

УДК 548.736

ОБНАРУЖЕНИЕ МАЛЫХ ПРИМЕСЕЙ ВОДЫ И УГЛЕКИСЛОТЫ В КАНАЛАХ СТРУКТУРЫ ПРИРОДНОГО КОРДИЕРИТА

© 2020 г. А. П. Дудка^{а, *}, М. А. Белянчиков^б, В. Г. Томас^с,
З. В. Бедрань^б, Б. П. Горшунов^б

^аИнститут кристаллографии им. А.В. Шубникова
ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН, Москва, 119333 Россия

^бМосковский физико-технический институт,
Московская область, Долгопрудный, 141701 Россия

^сИнститут геологии и минералогии РАН, Новосибирск, 630090 Россия

*e-mail: dudka@ns.crys.ras.ru

Поступила в редакцию 28.01.2020 г.

После доработки 17.02.2020 г.

Принята к публикации 20.02.2020 г.

Проведено прецизионное рентгеноструктурное исследование минерала кордиерита, упрощенная химическая формула которого $Mg_2Al_4Si_5O_{18}$. Основная октаэдрическая позиция содержит ионы магния, железа, алюминия, а также следы марганца. Щелочные катионы локализованы в крупных каналах, образованных шестью AlO_4 - и SiO_4 -тетраэдрами на уровне $z = 0$. Молекулы воды и углекислоты расположены в тех же вертикальных каналах, что и ионы натрия, но на уровне $z = 1/4$; они чередуются между собой от ячейки к ячейке. Молекула CO_2 вытянута в направлении оси a ячейки и вращается вокруг центрального атома углерода (0, 0, 0.25) на угол $\sim 10^\circ$. Наблюдается несколько ориентаций молекулы воды. В интервале 91–295 К взаимное упорядочение молекул затруднено вследствие интенсивных межориентационных переходов и длительности нахождения молекул воды в некогерентных промежуточных состояниях.

Ключевые слова: кордиерит, молекулы воды, локализация атомов водорода, рентгеноструктурный анализ, сегнетоэлектричество, структура минералов, калибровка экспериментальных установок.

DOI: 10.31857/S1028096020070031

ВВЕДЕНИЕ

Минералы с наноразмерными каналами и порами, в которые могут входить (например, в процессе синтеза) отдельные атомы или небольшие молекулы, играют важную роль в геологических процессах. На практике такие материалы могут быть использованы, например, как матрицы для хранения радиоактивных отходов, молекулярные фильтры, химические датчики/сенсоры. В настоящее время такие объекты привлекают внимание с фундаментальной точки зрения, так как между содержимым наноразмерных каналов и пор возможно специфическое взаимодействие. В некоторых случаях такие молекулы (атомы) расположены достаточно далеко друг от друга, так что химическое взаимодействие между ними практически отсутствует. Однако дальнедействующие электрические или магнитные силы потенциально способны привести к их взаимному упорядочению. Перекрываемые магнитные или электрические домены – некоторые варианты практического применения нанопористых материалов. Следует отдельно отметить системы, в которых нанораз-

мерные каналы содержат молекулы воды, обладающие значительным электрическим дипольным моментом (1.85 Д). Считается, что распределенные системы взаимодействующих молекул воды могут играть заметную роль в передаче сигналов в живых организмах, а также могут найти применение в приборах наноразмерной электроники. Минералы, содержащие молекулы воды в наноразмерных каналах, также являются модельными системами для исследования свойств взаимосвязанных электрических диполей в условиях квантового туннелирования между позициями локализуемого потенциала [1, 2]. Одним из наиболее интригующих моментов является возможность наблюдения так называемого “водяного сегнетоэлектричества” – явления сегнето- или антисегнетоэлектрического упорядочения полярных молекул H_2O , взаимодействующих посредством электродипольной связи. Такое упорядочение наблюдали в [1], где спектроскопическими методами был обнаружен переход в состояние потенциального сегнетоэлектричества коллектива молекул воды в матрице кристаллического берилла.

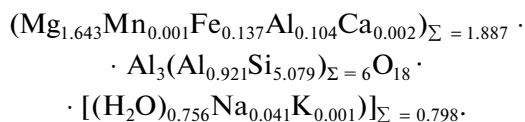
Интерпретация обнаруженного эффекта на микроскопическом уровне невозможна без точного знания как структуры объектов кристаллической матрицы, так и расположения в ней объектов-включений. Структурный анализ матриц является стандартной процедурой и не предвещает сложностей. Однако локализация примесей, находящихся в наноразмерных порах, — непростая задача в силу их следового количества и объективных методических ограничений.

В настоящей работе исследован кристалл природного кордиерита, структура которого схожа со структурой берилла. Он имеет более низкую симметрию и выделенные направления, что может привести к однозначным выводам об ориентации дипольных моментов молекул воды. Цель исследования состояла в поиске ориентации молекул воды в кристалле кордиерита дифракционным методом.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объект исследований

В настоящей работе в качестве объекта исследования выбран кристалл природного кордиерита из Индии. Состав кристалла определен методом электронно-зондового микроанализа с помощью микроанализатора JEOL JXA-8100 при ускоряющем напряжении 20 кВ. Минералы известного состава были использованы как эталоны. Результаты анализа получены путем усреднения по десяти измерениям. Перерасчет на формулу, содержащую 18 базовых матричных атомов кислорода, дал:



Дифракционный эксперимент

Для дифракционного исследования был приготовлен образец, по форме приближенный к сфере, с некоторой эллипсоидальностью, которой не удалось избежать. Десять наборов интенсивностей дифракционных отражений были измерены на дифрактометре Xcalibur (Rigaku Oxford Diffraction) с CCD-детектором EOS S2 при температурах 85–293 К на излучении MoK_α с длиной волны $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$. Для охлаждения образца была использована криосистема Cobra Plus (Oxford Cryosystems) с открытым потоком холодного азота, направленного на образец. Стабильность поддержания температуры для этой системы составляет 0.1 К. Можно считать, что во время проведения измерений образец и его ближайшая окрестность (± 0.2 мм) находятся в состоянии, близком к тепловому равновесию. Однако нужно учесть, что между образцом и датчиком температуры, закрепленным в сопле криоголовки на рас-

стоянии 6–10 мм от образца, существует градиент температуры. Проведенная калибровка [3] показала, что реальная температура образца составила 91 и 192 К при низкотемпературных измерениях (85 и 190 К по встроенному датчику) и 293 К при комнатной температуре. Наиболее точные измерения были проведены при реальной температуре 91 К. Покрытие обратного пространства превысило 99.5% при максимальном угле рассеяния $\theta = 74.3^\circ$ и избыточности данных более 10.

Расчет интегральных интенсивностей на основе дифракционных картин проведен с использованием программы CrysAlisPro [4]. Обработка данных включала: учет геометрических особенностей съемки (поправка Лоренца) и коррекцию интенсивностей на поляризацию излучения; калибровку дифрактометра [5, 6]; коррекцию интенсивностей на поглощение излучения для эллипсоидальных образцов [7]; учет эффекта экстинкции в модели [8] и уточнение вклада половинной длины волны [9]. Введение всех поправок и уточнение структурных параметров было выполнено по программе ASTRA [10]. Синтезы Фурье электронной плотности построены с использованием программы Jana2006 [11].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты структурного исследования в пределах экспериментальных погрешностей совпали с данными химического анализа состава кордиерита, однако уточненное количество атомов кислорода, приходящихся на одну элементарную ячейку, оказалось несколько ниже: 18.397 в эксперименте и 18.756 (18 каркасных атомов + 0.756 атомов кислорода, содержащихся в канальных молекулах воды) по данным химического анализа. Такое расхождение вполне объяснимо присутствием части ионов Fe в трехвалентном состоянии, что не учитывалось при расчете кристаллохимической формулы. Основная октаэдрическая позиция содержит ионы магния, железа, алюминия и следы марганца. Щелочные катионы (в основном натрий), а также молекулы воды и углекислоты локализованы в крупном канале (рис. 1), образованном шестью AlO_4 - и SiO_4 -тетраэдрами на уровне $z = 0$.

Выявление ориентации дипольных моментов водных молекул в кристалле кордиерита является сложной методической задачей. Уточнение количества примесных атомов проблематично ввиду объективно существующей корреляции между параметрами атомных смещений (ADP — atomic displacement parameters) и коэффициентами заселенности атомов Q . В настоящем случае эта корреляция близка к 100%. Существует большой набор {ADP, Q }, приводящий к одинаковой подгонке модель—эксперимент из-за неустойчивости решения структурной задачи, которая в данном случае некорректно поставлена [12]. Дополнительная проблема заключается в том, что крайне

малое рассеяние на единственном электроне атома водорода суммируется с сигналом рассеяния на большом количестве электронов, присутствующих во всей элементарной ячейке, а также в том, что определяемый по рентгенодифракционным данным центр тяжести электрона атома водорода принципиально не может совпадать с центром тяжести водородного ядра из-за химического взаимодействия в молекуле воды. В сложных случаях для определения характеристик атомов водорода используют дифракцию нейтронов. К сожалению, известная работа [13] содержит выводы, противоречащие нескольким спектроскопическим результатам [14], и не может быть принята за основу при интерпретации результатов. Локализация молекул углекислоты в порах неидеальной кристаллической решетки природного минерала затруднена также в силу их малого количества.

Для решения сложной задачи локализации небольшого количества молекул воды в кристалле природного кордиерита был проведен прецизионный рентгеноструктурный анализ с использованием ряда эффективных оригинальных методик. Основные приемы, позволяющие повысить точность и достоверность структурных результатов, заключаются в тщательной подготовке образца, измерении большого числа интенсивностей рефлексов, калибровке экспериментальной установки. Для исключения ошибок и достижения воспроизводимости результатов был использован метод межэкспериментального сравнения [15], для чего были проведены десять экспериментов с разными образцами в интервале номинальных температур 85–295 К.

При уточнении структуры для эксперимента при 91 К были получены результаты высокой относительной точности: пр. гр. C_{2cm} , $Z = 4$, $\sin\theta/\lambda \leq 1.355 \text{ \AA}^{-1}$; $a = 17.05011(1)$, $b = 9.71634(6)$, $c = 9.34645(7) \text{ \AA}$; число измеренных рефлексов 75535; различие между интенсивностями эквивалентных рефлексов $R_{int} = 1.4\%$; $R_1/wR_2 = 1.16/1.35\%$; $\Delta\rho_{min}/\Delta\rho_{max} = -0.17/+0.29 \text{ e/\AA}^3$ для 5693 рефлексов с $I > 2\sigma(I)$.

В ходе дифракционного исследования было обнаружено, что молекулы воды в диапазоне температур 91–295 К имеют несколько ориентаций (рис. 2). Это следует из разностного синтеза Фурье электронной плотности: в области $(0, 0, 1/4)$ наблюдается размытый максимум. Известно, что в общем случае структурный анализ не разделяет статические и динамические компоненты в атомных смещениях [16]. На основании сравнения структурных и молекулярно-динамических расчетов [17] можно предположить, что в интервале температур 91–295 К переходы от ориентации к ориентации весьма частые: суммарное время, которое уходит на смену ориентации, сопоставимо со временем жизни молекул воды в положениях, соответствующих “крайним” ориентациям. В случае “крайних” ориентаций вектор, соединяющий

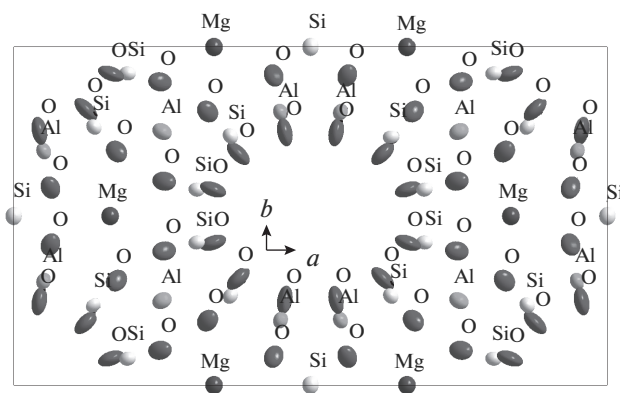


Рис. 1. Проекция структуры кордиерита на плоскость ab : хорошо виден канал, вытянутый вдоль оси c , в котором расположены атомы натрия, молекулы воды и углекислого газа.

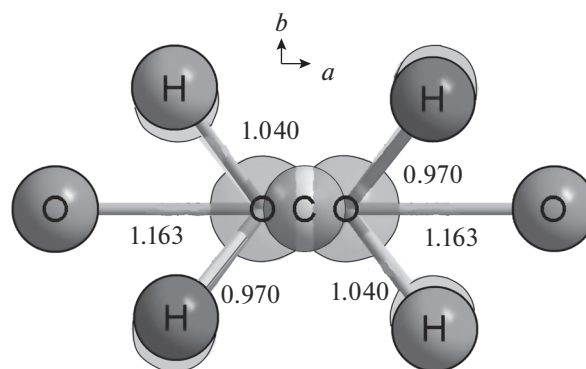


Рис. 2. Молекулы воды и углекислого газа в окрестности позиции $(0, 0, 1/4)$ в кристалле кордиерита. Межатомные расстояния заданы в ангстремах.

атомы водорода водной молекулы, близок по направлению к оси c ячейки (отклонение составляет $\sim 2^\circ$), а вектор дипольного момента несколько отклоняется от оси b ячейки ($\sim 37^\circ$). Отметим, что углы, полученные по дифракционным данным при 91 К, несколько больше, чем углы, полученные методами молекулярной динамики для диапазона температур жидкого гелия [17].

Данные о локализации молекул углекислоты, полученные в результате рентгеноструктурного анализа, оказались весьма надежными несмотря на то, что этих молекул в кристалле столь же мало, как и молекул воды, и что они расположены в той же области, что и молекулы воды (позиции $0, 0, 1/4$). То есть в кордиерите молекулы H_2O и CO_2 чередуются в каналах на уровне $z = 1/4$. Значительная часть элементарных ячеек не содержит молекул H_2O и CO_2 : заселенности позиций молекулами воды и углекислоты равны ~ 9 и $\sim 12\%$ соответственно. Ориентация молекулы углекислого газа не изменяется. Молекула вытянута вдоль оси a элементарной ячейки. Амплитуды смещений атомов кислорода в ней не очень большие. На-

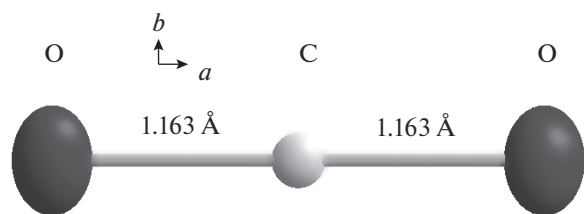


Рис. 3. Ориентация молекулы углекислого газа в кристалле кордиерита.

блюдается пропеллерообразный поворот пары атомов кислорода вокруг центрального атома углерода примерно на 10° относительно оси b ячейки (рис. 3).

Таким образом, дифракционное исследование показало, что в интервале 91–295 К сегнетоэлектрическое упорядочение молекул воды может быть затруднено вследствие интенсивных межориентационных переходов и длительности нахождения молекулы воды в некогерентных промежуточных состояниях.

БЛАГОДАРНОСТИ

Структурная часть работы выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках Государственного задания ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН с использованием оборудования ЦКП ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН при поддержке Министерства науки и высшего образования России (проект RFMEFI62119X0035). Спектроскопическая часть работы поддержана РФФИ в части подготов-

ления образцов (проект № 18-32-00286) и температурных измерений (проект № 18-32-20186).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Gorshunov B.P., Torgashev V.I., Zhukova E.S. et al. // Nature Commun. 2016. V. 7. P. 12842.
2. Kolesnikov A.I., Reiter G.F., Choudhury N. et al. // Phys. Rev. Lett. 2016. V. 116. P. 167802.
3. Дудка А.П., Верин И.А., Смирнова Е.С. // Кристаллография. 2016. Т. 61. № 4. С. 663.
4. Rigaku Oxford Diffraction, 2015. CrysAlisPro Software System, Version 1.171.38.41, Rigaku Corporation, Oxford, UK.
5. Dudka A. // J. Appl. Crystallogr. 2010. V. 43. № 6. P. 1440.
6. Дудка А.П. // Кристаллография. 2015. Т. 60. № 4. С. 659.
7. Дудка А.П. // Кристаллография. 2005. Т. 50. № 6. С. 1148.
8. Becker P.J., Coppens P. // Acta Crystallogr. A. 1974. V. 30. P. 129.
9. Dudka A. // J. Appl. Crystallogr. 2010. V. 43. P. 27.
10. Dudka A. // J. Appl. Crystallogr. 2007. V. 40. P. 602.
11. Petricek V., Dusek M., Palatinus L. // Z. Kristallogr. 2014. V. 229. № 5. S. 345.
12. Тихонов А.Н., Арсенин В.Я. Методы решения некорректных задач. М.: Наука, 1979. 285 с.
13. Cohen J.P., Ross F.K., Gibbs G.V. // Amer. Mineral. 1977. V. 62. P. 67.
14. Kolesov B.A. // J. Struct. Chem. 2006. V. 47. № 1. P. 21.
15. Дудка А.П. // Кристаллография. 2002. Т. 47. № 1. С. 156.
16. Trueblood K.N., Brgi H.-B., Burzlaff H. et al. // Acta Crystallogr. A. 1996. V. 52. P. 770.
17. Belyanchikov M.A., Savinov M., Bedran Z.V. et al. // IFBME Proc. 2019. V. 77. P. 7.

Localization of Small Impurities of Water and Carbon Dioxide in Channels of Natural Cordierite Structure

A. P. Dudka^{1,*}, M. A. Belyanchikov², V. G. Thomas³, Z. V. Bedran², B. P. Gorshunov²

¹Shubnikov Institute of Crystallography, Federal Scientific Research Centre “Crystallography and Photonics” Russian Academy of Sciences, Moscow, 119333 Russia

²Moscow Institute of Physics and Technology, Moscow Region, Dolgoprudny, 141700 Russia

³Institute of Geology and Mineralogy RAS, Novosibirsk, 630090 Russia

*e-mail: dudka@ns.crys.ras.ru

An accurate X-ray diffraction study of mineral cordierite crystal has been carried out, the simplified chemical formula of which is $Mg_2Al_4Si_5O_{18}$. The main octahedral position contains ions of magnesium, iron, aluminum, as well as traces of manganese. Alkaline cations are localized within large channels formed by six AlO_4 and SiO_4 tetrahedra at the level $z = 0$. Water and carbon dioxide molecules are placed within the same vertical channels as sodium ions, but at the level $z = 1/4$; they alternate from one cell to another. The CO_2 molecule is elongated along the cell a -axis and rotates around the central carbon atom (0, 0, 0.25) by an angle of $\sim 10^\circ$. Several orientations of the water molecule are observed. In the temperature range of 91–295 K, their mutual ordering is hindered due to intense inter-orientational transitions and the length of time that water molecules are in incoherent intermediate states.

Keywords: cordierite, water molecules, localization of hydrogen atoms, X-ray analysis, ferroelectricity, mineral structure, calibration of experimental facility.