



UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI PADOVA

DIPARTIMENTO DI SCIENZE CHIMICHE

CORSO DI LAUREA IN CHIMICA INDUSTRIALE

DETERMINAZIONE DEL CAMPO ELETTRICO NEI PORI DI  
ZEOLITI TRAMITE SIMULAZIONI DI DINAMICA MOLECOLARE

Relatore: Prof. Mirco Zerbetto

Laureando: Francesco Cappelletto

2008944

Anno Accademico 2022/2023

*A mia mamma, che mi ha trasmesso la perseveranza.  
A mio papà, che mi ha insegnato il sacrificio.  
A mia sorella, che ci ha sempre creduto.*

# Indice

Capitolo I .....	1
Introduzione .....	1
1.1 Le zeoliti .....	1
1.2 Campo elettrico locale .....	2
1.3 Panoramica sull'impiego di zeoliti con ioni $\text{La}^{3+}$ .....	3
1.4 Ruolo della chimica computazionale .....	4
1.5 Previsione di proprietà di zeoliti da simulazione di dinamica molecolare .....	4
1.6 Scopo della tesi .....	5
Capitolo II .....	7
Simulazioni di dinamica molecolare .....	7
2.1 Aspetti introduttivi .....	7
2.2 Campo di forze .....	7
2.2.1 Interazioni di legame .....	7
2.2.2 Interazioni di non legame .....	8
2.2.3 Solvente .....	9
2.2.4 Condizioni periodiche .....	9
2.3 L'integrazione numerica delle equazioni di Newton .....	10
2.4 Fasi per la simulazione .....	11
2.5 Software utilizzato .....	11
Capitolo III .....	13
Risultati .....	13
3.1 Modellizzazione .....	13
3.2 Protocollo di simulazione .....	15
3.3 Calcolo campo elettrico .....	16
Capitolo IV .....	21
Conclusioni .....	21
Bibliografia .....	23



# Capitolo I

## Introduzione

### 1.1 Le zeoliti

Le zeoliti sono definite come cristalli silico-alluminati idrati di metalli cationici, che strutturalmente appartengono alla classe dei tectosilicati. La formula minima di una generica zeolite è:  $M_{y/z}[(AlO_2)_y(SiO_2)_x] \cdot w \cdot H_2O$ , dove i cationi M di valenza z neutralizzano la carica negativa del *framework*, mentre w è il numero di molecole d'acqua. Il valore di Si/Al è compreso nell'intervallo  $[1, +\infty]$ , dal momento che, come previsto dalla regola di Loewenstein due tetraedri contigui non possono essere entrambi centrati sull'alluminio. Le unità primarie della zeolite sono i tetraedri  $[SiO_4]^{4-}$  e  $[AlO_4]^{5-}$ , i quali sono legati insieme condividendo i vertici, formando ponti a ossigeno. L'angolo tra T-O-T, dove T=Si o Al, non è lineare, ma può variare tra i  $120^\circ$  e  $180^\circ$  in diverse strutture, ma in una specifica zeolite rimane costante. I tetraedri silicio-ossigeno sono elettricamente neutri quando sono connessi insieme in un *network* tridimensionale come il quarzo. La sostituzione del silicio con l'alluminio crea uno sbilancio elettronico e per preservare la neutralità di carica, ogni tetraedro  $[AlO_4]^{5-}$  necessita di una carica positiva, proveniente dai cationi metallici.

La parte anionica ha una struttura rigida, difatti i legami Si-O e Al-O sono legami covalenti, mentre i cationi sono mobili. Nelle zeoliti i tetraedri condividono tutti e quattro gli spigoli con i tetraedri adiacenti, dando la possibilità di formare molte differenti strutture cristalline. Molte importanti zeoliti sono basate su una comune unità costitutiva, detta gabbia beta o gabbia sodalitica, ovvero un ottaedro troncato formato dalla connessione di 24 tetraedri a base di silicio o di alluminio. In particolare, è costituito da sei facce quadrate disposte lungo gli assi e da otto facce esagonali.

L'assemblaggio di queste unità dà la possibilità di formare molte differenti zeoliti. Una di queste è la faujite (FAU), la quale è presente anche in natura. In questa zeolite le unità sodalitiche si uniscono tramite ponti a ossigeno attraverso quattro delle otto facce esagonali in modo alternato. In questo modo le gabbie beta presentano un arrangiamento tetraedrico, il quale porta alla formazione di una gabbia al centro con finestre da dodici vertici.

L'affinità chimica della zeolite può essere modificata variando il rapporto Si/Al, difatti un basso rapporto comporta la presenza di una maggiore controparte cationica, che rende la zeolite più affine verso molecole polari, al contrario un alto rapporto la rende più affine verso molecole apolari. Queste caratteristiche vengono quindi utilizzate per separare specifiche molecole, fungendo quindi da setaccio molecolare. L'importante caratteristica delle zeoliti è la rete di cavità collegate che formano

un sistema di canali in tutta la struttura, per questo sono definite anche materiali microporosi. Queste cavità o pori, di dimensioni minori di 20 Å, possono fungere da nanoreattori e l'entrata delle molecole è controllata dalle dimensioni delle finestre. L'accesso può essere modificato dalla presenza di cationi, i quali vanno a disporsi principalmente al centro delle finestre, punti in cui vengono maggiormente stabilizzati elettrostaticamente. Un'altra caratteristica è l'elevata area superficiale specifica, dovuta all'elevato numero di canali e pori, ed è dipendente dalle dimensioni delle gabbie, ma mediamente possiede valori intorno ai 1000 m<sup>2</sup>/g. Queste caratteristiche rendono le zeoliti uno strumento industriale fondamentale nella catalisi eterogenea. Le zeoliti presentano inoltre acidità di Brønsted, questa si ottiene scambiando per esempio gli ioni Na<sup>+</sup> con i protoni H<sup>+</sup>, tale scambio ionico viene spesso fatto indirettamente trattando la zeolite con ioni NH<sub>4</sub><sup>+</sup> e successivamente scaldando. Hanno inoltre acidità di Lewis dovuta alla presenza di alluminio tricoordinato, ottenibile riscaldando la zeolite, questo comporta l'eliminazione di acqua.

La presenza delle nanostrutture rende possibile la deposizione delle nanoparticelle, utili per esempio in catalisi e a differenza di altri supporti non avviene il fenomeno della sinterizzazione. Inoltre, l'elevata capacità di scambio ionico, rende possibile lo scambio dei cationi, per esempio monovalenti, con altri trivalenti, quali Ce<sup>3+</sup>, La<sup>3+</sup>. Questa sostituzione crea dei forti campi elettrici all'interno delle cavità in grado di polarizzare o ionizzare le molecole al loro interno [1][2].

## 1.2 Campo elettrico locale

La termodinamica e la cinetica di una reazione chimica vengono tradizionalmente ottimizzate tramite variazioni di temperatura e pressione, che spesso comportano elevati consumi energetici, con notevoli ripercussioni ambientali. Un'altra opportunità per alterare l'andamento delle reazioni chimiche è quella di utilizzare campi elettrici, infatti è possibile formulare un'equazione di van't Hoff in cui la variazione della costante di equilibrio con l'intensità del campo elettrico è descritta in funzione del momento di dipolo elettrico:

$$\frac{\partial \ln K}{\partial E} = \frac{\Delta M}{RT} \quad (1)$$

dove  $K$  è la costante di equilibrio della reazione,  $E$  è l'intensità del campo elettrico,  $\Delta M$  è l'energia parziale molare relativa al cambiamento del momento di dipolo elettrico della reazione,  $R$  è la costante universale dei gas e  $T$  è la temperatura [3][4]. Il campo elettrico può essere prodotto esternamente, per esempio tramite reattori a condensatori coassiali, oppure può verificarsi all'interno dei siti di legame degli enzimi e nelle cavità delle zeoliti [5]. Campi elettrici superiori a 0.1 V/Å modificano le energie degli orbitali molecolari delle specie perturbate dal campo, modificando quindi

le barriere di attivazione per le reazioni e perciò le costanti di velocità, rendendo quindi i campi elettrici importanti per aumentare la velocità delle reazioni chimiche.

Un parametro importante che influenza l'attività del campo elettrico nelle reazioni chimiche è il momento di dipolo elettrico, infatti in funzione dell'intensità e direzione del campo elettrico è possibile associare un'energia di interazione:

$$U = -\mathbf{u} \cdot \mathbf{E} \quad (2)$$

dove  $\mathbf{u}$  è il momento di dipolo elettrico della molecola ed  $\mathbf{E}$  è il campo elettrico. Quindi a seconda della differenza tra i momenti di dipolo tra reagenti e prodotti e tra reagenti e complesso attivato è possibile abbassare le barriere di attivazione e modificare i percorsi di reazione. Oltre a influire direttamente sull'energetica della reazione, il campo elettrico può orientare le molecole, essendo dotate di un momento di dipolo elettrico, in modo tale da ridurre i fattori sterici di avvicinamento. Al momento ricerche sull'uso di campi elettrici vengono fatte, per esempio, sulla sintesi dell'ammoniaca [6].

### 1.3 Panoramica sull'impiego di zeoliti con ioni $\text{La}^{3+}$

Le zeoliti con ioni  $\text{La}^{3+}$  sono impiegate in molti settori ed altre sono oggetto di studio. Un esempio massivo del loro utilizzo è nel *cracking* catalitico a letto fluido. In questo processo, uno dei ruoli che svolge il lantanio è quello di prevenire la dealluminazione e quindi aumentare la stabilità della zeolite. La dealluminazione è un processo che coinvolge le molecole d'acqua, quindi il ruolo degli ioni  $\text{La}^{3+}$ , essendo molto polarizzanti, è quello di attrarre le molecole dell'acqua e quindi ridurre la disponibilità di interazione con l'alluminio [7]. Un ulteriore effetto stabilizzante è dovuto al fatto che l'incorporazione del lantanio rafforza l'interazione tra l'alluminio e gli atomi di ossigeno vicini. Questo è dovuto all'effetto polarizzante del lantanio, il quale rende più positivo l'alluminio e più negativo l'ossigeno causando una maggiore interazione elettrostatica. Questo effetto porta inoltre a un aumento dell'acidità di Brønsted, importante per migliorare la reazione di trasferimento dell'idrogeno nel *cracking* del petrolio [8].

Gli ioni lantanio, grazie al loro effetto polarizzante, hanno la capacità di polarizzare i legami C-H degli alcani, aumentando i tassi di velocità delle reazioni, quali per esempio l'alchilazione dell'isobutano con il 2-butene. Inoltre, in questa reazione il lantanio riesce a stabilizzare lo ione idruro, diminuendo perciò l'energia di attivazione [9].

Un vantaggio delle zeoliti è la possibilità di inserire all'interno dei pori dei *cluster* metallici aventi proprietà catalitiche. Uno studio ha analizzato l'andamento di tali proprietà catalitiche di un *cluster* a base di platino al variare di controioni, ovvero sodio, cesio, calcio e lantanio. Dallo studio è emerso che il campo elettrico creato dai cationi modifica il livello di energia di Fermi, il quale influenza

notevolmente la velocità di reazione. In particolare, lo studio ha analizzato diverse reazioni quali l'ossidazione del CO e l'idrogenazione in fase gassosa dell'acetilene, scoprendo che quella con il lantanio aveva prestazioni migliori. Quindi la possibilità di modulare il livello di energia di Fermi del *cluster* metallico, cambiando catione, risulta un interessante modo per realizzare catalizzatori intelligenti [10].

## 1.4 Ruolo della chimica computazionale

La chimica computazionale ha permesso di effettuare esperimenti simulati, un metodo di indagine della materia differente rispetto ai metodi sperimentali convenzionali. Gli esperimenti simulati forniscono informazioni a livello atomistico e molecolare su un sistema modello perfettamente definito e di elevata complessità. L'esperimento simulato permette uno dei passi fondamentali nel processo di sviluppo scientifico, cioè la generazione di nuove idee, infatti, esso consente di studiare il sistema in condizioni facilmente modificabili e anche estreme. Inoltre, esso rende possibile l'interpretazione dei risultati macroscopici su base microscopica, tipica del pensiero chimico [11][12].

## 1.5 Previsione di proprietà di zeoliti da simulazione di dinamica molecolare

Le simulazioni di dinamica molecolare, per lo studio delle zeoliti, svolgono un ruolo fondamentale per l'interpretazione dei dati sperimentali e la progettazione di nuove tipologie di zeoliti. Quindi la MD ha importanza sia in ambito di ricerca di base che a livello industriale.

Le simulazioni MD vengono usate per l'analisi e la progettazione delle membrane in grado di separare gas. Uno studio è stato eseguito sulla capacità di separazione della CO<sub>2</sub>, del CH<sub>4</sub> e del N<sub>2</sub>. Dalle simulazioni è emerso che la permeabilità e la selettività della membrana dipendono da molti fattori, tra cui la topologia della zeolite, i cationi extra-strutturali e le proprietà delle molecole [13].

Per la realizzazione di fertilizzanti a rilascio controllato, le simulazioni di dinamica molecolare rivestono un ruolo importante. In particolare, il progetto di studio mirava alla preparazione di un fertilizzante a base di clinoptiolite naturale, con l'obiettivo di rilasciare ioni ammonio nel terreno. Gli studi computazionali hanno confermato la capacità diffusionale degli ioni NH<sub>4</sub><sup>+</sup> attraverso i pori della zeolite, inoltre è stato determinato che le molecole d'acqua migliorano la diffusione degli ioni ammonio [14].

Il controllo della diffusività dell'acqua in certi processi industriali è di fondamentale importanza, per esempio nell'industria petrolifera, in particolare in funzione dei parametri chimico-fisici delle zeoliti. Uno studio ha eseguito varie simulazioni variando il rapporto silicio/alluminio, i cui risultati



mostrano un chiaro aumento del tempo di permanenza dell'acqua all'aumentare del contenuto di alluminio [15].

In conclusione, si può constatare che le simulazioni di dinamica molecolare sono ampiamente usate per studiare problemi legati a mobilità di molecole e ioni all'interno dei pori delle zeoliti.

## 1.6 Scopo della tesi

Lo scopo della tesi è la determinazione dell'intensità del campo elettrico nella zeolite FAU. In particolare, si andrà a calcolare la sua media temporale e la sua deviazione standard e quindi le fluttuazioni temporali, in due differenti zeoliti, le quali differiscono per la tipologia e il contenuto di cationi, ovvero una presenta solo cationi  $\text{Na}^+$ , mentre l'altra presenta anche cationi  $\text{La}^{3+}$ . Il calcolo del campo elettrico verrà effettuato in base alle configurazioni atomiche, in un dato istante, risultanti dalle simulazioni di dinamica molecolare. Infine, verranno presentate le isosuperfici a una data intensità del campo elettrico e della deviazione standard e poi confrontati i risultati ottenuti.



# Capitolo II

## Simulazioni di dinamica molecolare

### 2.1 Aspetti introduttivi

Le simulazioni di dinamica molecolare sono una tecnica della chimica computazionale che permette di simulare il moto dei singoli atomi in un sistema complesso. L'uso di una descrizione quantistica della dinamica non è al momento possibile per sistemi molto grandi, per cui è necessario ricorrere a delle approssimazioni. Usando l'approssimazione di Born-Oppenheimer è possibile separare il moto dei nuclei da quello degli elettroni, così facendo il sistema è descrivibile come un insieme di nuclei considerati puntiformi che si muovono in virtù di un potenziale effettivo prodotto dagli elettroni. Quindi è possibile studiare il moto dei nuclei, usando le leggi della meccanica newtoniana, in cui si ha la perdita delle informazioni a livello quantistico, ma permette di studiare sistemi più grandi. Una caratteristica generale che accomuna quasi tutti i campi di forza è che questi non riescono a fare previsioni sulla formazione e rottura di legami, in quanto non riescono a riprodurre gli effetti quantistici del sistema in esame, che si rivelano fondamentali in una reazione chimica.

### 2.2 Campo di forze

Un elemento fondamentale per una simulazione di dinamica molecolare è la scelta del campo di forze. Esso rappresenta l'energia potenziale di interazione del sistema considerato, il quale dipende dalle  $3N$  coordinate degli atomi costituenti il sistema, dove  $N$  è il numero di atomi che costituiscono il sistema. Ogni campo di forze è caratterizzato da una forma funzionale additiva dell'energia, suddivisa in interazioni di legame, che descrivono le vibrazioni, rotazioni e torsioni e le interazioni di non legame, che descrivono invece interazioni di Coulomb e dispersive.

#### 2.2.1 Interazioni di legame

Le interazioni di legame sono parametrizzate da termini a 2, 3 e 4 corpi che contengono costanti ottenute da dati sperimentali cristallografici e spettroscopici, oppure da calcoli quanto-meccanici.

##### 2.2.1.1 Vibrazioni di legame

Per rappresentare l'energia di vibrazione dei legami si usa un potenziale armonico:

$$V = \sum_{\text{legami}} \frac{1}{2} k (r - r_0)^2 \quad (3)$$

dove  $r$  è la distanza di legame,  $r_0$  è la distanza di legame corrispondente al minimo di energia e  $k$  è la costante di forza, che dipende dal tipo di legame. In alcuni campi di forza si utilizza il potenziale di Morse, il quale descrive meglio le vibrazioni su valori di distanze più ampi, tuttavia risulta più oneroso dal punto di vista computazionale.

### 2.2.1.2 Vibrazioni degli angoli di legame

Per rappresentare l'energia dovuta alla vibrazione degli angoli di legame (interazione a tre corpi) si usa un potenziale armonico:

$$V = \sum_{\text{angoli}} \frac{1}{2} k (\theta - \theta_0)^2 \quad (4)$$

dove  $\theta$  è l'angolo di legame,  $\theta_0$  l'angolo di equilibrio e  $k$  è la relativa costante di forza.

### 2.2.1.3 Vibrazioni degli angoli diedri propri

Per rappresentare l'energia torsionale, dovuta alla variazione degli angoli diedri (interazione a 4 corpi) si usa una funzione sinusoidale:

$$V = \sum_{\text{diedri}} k [1 + \cos(n\varphi - \delta)] \quad (5)$$

dove  $k$  è una costante legata all'ampiezza della barriera energetica,  $n$  è la molteplicità, ovvero il numero di punti di minimo,  $\varphi$  è l'angolo diedro e  $\delta$  è il fattore di fase, il quale determina quando l'energia potenziale torsionale ha il suo valore minimo.

## 2.2.2 Interazioni di non legame

Le interazioni di non legame descrivono le interazioni tra coppie di atomi non legati  $i$  e  $j$  alla distanza  $r_{ij}$ , ovvero le interazioni di van der Waals, di Born e quelle Coulombiane.

### 2.2.2.1 Interazioni di van der Waals e di Born

L'espressione più utilizzata per descrivere tali interazioni è il potenziale di Lennard-Jones. Esso è formato da due contributi, uno repulsivo e uno di tipo attrattivo:

$$V_{LJ} = \varepsilon \left[ \left( \frac{r_{eq}}{r_{ij}} \right)^{12} - 2 \left( \frac{r_{eq}}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (6)$$

dove  $\varepsilon$  è l'energia potenziale nella posizione di equilibrio,  $r_{ij}$  rappresenta la distanza di legame,  $r_{eq}$  è la distanza di legame di equilibrio. In questa formulazione il primo termine rappresenta l'interazione repulsiva di Born, mentre il secondo parametrizza il termine attrattivo di van der Waals. Esistono altri

modi di esprimere le interazioni di van der Waals, per esempio nel potenziale di Buckingham si utilizza una funzione del tipo:

$$V = A \exp\left[-\frac{r_{ij}}{\rho}\right] - \frac{C}{r_{ij}^6} \quad (7)$$

dove  $A$ ,  $\rho$  e  $C$  sono tre costanti.

### 2.2.2.1 Interazioni elettrostatiche

L'interazione elettrostatica viene generalmente calcolata tramite la legge di Coulomb:

$$V_{ij} = \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r r_{ij}} \quad (8)$$

dove  $q_i$  è la carica dell'atomo  $i$ ,  $q_j$  è la carica dell'atomo  $j$ ,  $\epsilon_0$  è la costante dielettrica nel vuoto,  $\epsilon_r$  è la costante dielettrica relativa,  $r_{ij}$  è la distanza tra i due atomi. Le cariche elettriche vengono calcolate con metodi quanto-meccanici.

Nelle simulazioni di dinamica molecolare gran parte del tempo viene speso per calcolare le interazioni di non legame. Difatti, mentre il tempo di calcolo delle interazioni di legame è proporzionale al numero  $N$  di atomi del sistema, il tempo di calcolo dell'interazioni tra atomi non legati è proporzionale a  $N^2$ . È necessario, perciò, trovare delle strategie per velocizzare il calcolo delle interazioni a lungo raggio. Il metodo più semplice è quello di applicare il cosiddetto criterio di *cutoff*, che consiste nel calcolare solo le interazioni tra atomi che si trovano entro una sfera di raggio  $R_c$ . Questa strategia si rivela buona per trattare le interazioni di van der Waals, ma possono apparire artefatti nel momento in cui trattano le interazioni coulombiane che sono a lunga distanza.

### 2.2.3 Solvente

Per quanto riguarda il solvente esistono due modi per la sua modellizzazione, uno esplicito e l'altro implicito. Nel primo caso le molecole di solvente vengono inserite una ad una e quindi si calcola la dinamica anche di queste molecole, aumentando l'onere computazionale, utile però se il sistema esercita delle interazioni specifiche con le molecole di solvente. Nel secondo caso il solvente viene trattato come un dielettrico continuo, con la sua relativa costante dielettrica.

### 2.2.4 Condizioni periodiche

La simulazione di una parte limitata del sistema (per esempio un sistema cristallino) comporta dei problemi, quali le deformazioni superficiali, dovute alla tendenza del sistema a minimizzare la sua area superficiale. Il metodo più efficace per ridurre gli effetti ai bordi del sistema finito è quello di utilizzare condizioni periodiche, cioè si simula il sistema in questione come confinante con altri

sistemi identici. In questo modo gli atomi a ridosso della superficie possono essere trattati come se fossero all'interno di una cella, così facendo il sistema risulta più simile a quello reale. Inoltre, nel momento in cui un atomo esce da una cella, lo stesso viene rimpiazzato da uno identico proveniente da una cella confinante. Queste condizioni periodiche si possono usare per celle cubiche, ma anche per celle di altre forme.

## 2.3 L'integrazione numerica delle equazioni di Newton

Nelle simulazioni di dinamica molecolare classica, si ottengono le traiettorie di ogni atomo del sistema, tramite la soluzione delle equazioni di Newton:

$$\mathbf{F}_i = -\nabla_i V = m_i \frac{d^2 \mathbf{r}_i}{dt^2} \quad (9)$$

dove  $\mathbf{F}_i$  è la forza agente sull'atomo  $i$ ,  $V$  è l'energia potenziale, ovvero il campo di forza,  $m_i$  è la massa dell'atomo  $i$ ,  $\mathbf{r}_i$  è il vettore posizione dell'atomo  $i$  e  $t$  è il tempo. Tuttavia, nelle simulazioni di dinamica molecolare non è possibile risolvere analiticamente tali equazioni differenziali del secondo ordine, quindi vanno risolte numericamente, tramite il metodo numerico delle differenze finite. Gli algoritmi usati si caratterizzano in base alla precisione del calcolo, alla occupazione di memoria e nel tipo di rappresentazione. La rappresentazione degli algoritmi si ottiene sviluppando in serie di Taylor le grandezze  $\mathbf{r}_i(t+\Delta t)$  e  $\mathbf{v}_i(t+\Delta t)$ . In dinamica molecolare si usano generalmente algoritmi che usano sviluppi di Taylor fino al terzo ordine, in quanto algoritmi di ordine inferiore sono poco accurati mentre quelli di ordine superiori richiedono troppo tempo computazionale. L'algoritmo più utilizzato è quello di Verlet, il quale si ottiene da addizioni e sottrazioni di sviluppi in serie di Taylor delle coordinate  $\mathbf{r}_i(t+\Delta t)$  e  $\mathbf{r}_i(t-\Delta t)$ :

$$\mathbf{r}_i(t \pm \Delta t) = \mathbf{r}_i(t) \pm \Delta t \dot{\mathbf{r}}_i(t) + \frac{\Delta t^2}{2} \ddot{\mathbf{r}}_i(t) \pm \frac{\Delta t^3}{3!} \dddot{\mathbf{r}}_i(t) + O(\Delta t^4) \quad (10)$$

da cui si ricava:

$$\mathbf{r}_i(t + \Delta t) = -\mathbf{r}_i(t - \Delta t) + 2\mathbf{r}_i(t) + \frac{\Delta t^2}{m_i} \mathbf{F}_i(t) \quad (11)$$

Dove  $\mathbf{F}_i(t)$  è la forza esercitata sulla particella  $i$ -esima al tempo  $t$ ,  $\Delta t$  è il passo temporale,  $\dot{\mathbf{r}}_i$  è il vettore velocità della particella  $i$ -esima,  $\ddot{\mathbf{r}}_i$  è il vettore accelerazione della particella  $i$ -esima e  $\dddot{\mathbf{r}}_i$  è il vettore strappo della particella  $i$ -esima. Inoltre, i termini superiori al terzo ordine sono stati trascurati. Questo schema di integrazione fornisce una accuratezza del quarto ordine in  $\Delta t$ . Nella determinazione della posizione al tempo  $t + \Delta t$ , non risulta necessaria la conoscenza della velocità della particella, tuttavia,

essa risulta fondamentale per effettuare simulazioni MD a temperatura costante. Questo perché le velocità delle particelle sono connesse con la temperatura. Per la risoluzione delle equazioni di Newton, anche numericamente, servono delle condizioni iniziali, ovvero le coordinate iniziali e le velocità iniziali. Per quanto riguarda le coordinate iniziali degli atomi queste vengono ottenute dai dati cristallografici, mentre per quanto concerne le velocità iniziali queste vengono generate dalla distribuzione di Maxwell-Boltzmann alla temperatura di simulazione. Un altro parametro importante per la risoluzione numerica delle equazioni è il passo d'integrazione, cioè il  $\Delta t$ . Una scelta di un  $\Delta t$  troppo elevata porta a problemi di instabilità numerica, mentre un  $\Delta t$  troppo piccolo comporta una traiettoria ridotta. La scelta, quindi, è legata a compromessi, dovuti al tempo di calcolo a disposizione e al tipo di sistema considerato, in quanto il  $\Delta t$  dipende dai moti con frequenze più alte, tipicamente le vibrazioni, ed è dell'ordine dei femtosecondi.

## 2.4 Fasi per la simulazione

Le coordinate iniziali degli atomi possono essere ottenute tramite il database di strutture ottenute da diffrazione di raggi X o NMR. Dopo si crea un file con la lista di tutti gli atomi con le relative proprietà quali per esempio la carica. Successivamente si effettua la minimizzazione dell'energia potenziale. Questa procedura ha lo scopo di portare il sistema in un minimo locale di energia potenziale, così facendo vengono eliminate eventuali tensioni che potrebbero dare problemi all'inizio della MD. Tale procedura viene effettuata tramite algoritmi numerici quali per esempio il metodo del gradiente coniugato. Dopo aver deciso il tipo di stato termodinamico con cui effettuare la simulazione (NVE, NVT, NPT a seconda dei parametri che si vuole tenere costanti) è necessario equilibrare il sistema. Quindi, per poter fare questa fase si procede ad un progressivo riscaldamento del sistema partendo da una temperatura molto bassa fino alla temperatura a cui si vuole effettuare la simulazione. Una volta che il sistema è stato equilibrato si può procedere alla simulazione vera e propria. In generale vengono eliminati i primi steps della traiettoria essendo necessari per l'equilibratura.

## 2.5 Software utilizzato

Per quanto riguarda il software è stato utilizzato Gulp (*General Utility Lattice Program*), un programma progettato per svolgere una serie di compiti basati sul metodo del campo di forza, tra cui le simulazioni di dinamica molecolare. In particolare, viene usato per risolvere problemi circa la modellizzazione della fase condensata. La sua ultima versione è in grado di gestire solidi, *cluster* con difetti incorporati, superfici e interfacce [16]. Per quanto concerne il campo di forza usato, esso è dato dai termini di legame e di non legame. Per quanto riguarda quelli di legame abbiamo i termini di *bending*, coinvolgenti l'angolo Si-O-Si, O-Si-O, O-Al-O, Al-O-Al e Al-O-Si, mentre per quanto

riguarda i termini di non legame abbiamo le interazioni elettrostatiche e il potenziale di Buckingham.  
Le costanti delle interazioni sono state prese da degli articoli presenti in letteratura [17][18].



# Capitolo III

## Risultati

Il lavoro di tesi svolto consiste nel calcolare la media e la deviazione standard del modulo del campo elettrico, preve simulazioni di dinamica molecolare, di due differenti zeoliti FAU, in cui varia il rapporto dei cationi, ovvero in una è presente solo il catione sodio e in un'altra è stato aggiunto il catione lantano.

### 3.1 Modellizzazione

Le due zeoliti, oggetto di simulazione, presentano la stessa composizione per quanto riguarda il *framework* covalente, mentre sono caratterizzate da un diverso rapporto lantano/sodio. In particolare, la cella usata nelle simulazioni di dinamica molecolare, per quanto riguarda quella contenente solo sodio contiene 192 atomi di ossigeno, 70 atomi di silicio, 26 atomi di alluminio e 26 atomi di sodio, per un totale di 314 atomi, con un rapporto lantano/sodio pari a 0, mentre quella contenente anche lantano contiene 192 atomi di ossigeno, 70 di silicio, 26 di alluminio, 6 di sodio e 8 di lantano, per un totale di 302 atomi, con un rapporto lantano/sodio pari a  $\frac{4}{3}$ . Per quanto riguarda le dimensioni della cella, le celle unitarie sono state estese per creare una cella 1x2x1, compatibilmente con le risorse di calcolo e il tempo di calcolo a disposizione. Il campo di forze adottato per le zeoliti è ottenuto dalla somma di tre contributi. Il primo è quello di angolo di legame, armonico (equazione 4), i cui parametri per le terne di atomi che costituiscono il *framework* della zeolite sono riportati in Tabella 1. Il secondo termine è quello dispersivo modellato secondo il potenziale di Buckingham (equazione 7) i cui parametri sono riportati in Tabella 2. Il terzo termine è quello elettrostatico, modellizzato tramite la legge di Coulomb (equazione 8), le cui cariche sono riportate in Tabella 3.

Atomi	$k$ (eV rad <sup>-2</sup> )	$\theta_0$ (gradi)
O-Si-O	12.1	109.47
Si-O-Si	12.1	109.47
O-Al-O	2.2	109.47
Al-O-Al	2.2	109.47
O-Al-Si	2.2	109.47

**Tabella 1:** costanti del potenziale a tre corpi (equazione 4)

Atomi	A (eV)	$\rho$ (Å)	C (eV Å <sup>6</sup> )
O-Si	30023.0000	0.162100	12.84000
O-Al	26998.0000	0.162200	12.84000
O-Na	8200.1000	0.218000	11.80000
O-La	318418.00	0.29427600	2007.8800
O-O	894.60000	0.32440000	0.0000000

**Tabella 2:** costanti del potenziale di Buckingham (equazione 7)

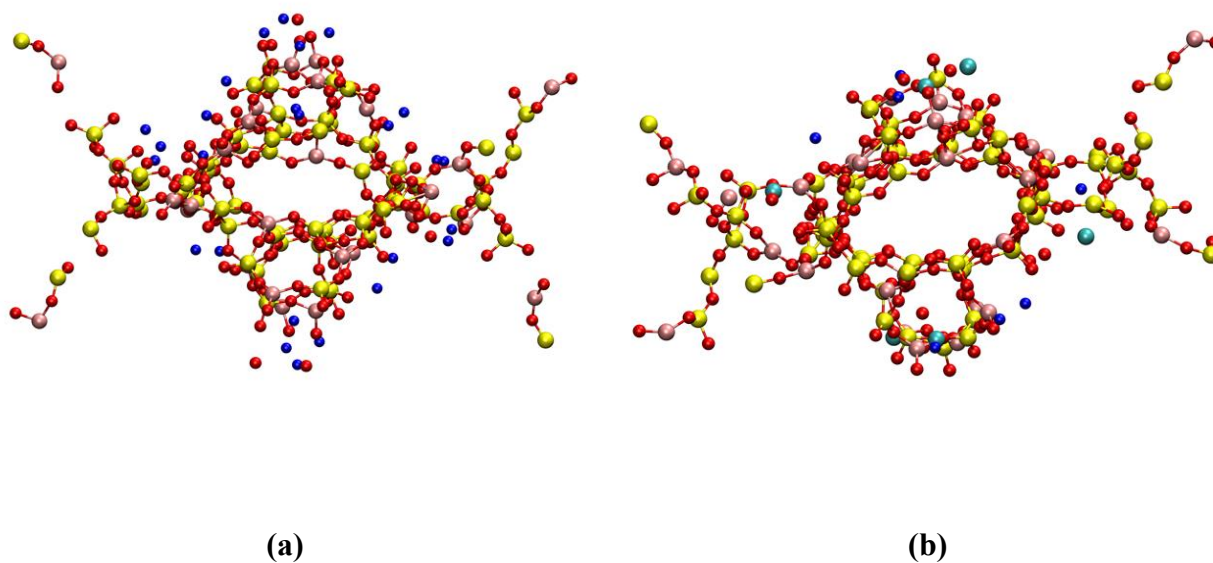
Atomo	Carica
O	-1.2
Si	+2.4
Al	+1.4
Na	+1
La	+3

**Tabella 3:** cariche utilizzate nelle simulazioni di dinamica molecolare (equazione 8)

Per la costruzione delle due zeoliti FAU sono state prese le coordinate atomiche da un articolo presente in letteratura [19]. Per quanto riguarda la preparazione della prima zeolite, dovendo inserire manualmente gli atomi nel programma Gulp, è successo che degli atomi di alluminio fossero adiacenti ad altri atomi di alluminio, in contrasto con la regola di Loewenstein. Per superare questo problema è stata eseguita una minimizzazione usando l'algoritmo di Metropolis-Montecarlo, a una temperatura pari a 298 K, mantenendo fisse le posizioni dell'ossigeno, mentre per quanto riguarda gli atomi di silicio e alluminio, questi potevano solo scambiarsi di posizione. Per la preparazione della zeolite contenente anche lantanio è stato usato come *framework* covalente lo stesso usato per la prima zeolite. Per la parte cationica invece, la sostituzione è stata fatta manualmente, quindi per avere una distribuzione omogenea degli ioni lantanio è stata eseguita una minimizzazione Metropolis-Montecarlo, alla temperatura di 298 K, mantenendo fisse le posizioni di tutti gli atomi eccetto quelli di sodio e lantanio, i quali potevano scambiarsi di posizione. In merito al solvente questo è stato trattato in modo implicito, con una costante dielettrica relativa pari a 78.4, per simulare quindi le molecole d'acqua all'interno dei pori. Sono state impiegate le condizioni al contorno e un raggio di cut-off pari a 12.00 Å per il potenziale di Buckingham e pari a 20.00 Å per le interazioni elettrostatiche.

## 3.2 Protocollo di simulazione

Terminata la fase di preparazione della cella è stata eseguita una fase di minimizzazione energetica, questo per diminuire le tensioni che potrebbero portare instabilità nella fase iniziale della simulazione di dinamica molecolare. Successivamente è stata eseguita una fase di equilibrizzazione in *ensemble* NVT, della durata di 1 ps con un time-step di 1 fs, ovvero fino alla temperatura di 298 K. Infine è stata fatta partire la simulazione di dinamica molecolare di produzione, la quale è stata eseguita in *ensemble* NVT, a una temperatura di 298 K, con un time step di 1 fs, per una durata totale di 100 ps. L'algoritmo utilizzato per risolvere le equazioni del moto è l'algoritmo di Verlet. Questa procedura è stata eseguita per entrambe le zeoliti. Un problema rilevato fin dall'inizio della simulazione MD è stata la contrazione di volume della zeolite come si può vedere dalla Figura 1 ottenuta grazie al software VMD (*Visual Molecular Dynamics*) un software di visualizzazione grafica [20]. Questo è dovuto molto probabilmente all'aver usato una cella troppo piccola, così facendo le interazioni elettrostatiche della cella 1x2x1 non sono state sufficienti a sostenere il volume della struttura *bulk*.



**Figura 1.** (a) Cella della zeolite con solo sodio e (b) con anche lantanio.

### 3.3 Calcolo campo elettrico

Tramite le simulazioni di dinamica molecolare effettuate sulle due zeoliti, con il programma GULP, sono state ottenute le coordinate dei singoli atomi in ogni istante temporale. Il file .xyz di coordinate Cartesiane in uscita dalla simulazione è stato convertito in un altro file di coordinate, geom.dat, tramite uno script su Python. Questo nuovo file oltre alle coordinate riporta le cariche degli atomi, utili per il calcolo del campo elettrico. Il calcolo del modulo del campo elettrico nel tempo è stato eseguito con un codice Matlab, in grado di leggere il file di coordinate creato con Python. Il codice creato prevede la creazione di una cella a forma di parallelepipedo, di dimensioni tali da contenere tutti gli atomi della struttura zeolitica. La cella è stata centrata in modo che il calcolo sia rappresentativo della zona di interesse. Per fare questo è stato calcolato il centro di coordinate del parallelepipedo tramite le seguenti formule:

$$x_{\text{centro}} = \frac{x_{\text{max}} - x_{\text{min}}}{2} \quad y_{\text{centro}} = \frac{y_{\text{max}} - y_{\text{min}}}{2} \quad z_{\text{centro}} = \frac{z_{\text{max}} - z_{\text{min}}}{2} \quad (12)$$

dove  $x_{\text{centro}}$  è la componente  $x$  del centro di coordinate,  $y_{\text{centro}}$  è la componente  $y$  del centro di coordinate,  $z_{\text{centro}}$  è la componente  $z$  del centro di coordinate,  $x_{\text{max}}$  è la componente  $x$  avente valore massimo,  $x_{\text{min}}$  è la componente  $x$  avente valore minimo,  $y_{\text{max}}$  è la componente  $y$  avente valore massimo,  $y_{\text{min}}$  è la componente  $y$  avente valore minimo,  $z_{\text{max}}$  è la componente  $z$  avente valore massimo,  $z_{\text{min}}$  è la componente  $z$  avente valore minimo. Tale cella è stata poi discretizzata in  $M$  sub-celle uguali aventi le seguenti dimensioni:

$$L_x = \frac{x_{\text{max}} - x_{\text{min}}}{M} \quad L_y = \frac{y_{\text{max}} - y_{\text{min}}}{M} \quad L_z = \frac{z_{\text{max}} - z_{\text{min}}}{M} \quad (13)$$

dove  $L_x$  è la lunghezza della sub-cella lungo  $x$ ,  $L_y$  è la lunghezza della sub-cella lungo  $y$ ,  $L_z$  è la lunghezza della sub-cella lungo  $z$  e  $M$  è il numero di sub-celle. In ogni sub-cella viene calcolato il campo elettrico all'istante  $t$  tramite la seguente formula:

$$\mathbf{E}(\mathbf{R}, t) = \sum_i \frac{q_i [\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{R}]}{|\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{R}|^3} \quad (14)$$

dove  $\mathbf{R}$  è uno dei punti della griglia,  $q_i$  è la carica dell'atomo  $i$ -esimo,  $\mathbf{r}_i$  è il raggio vettore che fornisce la posizione dell'atomo  $i$ -esimo. Successivamente viene calcolato il modulo del campo elettrico tramite la seguente formula

$$E(\mathbf{R}, t) = \sqrt{\mathbf{E}(\mathbf{R}, t) \cdot \mathbf{E}(\mathbf{R}, t)} \quad (15)$$

Infine, è stata calcolata la media del modulo del campo elettrico tramite la seguente formula:

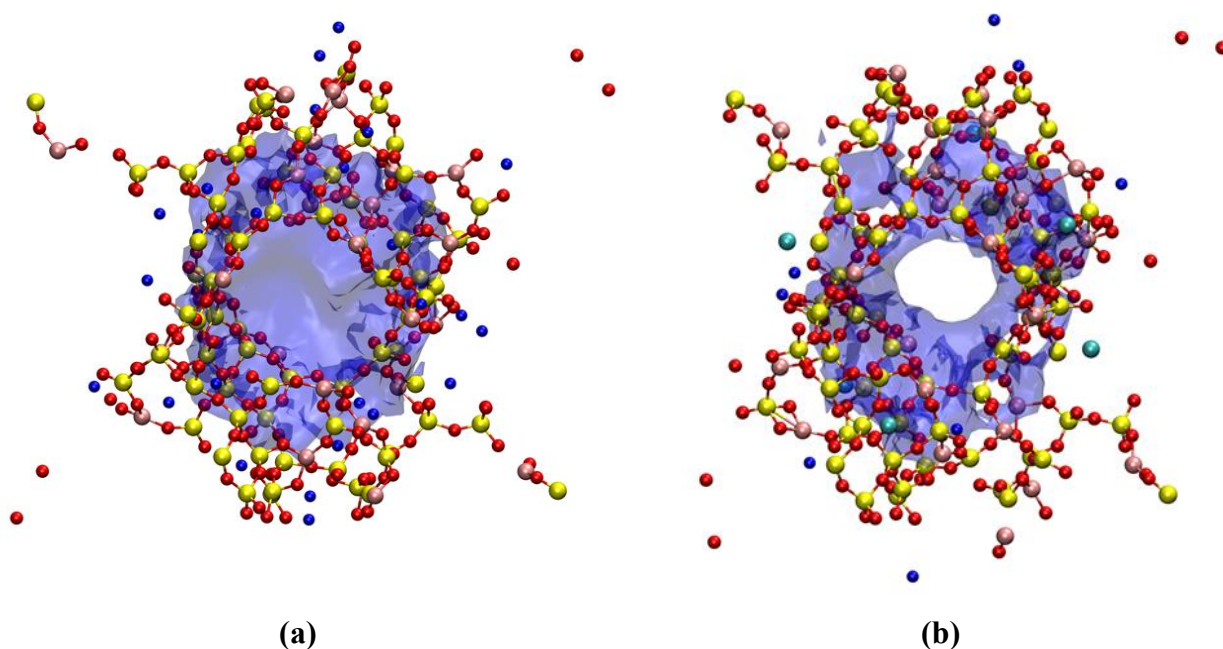
$$\langle E(\mathbf{R}, t) \rangle = \frac{1}{S} \sum_{\text{step}} E(\mathbf{R}, t) \quad (16)$$

dove  $S$  è il numero di step utilizzati per calcolare la media del modulo del campo elettrico. Il modello scelto per il calcolo è estremamente semplificato, in quanto il campo elettrico è stato calcolato come una sommatoria le cui cariche sono considerate puntiformi, trascurando i contributi elettronici nei legami chimici. Quindi è stato considerato un modello ionico per l'intera struttura zeolitica, il che risulta un'approssimazione in quanto i legami Si-O e Al-O non sono puramente ionici. Inoltre, sempre grazie allo stesso codice è stata calcolato in ogni sub-cella il valore della deviazione standard del modulo del campo elettrico tramite la seguente formula:

$$\sigma(\mathbf{R}) = \sqrt{\frac{\sum_{\text{step}} (E(\mathbf{R}, t) - \langle E(\mathbf{R}, t) \rangle)^2}{S}} \quad (17)$$

Il modulo del campo elettrico è stato calcolato in unità di  $\frac{10^{20}e}{4\pi\epsilon_0}$ . Attraverso questo codice è stato possibile calcolare il modulo del campo elettrico in ogni sub-cella e in ogni step temporale. Quindi il codice è stato anche costruito in modo tale da calcolare la media del modulo del campo elettrico rispetto al tempo. Perciò il risultato finale vedrà associare a ogni sub-cella un valore medio del campo elettrico e la sua deviazione standard. Per quanto riguarda gli aspetti tecnici relativi al calcolo in ambiente Matlab sono state fatte delle considerazioni. In primo luogo, è stato scelto il grado di discretizzazione della cella parallelepipedica. Questo viene codificato nella scelta del parametro  $M$ . Un valore eccessivamente piccolo di questo parametro causerebbe una rappresentazione poco accurata sia del valore medio che della sua deviazione standard. Al contrario un valore troppo grande risulterebbe troppo oneroso dal punto di vista computazionale, senza miglioramenti significativi dei risultati. Un altro parametro importante è il *lag time*, il quale controlla il numero di steps che effettivamente verranno utilizzati ai fini del calcolo del modulo e della deviazione standard del campo elettrico. Difatti utilizzare tutti gli steps risulterebbe troppo dispendioso, mentre risulta opportuno selezionare una frazione degli steps, garantendo comunque un risultato attendibile. Per scegliere quindi il valore di  $M$  e del *lag time* sono stati eseguiti una serie di calcoli con bassi valori di  $M$  e di *lag time*, questo per stimare il tempo necessario che impiega Matlab per eseguire i calcoli in funzione del valore di  $M$  e del *lag time*. Dopo aver effettuato questa stima, è stato scelto di utilizzare un valore di  $M$  pari a 40 e il *lag time* pari a 10, cioè viene utilizzata una configurazione ogni 10 steps dalla simulazione MD. Per quanto riguarda le cariche atomiche per il silicio è stato scelto un valore di +4, per l'alluminio un valore di +3, per l'ossigeno un valore di -2, per il lantanio un valore di +3 e per il

sodio un valore di +1. È stato anche deciso di inserire un raggio di *cut off* di 2 Å per il calcolo del modulo del campo elettrico, questo per evitare di avere sub-celle con valori divergenti nei pressi della carica ionica, considerata in questo modello puntiforme. Per quanto riguarda la rappresentazione del risultato, è stato scelto di rappresentare le isosuperfici della media del modulo del campo elettrico e della sua deviazione standard. Con isosuperficie si intende il luogo dei punti il cui valore della quantità rappresentata è lo stesso. Queste isosuperfici sono state create tramite VMD, il quale consente di rappresentarle in sovrapposizione alla struttura zeolitica. Ciò risulta vantaggioso per la comprensione delle caratteristiche delle zeoliti al variare del contenuto dei cationi. Inoltre, il software VMD permette di ottenere i valori massimi e minimi del modulo del campo elettrico. Questo risulta importante per capire se una determinata tipologia di zeolite raggiunge il campo elettrico minimo per catalizzare una determinata reazione chimica. Come prima scelta è stata rappresentata una isosuperficie avente come modulo del campo elettrico un valore pari a  $11 \text{ \AA}^{-2}$ , sia per quanto riguarda quella con solo sodio e anche per quella con ioni lantanio.

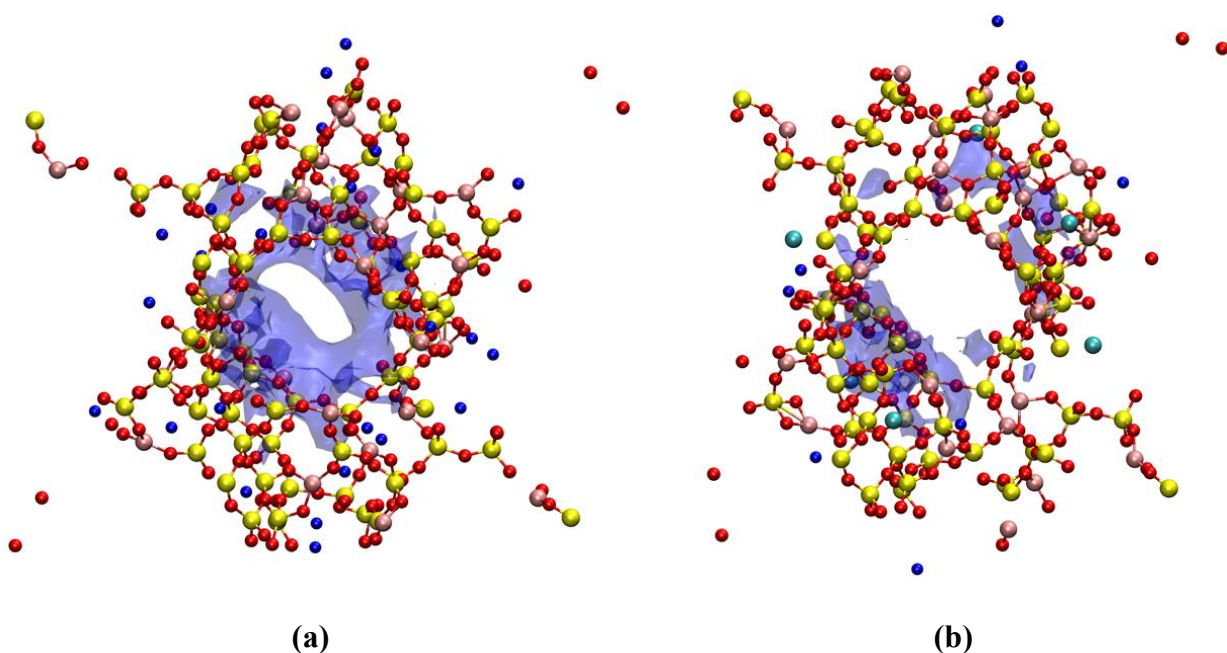


**Figura 2.** (a) Isosuperficie della zeolite con solo sodio e (b) con anche lantanio del modulo del campo elettrico avente un valore di  $11 \text{ \AA}^{-2}$ .

È stato scelto questo valore in quanto è possibile notare una marcata differenza nella distribuzione della isosuperficie nelle due differenti zeoliti. Infatti, nella zeolite contenente solo sodio (Figura 2a) il valore del modulo del campo elettrico presenta una distribuzione più uniforme, mentre nella zeolite contenente anche lantanio (Figura 2b) presenta una cavità locata nella zona interna del poro.

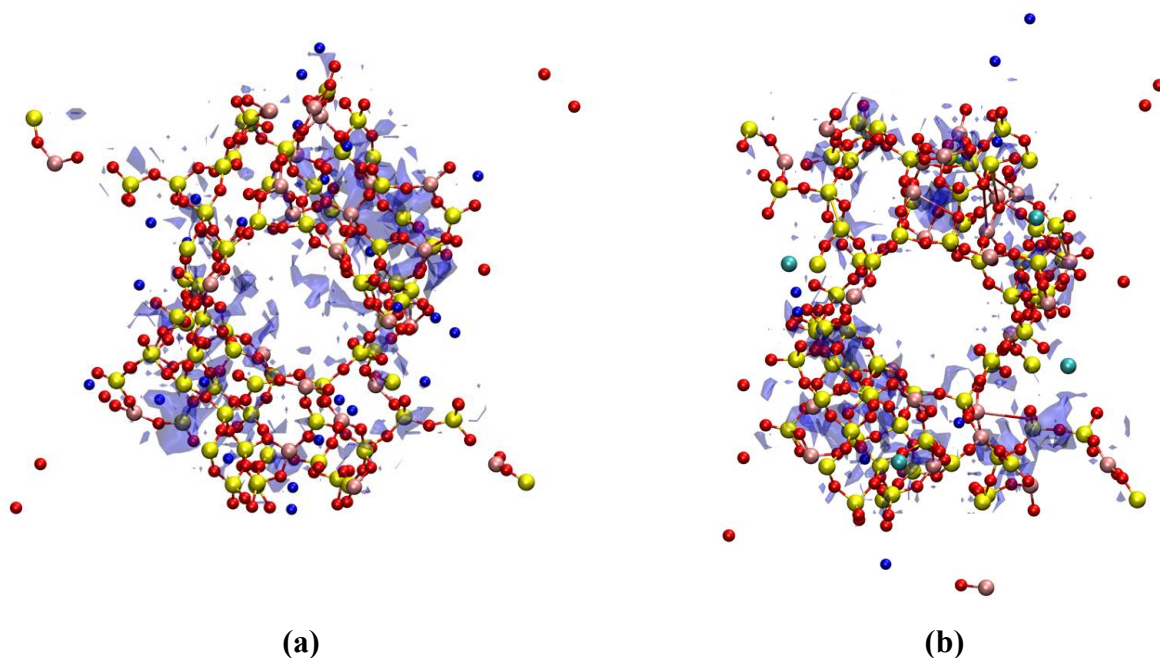
Successivamente è stato scelto di rappresentare una isosuperficie avente come modulo del campo elettrico un valore pari a  $11.8 \text{ \AA}^{-2}$ . È stato scelto questo valore relativamente alto per capire fino a che distanza, dalla superficie del *framework* allumino-silicatico, la media del modulo del campo elettrico

riesce a raggiungere tale valore. Questo risulta importante per capire se una determinata molecola può o meno subire cambiamenti significativi ai fini dell'aumento della velocità della reazione chimica. Si può notare come, nella zeolite con un rapporto lantanio/sodio più basso (Figura 3a) l'isosuperficie sia più estesa rispetto a quella con un rapporto lantanio/sodio più alto (Figura 3b). Quindi, l'ipotesi sulla base dell'intuizione di una maggiore intensità del campo elettrico, nella zeolite con un rapporto lantanio/sodio maggiore, non può essere confermata dai risultati delle simulazioni.



**Figura 3.** (a) Isosuperficie della zeolite con solo sodio e (b) con anche lantanio del modulo del campo elettrico avente un valore di  $11.8 \text{ \AA}^{-2}$ .

Un parametro importante risulta essere la deviazione standard, la quale misura le fluttuazioni dei valori del campo elettrico. È importante in quanto va a determinare la stabilità del campo elettrico, che risulta a sua volta cruciale per avere delle modifiche controllabili delle molecole presenti all'interno dei pori della zeolite. A tal fine è stato deciso di rappresentare una isosuperficie della deviazione standard a un valore pari a  $0.6 \text{ \AA}^{-2}$ , che risulta utile per effettuare dei commenti comparativi tra la zeolite contenente solo sodio (Figura 4a) e quella contenente anche ioni lantanio (Figura 4b).



**Figura 4.** (a) Isosuperficie della zeolite con solo sodio e (b) con anche lantanio della deviazione standard del modulo del campo elettrico avente un valore di  $0.6 \text{ \AA}^{-2}$ .

Analizzando le figure si può notare che nella zeolite contenente solo ioni sodio (Figura 4a) l'isosuperficie della deviazione standard risulta essere estesa anche all'interno dei pori della zeolite, mentre in quella contenente anche ioni lantanio (Figura 4b) la sua isosuperficie risulta essere meno estesa. Questo risultato computazionale risulta confermare le intuizioni chimiche in quanto lo ione lantanio avendo una massa maggiore e una interazione maggiore col *framework* covalente risulta meno mobile. Questo risultato è importante ai fini catalitici e quindi industriali, in quanto, come scritto precedentemente, si ha una maggiore stabilità del campo elettrico e quindi un maggiore controllo degli effetti del campo elettrico sulle molecole presenti all'interno dei pori della zeolite. Per avere un quadro migliore delle caratteristiche delle due zeoliti sono stati ottenuti anche i valori massimi e minimi della media del modulo del campo elettrico. Per quanto riguarda la zeolite con solo sodio essi risultano essere pari rispettivamente a  $13.3 \text{ \AA}^{-2}$  e  $1.6 \text{ \AA}^{-2}$ , mentre per quella contenete anche ioni lantanio risultano essere pari rispettivamente a  $13.2 \text{ \AA}^{-2}$  e  $1.8 \text{ \AA}^{-2}$ . I risultati affermano quindi che non sono presenti significative differenze.



# Capitolo IV

## Conclusioni

In questo lavoro di tesi è stata calcolata la media del modulo del campo elettrico e la deviazione standard di due zeoliti FAU che differiscono per il contenuto di cationi che neutralizzano la carica del *framework* covalente, ovvero una contenente solo sodio e una contenente anche lantanio. Per fare ciò sono state eseguite delle simulazioni di dinamica molecolare per ottenere le coordinate atomiche nei vari istanti temporali da cui calcolare la serie temporale del modulo del campo elettrico. Comparando i risultati delle due strutture si può notare come i valori limite del campo elettrico non differiscono in modo significativo. L'ipotesi di una maggiore intensità del campo elettrico nella zeolite con lantanio non può quindi essere confermata dalle simulazioni, ma date le approssimazioni effettuate risulta opportuno investigare ulteriormente il sistema, innanzitutto aumentando le dimensioni della porzione di zeolite simulata, in modo da rispettare la geometria corretta e per ridurre gli effetti di bordo dovuti al numero ridotto di ioni. Tuttavia, per quanto riguarda la deviazione standard, questa conferma le ipotesi in quanto la zeolite contenente anche lantanio, avente mobilità ridotta, presenta una deviazione standard minore. Sicuramente un tempo di lavoro maggiore avrebbe permesso simulazioni nettamente più lunghe e perciò risultati più accurati. Per ottimizzare quindi il sistema potrebbe essere necessario un rapporto La/Na diverso, in modo da ottenere il giusto compromesso tra intensità e stabilità del campo elettrico. Quindi la dinamica molecolare può rilevarsi un utile strumento per indagare problemi legati alla mobilità di ioni o molecole all'interno di pori di zeolite e perciò capire e studiare le correlazioni struttura-proprietà. Risulta interessante quindi analizzare l'andamento del campo elettrico e le sue fluttuazioni al variare di ioni o molecole cariche più complesse in spazi confinati come le zeoliti, potendo quindi ingegnerizzare il sistema e renderlo adattabile a svolgere in modo ottimale una specifica funzione.



# Bibliografia

- (1) Lesley E. Smart; Elaine A. Moore *Solid state chemistry: an introduction. 3rd Edition* Taylor and Francis: 2005.
- (2) Chai, Y.; Dai, W.; Wu, G.; Guan, N.; Li, L. *Acc. Chem. Res.* **2021**, *54*, 2894–2904
- (3) Che, F.; Gray, J. T.; Ha, S.; Kruse, N.; Scott, S. L. McEwen, *ACS Catal.* **2018**, *8*, 5153–5174.
- (4) H.J. Kreuzer. *Surf. Interface Anal.* **2004**; *36*: 372–379.
- (5) Kareem, S.; Vali, S. R.; Reddy, B. V. S. *Eur. J. Org. Chem.* **2023**, *26*, e202300103.
- (6) Wan M; Yue H; Notarangelo J; Liu H; Che F. *JACS Au.* **2022** *2*;2(6):1338-1349.
- (7) Shiery, R. C.; McElhany, S. J.; Cantu, D. C. *J. Phys. Chem. C* **2021**, *125*, 13649–13657.
- (8) Yu, S., Yan, J., Lin, W. *et al. Catal Lett* **2021** *151*, 698–712.
- (9) Schüßler F.; Schallmoser S.; Shi H.; Gary L. Haller, Ember E.; Johannes A. Lercher. *ACS Catal.* **2014** *4* (6), 1743-1752.
- (10) Zhang Z.; Li Y.; Gu J.; Ding L.; Xue N.; Peng L.; Guo X.; Zhu Y.; Ma J.; Ding W.; *Catal. Sci. Technol.*, **2018**, *8*, 6384 —6395
- (11) Cramer, C., *Essentials of Computational Chemistry: Theories and Models*; Wiley: 2005.
- (12) M.P. Allen & D.J. Tildesley, *Computer simulation of liquids* Oxford print: 2017.
- (13) SHI, *Q. J. Fuel Chem. Technol* **2021** *49*. 1531-1539. 10.1016/S1872-5813(21)60095-6.
- (14) Mihok F.; Macko J.; Oriňak A.; Oriňaková R.; Kova' K.; Sisáková K.; Petruš O.; Kostecká Z. *Res. Green Sustain. Chem.* **2020**, 100030.
- (15) A. J. Porter; A. J. O'Malley. *J. Phys. Chem.* **2021** *125* (21), 11567-11579.
- (16) J. Gale, and A. Rohl. *Mol. Simul.* **2003**, *29* (5), 291-341.
- (17) Andrea G.; Marco S.; Pierfranco D.; and Giuseppe B. S. *J. Phys. Chem. C* **2013** *117* (1), 503-509
- (18) Valentina M.; Alessandra S.; Filippo Maria T.; Paola D. *Inorg. Chem.* **2017** *56* (11), 6214-6224
- (19) Hiyoshi, N.; Ikeda, T.; Hasegawa, Y.; Sato, K. *Microporous Mesoporous Mater.* **2021** *311*, 110711.

(20) Humphrey, W., Dalke, A. and Schulten, K. *J. Molec. Graph.* **1996**, vol. 14, pp. 33-38.