

计算机模拟研究磷酸铝 $\text{AlPO}_4\text{-H}_3$ 相转变*

李激扬 于吉红 徐如人**

(吉林大学无机合成与制备化学国家重点实验室, 长春 130023)

摘要 用分子动力学方法模拟研究了磷酸铝 $\text{AlPO}_4\text{-H}_3$ 在高温下的相转变过程. 从磷酸铝 $\text{AlPO}_4\text{-H}_3$ 的结构出发, 通过去除非骨架的 H_2O 分子和改变骨架四元环中 T 原子的上下连接顺序, 设计出一系列磷酸铝 $\text{AlPO}_4\text{-H}_3$ 高温相的理论模型. 通过对这些理论模型进行全局几何优化, 讨论了它们的结构特点和热力学稳定性. 模拟结果表明, 磷酸铝 $\text{AlPO}_4\text{-H}_3$ 在能量上有利于转变为 $\text{AlPO}_4\text{-C}$, 进而转变为 $\text{AlPO}_4\text{-D}$ 及一些新型未知的三维磷酸铝骨架.

关键词 磷酸铝 开放骨架 相转变 分子动力学 计算机模拟

空旷骨架的磷酸铝由于其在工业催化、吸附和离子交换等领域的广泛应用而构成了一类重要的材料. 这类化合物多是在有机模板剂存在的条件下生成, 其无机骨架是由 AlO_4 和 PO_4 四面体严格交替构成, Al/P 比为 1. 然而, 一些磷酸铝化合物存在五配位或六配位的 Al 原子, Al 原子间通过非骨架的 H_2O 分子或 -OH 集团相连, 例如: VPI-5, $\text{AlPO}_4\text{-12}$, 14, 15, 17 和 21. 在高温煅烧下, 非骨架的成分如 H_2O 分子和有机模板剂可脱出, 留下一个空旷的无机骨架. 然而, 磷酸铝化合物像分子筛一样都是热力学介稳相, 在高温下可能会发生相转变, 形成一些新的骨架结构^[1~3]. 在 1961 年, d'Yvoire 在水溶剂中, 没有有机模板剂存在条件下, 首次合成了一系列水合磷酸铝(包括 $\text{AlPO}_4\text{-H}_1$ 到 $\text{AlPO}_4\text{-H}_4$)^[4]. 其中, $\text{AlPO}_4\text{-H}_3$ 中存在六配位的铝原子, Al 原子间通过非骨架的 H_2O 分子连接. 当煅烧到 100°C 时, H_2O 分子脱出, $\text{AlPO}_4\text{-H}_3$ 转变为 $\text{AlPO}_4\text{-C}$. 进一步加热 $\text{AlPO}_4\text{-C}$ 到 250°C , $\text{AlPO}_4\text{-C}$ 转变为与它拓扑结构不同的 $\text{AlPO}_4\text{-D}$. 从此, 与之相关的相转变和晶体结构研究一直备受人们关注^[2,5~8].

近年来, 计算机模拟方法在研究微孔和相关的磷酸铝化合物的结构、骨架中阳离子分布、分子吸附和模板效应等问题上起了重要作用^[9,10]. 另一方面, 计算机模型技术大大提高了人们对无机微孔材料形成机制如成核, 晶体生长和水体系中模板效应的认识^[11]. 一般来说, 分子力场方法如能量最小化、分子力学和分子动力学等广泛用于模拟分子筛的结构及其稳定性的研究^[12]. 在这里, 我们主要报道用分子动力学方法模拟研究高温下 $\text{AlPO}_4\text{-H}_3$ 到 $\text{AlPO}_4\text{-C}$, $\text{AlPO}_4\text{-C}$ 到 $\text{AlPO}_4\text{-D}$ 的相转变过程, 进一步提高对磷酸铝化合物高温相转变机理的认识, 指导新型微孔材料的定向合成.

2003-05-20 收稿

* 国家重点基础研究资助项目(批准号: G2000077507)

** 联系人, E-mail: rrxu@mail.jlu.edu.cn

1 模拟方法

1.1 力场与参数的选择

计算中采用 Burchart1.01-Dreiding 2.21 力场. 这个力场由两部分构成: 其中 Burchart 力场^[13]用来处理分子筛骨架; Dreiding II 力场^[14]用来处理分子内和分子间相互作用.

1.2 模型的建立

模型的建立采用 Cerius² Package^[15]. 理论模型的建立按照以下步骤: (1) 按照 Pluth 和 Smith^[7]的报道建立 $\text{AlPO}_4\text{-H}_3$ 的晶体结构模型; (2) 将 $\text{AlPO}_4\text{-H}_3$ 中 Al 原子间桥连的 H_2O 分子去掉, 留下一个中性无机骨架, 分子式为 $\text{Al}_{16}\text{P}_{16}\text{O}_{64}$, 命名为 M-1; (3) 从理论模型 M-1 出发, 通过改变骨架四元环中 T 原子的上下连接顺序, 设计出一系列 $\text{AlPO}_4\text{-C}$ 高温相的理论模型, 命名为 M- n ($n > 1$).

1.3 能量计算与优化

我们通过对所设计理论模型的几何优化和能量计算来判断高温下 $\text{AlPO}_4\text{-H}_3$ 可能的相转变结构. 在这里, 我们主要研究主体骨架的能量(E_t), 它包括四部分: Bonds, Urey-Bradley, van der Waals (VDW) 和 Electrostatic 能量. 计算中, 首先采用能量最小化进行粗略优化, 然后用分子动力学(MD)中的 Anneal Dynamics-NPH 方法进行全局优化.

2 结果与讨论

报道的 $\text{AlPO}_4\text{-H}_3$ ^[7]无机骨架是由 Al 原子和 P 原子通过桥氧交替连接构成. 所有 P 原子都是四配位; 两个晶体学不等价的 Al 原子中一个是四配位, 另一个由于与两个 H_2O 分子相连为六配位. PO_4 四面体和 AlO_4 (或 AlO_6)多面体交替相连构成了 $\text{AlPO}_4\text{-H}_3$ 的三维骨架. $\text{AlPO}_4\text{-H}_3$ 含有平行于 C 轴的八元环孔道, 与大多数有机胺导向的磷酸铝不同, H_2O 分子代替有机胺位于八元环孔道中(图 1). 文献报道当 $\text{AlPO}_4\text{-H}_3$ 加热到 100°C 时, Al 原子间桥连的 H_2O 分子和孔道中的 H_2O 分子脱出, Al 原子变成四配位, 形成了 $\text{AlPO}_4\text{-C}$ ^[5]. 当 $\text{AlPO}_4\text{-C}$ 加热到 250°C 时, 生成一种新型的分子筛 $\text{AlPO}_4\text{-D}$ ^[5]. 图 2(a)和(b)分别给出了 $\text{AlPO}_4\text{-C}$ 和 $\text{AlPO}_4\text{-D}$ 骨架拓扑连接的投影图. 与 $\text{AlPO}_4\text{-C}$ 类似, $\text{AlPO}_4\text{-D}$ 的无机骨架也含有四、八元环的二维网(2D 4.8-网)和沿 C 方向的八元环孔道, 但二维网上 T 原子的上下连接顺序与 $\text{AlPO}_4\text{-C}$ 不同, 导致 $\text{AlPO}_4\text{-D}$ 含有上下上下(UDUD)连接的 narsarsukite-type 四元环链(图 2(c)), 而 $\text{AlPO}_4\text{-C}$ 含有上上下下(UUDD)连接的 double-crankshaft 四元环链(图 2(d)).

我们用分子动力学方法模拟研究了 $\text{AlPO}_4\text{-H}_3$ 高温下的相转变过程. 在 $\text{AlPO}_4\text{-H}_3$ 晶体模型中, Al-O 键长在 $0.1724\sim 0.1967\text{ nm}$ 之间,

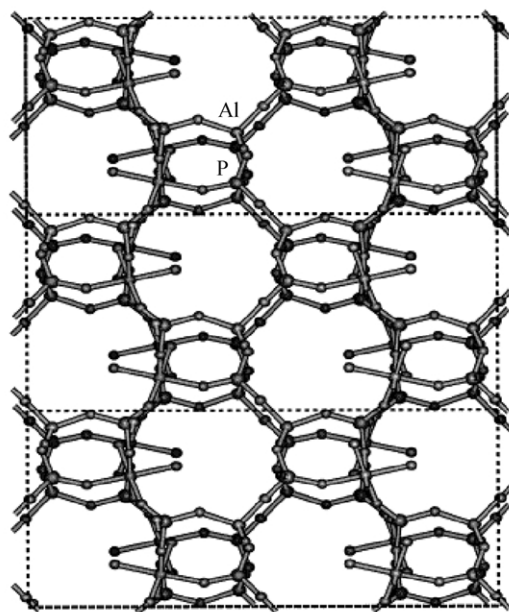


图1 $\text{AlPO}_4\text{-H}_3$ 沿[001]方向的骨架结构

O-Al-O 键角从 87.2 变化到 177.0. 它们比磷酸铝化合物中典型的 Al-O 键长和 O-Al-O 键角 (Al-O: 0.1710~0.1750 nm; O-Al-O: 105.0~115.0) 的变化范围大. 另外, 计算的 $\text{AlPO}_4\text{-H}_3$ 骨架能量 E_f 为 -1215.21 kJ/mol (每个 T 原子), 也比典型的磷酸铝化合物的 E_f 能高. 例如: $\text{AlPO}_4\text{-5}$, 8 和 11 的 E_f 能分别为 -1655.74, -1661.30 和 -1649.01 kJ/mol (每个 T 原子). 这是因为 $\text{AlPO}_4\text{-H}_3$ 中与 Al 原子相连的 H_2O 分子导致了骨架的 Bonds 和 Urey-Bradley 能较高.

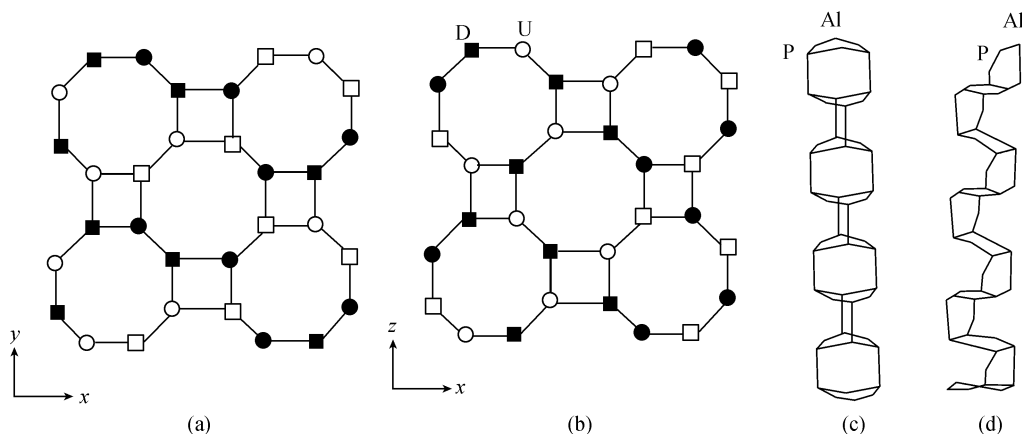


图 2 $\text{AlPO}_4\text{-C}$ (a)、 $\text{AlPO}_4\text{-D}$ (b) 拓扑连接投影图和构成它们的 narsarsukite-type (c) 及 double-crankshaft (d) 四元环链

空点代表向上连接(U), 实点代表向下连接(D), 圆圈和方形分别代表 Al 和 P 原子

从 $\text{AlPO}_4\text{-H}_3$ 的晶体模型中去除非骨架 H_2O 分子, 即形成模型 M-1. 其中, 所有的 Al 原子和 P 原子均为四配位. 然而, 从 $\text{AlPO}_4\text{-H}_3$ 中六配位 Al 原子变化得到的 AlO_4 面体是高度扭曲的, O-Al-O 键角从 89.3 变化到 175.0. 与之相应, 模型 M-1 的骨架能量 E_f 比较高, 为 -1619.27 kJ/mol (每个 T 原子). 几何优化后, 模型 M-1 中所有的 Al 原子都处于规则的四面体状态, 平均的 Al-O 键长为 0.1735 nm, O-Al-O 键角的变化范围在 107.3 和 115.6 之间 (见图 3(a)), 这与报道的 $\text{AlPO}_4\text{-H}_3$ 煅烧后得到的 $\text{AlPO}_4\text{-C}$ 的结构^[5] (见图 3(b)) 非常相似. 优化后模型 M-1 的 E_f 能量下降到 -1664.55 kJ/mol (每个 T 原子), 与 $\text{AlPO}_4\text{-C}$ 优化后的 E_f 能量 -1664.70 kJ/mol (每个 T 原子) 几乎相同. 表 1 给出了 $\text{AlPO}_4\text{-C}$ 和优化的模型 M-1 的晶体参数.

表 1 $\text{AlPO}_4\text{-C}$ 和优化的模型 M-1 晶体参数^{a)}

晶体参数	$\text{AlPO}_4\text{-C}$ ^[5]	$\text{AlPO}_4\text{-C}$ 优化	M-1
空间群	Pbca	Pbca	Pbca
a/nm	1.982	2.013	2.012
b/nm	1.003	0.953	0.950
c/nm	0.894	0.873	0.877

a) $\alpha, \beta, \gamma = 90.00^\circ$

如前所述, $\text{AlPO}_4\text{-C}$ 到 $\text{AlPO}_4\text{-D}$ 的结构转变主要是因为 $\text{AlPO}_4\text{-C}$ 骨架结构中的 UDD double-crankshaft 四元环链转变为 UDUD narsarsukite-type 四元环链. 因此, 为了研究 $\text{AlPO}_4\text{-C}$ 到 $\text{AlPO}_4\text{-D}$ 的结构转变, 我们首先研究了 UDD 和 UDUD 两种四元环链的结构和能量. 在结构上, UDD 链可以通过改变四元环中 T 原子的上下连接顺序得到 UDUD 链. 在能量上,

UUDD 链和 UDUD 链在自由状态下的能量非常相近, 分别为 -2200.57 和 -2200.39 kJ/mol(每 $\text{Al}_3\text{P}_3\text{O}_{12}$ 结构单元). 因此, 在高温下这两种链很容易相互转变. 实验现象也证实了我们的计算结果, Meier 观测到 UUDD 链加热到 200°C 以上可以转变为 UDUD 链. 另外, $\text{AlPO}_4\text{-21}$ 到 $\text{AlPO}_4\text{-25}$ 的相转变也包含了 UUDD 链到 UDUD 链的转变^[1]. 基于以上的研究结果, 我们从理论模型 M-1 出发, 通过改变二维网间四、八元环的 T 原子连接顺序, 即 UUDD 链转变为 UDUD 链, 设计了一系列 $\text{AlPO}_4\text{-C}$ 高温相转变的理论模型, 图 4 给出了六种理论模型(命名为 M-2~M-7)拓扑连接的平面投影.

从图 4 可以看出, 理论模型 M-2 的拓扑连接与报道的 $\text{AlPO}_4\text{-C}$ 高温下的煅烧相 $\text{AlPO}_4\text{-D}$

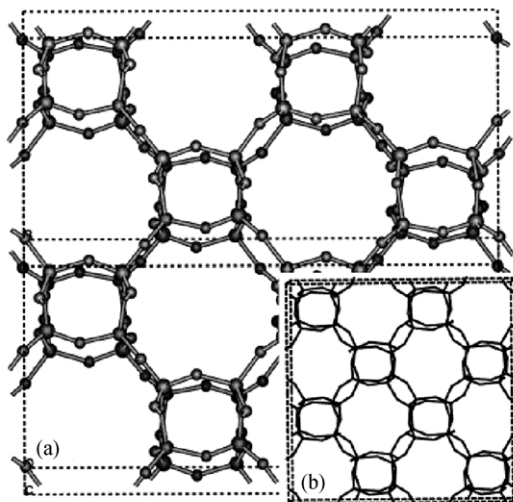


图 3 理论模拟的 $\text{AlPO}_4\text{-H}_3$ (a)高温相 M-1 和报道的 $\text{AlPO}_4\text{-C}$ ^[5] (b)的晶体结构

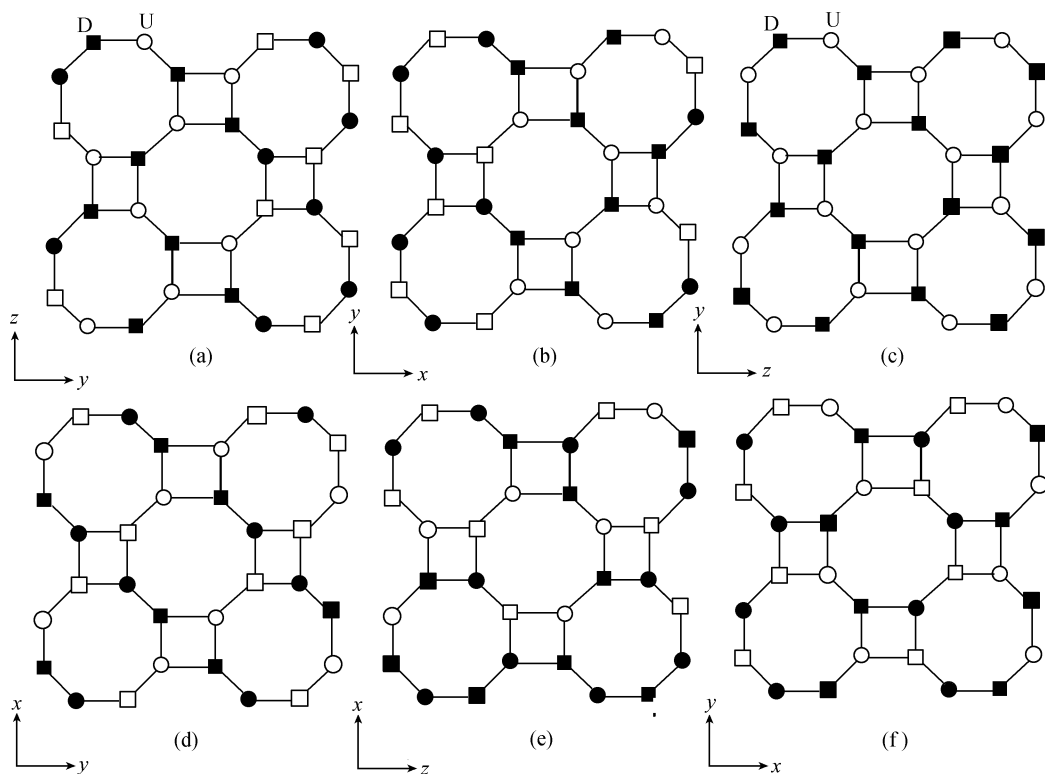


图 4 理论设计 $\text{AlPO}_4\text{-C}$ 煅烧相拓扑连接投影

(a) M-2; (b) M-3; (c) M-4; (d) M-5; (e) M-6; (f) M-7. 空点和实心点分别代表向上(U)和向下(D)连接; 圆圈和方形分别代表 Al 原子和 P 原子

的拓扑连接相同. 经过全局的几何优化, 理论模型 M-2 的骨架结构(图 5(a))与报道 AlPO₄-D 的骨架结构^[5](图 5(b))吻合的很好. 计算得到的 M-2 中 Al-O 键长(0.1724~0.1734 nm)和 O-Al-O 键角(107.8~110.8)都非常合理. 其骨架能量是-1667.64 kJ/mol (每个 T 原子), 这与优化后的 AlPO₄-D 的 E_f 能-1667.66 kJ/mol (每个 T 原子)非常接近. 另外, 计算的 M-2 晶体结构属正交晶系, 空间群是 Pca2₁, 晶胞参数 $a = 1.820$, $b = 0.828$ 和 $c = 0.902$ nm. 这虽与报道的 AlPO₄-D 的晶体参数有所不同, 但它和优化后的 AlPO₄-D 的晶体参数完全相同(见表 2).

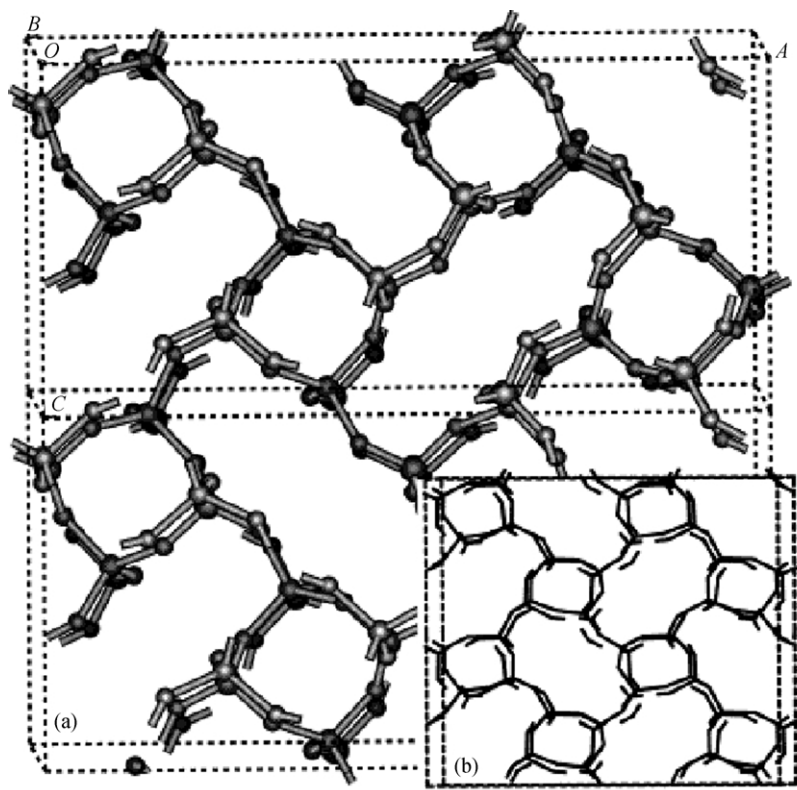


图 5 预测的 AlPO₄-C (a)高温相 M-2 和报道的 AlPO₄-D (b)的晶体结构

表 2 计算的理论模型及 AlPO₄-D 空间群、晶胞参数和 E_f 能(每个 T 原子)

模型	空间群	晶胞参数/nm	$E_f/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
M-2	Pca2 ₁	$a = 1.820, b = 0.828, c = 0.902$	-1667.64
M-3	Pbca	$a = 1.925, b = 0.986, c = 0.858$	-1664.65
M-4	Pba2	$a = 0.930, b = 0.840, c = 0.822$	-1669.48
M-5	P4 ₂ 2 ₁ 2	$a = 0.936, b = 0.936, c = 0.845$	-1666.74
M-6	Pca2 ₁	$a = 1.880, b = 0.940, c = 0.927$	-1665.13
M-7	Pbcn	$a = 0.956, b = 0.945, c = 0.868$	-1665.90
AlPO ₄ -D ^[5]	Pca2 ₁	$a = 1.920, b = 0.858, c = 0.980$	-1637.16
AlPO ₄ -D ^{优化}	Pca2 ₁	$a = 1.820, b = 0.828, c = 0.902$	-1667.66

另外, 模拟结果表明, 其他五种理论模型 M-3~M-7 的骨架结构都非常合理, 其计算的晶胞参数和 E_f 能列于表 2, 计算的 T-O 键长和 O-T-O 键角列于表 3. 值得说明的是, 这些假想结

构都具有较高的晶体对称性, 它们的骨架能量与优化后的 $\text{AlPO}_4\text{-C}$ 和 $\text{AlPO}_4\text{-D}$ 的 E_f 能量相近. 其中, 模型 M-3, M-4 和 M-5 的无机骨架都含有 UDUD 四元环链, 而 M-6 和 M-7 的无机骨架含有 UDD 四元环链. 然而, 构成它们无机骨架的 2D 4.8-网中 T 原子的上下连接顺序不同导致了它们拓扑结构不同.

表 3 计算的理论模型 T-O 键长(nm)和 O-T-O 键角($^\circ$)

模型	M-2	M-3	M-4	M-5	M-6	M-7
键长						
Al-O	0.1724~0.1734	0.1721~0.1741	0.1728~0.1746	0.1732~0.1740	0.1718~0.1741	0.1727~0.1737
P-O	0.1509~0.1520	0.1503~0.1522	0.1509~0.1520	0.1510~0.1517	0.1503~0.1517	0.1507~0.1517
键角						
O-Al-O	107.8~110.8	107.3~113.1	105.8~113.3	107.9~112.9	105.2~113.2	108.4~111.5
O-P-O	108.4~111.7	107.7~111.4	108.4~110.5	108.8~110.8	107.6~110.8	108.5~109.9

理论模型 M-3 具有与 $\text{AlPO}_4\text{-C}$ 相同的晶体对称性(立方晶系, Pbc_a). 构成 M-3 无机骨架 2D 网中四元环和八元环的 T 原子连接顺序分别为 UDUD 和 UDDUDUD. M-3 的 E_f 能量比 M-2 的 E_f 能稍高, 为-1664.65 kJ/mol(每个 T 原子), 与 $\text{AlPO}_4\text{-C}$ 的 E_f 能很相近. 计算的 M-4 属正交晶系(空间群为 Iba₂), 其晶胞是 M-2 和 M-3 晶胞的一半, 分子式为 $\text{Al}_8\text{P}_8\text{O}_{32}$. 它无机骨架的 2D 网中, 四元环和八元环的 T 原子是严格上下交替连接的, 即 UDUD 和 UDUDUDUD 的连接顺序. 这种结构特征在其他三维磷酸铝骨架中是很常见的, 例如: $\text{AlPO}_4\text{-5}$ 中的十二元环, $\text{AlPO}_4\text{-11}$ 中的十元环, $\text{AlPO}_4\text{-tridymite}$ 中的六元环和 $\text{AlPO}_4\text{-25}$ 中的八元环都具有上下上下交替连接的特点. 值得一提的是, M-4 是我们设计的假想模型中结构最稳定的, 它骨架的 E_f 能是-1669.48 kJ/mol (每个 T 原子). M-5 的分子式为 $\text{Al}_8\text{P}_8\text{O}_{32}$, 它 2D 网中四元环和八元环有 UDUD 和 UDDUDD 的连接顺序. 相应的, 其计算的晶体结构属正交晶系, 空间群 P4₂1₂, 晶胞参数 $a = 0.936$, $b = 0.936$ 和 $c = 0.845$ nm. 计算的 M-5 骨架能量 E_f 与 $\text{AlPO}_4\text{-D}$ 的 E_f 能相近, 是-1666.74 kJ/mol (每个 T 原子).

UDD 四元环链相连构成了 M-6 和 M-7 的骨架结构. 在 M-6 的无机骨架中, 2D 4.8-网中八元环的 T 原子有两种完全相反的连接顺序: 一种是 UUDUUUD, 另一种是 DDUDDDDU, 其空间群(Pca₂)与 $\text{AlPO}_4\text{-D}$ 的空间群一样. M-7 的分子式是 $\text{Al}_8\text{P}_8\text{O}_{32}$, 其 2D 4.8-网中八元环的 T 原子连接顺序是 UUDUDDUD. 计算的 M-7 的骨架能量 E_f 是-1665.90 kJ/mol(每个 T 原子), 这与报道的磷酸铝的 E_f 能相比是合理的.

有趣的是, 模拟的结果显示 $\text{AlPO}_4\text{-H}_3$ 失水转变为 $\text{AlPO}_4\text{-C}$ 的过程是能量有利的. 另外, 在我们所设计的 $\text{AlPO}_4\text{-C}$ 高温相的理论模型中, M-2 是比较稳定的, 它具有较低的骨架能量, E_f 为-1667.74 kJ/mol(每个 T 原子). 这一计算结果与观测到的实验现象是一致的. 另一方面, 其他几种理论模型 M-3~M-7 的 E_f 能量值从-1664.65 kJ/mol 变化到-1669.48 kJ/mol (每个 T 原子), 这对磷酸铝结构来说是合理的, 因此在某些特定的条件下它们有可能存在.

3 结论

用分子动力学模拟的方法可以有效地研究磷酸铝在高温下的相转变过程. 从报道的 $\text{AlPO}_4\text{-H}_3$ 出发, 成功地模拟出它高温下煅烧后的结构 $\text{AlPO}_4\text{-C}$ 和 $\text{AlPO}_4\text{-D}$. 计算的理论模型键

长、键角和骨架能量都与报道的数据一致。另外,通过改变骨架四元环中 T 原子的上下连接顺序,几种结构新颖、能量合理的理论骨架也被设计出来。计算结果表明,这些假想结构在某些特定的条件下可能存在,这将有利于具有特定结构三维骨架的定向设计和定向合成。

参 考 文 献

- 1 Richardson Jr J W, Smith J V, Pluth J J. $\text{AlPO}_4\text{-25}$: Framework topology, topotactic transformation from $\text{AlPO}_4\text{-21}$, and high-low displace transition. *J Phys Chem*, 1990, 94: 3365~3367
- 2 Ryoo M H, Chon H. Photoacoustic study on the structural transformation of $\text{AlPO}_4\text{-21}/\text{AlPO}_4\text{-25}$ and $\text{AlPO}_4\text{-H}_3/\text{AlPO}_4\text{-C}/\text{AlPO}_4\text{-D}$. *J Chem Soc, Faraday Tran*, 1997, 93: 3259~3261
- 3 Vogt E T C, Richardson Jr J W. The reversible transition of the molecular sieve VPI-5 into $\text{AlPO}_4\text{-8}$ and the structure of $\text{AlPO}_4\text{-8}$. *J Solid State Chem*, 1990, 87: 469~471
- 4 d'Yvoire F. N 372. —Étude des phosphates d'aluminium et de fer trivalent. 1. —L'orthophosphate neutre d'aluminium. *Bull, Soc Chem Fr*, 1961, 1762~1776
- 5 Keller E B, Meier W M, Krichner R M. Synthesis, structure of $\text{AlPO}_4\text{-C}$ and $\text{AlPO}_4\text{-D}$, and their topotactic transformations. *Solid State Ionics*, 1990, 43: 93~102
- 6 Li H X, Davis M E. Further studies on aluminophosphate molecular sieves Part1. — $\text{AlPO}_4\text{-H}_2$: A hydrated aluminophosphate molecular sieve. *J Chem Soc, Faraday Trans*, 1993, 89: 951~965
- 7 Pluth J J, Smith J V. A hydrated aluminophosphate with both 4.8^2 and 6^3 sheets in the 4-connected framework. *Nature*, 1985, 318: 165~166
- 8 Wang K X, Yu J H, Zhu G S, et al. Synthesis and characterization of a new microporous aluminophosphate $[\text{Al}_2\text{P}_2\text{O}_8][\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3]$ with an open-framework analogous to $\text{AlPO}_4\text{-D}$. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2000, 39: 281~289
- 9 Grey T, Gale J, Nicholson D, et al. A computational study of calcium cation locations and diffusion in chabazite. *Microporous and Mesoporous Materials*, 1999, 31: 45~59
- 10 Li J Y, Yu J H, Yan W F, et al. structure and templating effect in the formation of 2D layered aluminophosphates with $\text{Al}_3\text{P}_4\text{O}_{16}^{3-}$ stoichiometry. *Chem Mater*, 1999, 11: 2600~2606
- 11 Catlow C R A, Coombes D S, Lewis D W, et al. Computer modeling of nucleation, growth, and templating in hydrothermal synthesis. *Chem Mater*, 1998, 10: 3249~3265
- 12 Kim J S, Jeong R H, Park S H, et al. Monte Carlo simulations of Ne, Ar, Kr, and Xe encapsulated in Cs_3Na_9 —A zeolite. *J Phys Chem*, 1996, 100: 7589~7594
- 13 de Vos Burchart E. Studies on Zeolites; Molecular Mechanics, Framework Stability and Crystal Growth, Ph D. Thesis, Technische Universiteit Delft, 1992
- 14 Mayo S L, Olafson B D, Goddard W A. Dreiding: A generic force field for molecular simulations. *J Phys Chem*, 1990, 94: 8897~8909
- 15 Cerius2 @Molecular simulations/Biosym corporation, 1995