

# 一种有机杂化硅膜分子模型的重构研究

张涛, 靳栋梁, 吴楠桦, 钟璟\*

(常州大学 石油化工学院, 江苏省绿色催化材料与技术重点实验室, 常州 213164)

**摘要:** BTESA 有机杂化硅膜具有复杂的无定形结构, 广泛应用于气体分离、有机溶剂处理和能源存储等领域, 但目前仍缺乏成熟的分子级表征模型。本文结合分子动力学模拟和反应力场, 在纳米尺度上构建 BTESA 有机杂化硅膜的分子模型, 并采用 X 射线衍射、径向分布函数、孔径分布探究该分子模型的化学结构和孔隙拓扑。结果表明, 采用分子模拟构建的 BTESA 样品的衍射图样与实验数据一致, 准确地揭示了 BTESA 有机杂化硅膜的化学结构与孔隙拓扑。研究结果为 BTESA 有机杂化硅膜及其他有机杂化硅膜提供了一种成熟的纳米尺度模型构建方法和孔隙拓扑结构分析技术。

**关键词:** 有机杂化硅膜; 分子动力学; 化学结构; 反应力场; 孔隙拓扑

**中图分类号:** O64 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-8924(2024)05-0040-07

**doi:** 10.16159/j.cnki.issn1007-8924.2024.05.005

1,2-双(三乙氧基硅基)乙炔(BTESA)是一种重要的有机硅前驱体, 化学结构中包含稳定的硅碳键和硅氧键, 使其具有优异的化学稳定性和机械性能, 在膜分离领域具有广泛的应用<sup>[1-2]</sup>。比如, 在水处理领域, BTESA 有机杂化硅膜在去除有机污染物时显示出极高的选择性和回收率, 减少了水处理成本, 并提高了水资源的再利用效率<sup>[3-4]</sup>。此外, 在气体分离领域, 如 CO<sub>2</sub> 捕集<sup>[5]</sup>和丙烯/丙烷分离<sup>[6]</sup>, BTESA 有机杂化硅膜也表现出了优异的分离效果。可见, BTESA 有机杂化硅膜在能源和环境领域展现出巨大的潜力。

BTESA 有机硅前驱体通过水解缩合形成多孔有机硅网络, 孔径分布在 0.8~1.3 nm 范围内(图1)。BTESA 有机杂化硅膜的性能高度依赖于其分子结构, 了解和控制 BTESA 有机杂化硅膜的分子结构对于调节并优化其分离性能尤为重要。目前, 通过分子动力学(Molecular Dynamics, MD)和量子

力学(Quantum Mechanics)等分子模拟方法研究膜的化学结构、孔隙特性和气体渗透性等行为已取得巨大进展, 构建的分子模型已被证明是阐明有机杂化硅膜结构-性能关系的有力工具<sup>[7-8]</sup>。比如, Tomohisa等<sup>[9]</sup>采用修正的 BMH(Born-Mayer-Huggins)势函数和 SW(Stillinger-Weber)势函数构建无定型态的二氧化硅模型, 并使用 MD 模拟研究氮和氢气的渗透分离机制。Chang 等<sup>[10]</sup>采用 hybrid-pcff 力场结合 MD 模拟分析了 1,2-双(三乙氧基硅基)乙炔(BTESA)有机杂化硅膜的微结构和气体传输行为。Takashi 等<sup>[11]</sup>采用改进的 hybrid-pcff 力场构建了 BTESE 和 1,2-双(三乙氧基硅基)乙烯(BTESEthyl)的分子模型, 并使用 MD 模拟检验了水的吸附性和氮的扩散性。然而, 这些理想化模型并不能考虑有机杂化硅膜的结构复杂性和多样性。因此, 需要开发纳米尺度的分子模型, 准确地表征 BTESA 有机杂化硅膜的构-效关系, 深入理解分

收稿日期: 2024-03-26; 修改稿收到日期: 2024-05-20

基金项目: 常州市科技项目(CZ20220033)

第一作者简介: 张涛(1999-), 男, 江苏淮安人, 硕士, 研究方向为分子模拟。\* 通讯作者, E-mail: zjwyzy@cczu.edu.cn

引用本文: 张涛, 靳栋梁, 吴楠桦, 等. 一种有机杂化硅膜分子模型的重构研究[J]. 膜科学与技术, 2024, 44(5): 40-46.

Citation: Zhang T, Jin D L, Wu N H, *et al.* Reconstruction of molecular models of an organosilicon membrane[J]. Membrane Science and Technology(Chinese), 2024, 44(5): 40-46.

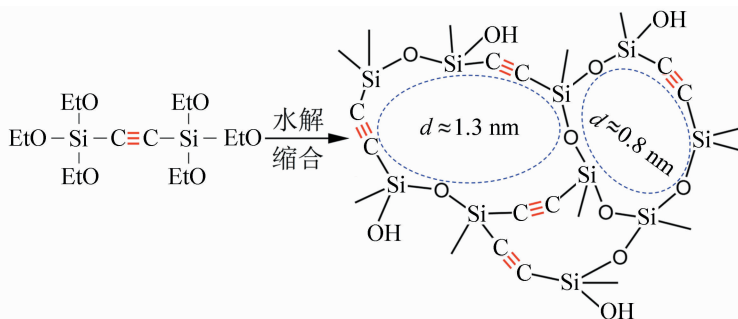


图1 BTESA 有机杂化硅前驱体及其水解缩合后形成的多孔结构

Fig. 1 BTESA organosilicon precursor and the porous structures formed by hydrolytic condensation

子结构对膜分离性能的影响。

Wang 等<sup>[12]</sup>开发的硅基固体体系 ReaxFF 反应力场对于有机杂化硅膜性能预测和微观结构解析提供了一种可行的研究思路和分子模拟手段。该反应力场不仅能够模拟硅基材料在摩擦和化学反应过程中的行为,还能够深入理解氢和氧这两种关键元素在有机杂化硅膜表面和内部的动态反应过程,以及反应结束后形成的有机杂化硅膜网络结构。此外,研究人员采用分子模拟能够预测不同环境条件下有机杂化硅膜的反应动力学和孔隙拓扑形态,为有机杂化硅膜的开发提供理论指导。

基于此,本文拟使用 ReaxFF 反应力场结合 MD 模拟技术,采用退火算法在纳米尺度上构建 BTESA 有机杂化硅膜的分子模型,并结合 X 射线衍射图像、径向分布函数、孔径分布表征该分子模型的孔隙拓扑结构。研究结果有望为有机杂化硅膜的设计和 optimization 提供一定的理论支持。

## 1 计算方法

### 1.1 分子模型

初始模拟系统包含随机分布的碳(C)、氧(O)和硅(Si)原子。为匹配 BTESA 有机杂化硅膜的实验原子组分数数据,模拟系统的原子比例为:C/Si=1.0, O/Si=1.5<sup>[13-15]</sup>。该比例充分考虑了乙氧基在多孔网络形成过程中的水解(图1)。参考 BTESA 有机杂化硅膜的实验密度数据<sup>[16]</sup>,模拟系统的质量密度为: $\rho=0.9, 1.0, 1.1$  和  $1.2 \text{ g/cm}^3$ 。模拟系统设为立方体盒子,维度为: $L_x=L_y=L_z=5.0 \text{ nm}$ 。原子数目由密度、原子比和模拟盒子体积计算获得。

### 1.2 力场与势能计算

总势能包括所有反应性和非反应性原子间相互

作用的总和。反应性相互作用采用 ReaxFF 反应力场描述各种材料的共价键及化学反应的键形成与分解<sup>[17-18]</sup>。非反应性相互作用采用极化电荷描述带电系统的静电相互作用。总势能( $E_{\text{system}}$ )组成如下:

$$E_{\text{system}} = E_{\text{bond}} + E_{\text{over}} + E_{\text{angle}} + E_{\text{tors}} + E_{\text{vdW}} + E_{\text{coul}} + E_{\text{specific}} \quad (1)$$

式中: $E_{\text{bond}}$ 是原子间成键的相关能量; $E_{\text{angle}}$ 和  $E_{\text{tors}}$ 分别是价角和扭转角应变的能量; $E_{\text{over}}$ 是一种防止原子过度配位的能量补偿; $E_{\text{coul}}$ 和  $E_{\text{vdW}}$ 分别是静电和非静电作用的能量; $E_{\text{Specific}}$ 表示捕获特定系统属性的能量(如孤对、共轭和氢结合等)。采用 QEq 算法计算原子电荷进而最小化系统静电能<sup>[19-20]</sup>。力场参数采用 Wang 等<sup>[12]</sup>为硅基体系开发的原子相互作用模型,该反应力场结合静电相互作用成功揭示大分子、聚合物的结构和化学稳定性<sup>[21]</sup>,广泛应用于复杂有机硅化合物。

### 1.3 分子动力学模拟与退火算法

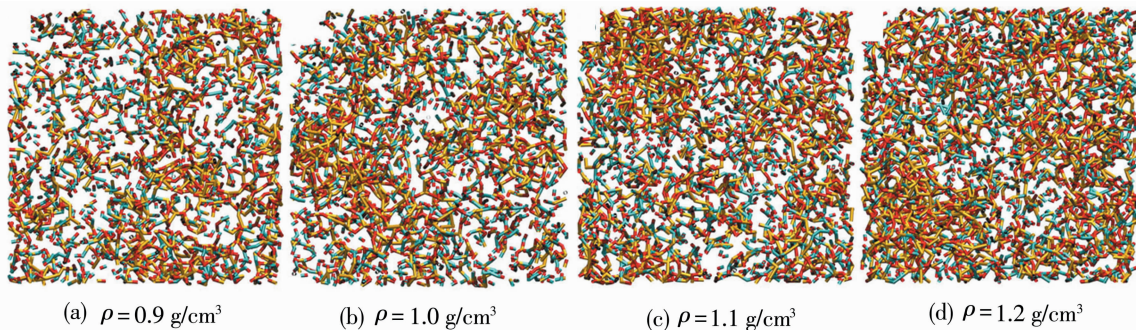
采用分子动力学模拟构建 BTESA 有机杂化硅膜的分子模型。为避免低温模拟使系统陷入亚稳态,采用退火算法搜索更广泛的样本空间<sup>[22]</sup>。温度  $T$  从  $10\,000 \text{ K}$  逐渐退火到  $300 \text{ K}$ ,下降速率设置为  $T_{\text{new}}=0.9T_{\text{old}}$ 。运动方程采用 Velocity-Verlet 算法积分<sup>[23]</sup>,模拟时长  $10 \text{ ps}$ ,时间步长  $0.1 \text{ fs}$ 。每个样品在退火模拟阶段的总时长大于  $130 \text{ ps}$ 。最后,在  $T=300 \text{ K}$  下执行  $50 \text{ ps}$  的分子动力学模拟,确保模拟系统达到平衡。分子动力学模拟在 NVT 系统中进行,采用 Berendsen 算法控制温度,耦合时长  $10 \text{ fs}$ <sup>[24]</sup>。采用周期性边界条件(PBC)以避免尺寸效应。分子动力学模拟采用 LAMMPS 软件包(稳定版,发布日期:2022年6月23日)<sup>[25]</sup>。

## 2 结果与讨论

### 2.1 BTESA 有机杂化硅膜的分子构型

采用上述分子模拟策略,获取具有不同质量密度

( $\rho=0.9, 1.0, 1.1$  和  $1.2 \text{ g/cm}^3$ ) 的 BTESA 膜样品的分子构型. 如图 2 所示,所有 BTESA 样品均呈现多孔结构和无定型结构. 该分子结构主要由 C—Si—O 主链构成,并伴有若干孤立的  $\text{CO}_2$  等小分子.



(碳、氧和硅原子分别以灰色、白色和黑色表示)

图 2 不同密度的 BTESA 分子构型

Fig. 2 Molecular configurations of BTESA with different densities

图 3(a)展示了系统势能(每个原子)与 BTESA 样品密度的函数关系. 尽管密度不同,所有样品的系统能量均小于  $\text{SiO}_2$  的能量 ( $-148.73 \text{ kcal/mol}$ )<sup>[26-27]</sup>. 结果表明 BTESA 样品的稳定性不如由相同元素组成的完美晶体,即无定形结构的稳定性低于相应完美晶体结构. 另一方面, BTESA 样品的能量随密度变化较小,表明所有结构均已取样到基态构型. 否则,某一样品在处于亚稳态时,该系统的能量将远高于其他样品. 值得注意的是,能量—密度曲线在  $\rho=1.0 \text{ g/cm}^3$  和  $\rho=1.1 \text{ g/cm}^3$  之间出现微小转折. 这是因为当密度较低时,自由空间体积较大,导致未成键原子比例较高,总体势能较高;而模型密度大于 BTESA 样品实验密度时,自由空间体积较小,几乎所有原子被限制在成键范围内,导致系

统能量较低. 同时,该转折点的出现表明实验密度在  $1.0\sim 1.1 \text{ g/cm}^3$  范围内,与后续的比表面积结果一致.

采用 Coleman 算法<sup>[28]</sup> 计算分子模拟获取的 BTESA 样品的 X 射线衍射(XRD)图谱. 如图 3(b)所示,由于不存在可观察到的晶体衍射峰,确认了本文获取的 BTESA 样品呈现无定形结构. 同时, BTESA 样品的 XRD 图谱与 Guo 等<sup>[29]</sup> 报道的实验数据一致,表明分子模拟策略成功地构建了 BTE-SA 有机杂化硅膜的多孔纳米分子模型. 此外, BTE-SA 样品的 XRD 图谱包含以  $2\theta=12^\circ$  为中心的小衍射峰,表明 BTESA 网络中形成局部有序结构和一些相对较大的孔隙,归因于刚性乙炔桥的  $\pi-\pi$  耦合效应.

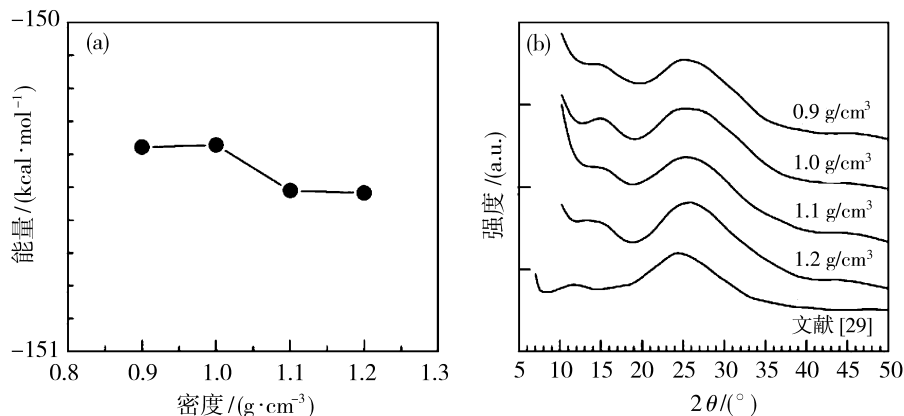
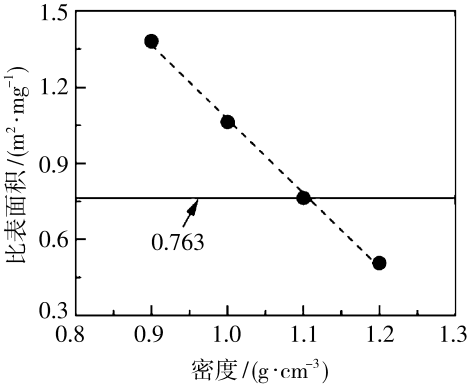


图 3 密度与能量的函数关系(a)及 BTESA 的 XRD 衍射图谱(b)

Fig. 3 Density as a function of energy (a) and XRD pattern of BTESA (b)

2.2 BTESA 的比表面积

采用比表面积(Specific Surface Area,SSA)为评价指标,旨在获得与实验密度相匹配的 BTESA 样品的分子模型.图 4 显示了 BTESA 样品的 SSA 与密度  $\rho$  之间的函数关系.如图 4 所示,BTESA 有机杂化硅膜的比表面积随着样品密度  $\rho$  增加而减小.密度  $\rho=1.1\text{ g/cm}^3$  的 BTESA 样品的比表面积为  $0.763\text{ m}^2/\text{mg}$ ,与 Xu 等<sup>[30]</sup>的实验数据基本一致.为了使讨论尽可能简单,在下面的讨论中仅考虑密度  $\rho=1.1\text{ g/cm}^3$  的 BTESA 样品.



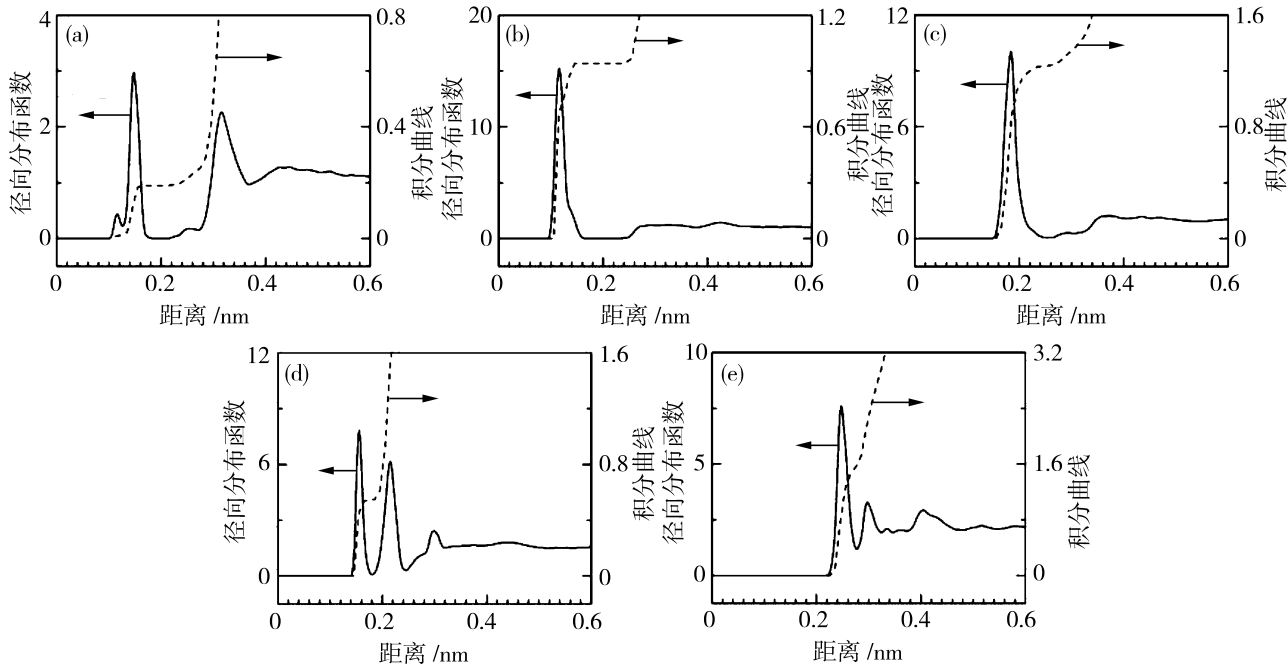
(黑色水平线为 Xu 等<sup>[30]</sup>的实验数据)

图 4 不同密度 BTESA 分子构型的比表面积  
Fig. 4 Specific surface areas of different density BTESA molecular configurations

2.3 BTESA 有机杂化硅膜的成键分析

为解析 BTESA 样品的分子结构,分析了两种元素  $\alpha\beta$  之间的径向分布函数( $g_{\alpha\beta}$ )和配位数(即径向分布函数的积分曲线).图 5(a)碳碳径向分布函数曲线在分离距离为  $0.115$  和  $0.145\text{ nm}$  各有峰值,与实验数据碳碳三键  $0.118\text{ nm}$ <sup>[31]</sup>和碳碳共轭单键  $0.145\text{ nm}$ <sup>[31]</sup>一致,这说明采用的分子建模策略成功地模拟出 BTESA 中的乙炔桥.特别注意, $0.145\text{ nm}$ 处峰值远高于  $0.115\text{ nm}$ 处说明该结构中 共轭单键占主导地位,共轭单键的高稳定性使得膜结构更加稳定.图 5(a)积分曲线对应的值约为  $0.2$ ,这说明碳碳成键在 BTESA 结构中相对稀缺.图 5(b)碳氧径向分布函数曲线在  $0.115\text{ nm}$ 处出现峰值,这与二氧化碳的碳氧双键  $0.116\text{ nm}$ <sup>[32]</sup>完全吻合,说明结构中存在二氧化碳分子.然而图 5(b)积分曲线对应的值约为  $1$  低于  $2$ ,表明结构中可能存在羰基化合物( $0.123\text{ nm}$ <sup>[33]</sup>)降低了积分平均值.

图 5(c)硅碳径向分布函数曲线在  $0.185\text{ nm}$ 处有峰值,与实验数据硅碳单键  $0.186\text{ nm}$ <sup>[34]</sup>非常吻合.图 5(c)积分曲线在峰值末端的值约为  $1.2$ ,说明 BTESA 分子模型具有大量的 Si—C 结构,使其能够适应各种变形并形成更开放的孔结构.图 5(d)和 5(e)的径向分布函数曲线分别在  $0.155$ 和  $0.245\text{ nm}$



(a)碳碳;(b)碳氧;(c)硅碳;(d)硅氧;(e)硅硅

图 5  $1.1\text{ g/cm}^3$  BTESA 分子构型的成键分析

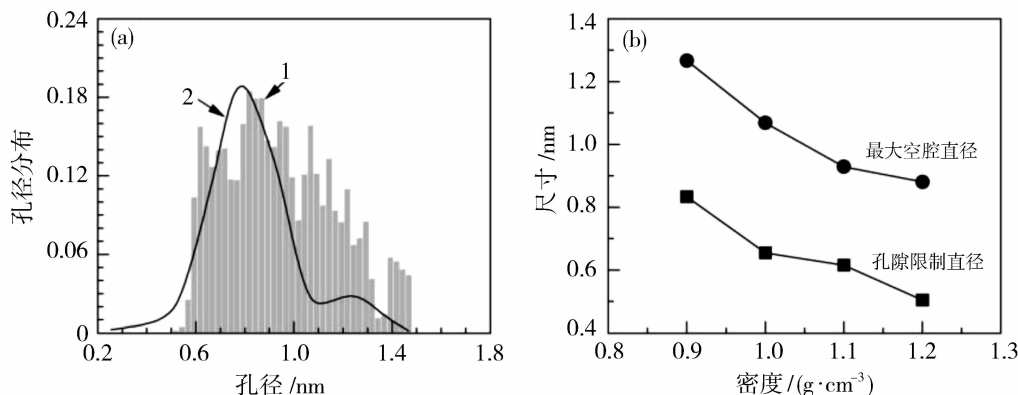
Fig. 5 Bonding analysis of  $1.1\text{ g/cm}^3$  BTESA molecular configuration

处有第一处峰值,与实验数据硅氧单键  $0.160\text{ nm}^{[35]}$  和硅硅单键  $0.250\text{ nm}^{[36]}$  非常吻合. 图 5(d) 和 5(e) 的积分曲线在峰值末端的值分别约为 0.5 和 1.5, 并且  $g_{\text{SiO}}$  和  $g_{\text{SiSi}}$  都出现了多个峰值, 表明可能形成了 Si—O—Si 复杂的网络结构.

## 2.4 拓扑和形态

本文仅考虑密度  $\rho = 1.1\text{ g/cm}^3$  的 BTESA 样品, 为了了解本工作中获得的这些 BTESA 样品的拓扑和形态, 采用 PoreBlazer<sup>[37]</sup> 软件包确定了它们的孔径分布 (Pore Size Distribution, PSD). 应该强调的是, 使用该算法确定的可及孔径对探测分子尺

寸的微小变化极其敏感. 该算法使用的是氦气, 而实验上使用的是氮气吸附来测量孔径分布. 另一方面, 结构中形成的气体分子 ( $\text{CO}_2$ ) 减小了可及孔径. 由于这两个原因, 使用这种算法确定的孔径会略小于实验数据. 在这项工作中, 认为偏移特定值  $\sigma = 0.28\text{ nm}$  是许多吸附实验中常用的 LJ 距离参数<sup>[38–39]</sup>. 图 6(a) 中直方图显示了密度  $\rho = 1.1\text{ g/cm}^3$  的 BTESA 样品偏移后的孔径分布. 正如预期的那样, 图 6(a) 中的曲线 1 和 2 都表现出宽且均匀的孔径分布, 这与 Xu 等<sup>[30]</sup> 的实验数据非常吻合.



(a) 中 1 是偏移后的模拟数据; 2 为 Xu 等<sup>[30]</sup> 的实验数据

图 6 BTESA 的孔径分布(a)及 BTESA 的孔隙数据(b)

Fig. 6 Pore size distribution of BTESA (a) and pore data of BTESA (b)

图 6(b) 显示了最大空腔直径和孔隙限制直径作为样品密度的函数. 其中孔隙限制直径是渗透通过材料的最大球体直径, 最大空腔直径是可以容纳在材料孔隙系统内的最大球体直径<sup>[40]</sup>. 据观察, 孔隙限制直径和最大空腔直径都随着样品密度的增加而减小, 这意味着膜材料的孔隙结构变得更加均匀, 减少了大的不规则空腔, 这可能有助于提高膜的结构完整性和稳定性. 另外, 从图 2 不同密度的分子构型也可以看出, 随着密度的增加, 立方体内元素分布越紧密, 孔隙在减小.

## 3 结论

利用分子模拟技术, 在纳米尺度上重建了 BTESA 有机杂化硅膜的分子模型, 获得了与实验数据一致的理论计算结果. XRD 图案表明, 分子模型复制了 BTESA 有机杂化硅膜的无定形结构. 通过比表面积筛选分子模型来匹配实验密度, 发现  $1.1\text{ g/cm}^3$  BTESA 分子构型的比表面积为  $0.763\text{ m}^2/\text{mg}$ , 与实验数据一致. 通过孔径分布分析, 发现

BTESA 样品的孔径集中分布在  $0.8\text{ nm}$  左右, 且具有更开放的孔结构, 归因于具有较大刚性乙炔桥的有机硅网络将进一步防止孔的坍塌和死端孔的形成. 该分子模拟策略中仍存在一些技术限制, 比如: 分子模拟中生成的 BTESA 样品中仅观察到一些  $-\text{C}\equiv\text{C}-$  基团. 尽管存在限制, 分子模型仍准确地再现了 BTESA 膜结构的孔隙拓扑结构和形态. 在解决分子模拟中基团形成的技术问题之后, 完美的有机硅分子模型有望在纳米尺度上探索气液相的渗透行为.

## 参考文献:

- [1] Moriyama N, Kawano Y, Wang Q, *et al.* Pervaporation via silicon-based membranes: Correlation and prediction of performance in pervaporation and gas permeation[J]. *AIChE J*, 2021, 67(7):e17223.
- [2] Nakahiro K, Yu L, Nagasawa H, *et al.* Pore structure controllability and  $\text{CO}_2$  permeation properties of silica-derived membranes with a dual-network structure[J].

- Ind Eng Chem Res, 2021, 60(23):8527—8537.
- [3] Dong G, Zhang Y, Sato T, *et al.* Reverse osmosis and pervaporation of organic liquids using organosilica membranes: Performance analysis and predictions [J]. AICHE J, 2022, 68:e17585.
- [4] Dong G, Nagasawa H, Kanezashi M, *et al.* Experimental study and modeling of organic solvent reverse osmosis separations through organosilica membranes [J]. AICHE J, 2020, 66(9):e16283.
- [5] Jiang Q, Guo M. Network structure engineering of organosilica membranes for enhanced CO<sub>2</sub> capture performance [J]. Membranes, 2022, 12(5):470.
- [6] Guo M, Kanezashi M, Nagasawa H, *et al.* Pore sub-nano-environment engineering of organosilica membranes for highly selective propylene/propane separation [J]. J Membr Sci, 2020, 603:117999.
- [7] Ma Y, Chew J W. Investigation of membrane fouling phenomenon using molecular dynamics simulations: A review[J]. J Membr Sci, 2022, 661:120874.
- [8] Lee J M, Han H, Jin S, *et al.* A review on recent progress in the aspect of stability of oxygen reduction electrocatalysts for proton-exchange membrane fuel cell; Quantum mechanics and experimental approaches[J]. Energy Technol, 2019, 7(9):1900312.
- [9] Tomohisa Y, Toshinori T, Asaeda M. Molecular dynamics study of gas permeation through amorphous silica network and inter-particle pores on microporous silica membranes[J]. Mol Phys, 2004, 102:191—202.
- [10] Chang K S, Yoshioka T, Kanezashi M, *et al.* Molecular simulation of micro-structures and gas diffusion behavior of organic-inorganic hybrid amorphous silica membranes[J]. J Membr Sci, 2011, 381:90—101.
- [11] Takashi S, Tomohisa Y, Hiroki N, *et al.* Molecular dynamics simulation study on characterization of bis(triethoxysilyl)-ethane and bis(triethoxysilyl)ethylene derived silica-based membranes [J]. Desalin Water Treat, 2013, 51:5248—5253.
- [12] Wang Y, Shi Y, Sun Q, *et al.* Development of a transferable reaxFF parameter set for carbon- and silicon-based solid systems[J]. J Phys Chem C, 2020, 124:10007—10015.
- [13] Ren X, Tsuru T. Organosilica-based membranes in gas and liquid-phase separation[J]. Membranes, 2019, 9: 107.
- [14] Kanezashi M, Yoneda Y, Nagasawa H, *et al.* Gas permeation properties for organosilica membranes with different Si/C ratios and evaluation of microporous structures[J]. AICHE J, 2017, 63:4491—4498.
- [15] Nagasawa H, Minamizawa T, Kanezashi M, *et al.* Microporous organosilica membranes for gas separation prepared via PECVD using different O/Si ratio precursors[J]. J Membr Sci, 2015, 489:11—19.
- [16] Van D L A, Roualdes S, Berjoan R, *et al.* Mass density determination of thin organosilicon films by X-ray reflectometry[J]. Appl Surf Sci, 2001, 173:115—121.
- [17] Chenoweth K, Van D, Adri C T, *et al.* ReaxFF reactive force field for molecular dynamics simulations of hydrocarbon oxidation [J]. J Phys Chem A, 2008, 112:1040—1053.
- [18] Chen B, Diao Z J, Zhao Y L, *et al.* A ReaxFF molecular dynamics (MD) simulation for the hydrogenation reaction with coal related model compounds[J]. Fuel, 2015, 154:114—122.
- [19] Rappe A K, Goddard W A. Charge equilibration for molecular dynamics simulations [J]. J Phys Chem, 1991, 95:3358—3363.
- [20] Ongari D, Boyd P G, Kadioglu O, *et al.* Evaluating charge equilibration methods to generate electrostatic fields in nanoporous materials [J]. J Chem Theory Comput, 2019, 15:382—401.
- [21] Senftle T P, Hong S, Islam M M, *et al.* The reaxFF reactive force-field: Development, applications and future directions[J]. NPJ Comput Mater, 2016, 2:15011.
- [22] Bousige C, Boğan A, Ulm F J, *et al.* Optimized molecular reconstruction procedure combining hybrid reverse Monte Carlo and molecular dynamics[J]. J Chem Phys, 2015, 142:114112.
- [23] Tuckerman M, Berne B J, Martyna G J. Reversible multiple time scale molecular dynamics [J]. J Chem Phys, 1992, 97:1990—2001.
- [24] Berendsen H J C, Postma J P M, Van G W F, *et al.* Molecular dynamics with coupling to an external bath [J]. J Chem Phys, 1984, 81:3684—3690.
- [25] Plimpton S. Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics[J]. J Comput Phys, 1995, 117:1—19.
- [26] Chen J, Zhang Z, Guo Y, *et al.* Revisiting the electronic and optical properties of SiO<sub>2</sub> polymorphs by hybrid functional calculations[J]. J Appl Phys, 2023, 133:044101.
- [27] Niu H, Piaggi P M, Invernizzi M, *et al.* Molecular dynamics simulations of liquid silica crystallization[J]. Proc Natl Acad Sci, 2018, 115:5348—5352.



- [28] Coleman S P, Spearot D E, Capolungo L. Virtual diffusion analysis of Ni [010] symmetric tilt grain boundaries[J]. *Modell Simul Mater Sci Eng*, 2013, 21:055020.
- [29] Guo M, Kanezashi M, Nagasawa H, *et al.* Tailoring the microstructure and permeation properties of bridged organosilica membranes via control of the bond angles[J]. *J Membr Sci*, 2019, 584:56–65.
- [30] Xu R, Ibrahim S M, Kanezashi M, *et al.* New insights into the microstructure-separation properties of organosilica membranes with ethane, ethylene, and acetylene bridges [J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2014, 6:9357–9364.
- [31] Michael B S, Jerry M. March's advanced organic chemistry[M]//John Wiley Sons Ltd, 2006, Chapter 1:24.
- [32] Potoff J J, Siepmann J I. Vapor-liquid equilibria of mixtures containing alkanes, carbon dioxide, and nitrogen[J]. *AIChE J*, 2001, 47:1676–1682.
- [33] 陈碧芬. 应用有机化学[M]//宁波:宁波出版社, 2012.
- [34] Chen C, Huang C, Lin Y, *et al.* The affinity of Si–N and Si–C bonding in amorphous silicon carbon nitride (a-SiCN) thin film[J]. *Diamond Relat Mater*, 2005, 14:1126–1130.
- [35] Weinhold F, West R. The nature of the silicon-oxygen bond[J]. *Organometallics*, 2011, 30:5815–5824.
- [36] Yan W, Gao T, Guo X, *et al.* Structural properties of liquid SiC during rapid solidification[J]. *Sci World J*, 2013, 2013:273023.
- [37] Sarkisov L, Bueno P R, Sutharson M, *et al.* Materials informatics with PoreBlazer v4. 0 and the CSD MOF database[J]. *Chem Mater*, 2020, 32:9849–9867.
- [38] Do D D, Do H D. Effects of potential models on the adsorption of ethane and ethylene on graphitized thermal carbon black. Study of two-dimensional critical temperature and isosteric heat versus loading [J]. *Langmuir*, 2004, 20:10889–10899.
- [39] Kohmuan P, Inthomya W, Wongkoblaph A, *et al.* Monte carlo simulation and experimental studies of CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> and their mixture capture in porous carbons [J]. *Molecules*, 2021, 26(9):2413.
- [40] Krishnapriyan A S, Montoya J, Haranczyk M, *et al.* Machine learning with persistent homology and chemical word embeddings improves prediction accuracy and interpretability in metal-organic frameworks[J]. *Sci Rep* 2021, 11(1):8888.

## Reconstruction of molecular models of an organosilicon membrane

ZHANG Tao, JIN Dongliang, WU Nanhua, ZHONG Jing

(School of Petrochemical Engineering, Jiangsu Key Laboratory of Green Catalytic Materials and Technology, Changzhou University, Changzhou 213164, China)

**Abstract:** BTESA organosilicon membranes have complex amorphous structures and are widely used in gas separation, organic solvent treatment and energy storage, but there is still a lack of mature molecular-level characterisation models. In this paper, a molecular model of BTESA organosilicon membrane is constructed on the nanoscale by combining molecular dynamics simulation and reaction force field, and X-ray diffraction, radial distribution function, and pore size distribution are used to probe the chemical structure and pore topology of this molecular model. The results show that the diffraction patterns of the BTESA samples constructed using molecular modelling are consistent with the experimental data and accurately reveal the chemical structure and pore topology of the BTESA organosilicon membrane. The results provide a well-established nanoscale model construction method and pore topology analysis technique for BTESA organosilicon membranes and other organosilicon membranes.

**Key words:** organosilicon membrane; molecular dynamics; chemical structure; reactive force field; pore topology