

Ti-MWW 分子筛正弦孔道内骨架钛物种的结构和红外振动光谱的理论计算

李 娜 蒋艳娇 乔溢铭 周丹红*
(辽宁师范大学化学化工学院, 大连 116029)

摘要: 应用密度泛函理论计算, 研究了 Ti-MWW 分子筛 10 元环正弦孔道内骨架钛物种的结构和振动光谱。计算采用基于 36T 簇模型的 B3LYP/6-31G(d,p) 方法, 确定了 $[\text{Ti}(\text{OSi})_4]$ 物种优先落位于 T3 位, 在 $924\sim 987\text{ cm}^{-1}$ 区域内存在 3 个振动峰, 都属于以 Ti 为正四面体中心分布的 4 个 Ti-O-Si 键的协同伸缩振动, 其中 958 cm^{-1} 的振动强度较大, 属于 $[\text{Ti}(\text{OSi})_4]$ 的特征频率。T2 和 T8 位上钛物种不出现该特征峰。Ti(IV) 中心上吸附一个水分子形成五配位配合物, 其特征振动频率没有变化。 $[\text{Ti}(\text{OSi})_4]$ 物种进一步水解形成 $[\text{Ti}(\text{OSi})_3\text{OH}]$ 物种, 其 Ti-O-Si 的特征振动蓝移到 969 cm^{-1} 。此外, 还考察了 Ti-MWW 分子筛中可能存在的骨架硼以及羟基巢的结构和振动光谱, 计算频率与已有文献数据相符。

关键词: 密度泛函理论; 振动光谱; Ti-MWW; B-MWW; 骨架 Ti 结构

中图分类号: O613.72; O643.36

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2015)05-0901-07

DOI: 10.11862/CJIC.2015.124

Theoretical Calculation on the Structure and Vibrational Spectra of Framework Titanium Located in Sinusoidal Channel of Ti-MWW

LI Na JIANG Yan-Jiao QIAO Yi-Ming ZHOU Dan-Hong*

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Liaoning Normal University, Dalian, Liaoning 116029, China)

Abstract: Density functional theory was applied to study the structure and vibrational spectra of framework titanium located in the 10-membered ring channel of Ti-MWW. The calculations were carried out at B3LYP/6-31G(d,p) level of theory based on the 36T cluster models, leading to the results that the $[\text{Ti}(\text{OSi})_4]$ species prefer to locate at the T3 site. The stretching vibrations correlated to $[\text{Ti}(\text{OSi})_4]$ occur between $924\sim 987\text{ cm}^{-1}$, including three vibrational modes as the collection of asymmetric stretching motions of four Ti-O-Si centred on tetrahedral Ti(IV) center, in which the strongest band at 958 cm^{-1} is attributed to the Ti-specific vibrational frequency. The 960 cm^{-1} band is absent from the Ti-species at the T2 and T8 sites. Adsorption of H_2O on $[\text{Ti}(\text{OSi})_4]$ has no influence on the 960 cm^{-1} band. The hydrolysis of $[\text{Ti}(\text{OSi})_4]$ resulted in $[\text{Ti}(\text{OSi})_3\text{OH}]$, showing the Ti-specific vibrational frequency shifted to 969 cm^{-1} . In addition, we also explored the structures and vibrational spectra of framework boron and hydroxyl nest. The calculated frequencies are in good agreement with the reported experimental values.

Key words: density functional theory; vibrational spectroscopy; Ti-MWW; B-MWW; structure of framework Ti

钛硅分子筛以 H_2O_2 水溶液(30%)为氧化剂可在温和条件下催化氧化各种有机分子, 具有择形催化氧化性能独特、反应条件温和和环境友好等特点^[1-2]。

TS-1 分子筛由于其优异的催化性能, 已经被商业化并在化学工业上广泛应用^[3-5]。但是由于 TS-1 的骨架为 MFI 结构, 其十元环的孔径只适合尺寸较小的有

收稿日期: 2014-11-10。收修改稿日期: 2015-03-05。

国家自然科学基金(No.21343010)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: dhzhou@lnnu.edu.cn; 会员登记号: S06N0327M1003。

机物分子,因此其应用受到一定限制。近年来,一种新型钛硅分子筛 Ti-MWW 受到关注^[6-8]。MWW 型分子筛的孔道结构独特,具有 2 套互相独立的 10 元环(10MR)正弦孔道和 12 元环(12MR)超笼体系^[9-10],超笼之间通过 10MR 窗口彼此连接,在晶体的外表面分布着 12MR 杯穴。具有这种拓扑结构的 Ti-MWW 分子筛对大小分子均表现出优良的催化氧化性能^[6,11-12],特别值得注意的是,对于 1-己烯环氧化反应,Ti-MWW 的活性显著高于 TS-1 和 Ti-Beta 分子筛^[13-16]。在 2-己烯(含顺反异构体)的环氧化反应中,TS-1 表现出较高的顺式选择性^[14],而 Ti-MWW 则表现出很高的反式选择性,Wu 等^[11-12]认为该反应是在 10 元环正弦孔道内进行,特殊的椭圆型孔道拓扑结构以及对扩散的控制是造成反式转化率高的原因。

实验上 X 射线晶体衍射(XRD)、红外光谱(FT-IR)、漫反射紫外可见光谱(RDUV-vis)、拉曼光谱(Raman)等表征手段为骨架中 Ti 物种的存在提供了证据^[17-20]。通常把 220 nm 处的紫外吸收峰和 960 cm^{-1} 的红外吸收峰当作嵌入骨架中的正四面体中心的 Ti(IV)的特征峰。吴鹏等通过 UV-Vis 和 IR 光谱证明了 Ti-MWW 分子筛中的骨架钛也是以孤立的四配位 Ti(IV)离子形式存在^[7-8,11,20],并可能分布在 12MR 超笼、10MR 正弦孔道以及外表面的 12MR 杯穴中。尽管红外光谱的 960 cm^{-1} 振动峰被当作骨架 Ti(IV)存在的指纹峰,但是其振动模式及归属仍存在争议,一些研究者认为 960 cm^{-1} 处振动吸收峰的出现很可能是由于分子筛的表面硅羟基(Si-OH)作用^[21],或是由分子筛缺陷位造成的^[22]。现有实验技术很难区分骨架 Ti(IV)的落位和微观结构信息。

关于钛硅分子筛的理论计算研究已经有很多,大部分是集中在 TS-1 分子筛的研究,关于 Ti-MWW 分子筛理论计算的报道很少。Ruan 等^[23]通过周期性密度泛函理论(DFT)计算,认为 Ti(IV)可能分布在 12MR 超笼的边缘。Yang 等^[24]采用 49T 簇模型和 DFT 计算研究了 Ti(IV)和 Ti(III)在 MWW 分子筛中 8 个不同 T 位的分布,认为 T3 位是最可能的落位,但是理论计算得到的紫外吸收波长与实验值有较大差距,并且没有频率计算的证据。我们在前期工作中通过 DFT 计算确定了 Ti(IV)最可能落位在 12MR 超笼的 T1 位和 10MR 正弦孔道的 T3 位^[25],并计算了 $[\text{Ti}(\text{OSi})_4]$ 物种的振动频率主要在 960 cm^{-1} 。同时也对比考察了 T4 位的振动特性。但是对于其它位

点上骨架 Ti 落位、包括 Ti-MWW 分子筛合成过程中可能存在的缺陷 Ti 物种、前驱体硼物种和羟基巢的微观结构以及它们的特征频率尚未做深入研究。本文重点研究位于 Ti-MWW 的 10MR 孔道内的 T2、T3、T8 位的 Ti、B、羟基巢物种的结构,将计算的振动频率与实验上的 IR 光谱数据对比,并分析特征振动频率的振动模式,为 Ti-MWW 分子筛的表征提供更微观的信息。

1 模型选取和计算方法

MWW 分子筛的 10MR 正弦孔道内分布着 T2、T3、T8 位(图 1)。从 MWW 分子筛晶体结构^[9-10]中分别截取包含 7 层骨架原子的簇模型 T2@39T、T3@36T、T8@39T(见图 2)。截取骨架所形成的末端 O 原子用 H 原子替代,同时将所有 Si-H 键长调整为 0.146 0 nm。

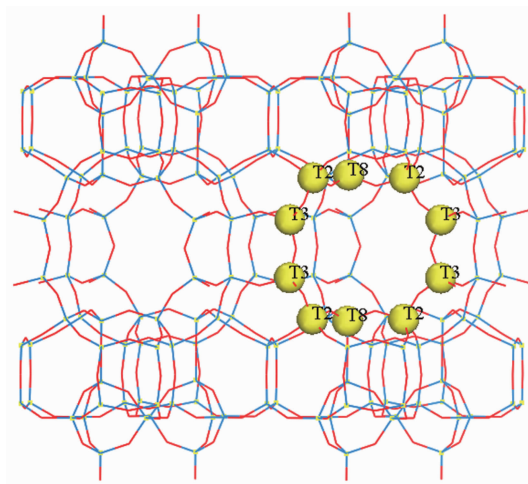


图 1 MWW 分子筛结构和 10MR 正弦孔道 T 位分布

Fig.1 Structure of MWW zeolite and the distribution of T sites in the 10MR sinusoidal channel

所有模型的结构优化采用 DFT 方法,在 B3LYP/6-31G(d,p)^[26-27]理论水平进行。该方法已经被广泛用于钛硅分子筛的理论计算^[23-25,28-32]。优化时分子筛簇模型最外 3 层骨架原子(OSi-H)的坐标固定以保持分子筛骨架的刚性,其余骨架原子部分或全部松弛。我们分别采取松弛 2 层(2L)、3 层(3L)、4 层(4L)骨架原子,并考察了松弛层数对优化后分子筛的几何结构和频率计算的影响。所有结构优化后再进行频率计算,并确认松弛部分的原子不存在虚频。由于理论计算的频率不考虑非谐共振,文中所讨论的频率值均用约化因子(0.961)^[33]进行了校正以便与实验数据对比。所有计算在 Gaussian09 软件包中

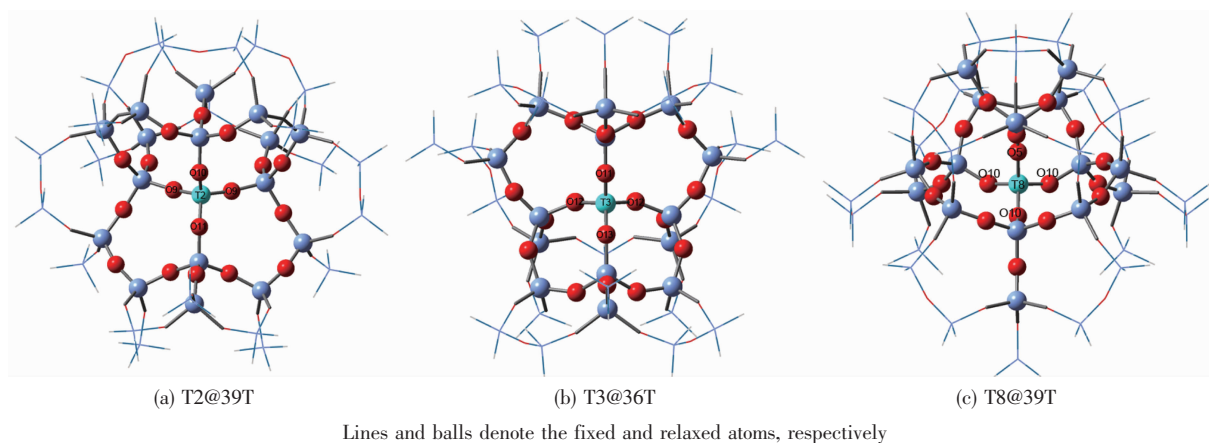


图 2 截取的簇模型

Fig.2 Adopted cluster models

完成^[34]。

2 结果与讨论

2.1 Ti-、B-物种的几何结构

首先将全 Si 模型以及 Ti、B(H)替代后的模型进行结构优化。表 1 所列数据是 T3@36T 模型松弛不同层数的骨架原子优化后的几何结构参数。图 3a,b 分别是 T3 位被 Ti、B(H)替代优化(松弛 4 层)后的结构。其中,B-替代的模型中,由于骨架 Si(IV)被 B(III)取代,因此需要在其桥氧上引入一个质子以保持分子筛的电中性。优化后的 B-O(H)-Si 桥上,B-O(H)距离明显大于 Si-O 距离,实际上形成了 BO₃ 和相邻的 Si-OH,而其它 3 个 B-O 键则明显变短,这是由于 B(III)离子的半径小于 Si(IV)离子的半径。这与 B-MWW 和 B-ZSM-5 的计算结果类似^[35-36]。图 3c 是 T3 位 Si 缺陷形成的羟基巢,4 个 Si-OH 之间存在氢键作用。

首先讨论松弛层数对结构优化的影响。表 1 列出了松弛不同层数时 Ti-O¹ 和 T-Si² 距离 (原子的上标,代表所在层数)以及 Ti-特征振动频率。对于全 Si 模型以及 Ti、B(H)替代的模型,Si-O¹、B-O¹ 和 Ti-O¹ 键的平均键长都是随着骨架松弛 2L 到 4L 而逐渐增加并接近收敛。这说明松弛更多的骨架原子有利于骨架结构的变化。当松弛 4L 骨架原子,模型中所有外层的 Si-O 键长也都趋于平均化,达到 0.160 5~0.160 8 nm。而 O¹-T-O¹ 键角平均值基本都在 108°~109°,说明正四面体中心对称性维持不变,即 Si、B、Ti 都是正四面体中心。需要提及的是 T-O¹-Si² 键角的变化范围很大,在 130°~165°之间,这是由于随着 T-O¹ 和 O¹-Si² 键长的变化,T-O¹-Si² 键角需要进行比较大的调整。T-O¹-Si² 键角表明了 T(OSi)₄ 单元的结构对称性,键角变化范围大,意味着结构比较扭曲。在松弛 4L 情况下,有 1 个 T-O¹-Si² 键角明显大于其

表 1 松弛 2L~4L 优化后 T3@36T 模型中 T(OSi)₄ 的几何结构参数和振动频率(0.961 校正后)Table 1 Geometric parameters for T(OSi)₄ in the optimized T3@36T model with relaxation of 2L, 3L and 4L framework atoms and the vibrational frequencies (scaled by 0.961)

Model	$d(\text{T-O}^1) / \text{nm}$				$d(\text{T-Si}^2) / \text{nm}$				$\nu(\text{T-O-Si}) / \text{cm}^{-1}$		
	T3-O11	T3-O12	T3-O12	T3-O13	T3-Si2	T3-Si3	T3-Si3	T3-Si3			
Ti-2L	0.171 4	0.172 7	0.172 7	0.173 5	0.306 0	0.315 5	0.315 5	0.311 1	1 122	1 129	1 243
Ti-3L	0.174 8	0.177 3	0.177 4	0.173 9	0.303 9	0.306 3	0.306 0	0.336 0	983	993	1 020
Ti-4L	0.175 3	0.177 8	0.177 7	0.176 5	0.301 8	0.303 5	0.303 6	0.337 6	952	958	999
Si-2L	0.158 8	0.159 1	0.159 1	0.160 2	0.304 6	0.310 8	0.310 9	0.303 6			
Si-3L	0.159 5	0.160 7	0.160 6	0.159 4	0.303 1	0.306 1	0.307 5	0.312 7			
Si-4L	0.160 9	0.161 8	0.161 8	0.161 0	0.295 1	0.299 1	0.298 8	0.322 3	1 088	1 110	1 126
B(H)-2L	0.188 8	0.137 9	0.137 9	0.141 0	0.337 9	0.290 0	0.289 8	0.281 6			
B(H)-3L	0.183 3	0.138 2	0.138 3	0.140 6	0.332 3	0.288 3	0.287 8	0.282 9			
B(H)-4L	0.176 6	0.139 6	0.139 5	0.141 0	0.316 6	0.279 8	0.280 4	0.297 3	931	934	1 281

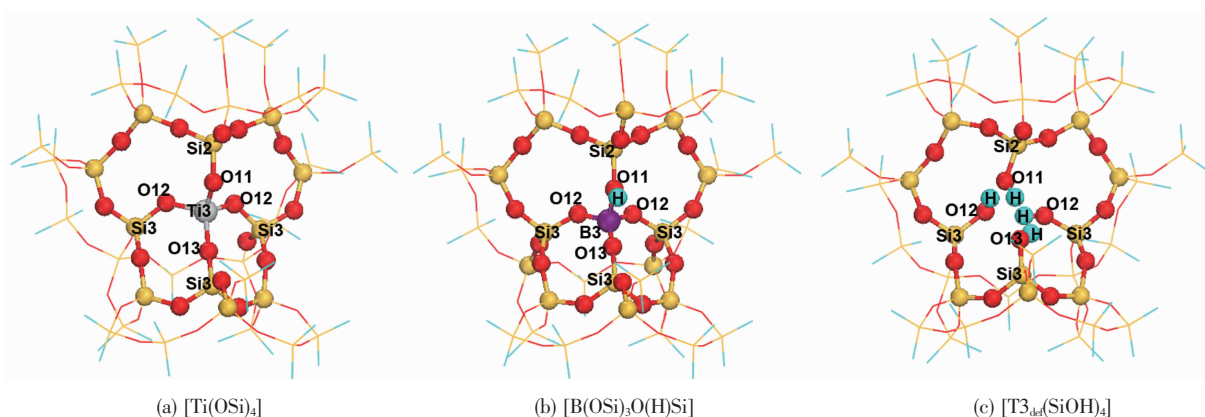


图 3 Ti3-物种、B3-物种、羟基巢优化后的结构

Fig.3 Optimized structures of Ti3-, B3-species and hydroxy nest

它 3 个。

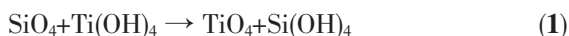
对于 Ti 替代的模型,优化后的 Ti-O¹ 平均键长都大于 Si-O¹ 平均键长,这是由于 Ti(IV)离子的半径大于 Si(IV)离子的半径^[37-38];松弛 4L 后,Ti-O¹ 平均键长达到 0.176 8 nm,这个计算值小于文献报道的 EXAFT 测量的钛硅分子筛 Ti-O 键长 0.180~0.181 nm^[38-39],但是与 DFT 计算结果基本一致^[23-25]。对于 O1-Si² 和 Si2-O³ 的平均键长,也是随着松弛层数增加而变长,但是到第 4 层基本稳定,这意味着 Ti 插入分子筛骨架可能引起其周围骨架膨胀直到第 4 层基本收敛。

对于 B 替代的模型,B 与 B-O(H)-Si 桥上氧原子之间的距离明显大于其它 B-O 键,于是形成了三足的 BO₃ 和一个末端的 Si-OH。由于 B(III)的离子半径小,BO₃ 单元的 B-O 平均键长小于 Si-O¹,在松弛 4L 时达到 0.140 0 nm,BO₃ 的 B-O¹ 平均键长与 Si-O¹ 相比减少 0.021 2 nm,但是 O¹-B-O¹ 键角仍是 108.5°,表明 B(III)基本上也是正四面体对称中心。

2.2 相对替代能比较

以下讨论松弛层数对替代能计算结果的影响。

根据替代反应所产生的能量变化,可以预测 Ti、B 原子在分子筛骨架中的优先落位。当分子筛骨架中心的 Si(IV)被 Ti(IV)替代时,反应式和替代能计算公式如下:



$$\Delta E_{\text{Ti/Si}} = E_{\text{TiO}_4} + E_{\text{Si}(\text{OH})_4} - E_{\text{SiO}_4} - E_{\text{Ti}(\text{OH})_4} \quad (2)$$

其中 E_{TiO_4} 和 E_{SiO_4} 分别是 Ti-模型和 Si-模型优化后的总能量, $E_{\text{Si}(\text{OH})_4}$ 和 $E_{\text{Ti}(\text{OH})_4}$ 分别是 Si(OH)₄ 和 Ti(OH)₄ 的优化后的总能量。

当分子筛骨架中心的 Si(IV)被 B(III)替代时,反应

式和替代能计算公式如下:



$$\Delta E_{\text{B/Si}} = E_{\text{BO}_3\text{H}} + E_{\text{Si}(\text{OH})_4} - E_{\text{SiO}_4} - E_{\text{B}(\text{OH})_3} - E_{\text{H}_2\text{O}} \quad (4)$$

其中 $E_{\text{BO}_3\text{H}}$ 和 $E_{\text{Si}(\text{OH})_4}$ 分别是 B(H)-模型和 Si-模型优化后的总能量, $E_{\text{Si}(\text{OH})_4}$, $E_{\text{B}(\text{OH})_3}$ 和 $E_{\text{H}_2\text{O}}$ 分别是 Si(OH)₄、B(OH)₃ 和 H₂O 的优化后的总能量。需要注意的是,以上反应式并不代表真正的反应过程,仅作为模型反应来评估替代后分子筛模型的热力学稳定性。替代能越低(或越负),则替代后产物越稳定。将以上计算用于不同松弛条件的大模型,计算结果列于表 2。

从表中可以看出,在 T2、T3 位上,Ti/Si 替代能都随着松弛层数增加而快速减小,即 2L>3L>4L,但是 T8 位例外,Ti/Si 替代能为 3L>2L>4L,这可能由于 T8 位周围骨架结构比较特殊所致(T8 位包含在 4MR 和 5MR 构成的笼结构中,骨架张力较大),但总的说来,在所有 T 位,松弛 4L 得到的 Ti/Si 替代能最低。这意味着 Ti 插入能够引起分子筛骨架结构比较大的变化,到第 4 层基本收敛,体系趋于稳定。由于我们计算采用的模型都大于 35T,因此计算结果也可以解释实验上合成的钛硅分子筛的 Si/Ti 原子个数比值通常大于 35,Ti 含量不超过 3%^[6]。在不同 T 位上,Ti/Si 替代能降低顺序是 T8>T2>T3,说明 T3 位最有利于 Ti 落位。

当 B(III)插入分子筛骨架,B(H)/Si 替代能也是随着松弛层数增多而减小,但是变化幅度明显小于 Ti/Si 替代能的变化。这是因为 B(III)离子半径小,对骨架结构的影响不大。在不同 T 位上,B/Si 替代能在 T2、T3 位几乎相同,而在 T8 位的最小。说明 B 在分子筛骨架中落位没有很强的选择性。这也可以解

表2 基于不同限制优化模型的 Ti/Si, B(H)/Si 替代能计算结果

Table 2 Calculated Ti/Si and B(H)/Si substitution energies based on the models with different constrains

	$\Delta E_{\text{Ti/Si}}$			$\Delta E_{\text{B(H)/Si}}$		
	Model-2L	Model-3L	Model-4L	Model-2L	Model-3L	Model-4L
T2	130.58	68.32	47.45	0.54	3.85	13.35
T3	123.80	59.66	34.69	11.67	9.04	13.35
T8	104.22	121.80	73.97	13.35	-33.14	-27.45

释实验上可以合成出 Si/B 比很小的 B-MWW 分子筛^[6]。

2.3 [Ti(OSi)₄]₄的水吸附及水解产物

由于 Ti(IV)中心存在空的 *d* 轨道, 因此呈现 Lewis 酸性, 能与水分子形成吸附配合物。[Ti(OSi)₄]₄物种在水溶液中吸附 1 个水分子, 形成五配位的配合物, 然后进一步水解生成[Ti-OH]物种。图 4a,b,c 分别是优化后的水吸附和水解产物的结构。水解导致 1 个 Ti-O 键断裂, 生成反转的 Ti-OH 即[Ti(OSi)₃OH]物种, 同时生成相邻的 Si-OH。由于 4 个 Ti-O 键不完全等同, Ti-O 键断裂具有选择性, 即首先要有利于水分子从孔道方向进攻 Ti 中心, 其次是形成的 Ti-OH 基团指向孔道而不是骨架, 以便有足够的空间与氧化剂 H₂O₂ 形成钛氧活性中心。T3 位 4 个 Ti-O 键中, 只有 Ti-O12 键断裂所形成的反转 Ti-OH 指向 10MR 正弦孔道。当另一个 Ti-O12 键也水解断裂则得到含 2 个 Ti-OH 基团的[Ti(OSi)₂(OH)₂]₄物种(图 4c)。一次水解和二次水解的反应能分别为 -24.77 和 -74.22 kJ·mol⁻¹, 说明二次水解产物在热力学上更稳定。

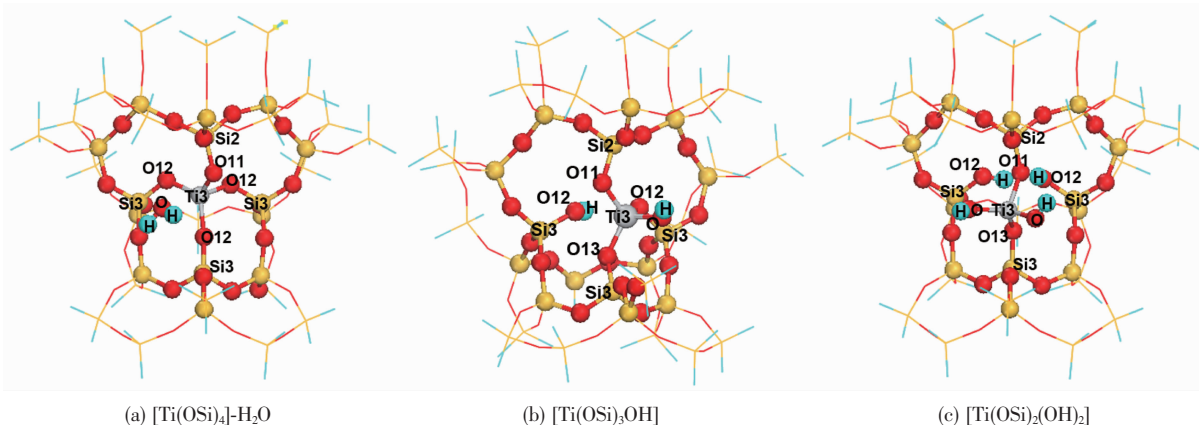
2.4 振动频率计算

光谱是理论计算和实验检测之间的重要桥梁。

由于分子筛骨架结构的特殊性, 截取的模型和计算策略对计算结果有很大影响。首先, 我们考察了松弛不同层数骨架原子进行结构优化后计算的振动频率(见表 1 最后 3 列数据), 结果发现, 松弛 2L 和 3L 骨架原子, Ti-O-Si 振动频率都更高, 而松弛 4L, 约化后的 Ti-O-Si 振动频率与实验值基本符合, 说明键的力常数趋于收敛。

以下振动频率计算是基于松弛 4 层骨架原子的优化后的模型。通过分析发现, 与中心 T 原子相关的伸缩振动模式有 3 个, 都是 4 个 T-O-Si 键的协同振动模式, 图 5 所示是 Si-、Ti-、B-物种的特征振动频率和相对强度。

[Si(OSi)₄]₄物种的 Si-O-Si 伸缩振动出现在 1 093 ~1 282 cm⁻¹, 与实验所测 Si-O-Si 在 1 100~1 300 cm⁻¹ 的伸缩振动区域符合。T3 位的[Ti(OSi)₄]₄物种的 Ti-O-Si 伸缩振动出现在 951~998 cm⁻¹, 伸缩振动频率分别为 951、958 和 998 cm⁻¹, 其中 951 和 958 cm⁻¹ 振动的强度相对较强, 与实验上 IR 光谱的 960 cm⁻¹ 吸收带一致; 而当[Ti(OSi)₄]₄物种吸附一个水分子时, Ti-O-Si 伸缩振动频率基本没有变化。这与文献报道的 TS-1 分子筛的实验测定结果吻合^[29], 即在吸附一分子水的状态但是尚未水解时, Ti 物种的 960 cm⁻¹

图4 [Ti(OSi)₄]₄-H₂O 吸附配合物和水解产物结构Fig.4 Optimized structures of Ti(OSi)₄H₂O adduct and hydrolysis products

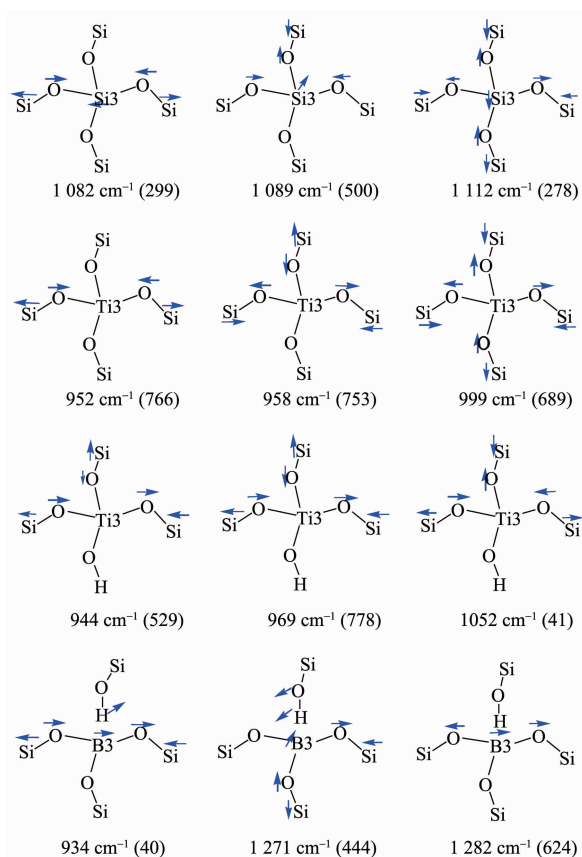


图 5 Si-, Ti-, B-物种的特征振动模式及频率(括号内的数值为强度, $\text{km} \cdot \text{mol}^{-1}$)

Fig.5 Vibrational modes and frequencies (data in parentheses are intensity, $\text{km} \cdot \text{mol}^{-1}$) of Si-, Ti-, B-species

特征振动峰依然存在。对于水解产物 $[\text{Ti}(\text{OSi})_3\text{OH}]$, 其 Ti-O-Si 伸缩振动蓝移到 969 cm^{-1} , 而双水解产物 $[\text{Ti}(\text{OSi})_2(\text{OH})_2]$ 的 Ti-O-Si 伸缩振动频率在 982 cm^{-1} 。

此外, 我们还分析了 T2 位的 $[\text{Ti}(\text{OSi})_4]$ 物种的振动频率, 分别在 954 、 1004 和 1017 cm^{-1} , 而 954 cm^{-1} 的强度相对较弱, 因此不出现明显的 960 cm^{-1} 特征峰, 这说明 T2 位不可能是 Ti 落位, 这与替代能的计算结果是一致的。而 T8 位的 $[\text{Ti}(\text{OSi})_4]$ 物种的振动频率计算没有成功, 这可能与该位点的特殊结构有关。考虑到 Ti 在 T8 位的替代能最高, 可以推测 Ti 在 T8 位点的可能性几乎为零。

文献报道 B-O-Si 的红外伸缩振动在 1400 cm^{-1} 左右和 940 cm^{-1} 左右^[40]。我们的计算结果表明, 在 T3 位的 $[\text{B}(\text{OSi})_3\text{Si}(\text{OH})]$ 物种的 B-O-Si 的对称伸缩振动为 934 和 1281 cm^{-1} ; 而 B 在 T2 位的 B-O-Si 的对称伸缩振动为 937 和 1345 cm^{-1} , 与实验值更接近。若在 T3 位存在缺陷则形成羟基巢, 计算发现 4 个 Si-

OH 之间存在氢键, Si-O(H) 的伸缩振动在 $870 \sim 990 \text{ cm}^{-1}$ 之间, 其中 960 cm^{-1} 附近的峰很弱, 不会干扰 $[\text{Ti}(\text{OSi})_4]$ 的特征振动。SiO-H 的羟基伸缩振动在 $3030 \sim 3496 \text{ cm}^{-1}$ 之间, 氢键作用强的振动频率更低。

3 结论

应用密度泛函理论并采用包含 7 层骨架原子的较大簇模型, 计算了 Ti-MWW 分子筛中骨架 Ti 在 T2、T3、T8 位的落位、各种形态的结构以及红外光谱和振动模式。考察了不同的结构限制条件对结构优化的影响, 即分别松弛中心 T 原子周围 2~4 层骨架原子, 证明以 Ti 为中心松弛 4 层骨架原子是最合理模型, 骨架结构张力消除, 力常数收敛, 校正后的计算频率与红外实验结果基本一致。根据替代能确定 Ti 优先落位的顺序为 $\text{T3} > \text{T2} > \text{T8}$ 。在 T3 位的 $[\text{Ti}(\text{SiO})_4]$ 物种的特征振动频率在 958 cm^{-1} , 其振动模式为 4 个 Ti-O-Si 键的协同伸缩振动, 计算结果与文献的实验红外光谱的 960 cm^{-1} 峰完全一致。吸附 1 个水分子后结构和振动频率均没有改变, 但是水解造成 1 个 Ti-O 键断裂, 形成反转 Ti-OH, 其特征振动蓝移到 969 cm^{-1} 。在 T2 位的骨架 B(III) 的结构为 $\text{B}(\text{OSi})_3\text{O}(\text{H})\text{Si}$, 其特征振动频率在 934 cm^{-1} , 属于 3 个 B-O 键的协同伸缩振动。另外, 对 T2 位的 Ti 物种计算的频率不存在 960 cm^{-1} 特征峰, 这表明骨架 Ti 物种的振动频率与 Ti 的落位和微观结构密切相关, 骨架 Ti 的落位具有选择性而非随机分布。

参考文献:

- [1] Clerici G M, Bellussi G, Romano U. *J. Catal.*, **1991**, **129**:159-167
- [2] Lane B S, Burgess K. *Chem. Rev.*, **2003**, **103**:2457-2474
- [3] Bordiga S, Bonino F, Damin A, et al. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2007**, **9**(35):4854-4878
- [4] CAO Guo-Ying(曹国英), LI Hong-Yuan(李宏愿), XIA Qing-Hua(夏清华), et al. *Chinese J. Catal.*(催化学报), **1995**, **16**(3):217-221
- [5] Thangaraj A, Sivasanker S, Ratnasamy P. *J. Catal.*, **1991**, **131**(2):394-400
- [6] Wu P, Tatsumi T, Komatsu T T, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2001**, **105**(15):2897-2905
- [7] Wu P, Tatsumi T, Komatsu T, et al. *J. Catal.*, **2001**, **202**:245-255

- [8] Wu P, Tatsumi T. *Chem. Commun.*, **2001**,**10**:897-898
- [9] Leonowicz M E, Lawton J A, Lawton S L, et al. *Science*, **1994**,**264**:1910-1913
- [10] Lawton S L, Leonowicz M E, Partridge P D, et al. *Microporous Mesoporous Mater.*, **1998**,**23**:109-117
- [11] Wu P, Nuntasri D, Ruan J F, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2004**, **108**(50):19126-19131
- [12] Wu P, Tatsumi T. *J. Phys. Chem. B*, **2002**,**106**(4):748-753
- [13] Clerici M G, Ingallina P. *J. Catal.*, **1993**,**140**:71-83
- [14] Tatsumi T, Nakamura M, Yuasa K, et al. *Chem. Lett.*, **1990**, **19**:297-298
- [15] Fan W, Wu P, Tatsumi T. *J. Catal.*, **2008**,**256**:62-73
- [16] XIE Wei(谢伟), LIU Yue-Ming(刘月明), WANG Ling-Ling(汪玲玲), et al. *Chinese J. Catal.*(催化学报), **2010**,**31**(5): 502-513
- [17] Ratnasamy P, Srinivas D, Knozinger H. *Adv. Catal.*, **2004**, **48**:1-169
- [18] Notari B. *Adv. Catal.*, **1996**,**41**:253-334
- [19] Vayssilov G N. *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **1997**,**39**(3):209-251
- [20] Wu P, Ruan J F, Wang L L, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, **130**(26):8178-8187
- [21] Cambor M A, Corma A, Pérez-Pariente J. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1993**:557-559
- [22] Scarano D, Zecchina A, Bordiga S, et al. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **1993**,**89**:4123-4130
- [23] Ruan J, Wu P, Slater B, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, **44**:6719-6723
- [24] Yang G, Zhou L J, Liu X C, et al. *Chem. Eur. J.*, **2011**,**17**: 1614-1621
- [25] Zhou D H, Zhang H J, Zhang J J, et al. *Microporous Mesoporous Mater.*, **2014**,**195**:216-226
- [26] Becke A D. *Phys. Rev. A*, **1988**,**38**:3098-3100
- [27] Lee C, Yang W, Parr R G. *Phys. Rev. B*, **1988**,**37**:785-790
- [28] To J, Sokol A A, French S A, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2007**, **111**(40):14720-14731
- [29] Ricchiardi G, de Man A J M, Sauer J. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2000**,**2**:2195-2204
- [30] Bordiga S, Damin A, Bonino F, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2002**,**106**(38):9892-9905
- [31] Zhanpeisov N U, Anpo M. *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**,**126**: 9439-9444
- [32] Gallo E, Bonino F, Swarbrick J C, et al. *ChemPhysChem*, **2013**,**14**:79-83
- [33] Scott A C, Radom L. *J. Phys. Chem.*, **1996**,**100**:16502-16513
- [34] Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B, et al. *Gaussian 09, Revision C.01*. Gaussian Inc.: Walingford, CT, **2010**.
- [35] Wang Y, Zhou D H, Yang G, et al. *J. Phys. Chem. A*, **2004**, **108**:6730-6374
- [36] Chatterjee A, Iwasaki T, Ebina T, et al. *Microporous Mesoporous Mater.*, **1998**,**21**:421-425
- [37] Lamberti C, Bordiga S, Arduino D, et al. *J. Phys. Chem. B*, **1998**,**102**:6382
- [38] Ricchiardi G, de Man A J M, Sauer J. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2000**,**2**:2195-2204
- [39] Gleeson D, Sankar G, Catlow C R A, et al. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2000**,**2**:4812-4817
- [40] Cornaro U, Wojciechowski B W. *J. Catal.*, **1989**,**120**(1):182-191