

Тема работы: Моделирование размещения катионов в цеолитах FAU

Состав коллектива: Бобков Матвей Евгеньевич, исполнитель, место учебы – НГУ, место работы – ИК СО РАН; к.ф. – м.н. Гренев Иван Васильевич, научный руководитель, место работы – НГУ, ИК СО РАН;

Финансовая поддержка: Работа выполнена в рамках подготовки выпускной квалификационной работы бакалавра Бобкова М.Е.

Аннотация работы:

Вариация катионного состава цеолитов позволяет настраивать их адсорбционные свойства под конкретные задачи газоразделения. В данной работе разработана методика моделирования размещения катионов в структуре цеолита типа FAU, обладающего высокой пористостью и возможностью варьирования отношения Si к Al в широком диапазоне. В ходе работы была создана референсная экспериментальная база данных, содержащая информацию о структуре 62 дегидратированных форм цеолита типа FAU. Для оценки применимости расчетных моделей для предсказания заселенности катионных позиций известных референсных структур цеолитов FAU был предложен универсальный количественный критерий. Исследовано влияние типов размещения Al в структуре цеолитов и моделей силовых полей на заселенность катионных позиций, полученных в результате моделирования. В работе показана принципиальная возможность использования методов машинного обучения для определения размещения катионов в структуре цеолита типа FAU на основе его химического состава.

Научное содержание работы:

Постановка задачи: Разработка метода, позволяющего предсказывать размещение катионов в структуре цеолитов с топологией FAU на основе их химического состава.

Современное состояние проблемы:

Цеолиты – это кристаллические микропористые алюмосиликатные материалы. Цеолиты широко применяются в качестве адсорбентов и используются в задачах газоразделения, очистки, в качестве материалов для газовых детекторов или сенсоров, в медицинских приложениях для задач доставки лекарств. Первичным структурным элементом цеолитов являются тетраэдры, в центре которых находятся атомы алюминия или кремния, а в вершинах атомы кислорода. Соединяясь через общие вершины эти тетраэдры образуют трёхмерный каркас, состоящий из полостей и каналов. Причем тетраэдры, в центре которых находятся атомы алюминия, обладают нескомпенсированным отрицательным зарядом, а тетраэдры, в центре которых находятся атомы кремния, не заряжены. По этой причине, в структуре присутствуют катионы различных металлов, которые обеспечивают электронейтральность каркаса. Именно катионный состав определяет адсорбционные свойства этих материалов. Несмотря на большое количество литературных экспериментальных данных по исследованию размещения катионов внутри структуры цеолитов с топологией FAU, предсказание размещения катионов в каркасе цеолитов, обладающих сложным катионным составом, является крайне затруднительной задачей. В этой связи методы молекулярного моделирования, позволяющие определять размещение катионов в структуре, являются крайне эффективным инструментом для предсказания адсорбционных свойств цеолитов в зависимости от их катионного состава. Однако, результаты моделирования зависят от используемых моделей межмолекулярного взаимодействия катионов с каркасом цеолитов и моделей структуры каркаса цеолита.

Используемые методы и алгоритмы:

В данной работе была разработана база данных (БД) заселенностей катионных позиций, определенных на основе литературных экспериментальных данных, для набора цеолитов типа FAU при вариации модуля цеолита и катионного состава. В этой базе данных находилась основная информация о химической структуре, заселенности её катионных позиций, а также информация об условиях проведения экспериментальных исследований. Таким образом, созданная база данных содержит следующую информацию о:

- типах и количестве катионов на ЭЯ;
- формальный заряд каждого типа катиона;
- количестве алюминия и кремния на ЭЯ;
- заселенности четырех катионных позиций (S1, S1', S2, S3) для каждого типа катиона;
- результатах проверки на химический баланс и зарядовый баланс;
- экспериментальном методе получения данных (ЯМР или рентгеновская дифракция);
- условиях дегидратации и вакуумирования перед экспериментом;
- размере ЭЯ, если данные были получены с помощью дифракции;
- выходных данных статьи. База данных содержит информацию о 62 структурах цеолитов типа FAU, которые перед проведением исследования прошли процедуру дегидратирования и вакуумирования, а в их пористом пространстве не содержится других гостевых молекул. В основу базы данных вошли более 30 различных литературных источников. Все структуры из данной базы данных могут быть использованы для верификации моделей силовых полей, используемых для предсказания заселенностей катионных позиций.

Для оценки соответствия расчетных данных экспериментальным литературным был разработан численный критерий MPS (Model Prediction Score). Данный критерий рассчитывался как:

$$\bar{\Delta} = \frac{1}{K} \sum \Delta_i = \frac{1}{K} \sum_{i,j} |N_{ij}^{Sim} - N_{ij}^{Ref}|$$

$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{K} \sum_{i,j} (\Delta_{ij} - \bar{\Delta})^2}$$

$$\mathbf{MPS} = \frac{\bar{\Delta}}{N} \left(\frac{\sigma}{N} + 1 \right)$$

Здесь Sim и Ref – индексы, обозначающие, что данные получены из моделирования и эксперимента, соответственно, K и N – общее количество катионных позиций и количество катионов в структуре, соответственно, σ – выборочная дисперсия абсолютной погрешности.

Идея использования алгоритма обратного метода Монте-Карло для генерации структур цеолитов с заданным распределением атомов Al в структуре заключается в минимизации или максимизации параметра Уорэна-Коули по средством циклической случайной замены атомов кремния на атомы алюминия внутри ЭЯ цеолита. Данный алгоритм работает по следующим принципам. Выбирается любой атом алюминия для перемещения в другую позицию, которую занимает случайно выбранный атом кремния. Далее происходит проверка первых соседей (в том числе учитываются атомы из соседних ЭЯ) выбранного атома кремния, если присутствует хотя бы один атом Al, то выбирается другой атом кремния до тех пор, пока для структуры, получаемой в результате замены

позиций Т-атомов, не будет выполняться правило Левенштейна. Далее для старой и новой структуры рассчитаются коэффициенты Уорэна-Коули K_1 и K_2 , соответственно. Если коэффициент K_2 ближе к целевому значению для конкретной задачи (например, при задаче поиска равномерного распределения атомов Al в цеолите FAU $\lim_{n \rightarrow \infty} K_n = -1$, а при поиске кластеризованного распределения алюминия $\lim_{n \rightarrow \infty} K_n = 1$), чем K_1 , то система переходит в новую конфигурацию, а цикл начинается заново, стартуя с новой конфигурации. Если коэффициент K_1 ближе к целевому значению, чем K_2 то новая конфигурация применяется с вероятностью, рассчитанной по следующей формуле:

$$P = \exp\left(-\frac{\Delta\chi^2}{2}\right)$$

$$\chi^2 = \sum \frac{(K_2 - K_1)^2}{\sigma^2},$$

где K_1 –целевое значение коэффициента Уорэна-Коули, K_2 – значение параметра Уорэна-Коули для новой конфигурации, σ – нормировочная константа. Подбор оптимального значения константы σ позволяет существенно ускорить сходимость алгоритма. Алгоритм заканчивает свою работу только тогда, когда для последних M итераций $|K_{i+1} - K_i| < \varepsilon$, где K_{i+1} и K_i – коэффициенты Уорэна-Коули для i и $i+1$ конфигурации размещения Al в ЭЯ цеолита, ε – заданное возможное отклонение. В итоге алгоритм приводит структуру либо к кластеризованному, либо к равномерному типу распределения алюминия в структуре.

Полученные результаты:

- 1) На основе литературных данных создана референсная экспериментальная база данных с информацией о структуре 62 дегидратированных форм цеолита типа FAU. База данных содержит информацию о катионном составе, модуле цеолита и заселенности катионных позиций для каждого типа катиона.
- 2) Предложен количественный критерий для оценки применимости расчетных моделей для предсказания заселенности катионных позиций известных референсных структур цеолитов FAU.
- 3) Исследовано влияние типов размещения Al в структуре цеолитов и моделей силовых полей на заселенность катионных позиций, полученных в результате моделирования. Показано, что чем больше модуль цеолита, тем большее влияние оказывает размещение алюминия на заселенность катионных позиций. Обнаружено, что использование модели силового поля, основанной на полуэмпирических приближениях, позволяет предсказывать заселенность катионных позиций в цеолитах типа FAU не хуже, чем использование моделей, параметризованных на результатах квантово-химических расчетов
- 4) Показана принципиальная возможность использования методов машинного обучения для определения размещения катионов в структуре цеолита типа FAU на основе его химического состава. Предложены способы улучшения модели искусственного интеллекта

Иллюстрации, полученных расчетов:

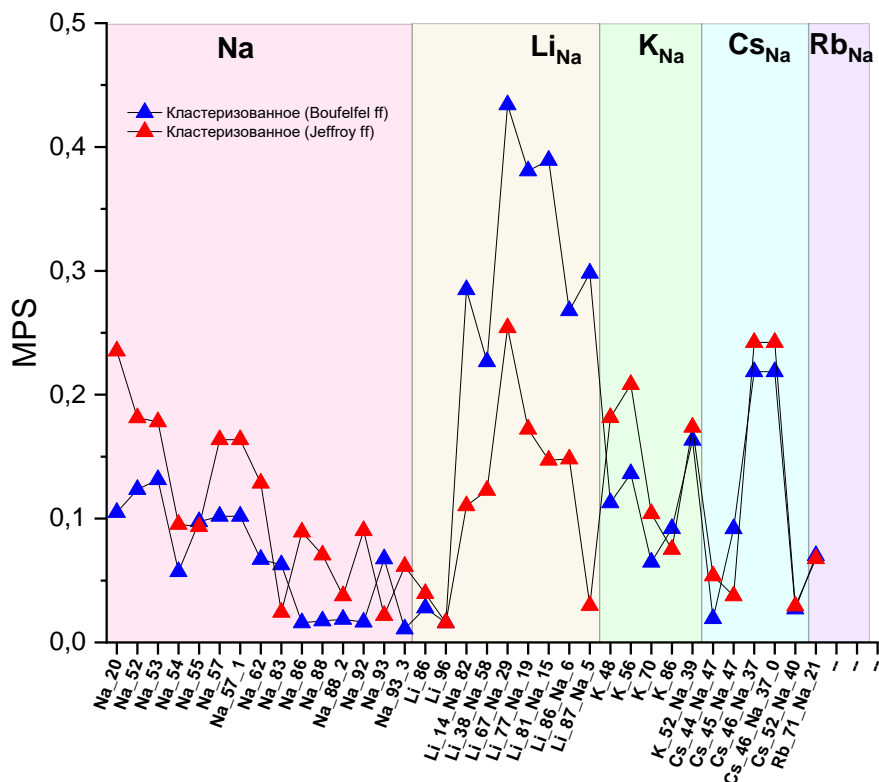


Рисунок 1. Значение критерия MPS для 35 структур, определенных с использованием различных моделей силовых полей и кластеризованном размещении алюминия.

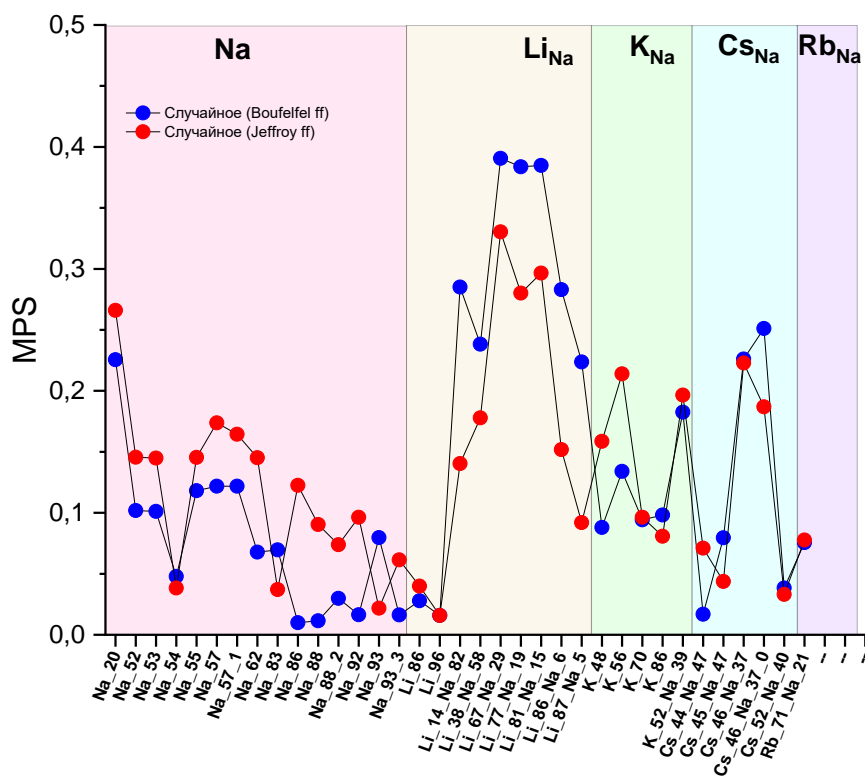


Рисунок 2. Значение критерия MPS для 35 структур, определенных с использованием различных моделей силовых полей и случайном размещении алюминия.

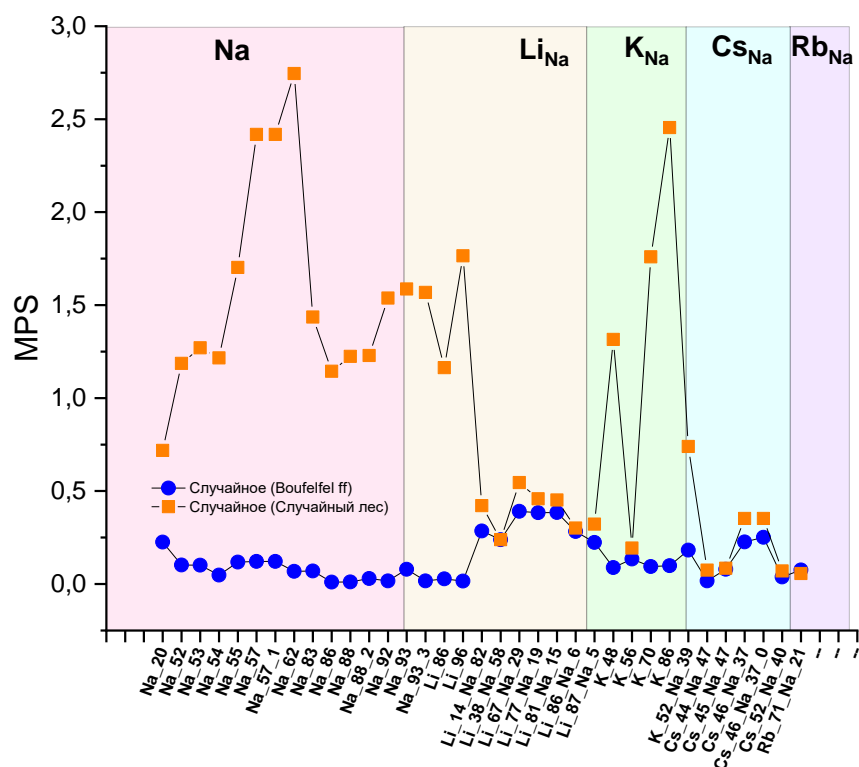


Рисунок 3. Значения критерия MPS для 35 структур, определенных алгоритмом “случайного леса” и методом Монте-Карло, с использованием силового поля “Boulfefel” с случайным размещением алюминия

Эффект от использования кластера в достижении целей работы:

Необходимость использования методов Монте-Карло для моделирования размещения катионов в структуре цеолитов сопряжено с большими затратами вычислительной мощности. Необходимая вычислительная мощность возрастает прямо пропорционально количеству рассматриваемых структур цеолитов. Так как в работе промоделировано более 2500 структур цеолитов при условии, что один расчет занимает около 24 часов (на 1 ядро, 3 ГГц), использование ресурсов кластера является определяющим для достижения целей работы.

Перечень публикаций, содержащих результаты работы

По результатам исследования подготовлена выпускная квалификационная работа студента 4 курса ФФ НГУ Бобкова М.Е.