

ANGEWANDTE CHEMIE

96. Jahrgang 1984
Heft 9
Seite 629-732

Simulation der Chemie von Zeolithen mit Computer-Graphik**

Von Subramaniam Ramdas, John M. Thomas*, P. W. Betteridge,
Anthony K. Cheetham und E. K. Davies

Zeolithen haben einzigartige Strukturen und katalytische Eigenschaften sowie ein herausragendes Adsorptionsvermögen, die mit Computer-Graphik, besonders der Farbgraphik, in eleganter Weise simuliert werden können. So lassen sich die Positionen von Kationen und von eingelagerten Edukten und Produkten sowie die verschiedenen Arten von Verwachsun- gen (intergrowth) in diesen mikroporösen Festkörpern anschaulich darstellen. Dabei ist der formselektierende Charakter der Zeolithe unmittelbar zu erkennen. Auch dynamische Phä- nomene wie Translation und Rotation von Gastmolekülen, z. B. Benzol, im Kanal eines ty- pischen Zeoliths, z. B. Silicalit, können interaktiv mit geeigneten Potentialfunktionen unter- sucht werden.

1. Einleitung

Zeolithe sind bereits vor mehr als zweihundert Jahren entdeckt worden. Sie werden seit Jahrzehnten zur Wasserenthärtung und als Kationenaustauscher, aber auch zur Trennung von Molekülen nach Form und Größe (Molekularsiebe) benutzt. Darüber hinaus haben sie seit Mitte der sechziger Jahre in großem Umfang Anwendung als Katalysatoren gefunden^[1]. In letzter Zeit haben Zeolithe mit hoher Siliciumgehalt zu neuen Entwicklungen in der formselektiven (shape-selective) heterogenen Katalyse geführt^[2].

Zeolithe sind mikroporöse, kristalline Aluminosilicate der Formel $M_{x/n}[(AlO_2)_x(SiO_2)_y] \cdot m(H_2O)$, wobei die Kationen M mit der positiven Ladung n die negative Gesamtla-

dung des Aluminosilicatgerüstes kompensieren, das aus eckenverknüpften SiO_4 - und AlO_4 -Tetraedern aufgebaut ist. Durch Verknüpfung dieser Einheiten entstehen Kanäle und Hohlräume molekularer Abmessungen (3 bis 8 Å Durchmesser); die Oberfläche der Teilchen, die vor allem im Innern liegt, erreicht ca. $500 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Die Kationen befinden sich in den Hohlräumen, zum Teil statistisch ver- teilt, und die Wassermoleküle füllen die Lücken. Das Zeolithwasser kann durch Aufheizen oder Evakuieren entfernt werden. Zeolithe sind außerordentlich porös, was einen sehr schnellen Austausch von Kationen ermöglicht; auch können kleine neutrale Moleküle leicht in die Zeolithe hinein oder aus ihnen heraus diffundieren. Die Siebwirkung kann durch Variation von Ladung und Größe der austauschbaren Kationen gesteuert werden^[3]. Bei Erhö- hung des Si/Al-Verhältnisses durch Desaluminierung^[4] werden Zeolithe poröser; zugleich wird das Eindringen von Kohlenwasserstoffen in die wasserfreien Gerüste erleichtert, und zwar nicht nur wegen der geringeren Zahl austauschbarer Kationen, sondern auch wegen der mit fallendem Aluminiumgehalt steigenden Hydrophobie (Oleophilie) des Gerüstes. Ein weiterer Vorteil der Zeolithe ist, daß Brønsted-Säurezentren, die sich vereinfacht als

[*] Prof. Dr. J. M. Thomas, Dr. S. Ramdas
Department of Physical Chemistry, University of Cambridge
Lensfield Road, Cambridge CB2 1EP (Großbritannien)

P. W. Betteridge, Dr. A. K. Cheetham, E. K. Davies
Chemical Crystallography Laboratory, University of Oxford
9 Parks Road, Oxford, OX1 3PD (Großbritannien)

[**] Die Defektstrukturen (Abschnitt 3) wurden auf einem Graphik-Terminal SIGMA 5684 simuliert; als Rechner diente ein Computer IBM 3081. Die in Abschnitt 4 beschriebenen Befunde wurden auf einem Computer VAX11/750 mit dem Programm CHEMGRAF (E. K. Davies: *CHEM- GRAF User Manual*. Chemical Crystallography Laboratory, University of Oxford, Oxford, Großbritannien 1984) erhalten. Die Ergebnisse wurden auf einem Rastergraphik-Terminal SIGMA 5688 dargestellt und di- rekt vom Bildschirm abphotographiert.



darstellen lassen, ziemlich gleichmäßig in den Strukturen verteilt sind. Diese aktiven Zentren vieler katalytischer Prozesse, an denen Kohlenwasserstoffe beteiligt sind, befinden sich auf den inneren Oberflächen und sind für Reaktanten leicht zugänglich; viele formsselektive Reaktionen sind deshalb an Zeolith-Katalysatoren möglich.

Um die unterschiedlichen Nuancen der Strukturchemie von Zeolithen zu verstehen, sind Modelle notwendig, die unter anderem die Gerüststruktur sowie Formen und Größen von Hohlräumen und Kanälen zeigen. Modelle einiger Zeolithe wurden von *Andersson* bei der Beschreibung komplexer anorganischer Kristallstrukturen gegeben^[5]. Obwohl solche Modelle sehr anschaulich sind, ist ihre Herstellung oft zeitraubend, und zudem weisen sie häufig Schwächen auf. So können zusätzliche, nicht zum Gerüst gehörende Kationen, die das chemische Verhalten der Zeolithe sehr stark beeinflussen, mit konventionellen Modellen kaum befriedigend dargestellt werden. Hier bietet sich die Computer-Graphik als leistungsfähiges Verfahren an. Mit ihm lassen sich nicht nur Strukturen darstellen, ein am Bildschirm erhaltenes Computer-Modell kann auch schnell verändert werden, so daß man unterschiedliche strukturelle Merkmale untersuchen kann. Zum Beispiel können die Positionen von Kationen verändert und Ordnungs-Unordnungsphänomene in der Kationenteilstruktur sowie Defekte verschiedener Art durchgespielt werden. Weiterhin sind Berechnungen der Wechselwirkungsenergie möglich, wenn geeignete theoretische Modelle zur Verfügung stehen, die z. B. Adsorption und Diffusion eines Gastmoleküls in einem Zeolithgerüst beschreiben. Computer-Simulationen ermöglichen manchmal „Experimente“, die mit realen Substanzen nicht durchführbar sind; zugleich sind leistungsfähige Darstellungen und schließlich auch Auswertungen von Ergebnissen möglich. Diese Kombination von Computer-Simulation und graphischer Darstellung fand ihren Weg sehr schnell auch in andere Bereiche der Chemie: Unter anderen haben sich Pharmakologen in den letzten Jahren bei der Arzneimittelentwicklung^[6a] und Biochemiker beim Studium der Struktur von Biomolekülen^[6b] dieser Technik bedient.

Wir geben eine Einführung in die Anwendung von Computer-Graphik bei der Untersuchung der Zeolith-Chemie unter folgenden Gesichtspunkten:

1. Anschauliche Darstellungen von Zeolithstrukturen, die alle Details von Röntgen-Strukturanalysen wiedergeben;
2. Simulation und optische Darstellung von Verwachslungen, Verzwillingungen und anderen zweidimensionalen Fehlordnungen, die häufig in Zeolithen auftreten;
3. Simulationen dynamischer Wechselwirkungen zwischen organischen Molekülen und dem Zeolithgerüst.

Auf diese Art können Zeolith-Katalysatoren unter sehr wirklichkeitsnahen Bedingungen studiert werden. Wir demonstrieren in diesem Fortschrittsbericht anhand einiger typischer Beispiele, wie sich die Formselektivität von Zeolithen für Edukte und Produkte simulieren läßt. Es ist zu

erwarten, daß mit dieser Technik auch die Übergangszustandsselektivität von Zeolithen^[7] („Echtzeit-Simulation“ eines Reaktionsverlaufs) untersucht werden kann.

2. Farbdarstellungen von Zeolithgittern

2.1. Die Zeolithe X und Y

Die Zeolithe X und Y sind strukturell mit dem Mineral Faujasit verwandt. Ihre Baueinheiten sind abgestumpfte Oktaeder, die als Sodalith-Käfige, β -Käfige oder Tetrakaidekaeder (Vierzehnflächner) bezeichnet werden. Diese sind über hexagonale Prismen mit benachbarten Käfigen verbunden, wobei größere „Superkäfige“ (α -Käfige) gebildet werden (Abb. 1). Die nicht zum Gerüst gehörenden Kationen nehmen hauptsächlich die Positionen S(I), S(I'), S(II) und S(II') ein. In Abbildung 1 wird die Bedeutung der unterschiedlichen Besetzung dieser Kationenpositionen unmittelbar deutlich: 1. Während fast alle S(II)-Positionen am Rand der α -Käfige besetzt sind, trifft dies für die benachbarten S(I)- und S(I')-Positionen nicht zu. 2. Kationen, die eine höhere Koordination bevorzugen, besetzen meistens die Positionen S(I). Die S(II')-Positionen in den β -Käfigen bilden tetraedrische Cluster, was eine Besetzung verhindert.

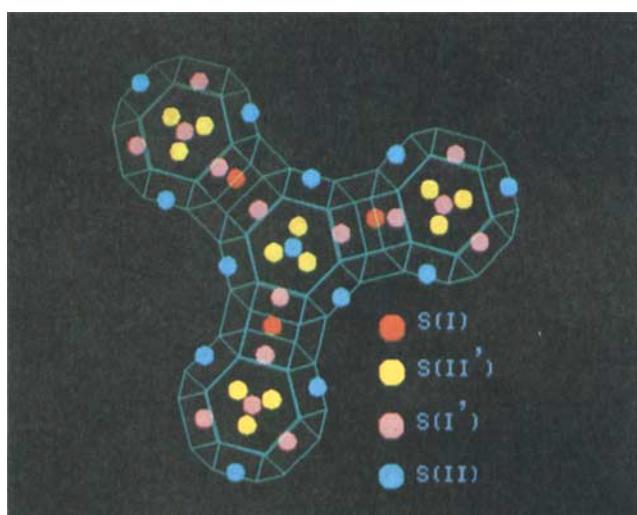


Abb. 1. Faujasitgerüst (O-Atome nicht abgebildet) mit den wichtigsten Kationenpositionen. S(I') und S(II') befinden sich in den β -Käfigen, S(I) und S(II) in den hexagonalen Prismen bzw. am Rand der Superkäfige. Darüber hinaus gibt es weitere Kationenplätze in den Superkäfigen.

Der Austausch von Aluminium gegen Silicium^[4] führt zu Zeolithen, deren Hohlräume und Kanäle nahezu frei von Kationen sind. Dadurch wird, wie bereits in der Einleitung erwähnt, die Affinität eines Zeolithes für neutrale organische Moleküle erhöht, weil die Kanäle größer sind und mehr Raum in den Käfigen verfügbar ist; obendrein ist das Gerüst weniger polar. Abbildung 2 zeigt oben exemplarisch ein Ethanmolekül im Superkäfig von Zeolith Y. Der Eingang zum α -Käfig, ein zwölfgliedriger Ring, ist weit genug, um auch ein großes organisches Molekül wie Azo-disobutyronitril (AIBN) passieren zu lassen. Aus AIBN lassen sich durch Bestrahlung Radikale (und N₂) erzeugen^[8], deren Rekombination zu Tetramethylbutandinitril führt.

Die Bildung dieses Produktes vor anderen, weniger symmetrischen^[9] wird durch die eingeschränkte Rotation und Translation der im Superkäfig „eingefrorenen“ Radikale stark begünstigt. Diese eingeschränkte Beweglichkeit des Moleküls im Käfig sieht man am besten bei einem Größenvergleich (Abb. 2 unten): In der ausgleichenden Ebene des AIBN-Moleküls wird eine maximale van-der-Waals-Ausdehnung von 8.9 Å nicht überschritten; damit ist es etwas kleiner als der Durchmesser des Superkäfigs (9.2 Å). Entscheidend dafür, daß das Molekül in den Käfig gelangen kann, ist allerdings die Öffnung des Käfigs (Zwölfring), die 7 Å beträgt. Zu dieser paßt aber gerade die minimale van-der-Waals-Ausdehnung von 6.2 Å, die sich bei Betrachtung des Moleküls in Längsrichtung ergibt.

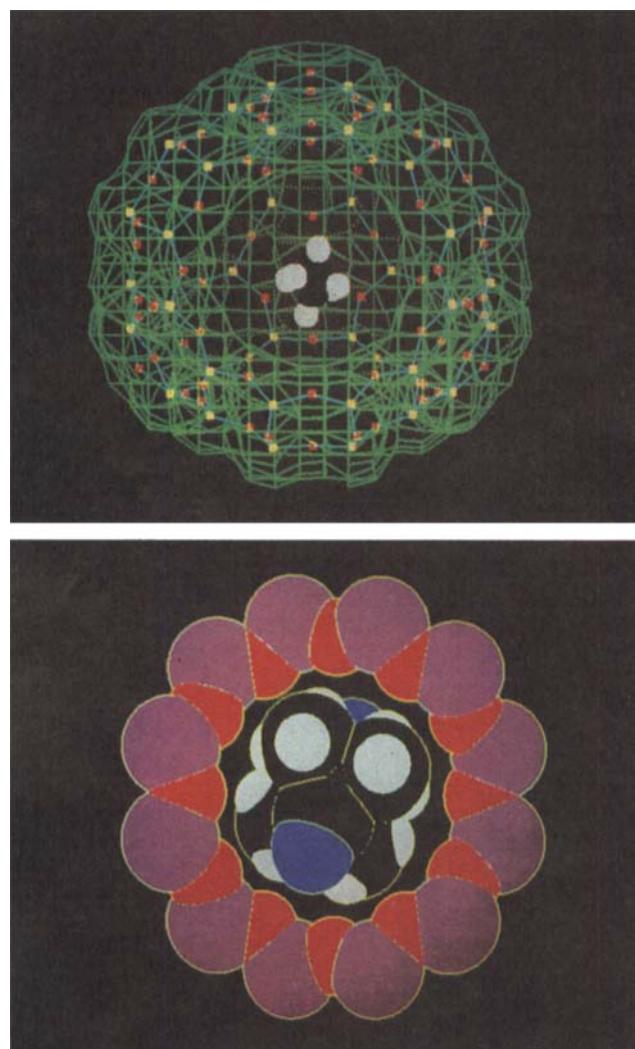


Abb. 2. Ethan (oben) und Azo-diisobutyronitril (unten) im Superkäfig des Faujasitgerüsts. Der Übersichtlichkeit halber ist im unteren Bild nur der zwölfgliedrige Ring, der sich zum Superkäfig hin öffnet, abgebildet (Si: violett, O: rot; die Größenverhältnisse entsprechen den van-der-Waals-Radien).

2.2. Die Zeolithe A und ZK-4

Die Struktur von Zeolith A wird ebenfalls aus Sodalith-Käfigen aufgebaut, die hier jedoch über Würfel statt über hexagonale Prismen verknüpft sind. Die Positionen der nicht zum Gerüst gehörenden Kationen sind für die K^+ -Form^[10] von Zeolith A in Abbildung 3 gezeigt. Die kleinen

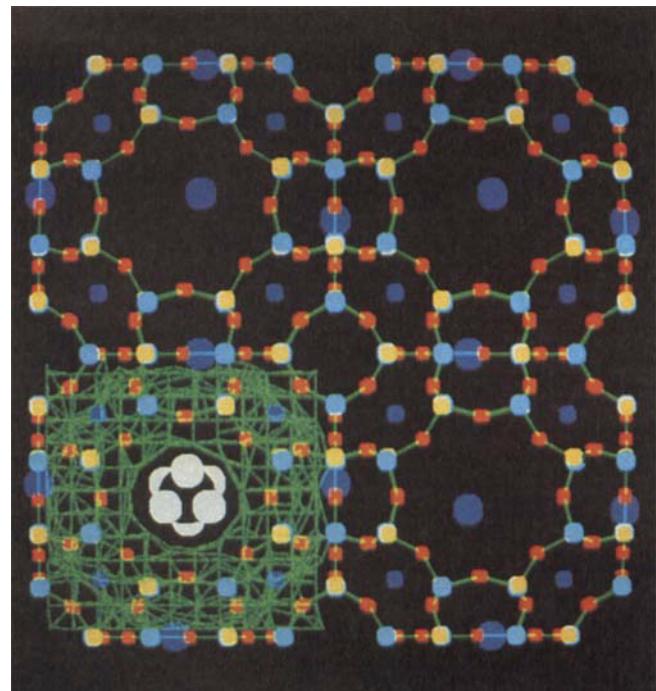


Abb. 3. Gerüst und Kationen in der K^+ -Form von Zeolith A. Rot: O, gelb/hellblau: Si/Al, dunkelblau (klein und groß): Kationenstellen. Das Netzwerk, das die van-der-Waals-Oberfläche bedeckt, ist unten links mit einem Ethanmolekül im Kanal abgebildet. Die K^+ -Ionen, die die Öffnung des achtgliedrigen Rings (O-Atome nicht gezählt) blockieren, müssen entfernt werden, damit das Ethanmolekül diffundieren und adsorbiert werden kann. Dies erreicht man durch Vergrößerung des Si/Al-Verhältnisses, womit sich die Anzahl austauschbarer Kationen pro Elementarzelle verkleinert wie in ZK-4 oder – bei einem festen Si/Al-Verhältnis – durch Austausch einwertiger Ionen gegen zweiwertige.

blauen Kationenstellen in den Zentren der Sechsringe (O-Atome (rot) nicht gezählt) ändern den „kinetischen Durchmesser“ der Kanäle ein wenig und reduzieren das Hohlräumvolumen des Superkäfigs. Die großen blauen Kationenstellen verschließen die Achtring-Öffnungen vollständig. Eine Methode, den Zeolith so zu verändern, daß Kohlenwasserstoffmoleküle frei diffundieren können, ist der Ersatz von Kalium durch zweiwertige Ionen wie Strontium; dadurch wird nicht nur die Anzahl der benötigten Kationen halbiert, sondern diese besetzen auch überwiegend die Positionen in den Sechsring-Öffnungen, wodurch die Kanäle frei bleiben. Vorteilhafter ist jedoch die Vergrößerung des Si/Al-Verhältnisses wie im Zeolith ZK-4, der bei gleicher Struktur wie Zeolith A ein Si/Al-Verhältnis von ≥ 2.5 aufweist. Zeolith ZK-4 ist damit kationenärmer als Zeolith A und verfügt deshalb über freie Kanäle. Ein geradkettiger Kohlenwasserstoff kann sich relativ frei durch solche Kanäle bewegen.

2.3. Formselektivität von Zeolithen am Beispiel ZSM-5

Die Formselektivität der Zeolithe erreicht in einigen Fällen die von Enzymen; sie ist entscheidend für ihre Verwendung als Katalysatoren und kann wirkungsvoll mit Computer-Graphik untersucht werden. Abbildung 4 zeigt, mit welcher Leichtigkeit Methanolmoleküle durch die Kanäle von Zeolith ZSM-5 diffundieren können; bei erhöhten

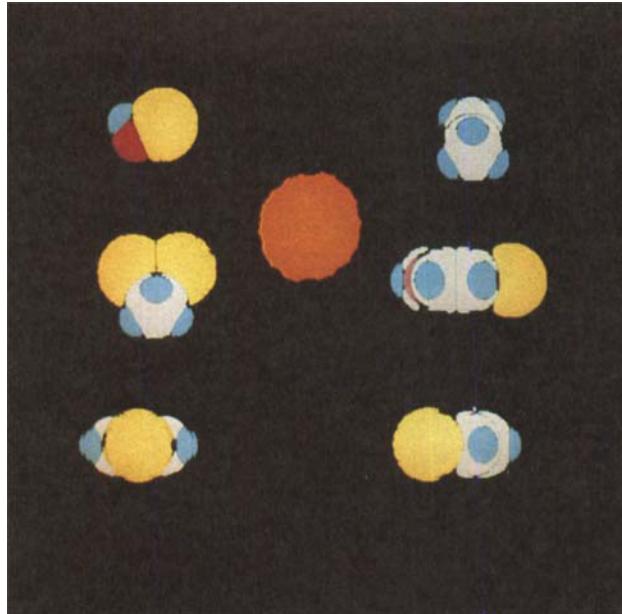


Abb. 4. Formselektivität von ZSM-5. Der in der Bildmitte gezeigte Querschnitt des Kanals ist orangefarben dargestellt. Zum Vergleich sind Form und Größe einiger Moleküle in den Projektionen entlang ihrer Hauptachsen angegeben: Links von oben nach unten: Methanol, 2,2-Dimethylpentan, *p*-Xylol; rechts von oben nach unten: *n*-Pentan, 4-Methylchinolin, *m*-Xylol. Gelb: CH_3 , weiß: C, rosa: N, rot: O, blau: H.

Temperaturen entstehen dabei *n*-Alkane der Benzin-Faktion. Verzweigte Alkane werden in den Kreuzungspunkten der Kanäle festgehalten und isomerisieren hier ebenfalls zu *n*-Alkanen. In ähnlicher Weise kann der Anteil von *p*-Xylol in Xylol-Mischungen erhöht werden. Abbildung 4 macht auch deutlich, daß die aciden Stellen auf der Oberfläche eines Zeoliths mit großen Öffnungen und Hohlräumen äußerst wirkungsvoll von 4-Methylchinolin blockiert werden können; nur für kleinere Basen, die die Poren passieren können, bleiben dann die aciden Gruppen im Innern der Gerüststruktur zugänglich.

3. Simulation von Defekten und Verwachsungen

3.1. Die Zeolithe ZSM-5 und ZSM-11

Computer-Simulationen dienen nicht nur, wie im vorigen Abschnitt beschrieben, der Illustration, sie können auch benutzt werden, um Strukturvorschläge zu prüfen und Modelle mit den experimentell, z. B. elektronenmikroskopisch, erhaltenen Resultaten zu vergleichen. Die Elektronenmikroskopie ist wahrscheinlich die beste Methode, um Verwachsungen in kristallinen Festkörpern zu untersuchen. So konnten kürzlich die Verwachsungen der strukturell sehr ähnlichen Zeolithe ZSM-5 und ZSM-11 im Detail geklärt werden^[11]; in beiden verlaufen Ketten aus fünfgliedrigen Ringen parallel zur *c*-Achse. Benachbarte Ketten in *a*-Richtung werden in ZSM-5 durch Inversion (*i*), in ZSM-11 aber durch Spiegelung (σ) auseinander erzeugt. Abbildung 5 zeigt schematisch das Auftreten von Bändern der ZSM-11-Struktur in einer ZSM-5-Matrix. Im Compu-

ter-Experiment können unterschiedliche Verwachsungen von ZSM-5 mit ZSM-11 durch Anwendung von σ - und *i*-Operationen erzeugt werden. Werden die Si- und Al-

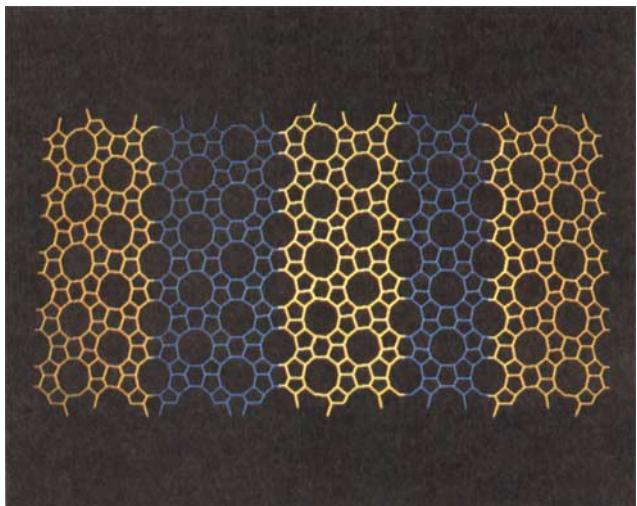


Abb. 5. Verwachsungen der Zeolithe ZSM-5 (gelb) und ZSM-11 (blau) (schematisch); Blick in Richtung der *b*-Achse. Beide Strukturen werden aus fünfgliedrigen Ringen, die eine Kette entlang der *c*-Achse bilden, aufgebaut. Benachbarte Ketten werden in ZSM-5 durch Inversion, in ZSM-11 durch Spiegelung senkrecht zur *a*-Achse erzeugt. Trotz dieser Defekte ist das Netzwerk homogen.

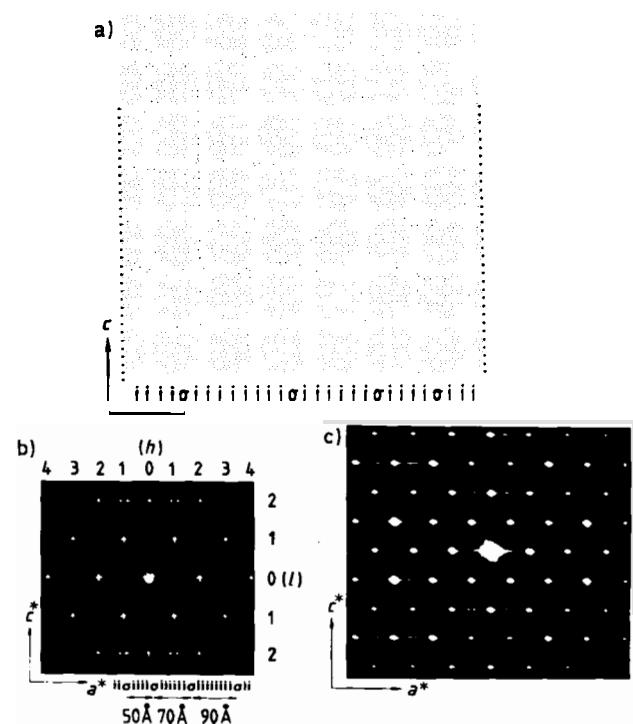


Abb. 6. a) Maske einer irregulären Verwachsung der Strukturen der Zeolithe ZSM-5 und ZSM-11 mit einer mittleren Translationsperiode $a = 70 \text{ \AA}$ (vgl. Text). Die Symmetrieelemente *i* und σ liegen in den gekennzeichneten Lämmen. Die für ZSM-11 typischen Spiegelebenen σ haben voneinander verschiedene Abstände ($50, 70, 90 \text{ \AA}$), die im Mittel jedoch a ergeben. - b) Optische Fourier-Transformierte von a) mit den reziproken Vektoren a^* und c^* sowie den Beugungsordnungen h und l der zur gemittelten Struktur ($a_0 = 18.4 \text{ \AA}$) gehörenden Hauptreflexe. - c) Elektronenbeugungsbild von ZSM-5/ZSM-11-Kristallen. Nur der innere Bereich entspricht dem in b) erzeugten Ausschnitt des reziproken Raumes. Die Satellitenreflexe längs a^* entsprechen einer mittleren Überperiode von 66 \AA . Die Streifen im Bereich der Satellitenreflexe zeigen, daß tatsächlich eine Überlagerung verschiedener unregelmäßiger Pseudoperioden vorliegt.

Atomlagen durch Punkte markiert, entsteht eine Maske^[*], mit der sich ein Diffraktogramm erzeugen lässt, das dann mit den beobachteten Elektronenbeugungsbildern verglichen werden kann. Ein typisches Beispiel für eine ZSM-5/ZSM-11-Verwachsung ist in Abbildung 6 dargestellt.

3.2. Verzwilligung im Zeolith Y

Sind alle (111)-Flächen im Zeolith Y bezüglich ihrer Nachbarflächen verzwilligt, so erhält man die Struktur (Abb. 7a), die entsprechende Maske (Abb. 7b) und das zugehörige optische Diffraktogramm in (111)-Projektionen (Abb. 7c). Die hexagonale Symmetrie des Beugungsbildes

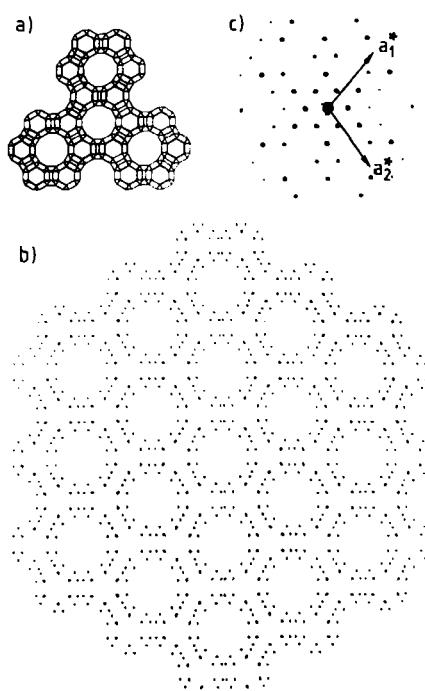


Abb. 7. a) Netzwerk der mehrfach verzwilligten Faujasit-Struktur. Die Verzwilligung tritt bei jeder angrenzenden (111)-Ebene auf. Dadurch entsteht eine hexagonale Struktur, und die Projektionsebene ist jetzt (001)_{hex}; b) Maske des Gerüstes in derselben Projektion; es sind nur die Positionen der Si- und Al-Atome dargestellt; c) optische Fourier-Transformierte von b), die Zonenachse ist [001]_{hex}.

ist für die erweiterte Defektstruktur zu erwarten^[12]; sie ist zufällig mit der des Zeoliths ZSM-3 identisch, der zuerst von Kokotailo und Ceric beschrieben wurde^[13]. Für den unverzwilligten Zeolith Y sind entsprechende Darstellungen zum Vergleich in Abbildung 8 gezeigt. In [111]-Richtung gleichen sich Beugungsdiagramm und Maske in Abbildung 7 und Abbildung 8, sieht man einmal von Intensitätsunterschieden ab^[14]. Schaut man jedoch längs [110], so kann man die Defektbereiche des Kristalls deutlich erkennen. Für den hypothetischen Fall, daß jede dritte Schicht von (111)-Flächen ein Zwilling der zweiten Schicht ist, zeigt Abbildung 9 die Maske in Farbe, um die Verzwilligung-

[*] Die Maske ist der Positivfilm der Struktur eines Objektes (Abb. 6a). Mit einer optischen Bank aus Laserquelle, Linsen und Aufzeichnungseinheit wird das Beugungsbild (Abb. 6b) erzeugt. Der Vorteil dieser Technik liegt darin, daß auch große Superzellen nicht-periodischer Defekte behandelt werden können, wie sie bei Zeolithen auftreten.

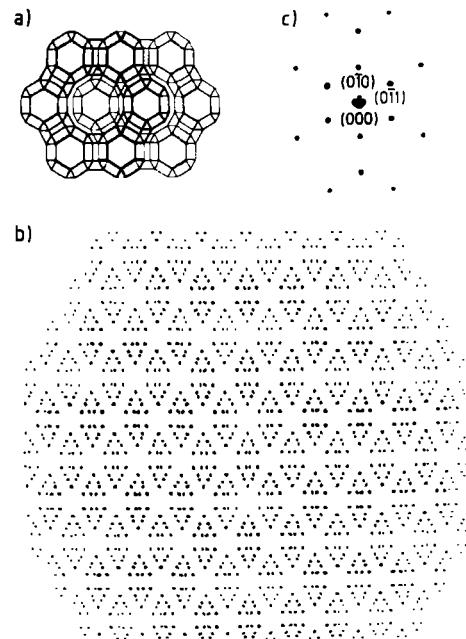


Abb. 8. a) Gerüst der Faujasit-Struktur in der Projektion entlang der kubischen Raumdiagonale [111]. Durch die Stapelfolge A, B, C werden sämtliche Käfige geschlossen und in der vorliegenden Projektion eine kleinere Identitätsperiode erzeugt; b) die zu a) gehörende Maske (vgl. Abb. 7b); c) optische Fourier-Transformierte zu b). Man beachte die wegen der geänderten Identitätsperiode verringerte Anzahl der Reflexe.

ten Schichten hervorzuheben. Eine statistische Verteilung von Zwillingsebenen hätte eine Streifung im Beugungsbild längs [111] zur Folge.

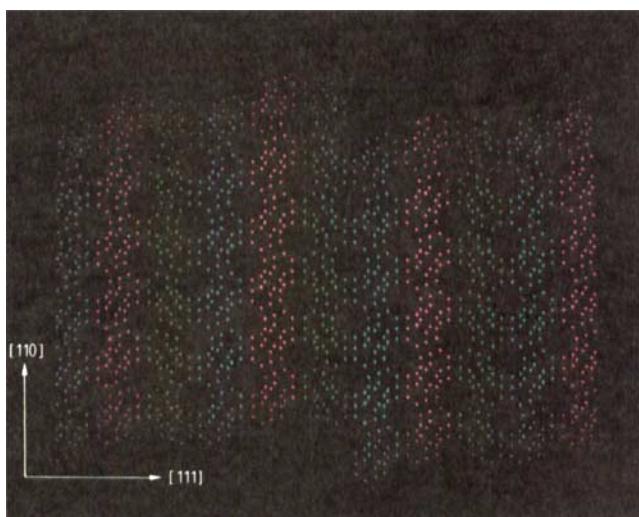


Abb. 9. Hypothetisches Modell einer verzwilligten Faujasit-Struktur, in der die Zwillingsbildung nach jeder dritten Schicht (blau-rot-grün) entlang der kubischen Raumdiagonalen [111] erfolgt.

3.3. Stapelvarianten

Es gibt eine ganze Reihe verwandter Zeolithstrukturen mit ähnlicher chemischer Zusammensetzung; ihre Baueinheiten sind Sechsringe aus SiO₄-Tetraedern, die entlang der hexagonalen c-Achse auf drei Arten (A, B und C, siehe Abb. 10) gestapelt sein können und so eine fast unbegrenzte Anzahl unterschiedlicher Gerüststrukturen ermöglichen.

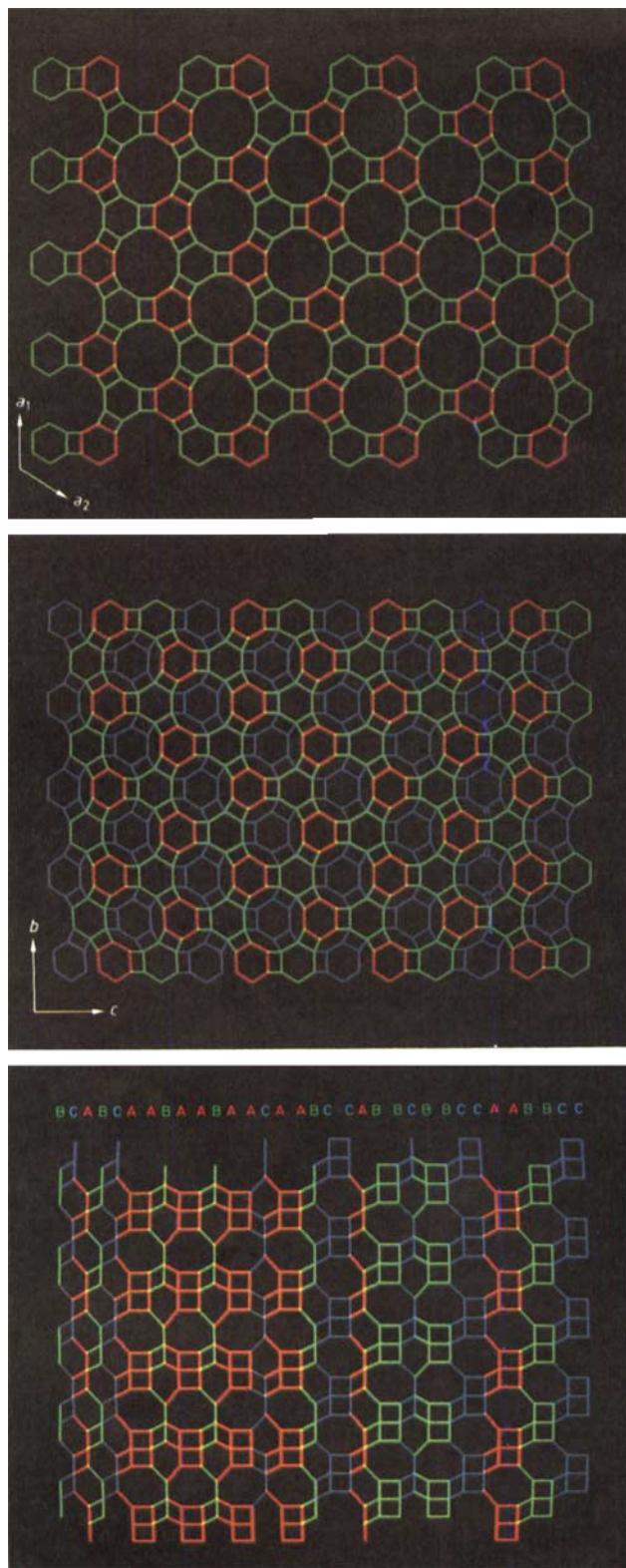


Abb. 10. Schematische Darstellung der Chabasit-Zeolithe: Oben: AB- und Mitte: ABC-Stapelfolge in Richtung der hexagonalen c -Achse; unten: schematische Darstellung der Möglichkeiten von Verwachsungen und Stapelfehlern dieser Zeolithe; Projektion auf die bc -Ebene.

lichen^[15]. Obwohl diese konventionell als polytyp klassifiziert werden könnten, unterscheiden sich ihre Strukturen doch ganz wesentlich; treten z. B. nur zwei Stapelvarianten in beliebiger Ordnung auf, so enthält die Struktur große offene Kanäle in c -Richtung wie z. B. im Offretit (Abb. 10 oben). Sind aber alle drei Stapelvarianten vorhanden, so

entstehen in Abhängigkeit von der jeweiligen Stapelfolge längere und kürzere Hohlräume mit Zwölfring-Öffnungen, die jedoch effektiv blockiert sind wie z. B. in Liottit und Afghanit (Abb. 10 Mitte). In Tabelle 1 sind einige Zeolithe mit derartigen Stapelfolgen aufgeführt.

Tabelle 1. Die Zeolithe der Chabasit-Familie.

Name	Abkürzung	Raumgruppe	Gitterkonstante [Å]	Stapelfolge
			a	c
Afghanit	AFG	P _{6₃} /mmc	12.8	21.4
Cancrinit	CAN	P _{6₃} /mmc	12.8	5.1
Chabasit	CHA	R ₃ m	13.2	15.1
TMA-E(AB)	EAB	P _{6₃} /mmc	13.3	15.2
Erionit	ERI	P _{6₃} /mmc	13.3	15.1
Gmelinit	GME	P _{6₃} /mmc	13.8	10.0
Levyn	LEV	R ₃ m	13.3	23.0
Liottit	LIO	P ₆ m ₂	12.8	16.1
Losod	LOS	P _{6₃} /mmc	12.9	10.5
Offretit	OFF	P ₆ m ₂	13.3	7.6
Sodalith	SOD	I ₄ 3m	8.9	—
				ABC

In den Mutterstrukturen sind häufig Stapelfehler beobachtet worden, besonders elektronenmikroskopisch bei hochauflösender Direktabbildung^[16]. Ist das Material im Elektronenstrahl stabil und kann der Zeolith entlang der [110]-Zonenachse betrachtet werden, dann können die unterschiedlichen Positionen der achtgliedrigen ringsförmigen Öffnungen in Abhängigkeit von der Stapelfolge leicht erkannt werden. Wir haben eine neuartige Methode ausgearbeitet^[17], um jede beliebige Stapelfolge so zu simulieren, daß ein direkter Vergleich mit dem elektronenmikroskopischen Bild möglich ist. Sogar isolierte Defekte können erkannt werden. Abbildung 10 unten zeigt schematisch, wie in solchen Computer-Experimenten Zeolithe unterschiedlicher Stapelfolgen miteinander verwachsen. Es sei besonders auf die dadurch entstehenden Achtring-Öffnungen aufmerksam gemacht. Durch Weiterentwicklung der hochauflösenden elektronenmikroskopischen Direktabbildung könnten auch diese Anordnungen sichtbar gemacht werden.

3.4. Simulation nicht-kohärenter Zwischenbereiche in Kristalliten

Es gibt zunehmend Hinweise darauf, daß auch unterschiedliche, aber miteinander verwandte Zeolithstrukturen aufeinander aufwachsen können. Ein solcher Fall wurde von Kerr et al.^[18] für Zeolith L und Offretit oder Erionit entdeckt. Ähnliche Erscheinungen sind bei synthetischem Mazzit und Offretit sowie bei Mazzit und Zeolith Y beobachtet worden^[19]. Bei der Simulation solcher Zwischenbereiche müssen große Identitätsperioden im Wachstumsbereich berücksichtigt werden (mitunter ≥ 100 Å). Die Behandlung so großer Einheitszellen mit Computer-Graphik ist wahrscheinlich der beste Weg, die Auswirkungen dieser Phänomene auf die Struktur darzustellen. Am Beispiel des Wachstums von Zeolith L wird das Auftreten einer Überstruktur vom Typ $\sqrt{13}\sqrt{13}$ R 32.2° (siehe Abb. 11) beschrieben^[20]. Ähnliche Überlegungen gelten auch für die am Anfang des Abschnitts angeführten Beispiele.

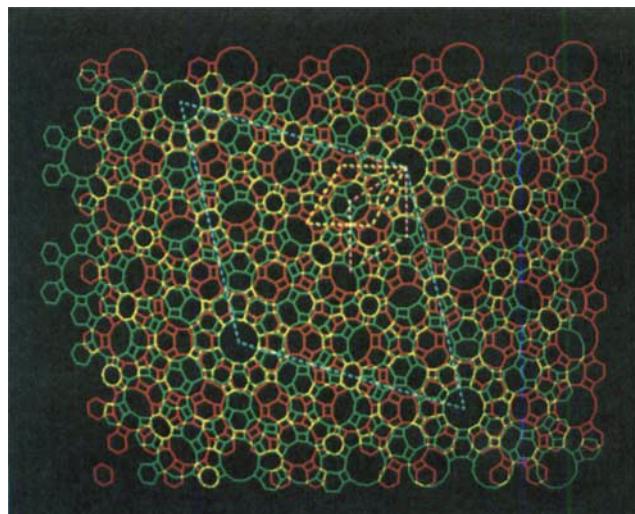


Abb. 11. Projektion in Richtung [001] des gemeinsamen Bereichs ($\sqrt{13}/\sqrt{13}$ R 32.2°), den man erhält, wenn man eine Hälfte des Zeoliths L in Richtung [001] um 32.2° gegenüber der anderen dreht (jede Ecke bedeutet ein über Sauerstoff verbundenes Si- oder Al-Atom). Die Gitterkonstante im überlappenden Gitter ist um $\sqrt{13}$ größer als im ursprünglich hexagonalen ($a_0 = 18.4 \text{ \AA}$).

Kleine Domänen mit der Gitterperiode $a_0 \cdot \sqrt{13}$ ($a_0 = 18.4 \text{ \AA}$) in der Zone [001] sind bereits häufig mit dem hochauflösenden Elektronenmikroskop beobachtet worden. Die entsprechenden optischen Diffraktogramme geben Hinweise dafür, daß hier eine Verwachsung der beiden Kristallite mit einer Drehung von ca. 30° vorliegt; die exakte Bestimmung ergab 32.2°. Aus der schematischen Darstellung des Grenzbereichs (Abb. 11) geht hervor, daß sich bei dieser Art von Verwachsung weniger offene Kanäle überschneiden. Trotz der Überlagerung der Gitter tritt keine Koinzidenz von entsprechenden Atompositionen auf. Abbildung 11 zeigt auch, daß die Verringerung der Zahl offener Kanäle in der Grenzfläche ($\approx 8\%$ in Zeolith L) die Diffusion von Molekülen entlang der Richtung [001] behindert.

4. Energien der Wechselwirkung organischer Moleküle mit Zeolithen

Form und Größe der Hohlräume und Kanäle in Zeolithgerüsten bestimmen ihre Aufnahmefähigkeit für organische Moleküle und deren Diffusionsverhalten. Nicht nur zur Darstellung dieser Phänomene eignet sich die Computer-Graphik hervorragend (siehe Abschnitt 2 und 3), mit ihrer Hilfe lassen sich auch Energieänderungen untersuchen, die auftreten, wenn organische Moleküle durch die Hohlräume diffundieren. Man kann ein Molekül auf seinem Weg durch die Kanäle am Bildschirm regelrecht „begleiten“; hierfür ist die interaktive Arbeitsweise besonders geeignet. Die Wechselwirkungsenergien des Moleküls in der Gerüststruktur an einem beliebigen Ort in einer beliebigen Orientierung können „in situ“ berechnet werden.

Zur Berechnung der Wechselwirkungsenergien benötigt man einen Algorithmus, der einerseits genau genug, andererseits auch schnell genug für die interaktiven Rechnungen sein muß. Der Einfachheit halber haben wir dabei die Wechselwirkungen zwischen den organischen Molekülen

außer Acht gelassen (unendlich verdünntes System); außerdem nehmen wir an, daß das Gerüst durch die Gastmoleküle nicht verändert wird. Es gibt allerdings gute Gründe für die Annahme, daß bestimmte organische Moleküle die Zeolithstruktur deformieren. Auch dieser Vorgang könnte mit der Computer-Graphik verfolgt werden.

Das bei unseren Untersuchungen verwendete Modell ist ein einfacher, empirischer Ansatz für die van-der-Waals-Energie mit einem zusätzlichen elektrostatischen Term. Der Ausdruck für nicht-gebundene Atompaares lautet:

$$U(r) = \frac{A \exp(-Br)}{r^D} - \frac{C}{r^6} + \frac{K q_1 q_2}{r}$$

A, B, C, D sind Konstanten, q_1 und q_2 die Ladungen der Atome, K ist ein Umrechnungsfaktor und r der Abstand zwischen den Atomen. Die Parametrisierung der van-der-Waals-Terme dieser Gleichung wurde nach Del Re et al.^[21] mit den Koeffizienten von Kiselev et al.^[22] durchgeführt. Die meisten organischen Moleküle sind neutral, aber die einzelnen Atome tragen Partialladungen, die mit Hilfe von MO-Rechnungen bestimmt werden können^[23]. Ähnliche theoretische Abschätzungen für die Ladungen der Gerüstatome^[24] sind für die Beschreibung der weitreichenden elektrostatischen Wechselwirkungen notwendig. Ein Wichtungsfaktor kann in die Konstante K hineingezogen werden; wir haben in unseren Rechnungen den Wert 1 verwendet.

Die gesamte Wechselwirkungsenergie wird über die Summe der Atom-Atom-Wechselwirkungen bestimmt. Diese Annahme ist bereits bei der Berechnung der Konformation von Proteinen und der Packung von Molekülen in Festkörpern erfolgreich angewendet worden. Wir haben eine weitere Näherung für die schnelle Berechnung der Wechselwirkungen zwischen entfernten Atomen eingeführt. Die abstoßende Wechselwirkung, die nur eine kurze Reichweite hat, wird vernachlässigt; die Terme für die anziehende van-der-Waals-Wechselwirkung und für die elek-

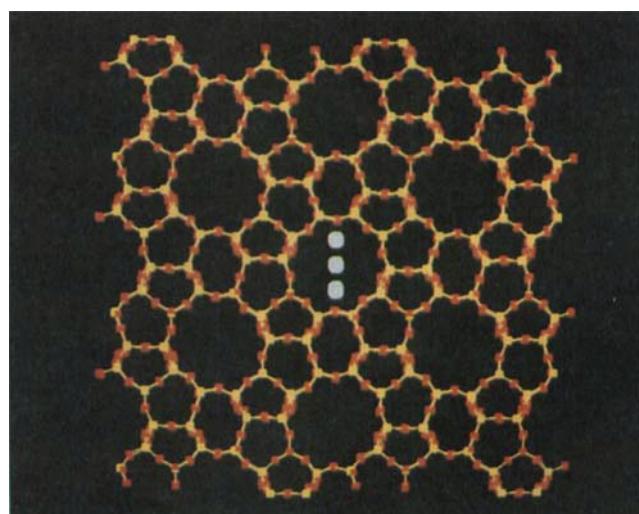


Abb. 12. Benzolmoleköl in einem Kanal des Zeoliths ZSM-5. Für die Berechnung der Wechselwirkungsenergien wurde die Orientierung des Moleküls so variiert, daß die Moleköl-Längsachse und die Achse des Kanals (b -Achse) stets parallel sind, während der Winkel Θ zwischen der Querachse des Moleküls und dem maximalen Durchmesser des Kanals in regelmäßigen Intervallen verändert wurde; im vorliegenden Fall ist $\Theta = 0^\circ$.

trostatische Wechselwirkung werden gleich für ganze Atomgruppen abgeschätzt^[25].

Wir möchten die Anwendung dieses Verfahrens am Beispiel der Adsorption von Benzol in Silicalit, einem aluminiumfreien Zeolith mit ZSM-5-Struktur, demonstrieren. Dieses System haben wir nicht nur wegen seiner Bedeutung für industrielle Anwendungen gewählt, sondern auch, weil die Rechnungen hier nicht durch Unsicherheiten der Aluminiumatom-Positionen und durch zusätzliche Kationen erschwert werden. Das Benzolmolekül wird auf eine geeignete Anfangsposition in einem der Kanäle eines Zeolithfragments mit ungefähr 3500 Atomen plaziert (Abb. 12); dann werden die Wechselwirkungsenergien zwischen Benzol und Silicatgerüst in Intervallen von 0.4 Å entlang des Kanals für verschiedene Ausrichtungen des Moleküls zu seiner zweizähligen Achse berechnet (etwa 1600 Einzelwerte). In Abbildung 13 ist die Energie für eine bestimmte

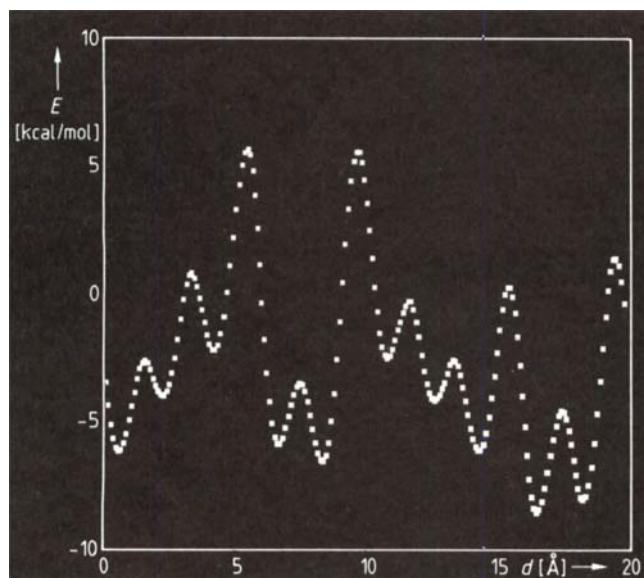


Abbildung 13. Energie E der Wechselwirkung eines Benzolmoleküls mit dem Silicalitgerüst (Abb. 12) bei der Wanderung durch einen Kanal (in b -Richtung) in Abhängigkeit von der zurückgelegten Distanz d . Der Ausgangspunkt wurde willkürlich gewählt, und die Gesamtdistanz (20 Å) entspricht dem Durchmesser einer Einheitszelle; $\Theta = 30^\circ$.

Orientierung als Funktion des Weges entlang des Kanals aufgetragen. Diese Ergebnisse können wirkungsvoller auf einer Konturkarte durch verschiedenfarbige Bereiche für die unterschiedlichen Energieniveaus dargestellt werden. Geometrische Merkmale wie die Symmetrie des Systems und Einschränkungen bei den Bewegungen des Moleküls im Kanal werden auf diese Weise sichtbar. Aus Abbildung 14 kann man z. B. unmittelbar entnehmen, daß Moleküle nur in ganz bestimmten Orientierungen leicht diffundieren können. Zugleich werden die Energiebarrieren und die Bereiche mit größerem Orientierungsspielraum an den Schnittstellen von geraden und sinusförmigen Kanälen deutlich. Einer der großen Vorteile der interaktiven Computer-Graphik ist, daß solche optimalen Konfigurationen für detaillierte Untersuchungen (verfeinerte Potentiale, größere Gerüstsegmente) eingefroren werden können. Wir sind der Überzeugung, daß dieses Verfahren in Zukunft

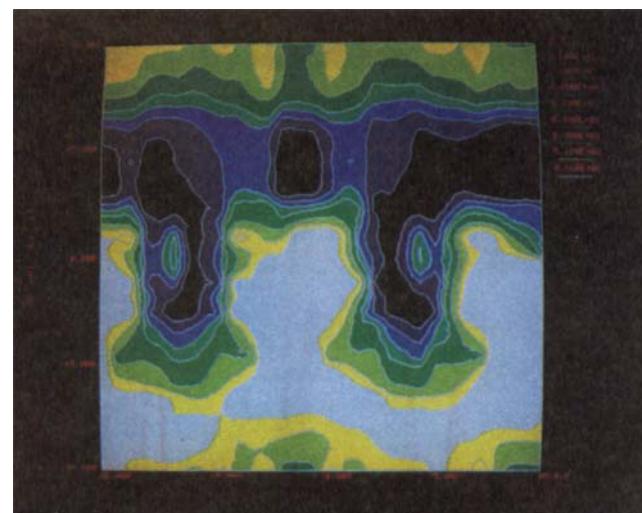


Abbildung 14. Konturdarstellung der Adsorptionsenergien; schwarz: -10, dunkelblau: -2, mittelblau: 0, hellgrün: 2, dunkelgrün: 4, gelbgrün: 8, gelb: 12, hellblau: 16 kcal/mol. Die Energien sind in Abhängigkeit von Θ (Ordinate) und der Distanz in b -Richtung (Abszisse) aufgetragen. Derartige Konturkarten erhält man aus Ergebnissen, wie sie Abbildung 13 zeigt, wenn man Θ ändert. Die Abszissenwerte lauten von links nach rechts 60, 65, 70, 75 und 80 Å, die Ordinatenwerte von unten nach oben -90, -45, 0, 45 und 90°.

eine bedeutende Rolle bei der Untersuchung von Adsorptions- und Diffusionsprozessen in Zeolithen spielen wird.

Wir danken den vielen Kollegen in Oxford und Cambridge, unseren Universitäten sowie den Firmen Exxon und BP, die in unterschiedlicher Weise Teile dieser Arbeit unterstützt haben. Ferner gilt unser Dank den Photographie-Experten E. L. Smith, I. A. Cannell und N. F. Cray, deren Kooperation und Geschicklichkeit viel zur Präsentation der Ergebnisse beitrugen.

Eingegangen am 19. April 1984 [A 504]
Übersetzt von Dr. Reinhard Nesper, Stuttgart.

- [1] Siehe auch: J. A. Rabo: *Zeolite Chemistry and Catalysis*, ACS Monogr. No. 171, Washington 1976, zit. Lit.
- [2] P. B. Weisz, *Pure Appl. Chem.* 52 (1980) 2091.
- [3] D. W. Breck: *Zeolite Molecular Sieves*, Wiley, New York 1974.
- [4] a) R. M. Barrer: *Hydrothermal Chemistry of Zeolites*, Academic Press, London 1982; b) J. M. Thomas, G. R. Millward, S. Ramdas, M. Audier in G. D. Stucky, F. G. Dwyer: *Intrazeolite Chemistry*, ACS Symp. Ser. No. 218, Washington 1983, S. 181.
- [5] S. Andersson, *Angew. Chem.* 95 (1983) 67; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 69.
- [6] a) J. M. Blaney, E. C. Jorgensen, M. L. Connolly, T. E. Ferrin, R. Langridge, S. J. Oatley, J. M. Burridge, C. C. F. Blake, *J. Med. Chem.* 25 (1982) 785; b) R. Langridge, T. E. Ferrin, I. D. Kuntz, M. L. Connolly, *Science* 211 (1981) 661.
- [7] E. G. Derouane in B. Imelik, C. Naccache, Y. BenTaarit, J. C. Vedrine, G. Coudurier, H. Praliaud: *Catalysis by Zeolites*, Elsevier, Amsterdam 1980, S. 5.
- [8] A. B. Jaffe, D. S. Malarrent, E. P. Slisz, J. M. McBride, *J. Am. Chem. Soc.* 94 (1972) 8515.
- [9] L. J. Johnston, P. de Mayo, S. K. Wong, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1982, 1106.
- [10] J. J. Pluth, J. V. Smith, *J. Phys. Chem.* 83 (1979) 741.
- [11] G. R. Millward, S. Ramdas, J. M. Thomas, M. T. Barlow, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2* 79 (1983) 1075.
- [12] M. Audier, J. M. Thomas, J. Klinowski, D. A. Jefferson, L. A. Bursill, *J. Phys. Chem.* 86 (1982) 581.
- [13] G. T. Kokotailo, J. Ciric, *Adv. Chem. Ser.* 101 (1971) 109.
- [14] G. R. Millward, J. M. Thomas, S. Ramdas, M. T. Barlow, *Proc. 6. Int. Zeolite Conf.*, Reno, NV, USA 1983, im Druck.
- [15] R. Rinaldi, H. R. Wenk, *Acta Crystallogr. Sect. A* 35 (1979) 825.
- [16] G. R. Millward, J. M. Thomas, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1984, 77.
- [17] G. R. Millward, S. Ramdas, J. M. Thomas, unveröffentlicht.

- [18] I. S. Kerr, J. A. Gard, R. M. Barrer, I. M. Galabova, *Am. Mineral.* 55 (1970) 441.
 [19] O. Terasaki, G. R. Millward, L.-X. Cheng, J. M. Thomas, unveröffentlicht.
 [20] O. Terasaki, J. M. Thomas, S. Ramdas, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1984, 216.
 [21] G. Del Re, E. Gavuzzo, E. Giglio, F. Leij, F. Mozza, V. Zappia, *Acta Crystallogr. Sect. B* 33 (1977) 3289.
 [22] A. V. Kiselev, P. Q. Du, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2* 77 (1981) 17.
 [23] GAUSSIAN 80 (QCPE 406/446): J. S. Binkley, R. A. Whiteside, R. Krishnan, D. J. DeFrees, H. B. Schlegel, S. Topiol, L. R. Kahn, J. A. Pople, Department of Chemistry, Carnegie-Mellon University, Pittsburgh, PA, USA 1980.
 [24] W. J. Mortier, P. Geerlings, C. Van Alsenoy, H. P. Figeys, *J. Phys. Chem.* 83 (1979) 855.
 [25] P. W. Betteridge, A. K. Cheetham, E. K. Davies, unveröffentlicht.

Organische polymere und nichtpolymere Materialien mit guten nichtlinearen optischen Eigenschaften

Von David J. Williams*

Die nichtlinearen optischen Eigenschaften organischer Verbindungen, die von ihren elektronischen Verhältnissen und ihrer Struktur im Festkörper abhängen, finden in vielen Bereichen der Optoelektronik einschließlich optischer Kommunikationstechnik, Positionierung und Steuerung von Lasern sowie integrierter Optik Anwendung. Polymere und nichtpolymere aromatische Verbindungen zeigen wegen ihres stark delokalisierten π -Elektronensystems große nichtlineare optische Effekte. Chemiker sind heute imstande, Materialien mit spezifischen Eigenschaften für die jeweilige Anwendung maßzuschneidern. Einige organische Substanzen mit π -Elektronensystemen weisen die größten nichtlinearen Koeffizienten auf; sie sind oft wesentlich größer als die der gebräuchlicheren anorganischen Dielektrica und Halbleiter. Die Möglichkeit, von organischen Verbindungen dünne Filme herzustellen, verspricht ähnliche Funktions- und Kostenvorteile wie bei integrierten Schaltkreisen. Die elektronischen Grundlagen nichtlinearer optischer Effekte in organischen Verbindungen mit π -Elektronensystemen werden mit dem Schwerpunkt auf Effekten zweiter Ordnung besprochen, und es werden Methoden beschrieben, mit denen derartige Effekte gemessen werden. Ferner sind die Beziehungen zwischen den Ausbreitungseigenschaften des Lichts und den beobachteten nichtlinearen optischen Effekten einerseits sowie der Struktur des Festkörpers andererseits Gegenstand dieses Fortschrittsberichts. Schließlich werden Synthese und Charakterisierung organischer Kristalle und Polymerfilme mit großen nichtlinearen optischen Effekten zweiter Ordnung beschrieben.

1. Einleitung

Das Interesse an nichtlinearer Optik hat in den letzten Jahren zugenommen, da die rapide Entwicklung der Kommunikationstechnologie die Nachfrage nach optischen Schaltern und Bauelementen zur Signalverarbeitung mit hoher Bandbreite erhöht hat. Zugleich förderte und erforderte die zunehmende Verwendung hochentwickelter Laserinstrumente Verfahren, Laserpulse für bestimmte Aufgaben zu formen und in komplizierten Experimenten einfach zu detektieren.

Nichtlineare Optik befasst sich mit Wechselwirkungen elektromagnetischer Felder in verschiedenen Medien, durch die neue Felder mit veränderter Phase, Frequenz, Amplitude oder anderen Ausbreitungscharakteristika entstehen. Das Interesse richtet sich heute verstärkt auf die Medien, in denen diese Effekte auftreten; Merkmale wie Stabilität, Einfachheit der Herstellung, Verarbeitbarkeit mit Verfahren der Mikroelektronik-Industrie, Adhäsions-tendenz etc. entscheiden neben den nichtlinearen opti-

schen Eigenschaften letztlich über den technologischen Nutzen des Effekts.

Der Ursprung nichtlinearer optischer Effekte wird hier rein phänomenologisch behandelt, lediglich einige besondere Effekte, ihr experimenteller Nachweis und ihre Charakteristika werden etwas ausführlicher dargestellt. Große Anstrengungen sind in den letzten Jahren unternommen worden, um polymere und nichtpolymere organische Materialien mit großen nichtlinearen Effekten zweiter Ordnung zu synthetisieren^[1]; eine Auswahl wird hier präsentiert.

1.1. Nichtlinearität der molekularen dielektrischen Antwortfunktion

Um die nichtlinearen optischen Effekte zu verstehen, wird die Polarisation P , die in einem Molekül durch ein lokales elektrisches Feld induziert wird, in einer Potenzreihe der elektrischen Feldstärke E entwickelt [Gl. (1)].

$$P = \alpha E + \beta E^2 + \gamma E^3 + \dots \quad (1)$$

Die Polarisation sei zunächst eine skalare Größe. Der erste Term ist die bekannte lineare Polarisation und beschreibt

* Dr. D. J. Williams
Research Laboratories, Eastman Kodak Company
Rochester, NY 14650 (USA)