

محمد بن
الله
البرقي



دانشگاه صنعتی اصفهان
دانشکده شیمی

محاسبه و بررسی نفوذ گاز دی سولفید کربن در زئولیت ITQ-7 به روش شبیه‌سازی دینامیک مولکولی

پایان نامه کارشناسی ارشد شیمی فیزیک

محمد محسن لغوی

اساتید راهنما
پروفسور بیژن نجفی
دکتر سامان علوی



دانشگاه صنعتی اصفهان
دانشکده شیمی

پایان نامه کارشناسی ارشد رشته شیمی فیزیک آقای محمد محسن لغوی
تحت عنوان

محاسبه و بررسی نفوذ گاز دی سولفید کربن در زئولیت ITQ-7 به روش
شبیه‌سازی دینامیک مولکولی

در تاریخ ۸۸/۹/۱۷ توسط کمیته تخصصی زیر مورد بررسی و تصویب نهایی قرار گرفت.

۱- اساتید راهنمای پایان نامه

دکتر بیژن نجفی

دکتر سامان علوی

۲- استاد داور

دکتر عزت کشاورزی

۳- استاد داور

دکتر حسن حدادزاده

سرپرست تحصیلات تکمیلی دانشکده

دکتر بیژن نجفی

این مجموعه را به پدر و مادر عزیزم تقدیم می‌نمایم که جوانی خود را خالصانه و عاشقانه نثار فرزندانشان کرده‌اند
و زحمات پاک و صادقانه آن‌ها را سپاس می‌گویم و بردست آن‌ها بوسه می‌زنم.

مشکر و قدردانی:

در این جالازم می‌دانم از اساتید ارجمند آقایان پروفوریشن نجفی و دکتر سلمان علوی به سبب زحمات فراوان و رهنمودهای ارزشمندشان سپاسگذاری نمایم.

همچنین از خانم دکتر کشاورزی و آقای دکتر حدادزاده که مطالعه و داوری این تحقیق را تسهیل نمودند، مشکر می‌نمایم. از اساتید گروه شیمی فیزیک، پروفور تیرزچی، دکتر فرخ پور، دکتر غایب، دکتر ثانی و به ویژه دکتر کشاورزی که بنده مستخرب‌بومم از رهنمودها و تجارب ایشان بهره‌گیرم، کمال مشکر را دارم. از تمامی دوستانم در گروه شیمی‌سازی آقای دکتر حسین محمدی‌نیش، خانم فاطمه امیرسیف‌الدینی، خانم راضیه ربیعی و خانم لیلا فانی که در انجام این پروژه مرایاری کردند، مشکر و قدردانی می‌نمایم.

از آقای سیروس خواجه‌زاده که تجربیات و دانش خود را در اختیار اینجانب قرار دادند سپاسگذارم و همین‌طور از خانم‌ها دکتر مرهمان سبزه‌زاری، دکتر آمنه تقی‌زاده، دکتر افسانه مالکی، دکتر صفورا حیدری و خانم نجمه فانی سپاسگذاری می‌کنم که در طول این دوره با صبر و حوصله سوالات بنده را پاسخگو بودند. از آقای حسین شرافتمند که در دوره کارشناسی و کارشناسی ارشد به عنوان یک دوست واقعی در کنار من بودند، کمال مشکر را دارم و توفیق روز افزون ایشان را از خدای متعال خواستارم. در پایان از سایر دوستان و اساتید که در همه مقاطع تحصیلی از محضر آن‌ها علم آموختم، قدردانی می‌نمایم.

فهرست مطالب

صفحه

عنوان

هشت	فهرست مطالب
۱	چکیده
	فصل اول: مقدمه
۳	۱-۱- تاریخچه
۴	۲-۱- تشخیص زئولیت
۴	۳-۱- بررسی دقیق ساختار زئولیت‌ها
۴	۴-۱- شکل‌گیری زئولیت‌های طبیعی
۵	۵-۱- تولید زئولیت به روش مصنوعی
۵	۶-۱- اصطلاحات مربوط به زئولیت‌ها
۱۰	۷-۱- فرمول شیمیایی کریستال
۱۰	۱-۷-۱- ترکیب شیمیایی گونه‌های مهمان
۱۰	۲-۷-۱- ترکیب شیمیایی میزبان
۱۱	۳-۷-۱- ساختار میزبان
۱۱	۴-۷-۱- ساختار حفره‌ها
۱۱	۵-۷-۱- تقارن
۱۱	۶-۷-۱- کد IZA
۱۲	۷-۷-۱- مثالی از کاربرد فرمول شیمیایی کریستال
۱۳	۸-۱- خواص فیزیکی زئولیت‌ها
۱۳	۱-۸-۱- شکل ظاهری و اندازه‌ی ذرات زئولیت
۱۳	۲-۸-۱- سختی
۱۴	۳-۸-۱- دانسیته‌ی چهارجوب
۱۴	۴-۸-۱- رنگ
۱۴	۵-۸-۱- هدایت الکتریکی
۱۴	۶-۸-۱- حجم منافذ در زئولیت‌های آبدار شده
۱۵	۷-۸-۱- پایداری گرمایی و مقاومت در برابر اسید
۱۵	۹-۱- کاربردهای زئولیت‌ها
۱۵	۱-۹-۱- کاربرد زئولیت‌ها به عنوان جاذب
۱۷	۲-۹-۱- زئولیت‌ها به عنوان تبادل‌گر یونی
۲۰	۳-۹-۱- کاربرد کاتالیزوری زئولیت‌ها
۲۱	۱۰-۱- معرفی زئولیت ITQ-7 و دی سولفید کربن
۲۱	۱-۱۰-۱- زئولیت ITQ-7

۲۳	۱-۱۰-۲-دی سولفید کربن
فصل دوم: شبیه‌سازی رایانه‌ای	
۲۵	۱-۲-مراحل شبیه‌سازی
۲۶	۱-۱-۲-مقایسه‌ی بین روش مونت کارلو و روش دینامیک مولکولی
۲۶	۲-۲-شبیه‌سازی دینامیک مولکولی
۲۶	۱-۲-۲-تاریخچه
۲۷	۲-۲-۲-شرح مختصر از شبیه‌سازی دینامیک مولکولی
۲۸	۳-۲-۲-سیستم‌های مدل و پتانسیل برهمکنش
۳۲	۴-۲-۲-شرایط مرزی تناوبی
۳۴	۵-۲-۲-پتانسیل قطع شده
۳۴	۶-۲-۲-قرارداد حداقل تصویر
۳۵	۷-۲-۲-انواع انسامبل در شبیه‌سازی دینامیک مولکولی
۳۵	۸-۲-۲-بررسی دینامیک حرکت
۳۹	۹-۲-۲-شروع و اجرای شبیه‌سازی دینامیک مولکولی
۳۹	۱۰-۲-۲-محاسبه‌ی خواص ترمودینامیکی ساده
۴۶	۳-۲-نرم افزار DL POLY 2
۴۷	۱-۳-۲-ویژگی‌های DL POLY 2
۴۸	۲-۳-۲-فایل‌های اطلاعاتی DL POLY 2
۵۳	۴-۲-مطالعات پیشین مشابه با این پایان نامه
فصل سوم: بررسی نفوذ دی سولفید کربن در زئولیت ISV با استفاده از شبیه‌سازی دینامیک مولکولی	
۵۵	۱-۳-تهیه‌ی فایل‌های ورودی
۵۵	۱-۱-۳-تهیه‌ی فایل FIELD
۵۶	۲-۱-۳-تهیه‌ی فایل CONFIG
۵۸	۳-۱-۳-تهیه‌ی فایل CONTROL
۵۸	۲-۳-اجرای شبیه‌سازی دینامیک مولکولی
۶۰	۳-۳-نتایج شبیه‌سازی
۶۰	۱-۳-۳-بررسی میانگین مربع جابجایی (MSD)
۶۵	۲-۳-۳-بررسی ضرایب نفوذ
۷۰	۳-۳-۳-بررسی انرژی اکتیواسیون
۷۶	۴-۳-۳-بررسی نمودارهای تابع توزیع شعاعی

۳-۳-۵- بررسی انرژی جذب ۸۳

فصل چهارم: بحث و نتیجه گیری

۴-۱- شبیه سازی دینامیک مولکولی ۹۵

۴-۲- میانگین مربع جابجایی ۹۵

۴-۳- ضرایب نفوذ ۹۶

۴-۴- انرژی اکتیواسیون ۹۶

۴-۵- تابع توزیع شعاعی ۹۶

۴-۶- انرژی جذب ۹۷

۴-۷- پیشنهادات ۹۷

مراجع ۹۸

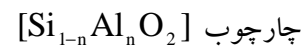
چکیده

در این پایان نامه از روش شبیه‌سازی دینامیک مولکولی برای مطالعه‌ی نفوذ مولکول‌های دی سولفید کربن در زئولیت ITQ-7 با کد ISV و فرمول شیمیایی $[Si_{64}O_{128}]$ استفاده شده است. دینامیک مولکولی روشی برای شبیه‌سازی رفتار ترمودینامیکی مواد در سه فاز جامد، مایع و گاز با استفاده از نیروها، سرعت‌ها و مکان ذرات است. در بین این عوامل، نیرو مهم‌ترین عامل است. در شبیه‌سازی دینامیک مولکولی کلاسیک، نیرو از پتانسیل کلاسیک بدست می‌آید. شبیه‌سازی‌ها در بارگذاری‌های ۲، ۴، ۶، ۸، ۱۰، ۱۲، ۱۴ و ۱۶ مولکول بر سلول واحد و در دماهای ۲۰۰، ۲۹۸، ۴۰۰، ۵۰۰، ۶۰۰ و ۷۰۰ کلوین انجام شدند. هدف از این شبیه‌سازی‌ها، مطالعه‌ی کمیتهایی مانند انرژی جذب، میانگین مربع جابجایی، ضریب نفوذ، تابع توزیع شعاعی و انرژی اکتیواسیون است. در تمامی شبیه‌سازی‌های انجام شده، فشار برابر با ۱/۰ bar و گام زمانی هر سیستم در طی شبیه‌سازی ۰/۰۰۱ ps قرار داده شد. ابتدا شبیه‌سازی‌ها برای هر بارگذاری در انسامل کانونیکال در شش دمای مختلف با نرم افزار DL POLY2 در طی ۳ ns (step ۳۰۰۰۰۰) انجام شد تا سیستم‌ها به تعادل برسند. سپس برای بدست آوردن خواصی که در بالا ذکر شد، هر یک از سیستم‌های به تعادل رسیده در مجموعه‌ی میکرو کانونیکال در طی ۵ ns (step ۵۰۰۰۰۰) شبیه‌سازی شد. با رسم منحنی‌های میانگین مربع جابجایی مستخرج از داده‌های فایل history مشاهده می‌شود که بطور کلی در تمامی بارگذاری‌ها با افزایش دما شیب منحنی‌ها افزایش می‌یابد. ضرایب نفوذ در بارگذاری‌ها و دماهای مختلفی محاسبه شدند و همانطور که انتظار می‌رفت این ضرایب با افزایش دما، روند صعودی و با افزایش بارگذاری، روند نزولی دارند. انرژی‌های اکتیواسیون به دست آمده از معادله‌ی آرنیوس برای تمامی بارگذاری‌ها مقدار تقریباً یکسانی داشت و این دلالت بر آن دارد که ضرایب نفوذ وابستگی بیشتری به دما و وابستگی کمتری به بارگذاری نشان می‌دهند. توابع توزیع شعاعی سایت‌های اتمی گوناگون در دماها و بارگذاری‌های مختلف بدست آمدند که بیشترین تغییرات در سایت کربن-کربن مشاهده شد. انرژی‌های جذب به ازای یک مولکول دی سولفید کربن در زئولیت ITQ-7 بر حسب تعداد مولکول‌ها در سلول واحد و در دماهای مختلف محاسبه شدند. مشاهده می‌شود با افزایش بارگذاری در یک دمای خاص، انرژی جذب بیشتر می‌شود و با افزایش دما، انرژی جذب در یک بارگذاری ثابت، به سمت مقادیر کمتر میل می‌کند. کلمات کلیدی: زئولیت ITQ-7، دینامیک مولکولی، شبیه‌سازی، ضریب نفوذ، دی سولفید کربن.

فصل اول

مقدمه

زئولیت‌ها آلومینوسیلیکات‌های کریستالی میکروحفره^۱ می‌باشند که از چهاروجهی‌های TO_4 تشکیل شده‌اند که T می‌تواند اتم Si یا Al باشد. برای یک ساختار کاملاً سیلیسی، اتم‌های T در TO_4 همگی Si می‌باشند. با قرار دادن Al درون چارچوب سیلیسی به علت بار +۳ روی آلومینیوم، بار چارچوب منفی می‌شود و نیاز به حضور کاتیون‌های خارج چارچوب است تا چارچوب کلی خنثی باقی بماند. ترکیب زئولیت را می‌توان با سه جزء زیر توصیف کرد [۱].



کاتیون‌های خارج چارچوب $M_{n/m}^{m+}$

فاز جذب شده nH_2O

زئولیت‌های طبیعی به ندرت خالص هستند و شامل مقادیر مختلفی از کانی‌های و یون‌های دیگر نظیر یون آهن، یون سولفات، کوارتز، شیشه بی‌شکل و زئولیت‌های مختلف هستند. از نظر ترکیبی، زئولیت‌ها مشابه کانی‌های رسی هستند. ویژگی عمده‌ی هر دو این است که هر دو دارای آلومینو سیلیکات هستند، اگرچه ساختمان کریستالی آن‌ها با هم متفاوت است. رس‌ها عمدتاً دارای یک ساختمان کریستالی لایه‌ای هستند (مشابه یک دسته کارت) و وقتی آب را جذب کرده و از بین لایه‌ها عبور می‌دهند، متورم می‌شوند. در مقابل، زئولیت‌ها دارای ساختمان کریستالی سه بعدی محکم (مشابه لانه زنبور) و شامل شبکه‌ای از حفرات و تونل‌های متصل به هم هستند. آب به‌طور آزادانه، درون و بیرون این حفره‌ها حرکت می‌کند، اما چارچوب ساختمان زئولیت ثابت باقی می‌ماند. جنبه‌ی دیگر این ساختمان این است که به علت یکسان بودن تقریبی اندازه‌ی حفره‌ها و کانال‌ها، کریستال آلومینا می‌تواند به عنوان غربال‌گر مولکولی^۲ عمل نماید.

¹ microporous

² molecular sieve

۱-۱ تاریخچه

تاریخچه‌ی زئولیت‌ها از سال ۱۷۵۶ با کشف زئولیت استیلبایت^۱ توسط معدن‌شناسی سوئدی به نام کرونتست^۲ آغاز شد. واژه‌ی زئولیت از دو کلمه‌ی یونانی زئو^۳ و لیتوس^۴ به معانی جوشیدن و سنگ مشتق شده است. در ۱۸۴۰، دامر^۵ مشاهده کرد که کریستال‌های زئولیت‌ها می‌توانند به طور برگشت‌پذیر آبدایی شوند بدون این که هیچ تغییر ظاهری در شفافیت یا ریخت‌شناسی آن‌ها صورت گیرد. ایکهرن^۶ در سال ۱۸۵۸ برگشت‌پذیری تبادل یون‌ها در زئولیت را اثبات کرد. در سال ۱۸۶۲ کلیر دیویل^۷ اولین سنتز هیدروگرمایی زئولیت‌ها را برای زئولیت لوینایت^۸ گزارش داد. در ۱۸۹۶، فریدل^۹ بعد از مشاهده‌ی جذب مایعات مختلف همانند الکل، بنزن و کلروفرم در زئولیت‌های آبدایی شده، این ایده را که ساختار زئولیت‌های آبدایی شده شامل بدنه‌ی اسفنجی باز است، اعلام کرد. گرنجین^{۱۰} در سال ۱۹۰۹ مشاهده کرد که زئولیت چبازیت^{۱۱} آبدایی شده می‌تواند مولکول‌های آمونیاک، هوا، هیدروژن و دیگر مولکول‌ها را جذب کند. در ۱۹۲۵، وایگل^{۱۲} و استینهف^{۱۳} اولین اثر غربال مولکولی زئولیت‌ها را گزارش کردند. آن‌ها متوجه شدند که کریستال‌های چبازیت آبدایی شده به سرعت می‌توانند آب، متیل الکل، اتیل الکل و فرمیک اسید را جذب کنند اما استون، اتر و بنزن را جذب نمی‌کنند. اولین ساختارهای زئولیت‌ها در ۱۹۳۰ بوسیله تیلور^{۱۴} و پائولینگ^{۱۵} تعیین شد. در ۱۹۳۲، مک‌بین^{۱۶} اصطلاح غربال مولکولی را برای تعریف مواد جامد حفره‌داری تعریف کرد که به عنوان غربال‌گرها در مقیاس مولکولی عمل می‌کنند.

تا اواسط دهه‌ی ۱۹۳۰، مقالات مرتبط با زئولیت‌ها بیشتر حاوی موضوعات تبادل یون، جذب، غربال مولکولی و خواص ساختاری و سنتز زئولیت‌ها بودند. بارر^{۱۷} از اواسط دهه‌ی ۱۹۳۰ تا دهه‌ی ۱۹۴۰ در زمینه جذب و سنتز زئولیت‌ها فعالیت کرد. بارر برای اولین بار طبقه‌بندی زئولیت‌ها را براساس اندازه‌ی مولکولی در سال ۱۹۴۵ ارائه کرد. او همچنین یکی از معروف‌ترین زئولیت‌ها با نام موردنایت^{۱۸} را سنتز کرد. از سال ۱۹۴۹ تا ۱۹۵۴، میلتن^{۱۹} و همکارش برک^{۲۰} تعدادی زئولیت تجاری از انواع A، X و Y را کشف کردند. زئولیت A نام تجاری برای زئولیت LTA است و زئولیت‌های X و Y نام‌های تجاری برای دو نوع از زئولیت با چارچوب FAU می‌باشند. در ۱۹۶۲

¹ stilbite

² Cronstedt

³ zeo

⁴ lithos

⁵ Damour

⁶ Eichhorn

⁷ Claire davielle

⁸ levynite

⁹ Friedel

¹⁰ Grandjean

¹¹ chabazite

¹² Weigel

¹³ Steinhoff

¹⁴ Taylor

¹⁵ Pauling

¹⁶ McBain

¹⁷ Barrer

¹⁸ mordenite

¹⁹ Milton

²⁰ Breck

موبیل اویل^۱ زئولیت سنتزی X را به عنوان کاتالیست کراکینگ معرفی کرد. در فاصله‌ی ۱۹۶۷ تا ۱۹۶۹ موبیل اویل سنتز زئولیت‌های پرسیلیکای نوع بتا و ZSM-5 را گزارش داد. در ۱۹۷۴ هنکل^۲ زئولیت A را به عنوان جانشینی برای فسفات‌ها در شوینده‌ها معرفی کرد. در ۱۹۸۰ فعالیت‌های بسیاری روی سنتز و کاربردهای ZSM-5 و تعداد دیگری از زئولیت‌های خانواده‌ی پرسیلیکا صورت گرفت. در ۱۹۸۲ آلومینو فسفات‌های مایکرو حفره بوسیله‌ی ویلسون^۳ گزارش شدند. در دهه‌ی ۸۰ تلاش قابل توجهی برای سنتز غربال‌گرهای مولکولی متالوسیلیکات صورت گرفت، جایی که فلزها می‌توانستند آهن، گالیم، تیتانیوم، ژرمانیم و ... باشند که آن‌ها را عموماً به درون بدنه‌ی آلومینوسیلیکات و نوعاً ZSM-5 وارد می‌کردند [۲].

۱-۲ تشخیص زئولیت

پراش پرتو ایکس متداول‌ترین روش برای تعیین ساختار زئولیت است. SEM روشی برای تعیین اندازه و ریخت‌شناسی کریستال‌های زئولیت است. SEM نام اختصاری برای تکنیک "Scanning electron microscope" می‌باشد. TEM برای مطالعه‌ی نقص رشد و نقص توده‌سازی و اخیراً برای آنالیز ساختار بکار می‌رود. TEM نام اختصاری برای تکنیک "Transmission electron microscopy" می‌باشد. روش‌های رایج برای آنالیز ساختار NMR و IR می‌باشند [۳].

۱-۳ بررسی دقیق ساختار زئولیت‌ها

یک ماده می‌تواند شامل اتم‌های متصل شده بوسیله‌ی پیوندهای شیمیایی باشد که حفره‌هایی میان این اتم‌ها تشکیل شده باشد. در یک ماده‌ی میکرو حفره^۴ یا مزو حفره^۵ منظم، حفره‌ها دارای حجم آزاد بزرگتر از کره‌ای با قطر ۰/۲۵ نانومتر می‌باشند. حفره‌ها می‌توانند خالی باشند یا از گونه‌های مهمان اشغال شده باشند. برطبق توصیه‌های IUPAC حفره‌ها با قطر آزاد کمتر از ۲ نانومتر را میکرو حفره و بین ۲ نانومتر تا ۵۰ نانومتر را مزو حفره می‌نامیم [۴]. در بحث‌های بعدی منظور از میزبان، اتم‌های به هم متصل در چارچوب زئولیت است.

۱-۴ شکل‌گیری زئولیت‌های طبیعی

خصوصیات منحصر به فرد زئولیت‌های طبیعی نظیر ساختمان چند مجرایی و ظرفیت تبادل کاتیونی آن‌ها در سال‌های خیلی دور زمانی که انفجارهای آتشفشان، خاکستر سیلیکات‌های آلومینیوم حاوی خاک قلیایی را پخش کرد، شکل گرفته است [۵]. مراحل تشکیل زئولیت‌های طبیعی به قرار زیر است:

- ۱- خاکستر آتشفشان حمل شده بوسیله‌ی باد بسترهای ضخیم خاکستر ته‌نشین شده را ایجاد نمود.
- ۲- مقداری خاکستر به داخل دریاچه سقوط کرده و در موارد دیگر آب به داخل بستر خاکستر نفوذ نمود.

¹ Mobil oil

² Henkel

³ Wilson

⁴ pore

⁵ micropore

⁶ mesopore

۳- واکنش شیمیایی خاکستر آتشفشان و آب شور منجر به شکل گیری زئولیت‌های طبیعی گردید. این واکنش ممکن است ۵۰ تا ۵۰۰۰۰ سال طول کشیده باشد.

اختلاف دما، مکان و خصوصیات آب یا خاکستر باعث ایجاد تنوع در بین رسوبات زئولیت شده است.

در شکل (۱-۱) چند نمونه زئولیت طبیعی را مشاهده می‌کنید.



شکل (۱-۱) چند نمونه زئولیت طبیعی (شکل راست : Mordenite، شکل میانی : Chabazite، شکل چپ : Gmelinite) [۶]

۵-۱ تولید زئولیت به روش مصنوعی

ابتدا $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ را در محلول داغ $NaOH$ حل و سپس با سیلیکات سدیم (Na_2SiO_3) مخلوط می‌نمایند، مخلوط حاصل به مخازن ویژه تشکیل ژل منتقل می‌شود. بلورهای زئولیت در دمای حدود ۹۴ درجه سانتی‌گراد از محلول ژل شروع به تبلور می‌نمایند [۷].

۱-۶ اصطلاحات مربوط به زئولیت‌ها

چند اصطلاح مهم زئولیت‌ها به اختصار عبارتند از:

۱- توپولوژی^۱: توپولوژی ساختار میزبان، اتصال اتم‌های میزبان را توصیف می‌کند بدون آن که ترکیب شیمیایی یا تقارن مشاهده شده در نظر گرفته شود [۴].

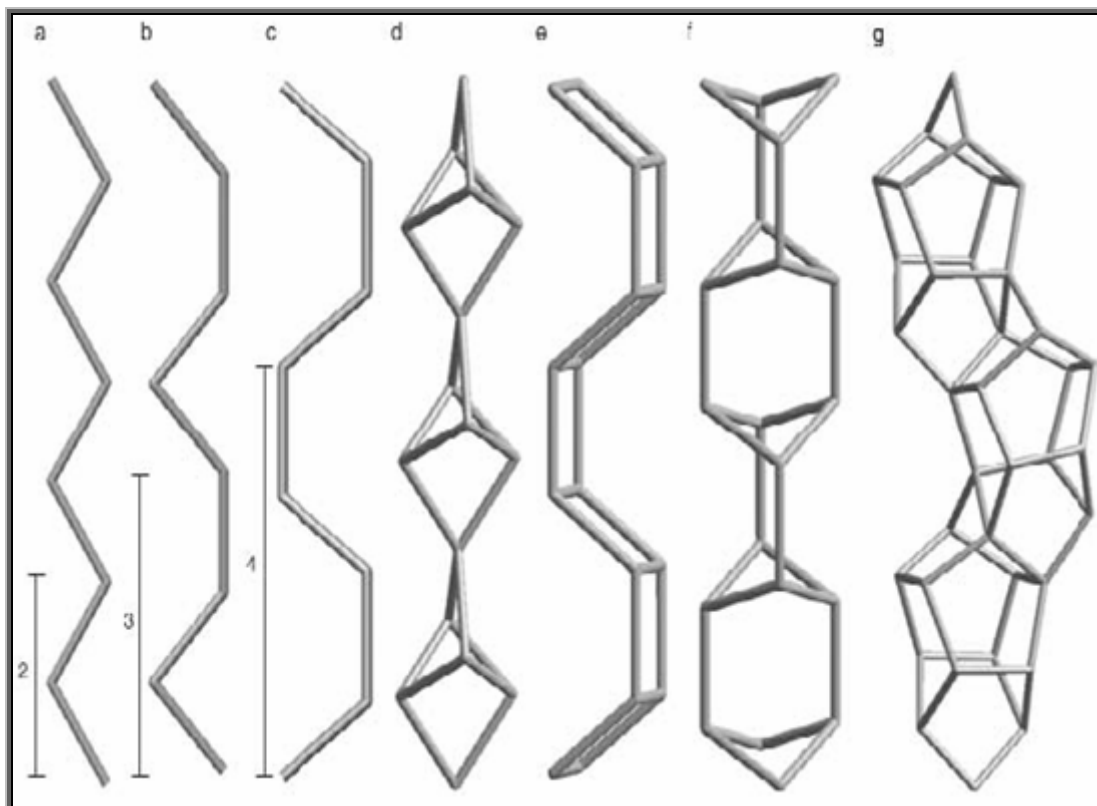
۲- نوع چارچوب زئولیت: مواد مایکرو حفره ساختاری معدنی و سه بعدی دارند که اتم‌های متصل آن تشکیل چهاروجهی می‌دهند و توپولوژی میزبان معرف یک نوع چارچوب زئولیت است. هر نوع چارچوب زئولیت با یک کد سه حرفی مشخص می‌شود (مثلاً FAU برای faujasite) که بوسیله انجمن بین‌المللی زئولیت تعیین شده اند [۴].

۳- ابعاد میزبان: ساختار میزبان می‌تواند در ابعاد صفر (محدود)، یک (زنجیره)، دو (لایه) یا سه (چارچوب) گسترش یابد. اکثر مواد مایکرو حفره و مزو حفره ساختار میزبان سه بعدی دارند [۴].

¹ topology

۴- واحدهای ساختمانی پایه^۱: ساختار میزبان بوسیله‌ی واحدهای ساختمانی پایه (معمولاً چند وجهی‌ها یا وجه^۲ها و گاهی اوقات اتم‌های منفرد) تشکیل می‌شود. واحدهای ساختمانی پایه ساختارهای زئولیت چهاروجهی هستند که اتم مرکزی (H_{cc}) نوعاً سیلیسیم یا آلومینیوم است و اتم‌های جنبی (H_{pe}) اکسیژن هستند. در تعداد زیادی از مواد میکروحفرة و مزوحفرة با میزبان‌های معدنی، اتم‌های مرکزی کاتیون و اتم‌های جنبی آنیون (مثلاً [BO₃], [SiO₄], [AlO₄], [PO₄], [SnS₅], [MnO₆]) می‌باشند. هرچند در مواردی یک آنیون توسط یک کاتیون احاطه شده است (بعنوان مثال، [OH₄] در هیدرات‌های کلاترات، [SAG₄], [SAG₅] در CsAg₇S₄، [TeAg₄], [TeAg₇] در CsAg₅Te₃) [۴].

۵- واحدهای ساختمانی ترکیبی^۳: گاهی اوقات از ترکیب BBU ها واحد ساختمانی ترکیبی (CBU) بدست می‌آید (برای مثال حلقه‌های منفرد، زنجیره‌های منفرد در شکل (۱-۲ تا d) یا واحدهای ساختمانی چندوجهی در شکل (۱-۳) که از تعداد محدود یا نامحدودی از BBU ها تشکیل شده‌اند). در بعضی موارد CBU های پیچیده‌تری همانند زنجیره‌های نشان داده شده در شکل های (۱-۲ تا g) یا دیواره‌های کانال شکل (۱-۴) تشکیل می‌شوند [۴].

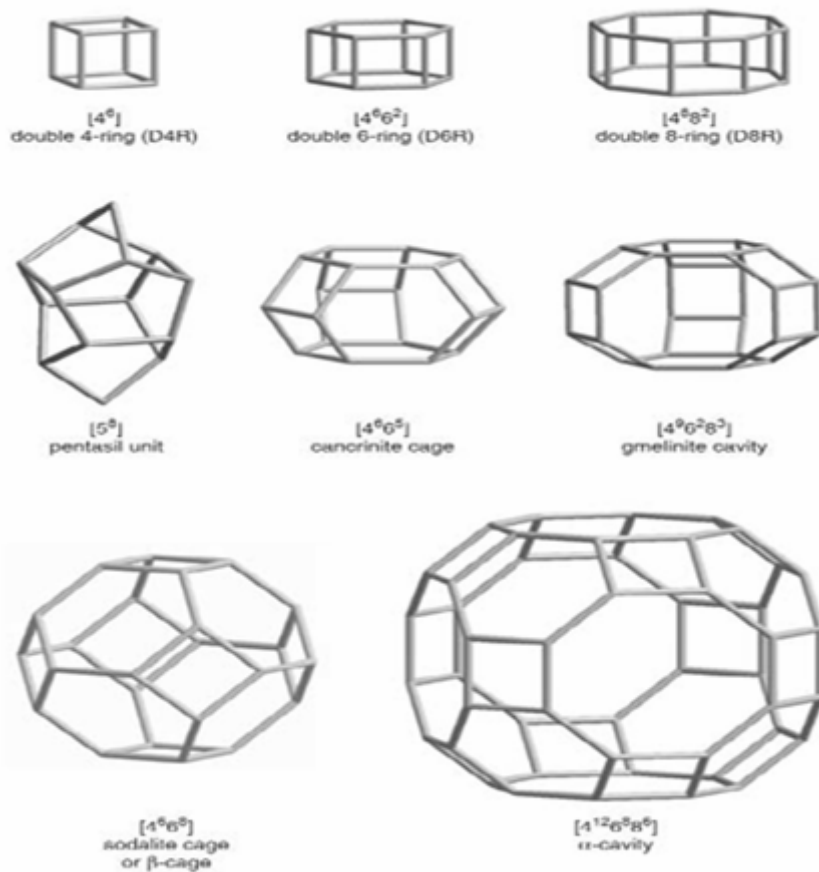


شکل (۱-۲) چند نمونه واحد ساختمانی ترکیبی زنجیره‌ای [۴]

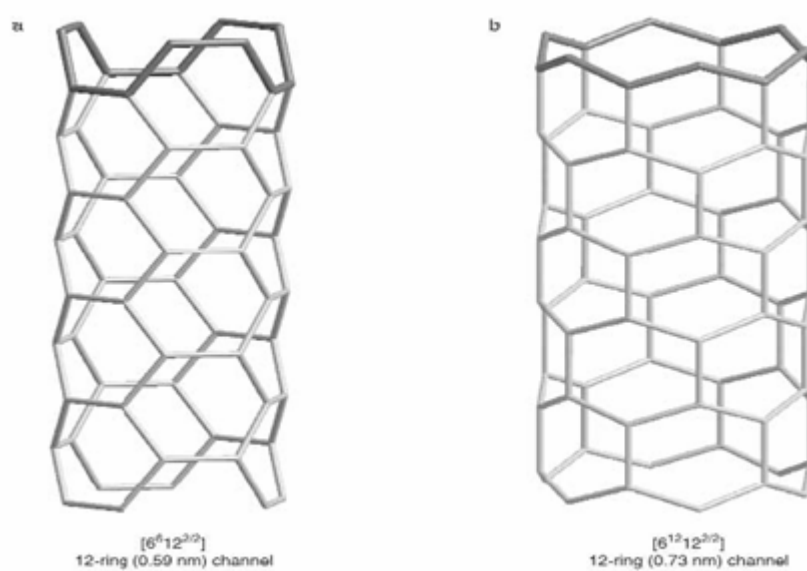
¹ basic building units (BBU)

² face

³ composite building units (CBU)



شکل (۳-۱) چند نمونه واحد ساختمانی ترکیبی چندوجهی [۴]



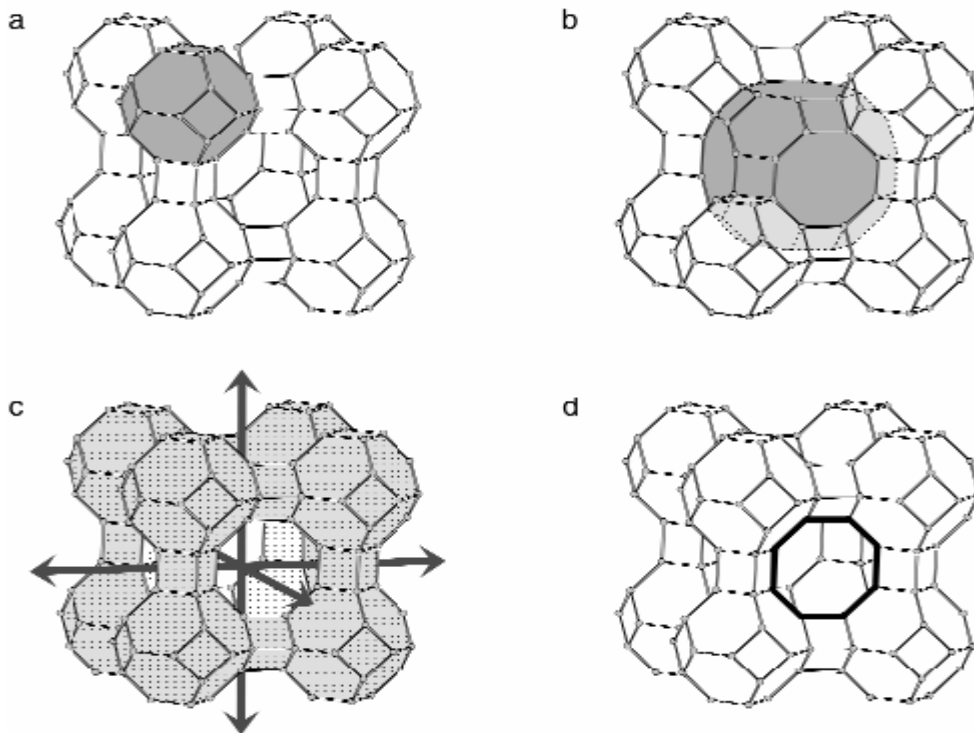
شکل (۴-۱) دو نمونه واحد ساختمانی ترکیبی شبه زنجیره ای [۴]

محل‌های تقاطع خطوط نشان داده شده در شکل‌ها، اتم‌های مرکزی (H_{cc}) از BBU ها هستند. حلقه‌ها با بکارگیری عبارت n-ring که n تعداد اتم های H_{cc} در حلقه است توصیف می شوند و واحدهای ساختمانی چندوجهی با بکارگیری عبارت $[n_i^{m_i}]$ که m تعداد n-ring ها است و $\sum m_i$ تعداد وجه‌هاست تعریف می‌شوند. برای مثال double 8-ring در شکل ۱-۳ توسط هشت حلقه‌ی چهار عضوی و دو حلقه‌ی هشت عضوی تعریف می‌شود و CBU آن توصیف کننده‌ی $[4^8 8^2]$ می‌باشد [۴].

۶- حفره‌ها:

n-ring ها: وجه‌های حفره‌ی چندوجهی را تعریف می‌کنند و دریچه^۱ نامیده می‌شود.

۷- قفس‌ها^۲: حفره‌ای چندوجهی که دریچه‌ها را شامل می‌شود و اجازه‌ی نفوذ به مولکول‌هایی به بزرگی H_2O را می‌دهد. برای مثال چندوجهی $[4^6 6^8]$ (قفس sodalite) در زئولیت A (شکل ۱-۵) یک قفس است [۴].



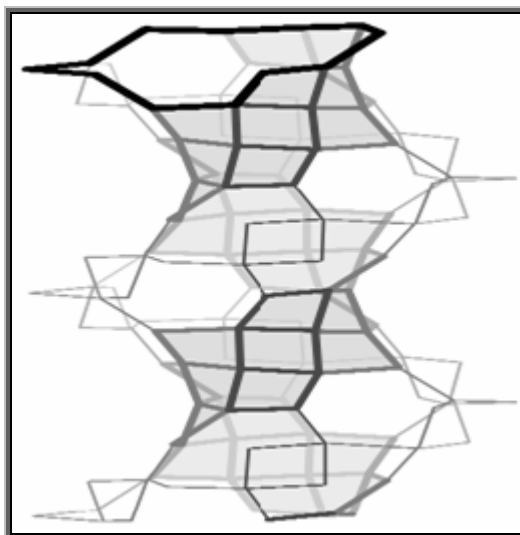
شکل (۱-۵) قفس‌ها، کاویت‌ها و کانال‌ها در زئولیت A (LTA) [۴]

¹ window
² cages

۸- کاویت^۱: حفره ای چندوجهی که حداقل یک وجه با حلقه‌هایی به اندازه‌ی کافی بزرگ داشته باشد تا گونه‌های مهمان بتوانند نفوذ کنند. کاویت بطور نامحدود گسترده نشده است، برای مثال چندوجهی $[4^{12}6^88^6]$ در زئولیت A (شکل ۵-۱b) یک کاویت است [۴].

۹- کانال: حفره ای که بطور نامحدود در یک بعد گسترده شود و به حد کافی بزرگ باشد تا اجازه دهد که گونه‌های مهمان در طول آن نفوذ کنند. کانال‌ها می‌توانند برای تشکیل سیستم‌های کانالی دو یا سه بعدی همدیگر را قطع کنند. برای مثال کانال‌ها در زئولیت A (شکل ۵-۱c) برای تشکیل یک سیستم کانالی سه بعدی همدیگر را قطع کرده‌اند [۴].

۱۰- عرض کانال مؤثر: عرض مؤثر یک کانال ویژگی اصلی مواد میکرو حفره و مزو حفره می باشد و نشان دهنده‌ی توانایی پذیرش گونه‌های مهمان توسط سیستم حفره است. بطور کلی عرض کانال مؤثر بر مبنای کوچکترین n-ring (تعریف از نظر توپولوژی) یا کوچکترین روزنه‌ی آزاد (تعریف از نظر اندازه) در همه‌ی جهات تعریف می شود. برای مثال، سیستم کانالی سه بعدی در زئولیت A شامل یک 8-ring (تعریف از نظر توپولوژی) است که قطر آزاد آن ۰/۴۱ نانومتر (تعریف از نظر اندازه) می باشد (شکل ۵-۱d). برای کانال‌هایی که توسط حلقه‌هایی که عمود به کانال نیستند یا حلقه‌های نامنظمی دارند و تشکیل کانال مارپیچی می دهند عرض مؤثر باید از نظر اندازه مشخص شود. برای مثال، کانال سینوسی یک بعدی در زینکوفسفات کایرال $Na_{12}[Zn_{12}P_{12}O_{48}]$ با کد CZP می تواند بر مبنای ساختار مارپیچی یا بر مبنای حلقه‌ی ۱۲ تایی خیلی بی‌نظم (شکل ۶-۱) توصیف شود. عرض کانال مؤثر تقریباً بیضوی شکل است که اندازه‌ی مینیمم و ماکزیمم آن به ترتیب ۰/۳۸ و ۰/۶۵ نانومتر است [۴].



شکل (۶-۱) کانال سینوسی در زینکوفسفات کایرال (CZP) [۴]

¹ cavite

۱۱- ابعاد حفره (D^p): تعداد ابعادی که در آن، حفره‌ها بطور نامحدود گسترش یافته است را ابعاد حفره می‌نامند. برای قفس‌ها $D^p = 0$ ، برای کانال‌ها $D^p = 1$ و برای سیستم‌های کانال‌های به هم وصل شده $D^p = 2, 3$ می‌باشند که ابعاد سیستم حفره (D^p) همیشه کمتر یا مساوی ابعاد میزبان (D^h) است [۴].

۷-۱ فرمول شیمیایی کریستال

از آنجایی که خواص مواد میکروحفره و مزوحفره اصولاً توسط ترکیب شیمیایی و ساختار آن‌ها کنترل می‌شود، فرمول شیمیایی کریستال، این ویژگی‌ها را با یک روش استاندارد توصیف می‌کند. فرمول با استفاده از توصیه‌های اتحادیه‌ی بین‌المللی کریستالوگرافی برای نامگذاری انواع مواد معدنی و قواعد IUPAC نوشته می‌شود. یک فرمول شیمیایی کریستالی طرح کلی زیر را دارد.

$$(1-1) \quad IZA^1 \text{- (تقارن)} \{ \text{ساختار حفره} \}_p \{ \text{ساختار میزبان} \}_h \left[\text{ترکیب میزبان} \right] \left| \text{ترکیب مهمان} \right|$$

دو عبارت اول ترکیب شیمیایی گونه‌های مهمان و میزبان را توصیف می‌کنند. دو عبارت بعدی شامل اطلاعاتی درباره‌ی ساختار میزبان و حفره‌ها می‌باشند. عبارت پنجم تقارن ماده را مشخص می‌کند و عبارت ششم کد IZA را برای ماده مشخص می‌کند. هر یک از این عبارات می‌توانند شامل جزئیات بیشتر یا کمتری با توجه به ویژگی‌های مورد نیاز باشند [۴].

۱-۷-۱ ترکیب شیمیایی گونه‌های مهمان:

فرمول شیمیایی گونه‌های مهمان موجود در حفره‌ها در علامت عمودی (|) قرار می‌گیرد و طرح کلی زیر را دارند:

(M) مولکول‌های خنثی - (X) آنیون‌ها - (A) کاتیون‌ها

و فرمول کلی آن به صورت (۲-۱) است:

$$(2-1) \quad \left| A_a X_x M_m \right|_n$$

این عبارت منعکس‌کننده‌ی ترکیب شیمیایی گونه‌های مهمان برای سلول واحد است. اگر از نظر توپولوژی (یا برای ژئولیت‌ها نوع چارچوب) سلول واحد ساختار میزبان، معین باشد، ترکیب باید در تعداد (n) سلول واحد ضرب شود [۴].

۲-۷-۱ ترکیب شیمیایی میزبان:

فرمول مربوطه در علامت براکت قرار می‌گیرد و طرح کلی آن بصورت زیر است:

(H_{pe}) اتم‌های جنبی میزبان - (H_{ce}) اتم‌های مرکزی میزبان - (M, X, A) گونه‌های واقع در شکاف‌ها

یک گونه‌ی واقع در شکاف‌ها یک کاتیون، آنیون یا مولکول خنثی است که در شکافی با قطر آزاد کمتر از ۰/۲۵ نانومتر قرار گرفته است. نمادهای عناصر می‌توانند بطور معمول از طریق نمایش حالت اکسایش (بالاوندهای اعداد رومی) و عدد کوئوردیناسیون CN (بالاوندهای عدد عربی درون براکت‌های مربعی) تکمیل شوند [۴].

$$[{}_i A_a^{v[CN]} {}_i X_x^{v[CN]} {}_i M_m {}_{ce} H_c^{v[CN]} {}_{pe} H_p^{v[CN]}]_n \quad (۳-۱)$$

۳-۷-۱ ساختار میزبان:

پارامترهای توصیف‌کننده‌ی ساختار میزبان درون آکلاد با زیروند h قرار گرفته‌اند و ترتیب کلی آن بدین صورت است:

(CBU) واحد ساختمانی ترکیبی - (D^h) ابعاد میزبان

و فرمول کلی آن به صورت (۴-۱) است:

$$\{D^h CBU\}_h \quad (۴-۱)$$

برای مثال ساختار میزبان زئولیت فوجاسیت بصورت $\{3[4^6 6^2][4^6 6^8]\}_h$ نوشته می‌شود که نشان دهنده‌ی چهاروجهی سه بعدی است که شامل هردوی double-6-ring و قفس‌های سودلایت می‌باشد [۴].

۴-۷-۱ ساختار حفره‌ها:

پارامترهای توصیف‌کننده‌ی سیستم حفره درون آکلاد با زیروند p قرار گرفته‌اند و ترتیب کلی آن بدین صورت است [۴]:

عرض کانال مؤثر - $[n_i^{m_i}]$ شکل حفره - (D^p) ابعاد سیستم حفره

و فرمول کلی آن به صورت (۵-۱) است:

$${}_p \{D^p [n_i^{m_i}] (w_{(eff)}^{channel})\} \quad (۵-۱)$$

۵-۷-۱ تقارن:

تقارن در صورت لزوم می‌تواند به عنوان پنجمین عبارت در پراوتر نوشته شود. اطلاعات تقارن می‌توانند به شکل سیستم کریستالی (C برای مکعبی، H برای هگزاگونال، T برای تری‌گونال، R برای رومبوهدرال، Q برای تتراگونال، O برای ارتورومبیک، M برای مونوکلینیک و A برای تری‌کلینیک) یا نماد گروه فضایی نمایش داده شوند [۴].

۶-۷-۱ IZA کد:

برای زئولیت‌ها و مواد زئولیت‌مانند، توصیفات کلی از نوع چارچوب زئولیت در اطلس انواع چارچوب زئولیت آورده شده است. یک کد سه حرفی اطلاعاتی را در مورد ساختار میزبان و سیستم حفره ارائه می‌دهد که به دنبال یک خط تیره در فرمول شیمیایی کریستال آورده می‌شود. در شکل ۷-۱ IZA کد ۱۷۹ نوع چارچوب زئولیت آورده شده است [۴].

ABW	ACO	AEI	AEL	AEN	AET	AFG	AFI	AFN	AFO	AFR	AFS
AFT	AFX	AFY	AHT	ANA	APC	APD	AST	ASV	ATN	ATO	ATS
ATT	ATV	AWO	AWW	BCT	*BEA	BEC	BIK	BOF	BOG	BPH	BRE
BSV	CAN	CAS	CDO	CFI	CGF	CGS	CHA	-CHI	-CLO	CON	CZP
DAC	DDR	DFO	DFT	DOH	DON	EAB	EDI	EMT	EON	EPI	ERI
ESV	ETR	EUO	EZT	FAR	FAU	FER	FRA	GIS	GIU	GME	GON
GOO	HEU	IFR	IHW	IMF	ISV	ITE	ITH	ITR	ITW	IWR	IWS
IWV	IWW	JBW	JRY	KFI	LAU	LEV	LIO	-LIT	LOS	LOV	LTA
LTF	LTL	LTN	MAR	MAZ	MEI	MEL	MEP	MER	MFI	MFS	MON
MOR	MOZ	*MRE	MSE	MSO	MTF	MTN	MTT	MTW	MWW	NAB	NAT
NES	NON	NPO	NSI	OBW	OFF	OSI	OSO	OWE	-PAR	PAU	PHI
PON	RHO	-RON	RRO	RSN	RTE	RTH	RUT	RWR	RWY	SAO	SAS
SAT	SAV	SBE	SBN	SBS	SBT	SFE	SFF	SFG	SFH	SFN	SFO
SFS	SGT	SIV	SOD	SOF	SOS	SSF	SSY	STF	STI	*STO	STT
STW	-SVR	SZR	TER	THO	TOL	TON	TSC	TUN	UEI	UFI	UOS
UOZ	USI	UTL	VET	VFI	VNI	VSV	WEI	-WEN	YUG	ZON	

شکل (۷-۱) انواع چارچوب زئولیت‌ها [۸]

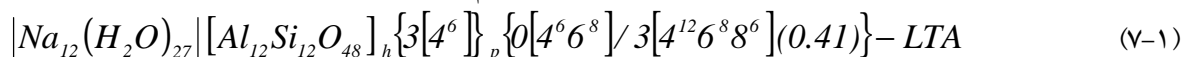
۷-۷-۱ مثال از کاربرد فرمول شیمیایی کریستال

زئولیت A:

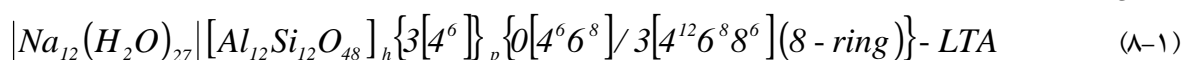
یک فرمول شیمیایی کریستالی نوعی:



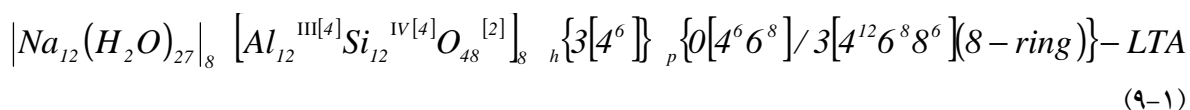
این فرمول می‌تواند شامل اطلاعاتی در مورد ساختار میزبان و حفره هم باشد [۴].



عرض کانال مؤثر در فرمول بالا ۰/۴۱ نانومتر گزارش شده است که می‌تواند بصورت توپولوژی هم بصورت زیر نمایش داده شود:



بسط بیشتر فرمول با استفاده از توصیف حالات اکسایش، اعداد کوئوردیناسیون و اتصالات اتم‌های میزبان امکان پذیر است:



فرمول می‌تواند ساده نوشته شود:



و حتی ساده تر:

