

Моделирование кристаллических структур Si- и Ge-содержащих содалитов

Ю.В. Кучина

Студентка, кафедра «Технологии ракетно-космического машиностроения»

МГТУ им. Н.Э. Баумана, г. Москва, Россия

Научный руководитель: Голубев А.М., д.х.н., зав. кафедрой «Химия»

МГТУ им. Н.Э. Баумана, г. Москва, Россия

МГТУ им. Н.Э. Баумана

julia.kuchina90@gmail.com

Введение

Кристаллы семейства содалита относятся к группе цеолитов – природных и синтетических кристаллов, структура которых образована тетраэдрами $\{\text{SiO}_4\}$ и $\{\text{AlO}_4\}$, объединёнными общими вершинами в трёхмерный каркас, содержащий полости и каналы размером 0,2-1,5 нм [1]. Вследствие особенностей кристаллического строения цеолиты нашли широкое применение в качестве адсорбентов, молекулярных сит, ионообменных материалов, катализаторов и носителей катализаторов. В кристаллической структуре содалита $\text{Na}_4\text{Al}_3\text{Si}_3\text{O}_{12}\text{Cl}$ [2] (пространственная группа симметрии $P\bar{4}3n$) тетраэдры $\{\text{AlO}_4\}$ и $\{\text{SiO}_4\}$ связаны общими вершинами в каркас, содержащий пустоты, в которых расположены ионы натрия и хлора образующие тетраэдрические группы $\{\text{ClNa}_4\}$ (рис.1).

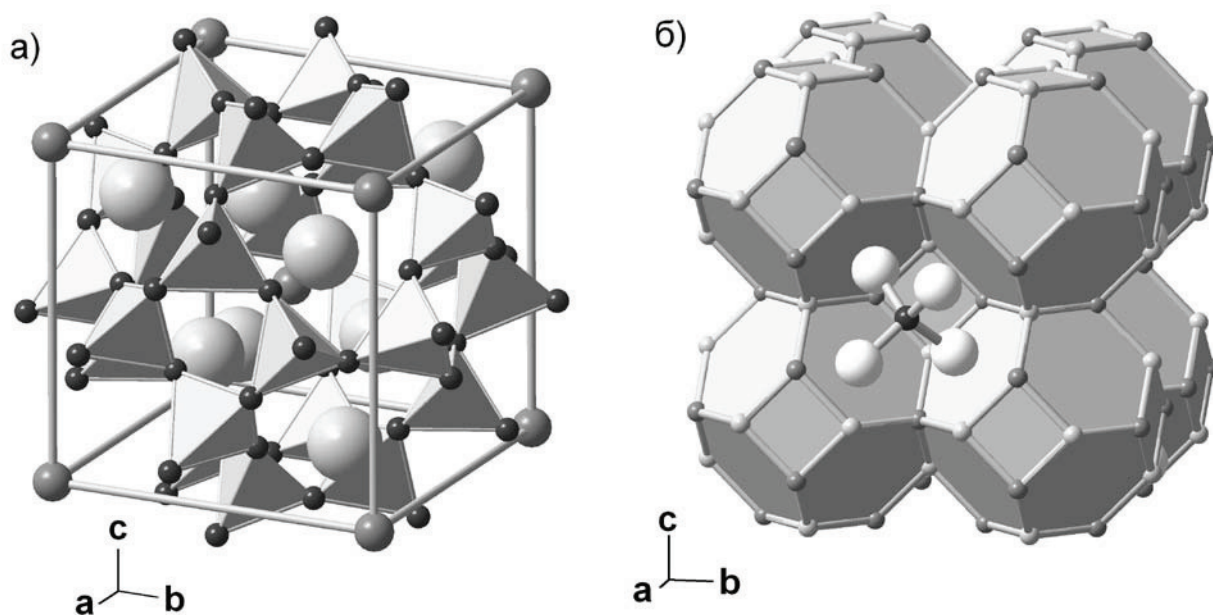


Рис. 1. Кристаллическая структура содалита: а) элементарная ячейка, шары в порядке увеличения диаметра соответствуют атомам кислорода, хлора и натрия; б) каркас из атомов кремния (темные шары) и алюминия (светлые шары), и тетраэдр $\{\text{ClNa}_4\}$ располагающийся в пустотах каркаса (черный шар – атом хлора, белый – атома натрия)

Одна из новых перспективных областей применения цеолитов связана с возможностью получения на их основе клатратных соединений, предмета изучения нового раздела химии – супрамолекулярной химии, описывающей сложные образования, которые являются результатом ассоциации двух и более химических частиц, связанных вместе межмолекулярными силами. [3,4]. В предыдущей работе [5] нами было проведено моделирование каркасов известных клатратов группы цеолитов, содержащих кремнекислородные тетраэдры и гипотетических, в структуре которых часть кремнекислородных тетраэдров замещена на тетраэдры $\{\text{GeO}_4\}$. С помощью подобного замещения можно регулировать размеры пор и каналов в каркасе клатратов. В настоящей работе с целью оценки прогностических возможностей моделирования осуществлено моделирование кристаллических структур, характеризующихся наличием каркаса и заполненными пустотами: содалита $\text{Na}_4\text{Al}_3\text{Si}_3\text{O}_{12}\text{Cl}$ [2] и его германий-содержащего аналога $\text{Na}_4\text{Al}_3\text{Ge}_3\text{O}_{12}\text{Cl}$ [6].

Моделирование кристаллических структур $\text{Na}_4\text{Al}_3\text{Si}_3\text{O}_{12}\text{Cl}$ и $\text{Na}_4\text{Al}_3\text{Ge}_3\text{O}_{12}\text{Cl}$

Моделирование кристаллических структур осуществлялось на основе концепции валентностей связей [7-10]. Согласно этой концепции в структурах кристаллов с ионным

или полярным ковалентным типом связей каждая связь катиона (i) и аниона (j) описывается валентностью (валентным усилием) связи s_{ij} , причем сумма валентностей связей для каждого катиона или аниона в пределах первой координационной сферы равна абсолютному значению соответствующей степени окисления или формального заряда. Валентность связи является функцией межатомного расстояния. Из предложенных ранее нескольких форм данной зависимости [10] в настоящее время наибольшее применение получила экспоненциальная зависимость валентности связи от межатомного расстояния [7]:

$$s_{ij} = \exp\left(\frac{R_{ij} - d_{ij}}{b}\right), \quad (1)$$

где R_{ij} табулированные константы [7-9], d_{ij} – расстояние катион-анион, $b = 0,037$ нм.

При моделировании в качестве минимизируемой функции использована предложенная в [11,12] функция, учитывающая не только отклонения суммы валентностей связей от абсолютного значения степени окисления (формального заряда иона), но и эффект межанионного отталкивания:

$$\varphi = \sum_i (\Delta z_i)^2 + \frac{1}{2} \sum_j \frac{B}{d_{j(A-A)}^{12}},$$

где Δz_i – разница между суммой валентностей связей, рассчитанных по уравнению (1) и формальным зарядом иона, $d_{j(A-A)}$ – расстояние анион-анион в первой координационной сфере, B – эмпирическая константа, зависящая от природы аниона. Значения параметров R_{ij} были взяты из [7-9]. Для параметра B было использовано значение $6,5 \cdot 10^{-9}$ нм, полученное на основании предыдущих расчетов. Предложенный в [11,12] подход для моделирования кристаллических структур на основе концепции валентностей связей был апробирован на ряде бездефектных [11-13] и дефектных (частично разупорядоченных) [14,15] структурах, а также применен для моделирования фаз высокого давления оксидов кремния(4) SiO_2 [16]. Во всех случаях было получено удовлетворительное совпадение экспериментальных и рассчитанных структурных параметров с относительными отклонениями, не превышающими 5%.

Результаты и их обсуждение

Полученные в результате моделирования структурные параметры не значительно отличаются от установленных экспериментально. Отклонение в параметрах элементарной ячейки составили 0,5 % для $\text{Na}_4\text{Al}_3\text{Si}_3\text{O}_{12}\text{Cl}$ ($a(\text{эксп.}) = 0,8887$ нм, $a(\text{теор.}) = 0,8845$ нм) и 0,1 % для $\text{Na}_4\text{Al}_3\text{Ge}_3\text{O}_{12}\text{Cl}$ ($a(\text{эксп.}) = 0,9044$ нм, $a(\text{теор.}) = 0,9037$ нм). Теоретические значения координат атомов отличаются от экспериментальных значений не более чем на 3,6% (см. таблицу).

Атом	Тип позиции	Координаты атомов					
		Структура (1)			Структура (2)		
		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
Na	8 <i>e</i>	0,1779	0,1779	0,1779	0,1729	0,1729	0,1729
		0,1760	0,1760	0,1760	0,1701	0,1701	0,1701
Al	6 <i>d</i>	1/4	0	1/2	1/4	0	1/2
		1/4	0	1/2	1/4	0	1/2
Si (Ge)	6 <i>c</i>	1/4	1/2	0	1/4	1/2	0
		1/4	1/2	0	1/4	1/2	0
O	24 <i>i</i>	0,1397	0,1501	0,4390	0,1424	0,1426	0,4278
		0,1415	0,1530	0,4345	0,1372	0,1380	0,4220
Cl	2 <i>a</i>	0	0	0	0	0	0
		0	0	0	0	0	0

Сравнение структурных фрагментов, содержащих атомы О и Na с наибольшими отклонениями между теоретическими и экспериментальными значениями координат атомов указывает на их идентичность (рис. 2.). Экспериментальные и теоретические межатомные расстояния характеризуются максимальным отклонением равным 1,8% (рис. 3). Зависимость теоретических расстояний от экспериментальных является линейной, а оценка величины достоверности аппроксимации близка к 1 для каждой из моделируемых структур. Наибольшие отклонения получены для расстояний Na-Cl и O-O (точки, соответствующие расстояниям, большим чем 0,25 нм на рис. 3). Причем теоретические расстояния Na-Cl меньше экспериментальных для двух структур. В модельных структурах атом Na по сравнению со структурами, установленными экспериментально, смещен по направлению к атому Cl, вследствие этого атомы О также смещены и из-за этого изменяются и расстояния между ними (рис. 4). Возможно, лучшее соответствие между теоретическими и экспериментальными структурами в данном случае будет получено при использовании более точного параметра R_{ij} , используемого при расчете валентности связи Na-Cl по уравнению (1).

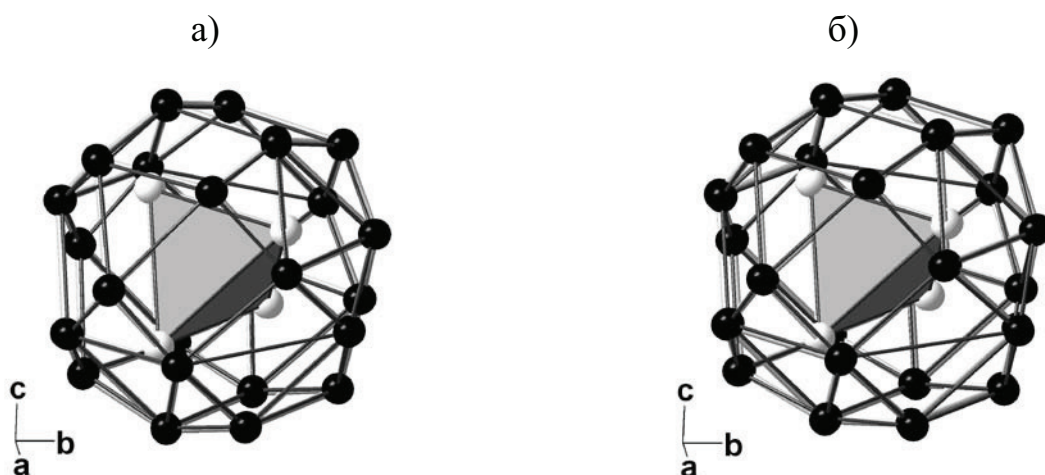


Рис. 2. Наложение фрагментов структур, установленных экспериментально и полученных в результате моделирования: а) $\text{Na}_4\text{Al}_3\text{Si}_3\text{O}_{12}\text{Cl}$, б) $\text{Na}_4\text{Al}_3\text{Ge}_3\text{O}_{12}\text{Cl}$. Черные шары – атомы кислорода, белые шары – атомы натрия

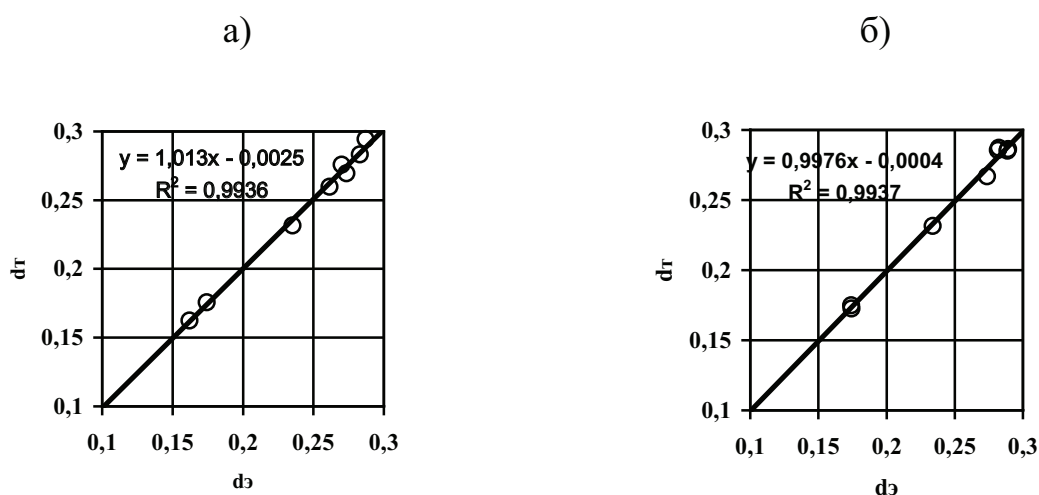


Рис. 3. Сравнение экспериментальных ($d_{\text{э}}$) и теоретических ($d_{\text{т}}$) межатомных расстояний (нм) в исследованных структурах: а) $\text{Na}_4\text{Al}_3\text{Si}_3\text{O}_{12}\text{Cl}$, б) $\text{Na}_4\text{Al}_3\text{Ge}_3\text{O}_{12}\text{Cl}$

Выводы

В результате моделирования с использованием концепции валентностей химических связей кристаллических структур содалита $\text{Na}_4\text{Al}_3\text{Si}_3\text{O}_{12}\text{Cl}$ и его аналога $\text{Na}_4\text{Al}_3\text{Ge}_3\text{O}_{12}\text{Cl}$, в котором атомы Si замещены атомами Ge получено удовлетворительное совпадение теоретических и экспериментальных структурных параметров. Максимальные относительные отклонения между параметрами элементарных ячеек составили 0,5%, между межатомными расстояниями – 1,8%.

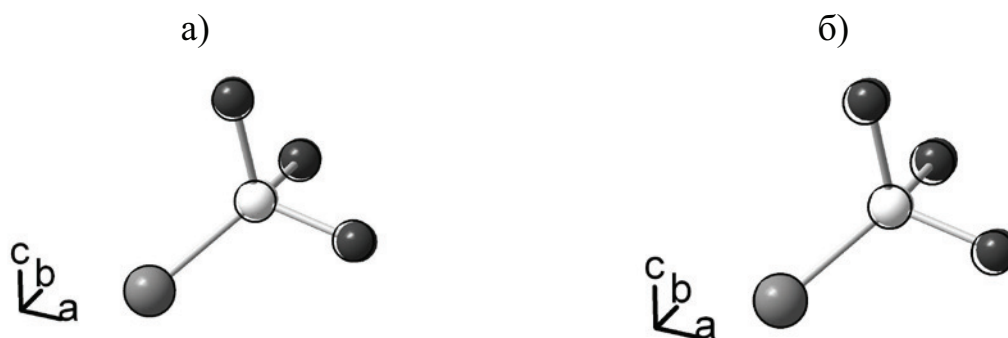


Рис. 4. Сравнение фрагментов экспериментальных (шары) и теоретических (окружности) структур содалитов: а) $\text{Na}_4\text{Al}_3\text{Si}_3\text{O}_{12}\text{Cl}$, б) $\text{Na}_4\text{Al}_3\text{Ge}_3\text{O}_{12}\text{Cl}$. Белые шары – атомы Na, черные шары – атомы O, серые шары – атомы Cl

Список литературы

1. Уэллс А. Структурная неорганическая химия: в 3-х т. Т. 3: Пер. с англ. М.: Мир, 1988. 564 с.
2. Hassan I., H. D. Grundy. The crystal structures of sodalite-group minerals // *Acta Cryst.* 1984. V. B40. No 1, P. 6-13
3. Лен Ж.-М, Супрамолекулярная химия: Концепции и перспективы, Пер. с англ. Новосибирск: Наука, 1998. 334 с.
4. Стойков И.И. Начала супрамолекулярной химии. Казань: ООО «Регентъ», 2001. 140 с.
5. Моделирование кристаллических структур клатратов на основе SiO_2 . / Кучина Ю.В. [и др.]. Химия в нехимическом вузе. Матер. втор. всерос. конф. М., Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2010. С. 144-146.
6. M. E. Fleet. Structures of sodium aluminogermanate sodalites $\text{Na}_8(\text{Al}_6\text{Ge}_6\text{O}_{24})\text{A}_2$, A = Cl, Br, I. // *Acta Cryst.* 1989. V. C45. No 6, P. 843-847.
7. Altermatt, D. and Brown, I. D. The automatic searching for chemical bonds in inorganic structures. *Acta Cryst.*, 1985. V. B41. № 4, P. 240-244.
8. Урусов В.С., Орлов И.П. Современное состояние и возможности модели валентностей связей в неорганической кристаллохимии. // *Кристаллография*, 1999. Т. 44, № 4. С. 736-760.
9. Brown I.D. The chemical bond in inorganic chemistry: The bond valence model. Oxford University Press: Oxford, 2002. 278 p.
10. Brown I.D. Recent developments in the methods and applications of the bond valence model // *Chemical Reviews*, 2009. Vol. 109, No. 12. P. 6858–6919.
11. Моделирование кристаллических структур $\text{A(III)}_2\text{B(IV)}_2\text{O}_7$ и $\text{A(II)}_2\text{B(V)}_2\text{O}_7$ семейства пироклора. / Голубев А.М., [и др.]. Совр. естеств.-науч. и гуман. пробл. Сборн. трудов. М., «Логос». 2005. С. 177-183.
12. Применение концепции валентностей связей при моделировании кристаллических структур. / Голубев А.М., [и др.]. IV Национальная кристаллохимическая конференция. Черноголовка. 2006. Сборник тезисов. С.195-196.
13. Моделирование кристаллических структур семейства делафосита. / Голубев А.М. [и др.]. Международный журнал экспериментального образования. 2012. №12 (часть 1). С. 122-124.

14. Моделирование строения гетерополианионов $[\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}]^{8-}$, статистически разупорядоченных в кристалле. / Голубев А.М. [и др.]. V национ. кристаллохим. конф. Сб. тез. Казань. 2009. С. 157.
15. Моделирование кристаллических структур с дефектными атомными позициями. / Голубев А.М. [и др.]. Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. 2012. №2, С. 54-56.
16. Моделирование кристаллических структур фаз высокого давления SiO_2 . / Голубев А.М. [и др.]. Необр. проц. в природе и техн. Труды 4-й Всеросс. конф. Ч. I. Москва. МГТУ им. Н.Э. Баумана, ФИАН. 2007. С. 104-106.