

УДК 549.67

ПОРИСТОСТЬ И ТОПОЛОГИЯ ЦЕОЛИТНЫХ СТРУКТУР

Г.В. Цицишвили, В.Г. Цицишвили

Институт физической и органической химии им. П.Г.Меликишвили
Тбилисского государственного университета им. И.Джавахишвили
ул. Анны Политковской 5, Тбилиси 0186, Грузия, physorgchem@gmail.com

Рассмотрена взаимосвязь пористости цеолитных структур с их топологическими характеристиками – петлями конфигурации и координационными последовательностями. Показано, что высокая пористость характерна для топологически "сложных" структур, однако значительно большую роль играют координационные последовательности.

ВВЕДЕНИЕ

Многообразие структур цеолитов и цеолитоподобных материалов [1] приводит к определенным сложностям при их описании. Известно, что плотность решетки (FD, Framework Density) цеолитных структур, выраженная через количество Т-атомов, приходящихся на 1 nm^3 , может быть принята только в качестве простого критерия для отличия микропористых цеолитов от "плотных" силикатов, значение FD для которых, как правило, превышает 21 T/nm^3 . Наибольшей плотностью среди цеолитных структур обладают CAS (FD = 20,6) и бикитаит (BIK, FD = 20,2) с "одномерными" каналами, несколько ниже плотность анальцима (ANA, FD = 18,8) с иррегулярными каналами, в то время как широкопористые цеолиты с "трехмерными" каналами, например, фожазит (FAU) и цеолит типа А (LTA), характеризуются низкой плотностью: $FD_{\text{FAU}} = 12,7$ и $FD_{\text{LTA}} = 12,9$.

Являясь усредненной мерой пористости, FD не отражает деталей кристаллической структуры (размер "входных окон", размерность и ориентация каналов), информацию о которых несут топологические характеристики – петли конфигурации (LC, Loop Configuration) Т-атомов и их координационные последовательности (CS, Coordination Sequences). Целью данной работы было установить, как они связаны с пористостью структуры цеолитов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Петля LC является простым графом, который показывает во сколько 3- или 4-членных колец вовлечен данный Т-атом цеолитной

структуры и как эти кольца связаны в пространстве. В известных к настоящему времени структурах цеолитов и цеолитоподобных материалов имеется 12 типов петель, еще 4 несвязанных графа могут характеризовать прерванные решетки, но в реальных структурах природных и синтетических цеолитов наиболее часто встречаются только 6 типов петель, расчет характеристических полиномов $P_G = a_0 + a_1x + a_2x^2 + \dots + a_{n-1}x^{n-1} + x^n$ матриц смежности которых и представление их в виде векторов $(a_0, a_1, a_2, \dots, a_{n-1}, 1)$ было проведено ранее [2]. Это позволило сравнить индексы "подобия" петель и их "сложность" так, как это осуществляется при количественной оценке структурного подобия органических молекул [3, 4], за тем исключением, что степень "самоподобия" во всех случаях подвергалась нормировке и было использовано понятие "скольжения" векторов низкой размерности вдоль "длинных" векторов, вполне допустимое для кристаллических цеолитных структур, в отличие от изолированных органических молекул.

Если для простоты ограничиться структурами, которые характеризуются только одной петлей конфигурации LC, то мы можем рассмотреть 5 графов, представленных в табл. 1, где также приведены соответствующие значения "сложности" ($D = \lg k/SI$, SI – индекс "подобия", k – число вершин графа; граф а – "цеолитный метан", рассматриваемый как простейшая эталонная структура с наименьшей "сложностью" $D = 0$).

Табл. 1. Петли конфигурации и их "сложность" [2]

	a	b	c	d	e
LC					
D	0	1.09	1.14	1.88	2.4

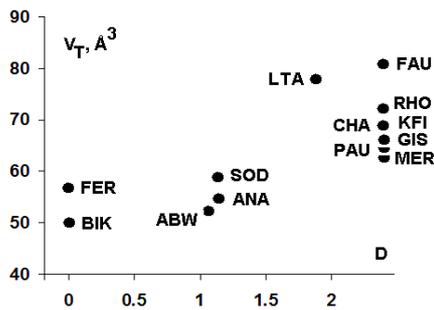


Рис. 1. Объем, занимаемый Т-атомом, в зависимости от "сложности" структуры

В качестве меры пористости, наряду с плотностью решетки, можно использовать V_T – средние объемы, занимаемые Т-атомом, которые вычисляются по объемам элементарных ячеек, известных из данных рентгенодифрактометрии [5]. На рис. 1 показаны такие средние объемы для цеолитов, структура которых описывается одной петлей конфигурации ЛС, отнесенные к ее "сложности" D .

В целом, с ростом "сложности" структуры возрастает объем, занимаемый Т-атомом, однако для структур с одинаковыми петлями конфигурации пористость изменяется в довольно широких пределах и картина не имеет полной ясности. Так, "простейшие" структуры ВИК и FER фактически различаются только по объему элементарной ячейки (298 и 2028 \AA^3 соответственно), т.е. по n – числу Т-атомов в решетке $[Al_xSi_{n-x}O_n]$ ($n_{BIK} = 6$, $n_{FER} = 36$). Геометрически невозможно представить, что это число может определять пористость, к тому же для структур "средней сложности" (содалит (SOD) и ANA) большая пористость характерна для имеющей меньший объем ячейки (700 \AA^3 , $n_{SOD} = 12$) структуры SOD, нежели для структуры ANA (2571 \AA^3 , $n_{ANA} = 48$). Для наиболее "сложных" структур максимальную пористость имеет FAU с весьма крупной ячейкой (15500 \AA^3 , $n_{FAU} = 192$), но паулингит, имеющий максимальную ячейку (43218 \AA^3 , $n_{PAU} = 672$), характеризуется сравнительно невысокой пористостью, хотя и превышающую таковую для топологически более "простых" структур.

В любом случае, нет возможности установить какую-либо корреляцию между числом Т-атомов в решетке и ее пористостью, а корреляция "пористость – сложность" имеет лишь качественный характер. Возможной причиной этого могут быть различия в координационных последовательностях, определяющих число Т-атомов в каждом последующем слое.

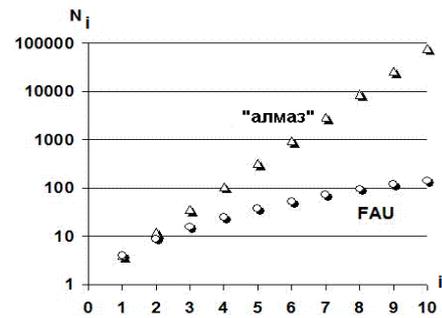


Рис. 2. Рост числа Т-атомов в i -м координационном слое для "алмаза" и фожазита

На рис. 2 показано, как это число возрастает для идеальной "плотной" тетраэдрической структуры ("алмаза") и типичного широкопористого цеолита – фожазита.

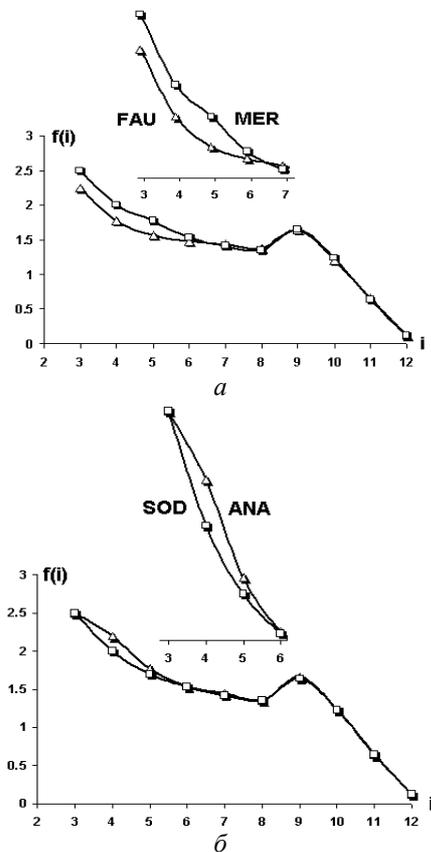


Рис. 3. Изменения фактора $f(i)$ в структурах: a – фожазита и мерлиноита; b – содалита и анальцима

Наглядное графическое представление о координационных последовательностях CS в структурах цеолитов дает фактор $f(i)$, определяющий изменение числа Т-атомов N_i при переходе от i -го слоя к последующему слою $i+1$: $N_{i+1} = f(i)N_i$ (для идеальной "плотной" структуры $f(i) = 3$). На рис. 3а показаны изменения фактора $f(i)$ для описываемых "сложным" графом цеолитных структур с наибольшей (FAU) и наименьшей (MER)

пористостью, а на рис. 3б – $f(i)$ для структур с более "простыми" LC, имеющих невысокую, но различающуюся пористость.

Как видно из этих рисунков, изменения фактора $f(i)$ качественно носят общий характер – с удалением от центрального T-атома он сперва уменьшается, для слоя $i=9$ снова возрастает, после чего настолько резко уменьшается, что при $i > 12$ решетка практически перестает включать в себя новые T-атомы, не участвующие в образующих "входные окна" трех- или четырехчленных колец.

Таким образом, существенные различия в $f(i)$ и пористости цеолитов проявляются в ближайших к центральному T-атому слоях (для "сложных" структур FAU и MER вплоть до слоя $i=6$, для более "простых" структур SOD и ANA – в слоях 3 и 4), и нивелируются после определенного слоя, более далекого для "сложных" структур. Эти особенности и специфичность по отношению к типу решетки не связаны с размерами элементарной ячейки, поскольку для решеток $[Al_xSi_{n-x}O_n]$ с небольшим числом T-атомов ($n < 32$) различия в пористости и второй максимум $f(i=9)$ наблюдаются для кластеров, включающих несколько элементарных ячеек, в то время как размеры микропор FAU ($n=192$) полностью определяются в пределах объема элементарной ячейки. Разумеется, картина становится намного более сложной для структур, топология которых описывается двумя или большим числом петель конфигурации и несколькими координационными последовательностями. Возможные подходы к решению первого вопроса рассмотрены в работе [2], но "сложность" подобных структур не

имеет большого значения для пористости. Практический интерес имеют структуры с несколькими CS, в частности – наиболее широко применяемый цеолит, клиноптилолит, относящийся к типу HEU, структура которого описывается пятью координационными последовательностями. Графики $f(i)$ этих последовательностей имеют рассмотренный выше универсальный характер, для четырех из них максимум также наблюдается для слоя $i=9$, для одной он выражен не столь резко и соответствует слою $i=8$. Если принять, что каждая CS вносит равный вклад в пористость решетки, то для клиноптилолита получается та же картина, что и для широкопористых цеолитов.

В итоге можно отметить, что высокая пористость характерна для топологически "сложных" структур, однако координационные последовательности играют значительно большую роль.

ЛИТЕРАТУРА

1. Meier W.M., Olson D.H., Baerlocher Ch. Atlas of Zeolite Structure Types. – New York: Elsevier, 1996. – 230 p.
2. Tsitsishvili V. Similarity of zeolite micropore structures // Bull. Georg Nat. Acad. Sci. – 2007. – V. 175, N 1. – P. 52–56.
3. Берц С., Херндон У. Искусственный интеллект: применение в химии / под ред. Т. Пирса, Б. Хони. – Москва: Мир, 1988. – 199 с.
4. Lekishvili G.N. On the characterization of molecular stereostructure: 1. Cis-trans isomerism // J. Chem. Inf. Comput. Sci. – 1997. – V. 37, N 4. – P. 924–928.
5. Mortier W.J. Compilation of Extra Framework Sites in Zeolites. – London: Butterworth Scientific, 1982. – 67 p.

Поступила 08.04.2011, принята 06.06.2011

Пористість та топологія цеолітних структур

Г.В.Цицишвілі, В.Г.Цицишвілі

Інститут фізичної та органічної хімії ім. П.Г. Мелікішвілі Тбіліського державного університету ім. І. Джавахішвілі вул. Анни Політковської 5, Тбілісі 0186, Грузія, physorgchem@gmail.com

Розглянуто взаємозв'язок пористості цеолітних структур з їхніми топологічними характеристиками – петлями конфігурації та координаційними послідовностями. Показано, що висока пористість характерна для топологічно "складних" структур, однак набагато більшу роль відіграють координаційні послідовності.

Porosity and Topology of Zeolite Structures

G. Tsitsishvili, V. Tsitsishvili

Melikishvili Institute of Physical and Organic Chemistry, Javakhishvili Tbilisi State University
5 Anna Politkovskaia Street, Tbilisi 0186, Georgia, physorgchem@gmail.com

The interrelations between porosity of zeolite structures and their topological measures have been considered. High porosity has been shown to be characteristic of topologically "complicated" structures; nevertheless, coordination sequences are found to be much more significant.