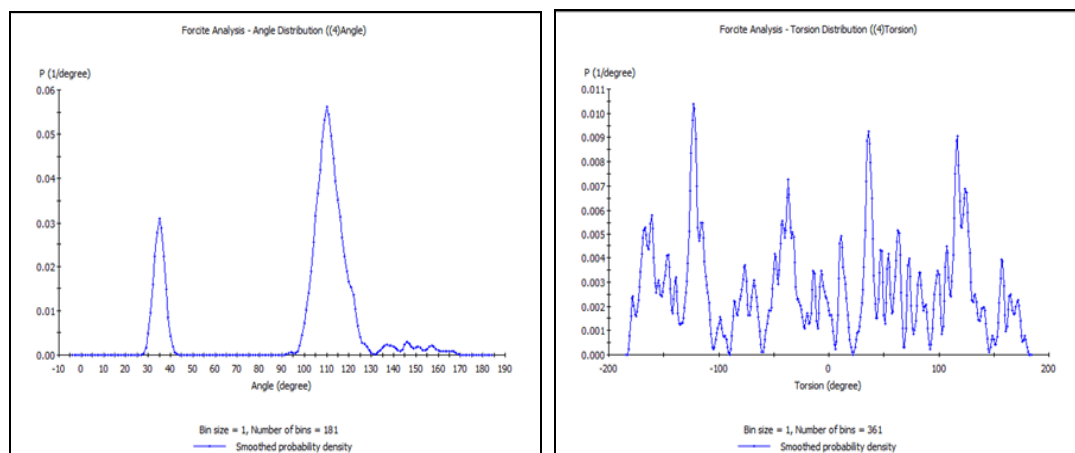
图 A 前驱体中角度、二面角分布
Fig.A Angle、Torsion Distribution in Precursor

附录 B

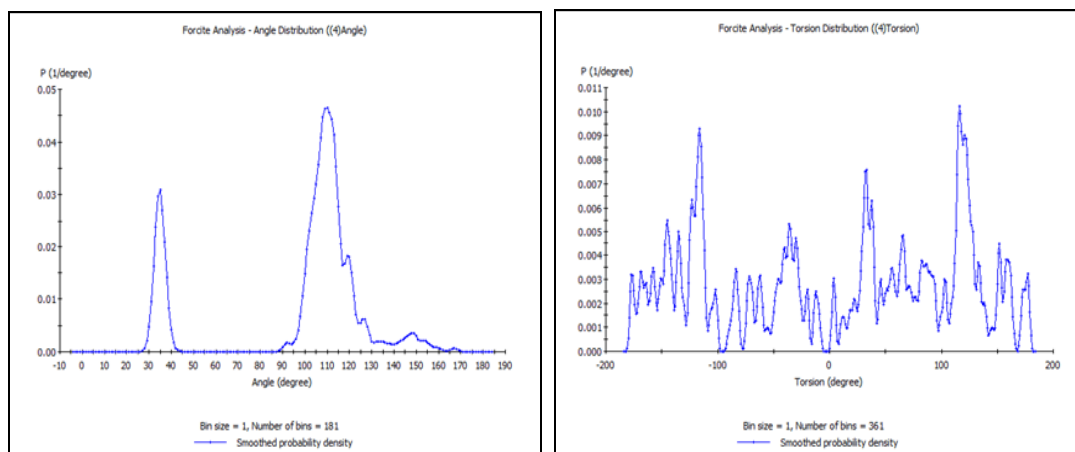
下图给出了图 2.3 模型在 298K、350K、423K、453K、473K 下通过分子动力学计算后，Top Layer 中 Angle、Torsion Distribution



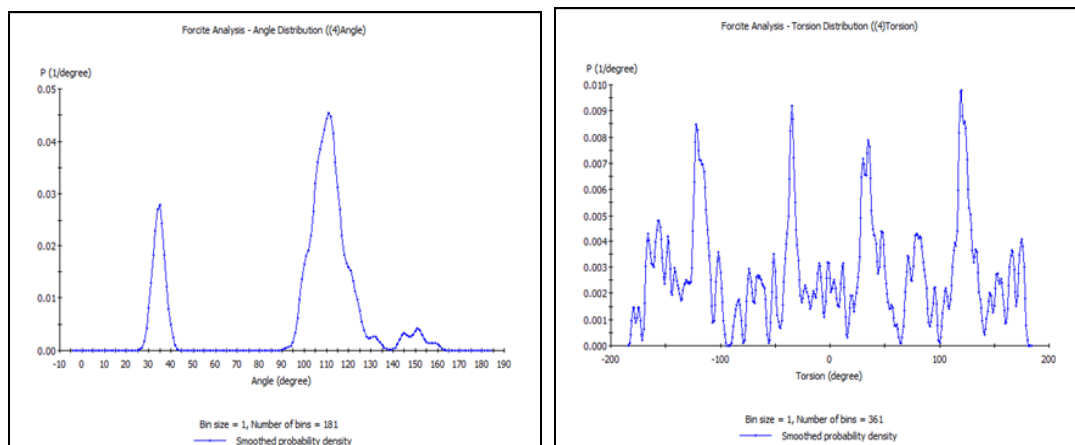
(a) 298K Angle、Torsion Distribution in Top Layer



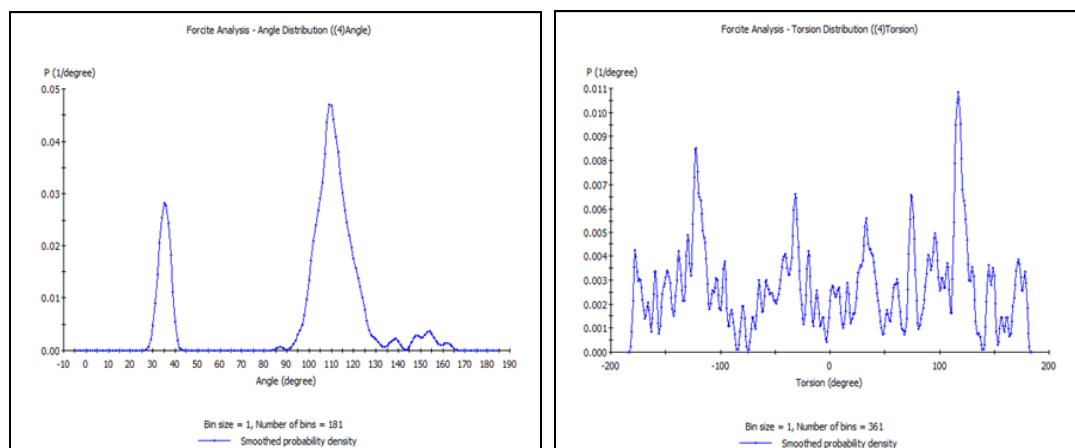
(b) 350K Angle、Torsion Distribution in Top Layer



(c) 423K Angle、Torsion Distribution in Top Layer



(d) 453K Angle、Torsion Distribution in Top Layer

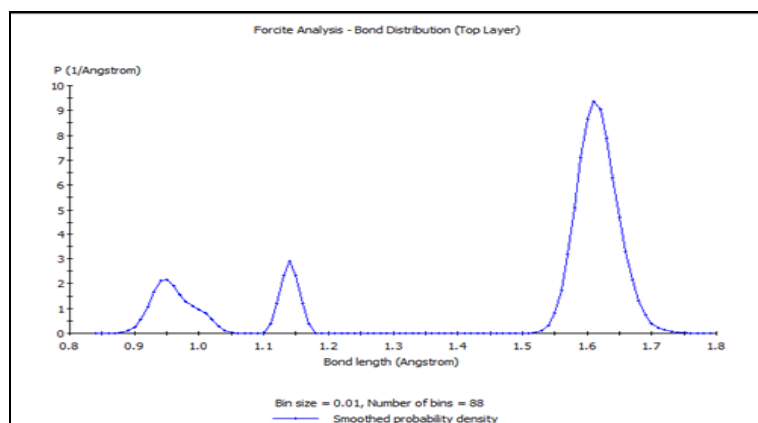


(e) 473K Angle、Torsion Distribution in Top Layer

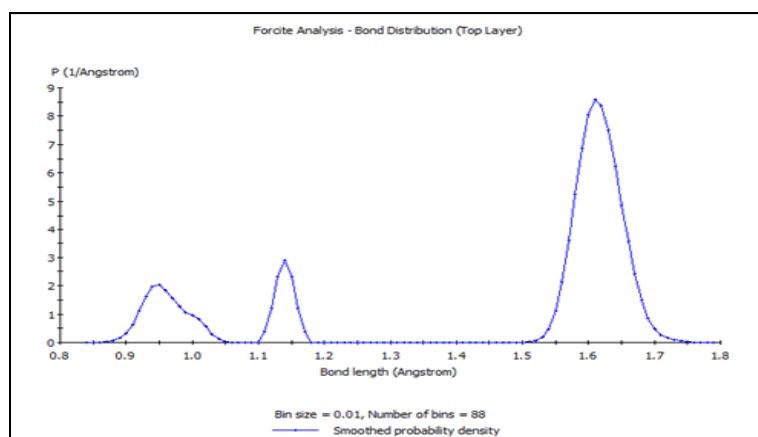
图 B ZSM-5 (0 1 0)面第一层原子中角度、二面角分布
Fig.B Angle、Torsion Distribution in Top Layer of ZSM-5 (0 1 0) Surface

附录 C

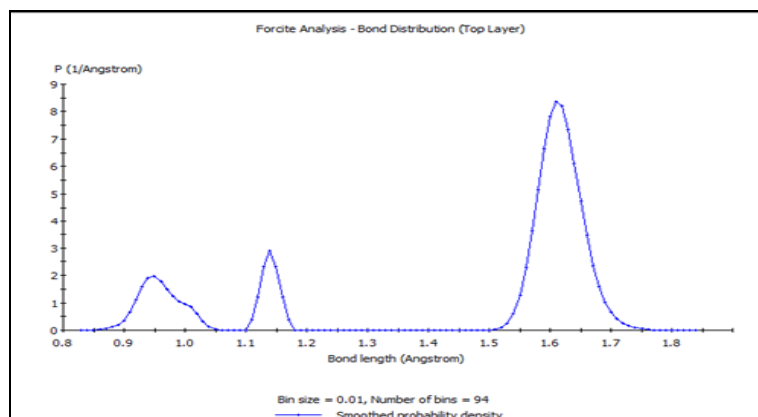
下图给出了图 2.3 模型在 298K、350K、423K、453K、473K 下通过分子动力学计算后，Top Layer 中 Bond Distribution。



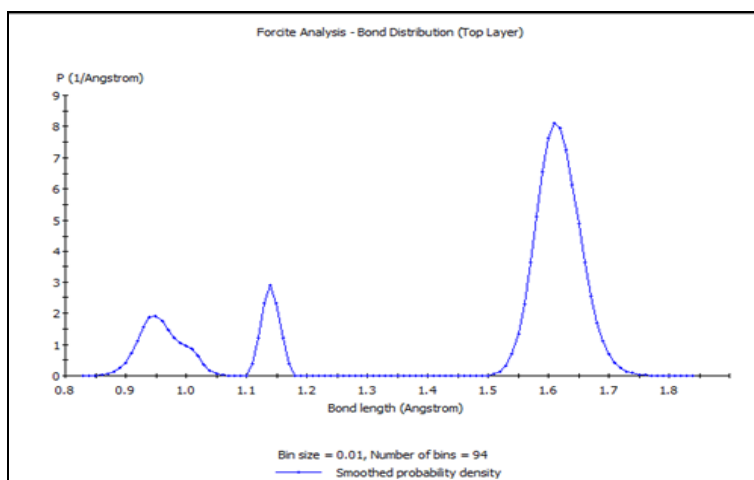
(a) 298K Bond Distribution in Top Layer



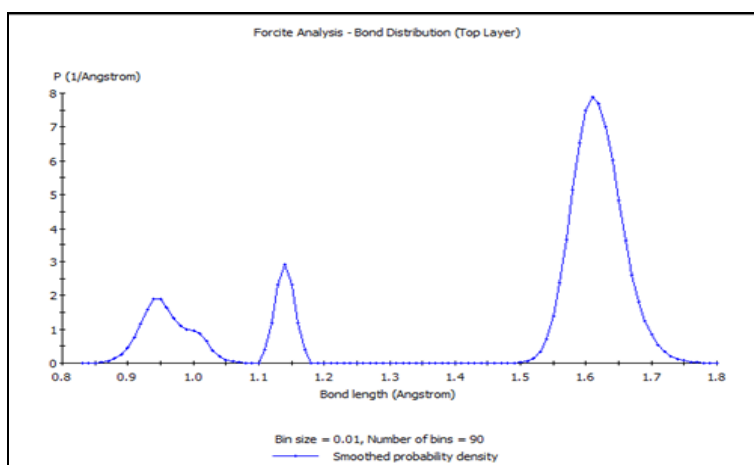
(b) 350K Bond Distribution in Top Layer



(c) 423K Bond Distribution in Top Layer



(d) 453K Bond Distribution in Top Layer



(e) 473K Bond Distribution in Top Layer

图 C ZSM-5 (0 1 0)面第一层原子中键长分布
Fig.C Bond Distribution in Top Layer of ZSM-5 (0 1 0) Surface

个人简历、在读期间发表的学术论文与研究成果

个人简历:

崔贤羨, 女, 1988 年 2 月生。

2010 年 7 月毕业于石家庄经济学院 环境工程专业 获学士学位。

2010 年 9 月入同济大学读硕士研究生 应用化学专业 获硕士学位。

待发表论文:

- [1] 崔贤羨, 管卉, 黄民. 高结晶度 ZSM-5 分子筛合成及分子动力学模拟. 化工学报, 2013, Vol. 64 (4): 1493~1498 (已接收).