

---

 ТЕОРИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ  
 СТРУКТУР
 

---

УДК 548.736

 КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ САМОСБОРКИ  
 КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР ЦЕОЛИТОВ  
 $\text{Ca}_{64}(\text{Sr}, \text{K}, \text{Ba})_{48}(\text{Cu}_{12}(\text{O}, \text{Cl}))_4[\text{Si}_{192}\text{Al}_{192}\text{O}_{786}](\text{H}_2\text{O})_n$   
 (TSCHOERTNERITE, TSC,  $V = 31\,614 \text{ \AA}^3$ ) И  $\text{Ca}_2\text{K}_2[\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}](\text{H}_2\text{O})_{10}$   
 (WILLHENDERSONITE, CHA,  $V = 804 \text{ \AA}^3$ ) ИЗ ТЕМПЛАТИРОВАННЫХ  
 НАНОКЛАСТЕРОВ-ПРЕКУРСОРОВ  $\text{K}_{48}$  И  $\text{K}_{12}$ 

© 2013 г. Г. Д. Илюшин, В. А. Блатов\*

Институт кристаллографии РАН, Москва

E-mail: [ilyushin@crys.ras.ru](mailto:ilyushin@crys.ras.ru)

\* Самарский государственный университет

Поступила в редакцию 24.04.2012 г.

С помощью компьютерных методов (пакет программ TOPOS) осуществлено моделирование самосборки цеолитов  $\text{Ca}_{64}(\text{Sr}, \text{K}, \text{Ba})_{48}(\text{Cu}_{12}(\text{O}, \text{Cl}))_4[\text{Si}_{192}\text{Al}_{192}\text{O}_{786}](\text{H}_2\text{O})_n$  (Tschöertnerite, тип каркаса TSC,  $V = 31\,614 \text{ \AA}^3$ ) и  $\text{Ca}_2\text{K}_2[\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}](\text{H}_2\text{O})_{10}$  (Willhendersonite, тип каркаса CHA,  $V = 804 \text{ \AA}^3$ ), образующих парагенетические ассоциации. Использован новый метод анализа цеолитов любой сложности, основанный на полном разложении трехмерного графа структуры (3D фактор-графа) на тайлы, и отбор непересекающихся тайлов, которые образуют упаковку. Реконструирован код самосборки 3D-структур из комплементарно связанных нанокластеров-прекурсоров: первичная цепь  $\rightarrow$   $\rightarrow$  микрослой  $\rightarrow$  микрокаркас. Для TSC установлен супракластер-прекурсор  $\text{K}_{48}$  с симметрией  $43m$ , образованный из четырех кластеров  $\text{K}_{12}$ , соответствующих тайлу  $t\text{-hpr}$ . Кластер  $\text{K}_{48}$  содержит катионы-темплаты Ca, стабилизирующие его локальные области на стадиях самосборки  $\text{K}_{12} \rightarrow \text{K}_{24} \rightarrow \text{K}_{48}$ . Бифуркации путей эволюции (точки структурного ветвления) при самосборке микрокаркасов TSC и CHA установлены на стадии формирования супракластера  $\text{K}_{24}$  из инвариантных темплатированных кластеров  $\text{K}_{12}$ . Рассмотренные модели объясняют наблюдаемую 100%-ную локализацию катионов  $B = \text{Ca}$ , выступающих в роли темплатов, и 50%-ное заселение позиций катионов-спейсеров K, Sr, Ba (в TSC) и K (в CHA).

DOI: 10.7868/S0023476113040103

## ВВЕДЕНИЕ

В природе образование кристаллических структур алюмосиликатов-цеолитов происходит в гидротермальных растворах. Кристаллизация каркасных силикатов происходит с участием большого числа химически различных атомов (ранг химической сложности цеолитов соответствует значениям  $R_{chem} = 5-10$ ) и является сложным физико-химическим процессом. Уже на начальной стадии кристаллизации в жидкой фазе должно происходить спонтанное образование (и пространственное выделение) локальных областей — первичных стабильных нанокластерных структур  $S_3^0$ , химический состав которых соответствует составу конечного кристалла. Такие *первичные нанокластеры-прекурсоры*  $S_3^0$  в дальнейшем формируют трехмерную периодическую макроструктуру. Они могут содержать до нескольких сотен атомов и таким образом обуславливать большие значения векторов трансляций в элементарной ячейке кри-

сталла, намного (в десятки раз) превышающие межатомные расстояния.

Недавно открытый цеолито-подобный минерал Tschöertnerite (тип каркаса TSC [1, 2]) имеет сложный химический состав  $\text{Ca}_{64}(\text{Sr}, \text{K}, \text{Ba})_{48}(\text{Cu}_{12}(\text{O}, \text{Cl}))_4[\text{Si}_{192}\text{Al}_{192}\text{O}_{786}](\text{H}_2\text{O})_n$  ( $R_{chem} = 10$ ), и его кристаллическая структура характеризуется большими параметрами кубической ячейки:  $a = 31.62 \text{ \AA}$ ,  $V = 31\,614 \text{ \AA}^3$ , пр. гр.  $Fm\bar{3}m$ , символ Пирсона  $cF2476$  [1]. В парагенетических ассоциациях основным сопутствующим цеолитом в месторождении является  $\text{Ca}_2\text{K}_2[\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}](\text{H}_2\text{O})_{10}$  (Willhendersonite, тип каркаса CHA,  $V = 804 \text{ \AA}^3$ , пр. гр.  $P\bar{1}$ ) [3, 4].

В [1] отмечено, что по сложности строения минерал TSC сравним только с синтетической фазой  $\text{Na}_{384}[\text{Al}_{384}\text{Si}_{384}\text{O}_{1536}] \cdot 422\text{H}_2\text{O}$  (LTN,  $R_{chem} = 5$ ) с  $a = 36.95 \text{ \AA}$ ,  $V = 50\,449 \text{ \AA}^3$ , пр. гр.  $Fd\bar{3}$  [5, 6] и паулингитом  $(\text{Na}_{13}\text{Ca}_{36}\text{K}_{68}\text{Ba}_{1.5})[\text{Al}_{152}\text{Si}_{520}\text{O}_{1344}] \cdot w\text{H}_2\text{O}$  (PAU,  $R_{chem} = 8$ ) с  $a = 35.093 \text{ \AA}$ ,  $V = 43\,217 \text{ \AA}^3$ , пр. гр.  $Im\bar{3}m$  [7–10]. Кластерное моделирование само-

сборки сложных кристаллических структур LTN и PAU проведено в [11, 12].

Все указанные цеолиты обладают сложной каркасной структурой из связанных по вершинам  $AlO_4$ - и  $SiO_4$ -тетраэдров (Т-тетраэдров). Элементарные ячейки LTN [5, 6], PAU [7–10] и TSC [1] содержат соответственно 768, 672 и 384 Т-тетраэдров. Пустоты в каркасах упорядоченно или статистически занимают щелочные и/или щелочно-земельные атомы и молекулы  $H_2O$ .

Известна модель строения каркаса TSC, предложенная Конигсвельдом [13] и основанная на кластерах из 96 Т-тетраэдров, образованных из 24 четырехзвенных колец 4Т и характерных только для этого типа каркаса [1, 2]. В качестве альтернативных строительных единиц TSC в Атласе цеолитов [2] указаны два кластера из 24 и 48 Т-тетраэдров, связанные двояными шестизвенными кольцами 6Т.

Современные модели строения цеолитов, рассматриваемые в [2, 13–16], обычно базируются на представлении тетраэдрического каркаса в виде симметризованных трехмерных четырехсвязных сеток из Т-атомов (Al, Si, Ge, P и др.). В таких моделях не учитывают функциональную роль некаркасных структурных единиц (катионов, молекул неорганических и органических соединений) в процессе образования кристаллических структур — все некаркасные структурные единицы рассматриваются в качестве гостей в рамках модели “хозяин-гость” [2].

При образовании сложных по химическому составу каркасных структур цеолитов-алюмосиликатов (из связанных Т-тетраэдров) и цирконосиликатов (из связанных М-октаэдров и Т-тетраэдров) катионы выполняют две типичные структурные функции — *катионов-темплатов*, стабилизирующих нанокластеры-прекурсоры, и *катионов-спейсеров*, заполняющих пустоты в каркасе между нанокластерами-прекурсорами [11, 12, 18–21]. При этом катионы-темплаты всегда полностью занимают свои позиции в нанокластере-прекурсоре, тогда как позиции катионов-спейсеров могут быть статистически разупорядочены или оставаться незаполненными при изменении валентности М- и Т-атомов в цирконосиликатах [18]. Такая модель строения была использована при анализе цеолитов PAU [11], LTN [12],  $Na_8$ -CAN [20],  $Cs_2Na_6$ -CAN [20] и ряда других [21].

В результате кластерного моделирования кристаллических структур [11, 12, 18–21] установлены типы нанокластеров-прекурсоров, которые имеют физический смысл кластеров, образующих первичную цепь кристаллической структуры цеолитов и определяющих значения параметров элементарной ячейки. При кластерном моделировании строения цеолитов обязательным является использование всех структурных данных,

включающих в себя анализ пустот Т-каркаса (*тайлинга* [22–24]), и данных о расположении или отсутствии в *тайлах* (пустотах каркаса) катионов, обеспечивающих электронейтральность Т-каркаса.

В настоящей работе проведено компьютерное моделирование самосборки кристаллических структур цеолитов TSC и CHA на основе кластеров-прекурсоров, которые выделяются в автоматическом режиме с использованием разработанного ранее [11, 12, 25] алгоритма отбора комбинаций из непересекающихся нанокластеров, образующих *упаковку*. При кластерном моделировании макроструктуры использован принцип максимального заполнения пространства и соответственно требование максимальной степени комплементарного связывания нанокластеров-прекурсоров при самосборке кристаллических структур с последовательным формированием первичной цепи — микрослоя—микрокаркаса [21].

Работа продолжает исследования [11, 12, 18–21] в области геометрического и топологического анализа строения кристаллических фаз, моделирования процессов самоорганизации химических систем с применением современных компьютерных методов [25].

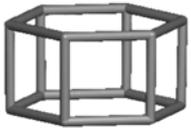
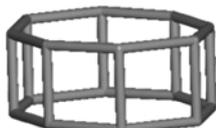
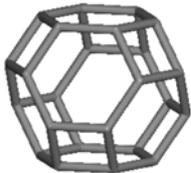
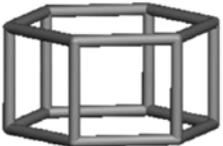
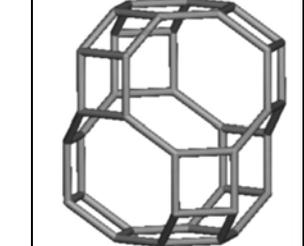
#### МЕТОДИКИ, ИСПОЛЬЗОВАННЫЕ ПРИ КОМПЬЮТЕРНОМ АНАЛИЗЕ

Геометрический и топологический анализ осуществляли с помощью комплекса программ TOPOS [25], позволяющего проводить многоцелевое исследование кристаллической структуры в автоматическом режиме, используя представление структур в виде “свернутых графов” (факторграфов).

Алгоритм проведения геометрического и топологического анализа с использованием пакета программ TOPOS включал следующие стадии:

- расчет матрицы смежности и выделение простейших полиэдрических структурных единиц с помощью программы AutoCN;
- расчет координационных последовательностей  $\{N_k\}$  для всех независимых атомов осуществляли с помощью программы IsoTest;
- представление тетраэдрического Т-каркаса в виде трехмерной четырехсвязной сетки из Т-атомов (Al, Si) с удаленными атомами кислорода.

Для исследования строения Т-каркаса использовался новый метод компьютерного анализа цеолитов любой сложности, основанный на полном разложении трехмерного графа структуры (3D фактор-графа) на тайлы. Тайлы представляют собой комплементарно связанные полиэдрические кластеры, осуществляющие нормальное (“грань к грани”) разбиение кристаллического пространства [22, 23]. В случае цеолитов тайлы соответствуют пустотам каркаса. Согласно [24],

(a)	Тайл			
	(В, Р, Г)	(12, 18, 8)	(16, 24, 10)	(24, 36, 14)
	Симметрия Позиция Тип тайла	$3m$ $32f$ $t-hpr$	$mmm$ $24d$ $t-opr$	$\bar{4}3m$ $8c$ $t-toc$
(b)	Тайл			
	(В, Р, Г)	(48, 72, 26)	(96, 144, 50)	
	Симметрия Позиция Тип тайла	$m\bar{3}m$ $4a$ $t-grc$	$m\bar{3}m$ $4b$ $t-vsр$	

**Рис. 1.** Топологические типы и характеристики тайлов, выделенных в тетраэдрических каркасах TSC (a) и CHA (б). Значения В, Р, Г равны числу вершин, ребер и граней в тайле.

проводился поиск и отбор вариантов разложения Т-каркаса на непересекающиеся тайлы (не имеющие общих Т-атомов), которые образуют упаковку. Соответственно при объединении только таких полиэдрических кластеров в процессе формирования Т-каркаса не происходит удаления Т-тетраэдров.

#### ПОЛУЧЕННЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Методом тайлингов в Т-каркасе TSC были выделены пять топологических типов тайлов с числом тетраэдров, равным 12, 16, 24, 48 и 96 (рис. 1):  $12T-hpr(32f, 3m)$ ,  $16T-opr(24d, mmm)$ ,  $24T-toc(8c, \bar{4}3m)$ ,  $48T-grc(4a, m\bar{3}m)$ ,  $96T-vsр(4b, m\bar{3}m)$ .

Были установлены три возможных варианта образования Т-каркаса структуры TSC на основе упаковок с участием одного кластера (тайла) из кластеров  $12T$ ,  $16T$  или  $96T$ ; общее число таких кластеров в ячейке равно 32, 24 или 4 соответственно. Возможен также один вариант упаковки с участием двух типов кластеров  $24T-toc(8c, \bar{4}3m)$  и  $48T-grc(4a, m\bar{3}m)$  в соотношении 2 к 1, общее число кластеров в ячейке  $8 + 4 = 12$ .

Согласно статистическим данным [23], тайл  $96T-vsр$  встречается только в каркасе TSC, тогда как остальные четыре типа тайлов  $12T-hpr$ ,  $16T-opr$ ,  $24T-toc$  и  $48T-grc$  встречаются в 26, 6, 10 и 8 типах цеолитов соответственно.

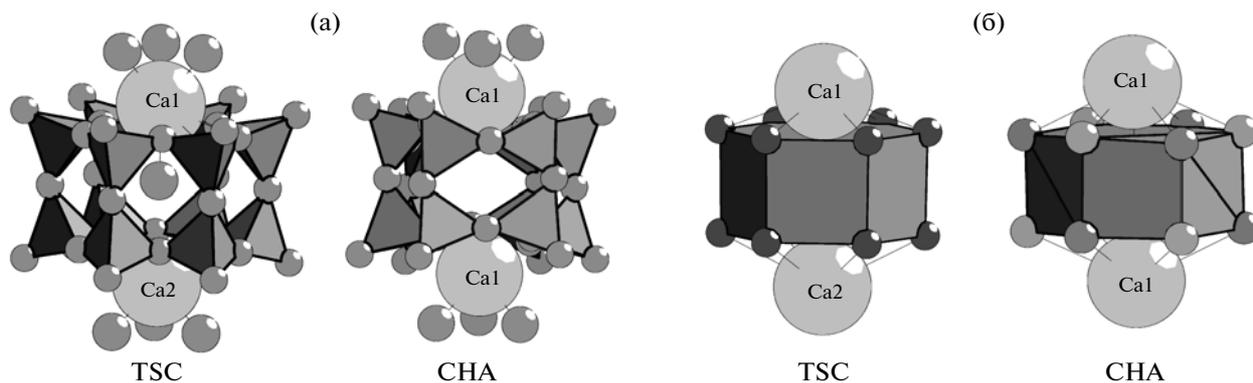


Рис. 2. Темплатированные нанокластеры K12, выделенные к каркасам TSC и CHA (а), и их образ в виде полиэдрического 12-узлового кластера (б). Три небольших шарика – атомы О молекул  $H_2O$ , связанных с атомами Ca.

В Т-каркасе CHA выделены два топологических типа тайлов 12Т-*hpr* и 36Т-*cha* (рис. 16). Установлено, что существует единственная модель самосборки каркаса CHA на основе упаковки с участием кластера 12Т-*hpr*, который также установлен и для TSC. Тайл 36Т-*cha* встречается в двух типах цеолитов (CHA и AFT) [23].

Далее будет рассмотрена модель самосборки цеолитов TSC и CHA на основе инвариантных кластеров K12, которые объясняют наблюдаемую 100%-ную локализацию катионов  $B = Ca$ , выступающих в роли темплатов при формировании нанокластеров-прекурсоров K12, и статистическое (на 50%) заселение позиций катионов-спейсеров K, Sr, Ba (в TSC) и K (в CHA).

#### ТЕМПЛАТИРОВАННЫЕ НАНОКЛАСТЕРЫ K12 В TSC И CHA

В кристаллической структуре TSC кластер K12 образует связи с обоими кристаллографически независимыми катионами-темплатами Ca1 и Ca2, которые являются функционально эквивалентными и полностью занимают позиции над и под центром 6Т-кольца (рис. 2а). Кластер K12 обладает симметрией  $3m$ ; центр кластера в элементарной ячейке находится в позиции  $32f$ . Внутри кластера находится молекула  $H_2O$ , связанная с одним из атомов Ca1. В координационной сфере каждого атома Ca1 и Ca2 сохраняются три молекулы  $H_2O$ .

Для полной нейтрализации нанокластера K12, содержащего шесть атомов Al, кроме двух катионов  $B = Ca$  необходимы катионы-спейсеры – один катион  $B$  или два катиона  $A$ , или смесь катионов  $A + B$ . Эти катионы будут занимать новые позиции по мере образования первичных цепей и микрослоя.

В дальнейшем при изображении этапов самосборки кристаллической структуры будет использован образ кластера K12 в виде полиэдрического 12-узлового кластера с двумя катионами Ca над и под поверхностью шестиугольной грани (рис. 2б).

Кластер K12 в кристаллической структуре CHA также содержит катионы-темплаты Ca (рис. 2), которые полностью занимают позиции над и под центром 6Т-кольца. Атомы Si и Al занимают кристаллографически различные позиции в центре Т-тетраэдров, которые показаны на рис. 2а. В координационной сфере атомов Ca также находятся три молекулы  $H_2O$ , расположенные над и под поверхностью шестиугольной грани.

#### ТЕМПЛАТИРОВАННЫЕ НАНОКЛАСТЕРЫ K24 И K48 В TSC

Особенностью кристаллической структуры TSC является образование высокосимметричных кластеров, имеющих иерархическую структуру (*супракластеров*) на основе кластеров K12. Такие кластеры являются кластерами-прекурсорами, формирующими при самосборке первичную цепь высокосимметричной (кубической) структуры с большим ребром ячейки  $a = 31.62 \text{ \AA}$  по сравнению с параметрами  $9.20\text{--}9.50 \text{ \AA}$  для CHA.

Первый супракластер K24 образуется из двух кластеров K12 по механизму поликонденсации, приводящей к формированию мостиков Т–О–Т между парами Т-атомов из разных кластеров K12. Стабилизация супракластера K24 осуществляется двумя атомами Ca2 из разных кластеров K12 (рис. 3а). Супракластер K24 обладает симметрией  $mm2$ ; центр супракластера в элементарной ячейке находится в позиции 48g.

При объединении двух супракластеров K24 в супракластере K48 четыре атома Ca формируют внутри K48  $Ca_4$ -тетраэдр (рис. 3б). Супракластер K48 обладает точечной симметрией  $\bar{4}3m$ ; центр супракластера в элементарной ячейке находится в позиции 8c. Топология полости внутри супракластера соответствует вторичному тайлу 24Т-*toc*.

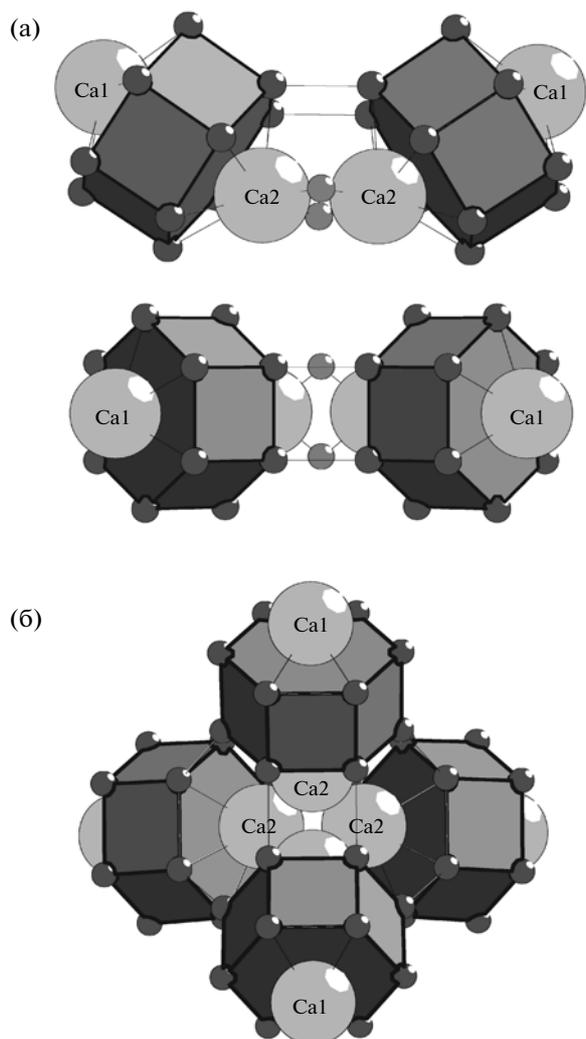


Рис. 3. TSC. Супракластер K24 из двух темплатированных кластеров K12, связанных плоскостью симметрии  $m$  (а – две проекции), и супракластер K48 с симметрией  $43m$ , образованный из двух кластеров K24 (б).

### САМОСБОРКА КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР СНА И TSC

Межчастичные взаимодействия в кристаллообразующей системе характеризуются определенной пространственно-временной последовательностью элементарных событий [18, 21]. Эта последовательность может быть записана в виде программы самосборки структуры из нанокластеров  $S_3^0$  (как некоторой конечной последовательности событий).

При моделировании макроструктуры определяется иерархическая последовательность ее самосборки в кристаллографическом пространстве  $XYZ$ , т.е. восстанавливается симметрично-топологический код формирования макроструктуры в виде последовательности значимых элементарных событий, характеризующих самую короткую

(быструю) программу конвергентной кластерной самосборки.

При восстановлении кода самосборки макроструктуры определяется механизм формирования из нанокластеров-прекурсоров 0-уровня  $S_3^0$  первичной цепи структуры  $S_3^1$ , далее – механизм самосборки из цепи микрослоя  $S_3^2$  и из микрослоя–микрокаркаса структуры  $S_3^3$ .

При самосборке структуры используется принцип максимального заполнения кристаллического пространства и соответственно требование максимальной степени комплементарного связывания нанокластеров  $S_3^0$ .

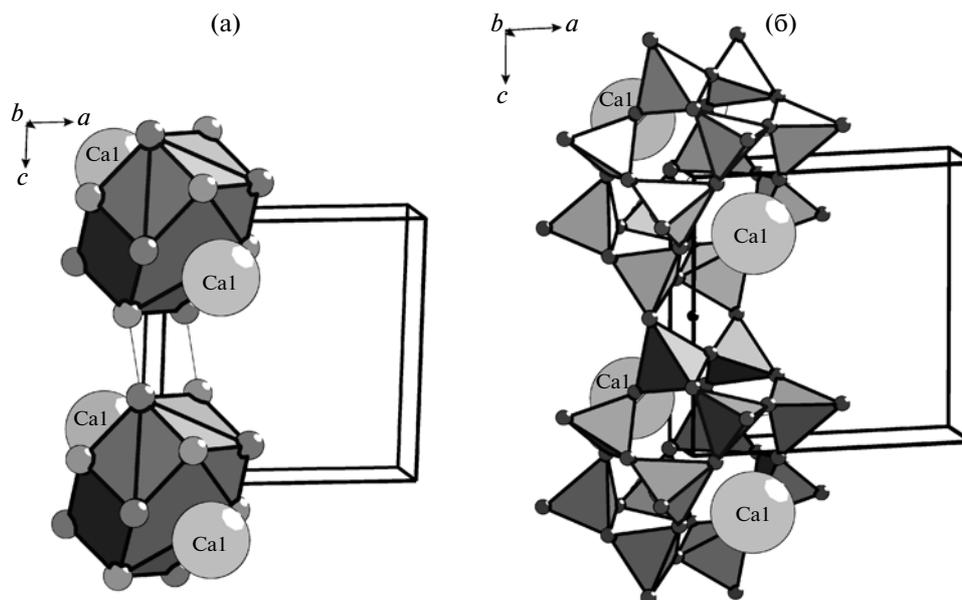
Минимальное число кластеров-прекурсоров нулевого уровня  $S_3^0$ , сформировавших нанокластер-прекурсор 3-го уровня самоорганизации (микрокаркас  $S_3^3$ ), равно восьми. Это следует из того, что каждый вектор трансляции должен быть определен с помощью парных ориентационных соотношений кластеров-прекурсоров  $S_3^0$  в трехмерном пространстве  $(X_1, X_2, X_3)$ , что отражается в значениях модулей некопланарных векторов  $t_1, t_2, t_3$  и углов между ними.

### Модель самосборки кристаллической структуры СНА

Самосборка первичных цепей СНА из кластеров-прекурсоров K12 происходит в направлении оси  $c$ . Комплементарное узнавание и связывание кластеров осуществляется по локальным участкам, которыми являются вершины двух тетраэдров каждого кластера-прекурсора K12 (рис. 4). Кластеры K12 связаны центром симметрии; центр супракластера K24 занимает позицию  $1b$  (0, 1, 1/2). Расстояние между центрами супракластеров K12 соответствует модулю вектора трансляции  $c = 9.500 \text{ \AA}$ .

В супракластере K24 в СНА взаимное расположение кластеров K12 отличается от кластеров K24 в TSC (рис. 3а), что обуславливает другую симметрию ( $\bar{1}$ ) супракластера в целом (рис. 4). Таким образом, бифуркация путей эволюции (точка структурного ветвления) для кластеров TSC и СНА установлена на стадии самосборки кластеров K24.

Самосборка микрослоя СНА осуществляется связыванием параллельно расположенных коротких цепей, состоящих из двух супракластеров K12, в направлении оси  $a$  в плоскости (010) (рис. 3), а также осуществляется по локальным участкам, которыми являются вершины четырех тетраэдров каждого кластера K24. При этом образуется локальная область в виде кольца из восьми T-тетраэдров с центром в позиции  $1f(1/2, 0, 1/2)$ . Катионы-спейсеры K1 статистически занимают позиции над или под центром кольца, расстояние

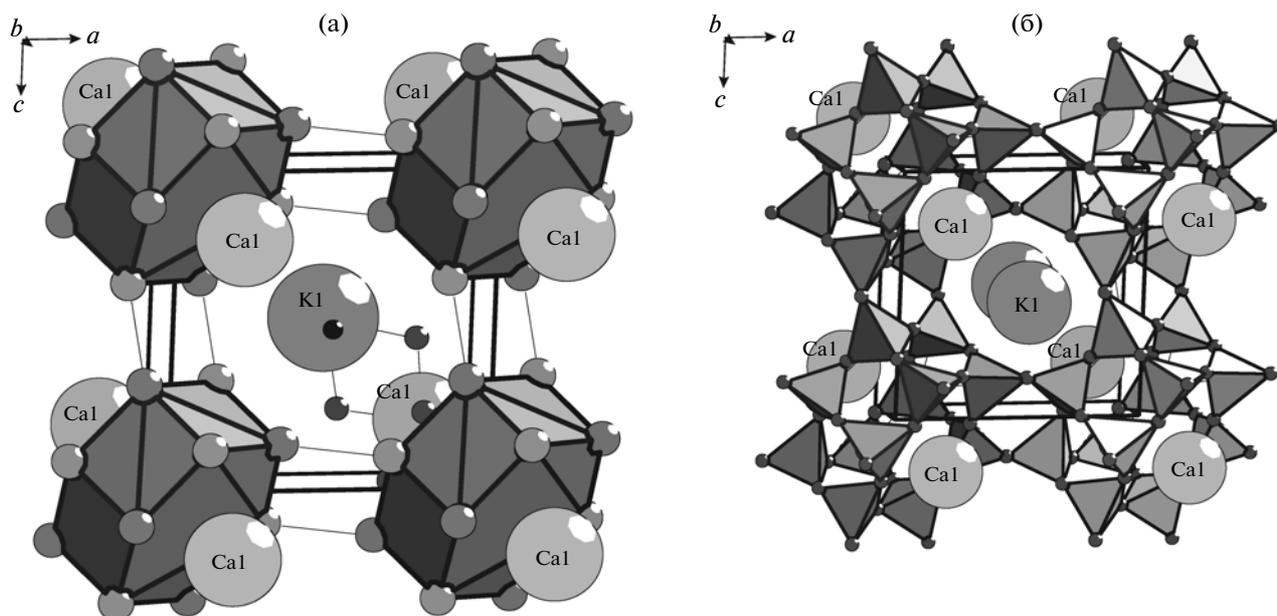


**Рис. 4.** СНА. Изображение первичной цепочки из двух темплатированных кластеров K12, связанных центром симметрии: а – в виде связанных полиэдрических 12-узловых кластеров, б – в виде связанных супраполиэдрических кластеров. Небольшой черный шарик соответствует положению центра кластера K24.

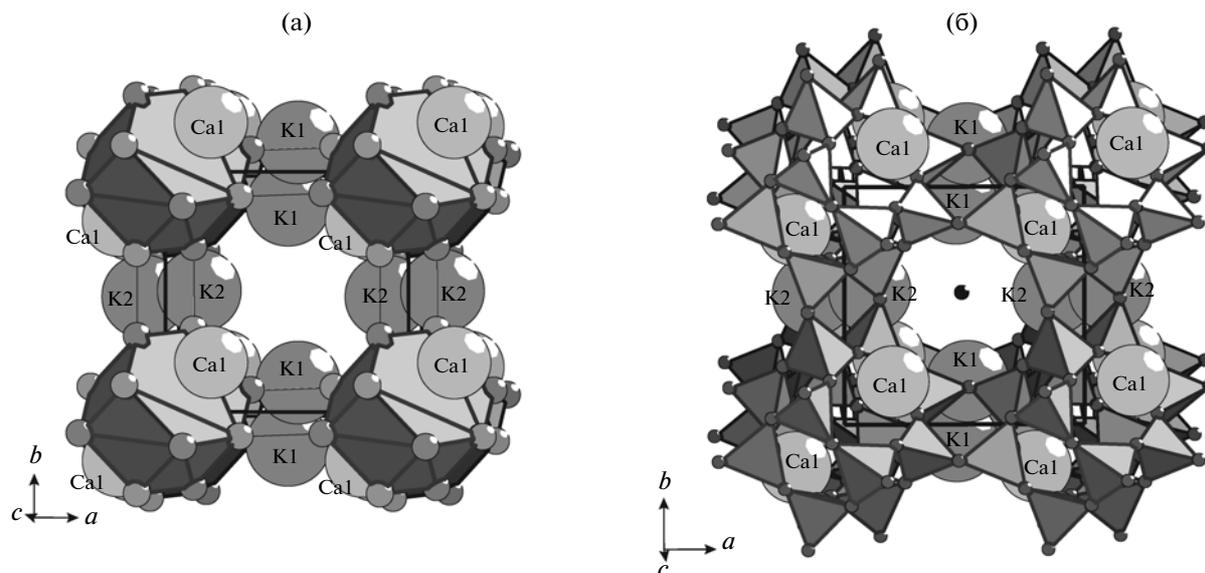
между ними  $K1-K1 = 2.460 \text{ \AA}$ . На рис. 5 показан атом K1, находящийся под плоскостью кольца и связанный с двумя молекулами  $H_2O$ , входящими в координационную сферу Ca, находящимся на расстоянии  $K-Ca = 4.271 \text{ \AA}$ . Расстояние между центрами супракластеров K24 соответствует модулю вектора трансляции **a**, равному  $9.206 \text{ \AA}$ . Кластерное координационное число нанокластера-прекурсора, полностью интегрированного в слой, равно 4.

*Микрокаркас структуры* СНА из 96 Т-тетраэдров формируется при упаковке двух микрослоев

K48 вдоль оси **b** (рис. 6). Комплементарное узнавание и связывание кластеров K48 из разных слоев осуществляется по локальным участкам, которыми являются вершины восьми тетраэдров каждого микрослоя. При этом образуется локальная область микрокаркаса из 36 Т-тетраэдров с центром в позиции  $1h (1/2, 1/2, 1/2)$ , соответствующая тайлу *t-cha*, т.е. тип вторичной полости в каркасе полностью определен взаимным расположением восьми кластеров K12.



**Рис. 5.** СНА. Изображение микрослоя в виде связанных полиэдрических 12-узловых кластеров (а) и в виде связанных супраполиэдрических кластеров (б). Небольшой черный шарик соответствует положению центра кластера K48.

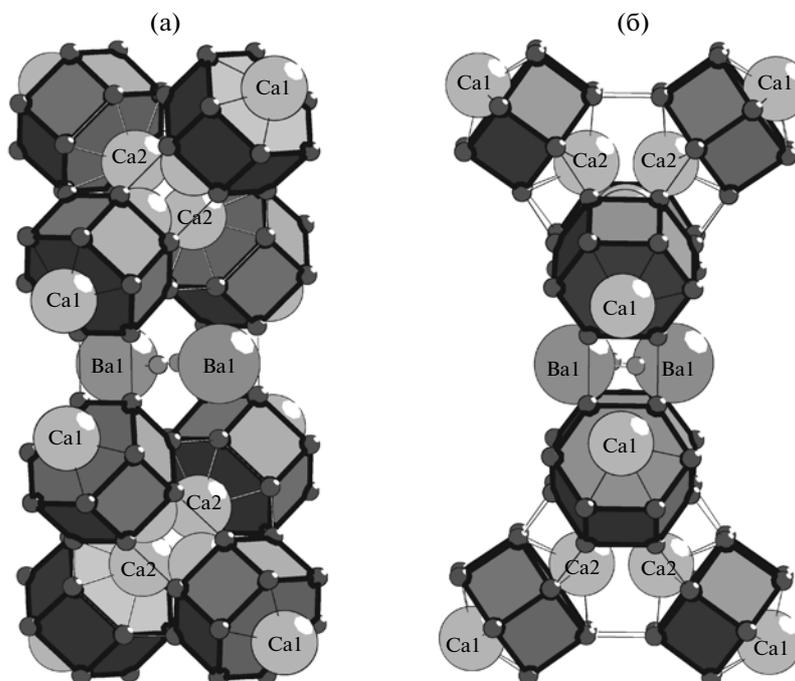


**Рис. 6.** СНА. Микрокаркас в виде связанных полиэдрических 12-узловых кластеров (а) и в виде связанных супраполиэдрических кластеров (б). Небольшой черный шарик соответствует положению центра микрокаркаса, соответствующего тайлу *t-cha*.

Атомы K2 функционально эквивалентны атомам K1 и соответственно статистически занимают позиции над или под центром 8Т-колец, при этом расстояние между занимаемыми позициями  $K2-K2 = 2.240 \text{ \AA}$  и оно сравнимо с расстоянием  $K1-K1 = 2.460 \text{ \AA}$ . Расстояние между центрами супракластеров K48 в K96 соответствует модулю вектора трансляции  $b = 9.216 \text{ \AA}$ .

В рамках модели матричной самосборки рост и образование 3D-макроструктуры цеолита СНА

осуществляется по механизму высокоселективного комплементарного узнавания супракластеров K96 (рис. 6) с полностью сформированным типом вторичной полости в каркасе из 36 Т-тетраэдров, соответствующей тайлу *t-cha*. Отметим одинаковую плотность центров связывания на всех гранях супракластера K96, что соответствует плоскостям совершенной спайности монокристаллов цеолита всем граням (001), (010) и (001).



**Рис. 7.** TSC. Первичная цепь из двух супракластеров K48 (две проекции). Катионы-спейсеры Ва (К, Sr) статистически заполняют позиции между супракластерами K48.

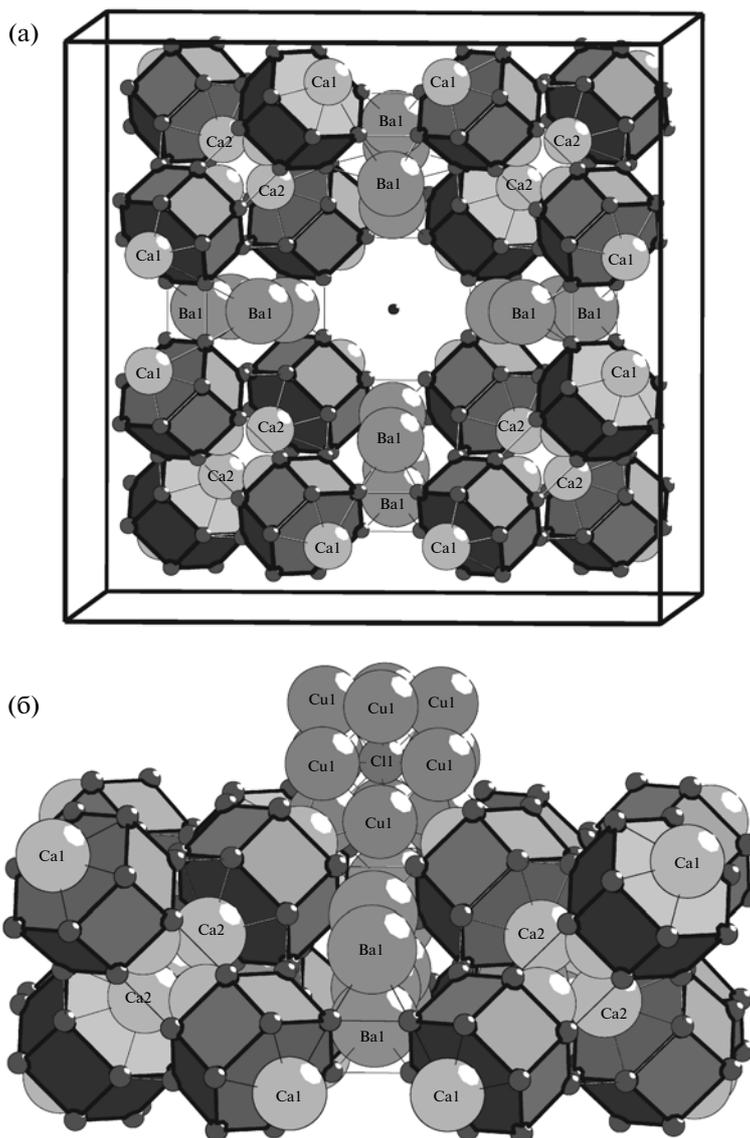


Рис. 8. TSC. Микрослой из двух первичных цепей (две проекции). Над плоскостью расположен Cu12-кластер с атомом Cl в центре.

### Модель самосборки кристаллической структуры TSC

Самосборка первичных цепей TSC происходит в направлении оси **a**. Комплементарное узнавание и связывание кластеров осуществляется по локальным участкам, которыми являются вершины четырех тетраэдров каждого супракластера K48 (рис. 7). При этом между супракластерами K48 формируется полость, центр которой находится в позиции  $8c$ , топология полости соответствует тайлу 16T-*opr* (симметрия *m3m*).

Из четырех возможных позиций в полости только две centrosymmetrically связанные позиции, находящиеся на расстоянии  $4.846 \text{ \AA}$  друг от друга, могут быть одновременно (попарно) заня-

ты наиболее крупными катионами-спейсерами Ba (K, Sr); соседние (связанные плоскостью *m*) позиции находятся на расстоянии  $1.854 \text{ \AA}$  и поэтому статистически расщеплены. Расстояние между центрами супракластеров K48 соответствует половине модуля вектора трансляции  $a = 31.62 \text{ \AA}$ .

Самосборка микрослоя TSC осуществляется связыванием параллельно расположенных коротких цепей, состоящих из двух супракластеров K48, в направлении оси **b** в плоскости (001) (рис. 8) по тождественному механизму, как и при сборке первичной цепи. Комплементарное узнавание и связывание кластеров осуществляется по локальным участкам, которыми являются верши-

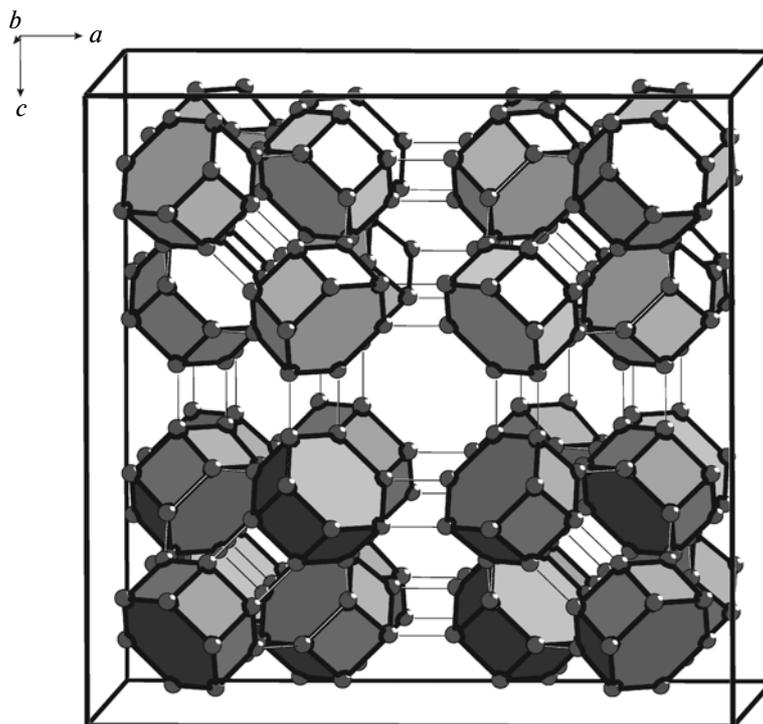


Рис. 9. TSC. Микрокаркас из двух микрослоев.

ны восьми тетраэдров каждого кластера K48. При этом все образующиеся пустоты между ними заняты двумя катионами-спейсерами Ва (K, Sr) в одном из двух возможных положений.

Кластерное координационное число супракластера, полностью интегрированного в слой, равно 4 (рис. 8). Кластер обладает симметрией  $4mm$ ; центр кластера в элементарной ячейке находится в позиции  $24e$ .

Над плоскостью в центре позиции, соответствующей тайлу  $48T-grc$ , находится кластер-спейсер, содержащий атомы Си, которые образуют 12-атомный фрагмент плотнейшей упаковки. В центре кластера находится атом С1 (с 22%-ным заполнением), который показан на рис. 8, или смещенные из центра кластера атомы кислорода (O10 и O11), статистически (18 и 24%) занимающие свои позиции [1]. В локальном окружении Си-кластера находятся молекулы  $H_2O$  (с атомами O8) из координационной сферы соседних атомов Са1. Симметрия кластера-спейсера предопределена симметрией полости  $m\bar{3}m$ .

Под плоскостью находится центр позиции, соответствующей тайлу  $96T-vsrr$ , в котором находятся только молекулы  $H_2O$ , занимающие как упорядоченные, так и статистически заполненные позиции.

Микрокаркас структуры TSC формируется при упаковке двух микрослоев вдоль оси с. Мик-

рокаркас образован восемью супракластерами K48 и представляет собой гиперсупракластер (рис. 9). Комплементарное узнавание и связывание кластеров осуществляется по локальным участкам, которыми являются вершины 16 тетраэдров каждого микрослоя.

В рамках модели матричной самосборки рост и образование 3D-макроструктуры кубического цеолита осуществляется по механизму высокоселективного комплементарного узнавания гиперсупракластеров (рис. 9). Соответственно образующийся монокристалл будет принимать форму куба, которая соответствует наблюдаемой форме роста минерала, а ступеньки роста на грани куба имеют форму прямоугольников [1].

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Использован новый метод компьютерного анализа цеолитов любой сложности, основанный на полном разложении трехмерного графа структуры (3D фактор-графа) на тайлы, и отбор вариантов разложения T-каркаса на непересекающиеся тайлы, которые образуют упаковку.

В результате кластерного моделирования кристаллических структур были установлены типы нанокластеров-прекурсоров, которые имеют физический смысл кластеров, образующих первичную цепь кристаллической структуры цеолитов и определяющих значения параметров элементар-

ной ячейки. При этом использованы данные о расположении в тайлах (пустотах каркаса) катионов, обеспечивающих электронейтральность Т-каркаса.

Рассмотренные модели самосборки США и TSC объясняют наблюдаемую 100%-ную локализацию катионов  $B = Ca$ , выступающих в роли темплатов при формировании инвариантных нанокластеров-прекурсоров K12, и статистическое (на 50%) заселение позиций катионов-спейсеров K, Sr, Ba (в TSC) и K (в США). Таким образом, самосборка каркасов происходит на основе одинаковых нанокластеров K12, что объясняет образование парагенетических ассоциаций минералами Tschörtnerite и Willhendersonite. Бифуркация путей эволюции (точка структурного ветвления) для кластеров TSC и США установлена на стадии самосборки кластеров K24.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 12-02-00493).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Effenberger H., Giester G., Krause W., Bernhardt H.J.* // Am. Mineral. 1998. V. 83. P. 607
2. *Baerlocher C., Meier W.H., Olson D.H.* Atlas of zeolite framework types, 6th revised ed. London: Elsevier, 2007.
3. *Peacor D.R., Dunn P.J., Simmons W.B., et al.* // Am. Mineral. 1984. V. 69. P. 186.
4. *Tillmanns E., Fischer R.X., Baur W.H.* // Neues J. Mineral. Monatsh. 1984. P. 547.
5. *Fälth L., Andersson S.* // Z. Kristallogr. 1982. B. 160. S. 313.
6. *Шепелев Ю.Ф., Бутикова И.К., Смолин Ю.И., Тарасов В.И.* // Докл. АН СССР. 1983. Т. 263. С. 1133.
7. *Kamb W.B., Oke W.C.* // Am. Mineral. 1960. V. 45. P. 79.
8. *Gordon E.K., Samson S., Kamb W.B.* // Science. 1966. V. 154. P. 1004.
9. *Bieniok A., Joswig W., Baur W.H.* // Neues J. Mineral. Monatsh. 1996. V. 171. P. 119.
10. *Lengauer C.L., Giester G., Tillmanns E.* // Mineral. Mag. 1997. V. 61. P. 591.
11. *Блатов В.А., Илюшин Г.Д.* // Кристаллография. 2012. Т. 57. № 3. С. 415.
12. *Илюшин Г.Д., Блатов В.А.* // Кристаллография. 2011. Т. 56. № 1. С. 80.
13. *Van Königsveld H.* Compendium of Zeolite Framework Types: Building Schemes and Type Characteristics. Amsterdam: Elsevier, 2007.
14. *Smith J.V.* Microporous and other Framework Materials with Zeolite-Type Structures. Subvolume A: Tetrahedral Frameworks of Zeolites, Clathrates, and Related Materials. 14A. Berlin: Springer, 2000.
15. *Fischer R.X., Baur W.H.* Microporous and other Framework Materials with Zeolite-Type Structures. Zeolite Structure Codes ABW to CZP. V. 14B. Berlin; Heidelberg; New York: Springer-Verlag, 2000.
16. *Fischer R.X., Baur W.H.* Microporous and other Framework Materials with Zeolite-Type Structures. Zeolite-Type Crystal Structures and their Chemistry. Framework Type Codes DAC to LOV. V.14C. Berlin; Heidelberg: Springer-Verlag, 2002.
17. *Fischer R.X., Baur W.H.* Microporous and other Framework Materials with Zeolite-Type Structures. Zeolite-Type Crystal Structures and their Chemistry. Framework Type Codes LTA to RHO. V. 14D. Berlin; Heidelberg: Springer-Verlag, 2006.
18. *Илюшин Г.Д.* // Кристаллография. 2012. Т. 57. № 2. С. 215.
19. *Pyushin G.D.* // J. Mater. Sci. 2006. V. 41. P. 1563.
20. *Илюшин Г.Д., Блатов В.А., Демьянец Л.Н.* // Журн. неорганической химии. 2011. Т. 56. С. 1651.
21. *Илюшин Г.Д.* Моделирование процессов самоорганизации в кристаллообразующих системах. М.: Едиториал УРСС, 2003. 376 с.
22. *Blatov V.A., Delgado-Friedrichs O., O'Keeffe M., Proserpio D.M.* // Acta Cryst. A. 2007. V. 63. P. 418.
23. *Anurova N.A., Blatov V.A., Ilyushin G.D., Proserpio D.M.* // J. Phys. Chem. C. 2010. V. 114. P. 10160.
24. *Peskov M.V., Blatov V.A., Ilyushin G.D., Schwingenschlögl U.* // J. Phys. Chem. C. 2012. V. 116. P. 6734.
25. *Blatov V.A.* // IUCrComp Commun Newsl. 2006. V. 7. P. 4.