

Аннотация.

С помощью программного пакета для проведения квантовохимических расчетов VASP исследовались особенности колебательных спектров природных минералов. В ходе работы были установлены позиции вхождения молекул воды в номинально безводный минерал агреллит $\text{NaCa}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}\text{F}$. Для этого были рассчитаны колебательные спектры структурных моделей агреллита, содержащих молекулы H_2O , затем полученные спектры были соотнесены с экспериментом, что позволило связать экспериментальные линии с конкретными молекулами в полостях структуры агреллита.

Тема работы.

Моделирование колебательных спектров агреллита $\text{NaCa}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}\text{F}$

Состав коллектива.

Богданов Александр Иванович, научный сотрудник Института геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, к.ф.-м.н., контактный адрес: alex.bogdanov2012@gmail.com

Канева Екатерина Владимировна, старший научный сотрудник Института геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, к.ф.-м.н.

Шендрик Роман Юрьевич, старший научный сотрудник Института геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН., к.ф.-м.н.

Информация о грантах, в рамках которых использовалось оборудование ИВЦ НГУ.

Грант президента РФ МК-936.2019.5 “Сравнительная кристаллохимия редких силикатов со сложными структурами из пород чароитового комплекса Мурунского массива”, руководитель Канева Е.В., 2019-2020

Научное содержание работы.

Постановка задачи

Инфракрасная спектроскопия является сравнительно недорогим и быстрым методом определения присутствия воды в природных минералах, так как вода поглощает инфракрасное излучение в области около $3000\text{--}3500\text{ см}^{-1}$, которая не перекрывается со спектром матрицы. Тем не менее, по экспериментальному спектру сложно установить конкретные позиции, которые занимает вода в структуре. В данной работе необходимо было установить положение молекул воды в структуре агреллита. Вопрос был интересен, поскольку в ИК-эксперименте наблюдалось поглощение в области, характерной для воды, а структурный эксперимент (рентгеновская дифракция) в то же время не давал регулярных позиций для воды в элементарной ячейке.

Современное (на момент начала работ) состояние проблемы

Известно, что небольшие количества воды могут присутствовать в структурах минералов, номинально считающихся безводными. Например, минералы манаксит и фенаксит имеют полосы в ИК-спектрах, наблюдаемые при 3621 и 3615 см^{-1} соответственно, что указывает на незначительные количества молекул H_2O [1]. Присутствие воды в агреллите также было обнаружено с помощью ИК-эксперимента [2]. В спектре присутствует широкая полоса в области $2800\text{--}3700\text{ см}^{-1}$; эта область соответствует симметричным и асимметричным валентным колебаниям H_2O . Тем не менее, хотя H_2O можно

обнаружить с помощью ИК-спектроскопии, неясно, как именно молекулы включаются в структуру. Кроме того, наблюдаемое расщепление экспериментальных линий в области $2800\text{--}3700\text{ см}^{-1}$ указывает на то, что существуют по крайней мере несколько различных позиций, которые может занимать вода. Установление этих позиций и было целью проведения квантовохимических расчетов.

Подробное описание работы, включая используемые алгоритмы

Расчеты были выполнены с использованием программного пакета VASP [3]. Использовался базис плоских волн с энергией до 400 эВ. Обмен и корреляция учитывались через функционал PBEsol [4]. Вектора решетки структуры агреллита были зафиксированы на экспериментальных значениях. Для включения молекул воды в структурные модели агреллита его элементарная ячейка сканировалась в трех измерениях до тех пор, пока не находилась пустая сфера радиуса R , после чего в центр сферы помещалась молекула воды. Содержание воды в моделях C1, C2, C3, C4, отвечающих разным радиусам R , составляло 1.1, 3.3, 4.4 и 5.3 мас.%, соответственно. Для расчета колебательных спектров геометрия структуры оптимизировалась до тех пор, пока максимальная сила, действующая на атом, не становилась меньше, чем $0.001\text{ эВ}/\text{Å}$. Последующие вычисления фононных частот и собственных векторов проводились в соответствии с процедурами, реализованными в коде Phonopy [5]. Спектры инфракрасного поглощения моделировались с помощью Phonopy-Spectroscopy [6].

Полученные результаты

С помощью расчета частот и интенсивностей ИК-спектра из первых принципов для каждой из моделей C1–C4 были установлены диапазоны значений энергии, которые соответствуют поглощению ИК-излучения молекулами воды в позициях p1–p6. Были также установлены типы колебаний.

Деформационные колебания. Деформационные колебательные моды воды в позиции p1 находятся в диапазоне $1650\text{--}1700\text{ см}^{-1}$, для молекулы в позиции p2 пики немного смещены и расположены примерно между 1580 и 1630 см^{-1} . Деформационная колебательная мода молекулы H_2O в p3 находится в области $1550\text{--}1600\text{ см}^{-1}$. Смещение также имеет место для молекулы в позиции p4 ($\sim 1530\text{--}1580\text{ см}^{-1}$). Для положений p5 и p6 частота колебаний составляет примерно $1600\text{--}1650\text{ см}^{-1}$.

Симметричные валентные колебательные моды (SS). Для молекулы H_2O в положении p1 на спектре в диапазоне $2850\text{--}2900\text{ см}^{-1}$ появляется пик, относящийся к СВ-моду. Модели с заполненной позицией p2 в структуре имеют пик при $3410\text{--}3460\text{ см}^{-1}$. Вода в позиции p3 характеризуется разными частотами колебаний для моделей C2 и C3 (~ 3226 и $\sim 2747\text{ см}^{-1}$). Такая же особенность наблюдается и для воды в p4. В модели C3 пик около 3222 см^{-1} соответствует колебаниям SS, а в модели C4 пик при 3074 см^{-1} соответствует этому типу колебаний. В модели C4 пики при 2979 и 3559 см^{-1} также относятся к модам колебаний SS молекул H_2O в положениях p5 и p6 соответственно.

Асимметричные валентные колебательные моды (AS). Моды колебаний AS для молекулы воды в позиции p1 приписываются пику, который находится в диапазоне около $2630\text{--}2800\text{ см}^{-1}$. Пик в области $2150\text{--}2450\text{ см}^{-1}$ относится к AS-колебаниям молекулы в позиции p2. Для молекул в положениях p3 и p4 пик виден при 3027 и 2300 см^{-1} в модели C2 и 3758 и 3763 см^{-1} в модели C3

соответственно. В моделях C5 и C6 пик, относящийся к колебательным модам AS, наблюдался при 3699 и 2599 см^{-1} соответственно.

Позиции вхождения молекул воды. Согласно расчетам, более всего экспериментальному спектру соответствует структура с заполненными позициями p2 и p3, содержащая кроме того группу OH в позиции F. Позиции p2 и p3 соответствуют относительным полным энергиям +0.82 эВ и +0.97 эВ, то есть не являются наиболее выгодными с энергетической точки зрения для размещения молекулы H_2O . Тем не менее, детальный анализ структуры показал, что данные позиции располагаются в структурных каналах, имеющих более крупные апертуры, по сравнению с позицией p1. Это значит, что при вхождении воды в уже сформированный кристалл наиболее вероятно движение ее молекул по каналам с большими апертурами и осаждение в соответствующих полостях. Таким образом, применение квантовохимических расчетов позволило детально проанализировать результаты ИК-спектроскопии агреллита и установить структурные полости, в которых размещаются примесные молекулы воды.

1. Chukanov, N. V. et al. Calcinaxsite, $\text{KNaCa}(\text{Si}_4\text{O}_{10})\text{-H}_2\text{O}$, a new mineral from the Eifel volcanic area, Germany. *Miner Petrol.* 109, 397–404. <https://doi.org/10.1007/s00710-015-0376-4> (2015)
2. Kaneva, E., Shendrik, R., Mesto, E., Bogdanov, A. & Vladykin, N. Spectroscopy and crystal chemical properties of $\text{NaCa}_2[\text{Si}_4\text{O}_{10}]\text{F}$ natural agrellite with tubular structure. *Chem. Phys. Lett.* <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2019.136868> (2020).
3. Kresse, G. & Hafner, J. Ab initio molecular dynamics for liquid metals. *Phys. Rev. B Condens. Matter.* 47, 558–561. <https://doi.org/10.1103/physrevb.47.558> (1993).
4. Perdew, J.P. et al. Restoring the density-gradient expansion for exchange in solids and surfaces. *Phys. Rev. Lett.* 100, 136406. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.100.136406> (2008).
5. Togo, A. & Tanaka, I. First-principles phonon calculations in materials science. *Scr. Mater.* 108, 1–5. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2015.07.021> (2015).
6. Skelton, J. M. et al. Lattice dynamics of the tin sulphides SnS_2 , SnS and Sn_2S_3 : vibrational spectra and thermal transport. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 19, 12452–12465. <https://doi.org/10.1039/C7CP01680H> (2017).

Иллюстрации

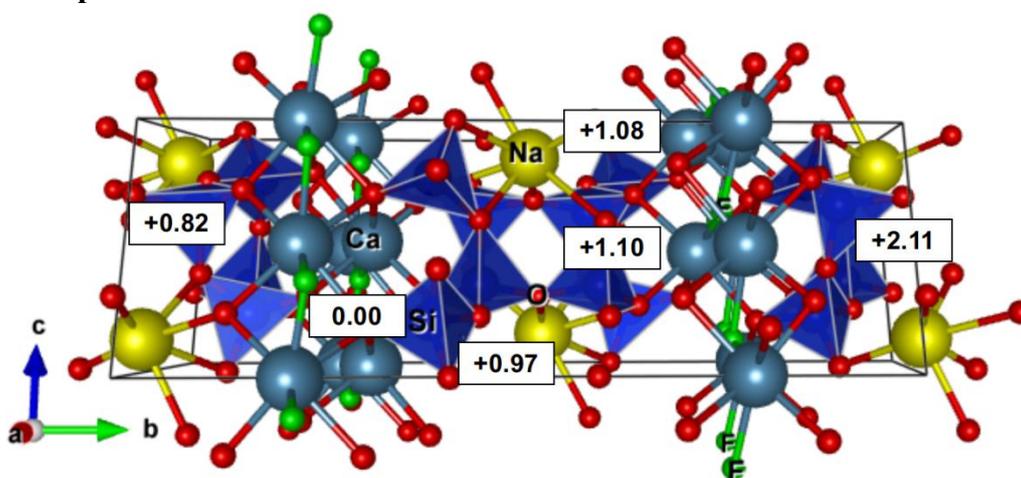


Рис. 1. Относительные полные энергии (в эВ) вхождения молекул воды в структуру агреллита. Позиции p1-p6 отсортированы в порядке возрастания

энергии, позиция p1 (относительная энергия 0.00 эВ) наиболее вероятна с энергетической точки зрения.

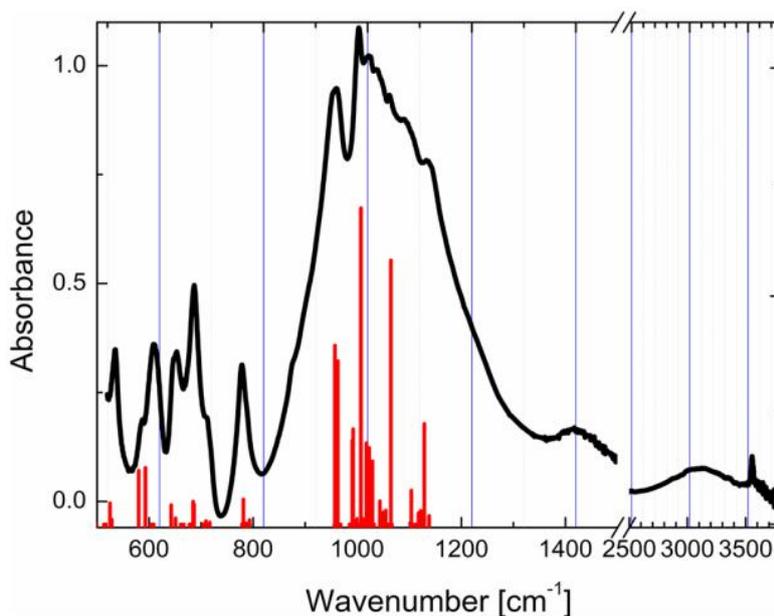


Рис. 2. Экспериментальный ИК-спектр агреллита (черный) и рассчитанный спектр структуры $\text{NaCa}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}\text{F}$, не содержащей молекул воды (красный)

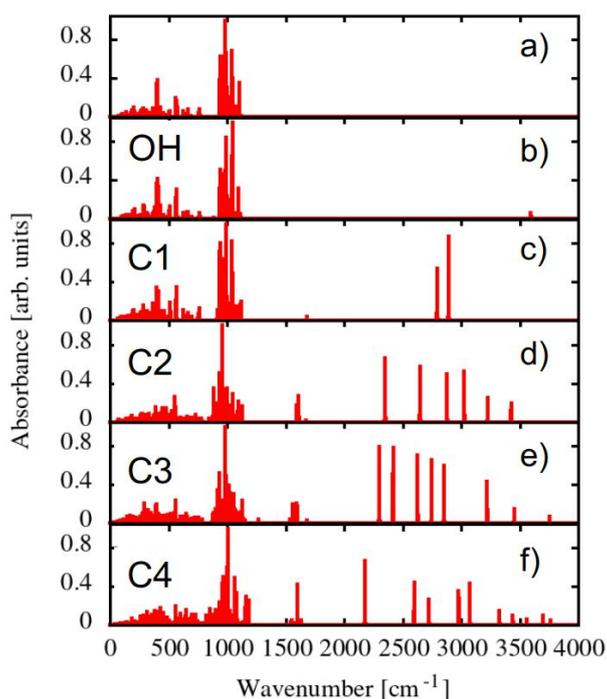


Рис. 3. Рассчитанные спектры структурных моделей агреллита $\text{NaCa}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}\text{F}$: а) чистого; б) содержащего группу ОН в позиции F (фтора); с)-f) содержащего молекулы воды в структурных полостях.

Эффект от использования кластера в достижении целей работы.

На оборудовании кластера проводились квантовохимические расчеты геометрии элементарных ячеек агреллита ($\text{NaCa}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}\text{F}$), расчеты полной энергии структур агреллита, содержащих примесные молекулы воды, расчеты спектров поглощения инфракрасного излучения в $\text{NaCa}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}\text{F}$. Провести данные расчеты на обычных рабочих станциях было бы невозможно из-за ограничений как по времени, так и по памяти.

Перечень публикаций, содержащий результаты работы.

1. Kaneva, E.; Bogdanov, A.; Shendrik, R. Structural and vibrational properties of agrellite. // Scientific Reports, 10, pp. 15569, 2020, doi:10.1038/s41598-020-72631-1 (IF-3.998);