СРАВНИТЕЛЬНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ЭЛЕКТРОННОГО СТРОЕНИЯ СТРУКТУРНЫХ ФРАГМЕНТОВ ДВУХКАЛЬЦИЕВОГО СИЛИКАТА В РАЗЛИЧНЫХ ПОЛИМОРФНЫХ МОДИФИКАЦИЯХ

Е.А. Шманина

Среди многообразия силикатов наибольший практический интерес представляют силикаты $n\mathrm{CaO}{:}m\mathrm{SiO_2}$ и гидросиликаты $n\mathrm{CaO}{:}m\mathrm{SiO_2}{:}p\mathrm{H_2O}$ кальция. Силикаты кальция различного состава и структуры нашли широкое применение при производстве строительных материалов, бумаги, красок, пластмасс, композиционных полимерных и металлокерамических материалов, сорбентов для очистки сточных вод [1].

Силикату кальция (Ca_2SiO_4) присущ сложный полиморфизм и связанные с этим объемные изменения, приводящие к саморазрушению материала. Ортосиликаты кальция, насчитывающие по разным данным от четырех до шести полиморфных модификаций [2, 3], включают изолированные кремнекислородные тетраэдры SiO_4, связанные атомами кальция. Большинство исследователей выделяют две разновидности фазы α′: низкотемпературную α'_L и высокотемпературную α'_H (рис. 1.) Однако причины структурного разнообразия родственных фаз фактически не исследованы.

Структуру Ca_2SiO_4 рассматривают в основном как образованную из совокупности цепочек, сложенных из взаимно чередующихся ионов кальция (Ca^{2+}) и тетраэдров (SiO_4). У α-Ca_2SiO_4 отмечается высокая координация ионов кальция по кислороду с последующим уменьшением при понижении температуры, при которой образуются другие модификации [4].

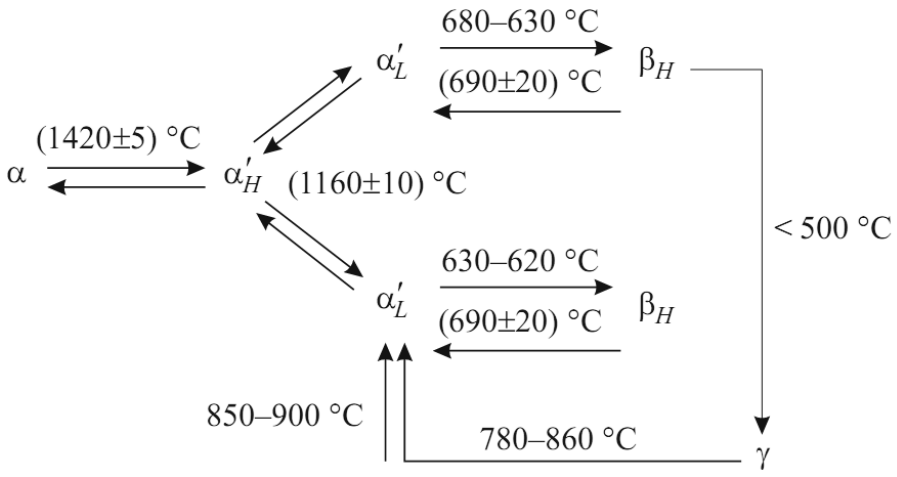

Рис. 1. Схема полиморфных трансформаций Ca_2SiO_4 [3]

В кристалле γ-Ca_2SiO_4 тетраэдры SiO_4 окружены полиэдрами CaO_6, образуя структуру типа оливина. Кальций-кислородные полиэдры имеют различные формы, хотя координационное число их одинаково. Атомы кальция в связи с этим оказываются неравноправными. Принято обозначать их Ca_I и Ca_{II}.

В структуре β-Ca_2SiO_4 четыре атома Ca_I образуют цепочки, которые связаны между собой еще четырьмя атомами кальция – Ca_{II}, расположенными в пустотах структуры между тетраэдрами SiO_4. Координация Ca обоих типов нерегулярна, может быть равной 6, 8 или 9.

Структура кристаллов α′-Ca_2SiO_4 также содержит изолированные кремнекислородные тетраэдры, соединенные через так называемый мостиковый кислород ионами Ca^{2+}. Четыре иона занимают промежутки между кремнекислородными тетраэдрами и имеют координацию 8, а другие четыре – 6 [5].

Задачей данной работы является исследование электронного строения и энергетических характеристик структурных фрагментов различных полиморфных модификаций двухкальциевого силиката посредством квантовохимических расчетов в кластерном приближении. Одним из первых этапов работы было рассмотрение наборов структурных фрагментов, выделенных из кристаллического континуума, которые могут являться потенциальными носителями информации о свойствах, проявляемых нано- и микроразмерными частицами. Такая информация необходима для последующего объяснения механизмов сорбционных процессов и установления количественных взаимосвязей «структура – свойство».

Методология выбора структурной единицы как объекта для квантовохимических расчетов кристаллических фаз неорганических соединений представляет собой отдельный интерес. Совокупность проблем, связанных с ограниченными возможностями традиционных приближений, заставляет искать новые подходы и производить оценку применимости тех или иных

методов. Актуальными представляются, например, привлечения методов, использующих потенциалы плоских волн (LAPW) [6].

Другим подходом, позволяющим учесть кристаллическое окружение определенных структурных единиц, является рассмотрение наноразмерных ионных агломератов. В данном подходе были рассмотрены наборы изоэлектронных фрагментов (рис. 2), являющиеся агломератами ионов, которые включали одинаковое число кремниевых тетраэдров и ионов Ca^{2+}, окруженных определенным числом атомов кислорода. Выбирались изоэлектронные фрагменты из различных полиморфных модификаций (α-, β-, γ-) на базе стартовой информации о координатах атомов в кристаллах (ICSD), которая была получена разными авторами при различных условиях. Проанализированы изменения в координационных индексах для ионов Ca^{2+} до и после локализации равновесной геометрии в агломерате.

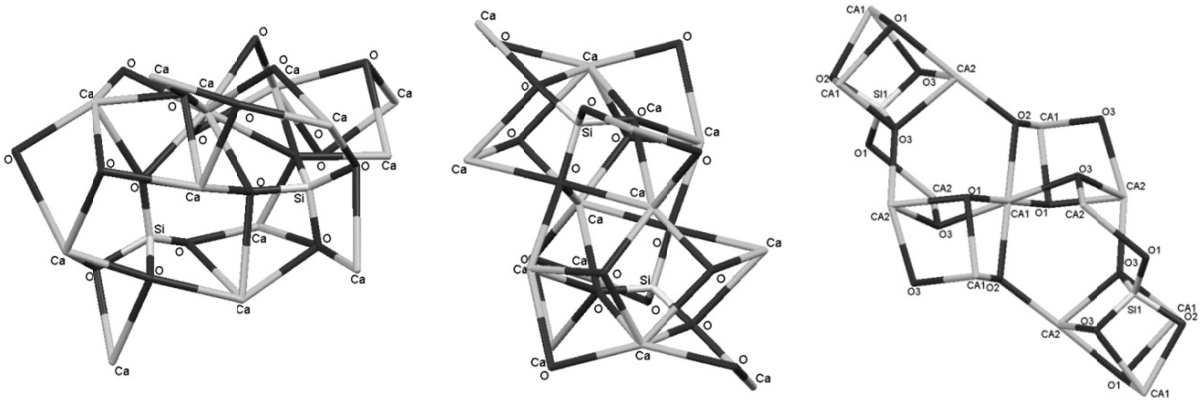

Рис. 2. Примеры изоэлектронных фрагментов α-, β-, γ-Ca_2SiO_4

Оптимизация геометрии для структур фрагментов, выделенных из кристаллических упаковок силикатов кальция, и расчет энергетических характеристик производились с помощью трехэкспонентного базисного набора TZV (triple zeta valence) с помощью программного пакета Firefly 7.1.G [7] на супекркомпьютерном кластере СКИФ-Урал.

При сопоставлении полученных в расчетах полных энергий изоэлектронных структур одинакового состава наблюдается сильное варьирование этих величин, которое для различных полиморфных модификаций составляет разницу порядка 600 кДж/моль, а для различных фрагментов одной и той же модификации, отличающихся только пространственным расположением отдельных атомов, достигает 390 кДж/моль.

Поскольку геометрия кремний-кислородного тетраэдра при локализации равновесной геометрии изменяется незначительно. Среднеквадратичное отклонение расстояний [8], на которые произошли смещения атомов в результате оптимизации, составило 0,10 Å. Следовательно, можно предположить, что изменения энергетического состояния кластеров вызвано преимущественно структурной деформацией или переорганизаций кальциевого-

кислородных полиэдров. При сравнении геометрии фрагментов кристаллической упаковки и равновесной геометрии кластеров, отвечающей минимуму энергии, дана оценка деформациям и изменениям координационного окружения ионов кальция.

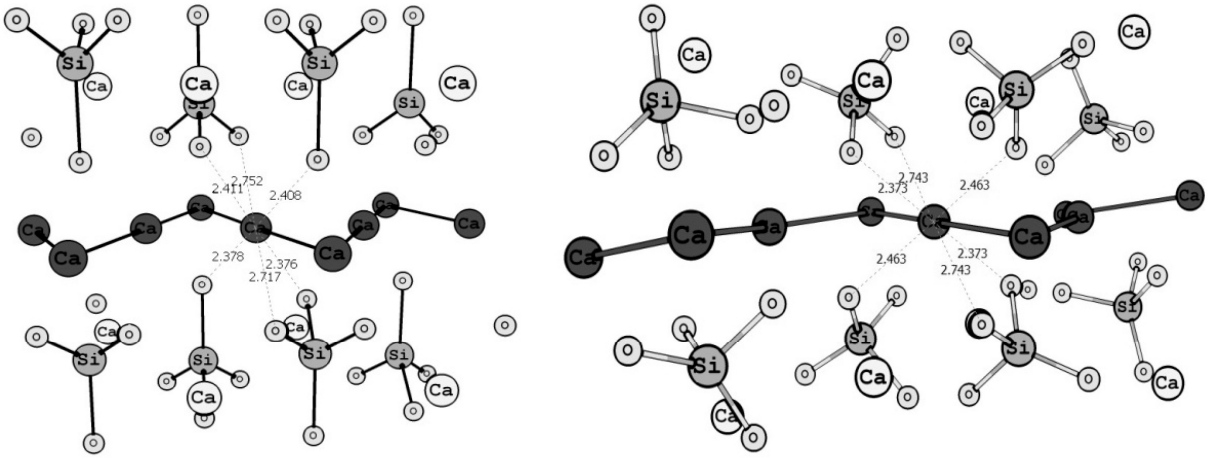

Рис. 3. Фрагмент кристаллической структуры γ-Ca_2SiO_4
и равновесной структуры кластера

После оптимизации структуры кластера γ-Ca_2SiO_4 происходит незначительная деформация кислородных октаэдров, не приводящая к изменению координационного числа иона, за счет изменения расстояний Ca–O. Можно отметить, что в кристалле ионы кальция первого и второго типа, чередуясь, образуют в зигзагообразные цепи (рис. 3), однако в кластере происходит искажение «зигзага», вследствие чего усредняются расстояния между всеми ионами Ca_I^{2+} и Ca_{II}^{2+} (в кристалле 2,28–2,55 Å, после оптимизации 2,30–2,35 Å).

Библиографический список

1. Исследование сорбции тяжелых металлов из водных растворов двухкальциевым силикатом / И.Ю. Пашкеев, Г.Г. Михайлов, И.А. Семенова, Л.И. Гагарина // Вестник ЮУрГУ. Серия «Математика, физика, химия» – 2005. – Вып. 6. – № 6. – С. 174–178.

2. Wang, Y.G. High-resolution electron microscopy study of belite / Y.G. Wang, B.S. Zou, K.H.X. Kuo // Journal of materials science. – 1989. – Vol. 24. – P. 877–880.

3. A composite refractory binder based on stabilized belite / R.R. Gareev, A.S. Korolev, M.Kh. Shaimov, B.Ya. Trofimov // Refractories and Industrial Ceramics. – 2006. – Vol. 47. – № 6. – P. 381–385.

4. The chemistry of dicalcium silicate mineral / S.N. Ghosh, Rao P. Bhaskara, A.K. Paul, K. Raina // Journal of materials science. – 1979. – Vol. 141. – P. 554–556.

5. Баталин, Б.С. Влияние примесей ванадия на фазовый состав и свойства самораспадающегося шлака / Б.С. Баталин, Н.Б. Курякова // Электронный журнал «Исследовано в России». – 2002. – № 95. – С. 1042–1051.

6. Schwarz, K. Electronic structure calculations of solids using the WIEN2k package for material sciences / K. Schwarz, P.Blaha, G.K.H. Madsen // Computer Physics Communications. – Vol. 147. – 2002. – P.71–76.

7. Alex A. Granovsky. Firefly version 7.1.G. – http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html

8. Барташевич, Е.В. Димерный подход в описании межмолекулярных взаимодействий в кристаллах полифторированных соединений / Е.В. Барташевич, Е.А. Шманина // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». – 2010. – Вып. 4. – № 31(207). – С. 48–59.