

Электронная плотность и традиционная структурная химия силикатов

Е.Л.Белоконова

Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Геологический факультет
119899 Москва, Ленинские горы, факс (095)932–8889

В последовательности, отвечающей традиционной структурной систематике силикатов, рассмотрены новые данные по исследованию электронной плотности. Обсуждены прецизионные рентгенодифракционные эксперименты, а также результаты, полученные на базе высокоугловых и мультипольных моделей. По приведенным картам деформационных плотностей оценены эффективные радиусы, заряды на атомах, степени ионности связей в Si-, Al-, B-, Be-тетраэдрах в корреляции с электронным строением атомов и их электроотрицательностями. Показаны новые возможности в решении вопросов изоморфизма, исследования водородных связей и классификации. Отмечено, что распределение электронной плотности дает возможность рассмотреть на электронном уровне основы традиционной структурной химии силикатов. Для некоторых соединений проведено сравнение результатов исследований электронной плотности из экспериментальных данных и квантовохимических расчетов.

Библиография — 97 ссылок.

Оглавление

I. Введение	331
II. Ортосиликаты	332
III. Кольцевые силикаты	336
IV. Цепочечные и ленточные силикаты	340
V. Слоистые силикаты	340
VI. Каркасные силикаты	342
VII. Квантовохимические расчеты некоторых каркасных структур	345
VIII. Определение зарядов на атомах в силикатах	346
IX. Заключение	346

I. Введение

Силикатами называют соединения, в структуре которых основными анионными компонентами являются различные комбинации кремнекислородных тетраэдров. Их отрицательный заряд компенсируется зарядами более крупных, чем кремний, катионов (например, катионами магния, железа, кальция, натрия, калия). Силикаты относятся к породообразующим минералам, которые формируют 90% земной коры; в их состав входят практически все элементы таблицы Д.И.Менделеева — от водорода до урана и транс-урановых элементов. Многие из силикатов извлекаются из недр и используются как источники сырья.

Открытие дифракции рентгеновских лучей и создание на основе этого явления принципиально нового метода исследования вещества — рентгеноструктурного анализа — оказало решающее влияние на изучение структуры силикатов.

Е.Л.Белоконова. Доктор химических наук, ведущий научный сотрудник, заведующая лабораторией кристаллохимии и рентгеноструктурного анализа кафедры кристаллографии и кристаллохимии геологического факультета МГУ.

Телефон: (095)939–4926, e-mail: elbel@geol.msu.ru

Область научных интересов: рентгеновская кристаллография минералов, изучение распределения зарядовой плотности, изоморфизм, политипия, исследование взаимосвязи структура–свойство.

Дата поступления 11 сентября 1998 г.

До появления этого метода многочисленные «соли поликремниевых кислот», почти не растворяющиеся в сильных кислотах, были загадкой для химиков. В первых работах, выполненных в середине 1920-х годов, были расшифрованы структуры граната (первый силикат), кварца, оливина, сфена, циркона, диопсида, топаза, фенакита, виллемита, берилла, везувияна, бенитоита, гиперстена, ставролита, гемиморфита и тортвейтита.^{1,2} К настоящему времени накоплен огромный материал о строении силикатов. Важный вклад в развитие представлений о структуре силикатов был сделан учеными нашей страны — академиком Н.В.Беловым и его учениками.³

С появлением в исследовательской практике автоматических дифрактометров и комплексов программ специальной обработки данных получили развитие прецизионные рентгеноструктурные исследования. Работа Цирельсона⁴ — первое отечественное издание, в котором наиболее полно изложены современные представления о прецизионных рентгенодифракционных исследованиях и распределении электронной плотности в кристаллохимии и приведены примеры изучения такими методами структур органических и неорганических соединений, в том числе силикатов. Исследования электронной плотности получили широкое развитие и представляют собой одно из наиболее интенсивно развивающихся научных направлений в структурной химии. Принципы и методы изучения электронной плотности подробно изложены в монографиях^{4–7}.

Классические (традиционные) исследования в области структурной химии силикатов наиболее полно отражены в монографии Либау.⁸ В этой работе кратко рассмотрены

прецизионные дифракционные исследования силикатов, а также приведены карты деформационных электронных плотностей ортоэнстатита и коэсита. Однако имеющийся в настоящее время фактический материал гораздо шире.

Первыми обзорами по исследованию электронной плотности силикатов можно считать работы^{9,10}, причем в статье¹⁰ изложены и основные концепции, в том числе принципы интерпретации карт электронной плотности. Всего в этих работах было рассмотрено ~20 структур.

В данном обзоре приведены результаты исследований распределения электронной плотности в силикатах, опубликованные в последние годы. С учетом нового материала рассмотрены такие кристаллохимические понятия как степень ионности связи, эффективные радиусы, заряды на атомах, а также принципы классификации структур силикатов, которые сопоставлены с классическими представлениями.⁸ Для некоторых структур данные экспериментальных исследований электронной плотности сопоставлены с результатами квантовохимических расчетов.

При анализе результатов изучения структур силикатов методом прецизионного рентгенодифракционного анализа особое внимание уделяется химическим связям (особенно в кремнекислородных тетраэдрах). Данные об этих связях можно получить, используя карты электронной плотности. На экспериментальных картах электронной плотности, построенных с применением методик, описанных в работах⁴⁻⁷, выявлены области ее концентрации, которые отождествлены с перекрывающимися орбиталями. В тетраэдре [SiO₄] у атома кремния образуются четыре эквивалентные гибридные орбитали *sp*³-типа, отвечающие одинарным ковалентным σ -связям.^{11,12} В силикатах среднее расстояние Si—O, определенное экспериментально, короче, чем полученное в расчете по уравнению Шомейкера—Стивенсона с учетом ковалентных радиусов кремния и кислорода для одинарной связи. На основе этого факта Крукшенк¹¹ высказал предположение о перекрытии оставшихся *p*-орбиталей кислорода с *d*-орбиталями кремния и образовании дополнительных π -связей, придающих взаимодействию Si—O в некоторой степени двойной характер, что отмечалось в работах^{8,10}.

Большинство исследований химической связи в силикатах сопровождается построением карт распределения деформационных электронных плотностей путем определения независимой сферической атомной модели (IAM) с уточнением структуры по отражениям в дальней области обратного пространства (высокоугловое уточнение) и нахождением деформационной компоненты плотности ($\delta\rho$), отвечающей за химическую связь, с использованием разностных рядов Фурье⁴⁻⁷

$$\delta\rho(\mathbf{r}) = \frac{1}{V} \sum [F_{\text{exp}}(\mathbf{s}) - F_{\text{IAM}}(\mathbf{s})] \exp(-2\pi i \mathbf{s} \cdot \mathbf{r}),$$

где V — объем элементарной ячейки, F_{exp} — экспериментальная структурная амплитуда, F_{IAM} — вычисленная структурная амплитуда независимой сферической модели, $\mathbf{s}$ — вектор, определяющий положение узла hkl в обратном пространстве, $\mathbf{r}$ — радиус-вектор.

Деформационная электронная плотность $\delta\rho$ характеризуется, таким образом, перераспределением электронной плотности при вступлении атомов в химическую связь.

Принципиально иным по сравнению с высокоугловым уточнением является метод мультипольного анализа электронной плотности.^{4-7,10,13,14} Фактор атомного рассеяния может быть определен таким образом:

$$f(q) = P_c f_c(q) + P_v f_v\left(\frac{q}{\alpha}\right),$$

где P_c и P_v — соответственно заселенности остоной (core) и валентной оболочек, а $f_c(q)$ и $f_v(q/\alpha)$ — их факторы рассеяния;

параметр α отражает сжатие или расширение валентной оболочки атома. При образовании химической связи сферическая симметрия валентной оболочки нарушается, однако это нарушение относительно невелико и может быть описано через разложение электронной плотности относительно центров атомов в ряд по небольшому числу угловых гармоник. Для этого используют различные модели, из которых наибольшее распространение получили модели Хансена и Коппенса¹³, а также Стюарта и Спакмана¹⁴. В качестве примера приведем выражение электронной плотности в модели Хансена и Коппенса

$$\rho_a(\mathbf{r}) = P_c \rho_c(r) + P_v \alpha^3 \rho_v(\alpha' r) + \sum_{l=1}^4 \alpha'^3 R_l(\alpha'' r) \sum_{m=-l}^l P_{lm} y_{lm}\left(\frac{\mathbf{r}}{r}\right),$$

где $\mathbf{r}$ — радиус-вектор; P_c , P_v , P_{lm} — коэффициенты заселенностей соответственно остоной, валентной и деформационной составляющих; α' и α'' — параметры расширения–сжатия валентной и мультипольной оболочек соответственно; R_l — радиальные функции; y_{lm} — сферические гармоники (до четвертого порядка), $r = |\mathbf{r}|$.

Атом представляется как сумма остоной, валентной и деформационной (мультипольной) электронных плотностей. Заселенности валентной и мультипольной частей, параметры радиальных функций P_{lm} , параметры α' , α'' уточняются методом наименьших квадратов. Уточнение ведут до получения наилучшего соответствия результатов расчета значениям экспериментальных структурных факторов.

Для прецизионных расчетов структур силикатов используются различные программные комплексы, с помощью которых можно обрабатывать экспериментальные данные, проводить уточнения в рамках тех или иных моделей и строить карты распределения электронной плотности в сечениях, проходящих через взаимодействующие атомы. В качестве примеров можно привести следующие программы: LINUS и ее модифицированная версия EARTH,¹⁵ RADIEL,¹⁶ CRYLSQ,¹⁷ FOURR,¹⁸ SADIAN90,¹⁹ MINEXTL²⁰ и др. Для мультипольного уточнения самыми распространенными являются усовершенствованные комплексы MOLLY¹³ и VALRAY.¹⁴ К настоящему времени наибольшими возможностями обладает комплекс XD,²¹ в котором представлены новейшие методы исследования, включая топологический анализ электронной плотности.

В данном обзоре основное внимание уделено результатам высокоугловых уточнений, поскольку для силикатов имеется всего пять примеров мультипольных уточнений. Структуры рассмотрены в последовательности, соответствующей степени конденсации тетраэдров в анионном кремнекислородном мотиве [Si_nO_m]^{q-}, который в кристаллохимии называют также радикалом. Такое рассмотрение отвечает классической минералогической классификации.²²⁻²⁵

II. Ортосиликаты

Ортосиликаты включают структуры с изолированными (островными) кремнекислородными орто-группировками. Прецизионными методами изучены природные и синтетические ортосиликаты: Mg-, Fe-, Ni-, Co- и Mn-оливины,²⁶⁻³⁰ Fe-, Co- и Ni-шпинели,^{31,32} фенакит,^{33,34} эвклаз,³⁵ эвлитин,³⁶ топаз³⁷ и сфен.³⁸

1. Топаз

В работе³⁷ исследован природный образец топаза из Волынского месторождения (Украина). Измерены интенсивности отражений из четырех октантов обратного пространства, связанных осью $\bar{4}$. В табл. 1 приведены основные кристаллографические характеристики и условия эксперимента. Расчеты выполнены по программе MINEXTL. Необычно высо-

Таблица 1. Кристаллографические характеристики и условия экспериментального исследования силикатов.

Минерал	Пространственная группа	Параметры элементарной ячейки				<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>	Показатели уточнения		
		<i>a</i> , Å	<i>b</i> , Å	<i>c</i> , Å	β , град				<i>R</i> , %	<i>R_w</i> , %	<i>S</i>
Топаз $\text{Al}_2[\text{SiO}_4]\text{F}_2$	<i>Pbnm</i>	4.6511(8)	8.802(1)	8.402(1)	—	4694	1356	715	0.99	1.16	1.03
Сфен $\text{CaTiO}[\text{SiO}_4]$	<i>P2₁/a</i>	7.061(1)	8.7165(9)	6.5603(9)	113.84(1)	6924	3043	2445	1.63	2.81	1.18
Берилл $\text{Be}_3\text{Al}_2[\text{Si}_6\text{O}_{18}] \cdot \text{H}_2\text{O}$	<i>P6/mcc</i>	9.222(3)	—	9.204(1)	—	4671	752	338	0.73	0.79	1.02
Кордиерит $\text{Mg}_2\text{Al}_3\text{Al}[\text{Si}_5\text{O}_{18}] \cdot \text{H}_2\text{O}$	<i>Cccm</i>	17.155(5)	9.777(4)	9.339(4)	—	6324	1982	1058	1.18	1.19	1.02
Диоптаз $\text{Cu}_6[\text{Si}_6\text{O}_{18}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	<i>R$\bar{3}$</i>	14.597(2)	—	7.796(1)	—	3878	1593	625	1.90	2.00	0.87
Турмалин $\text{NaMg}_3\text{B}_3\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{27}(\text{OH})_4$	<i>R3m</i>	15.890(8)	—	7.129(3)	—	7383	1389	458	2.36	3.48	1.19
Датолит $\text{CaBSiO}_4(\text{OH})$	<i>P2₁/a</i>	9.646(6)	7.620(4)	4.839(3)	90.14(5)	6018	2584	1250	1.28	1.33	1.00
Козсит SiO_2	<i>C2/c</i>	7.1367(4)	12.369(1)	7.1742(5)	—	7253	1716	1716	1.25	1.23	1.35
Данбурит $\text{CaB}_2\text{Si}_2\text{O}_8$	<i>Pnam</i>	8.0456(7)	8.7629(4)	7.7341(7)	—	16243	3315	3315	3.46	5.80	0.87
Натролит $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	<i>Fdd2</i>	18.293(1)	18.641(1)	6.5871(6)	—	13920	3471	1856	0.9	0.8	1.40
Фенакит Be_2SiO_4	<i>R$\bar{3}$</i>	18.288(2)	18.631(2)	6.583(1)	—	8250	5191	1961	2.16	2.20	1.27
		12.485(3)	—	8.264(3)	—	3935	1270	324	1.52	1.62	0.978
		12.472(2)	—	8.251(1)	—	11700	1053	1053	1.84	1.77	1.834

Примечание. Приняты следующие обозначения числа рефлексов: *A* — измерено, *B* — независимые рефлексы, *C* — рефлексы, использованные для высокоуглового или мультипольного уточнения модели.

кую экстинкцию удалось корректно учесть, используя алгоритм Захариасена. Независимая атомная модель получена в высокоугловом уточнении с варьированием в весовой схеме коэффициента *c*

$$w_s = [\sigma^2 + (cF^2)]^{-1},$$

где σ — стандартное отклонение, *F* — структурный фактор. Корректность выбора весовой схемы и определения масштабного множителя контролировали тестом Абрахамса–Кеве.³⁹ Уточненная реальная структурная формула образца — $\text{Al}_2[\text{SiO}_4](\text{F}_{0.95}\text{OH}_{0.05})$, структура представлена на рис. 1.

Распределение деформационной плотности в сечении тетраэдра $[\text{SiO}_4]$ отвечает представлениям о наличии *sp*³-гибридизации и σ -связей. Карты, построенные по экспериментальным данным для сечения топаза O(1)—Si—O(3) и по данным квантовохимического расчета для O—Si—O в молекуле H_4SiO_4 ,⁴⁰ схожи: близки значения максимумов $\delta\rho$ (0.40 и 0.35 $\text{e} \cdot \text{\AA}^{-3}$ для топаза и O—Si—O соответственно), на обеих картах эти максимумы смещены в сторону более электроот-

рицательного атома кислорода (рис. 2, *a, b*).[†] В других ортосиликатах (оливин, шпинель, эвклаз, фенакит) соответствующие максимумы составляют 0.2–0.4 $\text{e} \cdot \text{\AA}^{-3}$. Расчет карт погрешностей показал, что они составляют в области химической связи 0.05 $\text{e} \cdot \text{\AA}^{-3}$. Сопоставление распределений электронной плотности на гранях тетраэдров топаза и оливина также показывает их принципиальное сходство, однако существует некоторый разброс величин максимумов на σ -связях. Заметим, что топаз обладает четырехслойной, а оливин — двухслойной плотнейшей упаковкой.

Средние расстояния Si—O в тетраэдрах при увеличении степени их конденсации сокращаются.^{8, 25, 41} Это связано с электростатическими взаимодействиями атомов. Если в структуре преобладают электроположительные катионы (калия, натрия, магния, кальция) по сравнению с электроотрицательным кремнием, то образуются мотивы, в которых атомы кислорода имеют большие к.ч. и связи Si—O удлинены.²⁵ Катионы калия, натрия, магния, кальция достаточно легко отдают свои электроны атомам кислорода, увеличивая их эффективные заряды при образовании химической связи, в силу чего способность последних ионизировать кремний ослабляется.⁴² Поэтому в ортосиликатах решающее влияние на распределение электронной плотности в кремнекислородных тетраэдрах оказывает вторая координационная сфера атома кремния. В топазе и оливине эта сфера образована соответственно атомами Al и Fe, Mg, заполняющими различным образом октаэдрические пустоты плотнейшей упаковки. Особенно наглядно влияние катионов второй координационной сферы на карте электронной плотности проявляется в раздвоении пика при атоме кислорода. Это обусловлено взаимодействием кислорода с двумя атомами алюминия, расположенными справа и слева от него и выше плотноупакованного слоя. Сечения через слои плотнейшей упаковки показывают, что электронная плотность атомов кислорода смещена на связи в сторону занятых октаэдрических (Al) и тетраэдрических (Si) пустот.

Уточнение функции $\rho(\mathbf{r})$ топаза методом мультипольного анализа⁴³ на базе тех же экспериментальных данных, что и в

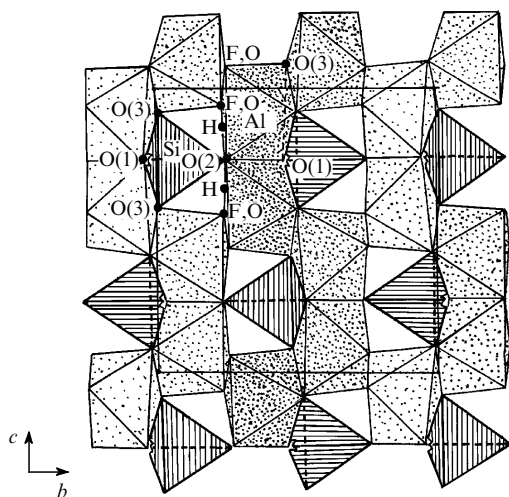


Рис. 1. Структура топаза.

[†] На рисунках, иллюстрирующих распределение электронной плотности, приняты следующие обозначения изолиний: сплошная линия — положительные значения $\delta\rho$, штрих-пунктирная — нулевой уровень, штриховая — отрицательные значения $\delta\rho$.

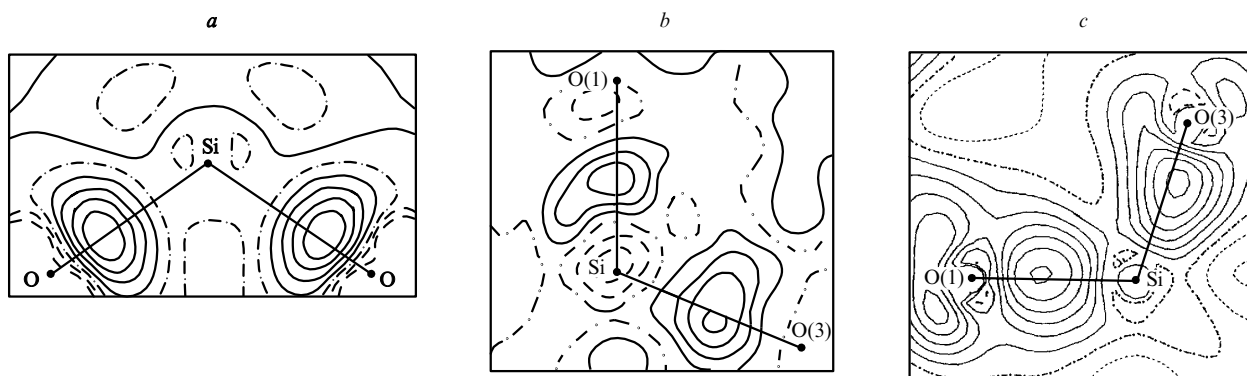


Рис. 2. Распределение электронной плотности в молекуле H_4SiO_4 (a) и в топазе (b, c). a — деформационная плотность, рассчитанная для SiO_2 -группы в молекуле H_4SiO_4 , шаг изолиний $0.07 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$ (см.⁴⁰); b — экспериментальная деформационная плотность в сечении O(1)—Si—O(3); c — статическая деформационная плотность в сечении O(1)—Si—O(3), шаг изолиний $0.1 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$.

работе³⁷, подтвердило основные особенности распределения электронной плотности и сделанные кристаллохимические выводы. Расчеты проводились с использованием программ MOLDOS96 и SALDOS97.⁴⁴ Показатели уточнения были улучшены по сравнению с данными, приведенными в табл. 1, до $R = 0.91\%$, $R_w = 1.1\%$, $S = 1.13$. Расчетные и экспериментальные карты деформационной плотности в кремнекислородном тетраэдре оказались почти идентичными (см. рис. 2,a,c). При анализе карт статической деформационной плотности, полученных с использованием мультипольного уточнения, особенно ясно выявляется отток электронной плотности с атомов кислорода слоя плотнейшей упаковки в направлении занятых пустот (рис. 3). Воспроизвелось также расщепление максимума при атоме O(2) в сторону двух атомов алюминия.

Используя результаты определения заселенностей валентных оболочек, авторы работы⁴³ установили заряды на атомах в топазе. В этом исследовании электронной плотности большое внимание уделено топологическому анализу — одному из активно развиваемых современных методов,^{6,7} который в данном обзоре не рассматривается. Отметим, однако, что в соответствии с теорией Бейдера^{4,6}

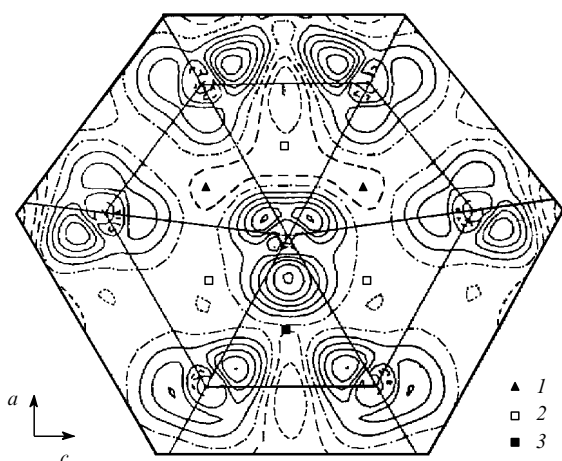


Рис. 3. Распределение статической деформационной плотности в сечении топаза, проходящем через слой плотнейшей упаковки атомов O(1) (в центре) и O(3) (в вершинах внутреннего шестиугольника); шаг изолиний $0.1 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$; Позиции атомов: 1 — Al в октаэдрической пустоте выше слоя плотнейшей упаковки, 2 — незанятая октаэдрическая пустота ниже слоя плотнейшей упаковки, 3 — Si в тетраэдрических пустотах.

химические взаимодействия в кремнекислородном тетраэдре интерпретируются в большей степени как ионные (т.е. как взаимодействия атомов с закрыто-электронными оболочками), а не ковалентные. Это не согласуется с полученными к настоящему времени экспериментальными и теоретическими данными.

2. Сфен

В работе³⁸ исследовали синтетический кристалл сфена $\text{CaTiO}[\text{SiO}_4]$, полученный методом Чохральского (рис. 4). Данный минерал обладает антисегнетоэлектрическими свойствами. Исследователи попытались связать их с электронным строением. Условия эксперимента отражены в табл. 1. Расчеты выполнены с использованием программного комплекса MINEXTL.

Расстояния в кремнекислородных тетраэдрах сфена и топаза близки (табл. 2) и больше, чем в других силикатах с конденсированными анионными группировками. Распределение деформационной плотности соответствует четырем σ -связям (sp^3-p) с максимумами $0.2\text{--}0.4 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$. О влиянии второй координационной сферы на электронную плотность в изолированном тетраэдре $[\text{SiO}_4]$ судят по различию величин максимумов на связях атома кремния с атомами кислорода, принадлежащими ребру, объединяющему Ti-октаэдры одной колонки, и ребру, объединяющему Ti-октаэдры двух различных колонок (рис. 5,a). На ребре четко виден «мостик» электронной плотности высотой $0.2 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$, который можно

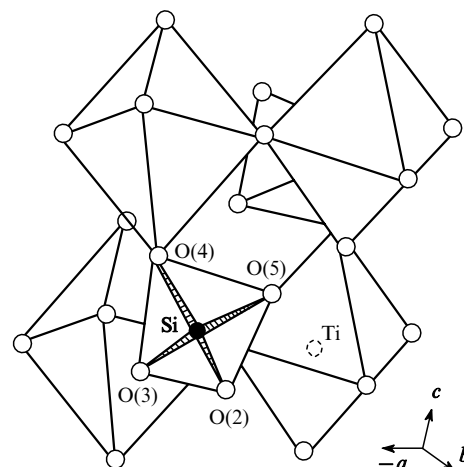


Рис. 4. Структура сфена.³⁸

Таблица 2. Результаты определения прецизионным рентгенодифракционным методом межатомных расстояний в тетраэдрах структур силикатов.

Тетраэдр	Атомы	Расстояние, Å	Тетраэдр	Атомы	Расстояние, Å	Тетраэдр	Атомы	Расстояние, Å
[SiO ₄]	<i>Топаз</i>		[SiO ₄]	<i>Диоптаз</i>		[BeO ₄]	<i>Данбурит</i>	
	Si—O(1)	1.636(1)		Si—O(2)	1.596(2)		B—O(1)	1.479(1)
	Si—O(2)	1.646(1)		Si—O(3)	1.528(2)		B—O(2)	1.500(1)
	Si—O(3)	1.641(1) × 2			1.598		B—O(3)	1.463(1)
		1.641					B—O(5)	1.454(1)
								1.474
[SiO ₄]	<i>Сфен</i>		[SiO ₄]	<i>Турмалин</i>		[Si(1)O ₄]	<i>Напролит</i>	
	Si—O(2)	1.6410(5)		Si—O(4)	1.626(3)		Si(1)—O(1)	1.6056(8) × 2
	Si—O(3)	1.6418(5)		Si—O(5)	1.639(3)		Si(1)—O(5)	1.6310(9) × 2
	Si—O(4)	1.6401(7)		Si—O(6)	1.607(2)			1.616
	Si—O(5)	1.6429(6)		Si—O(7)	1.615(2)			1.622
		1.6415						
[SiO ₄]	<i>Берилл</i>		[SiO ₄]	<i>Датолит</i>		[Si(2)O ₄]	<i>Данбурит</i>	
	Si—O(1)	1.623(1)		Si—O(1)	1.575(4)		Si(2)—O(2)	1.6193(6)
	Si—O(1')	1.595(1)		Si—O(2)	1.649(5)		Si(2)—O(3)	1.6121(7)
	Si—O(2)	1.600(1) × 2		Si—O(3)	1.656(5)		Si(2)—O(4)	1.6133(8)
		1.610		Si—O(4)	1.660(4)			1.6368(9)
								1.6204
[BeO ₄]	Be—O	1.657 × 4	[BO ₄]	B—O(2)	1.484(5)	[Al(1)O ₄]	Al(1)—O(1)	1.7371(9)
	<i>Кордиерит</i>			B—O(3)	1.479(6)		Al(1)—O(2)	1.7457(6)
[Si(1)O ₄]	Si(1)—O(2)	1.630 × 4		B—O(4)	1.470(4)		Al(1)—O(3)	1.7344(6)
[Si(2)O ₄]	Si(2)—O(1)	1.638(0) × 2		B—O(5)	1.497(3)		Al(1)—O(4)	1.7430(8)
	Si(2)—O(5)	1.587(1)			1.483			1.7400
	Si(2)—O(6)	1.609(1)						
		1.618						
[Si(3)O ₄]	<i>Коэсит</i>		[Si(1)O ₄]	<i>Фенакит</i>		[Si(1)O ₄]	<i>Фенакит</i>	
	Si(3)—O(3)	1.640(0) × 2		Si(1)—O(1)	1.595(1)		Si(1)—O(1)	1.631(2)
	Si(3)—O(4)	1.574(1)		Si(1)—O(3)	1.613(2)		Si(1)—O(2)	1.630(2)
	Si(3)—O(6)	1.616(1)		Si(1)—O(4)	1.611(4)		Si(1)—O(3)	1.631(1)
		1.618		Si(1)—O(5)	1.621(1)		Si(1)—O(4)	1.637(1)
								1.632
[Al(1)O ₄]	Al(1)—O(2)	1.766(0) × 2	[Si(2)O ₄]	Si(2)—O(2)	1.6118(3)	[Be(1)O ₄]	Be(1)—O(1)	1.638(2)
	Al(1)—O(4)	1.710(1)		Si(2)—O(3)	1.6140(6)		Be(1)—O(2)	1.641(2)
	Al(1)—O(5)	1.713(1)		Si(2)—O(4)	1.605(4)		Be(1)—O(4)	1.659(2)
		1.741		Si(2)—O(5)	1.6186(7)		Be(1)—O(4')	1.650(3)
					1.6124			1.647
[Al(2)O ₄]	Al(2)—O(1)	1.758(0) × 2				[Be(2)O ₄]	Be(2)—O(1)	1.647(2)
	Al(2)—O(3)	1.755(0) × 2					Be(2)—O(2)	1.645(2)
		1.756	[SiO ₄]	Si—O(1)	1.6187(8)		Be(2)—O(3)	1.659(2)
				Si—O(2)	1.6238(8)		Be(2)—O(3')	1.643(3)
[SiO ₄]	<i>Диоптаз</i>			Si—O(3)	1.6150(8)			1.649
	Si—O(1)	1.615(2)		Si—O(4)	1.6158(8)			
	Si—O(1')	1.651(2)			1.618			

Примечание. Полужирным шрифтом выделены средние значения.

интерпретировать как проявление некоторой двоевязности по мостиковым связям Si—O в данной структуре. Погрешность $\delta\rho$ в области химической связи составила $0.02 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$.

В Ti-октаэдре установлено асимметричное распределение деформационной плотности с ее концентрацией на сокращенной титанильной связи Ti—O(1) (рис. 5, b), длина которой

1.7594(7) Å, этим, по-видимому, и обусловлено возникновение электрического момента в структуре. Различие длин связей и соответственно зарядов на них характерно для многих соединений с атомами титана. Например, в ряде работ титанильная связь в KTiOPO_4 , проявляющем нелинейно-оптические свойства, считается двойной. Такой вывод сделан на основе расчета валентных усилий связи. Анти-

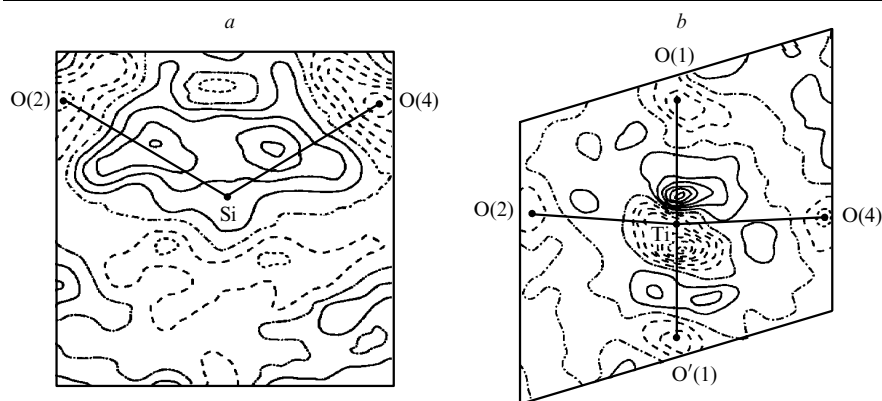


Рис. 5. Распределение экспериментальной деформационной плотности в сечениях Si-тетраэдра (a) и Ti-октаэдра (b) сфена.³⁸
a — сечение O(2)—Si—O(4), шаг изолиний $0.05 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$; b — сечение O(2)—Ti—O(4)—O(1)—O'(1), шаг изолиний $0.1 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$.

сегнетоэлектрические свойства сфена могут быть обусловлены антипараллельным распределением анизотропии взаимодействий Ti—O.

По картам полной электронной плотности были оценены радиусы наилучшего разделения или связывающие радиусы.⁴⁵ Отмечен их разброс по двум парам связей атома кремния с величинами 0.85 и 0.49 Å при среднем 0.67 Å. Оценки радиуса атома кислорода по соответствующим связям для сфена дали величины 0.78 и 1.17 Å (среднее — 0.98 Å). Последнее значение мало отличается от результатов работы⁴¹: 0.95 для коэсита и 1.05 Å для стишовита.

III. Кольцевые силикаты

К кольцевым относятся силикаты, в структуре которых кремнекислородные тетраэдры образуют кольца. Со времени публикации работ^{9,10} данная группа силикатов пополнилась значительным числом новых объектов.

1. Берилл

В работах^{9,10} рассматривался природный берилл почти без примесей с реальной структурной формулой $\text{Na}_{0.04}\text{Be}_{2.98}\text{Al}_2[\text{Si}_6\text{O}_{18}] \cdot 0.3\text{H}_2\text{O}$ (рис. 6). Исследование распределения электронной плотности позволило охарактеризовать химические связи в шестичленном кольце $[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$, в тетраэдре, Al-октаэдре и структуре в целом.^{46,47} Фактически изучалась группа бериллов (обладающих свойством микроизоморфизма) с различными примесями 3d-элементов: (Fe, Co, Cu, Cr), придающими кристаллам характерную окраску: аквамарину — бледно-голубую, изумруду — зеленую и др. Подробно результаты исследований микроизоморфизма отражены в работе⁴⁸. Примеси ионов-хромофоров занимают позиции Al в октаэдрах (Fe, Co, Cr) или Be в тетраэдрах (Cu), а не предполагавшиеся ранее интерстиционные позиции. Кроме 3d-элементов в структурах бериллов имеются в небольшом количестве примеси атомов натрия и молекул воды. Их позиции были определены как 2(b) (0 0 0) для атома Na и 2(a) (0 0 1/4) для атома кислорода молекулы воды. Ориентация плоскостей молекул воды, исходя из расположения максимумов $\delta\rho$ высотой 0.4 $\text{e} \cdot \text{\AA}^{-3}$ на картах электронной плотности, оказалась горизонтальной (параллельной плоскости *ab*) с направлением собственных осей второго порядка перпендикулярно главной оси шестого порядка (рис. 7,а). Для характеристики данного распределения предполагалось статистическое разупорядочение молекул вокруг оси шестого порядка. Распределение электронной плотности на всех горизонтальных и вертикальных (параллельно оси *c*) сечениях изоморфных модификаций бериллов

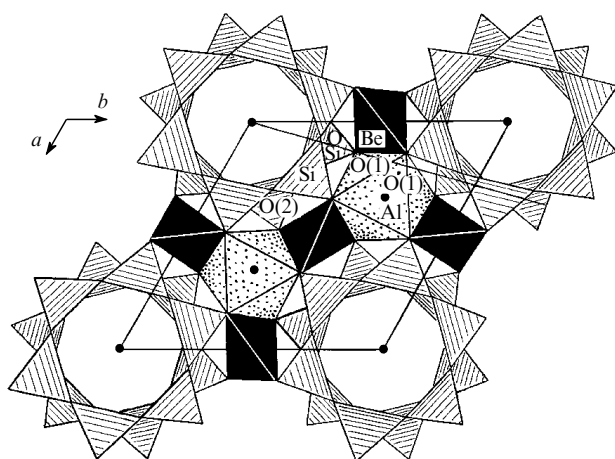


Рис. 6. Структура берилла.⁴⁶

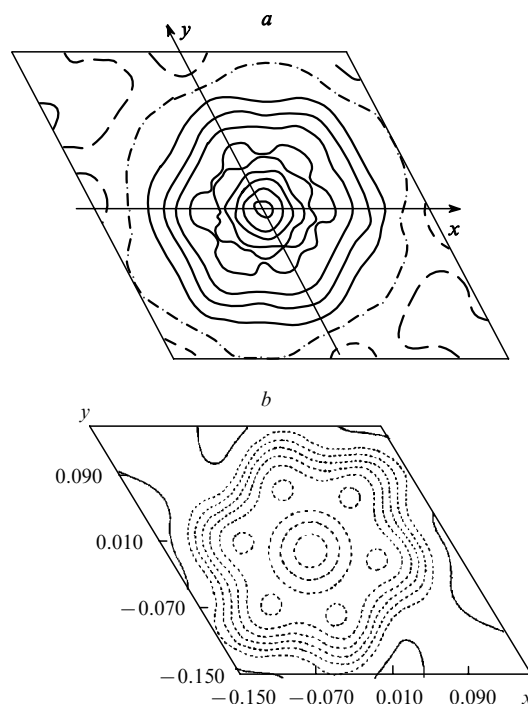


Рис. 7. Распределение экспериментальной деформационной плотности в сечении берилла, проходящем через атом кислорода молекулы воды, $z = 0.25$ (a) и разностная карта Фурье, построенная по нейтронографическим данным (30 K), $z = 0.317$ (b).⁴⁹

устойчиво воспроизводило картину водородных связей. Погрешности карт составили 0.02–0.05 $\text{e} \cdot \text{\AA}^{-3}$.

Горизонтальная ориентация молекул воды соответствовала одной из двух моделей структуры бериллов, предложенных для интерпретации их ИК-спектров. Модель, предполагавшая вертикальную ориентацию плоскостей молекул воды, не подтвердилась нашими исследованиями. Нейтронографическое изучение^{49,50} структуры берилла подтвердило установленную в работах^{46,47} горизонтальную ориентацию молекул воды (рис. 7,б). Предполагалось статистическое разупорядочение, однако была дана ошибочная трактовка расположения пиков вокруг позиции 2(a) (0 0 1/4) как обладающей зеркальной плоскостью: в пространственной группе берилла (см. табл. 1) эта позиция имеет точечную симметрию 622, а точечная симметрия 6/*m* характерна для позиции 2(b) (0 0 0) (атомы Na). Максимумы на оси шестого порядка вблизи точки (0 0 1/4), вероятно, обусловлены неподеленными парами молекул воды. В бериллах не исключена и другая ориентация молекул воды.^{49,50} К сожалению, в цитируемых работах отсутствуют вертикальные сечения, из которых была бы ясно видна обсуждаемая позиция атома водорода.

2. Кордиерит

Минерал кордиерит $\text{Mg}_2\text{Al}_3\text{AlSi}_5\text{O}_{18}$ структурно близок к бериллу, хотя его симметрия ниже (см. табл. 1). Для кордиерита давно установлено существование высокотемпературной модификации со структурой берилла.⁵² В обоих минералах выделяются шестичленные кольца из тетраэдров, заполненных в берилле атомами кремния, а в кордиерите — атомами кремния и алюминия. Дополнительные Be-тетраэдры в берилле и Si-, Al-тетраэдры в кордиерите, соединяясь вершинами с тетраэдрами колец, образуют ажурный тетраэдрический каркас с крупными полостями, заполненными атомами Na, молекулами H_2O и CO_2 (рис. 8). В последнее время кордиерит в виде керамики рассматривается⁵³ как адсорбент вредных Zn-содержащих выхлопов

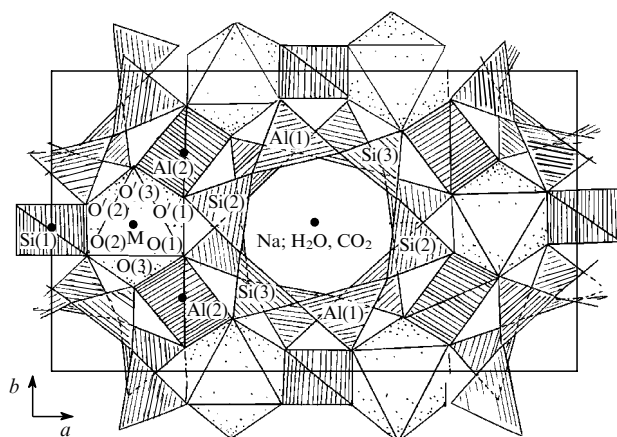


Рис. 8. Структура кордиерита.⁵¹
М — (Mg, Fe, Mn)-октаэдр.

автотранспорта, в связи с чем изучается вопрос о вхождении примесей в данный каркас, носящий цеолитный характер. Наряду с выполненными исследованиями микроизоморфизма 3d-элементов в бериллах⁴⁸ внедрение ионов Cu^+ и Cu^{2+} в кордиериты исследовалось методом Ритвельда.⁵⁴ Максимум электронной плотности в позиции (0 0 0), аналогичный максимуму у берилла, был объяснен вхождением атомов меди.

Прецизионное исследование монокристалла кордиерита (природный образец из Тувы) показало, что кристаллохимическая формула минерала с учетом микроизоморфизма $\text{Na}_{0.04}(\text{Mg}_{1.13}\text{Fe}_{0.78}\text{Mn}_{0.05})\text{Al}_2\text{Si}[\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{18}] \cdot 0.02\text{H}_2\text{O} \cdot 0.06\text{CO}_2$. Эксперимент проведен для полусферы обратного пространства, расчеты выполнены по программе MINEXTL. Установлена примесь железа в Mg-октаэдре; позиция (0 0 0) атомов Na идентична таковой в берилле. Надо сказать, что для атомов меди данная позиция слишком «большая», что должно

приводить к смещению примесного атома из центра полости. Более вероятным представляется вхождение примесей меди и цинка в структуру кордиерита в позиции «некольцевых» тетраэдров либо М-октаэдра. Молекулы воды, но уже вместе с CO_2 , занимают ту же позицию (0 0 1/4) в канале, что и в рассмотренной выше структуре берилла.

Наибольший интерес представляет сравнение распределения электронной плотности и установление различий в химических связях при заполнении одинаковых структурных единиц различными атомами. На рис. 9, а, б представлено распределение деформационной плотности в кольцах $[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$ и $[\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{18}]$ соответственно для берилла и кордиерита. В низкотемпературном кордиерите атомы Al и Si упорядоченно распределяются по тетраэдрическим позициям (см. табл. 2); при высокой температуре их разупорядочение вызывает фазовый переход. Межатомные расстояния Si—O в тетраэдрах данных минералов с сочлененными тетраэдрами короче, чем в ортосиликатах. В соответствии с правилами электростатики расстояние между двумя атомами кремния, взаимодействующими через мостиковый кислород, увеличивается вследствие их отталкивания. Однако в берилле и кордиерите все атомы кислорода являются мостиковыми, структура носит каркасный характер, позиции в тетраэдрах заняты атомами Be, Si и Al и этот эффект не наблюдается.

Для обеих структур карты деформационной электронной плотности (см. рис. 9, а, б) показывают ее накопление на мостиковых атомах кислорода. Величины максимумов на связях Si—O составляют $0.30\text{--}0.40 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$, а на связях Al—O — $0.20\text{--}0.25 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$, что соответствует разному электронному строению атомов. Однако в Si, Al-кольце кордиерита эта разница сглаживается. Расчет карт погрешностей показал, что они составляют $0.02 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$ в области химической связи и 0.05 и $0.04 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$ соответственно на атомах кремния и алюминия. Как в берилле, так и в кордиерите не наблюдается различия между мостиковыми и немостиковыми атомами кислорода в отношении величин максимумов на σ -связях.

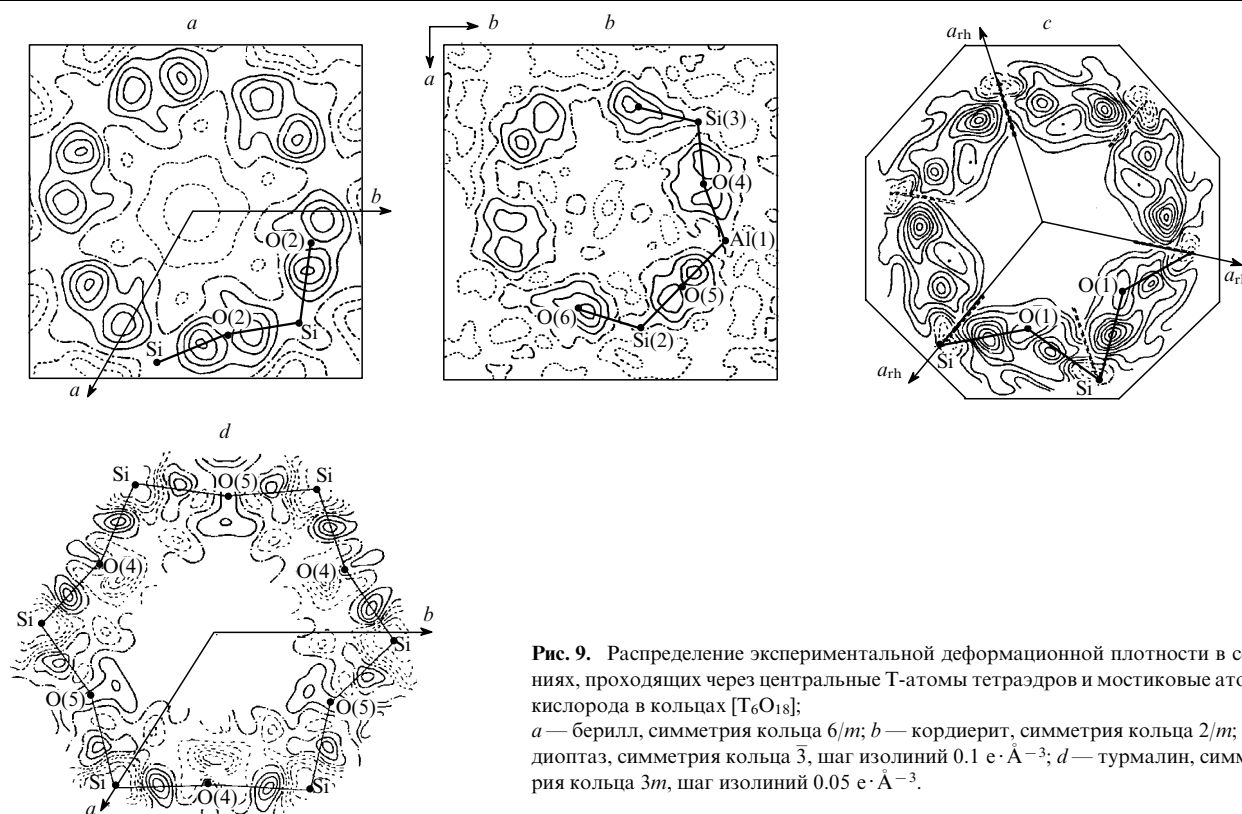


Рис. 9. Распределение экспериментальной деформационной плотности в сечениях, проходящих через центральные Т-атомы тетраэдров и мостиковые атомы кислорода в кольцах $[\text{T}_6\text{O}_{18}]$:
а — берилл, симметрия кольца 6/m; б — кордиерит, симметрия кольца 2/m; с — диоптаз, симметрия кольца 3, шаг изолиний $0.1 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$; д — турмалин, симметрия кольца 3m, шаг изолиний $0.05 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$.

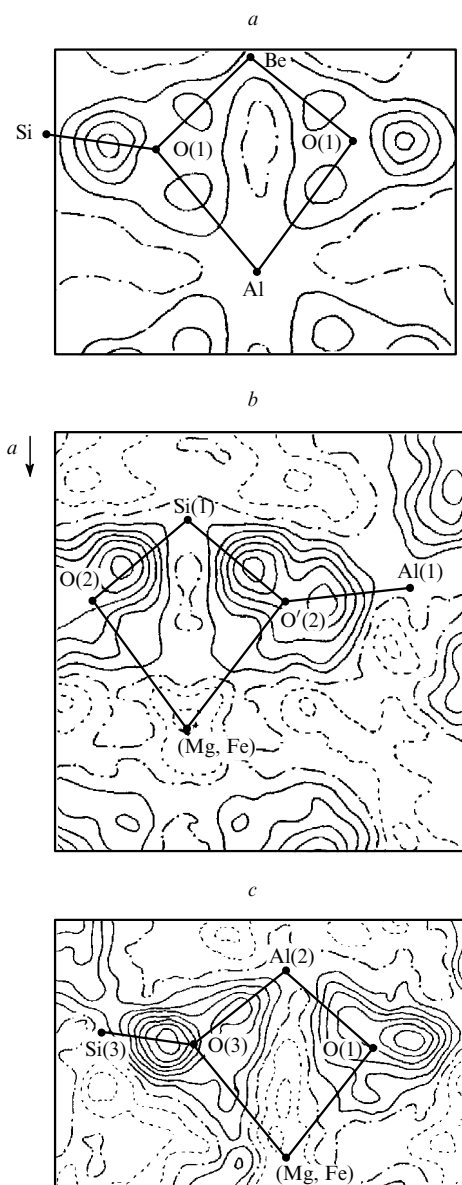


Рис. 10. Распределение экспериментальной деформационной плотности в сечениях, проходящих через общие фрагменты структуры берилла и кордиерита;

a — берилл, Si-тетраэдр, Be-тетраэдр, Al-октаэдр, шаг изолиний $0.1 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$; *b* — кордиерит, Al(1)-тетраэдр, Si(1)-тетраэдр, (Mg,Fe)-октаэдр, шаг изолиний $0.05 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$; *c* — кордиерит, Si(3)-тетраэдр, Al(2)-тетраэдр, (Mg,Fe)-октаэдр, шаг изолиний $0.05 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$.

В каркасной структуре фактически все атомы кислорода принадлежат двум тетраэдрам. Таким образом, отнесение берилла к каркасным бериллосиликатам,⁵⁵ а кордиерита к каркасным алюмосиликатам правильно с точки зрения их электронного строения и химических связей в этих соединениях.

Общим структурным фрагментом берилла и кордиерита является октаэдр (Al, или Mg, Fe) и примыкающие к нему по ребру и по вершине тетраэдры (Be-, Al-, Si-тетраэдры). Различия в перераспределении электронной плотности при замене центров соответствующих полиэдров атомами с различным электронным строением и электроотрицательностью (Be, Al, Si)^{8,56} полностью соответствуют ожидаемому (рис. 10): 0.2 для Be—O, 0.2–0.25 для Al—O и 0.3–0.4 $\text{e} \cdot \text{\AA}^{-3}$ для Si—O. Увеличивающееся смещение максимумов $\delta\rho$ в сторону более электроотрицательного атома кислорода при нарастании различия электроотрица-

Рис. 1

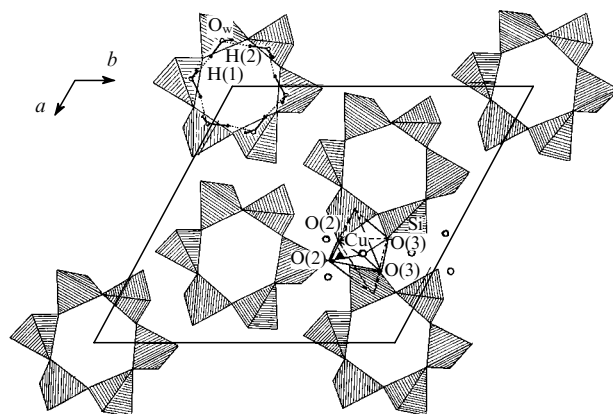
тельностью пар элементов Si—O, Al—O, Be—O позволяет оценить степень ионности связи. Повышение степени ионности связи в соответствии с традиционными кристаллохимическими критериями наблюдается и на связи М—О в октаэдре при замене Al на (Mg,Fe) (см. рис. 10). Отметим, что даже небольшая примесь атомов железа при гексагональном искажении октаэдра проявилась на карте как дополнительный максимум в направлении тройной оси координатного полиэдра, что отвечает $3d$ -электронам атома железа на d_{z^2} -орбитали (a_g -уровень).

3. Диоптаз

Формула диоптаза $\text{Cu}_6[\text{Si}_6\text{O}_{18}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, структура представлена на рис. 11. Образец природного диоптаза из Казахстана исследовался теми же методами, что и описанные выше образцы берилла и кордиерита.⁵⁷ Отражения в полусфере обратного пространства были переиндцированы из гексагональной установки осей в ромбоэдрическую.

Симметрия колец в рассматриваемых силикатах различна: $6/m$ в берилле, $2/m$ в кордиерите, $\bar{3}$ в диоптазе и $3m$ турмалине (см. ниже). Карта электронной плотности в кольце $[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$ из-за отсутствия горизонтальной зеркальной плоскости и его гофрированности при симметрии $\bar{3}$, была собрана из фрагментов (см. рис. 9, *c*). Различие в длинах связей Si—O в диоптазе отвечает классическим представлениям,⁸ как и в кордиерите наблюдается накопление деформационной плотности на мостиковых атомах кислорода. Наиболее интересен факт различия максимумов на связях с мостиковыми и немостиковыми атомами кислорода (см. рис. 9, *c, d*): $0.6\text{--}0.8$ и $0.2\text{--}0.3 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$ соответственно (погрешность в области химической связи $0.1 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$). Эти данные свидетельствуют о неэквивалентности связей в кремнекислородном тетраэдре диоптаза (в отличие от берилла и кордиерита) и подчеркивают роль мостиковых атомов кислорода, скрепляющих гофрированное кольцо как структурную единицу в общей трехмерной постройке. Таким образом, отнесение диоптаза к кольцевым силикатам подтверждается особенностями химических связей в нем.

Структура диоптаза (см. рис. 11) характеризуется наличием гофрированных шестичленных кремнекислородных колец, переслаивающихся с подобными шестичленными кольцами молекул воды, которые можно рассматривать как фрагменты структуры льда. Позиции протонов в диоптазе были определены нейтронографическим методом.⁵⁸ Распределение электронной плотности в сечении, проходящем через молекулы воды (рис. 12, *a*), сходно с расчетным (рис. 12, *b*)⁵⁹ и другими экспериментальными распределениями. Наблюдаемое понижение электронной плотности на неподеленных парах связано с взаимодействием молекул воды с другими



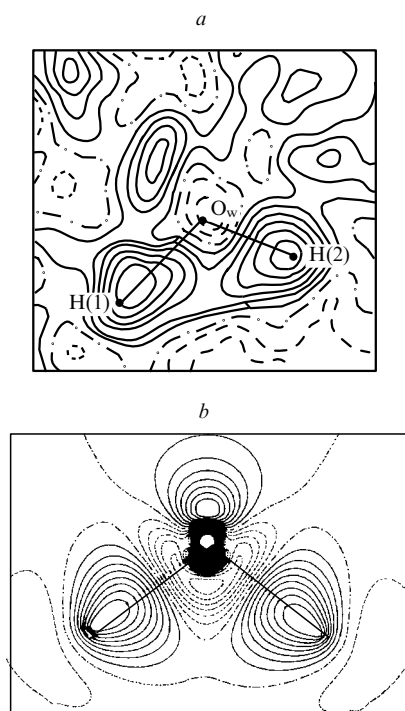


Рис. 12. Распределение деформационной электронной плотности в сечениях, проходящих через молекулы воды. *a* — сечение H(1)–O_w–H(2) (эксперимент) в диоптазе; *b* — сечение H–O–H (расчет) для изолированной молекулы воды.⁵⁹

атомами (в частности, с атомами меди).⁶⁰ Рассчитанные геометрические характеристики (длины, углы) водородных связей отвечают обычным значениям. Водородные связи направлены к молекулам воды внутри кольца, а также вверх и вниз к кремнекислородным кольцам, тем самым они удерживают кольцо молекул воды в структуре. Сопоставление экспериментальных и расчетных карт электронных плотностей для водородной связи между двумя молекулами воды показывает их удовлетворительное согласие.⁶¹ В структуре диоптаза, в отличие от структуры льда (модель Полинга), все неподеленные пары ориентированы наружу кольца.

В структуре диоптаза двухвалентные атомы меди находятся в искаженных ян-теллеровских октаэдрах. Приняв симметрию искаженного октаэдра D_{4h} (истинная симметрия C_1), можно описать влияние кристаллического поля лигандов на распределение $3d$ -электронов меди (конфигурация $[d^9]$). Уровень $3d$ расщепляется на четыре подуровня: $e_g(d_{xz}, d_{yz})$, $b_{2g}(d_{xy})$, $b_{1g}(d_{x^2-y^2})$, $a_{1g}(d_{z^2})$.⁶² При выборе координатных осей по связям Cu–лиганды с осью z , направленной к апикальным молекулам воды, выявляется обедненность $b_{1g}(d_{x^2-y^2})$ -орбиталей электронной плотностью при заселенности всех остальных орбиталей. Таким образом, в соответствии с ян-теллеровским снятием вырождения уровень $a_{1g}(d_{z^2})$ стабилизирован, а уровень $b_{1g}(d_{x^2-y^2})$ дестабилизирован. В халькантите,⁶³ где Cu-октаэдр имеет центр симметрии, такая картина выражена ярче.

4. Турмалин (эльбаит)

Образец природного турмалина из Афганистана изучен в работе⁶⁴ (см. табл. 1). Интенсивности отражений измерялись в полусфере обратного пространства в гексагональной установке осей и, как и для диоптаза, отражения были переиндентифицированы в ромбоэдрическую установку.

Для группы турмалинов характерен широкий изоморфизм. В зависимости от состава и окраски минералов, выделяют пять основных разновидностей: дравит, эльбаит, бюргерит, шерл и ульвит.²³ По результатам исследования

изоморфизма в данном образце, а также по результатам микрорентгеноспектрального анализа установлена формула эльбаита — $(\text{Na}_{0.85}\text{Ca}_{0.05})(\text{Al}_{1.10}\text{Li}_{1.15}\text{Fe}_{0.41}\text{Mn}_{0.22}\text{Mg}_{0.12}) \cdot \text{Al}_6\text{B}_3\text{Si}_6\text{O}_{27}(\text{OH})_{3.92}$ (рис. 13).

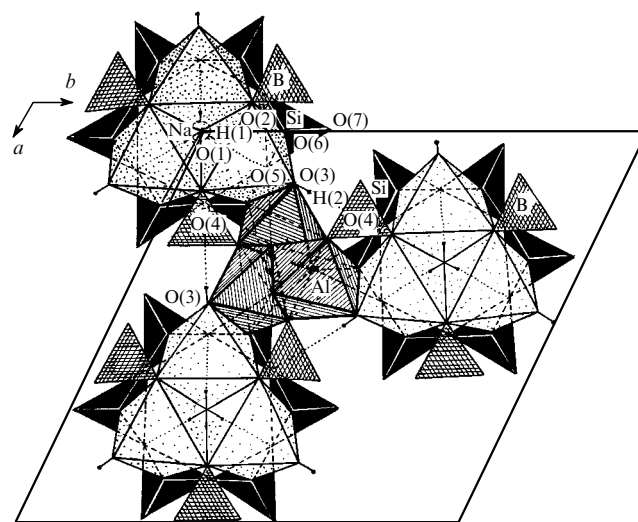


Рис. 13. Структура турмалина (эльбаита).⁶⁴ Светлые полиэдры — (Al, Li, Mn, Mg)-октаэдры.

В отличие от всех рассмотренных выше кольцевых анионных группировок, обладавших центром симметрии, в турмалине кольцо кремнекислородных тетраэдров полярно и отвечает симметрии $3m$. Турмалин — пьезоэлектрик.³ Структурные предпосылки этого явления до сих пор окончательно не выяснены, поэтому актуален анализ распределения электронной плотности в кристалле турмалина.

В кольцо кремнекислородных тетраэдров турмалина треугольные грани O(4)–O(5)–O(7) почти параллельны осям a и b элементарной ячейки, а полярные вершины тетраэдров O(6) располагаются прямо над атомами кремния строго по направлению оси c . В кремнекислородном кольце (в отличие от аналогичных колец трех предыдущих минералов) вблизи мостиковых атомов кислорода (см. рис. 9, *d*) имеются слабые максимумы $\delta\rho$ вне кольца возле атома O(4) и внутри него возле атома O(5). Эти максимумы отвечают водородным связям O(H)⋯O. Наиболее примечательной особенностью карт деформационной плотности является смещение электронов к основанию кремнекислородного тетраэдра с максимумом непосредственно под атомом кремния (рис. 14, *a*). При этом апикальный атом кислорода обеднен электронами на связи, а максимум $\delta\rho$ смещен с линии связи (рис. 14, *a, b*). Межатомное расстояние до апикального атома кислорода укорочено, а расстояния до мостиковых атомов кислорода удлинены (см. табл. 2). Погрешности экспериментального определения $\delta\rho$ в области связи составляют $0.06 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$. Асимметричное распределение заряда внутри тетраэдра и в кольце в целом может обуславливать возникновение дипольного электрического момента структуры и пьезоэлектрических свойств.

Авторами работы⁶⁵ экспериментально обнаружен максимум деформационной электронной плотности в тетраэдре $[\text{VOCl}_3]$ по другую сторону от связи металл–лиганд, как это имеет место в кремнекислородном тетраэдре турмалина. Явление деформации внутренней электронной оболочки атома ванадия поляризующим полем лигандов с образованием локальной концентрации заряда вне связи было пред-

‡ Явление пьезоэлектричества было открыто именно на кристаллах турмалина.

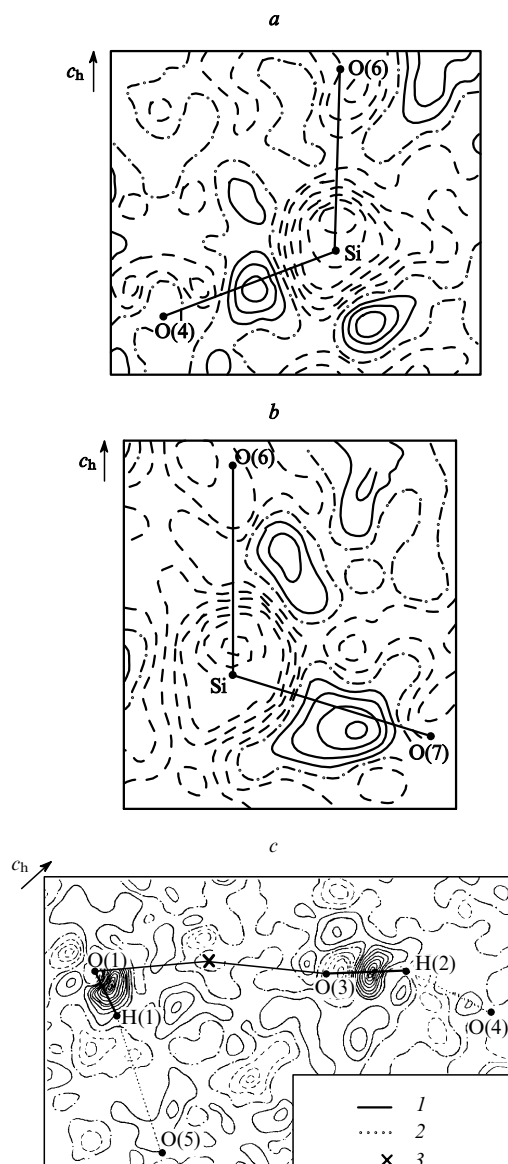


Рис. 14. Распределение экспериментальной деформационной плотности в сечениях турмалина.

a — сечение O(6)–Si–O(4) с максимумом под атомом Si; *b* — сечение O(6)–Si–O(7), шаг изолиний $0.05 \text{ e} \cdot \text{Å}^{-3}$; *c* — водородные связи O(3)–H(2) и O(1)–H(1)–O(5), шаг изолиний $0.1 \text{ e} \cdot \text{Å}^{-3}$; связь: 1 — водород–донор, 2 — водород–акцептор; 3 — положение (Al, Li, Fe, Mn, Mg)-октаэдра.

сказано Бейдером с сотр.^{66, 67} на основании результатов квантовохимических расчетов. Поляризующее поле кислородных лигандов в кольце турмалина, по-видимому, и является причиной необычного распределения деформационной электронной плотности и пьезоэлектрических свойств.

Турмалин — боросиликат, в котором атомы бора имеют треугольную координацию. Распределение электронной плотности в сечении, проходящем через треугольник $[\text{BO}_3]$ указывает на связи, описываемые sp^2 -гибридным состоянием орбиталей атома бора, перекрывающихся (с образованием σ -связей) с p -орбиталями атомов кислорода.

В структуре турмалина были исследованы водородные связи, направленные от одного так называемого антигоригового фрагмента к другому.³ На рис. 14, *c* видны максимумы $\sim 1 \text{ e} \cdot \text{Å}^{-3}$, отвечающие электронной плотности атомов водорода, участвующих в связях O–H. От атомов-доноров O(3) и O(1) водородная связь направлена на атомы-акцепторы — O(4) и O(5) из кремнекислородного кольца.

Отметим, что до исследования описанных выше кольцевых силикатов была известна лишь одна публикация,⁶⁸ посвященная изучению синтетического аналога вадеита $\text{K}_2\text{Si}[\text{Si}_3\text{O}_9]$ с трехчленным кольцом из Si-тетраэдров и атомом кремния в октаэдре.

IV. Цепочечные и ленточные силикаты

Группа цепочечных и ленточных силикатов включает три ортопироксена с двухчленной цепочкой $[\text{Si}_2\text{O}_6]$ (энстатит, ферросилит и его кобальтовый аналог);⁶⁹ три клинопироксена (диопсид, $\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6$ и α -сподумен $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$),²⁹ а также пектолит, обладающий трехзвенной цепочкой.⁷⁰

Андалузит, рассмотренный в работе¹⁰ в разделе, посвященном ортосиликатам, следует отнести к ленточным алюмосиликатам.⁷¹

Распределение электронной плотности в структурах цепочечных и ленточных силикатов изучено в работах^{9, 10}. Со времени публикации этих работ данная группа силикатов новыми членами не пополнялась.

V. Слоистые силикаты

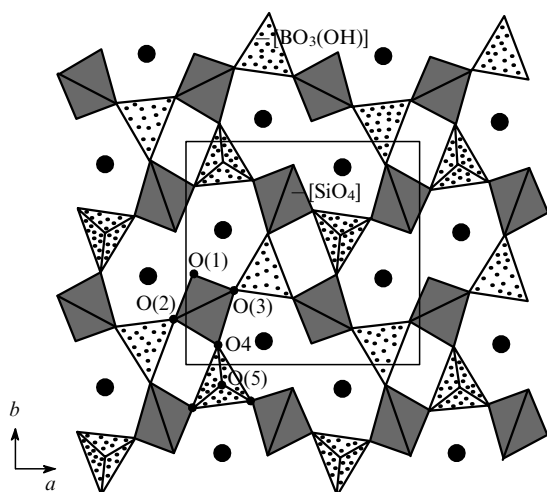
В слоистых силикатах связи между слоями (пакетами) ослаблены, вследствие этого практически все они обладают совершенной спайностью. Слоистые силикаты очень редко образуют ограниченные кристаллы. Если же такие кристаллы вырастают, то они сильно уплощены вдоль направления $[0001]$. При обкатке в сферы кристаллы рассыпаются на пластинки, либо полученные сферы дают большую компоненту диффузного рассеяния. Для таких образцов трудно корректно учесть поглощение, а также ввести другие поправки, что не позволяет добиться необходимого прецизионного уровня экспериментальных данных.

В работе⁷² изучен образец природного датолита из месторождения Тетюхе (Дальний Восток). Минерал обладает слоистой структурой, причем конфигурация слоя аналогична конфигурации слоя в апофиллите $\text{KCa}_4[(\text{Si}_4\text{O}_{10})_2] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, для которого не удалось приготовить сферический кристалл, дающий острые рефлексы. Для датолита же получены качественные образцы сферических кристаллов и выполнено прецизионное исследование. Интенсивности отражений измерялись в полусфере обратного пространства, а также в дополнительной полусфере с $2\theta_{\text{max}} = 50^\circ$. При первичной обработке данных применялась процедура профилированного анализа,⁷³ реализующая алгоритм Лемана–Ларсена и позволяющая более достоверно оценить интегральные интенсивности, особенно для слабых отражений. Расчеты выполнены по программе CSD.

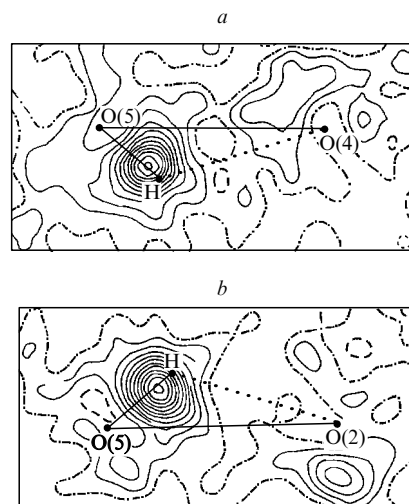
В образце были исследованы микроизоморфные соотношения и обнаружено наличие микропримесей натрия и железа; содержание последнего коррелировало с содержанием водорода. Установлена формула датолита $(\text{Ca}_{0.986}\text{Na}_{0.014}) \cdot \text{Fe}_{0.012}\text{H}_{0.988}[\text{BSiO}_5]$ (рис. 15). Вхождение железа в структуру датолита свидетельствует о его «родстве» с такими минералами, как гадолинит и гомилит.²³

В структуре датолита выделяются кремнеборокислородные слои $[\text{BSiO}_5]_{\infty}$, состоящие из объединенных по вершинам тетраэдров. Их отличительной особенностью является ориентировка В-тетраэдров апикальными вершинами, занимаемыми OH-группами, вверх и вниз относительно слоя, в то время как кремнекислородные тетраэдры ориентированы двумя ребрами параллельно поверхности слоя.

Водородные связи были исследованы по картам электронной плотности (рис. 16) и охарактеризованы как вилочные или бифуркированные, обладающие типичной геометрией. Их кристаллохимическая роль состоит в связывании свободных вершин В-тетраэдров с атомами кислорода в слое и укреплении тем самым борокислородного слоя.

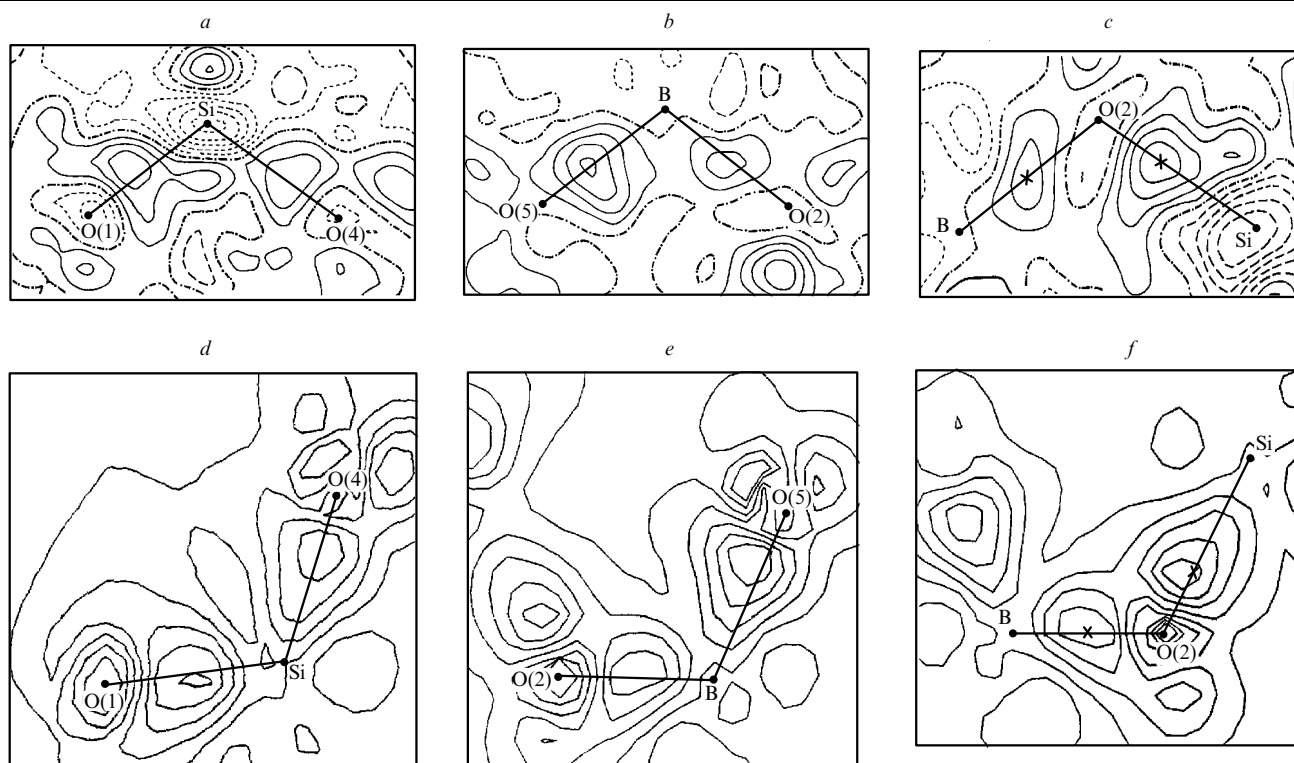
Рис. 15. Структура датолита.⁷²

Распределение деформационной электронной плотности в кремнекислородном тетраэдре соответствует описанным выше квантовохимическим представлениям. Величины максимумов на связях варьируют от 0.25 до $0.40 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$ (среднее $0.35 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$). Особенностью распределения $\delta\rho$ является наличие мостиков электронной плотности ($0.2 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$) между максимумами, соответствующими связям Si—O (мостики параллельны ребрам тетраэдра и слою (рис. 17,a)), и отсутствие подобных мостиков в наклонных ребрах. Распределения электронной плотности в В-тетраэдре (рис. 17,b) и кремнекислородном тетраэдре сходны. Высоты пиков, соответствующих связям В—О (в среднем $0.29 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$) меньше, чем пиков Si—О. Различие электроотрицательностей пар В—О и Si—О хорошо прослеживается по смещению максимумов $\delta\rho$,

Рис. 16. Распределение экспериментальной деформационной плотности в сечениях датолита, проходящих через бифуркированные водородные связи O(5)—H...O(4) (a) и O(2)—H...O(5) (b), шаг изолиний $0.1 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$.

находящихся примерно на половине расстояния $R(\text{B—O})$ и смещенных на $\sim 0.38 R(\text{Si—O})$ в сторону атома кислорода (рис. 17,c).

Для датолита выполнено уточнение методом мультипольного анализа на базе тех же экспериментальных данных, что и в работе⁷², с использованием программ MOLDOS96 и SALDOS97.⁴⁴ Показатели уточнения практически не изменились. Атомы кальция были описаны монополюсом с волновыми функциями для Ca^{2+} . Построенные статические карты деформационной электронной плотности хорошо согласуются с высокоугловыми и подтверждают

Рис. 17. Распределения экспериментальной высокоугловой (a–c) и мультипольной (d–f) деформационной плотности в сечениях O(1)—Si—O(4) (a, d), O(2)—B—O(5) (b, e) и B—O(2)—Si (c, f) датолита, шаг изолиний $0.1 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$. Крестиками обозначены центральные точки пиков.

основные особенности распределения электронной плотности в минерале, а также сделанные кристаллохимические выводы. Так, на картах статической электронной плотности в кремнекислородных и В-тетраэдрах наблюдаются максимумы $0.5 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$, отвечающие σ -связям (рис. 17, *d,e*). Для кремнекислородного тетраэдра заметен мостик электронной плотности $0.1 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$. Расстояние пиков связи от мостикового атома кислорода до атомов кремния и бора различно — соответственно $0.38 R(\text{Si}-\text{O})$ и $0.50 R(\text{B}-\text{O})$ (рис. 17, *f*). Можно предложить оценку степени ионности связи исходя из смещения пика в сторону атома кислорода от положения посередине

$$1-i = 100 \frac{r_i/R}{1/2},$$

где i — степень ионности, r_i — расстояние максимума до атома кислорода, R — межатомное расстояние. Для Si-тетраэдра датолита расчет по этой формуле дает степень ионности 24% и ковалентности 76%. Отметим, что карты статической электронной плотности ближе к теоретическим, чем высокоугловые.

Заряд на атоме кремния $q = +0.75 \text{ e}$, найденный в результате определения заселенностей валентных оболочек, оказался ниже, чем определенный в работе⁴³ с использованием других новейших мультипольных уточнений структур силикатов. Данный факт можно объяснить участием d -орбиталей атома кремния и наличием π -компоненты в связи, как это предполагалось Крушечком.¹¹ Тем самым электроны d -орбитали увеличивают радиус атома кремния, уменьшая его заряд.

Выше было показано (см. рис. 9, *c*), что в гофрированном кремнекислородном кольце диоптаза проявляется «силовая» (скрепляющая) роль мостиковых атомов кислорода. Аналогично и в датолите выявляется усиление химических связей в слое для сохранения его как структурной единицы: в структуре датолита слои связаны между собой лишь крупными полиэдрами (томсоновские кубы) атомов кальция.

Для таких слоистых силикатов, как каолинит⁷⁴ и лизардит,^{75–77} было выполнено несколько квантовохимических расчетов с использованием программы CRYSTAL.⁷⁸ Для каолинита построены карты деформационной электронной плотности, а также получены характеристики (для различных по своей кристаллохимической роли в слое) атомов кислорода; сделан вывод о преобладании вкладов $2s$ - и $2p$ -орбиталей кислорода по сравнению с $3s$ - и $3p$ -орбиталями кремния в плотность валентного состояния. Расчет электронной плотности в тетраэдрическом слое лизардита⁷⁵ позволил сделать вывод о важной роли как $3d$ -орбиталей кремния, так и d -орбиталей кислорода в связи. Была получена заселенность d -орбитали атома кремния с зарядом 0.6 e , а заряды

атомов кремния и кислорода при учете d -орбиталей были ближе к наиболее вероятным значениям, чем без учета этих орбиталей.

VI. Каркасные силикаты

1. Козсит

В группе каркасных силикатов прецизионными методами исследованы α - и β -кварц,^{79,80} а также модификация SiO_2 высокого давления — козсит.^{81,82} Структура козсита представлена на рис. 18. В классической кристаллохимии силика-

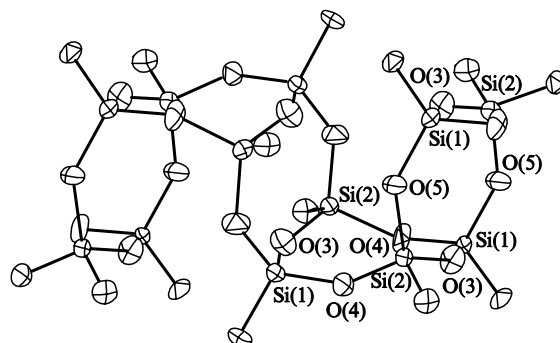


Рис. 18. Структура козсита.⁸¹

тов большое внимание уделяется анализу длин связей Si—O и валентных углов Si—O—Si. В работе⁸ приведены гistogramмы углов для различных типов структур, определен типичный угол валентной связи Si—O—Si, равный 140° (интервал экспериментальных значений $120-180^\circ$), рассмотрены корреляционные зависимости валентных углов и тепловых факторов мостиковых атомов кислорода. Козсит является «выгодным» объектом прецизионных исследований, поскольку в нем имеются неэквивалентные по кристаллохимической роли группы Si—O—Si с разной геометрией — от линейной с углом 180° до изогнутой с углами до 137° (см.⁸¹). Химические связи в этих группах были исследованы с использованием мультипольного уточнения в модели Стюарта. Получены карты распределения деформационной электронной плотности: статические (без учета тепловых колебаний атомов) и динамические (с учетом тепловых колебаний). Для групп Si—O—Si с наименьшими углами (142° и 137°) зафиксированы мостики электронной плотности между максимумами на связях, расположенные внутри углового фрагмента Si—O—Si (рис. 19, *a,b*).

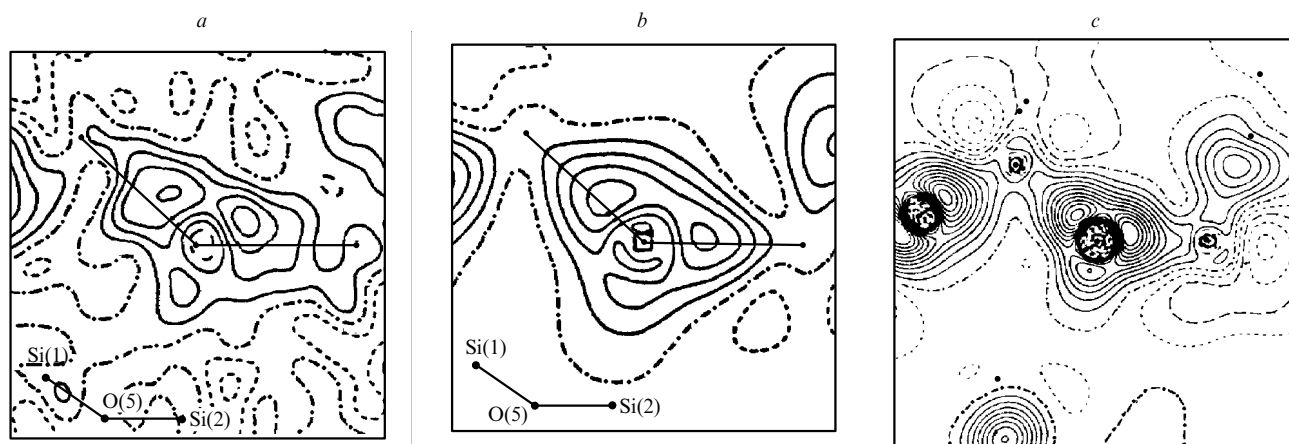


Рис. 19. Распределение экспериментальной деформационной плотности в сечении Si(1)—O(5)—Si(2) козсита.

a — динамическая плотность, *b* — статическая плотность,⁸¹ *c* — статическая плотность (мультипольное уточнение),⁸² шаг изолиний $0.1 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$.

Разнообразие кристаллохимически различных групп Si—O—Si в структуре коэсита позволило выявить закономерности, связывающие длины связей и углы в этих группах. Результаты прецизионных исследований показывают, что для линейной группы характерны самые короткие расстояния Si—O с симметричным «огибанием» мостикового кислорода электронно плотностью. С уменьшением угла длина связи Si—O возрастает и появляется мостик связи внутри этого угла. Переток электронной плотности и образование мостика связи внутри угла Si—O—Si отражается на карте распределения электронной плотности в диоптазе (см. рис. 9,с). По сравнению с бериллом в диоптазе угол Si—O—Si в кольце меньше (132.77° и 167.99° соответственно), а среднее мостиковое расстояние Si—O больше (1.609 и 1.633 Å соответственно, см. табл. 2). В берилле электронная плотность почти равномерно огибает мостиковый атом кислорода (см. рис. 9,а).

На зависимости $R(\text{Si—O})$ от $1/[1 - \sec(\text{Si—O—Si})]$ все точки, найденные в расчетах^{8,11} для разных углов, лежат на прямой, которая параллельна экспериментальным прямым, построенным по результатам мультипольного уточнения, и проходит ниже. Этот факт говорит о возможном участии 3d-орбиталей атома кремния в связи. Сопоставление динамических, статических экспериментальных и расчетных карт $\delta\rho$ показывает их принципиальное единство.

В работе⁸² исследование коэсита повторено и дополнено. При повторном исследовании также использовалась модель Стюарта (программа VALRAY), но с иным заданием монополя и другим итоговым числом уточняемых параметров. Помимо статических карт $\delta\rho$ были построены экспериментальные карты полной электронной плотности, полного и деформационного электростатических потенциалов. Исходя из распределения полной электронной плотности, проведена оценка радиусов наилучшего разделения, аналогично тому, как это сделано в работах^{38,45}. Для кремния этот радиус оказался равным 0.68, а для кислорода — 0.94 Å; указанные значения близки к полученным ранее и отличаются от радиусов Шеннона—Прюитта,⁸³ найденных для ионизированной модели. Анализ распределений $\delta\rho$ на статических картах при различных углах Si—O—Si показал (как и в работе⁸¹) накопление плотности в виде мостиков на связях Si—O(2) и Si—O(5) (меньшие углы Si—O—Si) и ее переток внутрь угла. Для O(5) с минимальным углом связи также зафиксирован максимум в несвязывающей области (рис. 19,с). Перпендикулярное сечение в работе⁸² не приведено, однако выдвинуто предположение о sp^2 -гибридном состоянии O(5), которое требует дополнительных разъяснений.

Карты электростатического потенциала вблизи различных мостиковых атомов кислорода оказались различными. Это подтверждает общее заключение о необходимости учета дальних межатомных взаимодействий при расчете каталитических свойств: такие взаимодействия существенно изменяют локальную плотность и, следовательно, вероятность локализации примеси. Отметим на примере исследования коэсита, что динамические модели, где «вычитаемой» является монопольная часть мультипольной функции,⁸¹ близки к моделям высокоугловых уточнений. Динамические модели являются не менее информативными с точки зрения особенностей химических связей, чем статические мультипольные.

2. Данбурит

В работе⁸⁴ выполнено исследование природного образца данбурита из Японии. Структура данбурита $\text{CaB}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ представлена на рис. 20. Наибольший интерес представляло исследование тетраэдрического боросиликатного каркаса. Атомы кальция были описаны монополюм с волновыми функциями для Ca^{2+} . Получены и исследованы распределения полной и разностной электронных плотностей, их топологические характеристики и электростатический потенциал.

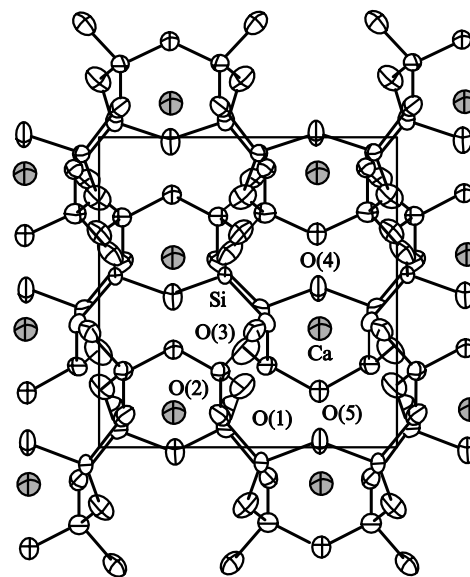


Рис. 20. Структура данбурита.⁸⁴

К сожалению, на полных трехмерных и особенно разностных картах имеется множество мелких расщепленных пиков по сравнению с картами, приведенными, например, в статье⁸¹. В работе⁸⁴ это отмечено, и мультипольной модели отдается предпочтение как «фильтру» не лучших по качеству экспериментальных данных. Основное содержание работы — определение топологических характеристик. Для боросиликата они получены впервые, однако сделанные по ним в соответствии с теорией Бейдера заключения о преобладании ионности в связи (закрыто-оболочечные взаимодействия) в данбурите (как и в топазе) в общем расходятся с обычными представлениями об этих связях как о преимущественно ковалентных. Возможно, новые исследования, а также более глубокое понимание сущности и трактовки топологии химической связи в сложных структурах силикатов помогут объяснить это расхождение.

3. Натролит

Натролит $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ — каркасный силикат, относящийся к цеолитам. В работах^{85–87} исследовались образцы из Чехии. Минерал изучался дважды, первоначально в высокоугловом уточнении,^{85,86} (см.⁸) а затем методом мультипольного анализа.⁸⁷ Для цеолитов характерна высокая степень разупорядочения, затрудняющая их прецизионные исследования. В натролите же имеет место упорядоченное распределение атомов кремния и алюминия в каркасе, а также натрия и воды в каналах структуры. Для расчетов распределения деформационной электронной плотности использовались программные комплексы CRYLSQ, FOURR, SADIAN90. Варьируя разные способы уточнения, авторы работы⁸⁶ остановились на кривых атомного рассеяния для наполовину ионизированных атомов. Учитывались все необходимые поправки и оценивались погрешности карт электронной плотности. В статье⁸⁶ натролит описан как первый изученный алюмосиликат, без учета исследований^{47,51}. Тем не менее рассматриваемые особенности химических связей, так же как и сделанные выводы, хорошо согласуются с результатами работ^{47,51}. По смещению максимума $\delta\rho$ установлены его меньшая величина и более ионный характер связи Al—O по сравнению с Si—O (рис. 21,а,б). Расстояния до максимумов (M) на связях в тетраэдрах идентифицированы с радиусами перекрывающихся орбиталей в кремнекислородных

§ В первой работе дана подробная характеристика эксперимента, во второй — исследована деформационная плотность.

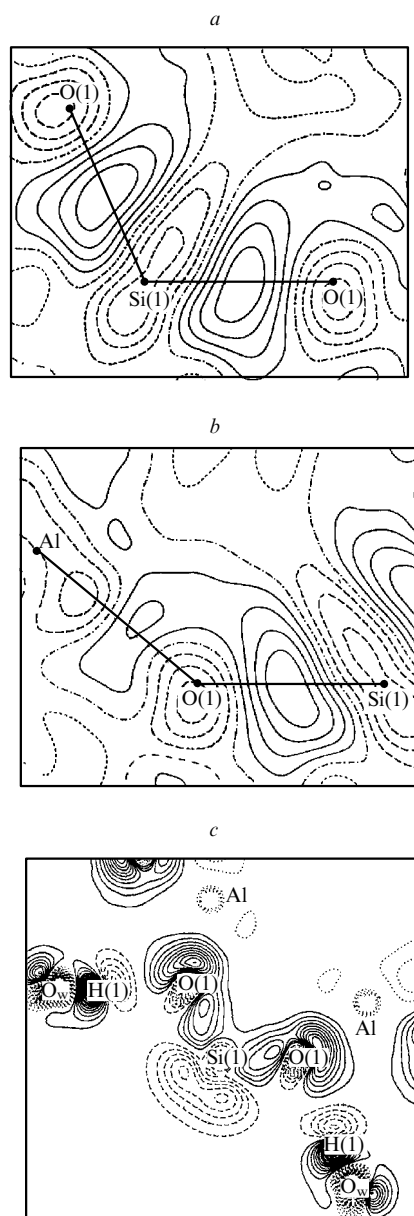


Рис. 21. Распределение экспериментальной деформационной плотности в сечениях O(1)–Si(1)–O(1) (a), Al–O(1)–Si(1) (b) (шаг изолиний $0.1 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$)⁸⁶ и статической деформационной плотности в сечении Si(1)–O(1)–Al (c) (шаг изолиний $0.05 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$)⁸⁷ натролита.

тетраэдрах кремния ($\langle \text{Si}-M \rangle = 0.90$, $\langle \text{O}-M \rangle = 0.73 \text{ \AA}$) и алюминия ($\langle \text{Al}-M \rangle = 1.09$, $\langle \text{O}-M \rangle = 0.70 \text{ \AA}$). Найденные радиусы для кремния и алюминия согласуются с рассчитанными максимальными радиусами внешних орбиталей: для $3s$ -орбиталей в Si — 0.904 , в Al — $1.044 \text{ \AA}$, однако для $3p$ -орбиталей значения выше: в Si — 1.068 , в Al — $1.312 \text{ \AA}$. Можно предположить, что значения радиусов перекрывающихся гибридных орбиталей лежат между этими величинами. В работе сделаны выводы о нахождении максимумов на связях в позициях, предсказываемых для ковалентной связи в тетраэдрах.

Интерес к исследованию электронной плотности и электростатических характеристик цеолитов обусловлен наличием ионообменных свойств у этой группы силикатов. В работе⁸⁷ проведено мультипольное уточнение структуры натролита, оценены заряды на атомах и исследован электростатический потенциал с целью связать его характеристики с ионообменными свойствами. Дано подробное описание основных подходов и методики уточнения. В экспериментальные данные

(см. табл. 1) внесены все необходимые поправки. Мультипольное уточнение проведено с использованием модели Хансена–Коппенса и программы MOLLY. Подробно описан выбор систем координат на атомах, числа уточняемых мультипольных параметров, приведены коэффициенты радиальных функций. В уточняемые параметры входили изотропная экстинкция, шкальный фактор, позиционные и анизотропные тепловые параметры атомов, а также заселенности валентных (P_v) и мультипольных (P_{lm}) орбиталей и их параметры сжатия–расширения (α , α' соответственно).

На рассчитанных статических мультипольных картах (программа STATDENS) деформационная плотность концентрируется на более электроотрицательных атомах кислорода (рис. 21,c). Значения максимумов равны 0.25 и $0.45 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$ для связей Si–O и Al–O соответственно, хотя ранее получено обратное соотношение, лучше отвечающее электронному строению атомов кремния и алюминия. Погрешность карт $\delta\rho$ составила $0.05\text{--}0.07 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$. Степень смещения максимумов в сторону кислорода соответствует разности электроотрицательностей кислорода и кремния, кислорода и алюминия и более ковалентной связи Si–O; электроны кремния находятся на sp^3 -связывающих орбиталях. На картах четко видны области локализации электронной плотности атомов водорода и неподеленных пар молекул воды (см. рис. 21,c). В работе⁸⁷ получены заряды на атомах, приведены карты полного потенциала и определена электростатическая энергия атомов натрия в структуре натролита. Сравнение последней с аналогичной величиной для дегидратированного цеолита А показывает, что ион Na^+ более прочно связан в кристаллической структуре натролита.

4. Фенакит

Результаты исследования электронной плотности фенакита Be_2SiO_4 были рассмотрены в разделе работы¹⁰, посвященном островным силикатам. Однако изучение характера химических связей показывает,^{33,34,88} что фенакит относится к каркасным бериллосиликатам (рис. 22). В работах^{33,34}, вышед-

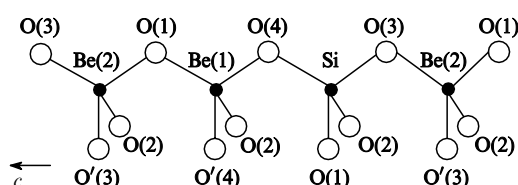


Рис. 22. Фрагмент структуры фенакита.

ших почти одновременно, с использованием высокоугловой и мультипольной моделей соответственно были построены карты распределения деформационной электронной плотности (рис. 23,a,b). В статье³⁴ приведены динамические и статические карты. Показано, что химические связи Si–O и Be–O обладают различной степенью ионности (в соответствии с классическими представлениями о разности электроотрицательностей пар взаимодействующих атомов). На картах распределения электронной плотности в структуре фенакита (как и берилла) хорошо видно различие максимумов на связях (0.2 для Be–O и 0.4 для Si–O), а также их существенное смещение к атому кислорода на связи Be–O по сравнению со связью Si–O. Карты статической плотности выглядят ближе к расчетным по сравнению с картами динамической плотности.

Уточнение с применением α -техники и мультипольной модели позволило впервые для силикатов получить заряды на атомах.³⁴ Определены деформационный³³ и полный³⁴ электростатические потенциалы, что позволило выявить различие электростатических свойств бериллия и кремния.

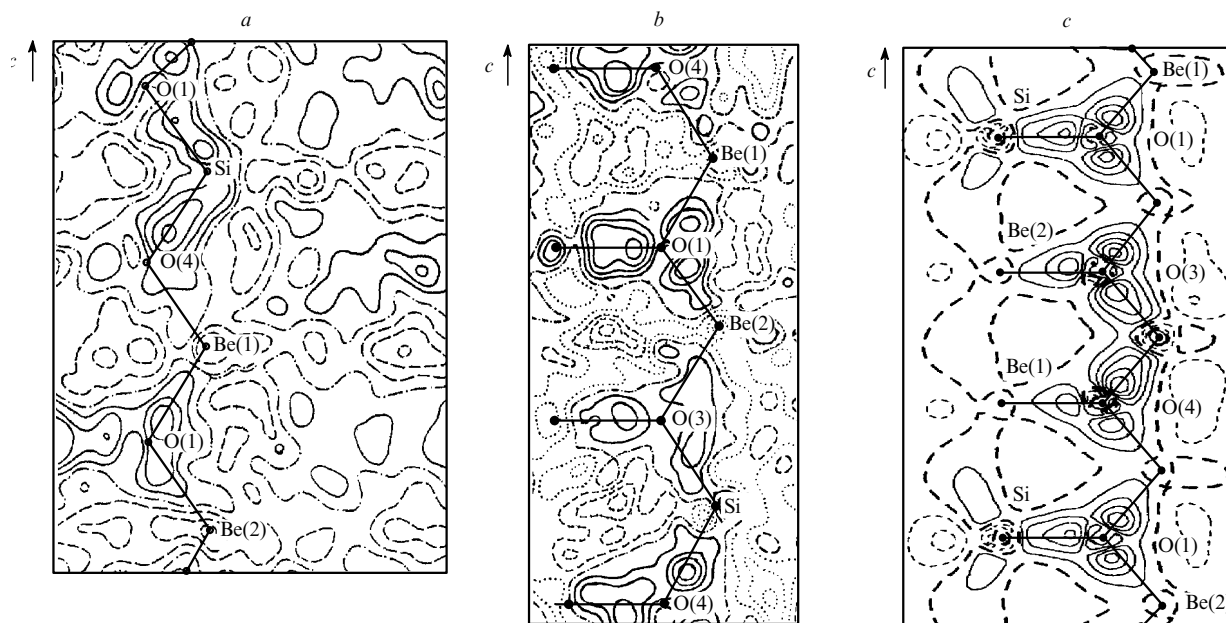


Рис. 23. Распределение экспериментальной деформационной плотности в сечениях фенакита, проходящих через цепочки ...Si—O(4)—Be(1)—O(1)—Be(2)—O(3)—Si...
 а — по данным работы³³, б — по данным работы³⁴, в — статическое мультипольное уточнение по экспериментальным данным.³³

Экспериментальные данные работ^{33,34} были использованы для повторных расчетов⁸⁸ фенакита в модели Хансена—Коппенса с использованием программных комплексов MOLDOS96 и SALDOS97, также были вычислены потенциальные и топологические характеристики этого минерала. Статические деформационные карты (рис. 23, в), а также величины зарядов на атомах в целом согласуются с картиной связей, полученной в работах^{33,34}.

VII. Квантовохимические расчеты некоторых каркасных структур

Ни для данбурита, ни для натролита квантовохимические расчеты не проводились, а для полностью деалюминированной формы цеолита Si_4O_6 — морденита $(\text{Ca}, \text{Na}_2, \text{K}_2)[\text{AlSi}_3\text{O}_{12}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ — такие расчеты выполнены.⁸⁹ Исходными в расчетах *ab initio* (программа CRYSTAL) служили структурные данные разных авторов. Обнаружено, что с уменьшением валентного угла возрастает напряженность связи, что согласуется с результатами изучения химических связей в козсите и диоптазе (появление описанных выше мостиков). По данным расчета плотности валентного состояния построены карты деформационной (рис. 24) и полной плотностей. Любопытен результат определения размера полостей (каналов) вдоль оси *c* с использованием изоповерхностей полной плотности. Диаметр полостей, составивший $\sim 7 \text{ \AA}$, хорошо согласуется с экспериментальными значениями. Анализ характеристик потенциалов для прогноза поведения некаркасных частиц — гостей — показал, что катионы предпочитают располагаться вблизи ребер больших каналов, чем в их центре.

В работе⁹⁰ проведен квантовохимический расчет геометрии различных каркасов для молекулы $\text{H}_6\text{Si}_2\text{O}_7$. Исходя из четырех единиц SiO_2 по локальным минимумам энергии были найдены 23 тетраэдрические каркасные структуры различной симметрии с разными по размеру элементарными ячейками. Исходно предполагалась триклинная симметрия этих структур, однако ею обладали только семь из них. Симметрия других структур изменялась от моноклинной (*Pc*) до кубической (*I43d*).

В работе Гиббса с соавт.⁹¹ выполнены квантовохимические расчеты (метод самосогласованного поля Хартри—Фока) электронных плотностей и исследована топология электронной плотности молекул «поликремниевых» кислот: $\text{Si}^{\text{IV}}\text{O}_2$, $\text{H}_4\text{Si}^{\text{IV}}\text{O}_4$, $\text{H}_6\text{Si}_2^{\text{IV}}\text{O}_7$, $\text{H}_8\text{Si}^{\text{VI}}\text{O}_6$, $\text{H}_{10}\text{Si}_2^{\text{VI}}\text{O}_{10}$ и $\text{H}_{12}\text{Si}^{\text{VIII}}\text{O}_8$ (римской цифрой указано к.ч. атома кремния). Изучено влияние длины связи на величины максимумов на связях, а также степень ионности связей и атомные заряды. Установлено, что доля ионности в связи возрастает с увеличением к.ч. атома кремния. Наоборот, ковалентный характер связи и величины максимумов на связи увеличиваются при сокращении ее длины и увеличении угла Si—O—Si. Так, значение $\rho(r)$ на связи в критической точке, полученной в топологическом анализе, увеличивается от $0.50 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$ для расстояния Si—O, равного $1.96 \text{ \AA}$ в октаэдре, до 0.92 , 0.95 и $1.36 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$ соответственно для расстояний Si—O, равных 1.621 , 1.595 и $1.48 \text{ \AA}$ в тетраэдре. Ионный (кристаллический) радиус аниона кислорода не постоянен и возрастает от 0.86 при $R(\text{Si—O}) = 1.48 \text{ \AA}$ до $1.20 \text{ \AA}$ при $R(\text{Si—O}) = 1.96 \text{ \AA}$. В

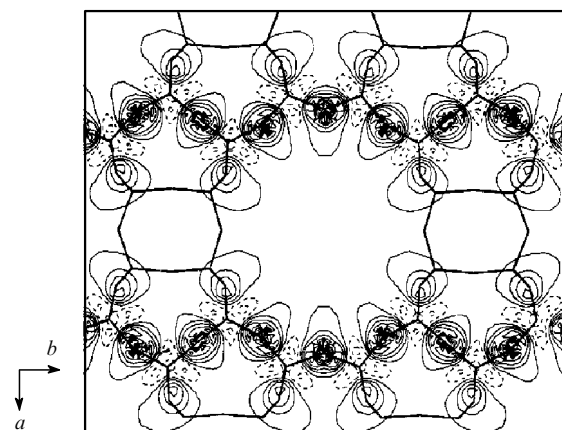


Рис. 24. Распределение деформационной плотности в сечении морденита, расчет.⁸⁹

соответствии с увеличением размера иона растет атомный заряд, поскольку увеличивается «бассейн» атома и повышается степень ионности связи. Показано, что оценка степени ионности связи через определение связывающего радиуса аниона из карт электронных плотностей может быть сделана по эмпирическому уравнению Гиббса

$$f_i(\text{XO}) = 1.0 - \exp \left\{ -\frac{1}{4} [-0.85 + 2.64r_b(\text{O})]^2 \right\},$$

где $r_b(\text{O})$ — связывающий радиус. Сделан также вывод о формировании слабых π -связей ($p-d$) за счет участия $3d$ -атомных орбиталей кремния, доля которых возрастает с уменьшением угла и увеличением напряженности связи, как это описано для коэзита, диоптаза и датолита.

Отметим также расчеты структур ильменита MgSiO_3 (см.^{92,93}) и стишовита при высоком давлении.^{94,95} Атомы кремния в этих минералах находятся в октаэдрах. Использовались разные методы расчета, что дополняет исследования^{96,97} электронной плотности этой необычной модификации SiO_2 (стишовита), аналогичной рутилу.

VIII. Определение зарядов на атомах в силикатах

В структурной химии понятие заряд на атоме неразрывно связано с понятием ионного радиуса и формированием представлений о степени ионности связей. Либау⁸ напоминает, что согласно Полингу степень ионности связи $\text{Si}-\text{O}$ оценивалась величиной 50%. В работе⁷⁹, цитируемой в монографии⁸, степень ионности i определяется как отношение остаточного (эффективного) заряда к формальному заряду, выраженное в процентах. Так, для остаточного заряда +1 на атоме кремния получаем $i = 25\%$, следовательно, каждая из четырех очень близких друг другу связей на 75% ковалентная.⁷⁹ Заряды на атомах кремния и кислорода могут быть независимо определены по данным прямых прецизионных рентгенодифракционных исследований или квантовохимических расчетов. Возможности расчетов уже не кластеров, а периодических систем, открываются при использовании программного комплекса CRYSTAL. Модельные заряды атомов могут быть получены также по корреляционным уравнениям из положений линий в рентгеновских эмиссионных спектрах.

В работе²⁷ для определения заряда в некоторых силикатах с использованием прецизионных рентгенодифракционных данных предлагалась процедура определения сначала для катионов числа электронов в сфере, отвечающей эффективному радиусу по радиальным распределениям разностных карт. Далее предлагалась процедура фиксации заряда катиона, полученного описанным методом, задание нейтральности кристалла и уточнение атомных факторов рассеяния атомов кислорода. Так были определены заряды для ряда островных и цепочечных силикатов. Для атомов кислорода значения колеблются от -1.1 до -1.5 е, а для атомов кремния заряд составляет $+1.4$ е. Для вадейта эти величины оказались выше и составили -1.43 для кислорода и $+3.29$ е для кремния.⁶⁸ Близкие величины (-1.8 и $+3.5$ е) были получены для диоптаза. Проводилось интегрирование электронной плотности в сферическом объеме вокруг атома с радиусом наилучшего разделения, найденного из карт валентной плотности (использовался программный комплекс MINEXTL), однако заряды слишком резко менялись при изменении радиусов.

Наилучший способ определения эффективного заряда состоит в уточнении в рамках мультипольной модели заселенности P_v одновременно с параметром α' , который характеризует «сжатие» ($\alpha' > 1$) или «расширение» ($\alpha' < 1$) атома. Первые значения зарядов с применением α' -техники и программы VALRAY были получены для фенакита.³⁴ Для

кислорода они составили в среднем -1.01 и для кремния $+1.49$ е. В расчете по программе CRYSTAL для слоя лизардита без учета d -орбиталей кремния заряды на кремнии составили $+2.39$, а с учетом этих орбиталей $+1.66$ и $+1.58$ е соответственно. Для структуры датолита из экспериментальных данных были получены заниженные заряды:

Атом	Si	B	O(1)	O(2)	O(3)	O(4)	O(5)
Заряд, е	+0.75	+0.84	-0.71	-0.66	-0.76	-0.72	-0.66

При этом заряд на кальции был принят $+2$ (по аналогии с данбуритом). В натролите, где заряд для натрия был $+1$, для двух независимых атомов кремния получены значения $+1.84$ и $+1.65$ е, для атома алюминия — $+1.51$ е, для O(1), O(2) и O(3) — соответственно -0.73 , -1.08 и -0.99 е при значениях α' , отвечающих небольшому сжатию оболочки атома кремния и расширению оболочки атома кислорода. Отметим, что после мультипольного уточнения повторялось уточнение только P_v и α' , т.е. вся мультипольная часть, отвечающая плотности на связи, исключалась. Подобная процедура не была выполнена для данбурита, в силу чего приведенные в работе величины P_v содержат и мультипольную часть и не годятся для оценки зарядов. Для натролита полученные заряды сопоставлены с зарядами, рассчитанными для α -кварца. Определенные для α -кварца значения изменяются от $+2.4$ до $+1.6$ е для кремния и от -1.13 до -0.83 е для кислорода. Для топаза с использованием процедуры, аналогичной процедуре, применявшейся для натролита, были получены следующие эффективные заряды:

Атом	Al	Si	O(1)	O(2)	O(3)	F
Заряд, е	+1.53	+1.75	-0.76	-1.11	-1.03	-0.44

Для фенакита заряды находили, используя два набора (I и II) экспериментальных данных:⁸⁸

Атом	Si	Be(1)	Be(2)	O(1)	O(2)	O(3)	O(4)
Заряд (I), е	+1.12	+1.19	+1.19	-0.87	-0.88	-0.87	-0.89
Заряд (II), е	+0.87	+1.53	+1.26	-0.90	-0.95	-0.91	-0.89

Наиболее близки к реальным заряды атомов, полученные из мультипольных уточнений. Сопоставление их между собой, а также с результатами квантовохимических расчетов показывает, что для атома кремния наиболее типичны значения в интервале от $+1.1$ до $+1.8$ е, а для кислорода от -0.7 до -1.1 е. Таким образом, несмотря на относительность понятия заряда атома, оно применимо для полуколичественных оценок в структурной химии. Степень ионности связи $\text{Si}-\text{O}$, рассчитанная с использованием новых величин зарядов по формулам из работы⁷⁹, составляет $\sim 33\%$ (ковалентности ($\sim 67\%$)). Исследования в этом направлении, безусловно, представляют интерес.

IX. Заключение

Данные прецизионных рентгенодифракционных исследований позволяют на новом уровне рассматривать вопросы, связанные с изучением структуры и связей в силикатах, а также их классификации. В чисто структурном плане можно более точно определять позиционные и тепловые параметры, с применением карт распределения электронной плотности исследовать изоморфные соотношения в силикатах, определяя структурные позиции малых количеств (менее 1 мас.%) примесей, в частности ионов-хромофоров, отвечающих за окраску кристаллов, и надежно локализовать водородные связи, вплоть до определения положения электронов атомов водорода и неподеленных электронных пар атомов кислорода в молекулах воды.

Карты распределения электронных плотностей показывают, что при образовании химической связи в кремнекисло-

родном тетраэдре, так же как и в В-, Al-, Be-тетраэдрах, электроны этих атомов находятся на sp^3 -связывающих орбиталях и образуют σ -связи с атомами кислорода, что соответствует классическим представлениям. В особых случаях, требующих усиления (напряжения) связи, в частности, в кремнекислородном слое, в гофрированном изолированном кольце диоптаза или в напряженных связях с малым углом Si—O—Si каркаса коэсита, предполагается участие $3d$ -орбиталей кремния с привнесением π -компоненты в связь. Наличие π -компоненты может объяснить существование «мостиков» электронной плотности в кремнекислородных тетраэдрах в диоптазе, датолите, коэсите (для последнего это подтверждено и расчетами).

Величины максимумов $\delta\rho$ коррелируют с электронным строением элементов. Для атома кремния значения максимумов в большинстве случаев находятся в достаточно узком ($0.3-0.4 \text{ e} \cdot \text{Å}^{-3}$) интервале для разных структур, что свидетельствует о достоверности результатов. Различия в величинах максимумов связывают с особенностями строения силикатов и химических взаимодействий в них.

Карты распределения деформационной плотности в тетраэдрах визуализируют влияние различий электроотрицательностей элементов, вступающих в химические связи: в ряду В—О, Si—О, Al—О, Be—О можно дать количественную оценку нарастания степени ионности для этих преимущественно ковалентных связей. По картам $\rho(\mathbf{r})$ можно оценить эффективные радиусы и заряды атомов (для атомов кремния наиболее вероятны величины в интервале от +1.1 до +1.8 e, а для атома кислорода от -0.7 до -1.1 e), и также провести количественную оценку степени ионности связей Si—О.

Традиционная классификация силикатов по степени конденсации анионной группировки и выявленные закономерности изменения длин связей и углов⁸ коррелируют с особенностями их электронного строения. Так, в ортосиликатах наиболее важная роль принадлежит катионам второй координационной сферы, вызывающим изменение величины максимумов $\delta\rho$ и их смещение вплоть до расщепления. При конденсации тетраэдров происходит накопление электронной плотности на мостиковых атомах кислорода. При разделенности всех кислородных вершин наблюдается равенство максимумов на четырех связях. Оно нарушается при образовании изолированных тетраэдрических группировок, например колец.

Исследования распределения электронной плотности дают возможность рассмотреть на электронном уровне основы традиционной структурной химии силикатов. В частности, учитывая характер распределения электронной плотности, можно выбрать ту или иную классификационную рубрику структуру.

Интенсивное развитие вычислительных квантовохимических методов в последние годы приближает их по точности полученных результатов к экспериментальным и позволяет проводить полуколичественные сопоставления результатов двух методов на уровне карт плотностей и заселенностей орбиталей. Подобные комбинированные исследования могут дать наиболее надежные данные о строении сложных силикатных систем на электронном уровне.

Литература

1. *Fifty Years of X-Ray Diffraction*. (Ed. P.P.Evald). International Union of Crystallography, Utrecht, 1962
2. У.Л.Брэгг, Г.Ф.Кларингбулл. *Кристаллические структуры минералов*, Мир, Москва, 1967
3. Н.В.Белов. *Очерки по структурной минералогии*. Недра, Москва, 1976
4. В.Т.Цирельсон. *Электронная кристаллохимия. Кристаллохимия. Т. 20. (Итоги науки и техники)*. Изд-во ВИНТИ, Москва, 1986

5. В.Т.Цирельсон. *Химическая связь и тепловое движение атомов в кристаллах. Кристаллохимия. Т. 27. (Итоги науки и техники)*. Изд-во ВИНТИ, Москва, 1993
6. V.G.Tsirelson, R.P.Ozerov. *Electron Density and Bonding in Crystals*. Institute of Physics Publishing, Bristol; Philadelphia, 1996
7. Ph.Coppens. *X-Ray Charge Densities and Chemical Bonding. (International Union of Crystallography, Text of Crystallography)*. Oxford Science Publications, Oxford, 1997
8. Ф.Либау. *Структурная химия силикатов*. Мир, Москва, 1988
9. В.Г.Цирельсон, О.А.Евдокимова, Е.Л.Белоконова, В.С.Урусов. *Зан. Львовск. минер. о-ва. Минер. сб.*, **43** (2), 3 (1989)
10. V.G.Tsirelson, O.A.Evdokimova, E.L.Belokoneva, V.S.Urusov. *Phys. Chem. Miner.*, **17**, 275 (1990)
11. D.W.J.Cruickshank. *J. Chem. Soc.*, 5486 (1961)
12. М.Е.Дяткина. *Основы теории молекулярных орбиталей*. Наука, Москва, 1975
13. N.K.Hansen, Ph.Coppens. *Acta Crystallogr., Sect. A*, **34**, 909 (1978)
14. R.F.Stewart, M.A.Spackman. *VALRAY Users Manual*. Carnegie-Mellon University, Pittsburg, PA, 1983
15. Ph.Coppens, W.C.Hamilton. *Acta Crystallogr., Sect. A*, **26**, 71, (1970)
16. Ph.Coppens, T.N.G.Row, P.Leung, E.D.Stevens, P.J.Becker, H.W.Yang. *Acta Crystallogr., Sect. A*, **35**, 63 (1979)
17. R.Olthof-Hazekamp. *CRYLSQ Xtal3.0. Reference Manual*. (Eds R.S.Hall, J.M.Stewart). University of the Western Australia and Maryland, Perth, 1990
18. J.M.Serwart, J.Holden, R.Doherty, R.S.Hall. *FOURR Xtal3.0. Reference Manual*. (Eds R.S.Hall, J.M.Stewart). University of the Western Australia and Maryland, Perth, 1990
19. W.H.Baur, D.Kassner. *Z. Kristallogr., Suppl. Issue. (SANDIAN90 Prepares Input for DLS-76)*, 15 (1991)
20. Р.Г.Гепп, Т.Н.Боровская, И.В.Волошина, Н.Н.Лобанов, О.Л.Словохотова, В.А.Стрельцов, Ю.Т.Стручков, Р.П.Озеров, В.П.Цирельсон, А.И.Яновский. *Журн. структ. химии*, **32**, 170 (1991)
21. T.Koritsansky, S.Howard, T.Richter, Z.Su, P.R.Mallinson, N.K.Hansen. *XD, a Computer Program Package for Multipole Refinement and Analysis of Electron Density from X-Ray Diffraction Data*. Free University, Berlin, 1995
22. W.L.Bragg. *Z. Kristallogr.*, **74**, 237 (1930)
23. H.Strunz. *Mineralogische Tabellen*. Academic Verlag, Leipzig, 1970
24. А.С.Поваренных. *Кристаллохимическая классификация минеральных типов*. Наукова думка, Киев, 1966
25. Д.Ю.Пушаровский. *Структурная минералогия силикатов и их синтетических аналогов*. Недра, Москва, 1986
26. H.Fuess, J.W.Bats, W.Joswig. *Z. Kristallogr.*, **156**, 41 (1981)
27. K.Fujino, S.Sasaki, Y.Takeuchi, R.Sadanaga. *Acta Crystallogr., Sect. B*, **37**, 513 (1981)
28. A.Kirfel, G.Will. *Z. Kristallogr.*, **159**, 73 (1982)
29. S.Sasaki, K.Fujino, Y.Takeuchi, R.Sadanaga. *Acta Crystallogr., Sect. A*, **36**, 904 (1980)
30. O.Tamada, K.Fujino, S.Sasaki. *Acta Crystallogr., Sect. B*, **39**, 692 (1983)
31. F.Marumo, M.Isobe, S.Akimoto. *Acta Crystallogr., Sect. B*, **33**, 713 (1977)
32. F.Marumo, M.Isobe, Y.Saito. *Acta Crystallogr., Sect. B*, **30**, 1904 (1974)
33. В.Г.Цирельсон, Е.В.Соколова, В.С.Урусов. *Геохимия*, 1170 (1986)
34. J.W.Downs, G.V.Gibbs. *Am. Mineral.*, **72**, 769 (1987)
35. J.W.Downs, R.J.Hill, M.D.Newton, J.A.Tossel, G.V.Gibbs. In *Electron Distribution and Chemical Bond*. (Ed. Ph.Coppens). McGraw Hill, New York, 1982. P. 173
36. J.Lewis. In *The Xth International Congress of Crystallography. (Abstracts of Reports)*. Amsterdam, 1975. P. 221
37. Е.Л.Белоконова, Ю.Я.Смирницкая, В.Г.Цирельсон. *Журн. неорг. химии*, **38**, 1346 (1993)
38. В.С.Урусов, Н.Н.Еремин, О.В.Якубович. *Кристаллография*, **40**, 485 (1995)
39. S.Abrahams, E.T.Keve. *Acta Crystallogr., Sect. A*, **27**, 157 (1971)
40. R.J.Hill, M.D.Newton, G.V.Gibbs. *J. Solid State Chem.*, **47**, 185 (1983)
41. Ю.П.Диков, И.А.Брытов, Ю.Н.Ромашенко. *Особенности электронного строения силикатов*. Наука, Москва, 1979

42. В.С.Урусов. *Энергетическая кристаллохимия*. Наука, Москва, 1975
43. Yu.V.Ivanov, E.L.Belokoneva, J.Protas, N.K.Hansen, V.G.Tsirelson. *Acta Crystallogr., Sect. B*, **54**, 774, 1998
44. J.Protas. *MOLDOS96/MOLLY, MS DOS Updated Version*; M.K.Hansen. *SALLY, MS DOS Updated Version*. Unpublished. LCM3B, Faculty des Sciences, University Henry Poincare, Nancy, 1997
45. G.V.Gibbs, M.A.Spackman, M.B.Boisen. *Am. Mineral.*, **77**, 741 (1992)
46. О.А.Евдокимова, Е.Л.Белоконева, В.Г.Цирельсон, В.С.Урусов. *Геохимия*, 677 (1988)
47. Е.Л.Белоконева, В.Г.Цирельсон. *Z. Naturforsch., A Phys. Sci.*, **48**, 41 (1993)
48. О.А.Евдокимова, Е.Л.Белоконева, В.С.Урусов. *Зап. Львовск. минер. о-ва. Минер. сб.*, **43** (1), 3 (1989)
49. G.Artioli, R.Rinaldi, K.Stahl, P.F.Zanazzi. *Am. Mineral.*, **78**, 762 (1993)
50. G.Artioli, R.Rinaldi, C.C.Wilson, P.F.Zanazzi. *Acta Crystallogr., Sect. B*, **51**, 733 (1995)
51. Е.Л.Белоконева, О.А.Евдокимова, В.Г.Цирельсон, В.С.Урусов. *Вестн. МГУ. Сер. геология*, 60 (1992)
52. A.Hoelscher, W.Schreyer. *Eur. J. Mineral.*, **1**, 21 (1989)
53. S.M.Clark, G.N.Greaves, M.Oversluzien, G.Sankar, J.M.Thomas. *International Union of Crystallography. The XVIIIth Congress. (Abstracts of Reports)*. Seattle, 1996. MS01.05.02, C-23
54. P.Thomas, T.Gouby, D.Mercurio, T.Merle, B.Frit. *Mat. Res. Bull.*, **30**, 141 (1995)
55. А.А.Годовиков. *Минералогия*. Недра, Москва, 1983
56. У.Файф. *Введение в геохимию твердого тела*. Мир, Москва, 1967
57. Е.Л.Белоконева, Ю.Я.Смирницкая, В.Г.Цирельсон. *Журн. неорг. химии*, **37**, 1588 (1992)
58. Н.В.Белов, Б.А.Максимов, Ю.З.Нозик, Л.А.Мурадян. *Докл. АН СССР*, **239**, 842 (1978)
59. M.P.C.M.Krijn, D.Feil. *Chem. Phys.*, **85**, 1 (1986)
60. K.Olovsson, G.J.McIntyre, H.Ptasiewicz-Bak. In *The Conference on the Charge, Spin, and Momentum Densities. «Sagamore X»*. (Abstracts of Reports). Konstanz, 1991. P. 89
61. K.Hermansson. *Acta Crystallogr., Sect. B*, **41**, 161 (1985)
62. Дж.Маррелл, С.Кеттл, Дж.Теддер. *Теория валентностей*. Мир, Москва, 1968
63. J.N.Vargese, E.N.Maslen. *Acta Crystallogr., Sect. B*, **41**, 184 (1985)
64. Е.Л.Белоконева, В.Г.Цирельсон. *Журн. неорг. химии*, **38**, 1351 (1993)
65. C.S.Frampton, M-A.Rennie, P.R.Raithby. *Bull. Czech. Slovak Crystallogr. Assoc. (Spec. Issue A, ECM18)*, **5**, 12 (1998)
66. P.J.MacDougall, M.B.Hall, R.F.W.Bader, J.R.Cheeseman. *Can. J. Chem.*, **67**, 1842 (1989)
67. R.J.Gillespie, J.Butheway, T.-H.Tang, R.F.W.Bader. *Inorg. Chem.*, **35**, 3954 (1996)
68. D.K.Swanson, C.T.Prewitt. *Am. Mineral.*, **68**, 581 (1983)
69. S.Sasaki, Y.Takeuchi, K.Fujino, S.Akimoto. *Z. Kristallogr.*, **158**, 279 (1982)
70. Y.Takeuchi, Y.Kudoh. *Z. Kristallogr.*, **146**, 281 (1977)
71. R.C.Peterson. Ph.D. Thesis. Virginia Polytechnical Institute, University of Blacksburg, Virginia, 1980
72. Е.Л.Белоконева, А.Н.Горюнова. *Журн. неорг. химии*, **42**, 2050 (1998)
73. В.А.Стрельцов, В.Е.Заводник. *Кристаллография*, **34**, 1369 (1989)
74. A.C.Hess, V.R.Saunders. *J. Phys. Chem.*, **96**, 4367 (1992)
75. L.Benco, L.Smrcek. *Phys. Chem. Miner.*, **21**, 401 (1994)
76. L.Smrcek, L.Benco. *Am. Mineral.*, **81**, 1405 (1996)
77. L.Benco, L.Smrcek. *Eur. J. Mineral.*, **10**, 483 (1998)
78. R. Dovesi, C. Pisani, C. Roetti, M. Causa, V. R. Saunders. *CRYSTAL92. Ab initio Electron LCAO-Hartree-Fock Program for Periodic Systems*. Indiana University, Bloomington, IN, 1992
79. R.F.Stewart, W.A.Whitehead, G.Donnay. *Am. Mineral.*, **65**, 324 (1980)
80. N.Thron, D.Schwarzenbach. In *The European Crystallography Meeting. (Abstracts of Reports)*. Copenhagen, 1979. P. 348
81. K.L.Geisinger, M.A.Spackman, G.V.Gibbs. *J. Phys. Chem.*, **91**, 3237 (1987)
82. J.W.Downs. *J. Phys. Chem.*, **99**, 6849 (1995)
83. R.D.Shannon, C.T.Prewitt. *Acta Crystallogr., Sect. B*, **25**, 925 (1969)
84. J.W.Downs, R.J.Swope. *J. Phys. Chem.*, **96**, 4834 (1992)
85. E.Stuckenschmidt, W.Joswig, W.H.Baur. *Phys. Chem. Miner.*, **19**, 562 (1993)
86. E.Stuckenschmidt, W.Joswig, W.H.Baur. *Phys. Chem. Miner.*, **21**, 309 (1994)
87. N.E.Ghermani, C.Lecomte, Y.Dusaouy. *Phys. Rev., B Condens. Matter*, **53**, 5231 (1996)
88. Ю.В.Иванов, Е.Л.Белоконева, Дж.Даунс, В.Г.Цирельсон. *Кристаллография*, (1999) (в печати)
89. J.C.White, A.C.Hess. *J. Phys. Chem.*, **97**, 6398 (1993)
90. M.B.Boisen Jr., G.V.Gibbs, M.S.T.Bukowski. *Phys. Chem. Miner.*, **21**, 269 (1994)
91. G.V.Gibbs, F.C.Hill, M.B.Boisen Jr. *Phys. Chem. Miner.*, **24**, 167 (1997)
92. R.Nada, C.R.A.Catlow, R.Dovesi, V.R.Saunders. *Proc. R. Soc. London, A, Math. Phys. Sci.*, **436**, 499 (1992)
93. Ph.D.Arco, G.Sandrone, R.Dovesi, E.Apra, V.R.Saunders. *Phys. Chem. Miner.*, **21**, 285 (1994)
94. R.E.Cohen. *Am. Mineral.*, **76**, 733 (1991)
95. D.M.Sherman. *J. Geophys. Res.*, **98**, 11865 (1993)
96. R.J.Hill, M.D.Newton, G.V.Gibbs. *J. Solid State Chem.*, **47**, 185 (1983)
97. M.A.Spackman, R.J.Hill, G.V.Gibbs. *Phys. Chem. Miner.*, **14**, 139 (1987)

THE ELECTRON DENSITY AND TRADITIONAL STRUCTURAL CHEMISTRY OF SILICATES

E.L.Belokoneva

*M.V.Lomonosov Moscow State University, Department of Geology
Leninskie Gory, 119899 Moscow, Russian Federation, Fax +7(095)932-8889*

In accordance with the traditional structural systematic of silicates the new data in the electron density investigation have been reviewed. Precision X-ray diffraction experiments and refinements (mainly on the base of high-angle model and partially on the base of multipole model) are characterised. The bonded radii, the effective charges have been given as well as estimation of degree of bond ionicity in Si, Al, B, Be tetrahedra in the connection with their electronic structure and electronegativity. New possibilities are shown in the solution of the problems of isomorphism, hydrogen bonds, classification principles. The conclusion has been made that the electron density distributions permit one to follow, on the electron density level, the fundamentals of traditional structural chemistry of silicates. For some compounds the experimental electron densities are compared with the results of theoretical quantum chemical calculations.

Bibliography — 97 references.

Received 11th September 1998