

AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA
WYDZIAŁ INŻYNIERII MATERIAŁOWEJ i CERAMIKI

P r a c a d o k t o r s k a

**Spektroskopia oscylacyjna pierścieni
krzemotlenowych w strukturach
krzemianów i siloksanów**

Witold Jastrzębski

Promotor pracy:
Prof. dr hab. Mirosław Handke

Kraków 2006

Składam serdeczne podziękowania mojemu promotorowi, Panu Profesorowi Mirosławowi Handke za okazaną życzliwość, cenne dyskusje i pomoc na wszystkich etapach powstawania tej pracy oraz całemu zespołowi Katedry Chemii Krzemianów i Związków Wielkocząsteczkowych za życzliwe środowisko pracy. Szczególnie dziękuję za okazaną pomoc dr Włodzimierzowi Mozgawie, dr Maciejowi Sitarzowi, dr Magdalenie Hasik oraz dr Evgeny i Irinie Galuskinom.

Badania przedstawione w niniejszej rozprawie doktorskiej były finansowane przez Komitet Badań Naukowych w ramach projektu badawczego nr 3 T09A 161 27.

Przedstawione obliczenia widm oscylacyjnych były możliwe dzięki przydzielonemu mi przez ACK Cyfronet AGH grantowi obliczeniowemu nr KBN/SGI2800/AGH/055/2002.

Spis Treści

1. Wstęp	1
2. Przegląd literatury	
2.1. Krzemiany	4
2.1.1. Monokrzemiany	10
2.1.2. Mostek krzemotlenowy	10
2.1.3. Oligokrzemiany	12
2.1.4. Cyklokrzemiany	13
2.1.5. Układy pierścieniowe w krzemianach skondensowanych . . .	19
2.2. Siloksany	24
2.2.1. Synteza siloksanów	25
2.2.2. Metoda zol-żel	27
2.2.3. Rodzaje siloksanów	27
2.2.4. Cyklosiloksany	29
2.3. Aniony krzemotlenowe a siloksany	31
2.4. Spektroskopia oscylacyjna krzemianów i siloksanów	35
2.4.1. Metoda	35
2.4.2. Spektroskopia oscylacyjna a wiązanie chemiczne	38
2.4.3. Spektroskopia oscylacyjna pierścieni (Si-O) _n	39
2.5. Obliczanie geometrii i energii połączeń atomowych	45
2.5.1. Metody	45
2.5.2. Modelowanie krzemianów i siloksanów	49
2.5.3. Obliczanie widm oscylacyjnych	51
3. Cel pracy	63
4. Charakterystyka metod badawczych	
4.1. Związki chemiczne	66
4.2. Pomiar widm oscylacyjnych	72
4.3. Interpretacja widm oscylacyjnych	72
4.4. Sposób prowadzenia obliczeń	74

5. Wyniki i ich dyskusja	
5.1. Proste molekuly zawierajace wiązanie Si-O	78
5.1.1. Wiązanie Si-O	78
5.1.2. Mostek krzemotlenowy	84
5.2. Krzemiany i siloksany zawierajace pojedyncze pierścienie cztero- i sześcioczłonowe	88
5.2.1. Widma w podczerwieni	88
5.2.2. Pierścień czteroczłonowy	89
5.2.3. Pierścień sześcioczłonowy	98
5.3. Krzemiany i siloksany zawierajace podwójne pierścienie cztero- i sześcioczłonowe	107
5.3.1. Widma w podczerwieni	107
5.3.2. Podwójny pierścień czteroczłonowy	109
5.3.3. Podwójny pierścień sześcioczłonowy	118
5.3.4. Zakresy częstości dla podwójnych pierścieni	123
5.4. Odniesienie wyników do silikalitów i tektokrzemianów	125
6. Wnioski	128
7. Literatura	132

1. Wstęp

Krzemiany i siloksany stanowią ważne grupy związków chemicznych. Znaczenie krzemianów trudno przecenić ze względu zarówno na rolę, jaką pełnią dla przemysłu jak i z powodu powszechności występowania w przyrodzie. W wyniku składu początkowego oraz ewolucji całego Układu Słonecznego jak i późniejszych procesów geologicznych zachodzących w Ziemi krzem jest drugim po tlenie najpowszechniej występującym pierwiastkiem w skorupie ziemskiej (27,7% masowych) [1] a więc siłą rzeczy najpowszechniej występującym w przyrodzie wiązaniem chemicznym jest wiązanie krzem–tlen. Typowym sposobem wiązania się krzemu z tlenem jest otaczanie się atomu krzemu przez cztery atomu tlenu, co stanowi charakterystyczny element krzemianów.

Krzemiany są najliczniejszą grupą minerałów, znanych jest kilkaset minerałów krzemianowych. Ilościowy udział krzemianów w budowie skał skorupy ziemskiej wynosi około 92% masowych [1]. Krzemiany, oprócz dominującego znaczenia skałotwórczego, tworzą złoża wielu ważnych surowców mineralnych (np. kaolin, talk, kwarc, surowce ilaste), są źródłem cennych metali (krzemiany niklu, cyrkonu czy litu) a nawet tworzą piękne kamienie szlachetne i ozdobne (np. szmaragd, turmalin, topaz). Powodem tak dużej powszechności w przyrodzie krzemianów jest nie tylko obfitość krzemu i tlenu w skorupie ziemskiej, ale przede wszystkim siła wiązania, jakie tworzy krzem z tlenem. Powodem zaś dużego znaczenia dla przemysłu jest nie tylko łatwość dostępu (tania surowca), ale własności różnorodnych krzemianów i produktów pochodnych. Są to przede wszystkim

własności szkłotwórcze (przemysł ceramiczny, szklarski i optyczny), hydrauliczne (przemysł cementowy), katalityczne (przemysł chemiczny, szczególnie petrochemiczny), barwne (pigmenty nieorganiczne), czy twardość i odporność chemiczna (budownictwo, aparatura techniczna czy technologia powłok) a i w elektronice dominują układy oparte na krystalicznym krzemie z warstwami dwutlenku krzemu. Nowszą grupą są związki pochodne od krzemianów, głównie połączenia szkieletu krzemotlenowego z węglem (przemysł tzw. silikonów).

W przeciwieństwie do krzemianów znanych od zarania cywilizacji, związki krzemoorganiczne nie występują w przyrodzie a dziedzina chemii krzemoorganicznej liczy sobie niewiele ponad 100 lat [2]. Siloksany podobnie jak krzemiany zbudowane są z powszechnie występujących w przyrodzie pierwiastków (tlen, krzem, węgiel, wodór) i ich budowa również jest oparta na wiązaniu krzem-tlen. Znaczenie siloksanów jako grupy związków chemicznych związane jest z ich właściwościami fizykochemicznymi, głównie ze zdolnością do polimeryzacji. Polisiloksany (znane pod potoczną nazwą silikonów) okazały się w wielu zastosowaniach materiałami zastępującymi polimery oparte na łańcuchach węglowych ze względu na lepszą odporność termiczną, niższe przewodnictwo cieplne czy odporność chemiczną. Typowe obszary zastosowań to kauczuki silikonowe (izolacje, medycyna), żywice (masy plastyczne termoutwardzalne, kleje, farby), smary czy powłoki hydrofobowe.

W przeciwieństwie do węgla, który wytwarza silne i trwałe wiązanie homojądrowe (będące podstawą dalszej polimeryzacji) wiązanie krzem-krzem aczkolwiek silne jest nieodporne na warunki atmosferyczne (gwałtowna reakcja silanów z tlenem) a więc nie nadaje się do wytwarzania produktów przemysłowych. Tymczasem wiązanie krzem-tlen jest silniejsze (porównywalne z węgiel-węgiel) i posiada zaskakująco dużą trwałość, odporność chemiczną i co więcej, zdolność do polimeryzacji, więc materiały oparte na wiązaniu krzem-tlen dzięki dużej dostępności surowca stanowią ważny dział przemysłu wytwórczego. Poza substancjami najprostszymi zarówno krzemiany jak i siloksany cechują się występowaniem łańcuchów krzemotlenowych, zwykle układających się w pierścienie, warstwy czy sieci przestrzenne. Podstawowym układem tworzącym większość bardziej złożonych siloksanów i krzemianów, zarówno krystalicznych jak i amor-

ficznych (szkło, polimery) jest pierścień krzemotlenowy. W większości krzemianów (poza mono-, di- i monoino-krzemianami) najważniejszą jednostką ponadtetraedryczną są pierścienie krzemotlenowe, stanowią one podstawowy element budowy nie tylko cyklokrzemianów, ale i krzemianów z podwójnymi łańcuchami (np. tremolit, amfibole), krzemianów warstwowych (np. mika, talk, serpentynit, kaolinit, anortyt), krzemianów szkieletowych (krzemionka, skalenie, zeolity, sili-kality).

Jednym z wątków badawczych w pracach naukowych traktujących o krzemianach jest poznanie struktury oscylacyjnej związków krzemotlenowych. Podstawowym problemem jest zrozumienie widm oscylacyjnych substancji opartych na pierścieniach krzemotlenowych. Poznanie natomiast prostych układów jest potrzebne, aby móc pewniej wnioskować o bardziej skomplikowanych układach krzemianowych.

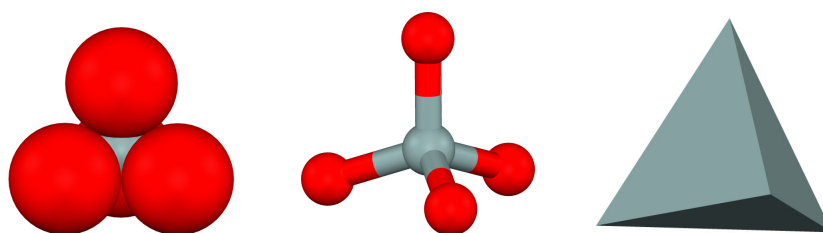
Niniejsza praca przedstawia systematyczny zbiór obliczonych jednolitą metodą widm różnych pierścieni krzemotlenowych i proponuje sposób interpretacji widm oscylacyjnych krystalicznych cyklokrzemianów w oparciu o modelowanie cyklosiloksanami i na podstawie obliczeń *ab initio*. Praca niniejsza koncentruje się na oligokrzemianach, ze względu na znaczenie rozumienia ich widm dla bardziej skomplikowanych struktur – np. tektokrzemianów, gdzie w pojedynczej komórce elementarnej mogą występować dziesiątki i więcej atomów a więc i setki lub więcej drgań normalnych, co skutkuje dużą atrakcyjnością uproszczonych modeli interpretacyjnych.

W następnych podrozdziałach zostaną krótko przedstawione podstawowe zagadnienia związane z niniejszą pracą: krzemiany i siloksany, spektroskopia oscylacyjna i metody obliczeniowe *ab initio* oraz przegląd literatury w zakresie obliczeń *ab initio* pierścieniowych struktur krzemotlenowych.

2. Przegląd literatury

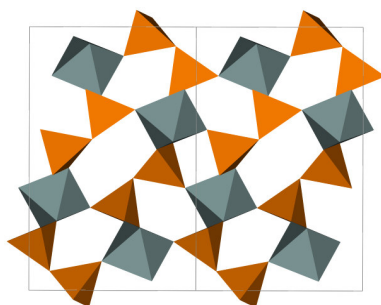
2.1. Krzemiany

Krzemiany stanowią przedmiot wielu opracowań podręcznikowych [np. 3, 4, 5]. Zgodnie definicją [3], spośród wielu związków zawierających wiązanie krzem-tlen, do krzemianów zaliczamy te struktury krystaliczne, w których istnieje tetraedryczny układ czterech atomów tlenu wokół atomu krzemu tworzących łącznie tetraedryczny anion złożony (rys. 1) (a więc zawierają się w tej definicji także glinokrzemiany i krystaliczne odmiany krzemionki). Szersza definicja [5] obejmuje także ciała amorficzne. Obie natomiast wykluczają związki, w których krzem występuje w otoczeniu pięciu [6] czy sześciu atomów tlenu (np. stiszowit [7]), czego z kolei nie wyklucza klasyfikacja Liebau'a [4].



Rysunek 1. Układ atomów charakteryzujący krzemiany: tetraedr SiO_4 . Trzy konwencje przedstawiania (model czaszowy, szkieletowy i wielościanowy) stosowane w pracy. Model czaszowy najlepiej pokazuje wypełnienie przestrzeni, model szkieletowy wygodny jest do przedstawiania ruchu atomów w drganiu normalnym a model wielościanowy przejrzysto przedstawia strukturę liczniejszych układów atomów.

Ze względu na skłonność tetraedrów krzemotlenowych do polimeryzacji (stan korzystniejszy energetycznie) poprzez uwspólnienie naroża, występuje bardzo obfita ilość różnych anionów złożonych. Ponieważ znany jest istniejący w roztworze kwas krzemowy H_4SiO_4 i tworzy on sole (monokrzemiany) to przez analogię wygodnie jest postrzegać pozostałe grupy krzemianów jako sole odpowiednich kwasów krzemowych i naturalnym jest oparcie klasyfikacji krzemianów na strukturze tak zdefiniowanego „anionu”. Pomaga temu duża elektroujemność krzemu, która powoduje, że wszystkie inne występujące w strukturze kationy są prawie zawsze mniej elektroujemne. Wyjątkiem jest np. SiP_2O_7 [8] (rys. 2), gdzie fosfor jako bardziej elektroujemny tworzy anion złożony – jest to więc fosforan krzemu, zaliczony jednak siłą systematyki Liebau’a do krzemianów.



Rysunek 2. Jedna z odmian polimorficznych SiP_2O_7 . Rzut na płaszczyznę [100]. Na rysunku nie zaznaczono tlenów a jedynie wielościany koordynacyjne. Narożami tych wielościanów są współrzędne tlenów. W tej nietypowej strukturze krzem nie tylko nie ma tetraedrycznej koordynacji ale i nie jest częścią złożonego anionu.

W rzeczywistości krzemiany są złożonymi mezodesmicznymi strukturami tlenkowymi z krzemotlenowymi wielościanami koordynacyjnymi (SiO_4) obdarzonymi ładunkiem [5]. Wielościany te zwyczajowo nazywane są anionami krzemianowymi. Im mniejsza różnica elektroujemności pomiędzy krzemem a innymi kationami obecnymi w strukturze tym bardziej krzemiany zbliżają się właściwościami do typowych tlenków (twardość, temperatura topnienia).

Krzemiany syntetyczne otrzymuje się stapiając w wysokich temperaturach odpowiednie tlenki lub metodą zol-żel z tetraetoksyilanu (poprzez hydrolizę i polimeryzację). Największym jednak laboratorium jest sama Ziemia, dostarczając olbrzymiej ilości różnorodnych związków krzemotlenowych. Próbą usystema-

tyzowania zaobserwowanych w strukturach krzemianów anionów krzemotlenowych są różne zaproponowane systematyki, z których pionierską (na podstawie własnych badań rentgenowskich z lat 20–tych XX wieku) jest klasyfikacja W. L. Bragga [9] (tab. 1), która dzieli krzemiany w zależności od stopnia polimeryzacji anionu.

Tabela 1. Klasyfikacja krzemianów według W. Bragga (1930 rok), której podstawą jest stosunek T:O, gdzie T to tetraedrycznie skoordynowany krzem lub glin.

<i>Rodzaj grupy</i>	<i>Nazwa</i>	<i>Opis</i>	<i>Wzór</i>
<i>Połączenia ograniczone w przestrzeni</i>	Ortokrzemiany (Nesosilicates)	niepołączone ze sobą tetraedry SiO_4	SiO_4^{-4}
	Oligokrzemiany (Sorosilicates)	dwa lub kilka połączonych ze sobą narożami tetraedrów SiO_4	$\text{Si}_2\text{O}_7^{-6}$ $\text{Si}_3\text{O}_{10}^{-8}$
	Pierścieniowe (Cyclosilicates)	typowo 3, 4 lub 6 połączonych ze sobą narożami w pierścień tetraedrów SiO_4	$\text{Si}_3\text{O}_9^{-6}$ $\text{Si}_4\text{O}_{12}^{-8}$ $\text{Si}_6\text{O}_{18}^{-12}$
<i>Połączenia nieograniczone w przestrzeni</i>	łańcuchowe i wstęgowe (Inosilicates)	Nieograniczony łańcuch połączonych ze sobą narożami tetraedrów SiO_4 , także łańcuchy podwójne	$\text{Si}_2\text{O}_6^{-4}$ $\text{Si}_4\text{O}_{11}^{-6}$
	Warstwowe (Phyllosilicates)	Nieograniczona warstwa połączonych ze sobą narożami tetraedrów SiO_4 ,	$\text{Si}_2\text{O}_5^{-5}$
	Szkieletowe (Tectosilicates)	Nieograniczona trójwymiarowa sieć połączonych ze sobą narożami tetraedrów SiO_4 ,	SiO_2^0

Taki podział nie rozróżnia wielu niuansów budowy anionów krzemotlenowych spotykanych w poznanych strukturach krzemianów (np. rozgałęzień grupy tetraedrów czy łańcucha, przemienności łańcucha czy wielokrotności łańcucha lub warstwy). Rozwinięciem klasyfikacji Bragga są późniejsze klasyfikacje dokonane przez Liebaua [10] w 1956 roku i Zoltaia [11] w 1960 roku. Najobszerniejszy jest podział według Liebaua, który przy pomocy siedmiu parametrów charakteryzujących anion stara się objąć duże spektrum istniejących w przyrodzie połączeń krzemotlenowych. Najnowszą klasyfikacją będącą pochodną klasyfikacji Liebaua (czerpie ona z niej oznaczenia parametrów) jest klasyfikacja zaproponowana

przez Handkego [5]. Przyjmuje ona cztery parametry klasyfikujące aniony krzemotlenowe (tab. 2) i pozostawia poza klasyfikacją tylko stosunkowo rzadkie struktury krzemotlenowe, w których atom krzemu występuje w liczbie koordynacyjnej różnej od czterech lub tertaedry łączą się więcej niż jednym narożem (których to struktur nie zalicza do krzemianów z definicji). Dzięki takiemu uproszczeniu stało się możliwe ograniczenie liczby parametrów opisujących aniony krzemianowe przy zachowaniu szczegółowości klasyfikacji.

Położenie krzemu w czwartej grupie głównej układu okresowego powoduje jego skłonność do tworzenia czterech wiązań chemicznych (równocennych dzięki hybrydyzacji sp^3). Wiązanie Si–O ma charakter w dużym stopniu jonowy ze względu na dużą różnicę elektroujemności, według Paulinga wiązanie to ma w 50% charakter jonowy [12], według Görlicha w 43% [13]. Tak wysoki udział wiązania jonowego pozwala widzieć anion krzemotlenowy zarówno jako zbudowany z jonów Si^{+4} i O^{2-} jak i jako anion złożony: SiO_4^{-4} . Przeciwno modelowi czysto jonowemu przemawia niższa gęstość niż by to wynikało dla struktur gęstego upakowania (jonowych) [4], podobnie długość wiązania Si–O liczona na podstawie sumy promieni jonowych [14] powinna być dłuższa niż obserwowana w rzeczywistości, taka kontrakcja przemawia za udziałem wiązania kowalencyjnego. Ponieważ krzem jako pierwiastek trzeciego okresu posiada niezapełnione orbitale typu d, kontrakcję tę tłumaczy się nakładaniem się zapełnionych orbitali typu p tlenu z orbitalami typu d krzemu i wytworzeniem słabego wiązania typu π [15], inni autorzy jednak przyczynę skrócenia upatrują w jonowym charakterze wiązania Si–O [16]. Model jest metodą zrozumienia skomplikowanej natury wiązania. W modelu jonowym widzimy krzemiany jako struktury gęstego upakowania kul (jony tlenkowe O^{2-}), w lukach (tetraedrycznych, ze względu na stosunek promieni jonowych) lokują się kationy, w tym Si^{+4} . Jony utrzymują się razem dzięki przyciąganiu kulombowskiemu. Na podstawie przeglądu znanych struktur krzemianowych [17] można stwierdzić, że krzemiany mają na ogół strukturę luźniejszą niż gęste upakowanie kul, podobny wniosek podaje Liebau [4]. Następną przesłanką przeciwko czysto jonowemu widzeniu wiązania Si–O jest fakt, że jonowość wiązania Si–O zależy od kąta Si–O–Si [18, 19]. Przyczyną jest znaczący udział wiązania kowalencyjnego. Model wiązań kowalencyjnych zakłada istnienie

skierowanych połączeń między wybranymi atomami. „Medium” łączącym w tym modelu są nakładające się wypełnione orbitale atomowe. W przypadku krzemu orbitalami dobrze opisującymi jego zachowanie w krzemianach są orbitale hybrydy sp^3 dające cztery równocenne wiązania skierowane do naroży tetraedru. Dla tlenu zwykle również przyjmuje się hybrydyzację sp^3 (tłumacząc tym kątość wiązań tworzonych zwykle przez tlen) jednakże w krzemianach kąt Si–O–Si często daleki jest od tetraedrycznego $109,5^\circ$ (np. 121° w drawicie, 136° w rankinicie, 143° w turmalinie, 158° w turkiestanie czy 180° w thortveitycie). Wygodniejszym opisem wydaje się przyjęcie nakładania się jednej z hybryd sp^3 krzemu z jednym z orbitali typu p tlenu tworzące orbital typu σ i przyjęcie możliwości nakładania się pustych orbitali typu d krzemu z pozostałymi orbitalami typu p tlenu tworzącej orbital typu π [20]. Taki udział wiązania typu π podwyższa nieco rząd wiązania (>1) i przyczynia do jego skrócenia, ponieważ dodatkowe elektrony trafiają na orbitale wiążące. Szeroką pracą poświęconą charakterowi wiązania Si–O i wpływie na niego atomów z najbliższego otoczenia jest [21], gdzie we wszystkich badanych krzemianach rząd wiązania był większy od jednego (1,19–1,52). Najprostszą definicję określenia rzędu wiązania podał Görlich [22]: *rząd wiązania = stała siłowa doświadczalna / stała siłowa teoretyczna*, gdzie tę drugą oblicza się z wzoru wynikającego jedynie z oddziaływań kulombowskich ($Z_e \cdot Z_{ef}/r_0^3$), sposób ten daje wartości: 1,23–1,58 [21]. Oczywiście na gruncie modelu jonowego wyjaśnienie dowolności kąta Si–O–Si jest znacznie łatwiejsze.

Bardziej złożone struktury: ino-, fyllo- i tektokrzemiany oparte są na dużej różnorodności układów pierścieniowych. Pierścienie tam występujące różnią się członowością, konformacją i sposobem łączenia pomiędzy sobą.

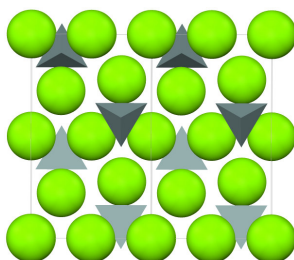
Układy pierścieniowe mają podstawowe znaczenie w rozróżnianiu krzemianów o $D=2$ i 3.

Tabela. 2. Klasyfikacja krzemianów według M. Handke [5] (2005 rok).

Symbol parametru		Nazwa parametru	Typowe wartości parametru	Opis (do jakich anionów się stosuje)	Przykładowe nazwy
D	(ang. Dimensionality)	Wymiar	0	pojedynczy tetraedr lub ich policzalna ilość (zwykle do kilkunastu)	monokrzemiany, oligokrzemiany (dikrzemiany, trikrzemiany, tetrakrzemiany,..., cyklokrzemiany (monocyklotrikrzemiany, dicyklotrikrzemiany,...))
			1	liczba tetraedrów w jednym kierunku jest niepoliczalna (łańcuch)	inokrzemiany (monoinokrzemiany, dinokrzemiany,...)
			2	liczba tetraedrów w dwóch kierunkach jest niepoliczalna (warstwa)	fyllokrzemiany (monofyllokrzemiany, difyllokrzemiany,...)
			3	liczba tetraedrów w trzech kierunkach jest niepoliczalna (szkielet)	tektokrzemiany (krzemionka, glinokrzemiany)
M	(ang. Multiplicity)	Wielokrotność	1	liczba elementów o tym samym D, (dla D=0 – liczba tetraedrów, dla D=1 – liczba łańcuchów, dla D=2 – liczba warstw), nie stosuje się dla D=3	
			2		
			3...		
s	(ang. Connectedness)	Rzędowość	0	rzędowość tetraedru, parametr należy stosować gdy D i M nie wystarczają do rozróżnienia	stosują się do powyższych nazw
			1		
			2		
			3		
			4		
P	(ang. Periodicity)	Powtarzalność	1	liczba tetraedrów (D=1) lub pierścieni (D=2 i 3) tworząca powtarzający się motyw (czyli grupę o tej samej orientacji w przestrzeni), nie stosuje się dla D=0	
			2		
			3		
			4...		

2.1.1. Monokrzemiany

Monokrzemiany zawierają najprostszy z możliwych anionów – pojedynczy tetraedr SiO_4 , bez wspólnych naroży z innymi. Nie przeszkadza to istnieniu obfitości struktur i związków krzemianowych ze względu na różnorodność kationów, ich wzajemnych podstawień oraz sposobów krystalizacji. Zgodnie z klasyfikacją (tab. 2) można je opisać jako D0–M0–s0. Typowym przykładem są oliwiny, gdzie pomiędzy anionami SiO_4 rozmieszczone są kationy Mg^{2+} lub Fe^{2+} , każdy otoczony sześcioma atomami tlenu (oktaedr) (rys. 3).



Rysunek 3. Forsteryt $\alpha\text{-Mg}_2\text{SiO}_4$. Rzut [100]. Na rysunku tym i następnym anion krzemotlenowy zaznaczony jest jako wielościan z ukrytymi tlenami (leżącymi w narożach tetraedru), pozycje atomów pochodzą z bazy danych Mincrust a średnice jonów według Shanona i Previta [23]. Zielony jest kolorem jonów z drugiej grupy układu okresowego.

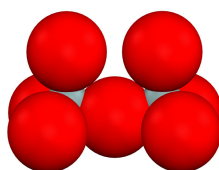
Typowym zjawiskiem są podstawienia izomorficzne (np. krzemu przez glin) czy występowanie innych anionów niż krzemianowe, szczególnie grup hydroksylowych OH^- (które mogą być zarówno częścią tetraedru jak i połączone z kationem metalu). Mniej typowe jest natomiast występowanie dodatkowego jonu tlenkowego (oksymonokrzemiany, np. Andaluzyt $\text{Al}_2[\text{SiO}_4]\text{O}$), występowanie innych niż krzem kationów skoordynowanych tetraedrycznie (np. W Be_2SiO_4 i ZrSiO_4) czy obecność jonu hydroniowego H_3O^+ pełniącego funkcję równoważną kationowi metalu w strukturze.

2.1.2. Mostek krzemotlenowy

Różnorodność krzemianów wynika z charakteru wiązania Si–O w tetraedrze, powodującego skłonność tetraedrów krzemotlenowych do polimeryzacji. Z punktu widzenia struktury jonowej, zgodnie z drugą regułą Paulinga, wytrzymałość wiązania Si–O wynosi 1 (wytrzymałość wiązania kationu (Si^{4+}) jest równa połowie ładunku anionu (O^{2-}) – struktura mezodesmiczna) przez co ułatwione jest utwo-

rzenie wiązania Si–O–Si („mostek krzemotlenowy”). Poza monokrzemianami mostek krzemotlenowy występuje już we wszystkich grupach krzemianów. Na podstawie badań strukturalnych stwierdzono, że dla tego mostka długość wiązania Si–O (typowo 1.61) jest krótsza niż Si–O⁻ (wiązanie z tlenem „terminalnym”) i typowym jest ułożenie się atomów O–Si–O w kąt 139° [24]. Inne wartości tego kąta należy interpretować jako naprężenia wywołane ułożeniem w kryształach. Drugim ważnym parametrem odróżniającym wiązanie mostkowe od terminalnego jest wielkość ładunku cząstkowego na atomie tlenu. Można je wyznaczać dyfrakcją rentgenowską, spektroskopią [21] lub obliczać metodami chemii kwantowej. Metody te dają wyniki dosyć rozbieżne, ale niezależnie od metody ładunek na tlenie terminalnym (Si–O⁻) jest zawsze wyższy względem obliczonego tą samą metodą dla tlenu mostkowego (Si–O–Si), zawsze też większa jest różnica ładunków pomiędzy krzemem a tlenem terminalnym niż mostkowym. Stąd wynika, że wiązanie mostkowe Si–O jest w mniejszym stopniu jonowe.

Najprostszy, izolowany mostek krzemotlenowy występuje w dikrzemianach w postaci anionu Si₂O₇⁶⁻ (rys. 4). Zgodnie z klasyfikacją (tab. 2) można je opisać jako D0-M2. Kąt mostkowy (Si–O–Si) może się zmieniać w dosyć szerokim zakresie (120°–180°) jak i wzajemne ułożenie tetraedrów (cis, trans i pośrednie) [17]. Taka plastyczność mostka Si–O–Si i zmienność konformacyjna w dikrzemianach musi skutkować mnogością możliwych wzajemnych ułożeń tetraedrów w bardziej złożonych anionach (cyklokrzemiany, inokrzemiany, fyllokrzemiany...). Przegląd struktur w bazach danych (Mincrust, ICSD [167]) jak najbardziej to potwierdza oraz prowadzi do wniosku, że następnym ważnym układem atomów w krzemianach jest pierścień krzemotlenowy. Pierścienie zbudowane są z tetraedrów połączonych w zamknięty układ i są elementem charakterystycznym występującym w wielu grupach krzemianów (monocyklo-, dicyklo-, diino-, triino-, fyllo-, difyllo- i w tektokrzemianach). Największe znaczenie zarówno w krzemianach naturalnych jak i syntetycznych są pierścienie 4, 6 lub 8 członowe, największym znanym jest 18 członowy w niedawno (2003 r.) zsyntezowanym zeolicie ECR-34 [25] (wcześnie największym znanym był 14-członowy (czysto krzemionkowy CIT-5 [26]) a większe niż 18-członowe są znane już tylko w fosforanowych analogach zeolitów (do 24-członowych)).



Rysunek 4. Anion $Si_2O_7^{6-}$ charakterystyczny dla dikrzemianów.

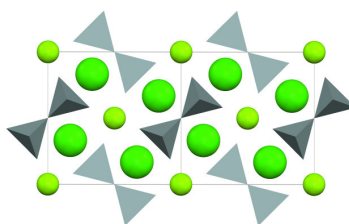
2.1.3. Oligokrzemiany

Oligokrzemiany stanowią grupę charakteryzującą się występowaniem policzальной, zwykle niewielkiej ilości połączonych narożami tetraedrów SiO_4 . Tetraedry mogą być zarówno pierwszorzędowe, drugorzędowe, trzeciorzędowe (przypuszczalnie, bo nie odnaleziono w bazie danych) i czwartorzędowe (rys. 5). Zgodnie z klasyfikacją (tab. 2) można je opisać jako D0–M(2, 3, 4, 5...)–s(1, 2, 3, 4).



Rysunek 5. Aniony krzemotlenowe spotykane w oligokrzemianach niecyklicznych (na podstawie bazy danych ICSD i Mincrust)

Zdecydowaną większość oligokrzemianów stanowią wielokationowe di- i trikrzemiany. Typowym przedstawicielem tej grupy jest np. Akermanit – dikrzemian wapniowo magnezowy (rys. 6).

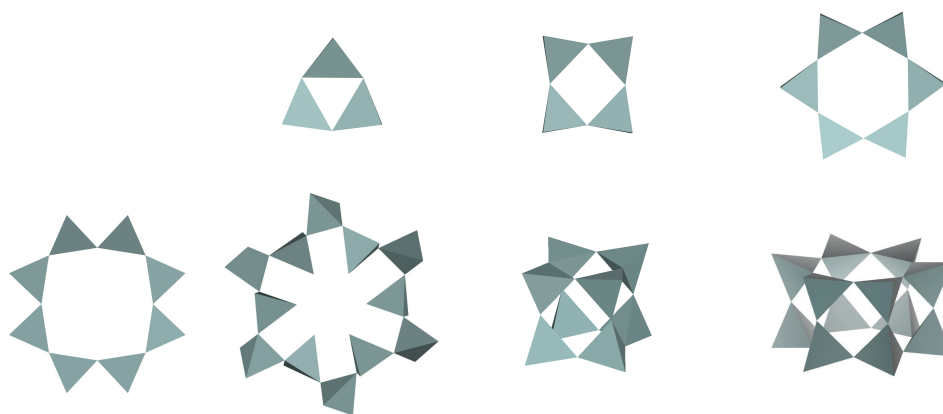


Rysunek 6. Dikrzemian wapniowo magnezowy – akermanit $Ca_2Mg[Si_2O_7]$. Rzut [001].

2.1.4. Cyklokrzemiany

Cyklokrzemiany są podgrupą oligokrzemianów, w której charakterystycznym elementem jest izolowany pojedynczy lub podwójny pierścień krzemotlenowy o różnej członowości. W grupie tej znane są pierścienie o członowości 3, 4, 5, 6, 8, 10



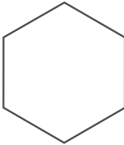


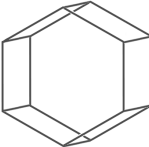
8, 10 i 12 [4, 17] (rys. 7). Zgodnie z klasyfikacją (tab. 2) można je opisać jako $D_0-M(3, 4, 5\dots)-s(2, 3)$.



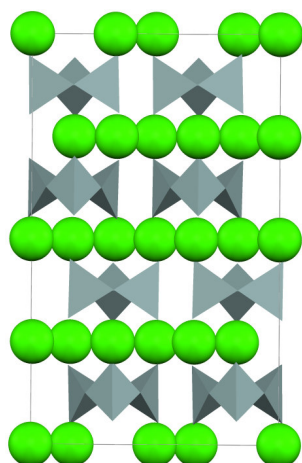
Rysunek 7. Aniony krzemotlenowe spotykane w oligokrzemianach.

Pomiędzy nimi najpopularniejsze w przyrodzie są 3, 4 i 6-cio członowe. Najkorzystniejsze energetycznie są pierścienie 4 lub 6 członowe, zależnie od autora [27, 28, 29], mniej korzystne są trójczłonowe, w których występują naprężenia i związana z tym nieco większa długość mostkowego wiązania Si–O. Najmniej korzystny energetycznie (i niewystępujący w krzemianach) jest teoretycznie możliwy pierścień dwuczłonowy $Si_2O_4^{2-}$ wynikający z połączenia dwóch tetraedrów krawędziami. Pierścienie zbudowane są z tetraedrów krzemotlenowych i jeśli dwa takie pierścienie łączą się wspólnymi tlenami mówimy o pierścieniu podwójnym. Ze względu na plastyczność połączenia Si–O–Si zarówno oligoaniony otwarte jak i większość pierścieniowych występuje w wielu konformacjach. Najwyższe możliwe symetrie pierścienia zebrano w tabeli 3.

Tabela. 3. Typowe elementy strukturalne oligokrzemianów zawierających pierścienie krzemotlenowe.

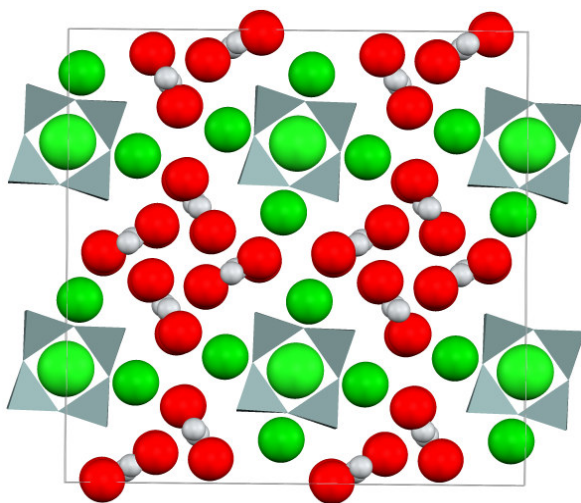
Opis	Symbol	Wzór	Ilość		Najwyższa możliwa symetria	Rysunek schematyczny
			Ścian	Wierzchołków		
Tetraedr		SiO ₄	0	1	T _d	.
Mostek		Si ₂ O	0	2	C _{2v}	—
Pierścień trójczłonowy	3R	Si ₃ O ₃	0	3	D _{3h}	
Pierścień czteroczłonowy	4R	Si ₄ O ₄	0	4	D _{4h}	
Pierścień sześcioczłonowy	6R	Si ₆ O ₆	0	6	D _{6h}	
Podwójny pierścień trójczłonowy	D3R	Si ₆ O ₉	3 ² 4 ³	6	D _{3h}	
Podwójny pierścień czteroczłonowy	D4R	Si ₈ O ₁₂	4 ⁶	8	D _{4h}	
Podwójny pierścień sześcioczłonowy	D6R	Si ₁₂ O ₁₈	6 ² 4 ⁶	12	D _{6h}	

W monocyklokrzemianach wszystkie tetraedry są drugorzędowe. Najprostszymi są cyklotrikrzemiany. Występujący w nich tircykloanion jest na tyle sztywnym układem, że nie występują jego odmiany konformacyjne (płaski układ o symetrii D_{3h}). Przykładowym związkiem z tej grupy jest cyklotrikrzemian wapnia – cyklowollastonit (rys. 8) – ważny składnik wielu tworzyw ceramicznych.



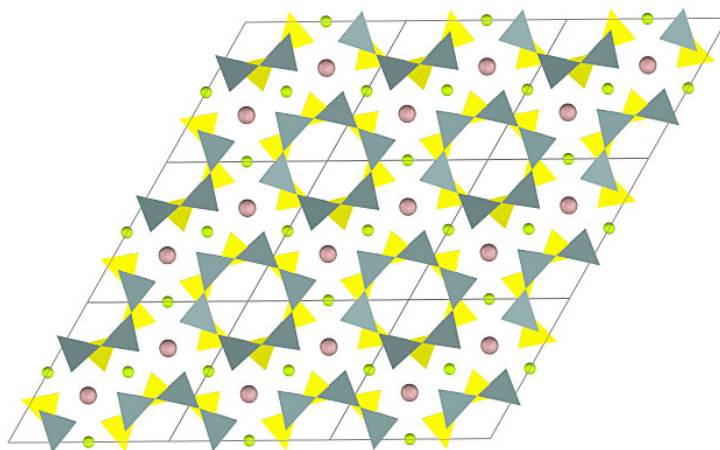
Rysunek 8. Cyklotrikrzemian wapnia – $\text{Ca}_3[\text{Si}_3\text{O}_9]$ cyklowollastonit. Rzut [100].

Cyklotetrakrzemiany zawierają w składzie tetracykloaniony $\text{Si}_4\text{O}_{12}^{4-}$ (cztery połączone narożami tetraedry). Począwszy od pierścieni czteroczłonowych możliwe stają się różne wzajemne ułożenia tetraedrów (konformacje), w baotytucie (rys. 9) istnieje anion o „idealnej” symetrii D_{4h} .



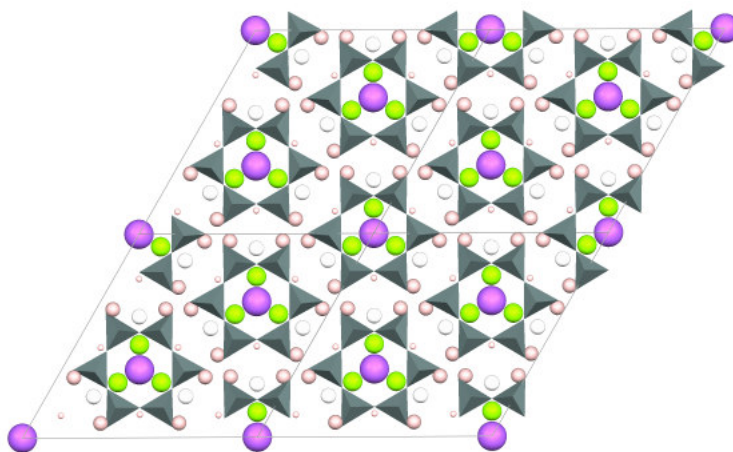
Rysunek 9. Cyklotetrakrzemian barowo tytanowy – baotyt $\text{Ba}_4\text{Ti}_4[\text{Si}_4\text{O}_{12}]\text{O}_{16}\text{Cl}$. Pozycje tytanu może podstawiać niob, glin lub żelazo, pozycje krzemu – glin. Tytan (szare kulki) występuje w koordynacji oktaedrycznej, ale pozostałe tleny są ukryte jako należące do tetraedrów krzemowych (czerwone kulki to jon tlenkowy O^{2-}).

Najbardziej znanym i dosyć rozpowszechnionym cykloheksakrzemianem jest beryl (rys. 10). Zawiera on sześciocząłkowe pierścienie o wysokiej symetrii D_{6h} z kątem Si–O–Si bliskim 180° .



Rysunek 10. Cykloheksakrzemian berylowo-glinowy - beryl $\text{Be}_3\text{Al}_2[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$. Rzut [001].
Dla przejrzystości pierścieni leżący poniżej zaznaczono innym kolorem.

Innym znanym cyklokrzemianem jest turmalin (rys. 11). Zawiera on w swojej strukturze pierścienie o symetrii bliskiej C_{6h} (kąty Si–O–Si wynoszą 132° i 143°) oraz aniony boranowe BO_3 i grupy OH^- .



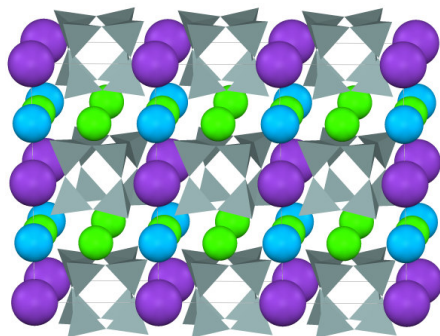
Rysunek 11. Turmalin $\text{NaMg}_3\text{Al}_6[\text{Si}_6\text{O}_{18}](\text{BO}_3)_3(\text{OH})$. Rzut na płaszczyznę [001]. Dla przejrzystości rysunku nie pokazano nie tylko tlenów związanych z krzemem, ale i tlenów grup BO_3 i OH^- . Kolor fioletowy to kationy z pierwszej grupy układu okresowego. Białe kulki to wodór z grup OH^- . Małe jasne kuleczki to bor, większe – glin.

Na przykładzie minerałów tej grupy w tabeli 4 pokazano duży rozrzut spotykanych długości wiązań i symetrii anionów krzemotlenowych. Widać, że o ile kationy wymuszają na plastycznym anionie poważne deformacje kształtu to wiązania Si–O w pierścieniu na ogół niewiele różnią się długością, wyjątkowo o 0.23 Å, a zwykle dużo mniej.

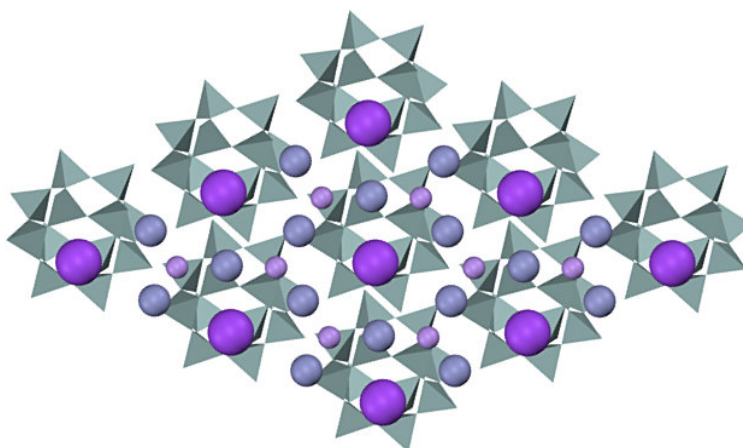
Tabela 4. Długości wiązań w wybranych krystalicznych związkach zawierających sześcioczłonowy pierścień krzemotlenowy [17].

<i>Nazwa minerału</i>	<i>Grupa symetrii punktowej anionu</i>	<i>Długości wiązań Si–O [Å]</i>	<i>Maksymalna różnica długości pomiędzy wiązaniami Si–O [Å]</i>	<i>Uwagi</i>
Bazyt	D _{6h}	– 1.596 – 1.570	0.025	na zmianę
Turmalin	C _{3v} , bliski C _{6v}	– 1.630 – 1.645	0.015	równe w Si ₂ O
Dioptaz	S ₆	– 1.638 – 1.650	0.012	na zmianę
Łowozieryt	D _{3d}	– 1.600 – 1.529 – 1.667 – 1.657 – 1.597 – 1.588	0.078	
Dravit	C _{3v}	– 1.680 – 1.761	0.080	równe w Si ₂ O
Petrasyt	C _{2h}	– 1.629 – 1.624 – 1.638 – 1.629	0.012	niektóre równe w Si ₂ O
Odinsowit	C ₁	– 1.640 – 1.668	0.028	
siloksan D4	bliski D ₂	– 1.628 – 1.652 – 1.636	0.024	

Dużo rzadszymi minerałami od monocyklorzemianów są dicyklokrzemiany. Charakterystycznym elementem są występujące w strukturze podwójne pierścienie zbudowane z dwóch pierścieni pojedynczych połączonych wspólnymi tlenami. Taka konstrukcja powoduje, że wszystkie tetraedry są trzeciorzędowe a układ atomów jest na tyle sztywny, że brak jest jego odmian konformacyjnych. Przykładem jest turkiestanit (rys. 12) i milaryt (rys. 13).

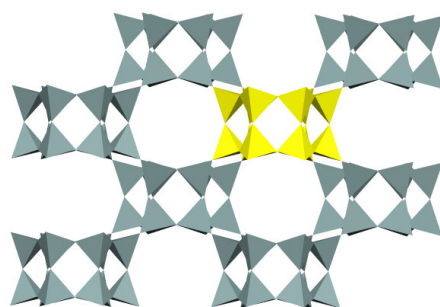


Rysunek 12. Turkiestanit $\text{Th}(\text{Ca}, \text{Na})_2(\text{K}_{1-x}, \text{[]}_x)[\text{Si}_8\text{O}_{20}] \cdot n(\text{H}_2\text{O})$. Rzut [100].

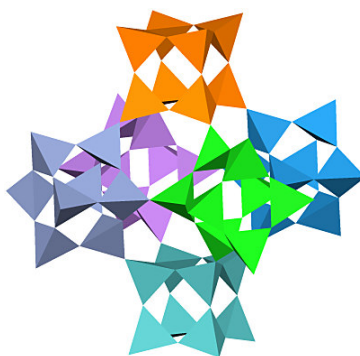


Rysunek 13. Widok pod kątem fragmentu struktury milarytu $\text{KCa}_2\text{AlBe}_2[\text{Si}_{12}\text{O}_{30}]$.

Pierścienie krzemotlenowe występujące w cyklokrzemianach jako jednostki niezależne stanowią ważny element strukturalny, ponieważ są obecne także w innych grupach krzemianów stanowiąc na przykład element budujący krzemiany szkieletowe. Niektóre zeolity bezglinowe (silikality) można na przykład „rozebrać” bez reszty na dicykloaniony (rys. 14 i 15), np. chabazyt może być traktowany jako zbiór połączonych ze sobą układów dicykloheksakrzemianowych.



Rysunek 14. Fragment struktury czysto krzemionkowego chabazytu [30]. Zaznaczono fragment złożony z podwójnych pierścieni sześciocłonowych.



Rysunek 15. Fragment struktury czysto krzemionkowego ITQ-29 – niedawno (2004 r.) syntezowanego czysto krzemionkowego analogu zeolitu A [31]. Fragmenty złożone z podwójnych pierścieni rozróżniono kolorami.

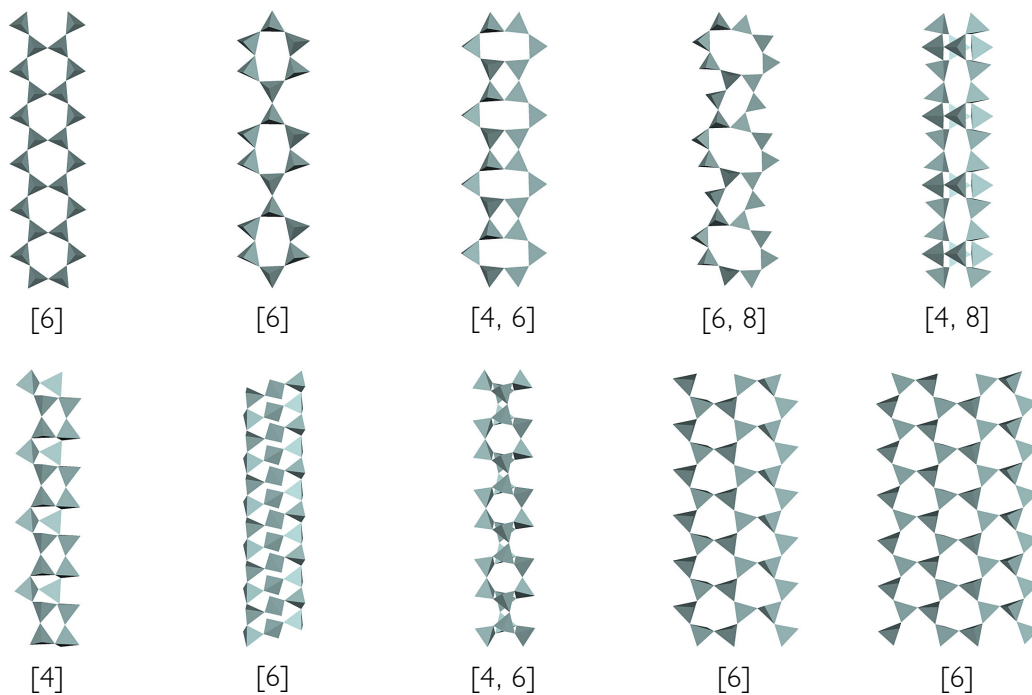
2.1.5. Układy pierścieniowe w krzemianach skondensowanych

Pozostałe grupy krzemianów ($D \geq 1$: ino-, phyllo- i tekto-krzemiany) charakteryzują się anionem zbudowanym z niepoliczalnej liczby połączonych ze sobą tetraedrów w jednym lub więcej kierunkach i za wyjątkiem monoinokrzemianów zbudowane są w oparciu o powtarzający się motyw pierścieniowy. Członowość pierścieni i sposób ich ułożenia w strukturze polianionu porządkuje te grupy.

Inokrzemiany zawierają anion krzemotlenowy złożony z niepoliczalnej liczby tetraedrów ułożonych w łańcuchach. Istnieje wiele typów takiego łańcuchowego anionu, ponieważ łańcuch może być pojedynczy (monoino-) lub wielokrotny (oligoino-, np. diino-), o różnej przemienności, powtarzalności, prosty lub rozgałęziony (rys. 16). Wśród nich dominują mono- i diinokrzemiany o prostych łańcuchach i periodyczności 2 i 3. Łańcuchy łącząc się tworzą wstęgę zbudowaną z pierścieni. Typowo są to pierścienie sześciocłonowe, ponieważ tylko wyjątkowo

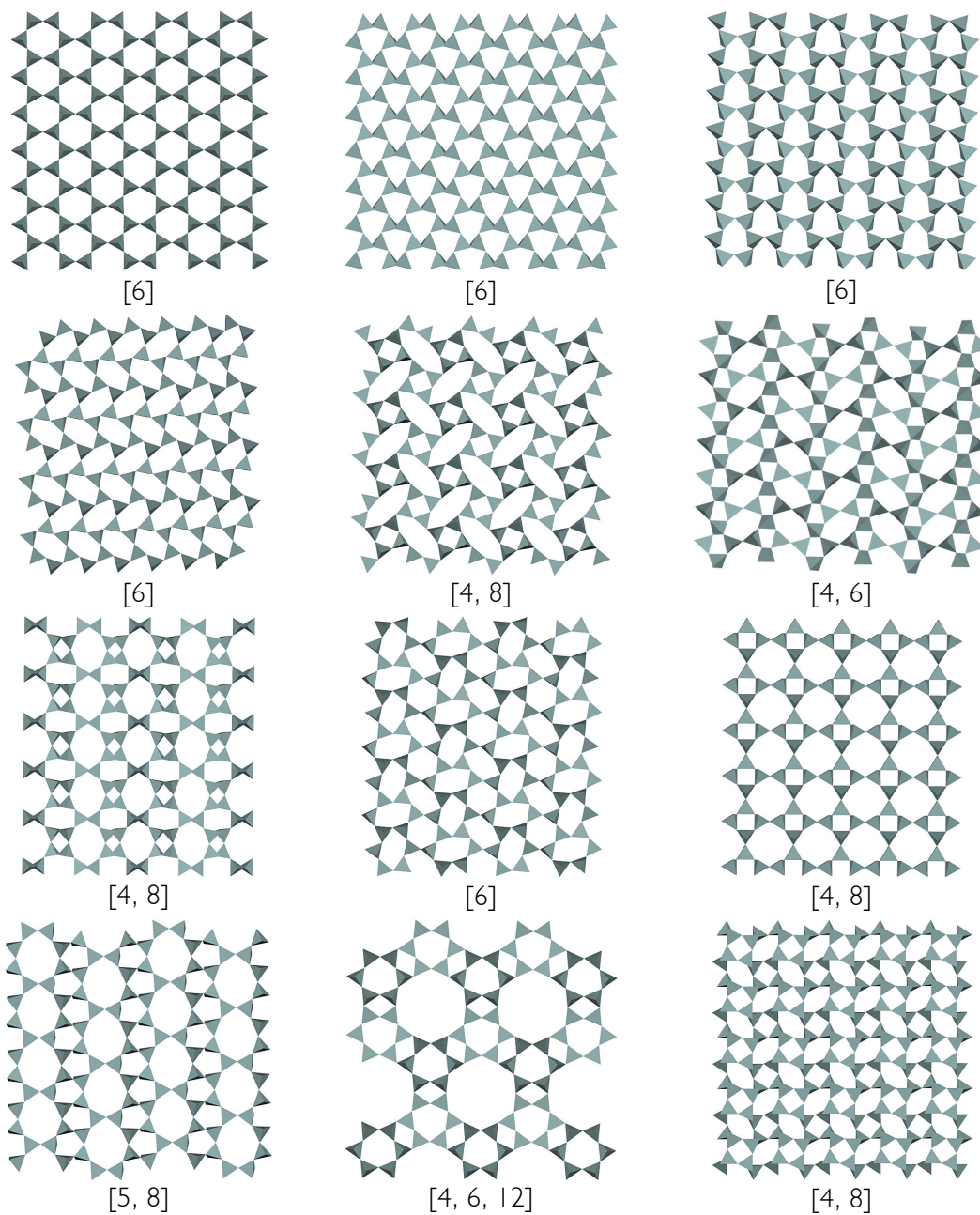
zdarza się łączenie między pierścieniami za pomocą kolejnych tetraedrów (stąd pierścienie czteroczłonowe w inokrzemianach są rzadsze).

Rysunek 16. Przykładowe inoaniony z motywem pierścieniowym. Z długości łańcucha wycięto około 29 Å (bazy danych Mincrust i ICSD). W nawiasach opisano krotność występujących pierścieni.



Fyllokrzemiany zawierają złożony anion krzemotlenowy będący warstwą zbudowaną z nieskończonej ilości połączonych narożami łańcuchów. Powstaje w ten sposób warstwa o niepoliczalnej w dwóch kierunkach ilości tetraedrów. Rzadkim przypadkiem jest występowanie warstwy podwójnej. W warstwie pojedynczej wszystkie tetraedry są trzeciorzędowe a w podwójnej są dodatkowo także czwartorzędowe. Różnorodność istniejących fylloanionów wynika z różnej przemienności tworzącego je łańcucha, jego konformacji i sposobu łączenia się ich w warstwę. Powtarzającym motywem w warstwie jest pierścień (lub rzadziej dwa pierścienie) (rys. 17).

Rysunek 17. Przykładowe fylloaniony. Z warstwy wycięto obszar około $32 \times 32 \text{ \AA}$ na podstawie informacji z baz danych Mincryst i ICSD. W nawiasach opisano krotność występujących pierścieni.

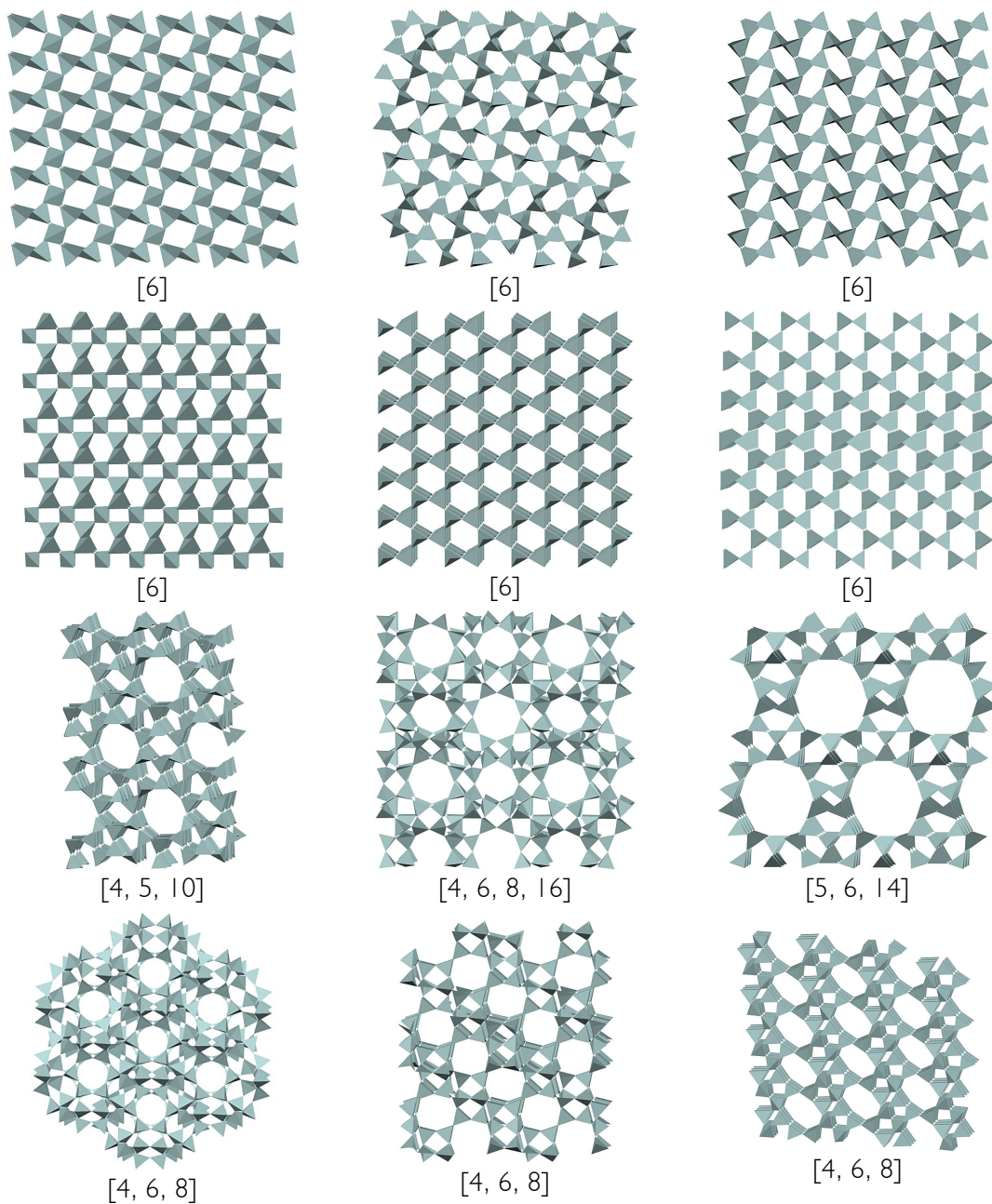


Cechą charakterystyczną tektokrzemianów jest niepoliczalna ilość połączonych ze sobą tetraedrów krzemotlenowych rozciągająca się w trzech niezależnych kierunkach przestrzeni. W tej grupie tetraedry tworzą trójwymiarowy polimer. Najczęściej wszystkie tetraedry są czwartorzędowe i wówczas w strukturze nie ma innych atomów niż krzem i tlen (jest to krzemionka). W przypadku szkieletu przerywanego pojawiają się tetraedry trzeciorzędowe a szkielet można traktować jako tektoanion. Podobnie w wyniku podstawień krzemu przez jony o innym niż +4 ładunku pojawia się wypadkowy niezerowy ładunek i musi on być kompensowany przez dodatkowe jony obecne w strukturze.

Do najważniejszych tektokrzemianów należą przede wszystkim wszystkie formy krzemionki: amorficzna, kwarc, trydymit, krystobalit, moganit, koezyt, keatyt, liczne silikalite i zeolity. W grupie tej podstawowa jednostka strukturalna, jaką jest pierścień (zbudowany z tetraedrów) tworzy większe struktury: komory i kanały (rys. 18).

We wszystkich grupach krzemianów skondensowanych typowym elementem "budulcowym" są powtarzające się układy pierścieni cztero- i sześciocłonowych. Często w formie najwyższej symetrycznej.

Rysunek 18. Przykładowe tektokrzemiany i tektoaniony pokazujące różnorodność występujących pierścieni krzemotlenowych. Z warstwy wycięto obszar około $32 \times 32 \text{ \AA}$ na podstawie informacji z baz danych Mincryst i ICSD. W nawiasach opisano krotność występujących pierścieni.



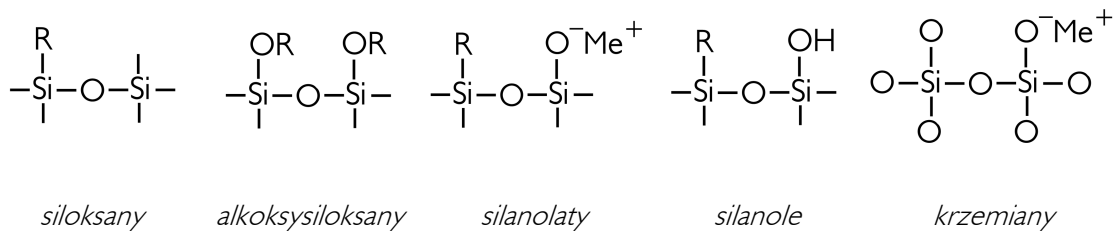
2.2. Siloksany

Krzem tworzy związki chemiczne na -4 (np. Mg_2Si), 0 (Si), $+2$ (SiO , SiF_2), $+3$ (Si_2Cl_6 , Si_2H_6) i $+4$ (np. SiO_2 , SiH_4) stopniu utlenienia. Typowym dla niego jest $+4$ i na takim stopniu utlenienia występuje w związkach krzemoorganicznych. Zgodnie z definicją [32, 33] związki krzemoorganiczne to takie, które zawierają przynajmniej jedną grupę organiczną przyłączoną do krzemu *bezpośrednio* poprzez atom węgla. Definicja wyklucza więc związki takie jak np. SiC , H_3SiCN czy $Si(OCH_3)_4$ (grupę związków tego typu zaproponowano nazwać „krzemianoorganicznymi” [33] (ang. organosilicates)).

Związki krzemu są różnie spostrzegane w zależności od „patrzącego”, chemicy organicy widzą je jako podstawniki, krzemoorganicy spostrzegają raczej grupy organiczne jako podstawniki a z punktu widzenia chemii krzemianów połączenia krzemotlenowe z grupami organicznymi zasługują na nazwę krzemianów molekularnych. Zgodnie z powyższymi definicjami do krzemianów molekularnych należy zaliczyć wszystkie związki oparte na szkielecie krzemotlenowym i zakończone grupami organicznymi a więc zarówno część związków krzemoorganicznych jak i część związków krzemianoorganicznych.

Te z pośród związków krzemoorganicznych, które są oparte na jednostce strukturalnej R_2SiO (gdzie R jest grupą alkilową) są nazywane siloksanami a polimery na nich oparte – polisiloksanami (ich przemysłowa nazwa: silikony jest chemicznie nieadekwatna gdyż grupa związków rzeczywiście nosząca nazwę *silikony* zawiera – analogicznie do *ketonów* – ugrupowanie zawierające tlen związany wiązaniem podwójnym, stosowana jest też nazwa silanony). Słowo „siloksany” wywiedzione zostało z połączenia angielskich słów: silicon, oxygen i alkane. W popularnym, mniej formalnym podejściu siloksanami są także związki, w których $R = -H$, $-OR$ i inne, np. $H_3SiOSiH_3$ – disiloksan a nie zawiera połączenia Si–C. Typowym siloksanem jest polidimetylosiloksan $((CH_3)_2SiO)_n$ oznaczany skrótowo PDMS.

Można wyróżnić następujące podstawowe grupy związków chemicznych opartych na połączeniach krzemotlenowych:

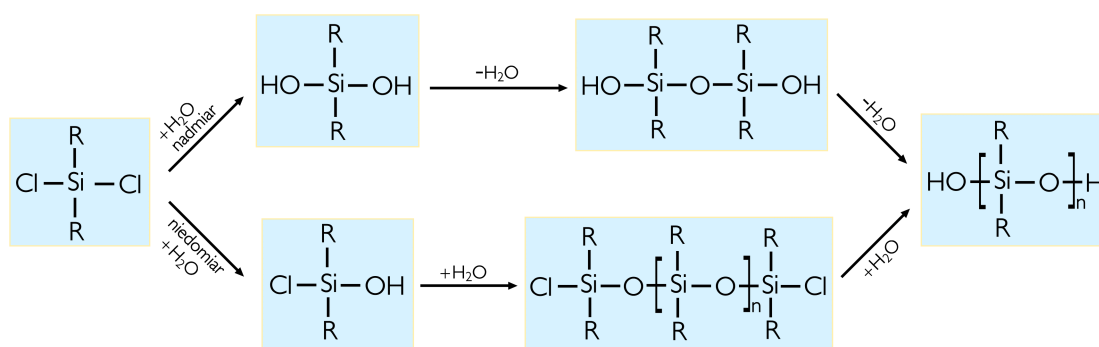


Wspólnym elementem tych grup jest łańcuch lub szkielet z naprzemiennie połączonych atomów krzemu i tlenu.

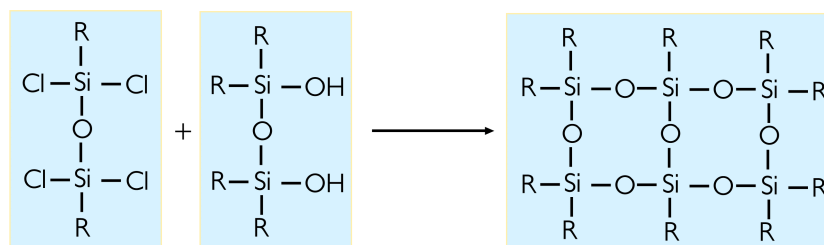
Dla siloksanów konsekwencją istnienia terminalnych grup organicznych jest występowanie ich w postaci kryształów molekularnych, co skutkuje większym odizolowaniem od siebie fragmentów krzemotlenowych oraz (w porównaniu do krzemianów) bardzo niską temperaturą topnienia, tak że najprostsze z nich występują w postaci ciekłej (w warunkach normalnych).

2.2.1. Synteza siloksanów

Pierwszym krokiem w kierunku chemii krzemooorganicznej było wyizolowanie krzemu: $4\text{K} + \text{K}_2\text{SiF}_6 \rightarrow \text{Si} + 6\text{KF}$ (Berzelius, 1824). Następnie otrzymano lotny SiCl_4 (w reakcji $\text{Si} + 2\text{Cl}_2 \rightarrow \text{SiCl}_4$). Pierwszym związkiem krzemooorganicznym był czteroetylosilan odkryty przez C. Friedla i J. Crafta w 1863 r. (reakcja czterochlorosilanu z dwuetylkim cynku: $2\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 + \text{SiCl}_4 \rightarrow \text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_4 + 2\text{ZnCl}_2$). W latach 1901–1930-tych Kipping (autor nazwy „silikony”) otrzymał wiele różnych silanów (i chlorosilanów) za pomocą reakcji Grignarda i badał produkty ich hydrolizy. Drogę do masowej produkcji otworzyło odkrycie komercyjnej (opatentowanej w 1941 r.) metody otrzymywania prekursora Me_2SiCl_2 (w reakcji: $\text{Si} + \text{CH}_3\text{Cl} \rightarrow (\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2 + \text{inne_chlorosilany}$). Hydroliza i następnie polikondensacja prekursora prowadzi do otrzymania różnych związków siloksanowych:



W powyższej reakcji powstają także w dużej ilości oligosiloksany cykliczne (głównie D_4). Ogólnie możliwe jest otrzymywanie bardziej skomplikowanych związków, np. możliwe jest otrzymywanie produktów zawierających skondensowane pierścienie krzemotlenowe:



Analogiczne reakcje kondensacji mogą być oparte na innych parach grup, np.: chlorowec i $-\text{OR}$, chlorowec i $-\text{OH}$, NH_2 i $-\text{OH}$. Przykładowo związki alkoksypowstają w reakcji typu: $\text{R}_3\text{SiCl} + \text{ROH} \rightarrow \text{R}_3\text{SiOR} + \text{HCl}$.

Ponieważ pożądane w przemyśle właściwości mają polisiloksany o długich łańcuchach to otrzymywane w reakcji hydrolizy chlorosilanów oligo- i cyklosiloksany należy poddać reakcji polimeryzacji (w tym otwieraniu pierścieni) katalizowanej przez KOH .

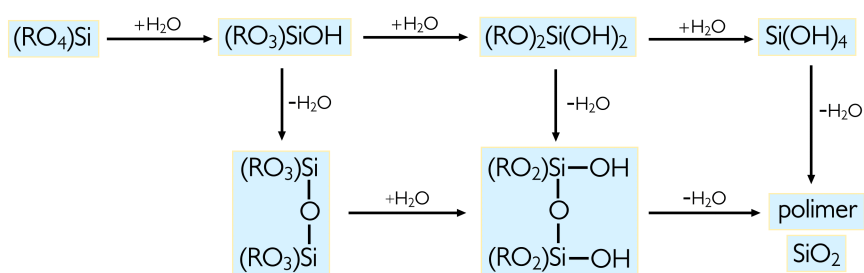
Polisiloksany („silikony”) są w powszechnej produkcji przemysłowej ($\sim 10^6$ ton/rok). Brak węgla w łańcuchu polimerowym pozwala je spostrzec jako „polimery nieorganiczne”. Mogą być liniowe, cykliczne i rozgałęzione. Są to związki bardzo stabilne z powodu obecności silnego wiązania krzem–tlen i krzem–węgiel. Występują w postaci elastomerów, smarów, żywic, klejów, cieczy. Otrzymywane z nich materiały i powłoki charakteryzują się dobrymi właściwościami izolacyjnymi, hydrofobowymi, odpornością termiczną i biernością chemiczną. W porów-

naniu do materiałów opartych na węglu są droższe, ale w wielu zastosowaniach lepsze lub niezastąpione a produktem ich termicznego rozkładu w miejsce sadzy, dwutlenku węgla i węglowodorów jest głównie obojętny dla środowiska naturalnego dwutlenek krzemu.

Inną metodą otrzymywania siloksanów jest hydroliza alkoksylanów. Np. odpowiednie przeprowadzenie hydrolizy trójalkoksylanów pozwala otrzymać oligosiloksan o szkieletie krzemotlenowym układającym się w zamkniętą klatkę zbudowaną z 8, 10, 12... Atomów krzemu (tzw. T_8 , T_{10} , T_{12}) [34]. Z pośród nich tylko T_8 i jego pochodne oraz nierozdzielona mieszanina poreakcyjna dostępne są w handlu (Aldrich). Synteza krzemooorganiczna została zebrana w monografiach [2, 32].

2.2.2. Metoda zol-żel

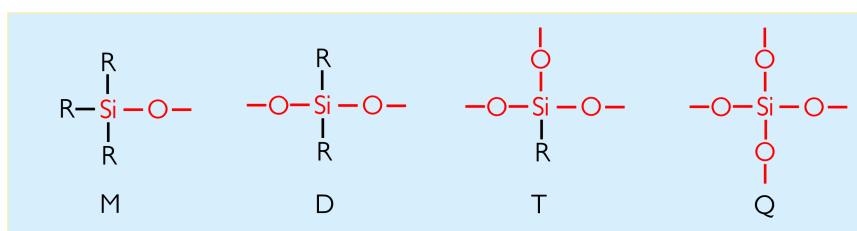
W procesie wytwarzania szkielec i ceramiki, zwłaszcza cienkich warstw i w wytwarzaniu nowych materiałów do badań szerokie zastosowanie znalazła metoda zol-żel oparta na hydrolizie alkoksylanów:



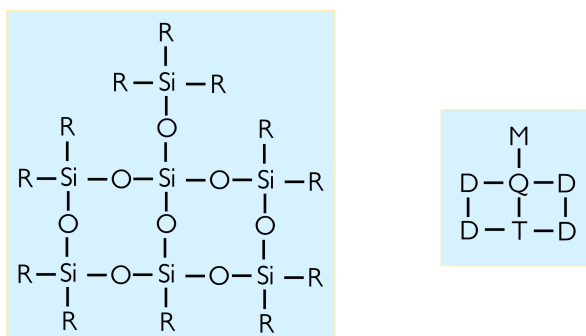
Produktem końcowym tak prowadzonej kondensacji jest czysta krzemionka w postaci o bardzo rozwiniętej powierzchni właściwej (znana pod nazwą areosilu). Metoda zol-żel polega na mieszaniu alkoksylanów, alkoholu i odpowiednich związków metali. W wyniku reakcji otrzymuje się doskonale zhomogenizowany półprodukt do dalszej (termicznej) obróbki prowadzącej do syntezy krzemianów.

2.2.3. Rodzaje siloksanów

Do ogólnego opisu struktury siloksanów (i polisiloksanów, np. przemysłowych żywic silikonowych) stosuje się często następujące skróty literowe merów: "M" – R_3SiO "D" – R_2SiO_2 , "T" – RSiO_3 i "Q" – SiO_4 (od ang. „monofunctional”, „difunctional” itd):



Tak zdefiniowane jednostki strukturalne różnią się ilością tlenów w bezpośrednim otoczeniu krzemu. Ponieważ tlen występujący w powyższych merach jest wspólny z następnym merem w makromolekule to poprawnym ilościowo zapisem jest: "M" – $\text{R}_3\text{SiO}_{1/2}$ "D" – $\text{R}_2\text{SiO}_{2/2}$, "T" – $\text{RSiO}_{3/2}$ i "Q" – $\text{SiO}_{4/2}$. Stosowanie tych symboli pozwala uprościć zapis. Poniżej przykładowy siloksan w zapisie pełnym i skróconym:



Domyślnie M oznacza $-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$, inne grupy zaznacza się w wykładniku: np.: M^{H} , $\text{M}^{\text{C}_2\text{H}_5}$, M^{Ph} .

Podobnie jak w przypadku krzemianów siloksany można podzielić w zależności od budowy części krzemotlenowej molekuly. Typowe nazwy będące w użyciu wraz ze stosowanymi skrótowymi oznaczeniami zebrano w tabeli 5.

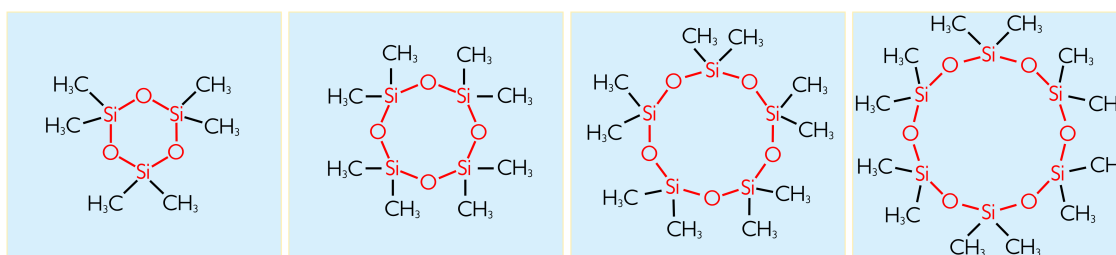
Tabela 5. Rodzaje prostych siloksanów niepolimerycznych

Nazwa	Wzór ogólny	Przykłady
alkoksylosiloksany	$R_nSi(OR)_{4-n}$	„M ₁ ”
alkoksydisiloksany	$R_nSi_2O(OR)_{6-n}$	„M ₂ ”
oligosiloksany	$R(R_2SiO)_nR$	MDM, MD ₂ M, ...
cyklosiloksany	$(R_2SiO)_n$	D ₂ , D ₃ , D ₄ , ...
silseskwioxany	$(RSiO_{3/2})_n$	T ₆ , T ₇ , T ₈ , T ₁₂ , T ₁₂ , ...
układy mieszane	–	TM ₃ , QM ₄ , ...

Disiloksany są najprostszymi substancjami, w których występuje połączenie Si–O–Si – tzw. „mostek krzemotlenowy” – cecha charakterystyczna również di-krzemianów.

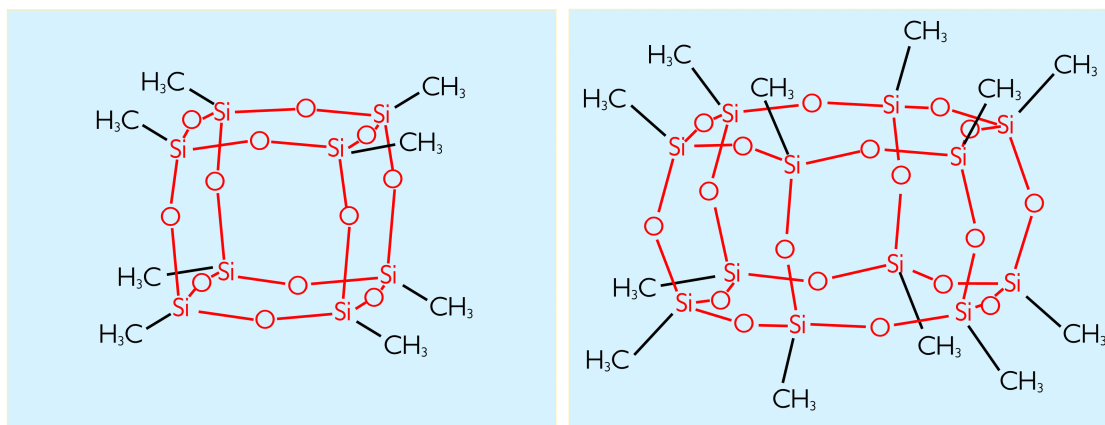
2.2.4. Cyklosiloksany

Specyficzną grupę oligosiloksanów stanowią cyklosiloksany ponieważ nie mają grup terminalnych – składają się z identycznych członów układających się w pierścieni. Są one półproduktem na drodze przemysłowej syntezy polisiloksanów, ponieważ powstają w dużej ilości w reakcji hydrolizy chlorosilanów a znane są od lat 40-tych XX w. [35]. Cyklosiloksany z różnie podstawionymi grupami organicznymi używane są do wytwarzania hybrydowych polimerów organiczno-nieorganicznych. Ze względu na dużą elastyczność połączenia Si–O–Si pierścienie powyżej $n \approx 8$ przypominają zachowaniem łańcuch i stąd zainteresowanie skupia się na pierścieniach o małej członowości. Poniżej przedstawiono typowe cyklosiloksany:



Są to kolejno D₃ – heksametylocyklotrisiloksan, D₄ – oktametylocyklotetrasiloksan, D₅ – decametylocyklopentasiloksan i D₆ – dodecametylocykloheksasiloksan.

Do cyklosiloksanów należą także sferosiloksany – „siloksany wielościenne” zbudowane z pierścieni połączonych w zamknięte wielościany. Typowymi sferosiloksanami są T_8 – oktametylosilsekwioksan i T_{12} – dodecametylosilsekwioksan:

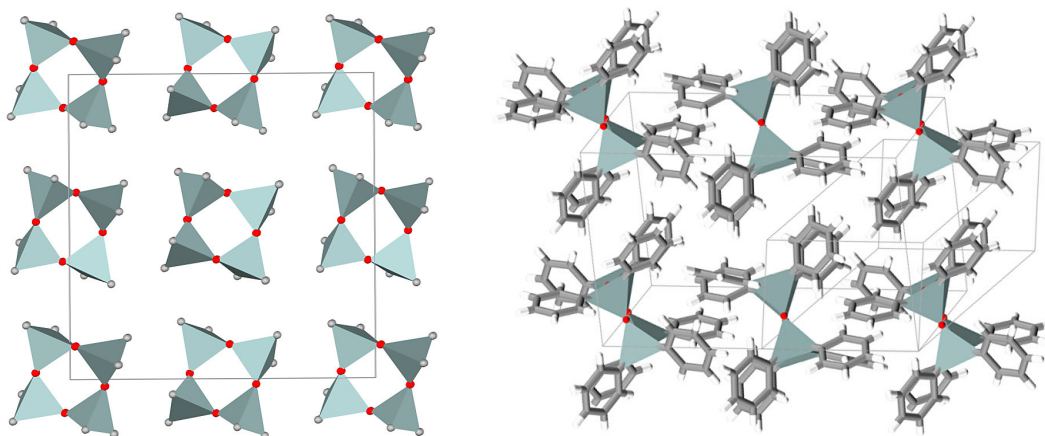


Synteza wodor- i inaczej podstawionych sferosiloksanów (materiały hybrydowe) została opracowana w latach 80-tych XX w. [36, 37, 38]. Z przemysłowego punktu widzenia silsekwioksany (w tym i sferosiloksany) są mniej wartościowe, ponieważ typowym celem syntez są łańcuchy, jednakże w ostatnich kilkunastu latach sferosiloksany zaczęły być interesujące ze względu na lekkość i własności izolacyjne materiałów z nich otrzymanych. Materiały tego typu stanowią polimery krzemoorganiczne, w łańcuchach których wbudowane są klatki zbudowane z pierścieni krzemotlenowych – np. na bazie T_8 .

2.3. Aniony krzemotlenowe a siloksany

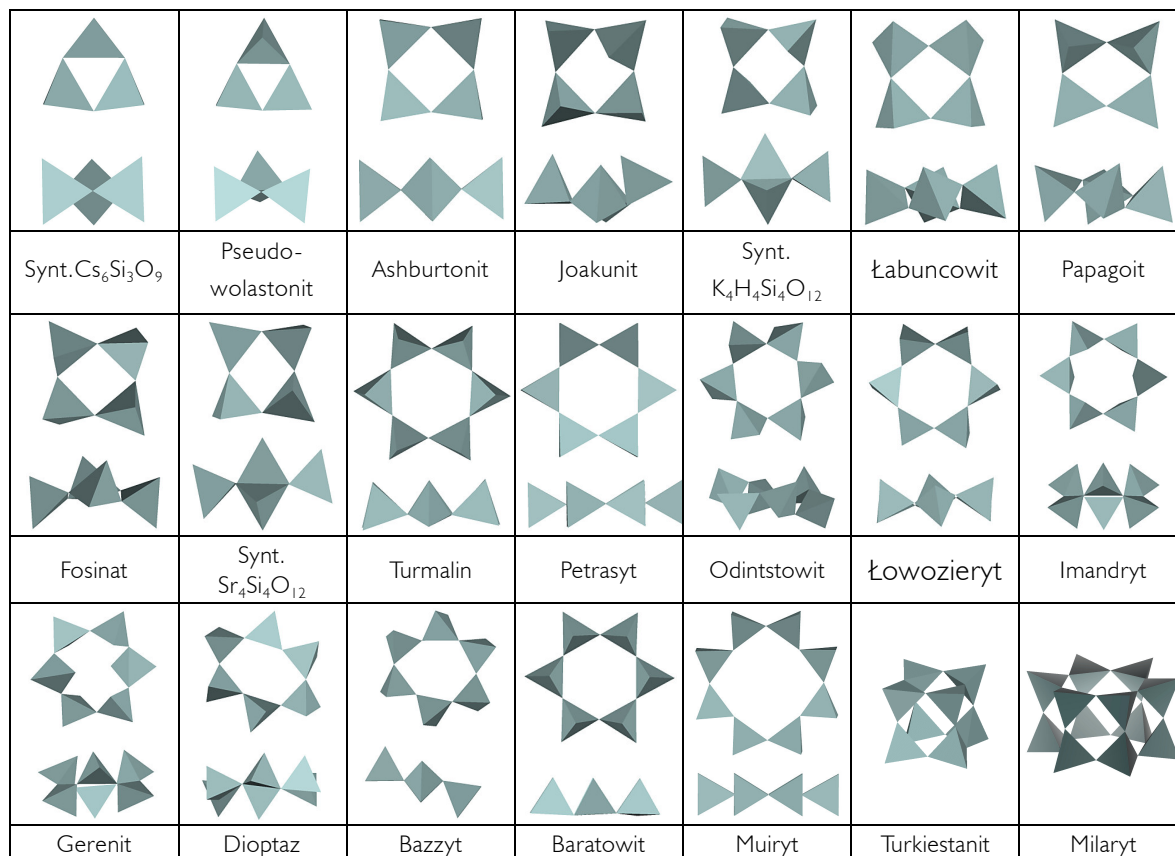
Krzemiany i siloksany zbudowane są w oparciu o połączenia krzemotlenowe. Wśród licznej grupy siloksanów można wskazać takie, które wykazują znaczne podobieństwo do anionów krzemianowych. Będą to te, w których fragment krzemotlenowy ma budowę identyczną a udział fragmentów organicznych sprowadzony jest do niewielkich grup pełniących rolę podstawników.

Połączenie Si–O–Si charakteryzuje się dużą elastycznością kąta, co powoduje dużą ilość możliwych konformacji zwłaszcza wśród pierścieni pojedynczych. Wraz ze stopniem polimeryzacji rośnie udział części wspólnej a więc i podobieństwo siloksanów do krzemianów. Ogólnie podobieństwo siloksanów do krzemianów rośnie wraz z rzędowością tetraedrów ponieważ nie tylko otoczenie krzemu w siloksanach upodabnia się do otoczenia krzemu w anionach krzemianowych ale i upodabniają się konformacje fragmentu krzemotlenowego. Odnalezione w bazie danych CSD struktury siloksanów wykazują zwykle ułożenie krzemotlenowego fragmentu molekuly w sposób bliższy ułożeniu zrelaksowanemu (rys. 19) względem spotykanej różnorodności w minerałach krzemianowych (rys. 20).



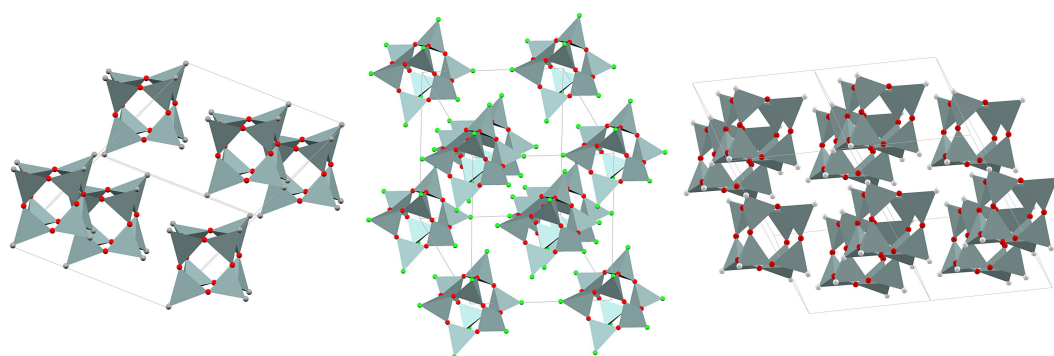
Rysunek 19. Struktury krystaliczne: oktametylocyklotetrasiloksan i oktafenylcyklotetrasiloksan

Obecność kationów w strukturach krzemianów wymusza na anionie krzemotlenowym często nieoptymalną konformację a siloksany, zwłaszcza te z grupami metylowymi łatwiej przyjmują kształt wynikający z minimum energetycznego molekuly. Stąd wynika duża różnorodność spotykanych w krzemianach konformacji anionów cyklokrzemianowych (rys. 20).



Rysunek 20. Konformacje pierścieni krzemotlenowych według bazy danych ICSD.

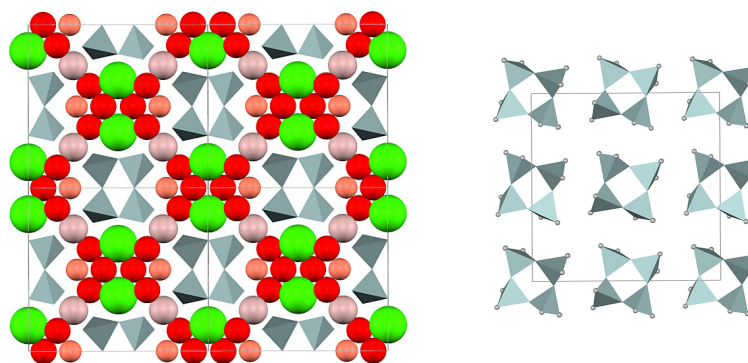
Aniony krzemianów zbudowane w oparciu o jednostki Q_D rzadko mają konformacje podobne do konformacji podobnych im siloksanów. Bardziej sztywne (a więc i podobne) są połączenia oparte na jednostkach Q_T i Q_Q , ponieważ układ ma mniejszą swobodę orientacji w przestrzeni (rys. 20 i 21).



Rysunek 21. Struktury krystaliczne: oktahydrosiloeskwioksan, oktachlorosiloeskwioksan, oktametylosiloeskwioksan

Jeśli nie liczyć polimeru siloksanowego to można napisać, że nie zostały dotychczas zsyntezowane siloksanowe odpowiedniki większych anionów krzemianowych (ani tektokrzemianowych).

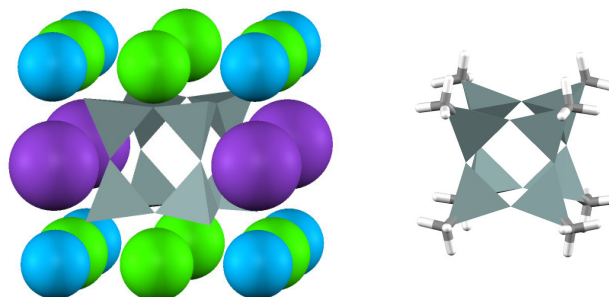
Na przykład pierścień czteroczłonowy stanowi wspólną cechę dwóch różnych grup związków: minerałów krzemianowych, np. grupy joakinitu i nadkewikitu i cyklosiloksanów o wzorze $(R_2SiO)_4$, pierścienie w strukturze krystalicznej leżą nawet w podobnej odległości od siebie (rys. 22).



Rysunek 22. Fragmenty krystalicznych struktur papagoitu i siloksanu D4 (po prawej). Trzy tleny i węgiel w otoczeniu krzemu połączone w tetraedr dla podkreślenia podobieństwa do analogicznego anionu krzemianowego.

Na przykład układ podwójnych pierścieni czteroczłonowych stanowi wspólną cechę dwóch różnych grup związków: minerałów krzemianowych, np. grupy Steacyitu i sferosiloksanów o wzorze $(RSiO_{3/2})_8$ (rys. 23). Tak duża część wspólna,

oparta na silnych wiązaniach Si–O powinna powodować podobieństwa na widmach oscylacyjnych.



Rysunek 23. Fragment struktury turkiestanitu (po lewej) i siloksan T8 (po prawej). Trzy tleny i węgiel w otoczeniu krzemu połączono w tetraedr dla podkreślenia podobieństwa do anionu krzemianowego.

2.4. Spektroskopia oscylacyjna krzemianów i siloksanów

2.4.1. Metoda

Spektroskopia oscylacyjna w podczerwieni opiera się na zjawisku selektywnego oddziaływania promieniowania podczerwonego z substancjami chemicznymi (w praktyce najczęściej absorpcją). Efekt Ramana związany jest z nieelastycznym rozpraszaniem promieniowania podczerwonego przez substancje chemiczne (w praktyce promieniowania monochromatycznego). Głównym praktycznym zastosowaniem tej metody jest identyfikacja fazowa i uzupełnia się ona na tym polu z rentgenowską dyfrakcją proszkową. (Szeroki teoretyczny i instrumentalny opis metody można znaleźć w wielotomowej monografii [39] i innych [40, 41, 42]).

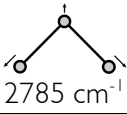
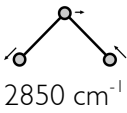
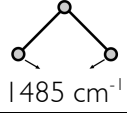
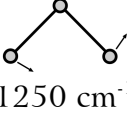
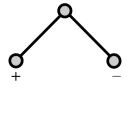
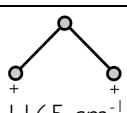
Poza analizą fazową znalazła ona również zastosowanie jako teoretyczna metoda badań strukturalnych, gdyż częstościom fal elektromagnetycznych z zakresu podczerwieni odpowiadają częstości drgań własnych ugrupowań atomów.

Historycznie najstarsze zastosowanie tej metody to analiza porównawcza widm, gdzie bez wnikania w przyczyny znajduje się korelacje pomiędzy obecnością pasm na widmie substancji chemicznej a jej budową chemiczną. Wyniki takich obserwacji zebrane są w tak zwane tabele korelacyjne i znajdują szerokie praktyczne zastosowanie. Analiza korelacyjna wiąże występowanie pasma z obecnością jakiegoś ugrupowania chemicznego, teoretyczne metody prowadzą do bardziej skomplikowanego zrozumienia ich pochodzenia aczkolwiek najczęściej da się wskazać ugrupowanie mające udział dominujący.

Substancja chemiczna to zbiór trwale połączonych ze sobą atomów. Opis oscylacji układu atomów zależy od sposobu zdefiniowania tych połączeń. Wygodnym sposobem widzenia ich jest teoria wiązań walencyjnych. Teoria ta zaniedbuje oddziaływania dalszego zasięgu oraz oddziaływania atomów, dla których wzór Lewisa nie przewiduje oddziaływania (połączenia).

W obrębie tej teorii układ atomów widzimy jako zbiór punktów materialnych połączonych parami oddziaływaniami (wiązaniami chemicznymi) zachowującymi się jak sprężyny. Stąd oscylacje atomów wokół położenia równowagowych. Oscylacje odbywające się wzdłuż wiązania nazywamy rozciągającymi a w prostopadłym deformacyjnymi. Typowe oznaczenia z tym związane zebrano w tabeli 6.

Tabela. 6. Sześć różnych typów oscylacji na przykładzie grupy CH₂ formaldehydu (H₂C=O) wraz z przyjętymi w pracy oznaczeniami.

Rozciągające (stretching) ν	symetryczne (ν_s)		 2785 cm ⁻¹
	antysymetryczne (ν_{as})		 2850 cm ⁻¹
Zginające (bending) δ	β w płaszczyźnie	symetryczne (σ (δ) - nożycowe - <i>scissoring</i>)	 1485 cm ⁻¹
		antysymetryczne (ρ - wahadłowe, kołyszące - <i>rocking</i>)	 1250 cm ⁻¹
	γ, π poza płaszczyznę	symetryczne (τ - skręcające - <i>twisting, torsion</i>)	 1165 cm ⁻¹
		antysymetryczne (ω (γ) - wachlarzowe, wahające - <i>wagging</i>)	 1165 cm ⁻¹

Każdy atom w trójwymiarowej przestrzeni ma trzy stopnie swobody ruchu i stąd układ połączonych N atomów ma ich $3N$. Absorpcja promieniowania elektromagnetycznego oznacza (rezonansowy) przekaz energii pomiędzy falą a materią a ten z kolei zachodzi poprzez oddziaływanie elektryczne. Oddziałuje wektor elektryczny fali elektromagnetycznej z wektorem chwilowego (zmiennego) pola elektrostatycznego generowanego przez ruch dodatnio naładowanych zębów atomowych. Z tego wynika, że musi to być taki ruch, który to zmienne pole wytwarza, jest to jedna z reguł wyboru i w podczerwieni dotyczy zmiany momentu dipolowego. Jeśli rozważanym układem jest pojedyncza izolowana molekula w stanie gazowym to z powyższego powodu należy spośród wszystkich $3N$ ruchów odrzucić te, które są translacją lub rotacją molekuly jako całości. Pozostałe skoro nie powodują ani translacji ani rotacji muszą zachowywać położenie środka masy i są częstotaciami własnymi danego układu atomów. Dla molekuly o symetrii wyższej niż C_1 będą to oscylacje związane z jej elementami symetrii i dlatego analiza

symetrii molekuly pozwala lepiej zrozumieć widma i przewidywać aktywność bądź nieobecność pasm na widmach.

Stosowaną metodą jest analiza w oparciu o teorię grup. Metoda ta używając symetrii punktowej molekuly klasyfikuje jej oscylacje. Dla spektroskopii w podczerwieni warunkiem absorpcji promieniowania przez daną oscylację normalną jest, aby ta oscylacja wywoływała zmianę momentu dipolowego. Zmianę momentu dipolowego opisuje ruch prostoliniowy (czyli związany co najmniej z jednym z wektorów układu kartezjańskiego (x , y lub z)). Dla każdej grupy symetrii punktowej istnieje „tabela charakterów” zawierająca informacje o tym, zgodnie z którą klasą symetrii transformują się wektory układu kartezjańskiego. W ten sposób wiadomo czy dana oscylacja wywołuje zmianę momentu dipolowego. Podobnie można wskazać oscylacje związane z translacją i rotacją. Z kolei dla wystąpienia efektu Ramana istotne jest, aby dana oscylacja normalna należała do klasy symetrii, zgodnie z którą transformują się iloczyny lub kwadraty wektorów układu kartezjańskiego (ponieważ warunkiem aktywności w widmie Ramana jest zmiana polaryzowalności a tej z kolei odpowiadają iloczyny lub kwadraty tych wektorów). Pozwala to odrzucić te, które powodują tylko translacje i rotacje a z pozostałych wybrać te, które wykazują aktywność w widmie.

Wyróżnia się następujące klasy oscylacji [43]:

A – oscylacja symetryczna względem osi o najwyższej krotności;

B – oscylacja antysymetryczna względem osi o najwyższej krotności;

E i F – oscylacje podwójnie i potrójnie zdegenerowane;

Dodatkowo różnicuje się oznaczenia zaznaczając symetryczność bądź antysymetryczność względem: środka symetrii (g/u), innej osi ($1/2$) i płaszczyzny symetrii ($'/'$).

W wyniku tej analizy (posługując się terminologią teorii grup) otrzymuje się reprezentację przywiedlną składającą się z $3N-6$ klas (reprezentacji nieprzywiedlnych) wraz z określeniem ich aktywności w podczerwieni i w ramanie. Są to tzw. drgania normalne połączonych ze sobą wiązaniami chemicznymi atomów.

Drganie normalne to jest drganie harmoniczne wszystkich atomów (ruch kolektywny) wokół ich położeń równowagi. Atomy osiągają swoje maksymalne wychylenia w tej samej chwili (synchronicznie) (= są w fazie). Przy założeniu niewiel-

kiego wychylenia i parabolicznego potencjału (przybliżenie harmoniczne) każde drganie normalne może być wzbudzone bez wzbudzania pozostałych. Ruch oscylacyjny całej molekule jest wynikiem nałożenia się wszystkich $3N-6(5)$ takich niezależnych oscylacji.

Jeśli powyższą analizę zastosujemy do układu atomów będącego fragmentem ciała stałego (przybliżenie molekularne) to wyniki będą jedynie mniej lub bardziej dobrym przybliżeniem ze względu na interakcje ugrupowania atomów z otoczeniem:

- zniesienie translacji i rotacji – molekula lub fragment jest związany ze swoim otoczeniem i stąd translacja i rotacja może się uaktywnić (reguły wyboru);
- rozszczepienie w polu krystalicznym – wpływ otoczenia w ciele stałym;
- rozszczepienie korelacyjne – międzycząsteczkowa korelacja drgań (efekt Davydowa, grupa ilorazowa);
- rezonans Fermiego – rozszczepienie wynikające z nałożenia nadtonu z tonem podstawowym (przy zachowaniu tego samego typu symetrii oscylacji i sprzężenia mechanicznego pomiędzy nimi), także oddziaływanie dwóch tonów podstawowych np. dwóch $\nu(\text{OH})$ leżących w jednej molekule H_2O jest tego typu rezonansem mechanicznym, ale nie zalicza się go do rezonansu Fermiego gdyż analiza drgań normalnych już to uwzględnia;

Przybliżenie izolowanej molekule jest w miarę dobre dla kryształów molekularnych i związków heterodesmicznych z anionami kompleksowymi, gdy silniej związane fragmenty są od siebie izolowane obszarami słabszych wiązań.

2.4.2. Spektroskopia oscylacyjna a wiązanie chemiczne

Ponieważ częstości własne układu powiązanych atomów zależą nie tylko od mas atomów, ale i siły tych wiązań a ta z kolei zależy od rozkładu ładunków to zbiór tych częstości własnych jest jego unikalną cechą, swego rodzaju odciskiem palca. Ponieważ jednocześnie wpływ wiązania na otoczenie maleje z odległością można stwierdzić, że metoda ta „widzi” wiązanie chemiczne, przez co jest jedną z najlepszych metod badania połączeń chemicznych. Taka czułość na uporządkowanie bliskiego zasięgu odróżnia ją od metody rentgenowskiej i pozwala zastosować do ciał amorficznych.

Rozkład ładunków (gęstości elektronowej) określa charakter wiązań chemicznych i stąd dla podobnych układów atomów podobieństwo widm oscylacyjnych może oznaczać podobieństwo charakteru chemicznego. Analogicznie brak podobieństwa, przesuwanie się analogicznych pasm sugeruje jako jedną z możliwości zmianę charakteru wiązania chemicznego.

Na podstawie widm oscylacyjnych możliwe jest także wnioskowanie, co charakteru (mocy) wiązań chemicznych. Metoda Wilsona [44, 45] pozwala wyznaczyć stałe siłowe oddziaływań międzyatomowych, z pośród których stała siłowa rozciągająca jest bardzo bezpośrednią (uwolnioną od wpływu masy) pojedynczą liczbą charakteryzującą wiązanie chemiczne. Ponieważ stała siłowa zależy od rozkładu gęstości elektronowej opracowano kilka metod wyznaczania na jej podstawie rzędu wiązania. Są to: model ładunku wiązaniowego Parra, Simona i Borkmana [46], metoda Siberta [47], model elektrostatyczny Görlicha [48], model ładunków efektywnych Ohwady [49]. W modelach tych na podstawie stałej siłowej oblicza się bezpośrednio rząd wiązania lub oblicza się ładunek wiązaniowy interpretowany później w kategoriach rzędu wiązania.

Obecnie dzięki dostępnej na podstawie obliczeń *ab initio* gęstości elektronowej można wyznaczyć się parametry charakteryzujące wiązanie chemiczne wprost z niej z pominięciem stałej siłowej – metoda AIM („atom in molecule”) [50].

2.4.3. Spektroskopia oscylacyjna pierścieni krzemotlenowych

Zarówno spektroskopia oscylacyjna jak i chemia krzemooorganiczna liczą sobie dużo lat i stąd podstawowa wiedza w zakresie korelacji widmo – struktura została zebrana w „tabelach korelacyjnych” [39, 41, 51, 52]. Typowe częstości charakterystyczne opisane w nich zostały zebrane w tabeli. 7.

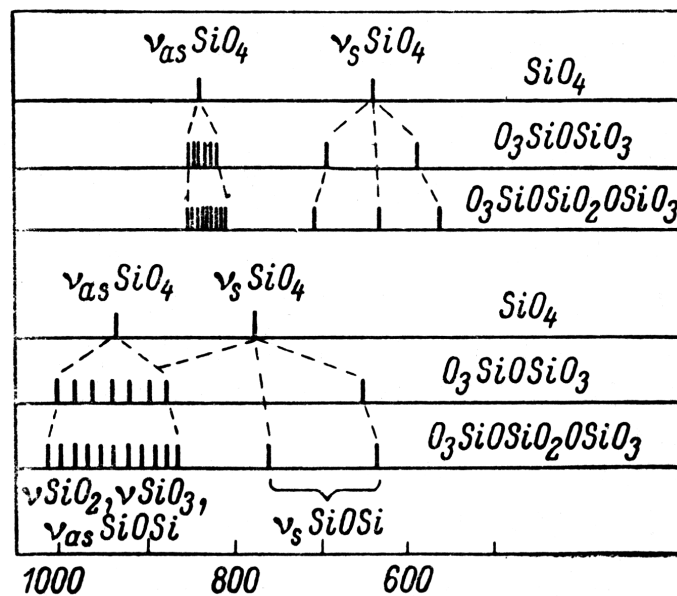
Tabela. 7. Częstości charakterystyczne siloksanów

<i>Ugrupowanie</i>	<i>Zakres [cm⁻¹]</i>
Si-H	2140–2100 (v) i 850–800 (w)
Si-H ₂	2150–2110 (v) i 950–920 (δ) i 840–895 (w)
Si-H ₃	2160–2140 (v) i 950–930 (δ) i 930–910 (δ)
Si-CH ₃	1410 (słabe δ _{asymCH₃}), 1280–1255 (δ _{symCH₃}) i 860–760 (ρ _{CH₃} i ν _{Si-C}) (1Me–765, 2Me–855 i 800)
Si-CH ₂ -R	1410 (δ _{CH₂}) i 1250–1200 (w _{CH₂}) i 760–670 (ρ _{CH₂})
Si-C ₂ H ₅	1250–1220 i 1020–1000 i 970–945
Si-C ₆ H ₅	1225–1100 (pierścień + nieco ν _{Si-C}) (i 1430, 730, 695 – fenyl)
Si-O-CH ₃	2860 (ν _{as CH₃}) i 1190 (ρ _{CH₃})
Si-O-C ₂ H ₅	1175–1165 i 1100–1075 i 965–940
Si-O-R	1110–1000 (ν _{as Si-O-C (C-O) (tak jak Si-O-Si)}) i 850–800
Si-O-CH ₂ -R	1190–1140 i 1100–1075 i 990–945
Si-O-aryl	970–920 (ν _{Si-O})
Si-X	F: 1000–800, Cl: 625–420
Si-OH	3700–3200 (ν _{OH}) i 1030 (δ _{Si-OH}), 955–835 (ν _{Si-O})
Si-O-Si	1125–1010 (ν _{as Si-O-Si}) (łańcuchy: 1085 + 1020)
Si-CH=CH ₂	1615–1590 (ν _{C=C}) i 1410–1390 (δ _{CH₂}) i 1020–1000 (w _{CH}) i 980–950 (w _{CH₂})
cyklo (-Si-O-) _n	n=3: 1020, n=4 i 5: 1090
Si-N	3570–3390 (ν _{NH₂}), 1540 (δ _{NH₂}), Si-NH-Si: 3400, 1175, 935

Analizą widm małych molekuł siloksanowych zajmował się Lazariev [60]. Dokonał on szczegółowych przypisań dla kilku interesujących molekuł. Dla tetrametoksysilanu przypisał następująco pasma (podczerwień, cm⁻¹): 311 i 404 – δ(O-Si-O), 639 – ν_sSiO₄, 825 i 838 – ν_{as}SiO₄, 1093 – νCO, 1190 i 1469 – CH₃. Dla krystalicznego heksametylosiloksanu (CH₃)₆Si₂O (najprostsza molekula siloksanowa zawierająca mostek Si-O-Si) – określił pochodzenie wszystkich pasm w następujący sposób [cm⁻¹]:

$\nu_{as} + \delta + \tau + \tau$	1161
$\nu_{as} + \delta$	1138
$\nu_{as} + \tau - \tau$	1105
$\nu_{as} + \tau - \tau$	1079
ν_{as}	1057
$\nu_{as} + \delta - \delta$	1009
$\nu_s(\text{SiC}_3) + \delta$	652
$\nu_s(\text{SiC}_3)$	625
$\nu_s + \tau$	584
$\nu_s + \tau$	571
$\nu_s + \tau$	552
ν_s	517
$\nu_s + \tau - \tau$	503
$\nu_s - \tau$	480
$\nu_s - \tau$	455

Przedstawił także schemat przesuwania się pasm w miarę łączenia się kolejnych tetraedrów krzemotlenowych (siloksany u góry a krzemiany na dole rysunku (rysunek pochodzi z pracy [60]):



Widać, że pasma związane z drganiem rozciągającym Si–O (symetrycznym) schodzą do bardzo niskich liczb falowych (co jest raczej nieintuicyjne). Lazariev dokonał także przypisań widm w podczerwieni ciekłych cyklosiloksanów (cm^{-1}):

- D3: 309 – $\rho(\text{SiC}_2)$, 390 – $\gamma(\text{SiC}_2)$, 450 – $\delta(\text{SiOSi})$, 607 – $\nu_s(\text{SiOSi})$, 688 – $\nu_s(\text{CSiC})$, 790 – $\nu_{as}(\text{CSiC})$, 1020 – $\nu_{as}(\text{SiOSi})$;
- D4: 471 i 548 – $\nu_s(\text{SiOSi})$, 656 i 693 – $\nu_s(\text{CSiC})$, 794 – $\nu_{as}(\text{CSiC})$, 1077 – $\nu_{as}(\text{SiOSi})$;
- D6: 489 i 523 – $\nu_s(\text{SiOSi})$, 588, 611, 631 – $\nu_s(\text{SiOSi}) + \delta$, 1070–1090 – $\nu_{as}(\text{SiOSi})$.

Dla siloksanów zawierających podwójne pierścienie krzemotlenowe (tzw. sferosiloksany) zakres 220–480 cm^{-1} został określony jako charakterystyczny [53, 54, 55, 56]. Występują tam pasma związane (obejmujące oscylacją) cały układ podwójnego pierścienia.

Podobnie jak w przypadku siloksanów interpretacja widm oscylacyjnych krzemianów zebrana została w opracowaniach zbiorczych [57, 58, 59]. Dogłębną analizę widm oscylacyjnych krzemianów można znaleźć w pracach [60, 21].

Najprostszym układem atomów, który należy wziąć pod uwagę przy analizie widm krzemianów jest tetraedr krzemotlenowy. Na podstawie pomiarów widm alkalicznego wodnego roztworu Na_4SiO_4 , w którym jon SiO_4^{4-} można traktować jako w znacznym stopniu swobodny [61] znane są pozycje pasm izolowanego SiO_4^{4-} . Zgodnie z reprezentacją przywiedlną ($\Gamma_{\nu}^{\text{SiO}_4} = A_1^R + E^R + 2F_2^{R,IR}$) są to cztery pasma [21]:

- 450 cm^{-1} (E);
- 605 cm^{-1} (F_2);
- 780 cm^{-1} (A_1) i
- 933 cm^{-1} (F_2).

Model izolowanego tetraedru najlepiej sprawdza się przy interpretacji widm oscylacyjnych krystalicznych i amorficznych monokrzemianów, gdzie pasma występujące na widmie zwykle da się podzielić na grupy odpowiadające pasmom izolowanego SiO_4^{4-} . Tetraedr wbudowany w ciele stałym ulega oddziaływaniu otoczenia („pola krystalicznego”) i dlatego dużym ułatwieniem w interpretacji widm jest, gdy poza krzemem pozostałe kationy w strukturze wiążą się z tlenem dużo

słabiej (tzw. „miękkie kationy”), przez co słabo deformują i w niewielkim stopniu sprzęgają oscylujące aniony krzemianowe a pasma związane z kationami wypadają w dalekiej podczerwieni. Są to np.: Na^+ (210–260 cm^{-1}), K^+ (150–210 cm^{-1}), Ca^{2+} (245–257 cm^{-1}), Zn^{2+} (228–246 cm^{-1}) [62], Fe^{2+} (320 cm^{-1}), Mn^{2+} (320 cm^{-1}), Li^+ (<320 cm^{-1}) [60]. Typowe zakresy występowania pasm na widmie oscylacyjnym anionu krzemotlenowego dla monokrzemianów ziem alkalicznych to [21]:

- 400–440 cm^{-1} – ν_2 – deformacyjne O-Si-O^- ;
- 500–650 cm^{-1} – ν_4 – deformacyjne O-Si-O^- ;
- 820–850 cm^{-1} – ν_1 – rozciągające symetryczne Si-O^- i
- 860–1060 cm^{-1} – ν_3 – rozciągające antysymetryczne Si-O^- .

Oznaczenia $\nu_1 - \nu_4$ odnoszą się do interpretacji widma oscylacyjnego monokrzemianu rozumianego jako zaburzone widmo izolowanego tetraedru SiO_4^{4-} i stąd np. pasma zakresu oznaczanego jako ν_3 są interpretowane jako związane ze zniesieniem degeneracji drgania typu F_2 dla izolowanego tetraedru SiO_4^{4-} .

Począwszy od dikrzemianów w strukturze anionu krzemianowego pojawia się „mostek” Si-O-Si a na ich widmach względem widm monokrzemianów pojawiają się dodatkowe pasma w zakresie 650–700 cm^{-1} oraz powyżej 1000 cm^{-1} (1000–1200 cm^{-1}). Pochodzenie tych pasm zostało określone [60, 63, 21], pochodzą one od drgań rozciągających Si-O-Si . Ogólnie na podstawie różnych prac [60, 59, 21] na widmach oscylacyjnych dikrzemianów pasma występują w następującej kolejności (od niższych liczb falowych):

- drgania podsieci kationowej (pasma niektórych kationów leżą wyżej),
- drgania deformacyjne symetryczne O-Si-O ,
- drgania deformacyjne antysymetryczne O-Si-O ,
- drgania rozciągające symetryczne Si-O-Si ,
- drgania rozciągające symetryczne Si-O^- ,
- drgania rozciągające antysymetryczne Si-O^- ,
- drgania rozciągające antysymetryczne Si-O-Si .

Widma oscylacyjne cyklokrzemianów również charakteryzują się występowaniem dodatkowych pasm różniących je od monokrzemianów (w podobnym rejonie: 600–800 cm^{-1}) [21, 55, 64, 65, 66], zyskały one nazwę „pasm pierścieniowych” (770–800 cm^{-1} – 6R, 740–770 cm^{-1} – 3R [60], 700–760 – 3R [65 na

podstawie badań izotopowych], 750 – [64]). Np. na widmie α -Ca₃Si₃O₉ jest pasmo 718 cm⁻¹ pochodzące od pierścienia trójczłonowego [64, 21]. W przypadku pierścienia o idealnej symetrii (D_{nh}) istnieje tylko jedno takie pasmo 725 cm⁻¹ – 3R, 633–650 cm⁻¹ – 4R, 610 cm⁻¹ – 6R [66] i jest związane z osią symetrii o najwyższej krotności (A₂). Natomiast rozszczepienie pasma pierścieniowego związane jest z topologicznym nieporządkiem [67, 68] – od rodzaju deformacji pierścienia zależy liczba dodatkowych pasm a stopień deformacji wpływa już tylko na ich pozycję. W swojej monografii Lazariev [60] przedstawił analizę widm cyklokrzemianów zawierających anion Si₃O₉⁶⁻, Si₄O₁₂⁸⁻, Si₆O₁₈¹²⁻. Określił następujące częstotliwości [cm⁻¹] i kolejność pasm:

- drgania deformacyjne Si–O i rozciągające M–O
(469, 461, 385, 544, 492, 437 – 3R,
491, 470 – 4R, 576, 558, 518, 458 – 6R),
- drgania rozciągające symetryczne Si–O–Si
(767, 740 – 3R, 789, 745, 656, 603, 588, 568 – 4R
+ Ti–O, 780, 773, 692, 612 – 6R),
- drgania rozciągające symetryczne ⁻O–Si–O⁻
(930, 948 – 3R, 926 – 4R, 923, 881 – 6R),
- drgania rozciągające antysymetryczne ⁻O–Si–O⁻
(1041 – 3R, 962 – 4R, 952 – 6R) i
- drgania rozciągające antysymetryczne Si–O–Si
(1007, 1065 – 3R, 1106 – 4R, 1003, 992 – 6R).

Na podstawie przesunięć izotopowych [21] dokonano przypisań dla α -Ca₃Si₃O₉: 1075 i 1092 – ν_{as} Si₂O, 991 – ν_s SiO⁻, 925–942 – ν_{as} SiO⁻, 718 – ν_s Si₂O. W pracy [69] określono położenie pasm charakterystycznych dla pierścienia w szeregu cyklokrzemianów: 719, 706 cm⁻¹ – 3R, 654 cm⁻¹ – 4R, 617, 627 cm⁻¹ – 6R. Interpretacji widm minerałów berylu i topazu (pierścienie sześcioczłonowe) poświęcona jest praca [70] w której określono różne pasma w całym zakresie widma jako związane z pierścieniem jednocześnie jednak wskazując dla berylu zakres 520–670 cm⁻¹ i dla topazu 445–530 cm⁻¹ jako związane z ν_s Si₂O.

Jako pasma charakterystyczne dla podwójnych pierścieni czteroczłonowych (D4R) zostało określone: pasmo 463 cm^{-1} w zeolicie LTA [71], pasma 477 i 621 cm^{-1} [72] dla całkowicie krzemowego zeolitu A (silikalitu).

Jako pasma charakterystyczne dla podwójnych pierścieni sześcioczłonowych (D6R) zostało określone: pasmo 531 cm^{-1} [73], zakres $380\text{--}480\text{ cm}^{-1}$ w tektokrzmianach [74], pasmo 465 cm^{-1} [75] dla krzemianu warstwowego, pasmo 578 cm^{-1} [76] w zeolicie Y, pasmo 567 cm^{-1} [77] w fojazyście (FAU), pasma 531 i 615 cm^{-1} [78] dla całkowicie krzemowego zeolitu Y (FAU) (silikalitu).

2.5. Obliczanie geometrii i energii połączeń atomowych

2.5.1. Metody

Z szerokiej dziedziny, jaką jest chemia kwantowa dla tej pracy szczególne znaczenie ma możliwość teoretycznego obliczenia widma oscylacyjnego. W celu obliczenia teoretycznego widma oscylacyjnego dla zadanej substancji najpierw należy określić zarówno położenia równowagowe tworzących ją atomów jak i wyznaczyć rozkład i zmianę energii potencjalnej w zależności od ich niewielkich wychyleń z pozycji równowagowych (tzw. mapowanie powierzchni energii potencjalnej) [79]. Chemia teoretyczna rozwinęła szereg metod pozwalających obliczać potrzebne do tego wartości. Metody te można podzielić na: mechanikę molekularną, metody półempiryczne i metody *ab initio*.

1. Mechanika molekularna – metoda traktująca układ atomów jako zbiór kulek o określonej masie połączonych sprężynami, które rozciągają się i zginają podobnie do wiązań chemicznych. Parametry tych sprężyn (tzw. pole sił, będące zbiorem stałych siłowych) ustala się na podstawie analizy znanych związków chemicznych, lub obliczeń *ab initio* dla związków modelowych. Takie podejście wymaga niewiele mocy obliczeniowej, umożliwia obliczenia na wielkich zespołach atomów i jest powszechnie stosowane od dawna w celu przewidywania struktury i stabilności związków chemicznych. Nie ma jednak wystarczająco dobrego uniwersalnego pola sił, bo w każdym przypadku jest przecież inny rozkład gęstości elektronowej a więc i stałych siłowych. Nie można także tą metodą badać charakteru wiązania skoro zadaje się go *a priori* (ewentualnie można interpretować stałe

siłowe, jeśli ulegają one zmianom w trakcie obliczeń (dopasowywanie metodą najmniejszych kwadratów w tzw. odwrotnym problemie spektroskopowym)). Na podstawie zbioru stałych siłowych możliwe jest obliczenie zbioru częstości własnych układu a czyli widma oscylacyjnego modelowanego układu (metoda Wilsona–Deciusa–Crossa [40]).

2. Metody półempiryczne – bazują na równaniu Shrödingera, ale w trakcie jego rozwiązywania wiele parametrów ustalanych jest na podstawie struktury znanych związków. Wynikający z niego układ równań jest rozwiązywany metodą kolejnych przybliżeń, aż do osiągnięcia minimum energii. Metody te dają różnej jakości wyniki zależnie od pasowania danej metody do problemu (zadowolające zwykle jedynie dla problemów typowych) i od własnych oczekiwań, co do wyników, które traktuje się priorytetowo (generalnie metody półempiryczne kalibrowane są na jak najlepsze obliczanie efektów energetycznych a nie geometrycznych czy spektroskopowych) stąd otrzymuje się czasem trudne do wyjaśnienia duże rozbieżności między obliczeniami a eksperymentem generalnie jednak metody te cieszą się długą i zasłużoną renomą choćby ze względu na nieduże zapotrzebowanie na moc obliczeniową przy jednoczesnym obliczaniu niektórych lokalnych oddziaływań międzyatomowych na bieżąco. Obecnie w miarę rozwoju techniki komputerowej w coraz większym stopniu są zastępowane metodami *ab initio*.

2. Metody *ab initio* – także oparte są na równaniu Shrödingera. Ideą tych metod jest branie pod uwagę korpuskularno falowego dualizmu w opisie materii i zdążanie do kompletnego wyeliminowania w obliczeniach parametrów wywiezionych z badania znanych związków chemicznych (eksperymentalnych) i porzuceniu na używaniu podstawowych, takich jak ładunek elektronu, stała Plancka, liczba atomowa itp. W metodzie tej równanie Shrödingera rozwiązywane jest metodą samouzgodnionego pola. Jest to procedura iteracyjna, która na podstawie zadanych początkowych pozycji atomów i wybranego zestawu funkcji opisujących elektrony kolejno oblicza energię potencjalną wszystkich elektronów otrzymując zespół orbitali lepiej opisujący układ atomów niż stan poprzedni. Stanowi to podstawę do ponownego kroku obliczeń. Obliczenia prowadzi się aż dwie kolejne iteracje dadzą wyniki nie różniące się więcej niż zadane kryteria dokładności. Tak uzgodnione orbitale molekularne (lub atomowe) nazywane są sa-

mouzugodnionymi i przyjmuje się je jako najlepsze dla zastosowanej metody. Stanowią one podstawę obliczeń różnych parametrów rozważanego układu atomów (np. częstości drgań normalnych i intensywności odpowiadających im pasm). Rozwiązywanie równania Shrodingera metodą pola samouzugodnionego pierwszy zastosował D. Hartree a udoskonalił W. Fock, więc podstawową metodę *ab initio* nazywa się metodą Hartree–Focka lub w skrócie metodą HF. Metoda HF nie uwzględnia korelacji elektronów (czyli ich sposobu unikania się).

Metody *ab initio* wymagają dużo mocy obliczeniowej szczególnie gdy interesujące układy są duże (ponad 50–100 atomów) a dla użytecznych wyników potrzeba wykonać optymalizację geometryczną oraz gdy potrzeba wyników wysokiej dokładności (np. efekty katalityczne często różnią się nie więcej niż kilka kcal/mol).

Typowe zastosowania to obliczenia: struktury (odległości międzyatomowych, kątów); widm różnego rodzaju (IR, Raman, NMR); stabilności danej struktury, konformeru; energii przemian (np. kataliza), szukanie struktury o energii znanej z doświadczenia, lokalizacji jonów czy molekuł w większych strukturach, rozkładu ładunku (np. kwasowości centrów katalitycznych) i innych własności (np. momentu dipolowego, polaryzowalności), struktury kompleksu przejściowego, jego energii), ścieżki reakcji itd.

Postęp zarówno w rozwoju mocy obliczeniowej komputerów jak i samych algorytmów implementowanych w programach chemii obliczeniowej pomału otwiera drogę do powszechnego stosowania metod *ab initio* dla coraz większych układów atomów. W metodach *ab initio* jakość wyników polepsza się w dającej się zwykle racjonalnie uszeregować kolejności. Składa się na to: użyta teoria *ab initio* i wielkość i rodzaj użytego zestawu funkcji bazowych. Łącznie składają się na tzw. poziom teorii. Wysoka jakość wyników obliczeń *ab initio* (np. Znacząco wyższa zgodność obliczonych widm oscylacyjnych z rzeczywistymi, w tym także intensywności) usprawiedliwia nawet stosowanie uproszczonych modeli byle pozostać na wyższym poziomie teorii.

Obecnie typowe użycie tej metody do (np. obliczenia teoretycznego widma oscylacyjnego) sprowadza się do wyboru odpowiedniego programu komputero-

wego i podaniu prawidłowego zestawu danych wejściowych (wyborze metody, zestawu funkcji bazowych i stanu początkowego molekuly).

Typowe metody *ab initio* dostępne do wyboru w wielu programach, kolejno według rosnącej dokładności:

1. HF – Hartree-Fock – podstawowa metoda *ab initio* oparta na równaniu Shrödingera, w której energia układu liczona jest przy użyciu funkcji falowej opisującej wszystkie elektrony. Metoda ta wykorzystuje kilka przybliżeń (Born-Oppenheimera zaniedbujące funkcję falową jąder atomowych, zaniedbanie efektów relatywistycznych, przybliżenie jednoelektronowe traktujące funkcję falową całości jako kombinację jednoelektronowych funkcji falowych, zaniedbanie korelacji elektronów i inne);
2. DFT – teoria funkcjonału gęstości elektronowej, energia całkowita jest wyrażona jako funkcja gęstości elektronowej zamiast funkcji falowej. Istnieje kilka jej wersji różniących się sposobem liczenia energii korelacji i wymiany oraz metody hybrydowe (połączenie z HF). Jest zaliczana do metod *ab initio* mimo pewnego udziału parametrów wywiedzionych z danych eksperymentalnych. Oznaczenia np. BLYP, B3LYP, B3P86, B3PW91 i inne;
3. MP2, MP3 – obejmuje HF rozszerzoną o liczenie efektów korelacji elektronów metodą zaburzeń, są to metody podobnej „siły” do DFT;
4. Różne pojedyncze metody wysokiej dokładności często specyficzne dla używanego oprogramowania, np. G2, CBS.

Drugą rzeczą, którą należy określić jest zestaw funkcji bazowych opisujących elektrony. Typowe zestawy dostępne do wyboru w programach komputerowych uszeregowane kolejno według rosnącej dokładności w obliczeniach to:

1. Minimalny – zwyczajowa nazwa dla zestawu, w którym każdy elektron jest reprezentowany przez jedną funkcję bazową (pochodzącą z analitycznego rozwiązania równania Shrödingera dla atomu wodoru). Każda z nich jest konstruowana na potrzeby obliczeń z kilku funkcji typu gaussowskiego (np. Z trzech w zestawie STO-3G).
2. „Split-valence” – zestaw, w którym orbitale elektronów walencyjnych opisane są dokładniej (złożone są z więcej niż jednej funkcji bazowej, np. 3-21G oznacza 3 prymitywne funkcje gaussowskie składające się na każdy orbital

zrębu atomowego a orbitale walencyjne są złożone z dwóch funkcji bazowych każdy, z których pierwsza składa się z dwóch funkcji gaussa a druga z jednej);

3. Spolaryzowany (* - „polarized”) – do zestawu typu „split-valence” dodane są dodatkowe orbitale, np. 1s + 2p dla wodoru, np. 6-31G(d) dodaje orbitale d dla atomów ich nieposiadających i orbitale typu f dla posiadających d;
4. Rozproszony (+ - „diffuse”) – do zestawu typu „split-valence” dodane są funkcje uwzględniające odległe rejony przez użycie tych samych funkcji bazowych ale z różnymi współczynnikami skali, (przydatne np. przy anionach), (np. 6-31+G);
5. Double, tripple lub quarduple zeta – zestaw funkcji bazowych, w którym dla każdego elektronu są użyte więcej niż po jednej funkcji bazowej (włączając w to elektrony zrębu atomowego), np. cc-pVDZ, cc-pVTZ, QZVPP;
6. Różne specjalne zestawy, np. LanL2DZ dla cięższych atomów (oparty na ładunkach efektywnych zastępujących zrab atomowy).

Stąd zastosowaną metodę obliczeniową podaje się w tak długi sposób, np. HF/6-31G(d) czy np. B3LYP/6-311++G(d,p).

Cechą charakterystyczną metod *ab initio* jest wysoka dokładność otrzymanych wyników w tym także częstości i intensywności przejść oscylacyjnych.

Najpopularniejszym pakietem oprogramowania komputerowego chemii kwantowej jest Gaussian, popularne są też GAMESS, HyperChem i inne.

2.5.2. Modelowanie krzemianów i siloksanów

W symulacji komputerowej materiałów nieorganicznych materiały oparte na wiązaniu Si-O stanowią znaczną część głównie ze względu na znaczenie, jakie mają dla katalizy (np. modelowanie powierzchni – centrów aktywnych zeolitu). Modelowanie układów krzemotlenowych ma duże znaczenie dla wielu dyscyplin nauki (chemia krzemianów, chemia siloksanów, fizyka minerałów, mineralogia, chemia zeolitów, kataliza). Krzemiany i siloksany za wyjątkiem najprostszych, zbudowane są w oparciu o wielkie struktury krzemotlenowe, co stanowi istotną barierę w modelowaniu komputerowym (dla *ab initio*: czas obliczeń jest rzędu nawet lat już przy kilkuset atomach, zapotrzebowanie na pamięć operacyjną liczone jest w dziesiątkach gigabajtów). Stąd początkowo istniały jedynie prace oparte na

modelowaniu bardzo małych układów modelowych lub w oparciu o modele elektrostatyczne (pasowanie różnych potencjałów oddziaływań) czy przy pomocy dynamiki molekularnej (pasowanie „pola sił”).

Modele elektrostatyczne traktują badany układ jak idealnie jonowy (oddziaływanie za pomocą siły Coulomba lub innego potencjału pomiędzy każdą parą jonów) a modele pola sił jak idealnie kowalencyjne (oddziaływanie pomiędzy atomami powiązаныmi wiązaniami chemicznymi z uwzględnieniem poza drugim tylko trzeciego i czwartego atomu) tymczasem wiązanie Si–O ma charakter mieszany (~43% jonowy), co dodatkowo utrudnia otrzymanie uniwersalnego modelu. Obliczenia dobierają niektóre parametry modelu, tak by dopasować je do znanych danych eksperymentalnych (np. do znanych długości wiązań czy danych spektroskopowych) i tak „dofitowany” model może służyć do badania tego lub bardziej skomplikowanego układu (przemiany energetyczne, trwałość, domieszki, interpretacja widm, modelowanie cieczy itd.).

Model jest znacznie bardziej wiarygodny, gdy jego parametry określi się za pomocą metod *ab initio* (czyli bez używania żadnej wiedzy eksperymentalnej o substancji za wyjątkiem podstawowych stałych fizycznych). Najprostsze takie prace używały małych molekuł jako modeli. Modele te były źródłem parametrów przenoszonych na większe układy [np. 80, 81, 82, 83], w których parametry te nie ulegały już zmianie (np. pole sił dla potrzeb dynamiki molekularnej). Podejście takie z jednej strony ograniczało jakość tych obliczeń a z drugiej było w miarę skuteczne, ponieważ wiązania chemiczne są oddziaływaniami bliskiego zasięgu. Nadal jest to jedyna dostępna metoda dla wielkich zespołów atomów w szczególności, gdy zachodzi potrzeba modelowania reakcji chemicznej dużego układu atomów zachodzącej w czasie kilku nanosekund [84].

Z powodu powyższych komputerowych ograniczeń w miarę rozwoju mocy obliczeniowej komputerów dostępne stały się metody uproszczonego *ab initio*: tzw. metody pół empiryczne (czyli *ab initio* parametryzowane danymi eksperymentalnymi). Metodami tymi (np. CNDO, MNDO, AM1, PM3) określono kształt, długości wiązań, kąty i widma oscylacyjne dla małych molekuł i pierścieni krzemotlenowych (zwykle swobodnych, zakończonych wodorami, o członowości od 3 do około 10) [28, 85, 86, 87].

W miarę dostępności podobne obliczenia geometrii zostały powtórzone i udo-
kładnione metodami *ab initio*. Na uwagę zasługuje bardzo wczesna praca (1981
rok) [85], w której zaprezentowano wyniki optymalizacji geometrycznej $H_6Si_3O_3$
i $H_8Si_4O_4$ metodą HF/3-21G za pomocą programu GAUSSIAN 70 (dzięki dostępo-
wi do centrum superkomputerowego) (dla porównania: typowy komputer domo-
wy wówczas (np. ZX-81) miał 16KB pamięci operacyjnej a obecnie w zasięgu
możliwości komputera osobistego (PC) zaczyna być dostępne milionkrotnie wię-
cej (16GB RAM)). Mniejsze molekuly obliczano nawet wcześniej np. jon SiO_4^{4-} ,
 H_4SiO_4 (1972r.) [88]. Powtórzone i rozszerzone wyniki obliczeń geometrycznych
tą samą metodą dla małych molekuł [89, 90, 91, 92] i pierścieni krzemotleno-
wych $(H_2SiO)_n$, 2, 3, 4, 5 i 6 członowych, również zaterminowanych wodorami
przedstawiono w [93, 94]. Przeprowadzono również podobne obliczenia dla
 $n = 3, 4, 5$ ale na wyższym poziomie teorii (MP2 i HF/6-31G(d) i 6-311G(d,p)
i inne) [95, 96, 97, 98, 99] oraz dla podwójnych pierścieni (dla T_n gdzie $n = 6, 8,$
10, 12, 14 i 16) [100, 101, 102, 103, 104, 105, 106] często metodą HF/6-31G(d).

Osobną dziedziną są obliczenia dla kryształów oparte na metodzie fal płą-
skich („okresowe” *ab initio*) [np. 107, 108, 109, 110, 111, 112].

Poza obliczeniami geometryczno-energetycznymi dla modeli (klasterów)
i izolowanych molekuł osobną szeroką dziedziną modelowania krzemotlenowego
jest obliczanie zjawiska absorpcji jonów i molekuł na modelach krzemianów (ze-
olitów) [np. 113, 114, 115, 116, 117] i symulowanie mechanizmu i wyniku reak-
cji chemicznych [np.: 118, 119]. W szczególności na przykład badanie mechani-
zmu konwersji katalitycznej na zeolitach, hydrolizy krzemianów czy siloksanów
[np. 93, 120, 121, 122]. Wyzwaniem modelowania molekularnego jest obecnie
symulowanie reakcji chemicznych metodą dynamiki molekularnej opartej na *ab*
initio (ang. MD-*ab initio*).

2.5.3. Obliczanie widm oscylacyjnych

Podstawą obliczania widm oscylacyjnych jest metoda Wilsona [40] jednakże bar-
dzo różne są sposoby uzyskiwania niezbędnego do tego celu zbioru stałych siło-
wych. Najprostszą metodą i dawniej powszechnie stosowaną (od lat 50-tych XX
w.) było ręczne zmienianie wartości stałych siłowych aż metodą prób i błędów
nastąpiło uzgodnienie otrzymanego zbioru częstości ze znanymi z doświadczenia.

W wersji zautomatyzowanej program komputerowy zastępował człowieka w dokonywaniu zmian tych wartości kierując się metodą najmniejszych kwadratów i pracując w pętli programowej aż do osiągnięcia zadanej dokładności. Sposób ten niezależnie czy prowadzony ręcznie czy automatycznie ma jedną podstawową wadę a mianowicie istnieje wiele zbiorów stałych siłowych odtwarzających zadane widmo oscylacyjne i stąd niejednoznaczność przypisań pasm do drgań normalnych. Wynik takich obliczeń w dużej mierze zależy od przyjętego stanu początkowego i intuicji prowadzącego obliczenia. Wynika stąd potrzeba metody nie opartej w tak dużym stopniu na intuicji i właśnie tym charakteryzują się metody oparte na mechanice kwantowej. Wywodzące się z niej metody półempiryczne i *ab initio* po uprzedniej odpowiedniej minimalizacji energii układu dostarczają zbioru stałych siłowych, na podstawie których program (obecnie będący najczęściej produktem komercyjnym) oblicza widmo metodą Wilsona. Dokładność takiego obliczania zależy przede wszystkim od wyboru teoretycznej metody („poziomu teorii”) i sposobu reprezentacji substancji, której widmo chce się obliczyć (czy jest to fragment i jak jest zakończony, czy jest to cała molekula lub kryształ). Podstawowym problemem przy obliczaniu widma oscylacyjnego ciała stałego metodą klasterową jest wybór reprezentatywnego „kawałka”, (tzw. klastra) z ciała stałego. W przypadku kryształów molekularnych zwykle wystarczająca jest jedna molekula, ale dla pozostałych kryształów wybór nie jest oczywisty a dodatkową trudnością jest „zaterminowanie” wolnych (skrajnych) wiązań klastra. Podstawową jednostką budulcową większości krzemianów (w szczególności tektokrzemianów) są pierścienie krzemotlenowe i stąd modelowanie widm oscylacyjnych krzemianów musi się opierać o obliczenia klastrów zawierających co najmniej jeden pierścień.

Obecność grup organicznych zmienia nieco charakter wiązań w wewnętrznym szkielecie krzemotlenowym i jednocześnie ułatwia obliczenia parametrów charakteryzujących te związki gdyż minimalizuje zmiany związane z deformacją w polu krystalicznym.

W przypadku krzemianów analiza widm jest skomplikowana i posługiwanie się upraszczającymi modelami jest uzasadnione. Dovesi [123] określił, że struktura i gęstość elektronowa połączeń Si–O–Si w α -kwarcu są zdeterminowane przez

siły bliskiego zasięgu usprawiedliwiając tym zastosowanie obliczenia na klastrach w celu określania np. oscylacji Si–O.

Obliczenie widma oscylacyjnego na tym samym poziomie teorii, co optymalizacja geometryczna czy obliczenia energetyczne nakłada większe wymagania co do potrzebnej mocy obliczeniowej.

Układy najprostsze

Najprostszymi układami krzemotlenowymi są w przypadku krzemianów: pojedynczy tetraedr SiO_4^{4-} i dwa tetraedry połączone narożem a dla siloksanów będą to molekuly: szereg tetrametylosilan – tetrametoksysilan i heksametyldisiloksan. Modelowanie układów najprostszych metodą klastrową napotyka podstawową trudność, jaką jest mała wielkość klastra – spektroskopia oscylacyjna, mimo że „widzi” bliskozasięgowo to jednak jeden czy dwa tetraedry są jeszcze „małe” i znacząco oddziałują na siebie, co widać wyraźnie na widmach ortokrzemianów [21] (zniesienie degeneracji pasm typu F_2). Problem ten wyraźnie minimalizuje się dopiero dla dużych, izolujących kationów jak np. Ba^{2+} oraz dla siloksanów (kryształy molekularne).

Dla tetraedru SiO_4^{4-} w symulowanym roztworze wodnym policzono (DFT) następujące ($3N-6=9$) częstości: 345, 345, 511, 512, 513, 780, 929, 929 i 929 cm^{-1} [124]. W przypadku analogicznych obliczeń dla H_4SiO_4 pasmo dopowiadające drganiom pełnosymetrycznym przesuwają się do zakresu 710–730 cm^{-1} [125] zależnie od metody obliczeń.

W wyniku obliczeń dla $\text{H}_6\text{Si}_2\text{O}_7$ metodą HF/3-21G(d) [126] otrzymano położenie pasma związanego z $\nu_s(\text{Si}_2\text{O})$ w przedziale 709–755 cm^{-1} zależnie od kąta Si–O–Si. Podobne obliczenie (HF/6-31G(d) w symulowanym roztworze wodnym) przeprowadzono również dla $\text{H}_6\text{Si}_2\text{O}_7 + 7 \text{H}_2\text{O}$ i otrzymano 557 cm^{-1} [123] dla drgań $\nu_s\text{Si}_2\text{O}$ i porównano z przypuszczalną wartością eksperymentalną: 630 cm^{-1} (zmierzoną dla dużych temperatur i ciśnień w roztworze wodnym) [127].

Pierścienie pojedyncze

Teoretyczną analizę oscylacji pierścieni krzemotlenowych w anionach krzemotlenowych w oparciu o teorię grup przedstawił w swej monografii Lazariev [60]. Dokonał on następujących przypisań:

typ drgania	typ symetrii			
	$D_{3h} - Si_3O_9^{6-}$	$C_{3h} - Si_3O_9^{6-}$	$D_{6h} - Si_6O_{18}^{12-}$	$Si_6O_{18}^{12-} - S_6$
$\nu_{as}SiOSi$	$R, IR E'' A_2''$	$R, IR E'' R A''$	$B_{1u} IR E_{1u} A_{2g} R E_{2g}$	$IR A_u IR E_u R A_g R E_g$
$\nu_{as}O-SiO^-$	$R E', IR A_2'$	$R E', IR A'$	$IR A_{2u} E_{2u} B_{1g} R E_{1g}$	$IR A_u IR E_u R A_g R E_g$
$\nu_s O-SiO^-$	$R, IR E', R A_1'$	$R, IR E', R A'$	$IR E_{1u} B_{2u} R E_{2g} R A_{1g}$	$IR E_u IR A_u R E_g R A_g$
$\nu_s SiOSi$	$R, IR E', R A_1'$	$R, IR E', R A'$	$IR E_{1u} B_{2u} R E_{2g} R A_{1g}$	$IR E_u IR A_u R E_g R A_g$

Sitarz *et al.* [87] badając zmianę symetrii tetraedru krzemowego od T_d dla izolowanego do C_{2v} dla tetraedru w pierścieniu i potem porównując je z symetrią idealnego pierścienia krzemotlenowego (D_{3h} , D_{4h} i D_{6h}) stwierdzili, że możliwy jest podział pasm na „wewnętrzne” tetraedru (wywodzące się z drgań normalnych izolowanego tetraedru) i „zewewnętrzne” względem niego (tzw. „pseudosieciowe”) związane z istnieniem pierścienia (i charakterystyczne dla tego pierścienia). Określił, że w przypadku pierścieni o idealnej symetrii D_{nh} istnieje tylko jedno aktywne w podczerwieni „pasmo pierścieniowe” i jest ono związane z drganiem normalnym o symetrii A_2'' dla pierścienia trójczłonowego oraz A_{2u} dla czteroczłonowego i sześcioczłonowego.

Dowty [128] na podstawie obliczeń metodą Wilsona [40] poprzez dopasowywanie pola sił metodą prób i błędów, dopasował teoretyczne widma oscylacyjne różnych układów modelowych (w tym pierścieniowych) do odpowiadającym im widm eksperymentalnych, co pozwoliło mu określić, że wygodniej jest analizować drgania normalne w kategoriach istnienia w strukturze różnych tlenów mostkowych niż w kategoriach występowania różnych typów tetraedrów. Np. stwierdził, że jeśli w strukturze istnieje tylko jeden typ tlenu mostkowego (równoważność symetryczna) to istnieje tylko jedno pasmo odpowiadające symetrycznemu rozciąganiu wiązania $Si-O^{br}$ (gdzie O^{br} – tlen mostkowy). Zasugerował również, że w krzemianach i szklach krzemianowych pasmo w okolicach $600-750\text{ cm}^{-1}$ może być związane nie tylko z pojedynczymi połączeniami $Si-O-Si$, ale i z większymi strukturami, ale jego położenie już w pierścieniu sześcioczłonowym nie różni się

od położenia w widmie łańcucha. Ponadto określił drgania normalne o wysokiej częstotliwości ($1000\text{--}1100\text{ cm}^{-1}$) związane z drganiami antysymetrycznymi Si_2O jako zdominowane przez ruch tlenu.

Uchuda i Shinmei [129] policzyli półempiryczną metodą MNDO widma oscylacyjne dla różnych klasterów krzemotlenowych. Pasma związane z drganiami asymetrycznymi Si–O wypadły w okolicy 1300 cm^{-1} , większą zgodnością cechowały się obliczone pasma z zakresu zginającego: około 480 cm^{-1} .

Kim *et al.* [130] dopasował metodą Wilsona widmo oscylacyjne modelowego izolowanego pierścienia krzemotlenowego do widma benitoitu ($\text{BaTiSi}_3\text{O}_9$), co pozwoliło mu określić pasma 337 i 628 cm^{-1} jako charakterystyczne dla pierścienia (pochodzące od drgań oddychających pierścienia). Podobnie w pracy [131] dla berylu określił pasmo 323 cm^{-1} jako oddychające pierścienia sześciocząłowego w berylu a resztę pasm podzielił jako na zlokalizowane wewnątrz pierścienia i zewnętrzne. Zauważył również, że istnieje tam silne sprzężenie pomiędzy pierścieniami poprzez tetraedrycznie skoordynowany kation berylu objawiające się na widmie rozszczepieniem Davydowa. Obydwie prace wyciągają wnioski na podstawie „dopasowania” obliczonych częstotliwości z dokładnością mijającą się z rzeczywistością czasem nawet o $\sim 240\text{ cm}^{-1}$.

Mihailova *et al.* [68] obliczyła metodą Wilsona dla izolowanego pierścienia czterocząłowego pasma w zakresie $200\text{--}550\text{ cm}^{-1}$ jako pochodzące od drgań zginających i kołyszących Si–O–Si, 635 cm^{-1} jako pochodzące również od drgań zginających Si–O–Si a pasma w zakresie $850\text{--}1150\text{ cm}^{-1}$ jako pochodzące od drgań rozciągających Si–O.

Creighton *et al.* [132] metodą Wilsona zmodyfikowaną dla kryształów policzył widmo oscylacyjne dla czysto krzemionkowego sodalitu ($\text{Si}_{12}\text{O}_{24}$ – układ złożony z pierścieni cztero- i sześciocząłowych) i zauważył, że zarówno wychylenia atomów z pozycji równowagowych jak i rozkład energii potencjalnej wskazują na wyraźne istnienie dwóch grup pasm związanych z drganiami rozciągającymi Si–O: jedna czysto rozciągająca leżąca powyżej $\sim 950\text{ cm}^{-1}$ i druga będąca w przybliżeniu po połowie zmieszana z drganiami zginającymi i leżąca w zakresie $\sim 600\text{--}800\text{ cm}^{-1}$. Ta druga grupa wyraźnie różni się od grupy pasm leżących poniżej 500 cm^{-1} , w których dominują drgania zginające. Ponadto wyróżnił drgania

normalne, w których oscylujące sąsiednie tetraedry sprzężone są w-fazie (471 i 989 cm^{-1}) lub w anty-fazie (606 i 986 cm^{-1}) w grupie obejmującej cały pierścień czteroczłonowy.

West i Hench [133] korzystając z metody PM3 obliczyli dla klasterów krzemotlenowych zaterminowanych wodorami ich widma oscylacyjne i porównał z widmem amorficznej krzemionki. Pasma obliczonych widm podzielili na następujące zakresy: $1120\text{--}1150\text{ cm}^{-1}$: $\nu_{\text{as}}(\text{Si}_2\text{O})$, $850\text{--}950\text{ cm}^{-1}$: $\nu(\text{Si-OH})$, 782 cm^{-1} : $\nu_s(\text{Si-O})$, 470 cm^{-1} : $\rho(\text{Si}_2\text{O})$.

Bendale i Hench [134] policzyli metodą AM1 i PM3 widmo oscylacyjne klastra zaterminowanych grupami -OH dla pierścienia dwuczłonowego. Pasma z zakresu $798\text{--}1083\text{ cm}^{-1}$ przypisał do drgań pierścienia pomieszanych z $\delta(\text{Si-OH})$ a pasmo 798 cm^{-1} opisali jako „czysto pierścieniowe”.

Mihailiva *et al.* [135, 136] na podstawie badań modelowych dynamiką molekularną określili wpływ deformacji pierścienia (topologicznego nieporządku) na przesuwanie się pasm. Pasma obliczone metodą Wilsona opisali w kategoriach podstawowych oscylatorów: $\nu_{\text{as}}(\text{Si-O}^{\text{br}})$, $\nu_s(\text{SiO})$, $\delta(\text{SiO}_2)$, $\delta(\text{Si}_2\text{O})$, $\rho(\text{SiO}^-)$ i ponadto wyróżnili pasma pierścieniowe oddychające: 569 cm^{-1} i 267 cm^{-1} (idealny płaski pierścień czteroczłonowy). W szczególności obliczyli, że pasmo oddychające (569 cm^{-1} dla pierścienia płaskiego) wraz ze zwiększaniem się odchylenia mostka Si-O-Si od płaszczyzny pierścienia przesuwa się do niższych liczb falowych (dla odchylenia $\sim 50^\circ$ pasmo przesuwa się o $\sim 30\text{ cm}^{-1}$). Ponadto stwierdzili, że pojawienie się topologicznego nieporządku w pierścieniu powoduje rozszczepienie „pasma pierścieniowego”.

Sitarz *et al.* [87] korzystając z metody PM3 obliczyli dla klasterów krzemotlenowych zakończonych wodorami ich widma oscylacyjne. Na podstawie założonego modelu [66] zlokalizowali na eksperymentalnych widmach cyklokrzemianów pasma pierścieniowe pasujące do tego modelu: 719 cm^{-1} dla 3R w Ca_3SiO_9 , 706 cm^{-1} dla 3R w Sr_3SiO_9 , 645 cm^{-1} dla 4R w $\text{Pb}_8[\text{Si}_4\text{O}_{12}]\text{O}_4$, 617 cm^{-1} dla 6R w $\text{Na}_6\text{Ca}_3\text{Si}_6\text{O}_{18}$ i 627 cm^{-1} dla 6R w $\text{Na}_4\text{Ca}_4\text{Si}_6\text{O}_{18}$.

Hayakawa i Hench [137] dokonali obliczeń półempiryczną metodą AM1 widm oscylacyjnych wielu klasterów złożonych z połączonych tetraedrów krzemotlenowych i zakończonych grupami -OH . Dokonał następujących przypisań pasm

na obliczonych widmach: 1100–1200 cm^{-1} : $\nu_{\text{as}}(\text{Si-O})$, 870–910 cm^{-1} : $\nu_{\text{as}}(\text{Si-OH})$, 260–360 cm^{-1} : $\delta(\text{Si-OH})$, 500–600 cm^{-1} i 640–720 cm^{-1} : drgania pierścienia w jego płaszczyźnie $\nu_{\text{as}}(\text{Si-O}) + \delta(\text{O-Si-O}) + \delta(\text{Si-O-Si})$. Obliczone widmo pierścienia 6R od widma podwójnego pierścienia D6R nie różniło się ilością pasm a jedynie różnicami $\sim 30 \text{ cm}^{-1}$ w ich położeniu. Pasma z zakresu pierścieniowego przesuwają się do niższych liczb falowych wraz ze wzrostem członowości pierścienia. Na podstawie porównań widm obliczonych z eksperymentalnymi dla żelu krzemionkowego (otrzymanego metodą zol-żel) przypisał na widmach eksperymentalnych pasmo $\sim 800 \text{ cm}^{-1}$ do $\nu_{\text{s}}(\text{Si}_2\text{O})$ a ~ 562 i $456\text{--}469 \text{ cm}^{-1}$ do $\delta(\text{Si-O-Si})$.

W pracy [138] policzono metodą *ab initio* CCSD/cc_pVTZ widmo oscylacyjne dla krzemotlenowego pierścienia dwuczłonowego (1,3-cyclodisiloksanu). Molekuła $\text{H}_4\text{Si}_2\text{O}_2$ nie została jeszcze zsyntezowana, ale znane są $\text{R}_4\text{Si}_2\text{O}_2$ (gdzie R to podstawniki alkilowe). Pasma 830 cm^{-1} dla $\text{H}_4\text{Si}_2\text{O}_2$ przypisano do $\nu_{\text{s}}(\text{Si-O})$.

Tossel [125] obliczył położenie pasma $\nu_{\text{s}}\text{Si}_2\text{O}$ dla $\text{H}_6\text{Si}_3\text{O}_9$ („faza gazowa”): 606 cm^{-1} na wysokim poziomie teorii: B3LYP/6-311+G(2d,p).

Pierścienie podwójne

Interpretacja widm oscylacyjnych substancji zawierających podwójne pierścienie krzemotlenowe nabrała znaczenia od czasu zaproponowania przez Flaningen [139, 140] (1971 rok) możliwości przypisania niektórych pasm na widmach oscylacyjnych zeolitów do struktur ponadtetraedrycznych: pierścieni i podwójnych pierścieni o różnej członowości. Flaningen dokonała eksperymentalnej interpretacji zmierzonych widm w oparciu o wcześniejszą znajomość struktur krystalograficznych badanych substancji. Możliwość takiej identyfikacji bez pomocy danych strukturalnych, jedynie na podstawie widm oscylacyjnych stwarza pole do wnioskowania o substancjach amorficznych i o nieznannej strukturze (w popularnej bazie danych strukturalnych ICSD nawet dla powszechnie badanych zeolitów są tylko podstawowe struktury a siloksanów o podwójnych pierścieniach jest już ich całkiem mało). Możliwość opisu widma bardziej złożonej substancji (krzemianu, zeolitu, silikalitu, szkła) jako składającego się z drgań normalnych odpowiadających jednostkom podstawowym większym niż 2–4 atomowe budzi kontrowersje, bo sugeruje, że te drgania normalne nie zależą w istotnym stopniu od topolo-

gii sieci (a są związane z „izolowanymi” dużymi jednostkami strukturalnymi). Jest to podejście podobne do stosowanej powszechnie koncepcji „częstości grupowych” tyle, że zastosowanej do większych fragmentów. Tak więc jedni autorzy znaleźli „pasma pierścieniowe” a inni wyciągnęli wnioski że ich nie ma. Np. Bornhauser i Calzaferri [53] badali widma oscylacyjne modeli molekularnych o podwójnych pierścieniach o ogólnym wzorze $(\text{HSiO}_{3/2})_{2n}$, $n=2, 3, 4, \dots$ i stwierdzili, że ich widma charakteryzują się występowaniem pasm związanych z drganiami typu „pore-opening” struktur pierścieniowych i że występują one w zakresie 390–490, 250–440 i 210–340 cm^{-1} odpowiednio dla 4-, 5- i 6-członowych pierścieni. Podobnie Sitarz i Handke [87] badając oscylacje izolowanych pierścieni krzemotlenowych stwierdzili na podstawie analizy w oparciu o teorię grup, że pierścienie o różnej członowości i symetrii D_{nh} , posiadają charakterystyczne „częstości pierścieniowe”. Także i inni potwierdzili istnienie „pasm pierścieniowych” [55, 137, 146]. Z kolei de Man i van Santen [141] na podstawie analizy drgań normalnych dla okresowych modeli sieci zeolitu doszli do wniosku, że nie ma korelacji pomiędzy własnościami widma a obecnością większych fragmentów sieci. Podobnie Iyer i Singer [142] badając sieć zeolitu A i sodalitu znaleźli, że część drgań może być opisana jako liniowa kombinacja drgań normalnych (blisko leżących na widmie) zlokalizowanych w pierścieniu czteroczłonowym i sześcioczłonowym. Smirnov i Bougeard [143] również znaleźli, że drganie oddychające uczestniczy w wielu drganiach normalnych i nie da się wskazać jednego charakterystycznego.

Pierwszą teoretyczną pracą poświęconą udowodnieniu istnienia „pasma podwójnego pierścienia” jest publikacja Backwella [144] (1979 rok). Dokonał on obliczeń metodą Wilsona dla różnych modeli, w tym dla Si_8O_{12} i $\text{Si}_{12}\text{O}_{18}$. Napisał, że rysunek (graficzne przedstawienie) ruchu atomów jest bardzo pomocny przy interpretacji charakteru danego drgania normalnego i wskazał obliczone pasmo 536 cm^{-1} jako najbardziej charakterystyczne dla podwójnych pierścieni (D4R). Pasma to opisał jako intensywne i aktywne w podczerwieni, typu B_2 i związane z drganiami rozciągającymi i zginającymi $\delta(\text{Si-O-Si})$ mostka tlenowego zlokalizowanego *między* pierścieniami, tym samym potwierdził istniejącą opinię o występowaniu takiego pasma w zakresie 500–650 cm^{-1} . Analogicznie dla pierścieni podwójnych sześcioczłonowych określił jako charakterystyczne pasmo 584 cm^{-1} .

W pewnej opozycji do tej pracy jest praca [145], w której na podstawie obliczeń metodą pseudosieciową (też opartą na metodzie Wilsona) dla klastra zawierającego D4R wskazano wiele drgań normalnych „pierścieniowych”, „podwójnopierścieniowych” i „pore opening”. Spośród nich wybrano (częstości obliczone): pierścień sześcioczłonowy: 393 cm^{-1} (E_u^R), oddychające podwójnego pierścienia: 400 cm^{-1} (A_{1g}^R, IR), podwójny pierścień + pierścień czteroczłonowy: 560 cm^{-1} (A_{2u}^R), podwójny pierścień: 719 (B_{2g}^R) + 765 cm^{-1} (E_u^R). Ponadto stwierdzili, że podział na drgania wewnętrzne i zewnętrzne względem tetraedru nie ma sensu z powodu istnienia wspólnego tlenu, który musi siłą rzeczy występować w obu.

W publikacji [146] pokazano widmo $^H\text{T}8$ z następującym podziałem pasm: $\delta(\text{O-Si-O})$: $399, 566$ i 881 cm^{-1} oraz $\nu(\text{Si-O})$: 465 i 1140 cm^{-1} .

Bärtsch *et al.* [147] obliczyli metodą Wilsona widmo oscylacyjne molekuly $^H\text{T}8$ i na tej podstawie dokonali następujących przypisań pasm na widmie eksperymentalnym: $\delta(\text{Si-O-Si})$: $<100\text{ cm}^{-1}$, $\delta(\text{O-Si-O})$: 399 cm^{-1} , $\nu_s(\text{Si-O-Si})$: 465 cm^{-1} , $\delta_{as}(\text{O-Si-O})$: 566 cm^{-1} , $\delta(\text{O-Si-H})$: 881 cm^{-1} , $\nu_{as}(\text{Si-O-Si})$: 1141 cm^{-1} i $\nu(\text{Si-H})$: 2277 cm^{-1} . Pasma 465 cm^{-1} określili jako charakterystyczne, oddychające dla D4R i mimo swojego rozciągającego charakteru leżące w zakresie drgań zginających (a więc wymykające się z klasyfikacji robionej pod kątem „częstości grupowych”).

Smirnov i Bougeard [148] obliczyli widma oscylacyjne dla kilku bezglinowych struktur zeolitopodobnych za pomocą dynamiki molekularnej i funkcji autokorelacji. Stwierdzili, że żadne z pasm nie odpowiada jakiemuś konkretnemu fragmentowi poza pasmem około 100 cm^{-1} , które przypisali drganiom oddychającym pierścienia ośmioczłonowego.

Bornhauser i Calzaferri [53] wskazali charakterystyczne pasma i drgania normalne normalne ma widmach sferosiloksanów: $^H\text{T}8$, $^H\text{T}10$, $^H\text{T}20$ (dwunastościan – dodekaedr) i $^H\text{T}24$ (ośmiościan ścięty = „komora β ”, „komora sodalitowa”). Do obliczeń widm zastosowano metodę Wilsona a teorię grup i wizualizacją ruchu atomów na ekranie komputerowych do dokonania przypisań. Częstości drgań badanych siloksanów podzielili na zakresy występowania zgodnie z koncepcją „częstości grupowych”. Dla $^H\text{T}_8$ dokonali następujących przypisań (częstości doświadczalne): $\delta(\text{Si-O-Si})$: 84 cm^{-1} , $\delta(\text{O-Si-O})$: $171, 399, 414, 423, 580\text{ cm}^{-1}$, $\nu_s(\text{Si-O-Si})$: $456, 465, 566, 610, 697\text{ cm}^{-1}$, $\delta(\text{O-Si-H})$: $881, 890,$

932 cm⁻¹, $\nu_{as}(\text{Si-O-Si})$: 1117, 1141 cm⁻¹ i $\nu(\text{Si-H})$: 2277, 291, 2302 cm⁻¹. Duża ilość obliczonych i zinterpretowanych w ten sposób częstości pozwoliła im określić charakterystyczne zakresy występowania pasm następująco: $\delta(\text{Si-O-Si})$: <100 cm⁻¹, $\delta(\text{O-Si-O})$: 150–500 cm⁻¹, $\nu_s(\text{Si-O-Si})$: 550–750 cm⁻¹, $\delta(\text{O-Si-H})$: 850–950 cm⁻¹, $\nu_{as}(\text{Si-O-Si})$: 1100–1200 cm⁻¹ i $\nu(\text{Si-H})$: >2200 cm⁻¹. Jednakże niektóre drgania uznali za niepasujące do powyższego schematu (wymykają się one ze swojego zakresu) i te uznali za charakterystyczne dla pierścieni. Wszystkie są drganiami normalnymi typu „ring opening”: częstości doświadczalne: ^HT₈: ^RA_{1g}: 456 i ^{IR}F_{1u}: 465 cm⁻¹, ^HT₁₀: ^RA_{1'}: 453 i ^{IR}E_{1'}: 343 i 468 cm⁻¹ i częstości obliczone: ^HT₂₀: 336, 284, 251 cm⁻¹ i ^HT₂₄: 219, 214 cm⁻¹. Drgania typu „ring opening” zostały przez nich zdefiniowane jako drgania normalne, w których wszystkie drgania rozciągające Si–O i/lub drgania zginające O–Si–O rozważanego pierścienia są w fazie. Publikacja [149] potwierdza przypisanie dokonane przez Bornhausera i Clazafierriego pasma 456 cm⁻¹ w ^HT₈ jako „oddychającego”, ale już nie potwierdza drugiego (465 cm⁻¹) (na podstawie obliczeń ab initio HF/3-21G(d)).

Tossel [150] obliczył dla molekuly ^HT₈ metodą HF/6-31G(d) położenie pasma „oddychającego” (ruch tlenu): 404 cm⁻¹ (456 cm⁻¹ doświadczalne) i dodatkowo wskazał pasmo (doświadczalne) 352 cm⁻¹ jako „oddychające” związane z ruchem Si. Natomiast pasmo (doświadczalne) 414 cm⁻¹ określił jako „oddychające” związane z ruchem tlenów, ale różniące się od pasma 456 cm⁻¹ tym, że pierścienie nie są w fazie ze sobą. Poza tym pasma (doświadczalne): 171, 580, 610 i 697 cm⁻¹ określił jako deformacyjne $\delta(\text{Si-O-Si})$.

Hayakawa i Hench [137] obliczyli widma molekuly ^{OH}T₆, ^{OH}T₈, ^{OH}T₁₀ i ^{OH}T₁₂ półempiryczną metodą AM1. Wskazali zakres 500–600 cm⁻¹ i 640–720 cm⁻¹ jako związany z drganiami pierścienia, które określili jako sprzężone $\nu_s(\text{Si-O-Si}) + \delta(\text{Si-O-Si}) + \delta(\text{O-Si-O})$.

Uzunova i Niklov [151] badając oscylacje molekuly ^HT₈ (o symetrii D_{4h}) za pomocą teorii grup i obliczeń metodą B3LYP stwierdzili, że każde drganie typu „ring-opening” jest ruchem kolektywnym (według zamieszczonych rysunków uczestniczą w nim wszystkie atomy podwójnego pierścienia poruszając się w płaszczyźnie swojego pierścienia) i może mieć symetrię tylko ^RA_{1g} lub ^{IR}A_{2u}. We wszystkich drganiach normalnych A_{2u} oba pierścienie poruszają się w przeciwfazie

względem siebie. Wymienili pięć drgań normalnych „ring-opening” o następujących obliczonych częstościach (w nawiasie częstości doświadczalne): A_{1g} : 414 (414) cm^{-1} (tleny pierścienia poruszają się w przeciwnym kierunku niż tleny międzypierścieniowe), 441 (456) cm^{-1} (oddychające pierścienia) i 581 (580) cm^{-1} (tleny poruszają się przeciwnie niż krzemy) i A_{2u} : 393 (399) cm^{-1} (oddychające pierścienia) i 450 (465) cm^{-1} (wszystkie tleny jednego pierścienia poruszają się zgodnie – w tym samym kierunku). Powyższą metodą Mikosch *et al.* [152] zbadali oscylacje ${}^{\text{H}}\text{T}_{12}$ (o symetrii D_{3d}) pod kątem określenia oscylacji charakterystycznych obejmujących cały fragment krzemotlenowy. Stwierdzili, że ruch atomów w strukturach sferosilkosanowych ma na tyle mieszany charakter, że jest niemożliwe przypisanie jakichś częstości do izolowanego tetraedru SiO_4 a zsynchronizowany ruch tetraedrów jest obserwowany, gdy $\delta(\text{Si-O-Si})$ i $\nu(\text{Si-O})$ są w fazie. Stwierdzili też, że zespołowe oscylacje w fazie tworzą drgania typu „ring-opening” (skutkujące zwiększaniem się średnicy pierścienia dzięki jednoczesnemu ruchowi atomów na zewnątrz pierścienia) i obliczyli ich częstości (B3LYP/6-31G(d)), należą one tylko do dwóch typów symetrii: A_{1g} i A_{2u} . Dla typu A_{1g} są to częstości: 68 cm^{-1} (Si i O poruszają się w tym samym kierunku), 274 cm^{-1} (oddychające – wszystkie tleny pierścieni poruszają się w tym samym kierunku), 449 cm^{-1} (wszystkie tleny pierścieni poruszają się w tym samym kierunku, ale przeciwnym do tlenów międzypierścieniowych) i 579 cm^{-1} (tleny pierścieni poruszają się przeciwnie do krzemów) a dla typu A_{2u} wszystkie drgania normalne cechują się „przeciwfazą” (gdy jeden pierścień się „otwiera” to drugi „zamyka”): 277 cm^{-1} (oddychające), 404 cm^{-1} (tleny międzypierścieniowe poruszają się przeciwnie do pozostałych tlenów, przez co nie zwiększają „światła” całości) i 586 cm^{-1} (tleny pierścieni poruszają się przeciwnie do krzemów).

Praca [153] opisuje różnice na widmie oscylacyjnym pomiędzy ${}^{\text{H}}\text{T}_8$ w roztworze a widmem postaci krystalicznej i przypisuje obserwowane rozszczepienie pasm F_{1u} w podczerwieni symetrii położenia molekuly w sieci krystalicznej (powodujące rozszczepienie: $F_{1u} \rightarrow A_u + E_u$). Ponadto podważa istniejącą interpretację widma ${}^{\text{H}}\text{T}_8$ w podczerwieni przypisując pasmo 399 cm^{-1} do $\delta_{\text{as}}(\text{SiO}_2)$, pasmo 465 cm^{-1} do $\nu_s(\text{SiO})$ a pasmo 565 cm^{-1} do $\delta(\text{SiO}_3)$ („parasolowe”).

Wyniki prezentowane w niniejszej pracy zostały częściowo opublikowane w [154, 155, 156, 157].

3. Cel pracy

Krzemiany i siloksany to związki zbudowane w oparciu o wiązania Si–O. Zasadniczą różnicę między krzemianami a siloksanami stanowią zakończenia fragmentu krzemotlenowego, w siloksanach zamiast kationów metali są to grupy alkilowe. Te grupy sprawiają, że siloksany są kryształami molekularnymi a nie kryształami jonowo–kowalencyjnymi, tak jak krzemiany. Istnieje jednak strukturalna logiczna ciągłość pomiędzy tymi dwoma grupami związków chemicznych. Jeśli wyodrębnimy w eksperymencie „myślowym” ze struktury SiC modelową pseudomolekułę: jeden atom krzemu wraz z najbliższym otoczeniem (SiC_4) a węgle te będą częścią grupy $-\text{CH}_3$ to otrzymamy silan. Gdy następnie będziemy kolejno wymieniali w najbliższym otoczeniu krzemu węgiel (z grupy $-\text{CH}_3$) na tlen grupy metoksy to otrzymamy ciąg molekuł zawierający wszystkie podstawowe jednostki strukturalne siloksanów. Ciąg ten kończy molekuła zawierająca pojedynczy izolowany tetraedr krzemotlenowy z grupami alkilowymi (krzemian metylu). Jeśli w kolejnym etapie w takiej molekułe będziemy kolejno wymieniali grupy alkilowe na dalsze połączenia krzemotlenowe uzyskamy wszystkie możliwe ugrupowania krzemotlenowe znane w krzemianach aż dojdziemy do czystej krzemionki.

Każda molekuła tego ciągu zawiera pewien charakterystyczny fragment wspólny dla obu analogów: siloksanu i krzemianu. Podobieństwo to najlepiej uchwycić definiując wspólne jednostki strukturalne: Q_M , Q_D , Q_T i Q_Q (tab. 8). Częścią wspólną okazują się być atomy krzemu wraz z łączącymi je atomami tlenu, ale już nie tleny terminalne.

Tabela 8. Wspólne jednostki strukturalne krzemianów i siloksanów. Wybór jednostek strukturalnych zaznaczono podrubioną czerwoną linią

Siloksanowa jednostka strukturalna	Przykładowy siloksan	Symbol Liebau'a (rzędowość tetraedru)	Przykładowy anion krzemianowy	Symbol
		 Q ⁰ tetraedr izolowany		
		 Q ¹ tetraedr pierwszorzędowy		Q _M
		 Q ² tetraedr drugorzędowy		Q _D
		 Q ³ tetraedr trzeciorzędowy		Q _T
		 Q ⁴ tetraedr czwartorzędowy		Q _Q

Przedmiot badań tej pracy stanowią takie jednostki strukturalne, które są elementami składowymi (budującymi) większe struktury (np. tektokrzemiany, silikalite, polimery siloksanowe i inne). Tak zdefiniowane jednostki strukturalne różnią się od oznaczeń używanych w chemii siloksanów i chemii krzemianów.

W niniejszej pracy proponuje się metodę interpretacji widm oscylacyjnych krzemianów na podstawie modeli, jakimi są jednostki strukturalne. Zakłada się, że te wstępnie wybrane fragmenty („cegiełki”) struktury krystalicznej krzemianów zachowują na tyle swoją odrębność, że da się przypisać pasma na widmach oscylacyjnych krzemianów w oparciu o rozumienie widm tych fragmentów. Szczególny nacisk został położony na pierścienie cztero- i sześcioczłonowe, ponieważ stanowią typowy element „budulcowy” krzemianów skondensowanych. Istotą tej

metody jest próba wyodrębnienia oscylacji fragmentu (wspólnego krzemianom i siloksanom) zbudowanego w oparciu o połączenia Si–O–Si od oscylacji połączeń Si–O⁻ i innych.

W szczególności ciekawym jest wskazanie, które z obserwowanych drgań normalnych można uznać za charakterystyczne dla danego typu struktury i czym spowodowane są obserwowane różnice pomiędzy widmami oscylacyjnymi odpowiadających sobie krzemianów i siloksanów.

Celem pracy jest sprawdzenie powyższego modelu, pozwalającego interpretować widma oscylacyjne krzemianów w uproszczony sposób.

Posługiwanie się takim modelem upraszczającym złożoność oddziaływań w ciele stałym bez utraty adekwatności opisu ma praktyczną przewagę nad podejściem biorącym pod uwagę całą komórkę elementarną kryształu. Podejście takie stosuje się również do ciał amorficznych a po drugie bardziej odpowiada naturze spektroskopii oscylacyjnej, która jako metoda bliskiego zasięgu w praktyce nie „widzi” wszystkich drgań normalnych (wynikających z istnienia $3N-6$ możliwych drgań) w przypadku wielkiej komórki elementarnej (np. dla zeolitów są to setki przewidywanych pasm wobec zaledwie kilku obserwowanych).

W celu określenia widm izolowanych jednostek strukturalnych jako związki modelowe zostały wybrane proste siloksany. Dla wybranych siloksanów przeprowadzono pomiary widm oraz dokonano ich interpretacji na podstawie porównania z widmami obliczonymi kwantowo-mechanicznie. Interpretację widm siloksanów przeniesiono na widma wybranych minerałów krzemianowych.

Stopień dopasowania widm jednostek strukturalnych do widm krzemianów krystalicznych uznano za miarę dokładności modelu. Spodziewa się, że dokładność ta będzie rosła wraz z rzędowością tetraedru i być może pozwoli nawet na zidentyfikowanie tych jednostek strukturalnych w widmie bardziej skomplikowanych krzemianów.

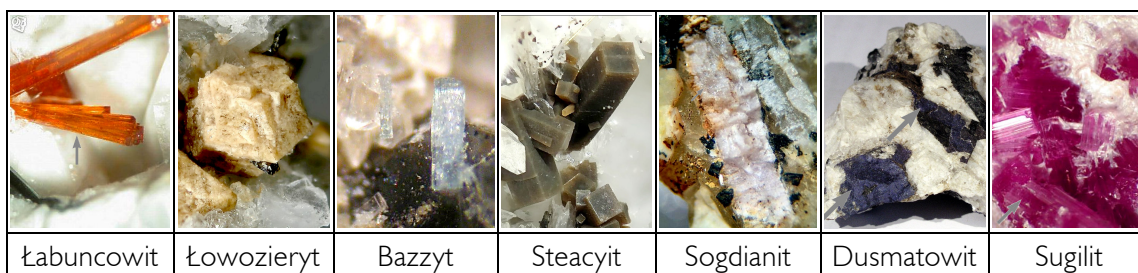
W pracy przedstawiono spójny (bo obliczony jednolitą metodą) zbiór widm jednostek strukturalnych krzemianów pozwalający dzięki temu na wzajemne jakościowe porównania tych jednostek pomiędzy sobą.

4. Charakterystyka metod badawczych

4.1. Związki chemiczne

Do badań potrzebne były jak najprostsze związki zawierające jednostki strukturalne wspólne krzemianom i siloksanom. W charakterze związków modelowych wybrano siloksany zawierające grupy $-CH_3$. Wybrane substancje zebrano w tabeli 10. Wszystkie występują w postaci kryształów molekularnych, np. obok struktura krystaliczna heksametylodisiloksanu (rzut).

Krzemiany oferują duży wybór związków chemicznych o różnej członowości pierścienia krzemotlenowego. Systematyka minerałów cyklokrzemianowych została zebrana w tabelach 11–14 (nazewnictwo: [166]) a w tabeli 9 dokonano podziału z uwzględnieniem symetrii anionu. Z pośród nich do badań użyto następujących minerałów:



Próbki wybranych do porównań minerałów pochodzą z Muzeum Geologicznego w Sosnowcu (dzięki uprzejmości państwa dr E. i I. Galuskinów).

Wybrane minerały są przedstawicielami zawierającymi cykloaniony o następujących symetriach:

- łabuncowit – pierścień czteroczłonowy – o symetrii C_s ;
- łowozieryt – pierścień sześcioczłonowy – o symetrii D_{3d} ;
- bazyt – pierścień sześcioczłonowy – o symetrii D_{6h} ;
- turmalin – pierścień sześcioczłonowy – o symetrii C_{6v} ;
- steacyt – podwójny pierścień czteroczłonowy – o symetrii D_{4h} ;
- sogdianit – podwójny pierścień sześcioczłonowy – o symetrii D_{6h} ;
- dusmatowit – podwójny pierścień sześcioczłonowy – o symetrii D_{6h} ;
- sugilit – podwójny pierścień sześcioczłonowy – o symetrii D_{6h} .

Tabela. 9. Niektóre krzemiany z podziałem według symetrii anionu krzemotlenowego [167]

pierścienie 4–członowe	D_{4h} : baotyt, ashburtonit;
	C_{2h} : papagoit;
	C_2 : fosinait;
	C_s : kainosyt, kuźmenkoit, tugtupit, łabuncowit
	C_s : joaquinit
pierścienie 6–członowe	D_{6h} : beryl, bazyt;
	C_{6v} : turmalin, rossmanit, uvit, buergeryt;
	D_{3d} : łowozieryt, zirsinalit, combeit, imandryt;
	S_6 : dioptaz
	C_{3v} : dravit
	C_{2h} : petrasyt
	C_1 : odinsowit
podwójne pierścienie 4–członowe	D_{4h} : ekanit, turkiestanit, steacyt
podwójne pierścienie 6–członowe	D_{6h} : armenit, barioosumilit, brannockit, chajesyt, dusmatowit, eifelite, indialit, kazakowit, koaszwit, merrihueit

Tabela 10. Wzory strukturalne omawianych siloksanów. Oznaczenia w cudzysłowach wprowadzono jako skrót dla ułatwienia używania nazw w niniejszej pracy

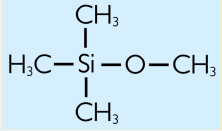
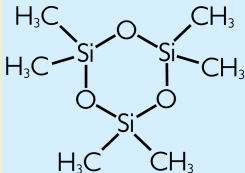
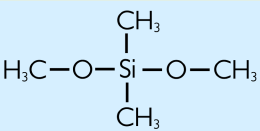
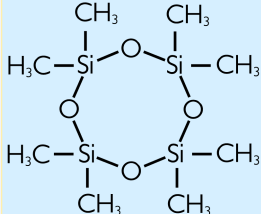
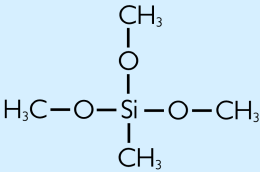
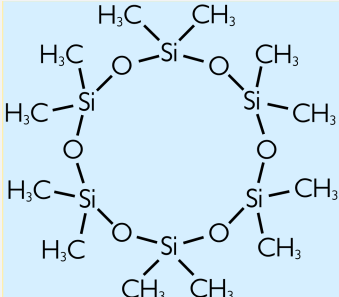
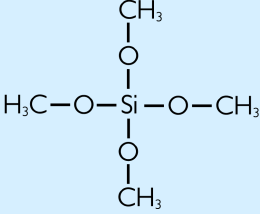
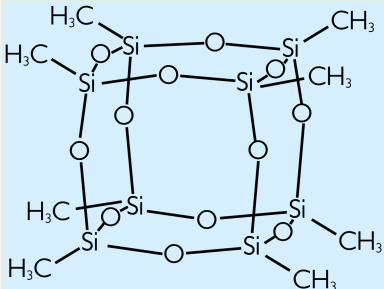
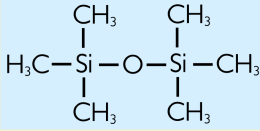
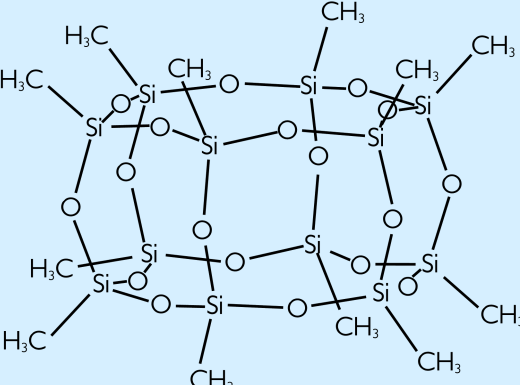
	<p>metoksy- trimetyl- silan „M1”</p>		<p>heksametylo- cyklotrisiloksan D3</p>
	<p>dwu- metoksy- dimetyl- silan „D1”</p>		<p>oktametylo- cyklotetra- siloksan D4</p>
	<p>metylotri- metoksy- silan „T1”</p>		<p>dodecametylo- cykloheksa- siloksan D6</p>
	<p>tetra- metoksy- silan „Q1”</p>		<p>oktametylo- silseskwioksan T8</p>
	<p>Hexa- metylo-di- siloksan „M2”</p>		<p>dodecametylo- silseskwioksan T12</p>

Tabela. 11. Cyklokrzemiany o pojedynczych czteroczłonowych pierścieniach krzemotlenowych [158, 166]

Tytanokrzemiany	Grupa joaquinitu	klino	Joaquinit-(Ce)	$\text{NaFe}^{++}\text{Ba}_2\text{Ce}_2(\text{Ti}, \text{Nb})_2[\text{Si}_4\text{O}_{12}]_2\text{O}_2(\text{OH}, \text{F}) \cdot (\text{H}_2\text{O})$
			Strontiojoaquinit	$(\text{Na}, \text{Fe}^{++})_2\text{Ba}_2\text{Sr}_2\text{Ti}_2[\text{Si}_4\text{O}_{12}]_2(\text{O}, \text{OH})_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})$
			IMA2000-046	$(\text{Na}, \text{H}_3\text{O}, \text{K}, \text{Sr}, \text{Ba})_2(\text{Ti}, \text{Nb})_2[\text{Si}_4\text{O}_{12}](\text{OH}, \text{O})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
		Orto	Ortojoaquinit-(Ce)	$\text{NaFe}^{++}\text{Ba}_2\text{Ce}_2\text{Ti}_2[\text{Si}_4\text{O}_{12}]_2\text{O}_2(\text{OH}) \cdot (\text{H}_2\text{O})$
			Strontio-ortojoaquinit	$(\text{Na}, \text{Fe}^{++})_2\text{Ba}_2\text{Sr}_2\text{Ti}_2[\text{Si}_4\text{O}_{12}]_2(\text{O}, \text{OH})_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})$
			Bario-ortojoaquinit	$\text{Fe}^{++}_2(\text{Ba}, \text{Sr})_4\text{Ti}_2[\text{Si}_4\text{O}_{12}]_2\text{O}_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})$
			Białorusyt-(Ce)	$\text{NaBa}_2(\text{Ce}, \text{La})_2\text{Mn}^{++}\text{Ti}_2\text{Si}_8\text{O}_{26}(\text{F}, \text{OH}) \cdot (\text{H}_2\text{O})$
			Korobicynit	$\text{Na}_3(\text{Ti}, \text{Nb})_2[\text{Si}_4\text{O}_{12}](\text{OH}, \text{O})_2 \cdot 3-4\text{H}_2\text{O}$
			Ortojoaquinit-(La)	$\text{Ba}_2\text{Na}(\text{La}, \text{Ce})_2\text{Fe}^{++}\text{Ti}_2\text{Si}_8\text{O}_{26}(\text{OH}, \text{O}, \text{F}) \cdot \text{H}_2\text{O}$
			Baotyt	$\text{Ba}_4(\text{Ti}, \text{Nb})_8\text{Si}_4\text{O}_{28}\text{Cl}$
	Grupa nienadkiewicytu	Nienadkiewicyt	$(\text{Na}, \text{Ca}, \text{K})(\text{Nb}, \text{Ti})\text{Si}_2\text{O}_6(\text{O}, \text{OH}) \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$	
		Łabuncowit	$(\text{K}, \text{Ba}, \text{Na})_8(\text{Ti}, \text{Nb})_9[(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{12}]_4(\text{O}, \text{OH}) 0 \cdot n(\text{H}_2\text{O})$	
		Kuźmenkoit	$(\text{K}, \text{Na})_2(\text{Mn}, \text{Fe})(\text{Ti}, \text{Nb})_4[\text{Si}_4\text{O}_{12}]_2(\text{OH})_4 \cdot 5(\text{H}_2\text{O})$	
		Lemleinait	$\text{NaK}_2(\text{Ti}, \text{Nb})_2\text{Si}_4\text{O}_{12}(\text{O}, \text{OH})_2 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$	
		Vuorijarvit-K	$(\text{K}, \text{Na})_2(\text{Nb}, \text{Ti})_2\text{Si}_4\text{O}_{12}(\text{O}, \text{OH})_2 \cdot 4(\text{H}_2\text{O})$	
		Łabuncowit-Mg	$\text{Na}_4\text{K}_4[\text{Ba}_2(\text{H}_2\text{O}, \text{OH})_2]\text{Mg}[\text{Ti}_8(\text{Si}_4\text{O}_{12})_4(\text{O}, \text{OH})_8] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	
		Łabuncowit-Fe	$\text{Na}_4\text{K}_4[\text{Ba}_2(\text{H}_2\text{O}, \text{OH})_2]\text{Fe}[\text{Ti}_8(\text{Si}_4\text{O}_{12})_4(\text{O}, \text{OH})_8] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	
		Łabuncowit-Mn	$\text{Na}_2\text{K}_2\text{Ba}_{1-x}\text{Ti}_4(\text{Si}_4\text{O}_{12})_2(\text{O}, \text{OH})_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	
		IMA200-007	$(\text{K}, \text{Ba})_2\text{Fe}(\text{Ti}, \text{Nb})_4(\text{Si}_4\text{O}_{12})_2(\text{O}, \text{OH})_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	
		IMA200-006	$\text{K}_2\text{Zn}(\text{Nb}, \text{Ti})_4(\text{Si}_4\text{O}_{12})_2(\text{O}, \text{OH})_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	
		IMA200-009	$\text{K}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{Fe}, \text{Mn})[(\text{Nb}, \text{Ti})_4(\text{Si}_4\text{O}_{12})_2(\text{O}, \text{OH})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	
		IMA200-028	$(\text{Na}, \text{Ca}, \text{K})_2\text{Ca}(\text{Nb}, \text{Ti})_4(\text{Si}_4\text{O}_{12})_2(\text{O}, \text{OH})_4 \cdot 7(\text{H}_2\text{O})$	
		IMA200-037	$\text{K}_2\text{Zn}(\text{Ti}, \text{Nb})_4(\text{Si}_4\text{O}_{12})_2(\text{OH}, \text{O})_4 \cdot 6-8(\text{H}_2\text{O})$	
		IMA200-038	$\text{CaK}_2\text{Mn}(\text{Ti}, \text{Nb})_4(\text{Si}_4\text{O}_{12})_2(\text{O}, \text{OH})_4 \cdot 5(\text{H}_2\text{O})$	
	Papagoit	$\text{CaCuAlSi}_2\text{O}_6(\text{OH})_3$		
	z innym anionem	Kainosyt-(Y)	$\text{Ca}_2(\text{Y}, \text{Ce})_2\text{Si}_4\text{O}_{12}(\text{CO}_3) \cdot (\text{H}_2\text{O})$	
		Fosinait-(Ce)	$\text{Na}_{13}\text{Ca}_2\text{Ce}[\text{Si}_4\text{O}_{12}](\text{PO}_4)$	
Klinofosinait		$\text{Na}_3\text{CaPSiO}_7$		

Tabela. 12. Cyklokrzemiany o pojedynczych pierścieniach sześcioczłonowych [158, 166]

Możliwe podstawienia (OH) i Al	Grupa Berylu	Beryl	$\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$	
		Bazyt	$\text{Be}_3(\text{Sc},\text{Al})_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$	
		Indialit	$\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$	
		Stoppaniit	$(\text{Fe},\text{Al},\text{Mg})_4(\text{Na},[])_2[\text{Be}_6\text{Si}_{12}\text{O}_{36}] \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$	
	Grupa Łowozierytu	HEX and HEX-R	Łowozieryt	$\text{H}_4\text{Na}_2\text{Ca}(\text{Zr},\text{Ti})[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$
			Kazakowit	$\text{Na}_6\text{Mn}^{++}\text{TiSi}_6\text{O}_{18}$
			Tisinalit	$\text{Na}_3\text{H}_3(\text{Mn}^{++},\text{Ca},\text{Fe})\text{TiSi}_6(\text{O},\text{OH})_{18} \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$
			Zirsinalit	$\text{Na}_6(\text{Ca},\text{Mn},\text{Fe}^{++})\text{Zr}[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$
		Orto and MON	Combeit	$\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Si}_3\text{O}_9$
			Imandryt	$\text{Na}_{12}\text{Ca}_3\text{Fe}^{+++}_2\text{Si}_{12}\text{O}_{36}$
			Koaszwit	$\text{Na}_6(\text{Ca},\text{Mn})(\text{Ti},\text{Fe})\text{Si}_6\text{O}_{18} \cdot (\text{H}_2\text{O})$
			Petarasyt	$\text{Na}_5\text{Zr}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}(\text{Cl},\text{OH}) \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$
	Litwinskiit	$\text{Na}_2([],\text{Na},\text{Mn})\text{Zr}[\text{Si}_6\text{O}_{12}(\text{OH},\text{O})_6]$		
		Diopfaz	$\text{CuSiO}_2(\text{OH})_2$	
	Grupa Baratowitu	Baratowit	$\text{KCa}_7(\text{Ti},\text{Zr})_2\text{Li}_3\text{Si}_{12}\text{O}_{36}\text{F}_2$	
		Katayamalit	$(\text{K},\text{Na})\text{Ca}_7\text{Li}_3\text{Ti}_2[\text{Si}_6\text{O}_{18}]_2(\text{OH},\text{F})_2$	
Odintsowit		$\text{K}_2\text{Na}_4\text{Ca}_3\text{Ti}_2\text{Be}_4\text{Si}_{12}\text{O}_{38}$		
Gerenit-(Y)		$(\text{Ca},\text{Na})_2(\text{Y},\text{REE})_3\text{Si}_6\text{O}_{18} \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$		
Z podstawieniami Al w pierścieniu	Grupa Kordierytu	Kordieryt	$\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$	
		Sekaninait	$(\text{Fe}^{++},\text{Mg})_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$	
		Jonesyt	$\text{Ba}_4(\text{K},\text{Na})_2\text{Ti}_4\text{Al}_2\text{Si}_{10}\text{O}_{36} \cdot 6(\text{H}_2\text{O})$	
		Lourenswalsyt	$(\text{K},\text{Ba})_2(\text{Ti},\text{Mg},\text{Ca},\text{Fe})_4(\text{Si},\text{Al},\text{Fe})_6\text{O}_{14}(\text{OH})_{12}$	
Grupa Turmalinu		Foityt	$[]\text{Na}_{<0.5}(\text{Fe}^{++},\text{Al})_3\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{18}(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_4$	
		Magnesiofoityt	$[](\text{Mg}_2\text{Al})\text{Al}_6(\text{Si}_6\text{O}_{18})(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_4$	
		Rossmanit	$[]\text{LiAl}_2\text{Al}_6(\text{Si}_6\text{O}_{18})(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_4$	
		Liddicoatyt	$\text{Ca}(\text{Li},\text{Al})_3\text{Al}_6(\text{BO}_3)_3\text{Si}_6\text{O}_{18}(\text{O},\text{OH},\text{F})_4$	
		Uvit	$(\text{Ca},\text{Na})(\text{Mg},\text{Fe}^{++})_3\text{Al}_5\text{Mg}(\text{BO}_3)_3\text{Si}_6\text{O}_{18}(\text{OH},\text{F})_4$	
		Feruvit	$(\text{Ca},\text{Na})(\text{Fe},\text{Mg},\text{Ti})_3(\text{Al},\text{Mg},\text{Fe})_6(\text{BO}_3)_3\text{Si}_6\text{O}_{18}(\text{OH})_4$	
		Buergeryt	$\text{NaFe}^{+++}_3\text{Al}_6(\text{BO}_3)_3\text{Si}_6\text{O}_{21}\text{F}$	
		Povondrait	$(\text{Na},\text{K})(\text{Fe}^{+++},\text{Fe}^{++})_3(\text{Fe},\text{Mg},\text{Al})_6(\text{BO}_3)_3\text{Si}_6\text{O}_{18}(\text{OH})_4$	
		Olenit	$\text{NaAl}_3\text{Al}_6(\text{BO}_3)_3(\text{Si}_6\text{O}_{18})(\text{O},\text{OH})_4$	
		Elbait	$\text{Na}(\text{Li},\text{Al})_3\text{Al}_6(\text{BO}_3)_3\text{Si}_6\text{O}_{18}(\text{OH})_4$	
		Dravit	$\text{NaMg}_3\text{Al}_6(\text{BO}_3)_3\text{Si}_6\text{O}_{18}(\text{OH})_4$	
		Schorl	$\text{NaFe}^{+++}_3\text{Al}_6(\text{BO}_3)_3\text{Si}_6\text{O}_{18}(\text{OH})_4$	
		Chromdravit	$\text{NaMg}_3(\text{Cr},\text{Fe}^{+++})_6(\text{BO}_3)_3\text{Si}_6\text{O}_{18}(\text{OH})_4$	
Z innymi anionami		Abenakiit-(Ce)	$\text{Na}_{26}\text{REE}_6(\text{SiO}_3)_6(\text{PO}_4)_6(\text{CO}_3)_6(\text{S}^{++++}\text{O}_2)\text{O}$	
	Gr. Steenstrupinu	Steenstrupin-(Ce)	$\text{Na}_{14}\text{Ce}_6\text{Mn}^{++}\text{Mn}^{+++}\text{Fe}^{++}_2(\text{Zr},\text{Th})(\text{Si}_6\text{O}_{18})_2(\text{PO}_4)_7 \cdot 3(\text{H}_2\text{O})$	

Tabela 13. Nazewnictwo i skład minerałów zawierających anion typu D4R [158, 166].

Grupa steacytu [158]	
Steacyt	$K_{1-x}(Ca,Na)_2ThSi_8O_{20}$ ($x=0.2$ to 0.4)
Irakit-(La)	$K(La,Ce,Th)_2(Ca,Na)_4(Si,Al)_{16}O_{40}$
Turkiestanit	$Th(Ca,Na)_2(K_{1-x}[]_x)Si_8O_{20} \cdot n(H_2O)$
Dodatkowe inne według [159]	
Ekanit	$(Ca,Fe^{2+},Pb)_2(Th,U)[Si_8O_{20}]$
Arapovite	$(K,[])(Ca,Na)_2(U,Th)[Si_8O_{20}] \cdot H_2O$

Tabela 14. Nazewnictwo i skład minerałów zawierających anion typu D6R [158, 166].

Grupa Milarytu – Osumilitu	-	Brannockit	$KSn_2Li_3Si_{12}O_{30}$
		Chayesyt	$K(Mg,Fe^{++})_4Fe^{+++}(Si_{12}O_{30})$
		Darapiozyt	$KNa_2Li(Mn,Zn)_2ZrSi_{12}O_{30}$
		Eifelit	$KNa_3Mg_4Si_{12}O_{30}$
		Merrhueit	$(K,Na)_2(Fe^{++},Mg)_5Si_{12}O_{30}$
		Osumilit-(Fe)	$(K,Na)(Fe^{++},Mg)_2(Al,Fe^{+++})_3(Si,Al)_{12}O_{30}$
		Osumilit-(Mg)	$(K,Na)(Mg,Fe^{++})_2(Al,Fe^{+++})_3(Si,Al)_{12}O_{30}$
		Poudretteit	$KNa_2B_3Si_{12}O_{30}$
		Sugilit	$KNa_2(Fe^{++},Mn^{++},Al)_2Li_3Si_{12}O_{30}$
		Yagiit	$(Na,K)_3Mg_4(Al,Mg)_6(Si,Al)_{24}O_{60}$
		Dusmatowit	$K(K,Na,[])(Mn^{++},Y,Zr)_2(Zn,Li)_3Si_{12}O_{30}$
		Milaryt	$K_2Ca_4Al_2Be_4Si_{24}O_{60} \cdot (H_2O)$
		Sogdianit	$(K,Na)_2(Li,Fe^{+++},Al)_3ZrSi_{12}O_{30}$
		Roedderyt	$(Na,K)_2(Mg,Fe^{++})_5Si_{12}O_{30}$
		Berezanskit	$KLi_3Ti_2Si_{12}O_{30}$
		Szibkowit	$K(Ca,Mn,Na)_2(K_{2-x}[]_x)_2ZnSi_{12}O_{30}$ ($x \sim 0.8$)
~	Armenit	$BaCa_2Al_6Si_9O_{30} \cdot 2(H_2O)$	

4.2. Pomiary widm oscylacyjnych

Dla dokładnego określenia pasm absorpcyjnych badanych krzemianów oraz modelowych siloksanów wykonane zostały pomiary widm w podczerwieni. Pomiarów dokonano za pomocą próżniowego fourierowskiego spektrometru pracującego w środkowej podczerwieni: FTS60MV firmy BIO-RAD. Widma zarejestrowano z rozdzielczością 4 cm^{-1} w zakresie środkowej podczerwieni ($400\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$). Pomiarów dokonano techniką pastylki KBr lub całkowitego wewnętrznego odbicia (ATR) w zakresie środkowej podczerwieni dla cieczy korzystając z jednodoblicowej przystawka firmy HARRICK zbudowanej na kryształach ZnSe.

Następnie do obróbki krzywej widma stosowano program WIN-IR GRAMS/386.

4.3. Interpretacja widm oscylacyjnych

Interpretację obliczonych widm w podczerwieni przeprowadzono na podstawie wizualizacji obliczonych ruchów atomów dla każdego aktywnego w podczerwieni drgania normalnego. (Wizualizacja za pomocą programu DISCOVERY STUDIO VISUALIZER PRO). Wizualizacja pozwalała na rozpoznanie cech charakterystycznych drgania w kategoriach modelu walencyjnego: zmian długości wiązań i zmian kątów pomiędzy sąsiednimi wiązaniami. Wizualizacja drgań normalnych pozwoliła określić, co ma przeważający udział w danym drganiu normalnym związanym z pasmem na widmie substancji modelowej.

Przypisanie drgania do struktury ponadtetraedrycznej (pierścienia) wymaga uchwycenia w ruchu atomów czegoś, co jest charakterystyczne dla pierścienia jako całości. Problem ten w literaturze został dostrzeżony i różni autorzy różnie do niego podchodzili: Bornhauser i Calzafierri [53] zdefiniowali go jako taki, w którym wszystkie drgania rozciągające Si-O i zginające O-Si-O w pierścieniu są w fazie, Smirnov i Bougeard [147] podeszli do problemu jeszcze bardziej formalnie i zdefiniowali specjalną współrzędną będącą sumą średnic pierścienia pomiędzy wszystkimi przeciwległymi parami tlenów, Schrimpf *et al.* [160] określili go w oparciu o powierzchnię pierścienia.

W niniejszej pracy za drganie charakterystyczne dla danego pierścienia uznano takie, w którym wszystkie wiązania i/lub kąty pierścienia są aktywne (drganie obejmuje cały pierścień) – dla najwyżej symetrycznych molekuł są to drgania normalne symetryczne bądź antysymetryczne względem głównej osi. Podejście to jest najbliższe definicji Bornhauser'a i Calzafierri'ego z tym, że dodatkowo akceptuje także drgania, w których ruch atomów pierścieni jest względem siebie w przeciwfazie. Stosując powyższy sposób zinterpretowano pochodzenie pasm na obliczonych widmach oscylacyjnych niezakończonych jednostek strukturalnych oraz izolowanych molekuł kwasów i siloksanów („klasterów”). Szczególnie obliczone drgania normalne dla niezakończonych wysokosymetrycznych jednostek strukturalnych pomogły wyróżnić drgania związane z takim „szkieletem” od innych.

Następnie dzięki dużemu podobieństwu widm dokonano przeniesienia interpretacji pasm z widm obliczonych na widma eksperymentalne modelowych siloksanów i dalej na widma wybranych krzemianów (posiłkując się interpretacją obliczonych widm kwasów). Przeniesienia takie są możliwe nie tylko dzięki zgodności obliczonych częstości z doświadczalnymi, ale szczególnie dzięki dużej zgodności obliczonych intensywności z intensywnościami doświadczalnymi. Jest to główna przewaga stosowania obliczeń *ab initio* nad dawniej stosowanymi metodami opartymi na dynamice molekularnej – przypuszczalnie to właśnie nieprawidłowe intensywności są przyczyną tak szerokiego wachlarza „znajdowanych” drgań charakterystycznych (brania pod uwagę drgań normalnych słabo aktywnych na rzeczywistych widmach lub w ogóle nie uaktywniających się).

Widmo modelowej molekuly obliczone metodą *ab initio* dostarcza wiarygodnych informacji o położeniu i intensywności pasm dla zadanego układu atomów a nie dla rzeczywistego ciała stałego. Od tego więc w jaki sposób został wybrany układ atomów do obliczeń (tzw. „klaster”) zależy jakość uzyskanych wyników (czyli podobieństwo krzywej widma obliczonego do krzywej widma doświadczalnego). Ponieważ obliczenia prowadzone były dla klasterów izolowanych („w próżni”), więc ich widma najlepiej pasują do widm substancji w stanie gazowym a porównanie z ciałem stałym najlepiej powinno wypadać dla kryształów molekularnych.

4.4. Sposób prowadzenia obliczeń

Wstępnym etapem obliczeń było określenie, która z metod *ab initio* (i z jakim zestawem funkcji bazowych) pozwoli zmieścić w czasie kilku miesięcy (plus ewentualny zapas czasu na próby i poprawki) obliczenia wszystkich molekuł zapewniając jednocześnie odpowiednią jakość obliczeń. Szybki rozwój mocy obliczeniowej komputerów pozwolił użyć metody, której nie dało by się jeszcze niedawno zastosować do tak dużych molekuł jak siloksany (np. T12 to 78 atomów) w sensownie krótkim czasie.

Obliczenia (optymalizacja geometryczna i obliczenie widma oscylacyjnego) zostały wykonane dla jednostek strukturalnych – wyizolowanych fragmentów znanych struktur krzemianowych. Jednostki te zostały zakończone grupami $-CH_3$ (tworząc siloksany) lub $-OH$ (tworząc hipotetyczne kwasy krzemowe). Początkowe pozycje atomów w tak określonych molekułach (klasterach) określono korzystając z baz danych struktur krystalograficznych.

Posiłkowo wykonano też obliczenia widm oscylacyjnych (bez optymalizacji kształtu) układów niezakończonych o wysokiej symetrii w celu uściślenia przypisań. Numeryczne wartości pozycji atomów w takich „idealnych” niezakończonych modelach były korygowane by zachować symetryczność pozycji z dokładnością do kilku miejsc po przecinku (dzięki temu model w trakcie obliczeń był traktowany jako wysokosymetryczny).

Dla określenia wpływu różnych podstawników (używanych do zakończenia jednostek strukturalnych) na charakter wiązania Si–O wykonano obliczenia dla kilku prostych molekuł.

Do obliczeń użyto program Gaussian03 [161] działający na superkomputerze SGI 2800 (128 procesorów, 64 GB RAM) w centrum obliczeniowym ACK Cyfronet AGH. Dzięki wykorzystaniu 8 GB RAM z dostępnej na tym komputerze pamięci operacyjnej okazało się możliwym wykonanie obliczeń *ab initio* dla układów złożonych z dużej ilości atomów w sensownym (aczkolwiek dość długim) czasie. W wyniku obliczeń otrzymano zoptymalizowany kształt molekuł oraz częstości

oscylacji dla każdego drgania normalnego wraz z intensywnościami i wektorami wychyleń atomów z pozycji równowagowych.

Ze względu na znaczną ilość klasterów, z których każdy miał znaczną ilość drgań normalnych (tysiące animacji) napisano w języku BORLAND C++ program komputerowy GCNV, który na podstawie wyniku obliczeń produkuje przejrzysty i łatwo dostępny (w szczególności do porównań) zbiór animacji drgań normalnych zapisanych w postaci plików dyskowych. Pliki te czyta program wizualizujący drgania: DISCOVERY STUDIO VISUALIZER PRO. Program GCNV tworzy także krzywą widma teoretycznego (na podstawie zbioru częstości wraz z intensywnościami otrzymanego z Gaussiana). Krzywą tego widma tworzy przez rozmycie każdej częstości drgania normalnego na kontur o obwiedni opisanej wzorcem pasma. Suma takich pasm daje krzywą widma teoretycznego. Wzorzec pasma został skonstruowany z krzywej Gaussa i krzywej Lorentza o tych samych szerokościach połówkowych (zgodnie z odmiennym sposobem ich definiowania dla tych krzywych) i równym udziale w powierzchni pasma wynikowego.

Wszystkie częstości drgań normalnych otrzymane w wyniku obliczeń przeskalowano jednolitym współczynnikiem oszacowanym przez A. P. Scotta i L. Radoma [162] na podstawie statystycznego uśrednienia wyników stosowania użytej metody *ab initio* dla różnych molekuł.

Wybór metody obliczeń

Dla dokonania wyboru metody o wystarczającej jakości obliczeń i jednocześnie dającej szansę ukończenia obliczeń w sensownym czasie wybrano najprostszą molekułę zawierającą mostek Si–O–Si zakończoną grupami –CH₃: heksametylo-disiloksan: (CH₃)₃–Si–O–Si–(CH₃)₃ („M2”) jako molekułę testową. Dla niej wykonano szereg obliczeń *ab initio* w celu oszacowania, która metoda ma wystarczającą dokładność pozycji i intensywności pasm na widmie w podczerwieni. Obliczone widma pokazane są na rysunku 24 a pozycje pasm zebrano w tabeli 15. Wyniki te wskazują na przewagę jakościową metod uwzględniających korelację elektronów. Nie jest to jednak przewaga duża a jest znacznie kosztowniejsza czasowo (co da się zauważyć analizując czasochłonność w zależności od jakości – ostatnia kolumna tabeli 15). Dla mniejszych molekuł z dużą ilością gęsto położo-

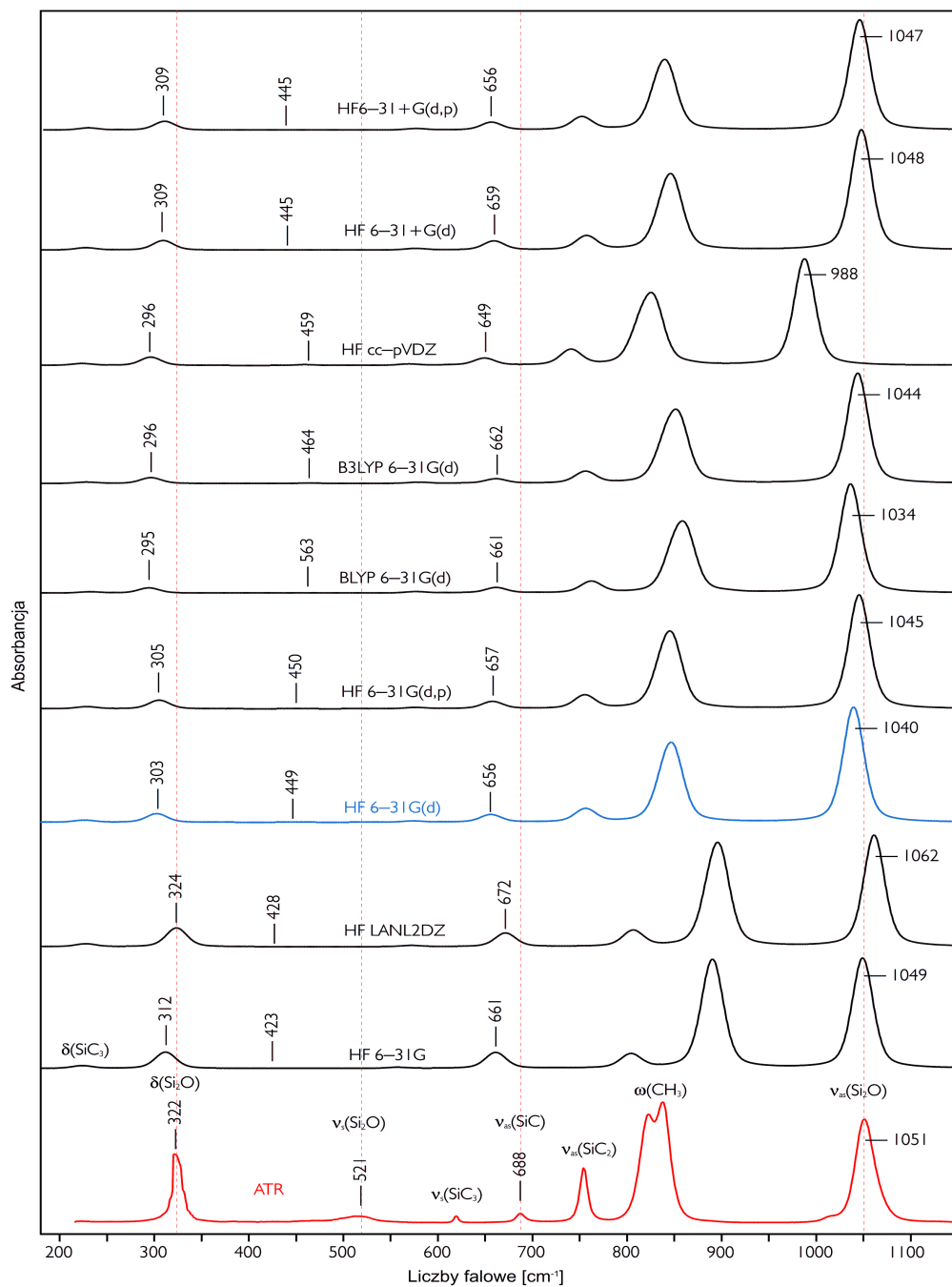
nych pasm wybór metody uwzględniającej korelację byłby przypuszczalnie konieczny, jednak w przypadku jednostek strukturalnych (wybranych w tej pracy do obliczeń) ilość aktywnych w podczerwieni pasm jest mała, co pozwala pozostać przy metodach bez korelacji. Przy wysokiej jakości obliczonych intensywności można się nawet oprzeć na samej sekwencji pasm.

Tabela 15. Zebrane czasy obliczeń (optymalizacja i widmo IR) dla wybranej molekuly (M2). Każde obliczenie zaczynało się od takich samych pozycji startowych. Odchylenie standardowe rozbieżności pomiędzy pozycją eksperymentalną a obliczoną zostało wyrażone w procentach pozycji eksperymentalnej ($\Delta v/v \cdot 100\%$)

Poziom teorii		Czasochłonność [s]	Wybrane pasma z widma M2 [cm^{-1}]				Odchylenie standardowe	Ilość czasochłonności i odchylenia std.
Metoda	Zestaw funkcji bazowych		$\delta(\text{Si}_2\text{O})$	$\nu_s(\text{Si}_2\text{O})$	$\nu(\text{SiC})$	$\nu_{as}(\text{Si}_2\text{O})$		
			322	521	688	1051		
HF	6-31G	3514	312	423	661	1049	4,9	171
HF	LANL2DZ	7617	324	428	672	1062	4,5	344
HF	6-31G(d)	11063	303	449	656	1040	3,9	436
HF	6-31G(d,p)	19927	305	450	657	1045	3,8	762
BLYP (samo IR)	6-31G(d)	22302	295	563	661	1034	3,7	817
B3LYP (samo IR)	6-31G(d)	24977	296	464	662	1044	3,5	882
HF	cc-pVDZ	29522	296	459	649	988	4,1	1224
HF	6-31+G(d)	48327	309	445	659	1048	3,9	1899
HF	6-31+G(d,p)	66707	309	445	656	1047	4,0	2641

Na podstawie powyższych wstępnych oszacowań jakości obliczeń i czasochłonności innych próbnych obliczeń wykonanych dla większych układów, wybrano metodę HF 6-31G(d) jako tę, która pozwoli zmieścić w dostępnym czasie obliczenia wszystkich molekuł zapewniając jednocześnie odpowiednią jakość obliczeń. Z identycznym wyborem, wraz z uzasadnieniem spotkano się w literaturze [163] gdzie dla układów krzemotlenowych sprawdzono, że HF/6-31G(d) jest poziomem wystarczającym do optymalizacji geometrycznej a podwyższanie poziomu teorii zwykle niewiele już wnosi. Przypuszczalnie na powyższy stan ma również wpływ fakt, że obliczenia dokonywane są dla izolowanej molekuly („stan

gazowy”) a wyniki odnoszone są do zespołu oddziaływujących ze sobą molekuł (ciecz, ciało stałe) i stąd używanie wyższego poziomu teorii nie zmniejsza źródła błędu leżącego gdzie indziej.



Rysunek 24. Widma IR molekuly M2 eksperymentalne i obliczone różnymi metodami, każde obliczenie zaczynało się od tego samego stanu początkowego.

5. Wyniki i ich dyskusja

5.1. Proste molekuly zawierajace wiązanie Si-O

5.1.1. Wiązanie Si-O

Podstawową różnicą pomiędzy siloksanami a krzemianami jest sposób zakończenia fragmentu krzemotlenowego. Na początek więc przebadano wpływ podstawowych podstawników na wiązanie Si-O.

Jedną z najprostszych molekuł zawierającą wiązanie Si-O jest molekula typu $H_3Si-O-X$, gdzie jako podstawnik X wybrano kolejno: wodór (wybrany bo najprostszy, aczkolwiek nie powstaje związek krzemoorganiczny), CH_3 (najprostszy organiczny podstawnik w siloksanach), Li, Na (przykładowe kationy występujące w krzemianach jonowo-kowalencyjnych) i Al (glinokrzemiany). Powstały więc molekuly: SiH_3OH , SiH_3OCH_3 , SiH_3OSiH_3 , SiH_3OLi , SiH_3ONa i $SiH_3OAlH_3^-$.

W najbliższym otoczeniu krzemu znajdować się mogą 4 atomy: tlenu i węgla w różnych proporcjach. Stąd najprostszymi związkami krzemoorganicznymi zawierającymi grupy $-CH_3$ i zawierającymi najbardziej podstawowe elementy strukturalne (jednostki M, D, T i Q) są: tetrametylosilan, metoksytrimetylosilan (M1), dwumetoksydimetylosilan (D1), metylotrimetoksylosilan (T1), tetrametoksylosilan (Q1). W serii tych molekuł kolejno rośnie liczba wiązań Si-O a maleje Si-C.

Dla przebadania wpływu tych podstawników na charakter wiązania Si-O obliczono za pomocą programu GAUSSIAN: długości wiązań, stałe siłowe i ładunki

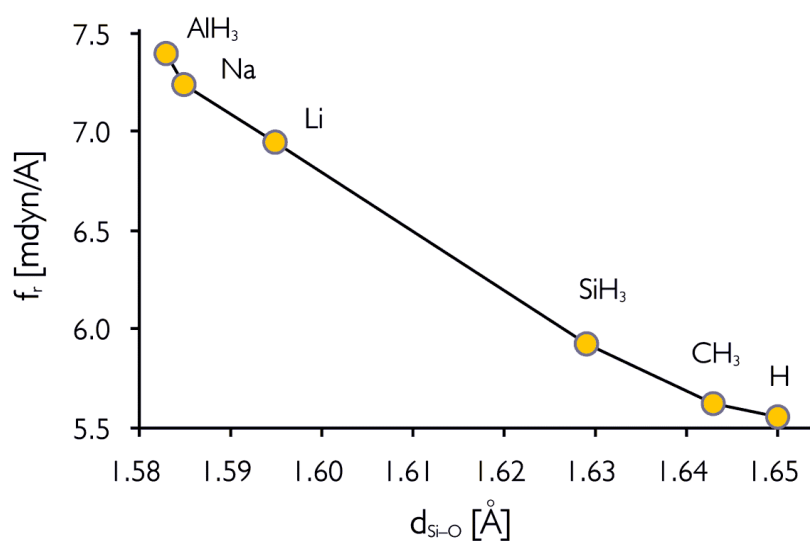
cząstkowe (metodą Mülliken'a i NPA) dla tych prostych modelowych związków chemicznych. Wyniki zebrano w tabeli 16 i 17 oraz na kolejnych rysunkach.

Tabela 16. Wyniki obliczeń dla molekuł typu $X_3Si-O-X$, gdzie $X = -H, -CH_3, -SiH_3, -Li, -Na$ i $-AlH_3$. Obliczono stałą siłową, długość wiązania i ładunek cząstkowy metodą Mülliken'a.

	$f_{r\ Si-O}$	d_{Si-O} [Å]	Ładunek cząstkowy	
			q_O [e]	q_{Si} [e]
H_3Si-O-	5.560	1.647	-0.865	0.897
$-CH_3$	5.620	1.640	-0.736	0.904
$-SiH_3$	5.930	1.626	-0.840	0.915
$-Li$	6.950	1.592	-0.965	0.930
$-Na$	7.240	1.582	-0.978	0.916
$-AlH_3^-$	7.400	1.580	-0.905	0.945

Tabela 17. Wyniki obliczeń ładunków cząstkowych metodą NPA (ang. natural population analysis) dla molekuł MI, DI, TI, QI oraz molekuł typu $X_3Si-O-X$, gdzie $X = -H, -CH_3, -SiH_3, -Li, -AlH_3$

	d_{Si-O} [Å]	q_{Si} [e]
MI	1.654	2.174
DI	1.644	2.361
TI	1.628	2.524
QI	1.623	2.664
SiH_3-O-H	1.647	1.430
SiH_3-O-CH_3	1.640	1.430
$SiH_3-O-SiH_3$	1.626	1.470
$SiH_3-O-AlH_2$	1.623	1.470
SiH_3-O-Li	1.592	1.480
SiH_3-O-Na	1.582	1.480
$SiH_3-O-AlH_3^-$	1.580	1.510

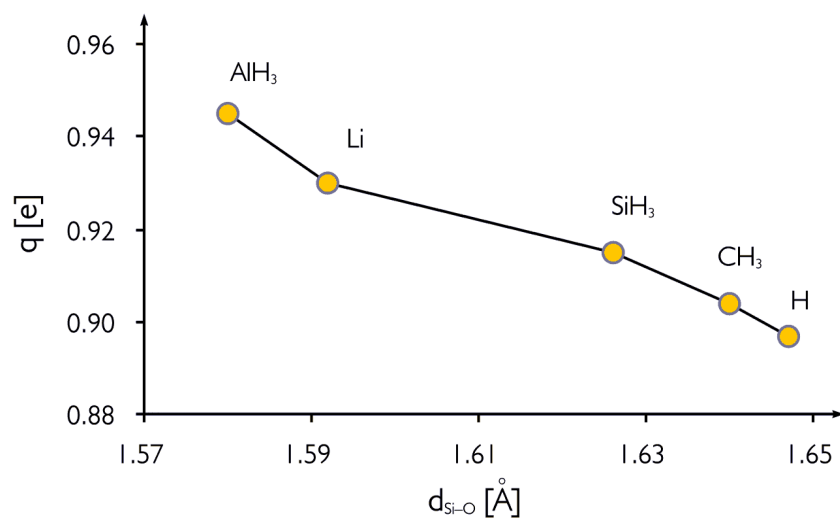


Rysunek 25. Zależność obliczonej stałej siłowej wiązania Si–O od jego długości.

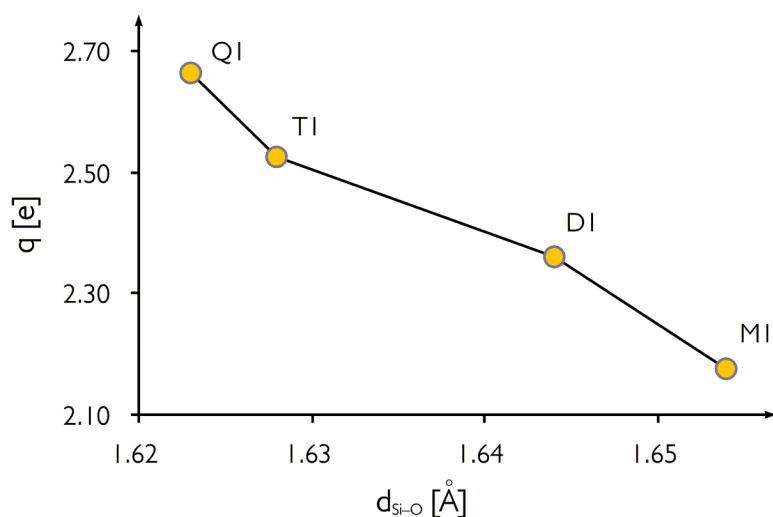
Na rysunku 25 widać prostą zależność stałej siłowej rozciągającej od długości wiązania. Zależność taka jest prawdziwa tylko w obrębie tego jednego wiązania, ale może być użyteczna przy określaniu jego charakteru w bardziej skomplikowanych układach gdzie wartość stałej siłowej nie jest łatwo osiągalna a znana jest długość wiązania z danych dyfraktograficznych.

Względem kationów dostarczających elektrony w obszar wiązania Si–O grupa CH₃ raczej je zabiera (rys. 25) osłabiając tym samym wiązanie Si–O (stała siłowa) i zmniejszając charakter kwasowy tlenu (a więc np. w przypadku mostka tlenowego w zeolitach zmniejsza jego podatność na przyłączanie ugrupowań elektrofilowych – patrząc z punktu widzenia katalizy).

Podobnie na rysunku 1 widać wpływ podstawnika a na rysunku 1 wpływ otoczenia krzemu na długość wiązania Si–O. W obu przypadkach grupa –CH₃ w porównaniu do kationów metali alkalicznych wyraźnie ma wpływ wydłużający na wiązanie Si–O.



Rysunek 26. Zależność obliczonego ładunku cząstkowego na krzemie od długości wiązania Si–O. Obliczenia ładunku metodą Mülliken’a dla molekuł typu $X_3\text{Si-O-X}$, gdzie $X = -\text{H}, -\text{CH}_3, -\text{SiH}_3, -\text{Li}, -\text{AlH}_3$



Rysunek 27. Zależność obliczonego ładunku cząstkowego na krzemie od długości wiązania Si–O. Obliczenia ładunków metodą NPA dla molekuł MI, DI, TI i QI.

Na rysunku 26 i 27 widać monotoniczną zależność ładunku na krzemie od długości wiązania. Wiązanie Si–O skraca się ze wzrostem ładunku na krzemie, co zgodne jest z niektórymi doniesieniami literaturowymi na temat dominującej roli jonowego charakteru wiązania Si–O w jego „skróceniu” (względem sumy promieni jonowych Si^{+4} i O^{2-}) obok powszechniej przyjętego udziału wiązania $\pi(\text{d-p})$. Wy-

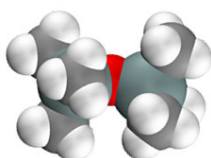
niki są oparte na ładunkach cząstkowych obliczonych metodą Mülliken'a dosyć zależną od przyjętego zestawu funkcji bazowych, nie powinno to jednak mieć wpływu na ich względną zależność gdyż wszystkie liczone są przy użyciu tej samej metody.

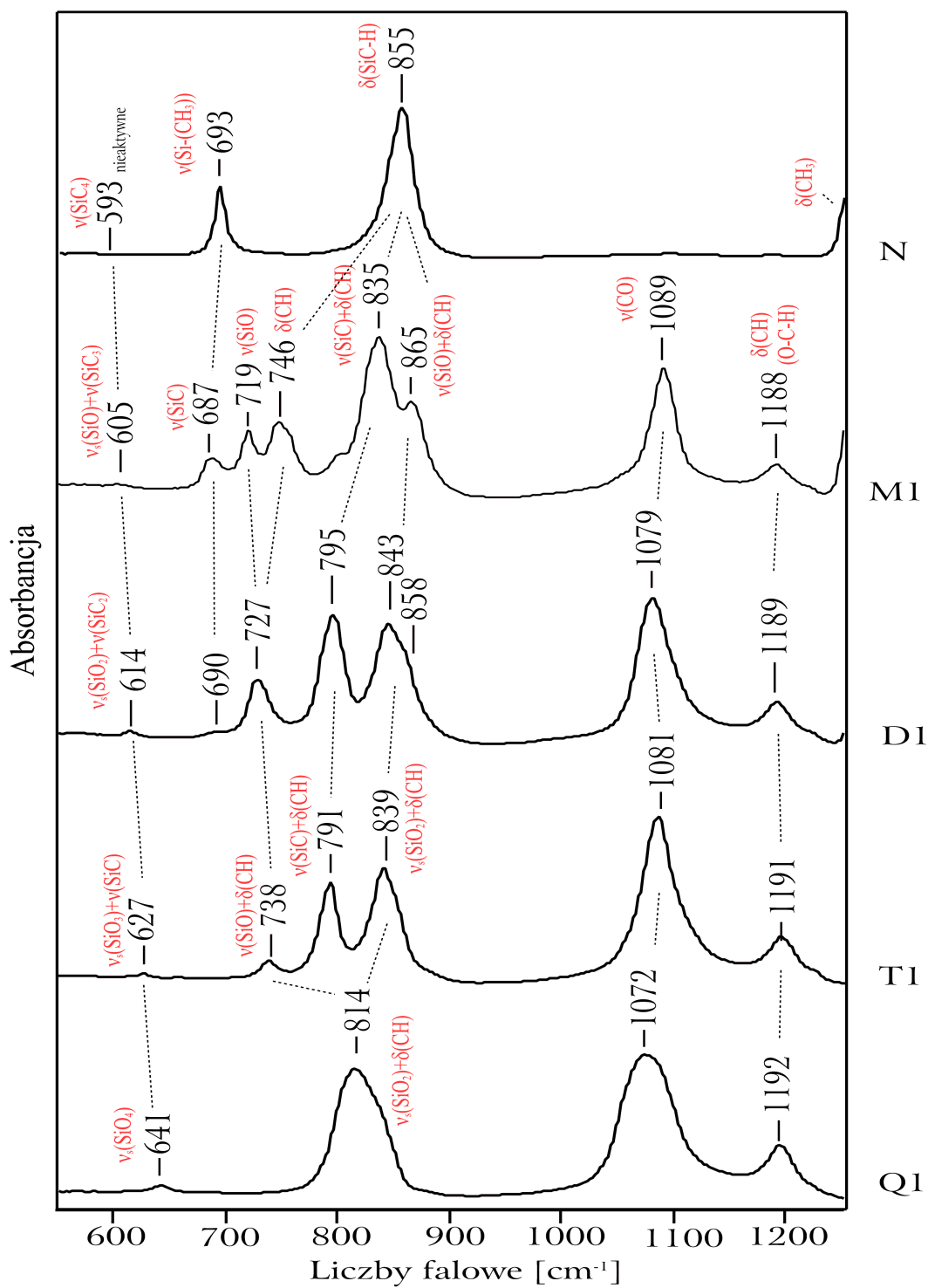
Otrzymane wyniki sugerują, że charakter wiązania Si–O w krzemianach molekularnych, w których grupami terminującymi są grupy alkilowe (tu: –CH₃) będzie się trochę różnił od krzemianów o budowie jonowo–kowalencyjnej a podobieństwo najprawdopodobniej będzie rosło w miarę zmniejszania się ilości grup –CH₃ w otoczeniu atomu krzemu – a więc ze wzrostem rzędowości tetraedru.

Porównywanie układów pierścieniowych zaczęto od przyjrzenia się widmom ich cegiełek składowych, jakie stanowi krzem ze swoim najbliższym otoczeniem. Wybrano molekuly siloksanowe zawierające krzem i kolejno 1, 2, 3, 4 atomy tlenu w swoim otoczeniu. Rysunek 28 przedstawia interpretację widm w podczzerwieni molekuł M1, D1, T1, Q1 oraz Si(CH₃)₄ (oznaczenie na rysunku: „N”). Przypisań dokonano na podstawie obserwacji animacji drgań normalnych, analizy porównawczej widm pomiędzy sobą i danych literaturowych.

Najważniejszą cechą widm jest położenie pasma $\nu(\text{Si-O})$ przy niższych liczbach falowych niż w monokrzemianach (gdzie $\nu(\text{Si-O})$ jest przy 780 i 935 cm⁻¹ w „swobodnym” SiO₄⁴⁻ i w zakresie 800–1100 cm⁻¹ dla krystalicznych). Jest to najprawdopodobniej spowodowane wpływem grup –CH₃. Pasma pochodzące od grupy –CH₃ silnie się mieszają z pasmami związanymi z Si–O (rys. 28) przez co interpretacja widm krzemianów molekularnych jest utrudniona.

Bez udziału informacji o intensywnościach szczegółowa interpretacja byłaby znacznie utrudniona i tu wyraźnie widać przewagę metod *ab initio* nad półempirycznymi typu AM1 czy PM3 nie tylko przez dokładniejsze pozycje pasm ale i przez otrzymywanie wiarygodnych intensywności. W tak małych molekułach wyraźna przewaga grup –CH₃ nad fragmentem Si–O zdecydowanie utrudnia porównywanie ich z krzemianami:





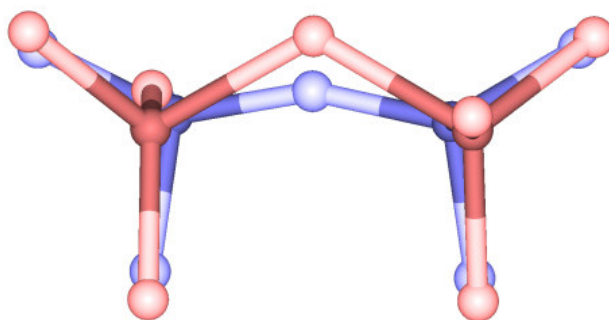
Rysunek 28. Widma IR: N, M1, D1, T1 i Q1

Na podstawie obliczonych ładunków cząstkowych (NPA) dla molekuly TMOS („Q1”) z proporcji można wyznaczyć procent jonowość wiązania Si–O w tej molekule. Jeśli przyjmie się, że wynosił by on 100% dla ładunku formalnego (+4) krzemu to z proporcji: dla $q_{\text{Si}} = +2.67$ [e] wiązanie Si–O ma 67% udziału wiązania jonowego (w krzemianach: 51% według Paulinga i 43% według Görlicha). Podobny szacunek na podstawie obliczeń metodą Mülliken’a (obliczono $q_{\text{Si}} = +1.59$ [e]) daje 40% jonowości wiązania Si–O. (Analogiczne obliczenia dla innych molekul dają wyniki: dla H_4SiO_4 : 37% (obliczono $q_{\text{Si}} = +1.47$ [e]), dla Na_4SiO_4 : 38% (obliczono $q_{\text{Si}} = +1.53$ [e])).

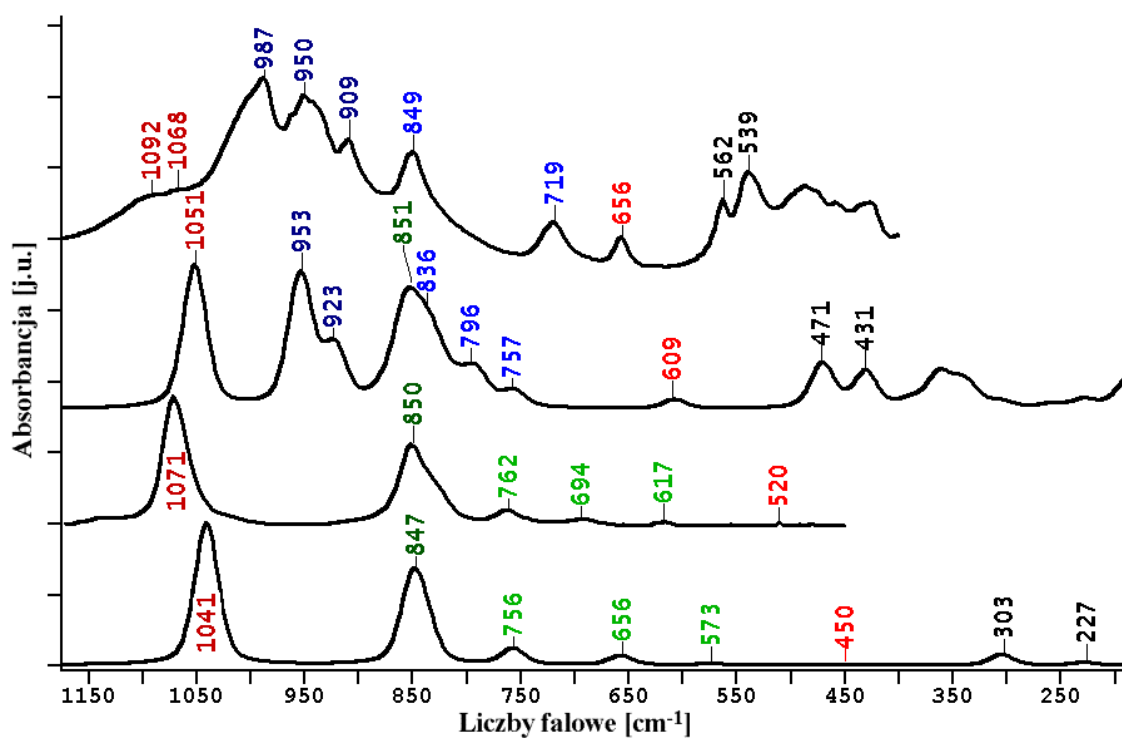
5.1.2. Mostek krzemotlenowy

Najprostszym siloksanowym analogiem dikrzemianów (zawierającym połączenie Si–O–Si) jest heksametylodysiloksan: $(\text{CH}_3)_3\text{Si–O–Si–}(\text{CH}_3)_3$ („M2”). Widmo w podczerwieni (rys. 29) wykazuje pewne cechy wspólne z widmami dikrzemianów. Przede wszystkim w obu grupach pojawia się nowa względem widm monokrzemianów cecha widma: „śląd” „mostka” na widmie.

Częstości pasm widma w podczerwieni (zmierzonego i policzonego) wraz z interpretacją zostały zebrane w tabeli 18. Przypisań dokonano na podstawie wizualizacji drgań normalnych odpowiadających za dane pasmo na obliczonym widmie. Na podstawie podobieństwa obliczonego do zmierzonego widma siloksanu D2 zinterpretowano pochodzenie jego pasm. Następnie dokonano przeniesienia tych interpretacji na widmo minerału. Kolorem jasnoczerwonym (rys. 29) zaznaczono pozycję nowego typu pasma występującego w obszarze, w którym na widmach monokrzemianów brak jest pasm związanych z Si–O. Pasma to pochodzi od symetrycznych drgań rozciągających $\nu_s\text{Si}_2\text{O}$ (rysunek poniżej przedstawia dwa skrajne położenia atomów w trakcie drgania normalnego a więc nie ma na nim położen równowagowych), (na tym i następnych rysunkach jaśniejsze kulki przedstawiają atomy tlenu a ciemniejsze krzemu):



Pomocniczą rolę w interpretacji pełnią tutaj obliczenia pozycji pasm dla kwasu krzemowego. Pozwalają one wskazać na widmie krzemianu pasma związane z tlenami „niemostkowymi” („terminalnymi”), których to tlenów nie ma w silokasanie. W anionie dikrzemianowym tleny terminalne dominują ilościowo nad mostkowymi i podobnie odpowiadające im pasma na widmie są intensywne, także podobnie duży jest udział w widmie siloksanu pasm pochodzących od grup $-CH_3$.



Rysunek 29. Widma związków zawierających „mostek” krzemotlenowy jako osobną grupę krzemotlenową. Kolejno od góry widma w podczerwieni: minerał rankinit, kwas $H_6Si_2O_7$ (obli-

zione), siloksan M2 (pomiar) i siloksan M2 (obliczony). Kolorami rozrózniono rodzaj pasma, jasno czerwony to $\nu_{as}(\text{Si}_2\text{O})$

Tabela 18. Zestawienie częstości pasm na widmie w podczerwieni dla siloksanu „M2” (widmo doświadczalne i obliczone), kwasu dikrzemianowego i dikrzemianu rankinitu.

	Rankinit	$\text{H}_6\text{Si}_2\text{O}_7$ obl.	Siloksan M2 pomiar	Siloksan M2 obl.
$\nu_{as} \text{Si}_2\text{O}$	1068, 1092	1051	1071	1041
$\nu_s \text{Si}_2\text{O}$	656	609	520	450
$\nu_{as} \text{SiO}_2^-$	909, 950, 987	923, 953	—	—
$\nu_s \text{SiO}_2^-, \nu_s \text{SiO}_3^-$	849, 719	757, 796, 836	—	—
$\nu_{as} \text{SiC}_2$	—	—	762, 694	656
$\nu_s \text{SiC}_2$	—	—	617	573
ωCH_3 lub δOH	—	851	850	847, 756
δSiO	562, 539, ...	429, 471	246, 335	227, 304

Jeśli przyjmie się założenie, że pasma związane z nową, nieobecną w pojedynczym tetraedrze krzemotlenowym strukturą: mostkiem krzemotlenowym, są charakterystyczne dla połączeń tetraedrów w większe formacje, to na widmie rankinitu będą to pasma 656, 1068 i 1092 cm^{-1} . Z pośród tych pasm najniższa częstość jest związana z rozciągającymi drganiami symetrycznymi. Dzięki powyższej metodzie porównywania z widmami obliczonymi da się z dużą dozą pewności wskazać położenie tego pasma $\nu_s \text{Si}_2\text{O}$.

Położenie pasma $\nu_s \text{Si}_2\text{O}$ na widmie siloksanu jest znacząco inne niż w przypadku analogicznego krzemianu (136 cm^{-1} różnicy) a więc i inny jest charakter wiązania Si–O.

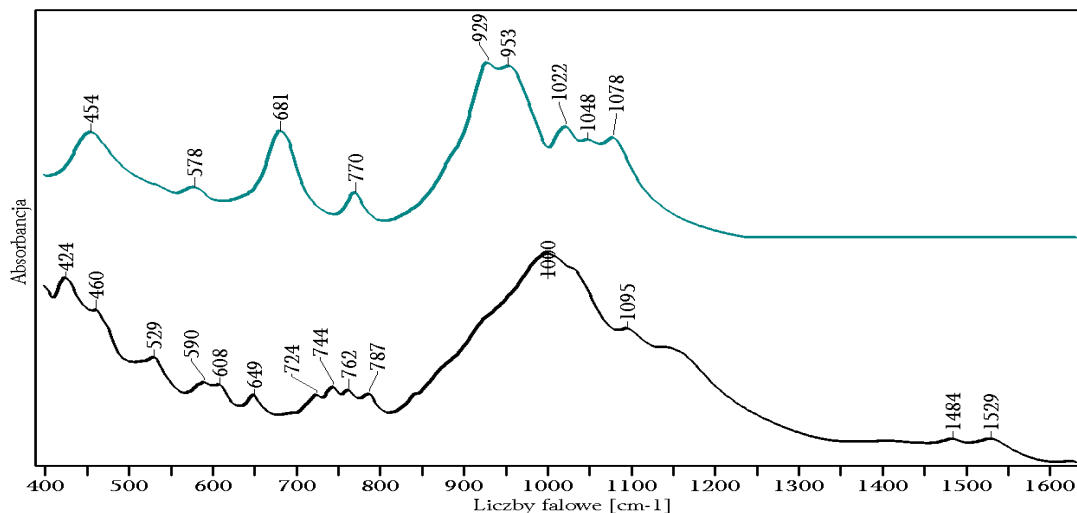
Charakter wiązania w takim izolowanym mostku, jaki występuje w dikrzemianach na tle bardziej skondensowanych krzemianów można zobaczyć porównując obliczone ładunki cząstkowe na krzemie w ciągu coraz bardziej skondensowanych układów. W tabeli 19 zebrano wyniki takich obliczeń (*ab initio* HF/6–31G(d)) metodą NPA (ang. natural population analysis). Wraz ze wzrostem ilości tlenów w otoczeniu krzemu zwiększa się ładunek dodatni na krzemie, czemu towarzyszy skracanie się wiązania Si–O, więc przypuszczalnie gęstość elektronowa „odpływa” w obszar wiązania Si–O – tym samym wzmacniając go. (Gdyby ładunek przepływał do tlenu wówczas przypuszczalnie rosła by długość wiązania a ponieważ maleje to najprawdopodobniej rośnie jego charakter kowalencyjny). Obliczenia potwierdzają więc znaną tendencję krzemianów do polimeryzacji.

Tabela 19. Ładunki cząstkowe obliczone metodą NPA i długości wiązań Si–O.

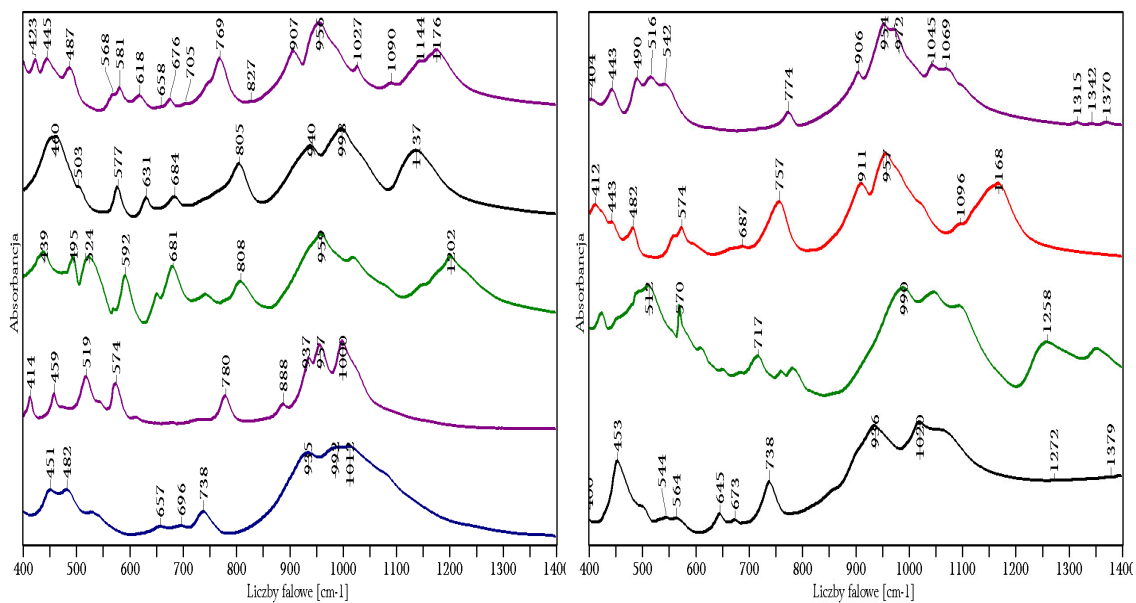
	$q_{\text{Si}} [e]$	$d_{\text{SiO}} [\text{Å}]$
M2	+2.19	1.637
D4	+2.39	1.632
D6	+2.39	1.634
T8	+2.56	1.629

5.2. Krzemiany i siloksany zawierające pojedyncze pierścienie cztero- i sześciocząłowe

5.2.1. Widma w podczerwieni



Rysunek 30. Widma w podczerwieni cyklokrzemianów zawierających anion czteroczłonowy: kainosyt i łabuncowit



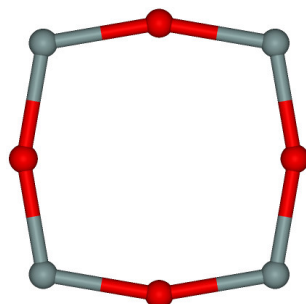
Rysunek 31. Widma w podczerwieni cyklokrzemianów zawierających anion sześcioczłonowy. Kolejno z lewej od góry: kordieryt, bazyt, beryl, dioptryt i łowozieryt. Z prawej: petrasyt, sekant, turmalin i zirsinat

5.2.2. Pierścień czteroczłonowy

Przyjęty sposób modelowania widm oscylacyjnych krzemianów widmami odpowiednio dobranych jednostek strukturalnych wygodnie jest zacząć od analizy opartej o teorię grup, która da odpowiedź na pytanie o spodziewane wspólne cechy ich widm. Interpretacja tych widm to przede wszystkim przypisanie pasma do odpowiadającego mu drgania normalnego a następnie określeniu w miarę możliwości, co odgrywa w nim dominującą rolę.

Z pośród pierścieni w krzemianach najczęściej występujące (zwłaszcza w krzemianach skondensowanych) są pierścienie cztero- i sześcioczłonowe. Są one zbudowane w oparciu o jednostki strukturalne: Si_4O_4 lub odpowiednio Si_6O_6 .

Najwyższa możliwa symetria jednostki strukturalnej Si_4O_4 to D_{4h} . Układ taki w literaturze skrótowo oznaczany jest 4R (*ang. four rings*) i oznacza pierścień zbudowany z pełnych tetraedrów krzemotlenowych (w tym także mogący zawierać zamiast niektórych atomów krzemu inne atomy w jego pozycji). Tutaj jednostka strukturalna to układ krzemotlenowy bez tlenów terminalnych („niepierścieniowych”):



Za pomocą analizy oscylacji jednostki strukturalnej Si_4O_4 o symetrii D_{4h} w oparciu o teorię grup otrzymujemy reprezentację przywiedlną $\Gamma_{\text{v}}^{4\text{R-D}_{4\text{h}}}$, która po odrzuceniu reprezentacji nieprzywiedlnych związanych z translacją i rotacją ma postać:

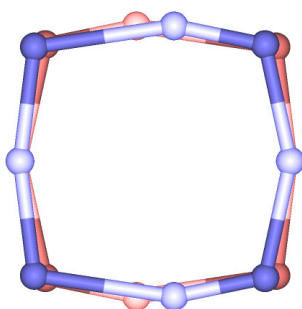
$$\Gamma_{\text{v}}^{4\text{R-D}_{4\text{h}}} = 2A_{1\text{g}}^{\text{R}} + A_{2\text{g}} + 2B_{1\text{g}}^{\text{R}} + 2B_{2\text{g}}^{\text{R}} + E_{\text{g}}^{\text{R}} + A_{2\text{u}}^{\text{IR}} + B_{1\text{u}} + B_{2\text{u}} + 3E_{\text{u}}^{\text{IR}}$$

Pomimo istnienia $3N - 6 = 18$ stopni swobody układu (14 różnych częstości (degeneracja)) na widmie w podczerwieni będziemy obserwowali jedynie cztery pasma ($A_{2\text{u}} + 3E_{\text{u}}$).

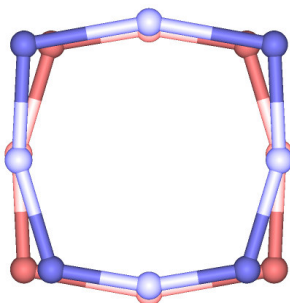
Przy użyciu programu GAUSSIAN jest możliwe skojarzenie tak oznaczonych drgań normalnych (symbole reprezentacji przywiedlnych) z ich częstościami przez policzenie widma oscylacyjnego dla niezakończonyj jednostki strukturalnej z zachowaniem (rozpoznawaniem przez program w trakcie obliczania) jej symetrii D_{4h} . Obliczone pozycje są oczywiście mało miarodajne, ponieważ wolne „wartościowości” krzemu poważnie zaburzają rozkład gęstości elektronowej w trakcie obliczeń. Jednakże obliczone drgania zachowują z grubsza właściwy sobie zakres częstości, dzięki czemu pozostaje w miarę wiarygodna ich kolejność na widmie.

Wszystkie obliczone ruchy atomów (w drganiach normalnych) dotyczą wyłącznie pierścienia, ponieważ zostały obliczone dla jednostki strukturalnej składającej się tylko z atomów połączonych w pierścień (Si_4O_4 – bez atomów tlenu terminalnych i bez atomów węgla). Dlatego wśród pasm widm w podczerwieni krzemianów i siloksanów zawierających pierścienie czteroczłonowe następujące drgania normalne muszą być zawsze obecne: (rysunki są przedstawione kolejno od wyższych częstości, przedstawiają dwa nałożone obrazy dwóch przeciwnych faz ruchu atomów – nie ma więc na rysunku pozycji równowagowej):

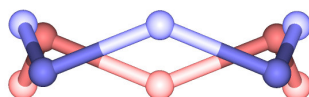
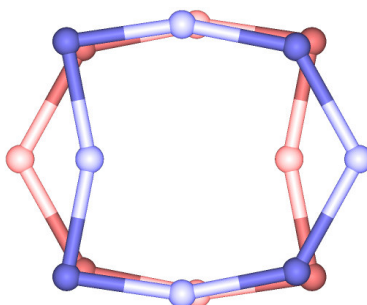
- jedno E_u związane z antysymetrycznymi rozciągającymi drganiami wiązań Si–O grupy Si_2O . Charakterystycznym dla tego drgania normalnego jest ruch głównie atomów tlenu pomiędzy mniej ruszającymi się atomami krzemu ($\nu_{as} Si_2O$):



— jedno E_u związane z symetrycznymi rozciągającymi drganiami wiązań Si–O grupy Si_2O . Charakterystycznym dla tego pasma jest ruch głównie atomów krzemu rozbiegających się symetrycznie od atomu tlenu (tworzą go dwa izolowane od siebie drgania $\nu_s Si_2O$):



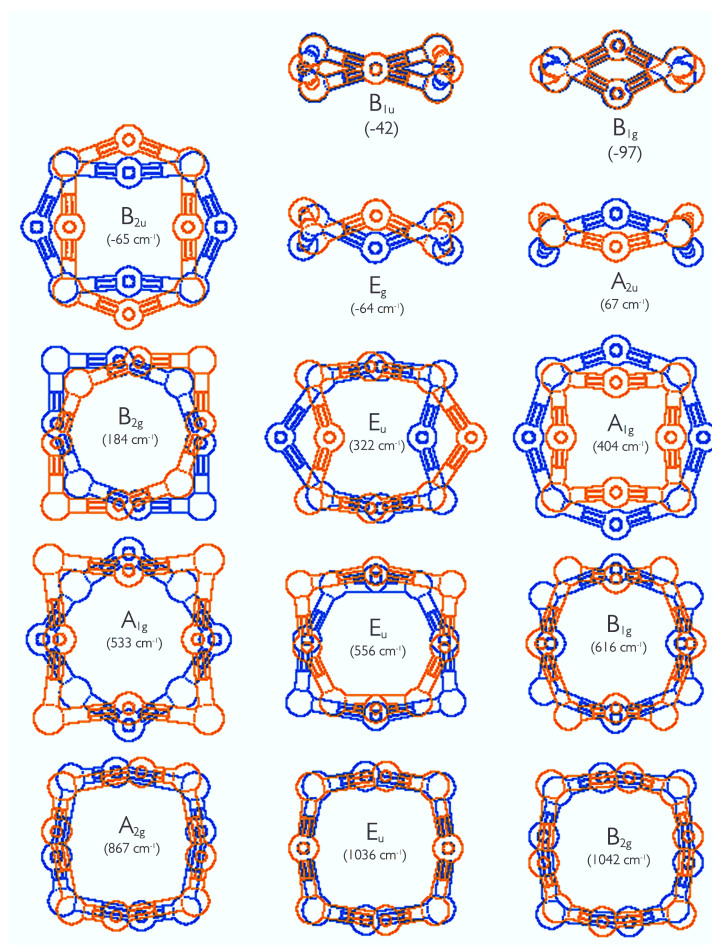
— oraz dwa (E_u i A_{2u}) deformacyjne związane z drganiami zginającymi grupy SiO_2 :



Ponieważ w przypadkach niżej symetrycznych uaktywniają się niektóre z pozostałych drgań normalnych, więc interesujące są ruchy atomów we wszystkich drganiach normalnych. Układ 4R jest na tyle mały, że można na jednym rysunku zmieścić wizualizację wszystkich 18-tu drgań normalnych (14-tu różnych).

Na rysunku 32 zamieszczono je wszystkie w konwencji nałożenia na siebie obrazów dwóch różnych skrajnych wychyleń atomów z pozycji równowagowych (nie ma więc na rysunku pierścienia w pozycji równowagowej), dla drgań za-

chodzących w kierunku prostopadłym do płaszczyzny pierścienia rysunek pokazuje pierścień z boku.



Rysunek 32. Wizualizacje wszystkich drgań normalnych jednostki strukturalnej Si_4O_4 (o symetrii D_{4h}) na podstawie obliczeń programem GAUSSIAN. Oznaczenia według grupy D_{4h} . Liczba wszystkich drgań normalnych ($3N - 6$) dla tego układu wynosi 18, ale „E” jako podwójnie zdegenerowane zamieszczono tylko raz dla każdego „E” gdyż oba wyglądają identycznie. Kółka puste oznaczają atomy krzemu a kółka z mniejszym kółkiem w środku oznaczają atomy tlenu. Pierwsze trzy rzędy od góry to drgania deformacyjne, w czwartym są drgania typu $\nu_s(\text{Si}_2\text{O})$ zdominowane przez ruch krzemu a w piątym rzędzie typu $\nu_{as}(\text{Si}_2\text{O})$, w których dominuje ruch tlenu.

Na rysunku w czwartym rzędzie są trzy drgania normalne typu $\nu_s(\text{Si}_2\text{O})$, są one zdominowane przez ruch krzemu. Ponieważ dla rzeczywistych struktur te drgania normalne często uaktywniają się to dla zrozumienia widma oscylacyjnego w tym zakresie bardzo ważne jest ich rozróżnienie:

- środkowy tworzą dwa oscylatory $\nu_s(\text{Si}_2\text{O})$ nie mające wspólnych atomów tlenu (niesprężone),
- a dwa skrajne obrazki przedstawiają ruch, w którym uczestniczą cztery oscylatory $\nu_s(\text{Si}_2\text{O})$ mające wspólne atomy tlenu.
- Istnienie wspólnego atomu krzemu pomiędzy dwoma oscylatorami $\nu_s(\text{Si}_2\text{O})$ powoduje, że są dwie możliwości: albo oscylatory są względem siebie w fazie (oznaczenie: „4R⁻” – bo „przeszkadzają” sobie) albo w przeciwfazie (oznaczenie: „4R⁺” – bo „pomagają” sobie). Przeszkadzają ponieważ starają się przesunąć wspólny atom krzemu w przeciwnych kierunkach. W pierwszym przypadku powoduje to obniżenie częstości drgania a w drugim podwyższenie względem częstości dla oscylatorów niesprężonych.

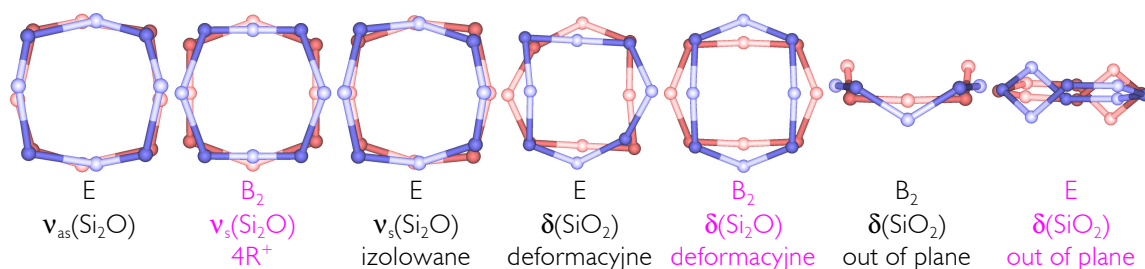
Wpływ powyższego mechanizmu na częstości drgań jest większy niż w przypadku sąsiadujących oscylatorów $\nu_{as}(\text{Si}_2\text{O})$ (najniższy rząd obrazków na tym rysunku) przypuszczalnie ze względu na samą naturę ruchu asymetrycznego (trzy atomy oscylujące symetrycznie w swoim maksymalnym wychyleniu zajmują więcej miejsca niż gdyby to był ruch antysymetryczny – co widać na rysunku) oraz z powodu masy – tlen jest lżejszy a to on dominuje w ruchu $\nu_{as}(\text{Si}_2\text{O})$, co również widać na tym rysunku. Powodem większego „rozrzutu” częstości jest też fakt, że w obu przypadkach jest to oscylator Si_2O a nie SiO_2 (widać to na wizualizacji i nie ma co do tego wątpliwości w literaturze) a więc ich wspólnym atomem jest atom krzemu a nie tlenu i stąd większy efekt sprzężenia gdy bardziej ruchliwym jest atom wspólny (a tak właśnie jest w przypadku sprzężonych $\nu_s(\text{Si}_2\text{O})$).

Łącznie powoduje to występowanie pasm związanych z $\nu_s(\text{Si}_2\text{O})$ w szerokim zakresie widma oscylacyjnego i w konsekwencji mieszanie się niektórych z pasmami deformacyjnymi.

Za pomocą analogicznej analizy oscylacji dla jednostki strukturalnej Si_4O_4 o symetrii D_{2d} w oparciu o teorię grup otrzymujemy reprezentację przywiedlną $\Gamma_v^{4R-D_{2d}}$, która po odrzuceniu reprezentacji nieprzywiedlnych związanych z translacją i rotacją ma postać:

$$\Gamma_v^{4R-D_{2d}} = 3A_1^R + 2A_2 + 2B_1^R + 3B_2^{R,IR} + 4E^{R,IR}$$

Zgodnie z tabelami korelacyjnymi obniżenie symetrii jednostki strukturalnej Si_4O_4 z D_{4h} do D_{2d} (np. łabuncowit) powoduje uaktywnienie się w podczerwieni dodatkowych czterech drgań normalnych ($2B_{1g} \rightarrow 2B_2$ i $E_g \rightarrow E$) (trzy pasma) związanych z pierścieniem (zaznaczone poniżej na fioletowo). W podobny sposób jak w poprzednim przypadku obliczono ruch atomów w drganiach normalnych. Spośród nich wybrano aktywne w podczerwieni (rys. 33).



Rysunek 33. Ruch atomów w drganiach normalnych aktywnych w podczerwieni dla jednostki strukturalnej $\text{Si}_4\text{O}_4\text{-}D_{2d}$

Na podstawie obliczonych częstości (aktywnych w podczerwieni) i wychyleń atomów z pozycji równowagowych można uszeregować reprezentacje nieprzywiedlne od najwyższej częstości (rys. 33) i przypisać do typu pasma (na podstawie ruchu atomów z rys. 33):

Rodzaj pasma	$4R\text{-}D_{4h}$	$4R\text{-}D_{2d}$
$\nu_{as}(\text{Si}_2\text{O})$	E_u	$\rightarrow E^{R, IR}$
$\nu_s(\text{Si}_2\text{O})$	B_{1g}	$\rightarrow B_2^{R, IR}$
$\nu_s(\text{Si}_2\text{O})$	E_u	$\rightarrow E^{R, IR}$
$\delta(\text{SiO}_2)$	E_u	$\rightarrow E^{R, IR}$
$\delta(\text{Si}_2\text{O})$	B_{1g}	$\rightarrow B_2^{R, IR}$
$\delta(\text{SiO}_2)_{out-of-plane}$	A_{2u}	$\rightarrow B_2^{R, IR}$
$\delta(\text{SiO}_2)_{out-of-plane}$	E_g	$\rightarrow E^{R, IR}$

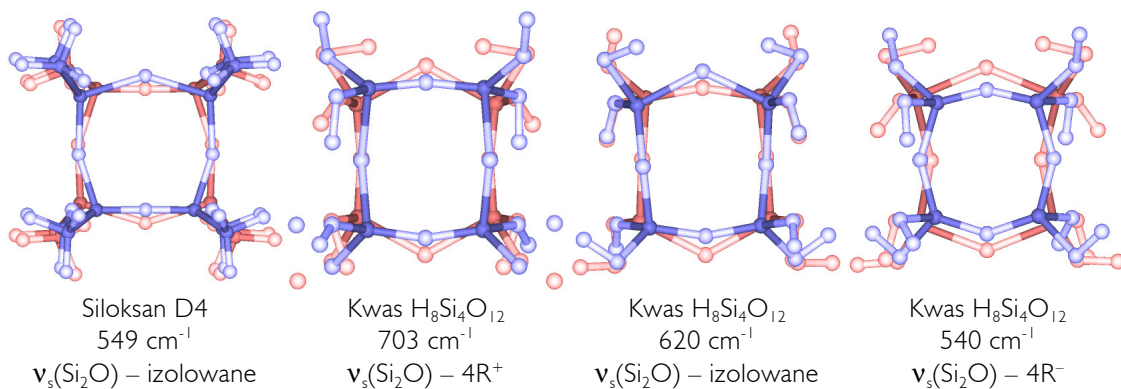
Wpływ symetrii pierścienia 4R (konformacje) na widmo oscylacyjne jest więc istotny. Molekuła siloksanu D4 w postaci krystalicznej wykazuje niską symetrię, jednakże w warunkach normalnych występuje on w postaci cieczy i w takiej postaci zostało zmierzone jego widmo w podczerwieni. Przepuszczalnie molekuła D4 w tej postaci przyjmuje bardziej zrelaksowany kształt a przynajmniej tak sugerują obliczenia *ab initio*, w wyniku których otrzymano płaski pierścień o syme-

trii D_{4h} . Potwierdza to także bardzo duże podobieństwo widma zmierzonego do obliczonego, które było by mniejsze gdyby nie było zgodności symetrii.

Anion łabuncowitu posiada symetrię D_{2d} , co powinno skutkować min. obecnością na widmie dodatkowego pasma w zakresie charakterystycznym dla $\nu_s(\text{Si}_2\text{O})$. Na widmie jednak w tym zakresie jest jeszcze trzecie pasmo (rys. 35, pasmo 578 cm^{-1}). Może ono być związane z obecnością w składzie łabuncowitu tytanu ($\nu(\text{Ti-O})$) lub z wpływem otoczenia w kryształach, które ma niższą symetrię niż anion krzemianowy ze względu na obsadzenie pozycji Na^+ w 50% (wówczas, jak wskazuje widmo kwasu, byłoby to pasmo $\nu_s(\text{Si}_2\text{O})$).

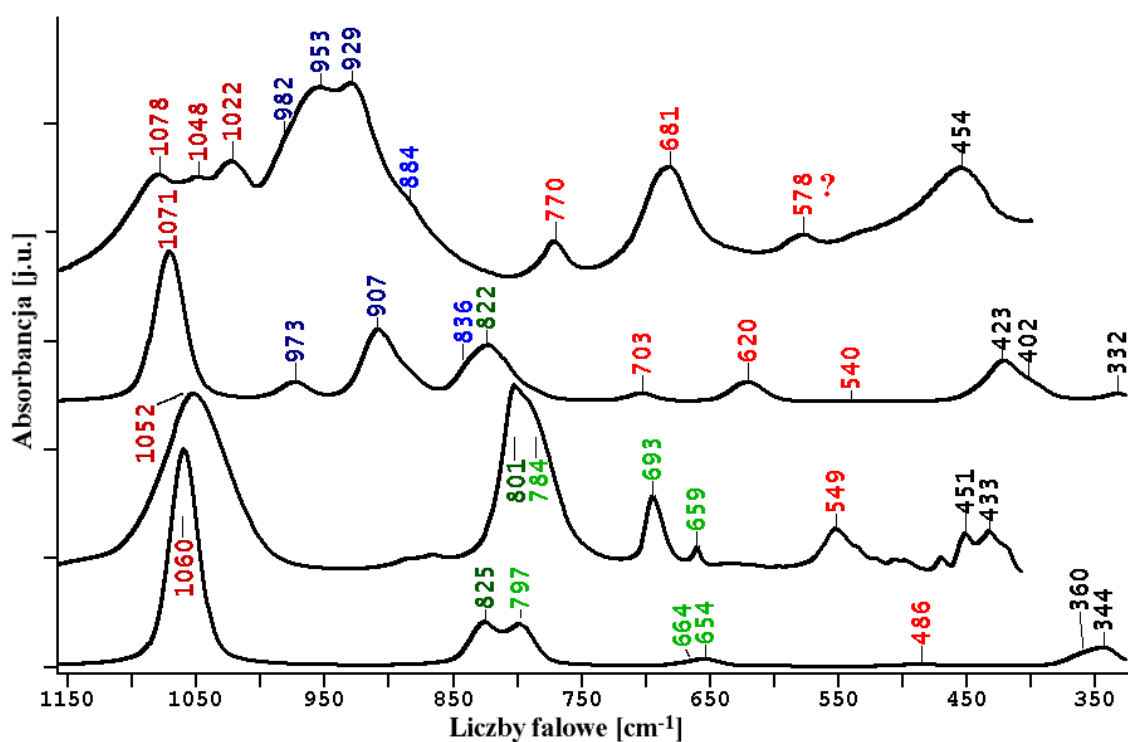
Obliczenia dla molekuly hipotetycznego kwasu $\text{H}_8\text{Si}_4\text{O}_{12}$ niezależnie od wyjściowego kształtu zawsze kończyły się molekułą spiętą dwoma wewnętrznymi wiązaniami wodorowymi w kształt o symetrii zbliżonej do D_{2d} .

Niestety więc nie ma więc dużego dopasowania konformacji pierścienia pomiędzy porównywanymi widmami (D_{2d} minerał, zbliżony do D_{2d} obliczony kwas, D_{4h} obliczony siloksan). Mimo to dzięki obliczonym ruchom atomów dla siloksanu i kwasu możliwe jest porównywanie tych widm. Na rysunku 34 zebrano obliczone ruchy atomów w drganiach normalnych związanych z pasmami zakresu „pierścieniowego” wraz z obliczonymi częstotliwościami.



Rysunek 34. Ruch atomów w drganiach związanych z $\nu_s(\text{Si}_2\text{O})$ obliczone dla kwasu i siloksanu zawierających jednostkę strukturalną Si_4O_4

Wszystkie przypisania dokonane na podstawie wizualizacji ruchu atomów w drganiach normalnych zebrano w tabeli 20 i zaznaczono kolorami na rysunku 35.

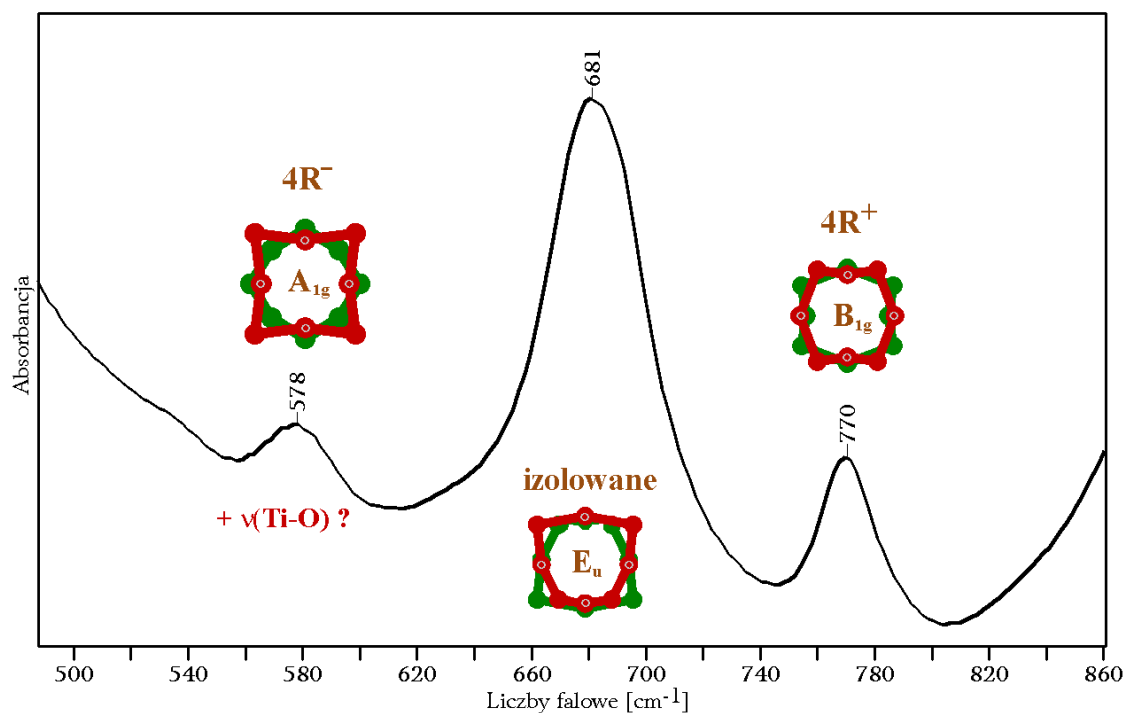


Rysunek 35. Widma związków zawierających pierścienie 4R (kolejno od góry): Łabuncowit, kwas $H_8Si_4O_{12}$, siloksan D4 (pomiar), siloksan D4 (obliczone). Kolorami rozróżniono rodzaj pasma, jasno czerwony to $\nu_{as}(Si_2O)$

Tabela 20. Przypisania pasm na widmach związków zawierających pierścienie Si_4O_4

Rodzaj pasma	Łabuncowit	Kwas $H_8Si_4O_{12}$	Siloksan D4 (pomiar)	Siloksan D4 (obliczenia)
$\nu_{as} Si_2O$	1022, 1048, 1078	1071	1052	1060
$\nu_s Si_2O$	578, 681, 770	703, 620, 540	549	486
$\nu_{as} SiO_2^-$	929, 953, 982	973, 907	—	—
$\nu_s SiO_2^-$	884	836	—	—
$\nu_{as} SiC_2$	—	—	784	797
$\nu_s SiC_2$	—	—	659, 693	654, 664
ωCH_3 lub δOH	—	822	801	825
δSiO	454	332, 402, 423	433, 451	360, 344

Podsumowując, na podstawie powyższych korelacji, można zebrać na jednym rysunku przypisania z „zakresu pierścieniowego” dla widma w podczerwieni omawianego minerału (rys. 36).



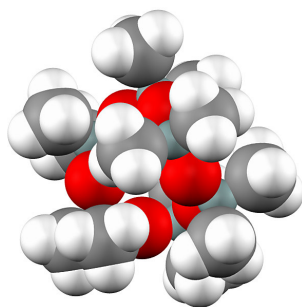
Rysunek 36. Zebrana interpretacja pasm labuncowitu z zakresu „pierścieniowego”

Pasmo „4R⁻” – typowe „ring opening” i najintensywniejsze w ramanie (A_{1g} według oznaczeń dla jednostki strukturalnej Si_4O_4 o symetrii D_{4h}) – uaktywniło się tutaj z powodu obniżenia symetrii (wodory w kwasie i niesymetryczny rozkład jonów Na^+ w minerale).

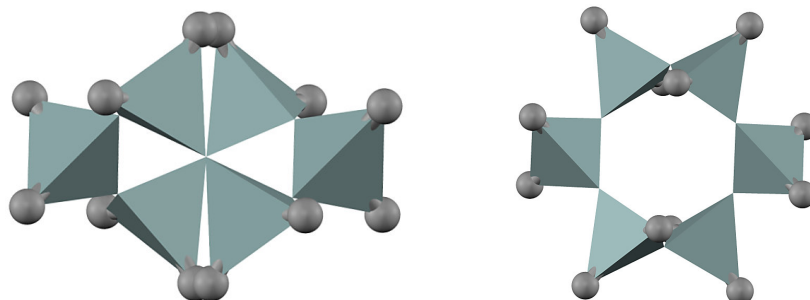
O ile dla widma ramanowskiego charakterystycznym „pasmem pierścieniowym” jest „4R⁻” to ponieważ jest ono zwykle w podczerwieni nieaktywne to najlepszym kandydatem wydaje tu się pasmo „4R⁺”, ponieważ również obejmuje cały pierścień (związane jest z istnieniem osi czterokrotnej). Pasmo 681 cm^{-1} jest związane ze słabiej sprzężonymi (tu izolowanymi) drganiami $\nu_s(SiO_2)$ i leży w prawie tym samym miejscu gdzie jest analogiczne pasmo na widmie rankinitu (minerał zawierający izolowany mostek) – jest więc to najlepszy kandydat do nazwania go „pasmem mostkowym”. W przypadku niższych symetrii za charakterystyczne należało by uznać pasmo związane z osią o najwyższej krotności lub innym charakterystycznym elementem symetrii, skoro jednak symetria pierścienia jest niższa to i „charakterystyczność” pasma jest mniejsza.

5.2.3. Pierścień sześcioczłonowy

Siloksan D6 w warunkach normalnych jest cieczą, więc kształt jego molekuly w trakcie pomiaru widma w podczerwieni nie jest znany. Obliczenia minimalizacji geometrycznej dla izolowanej molekuly D6 doprowadziły do nisko symetrycznej konformacji (D_2), w której przyjmuje ona w przybliżeniu kształt sferyczny:



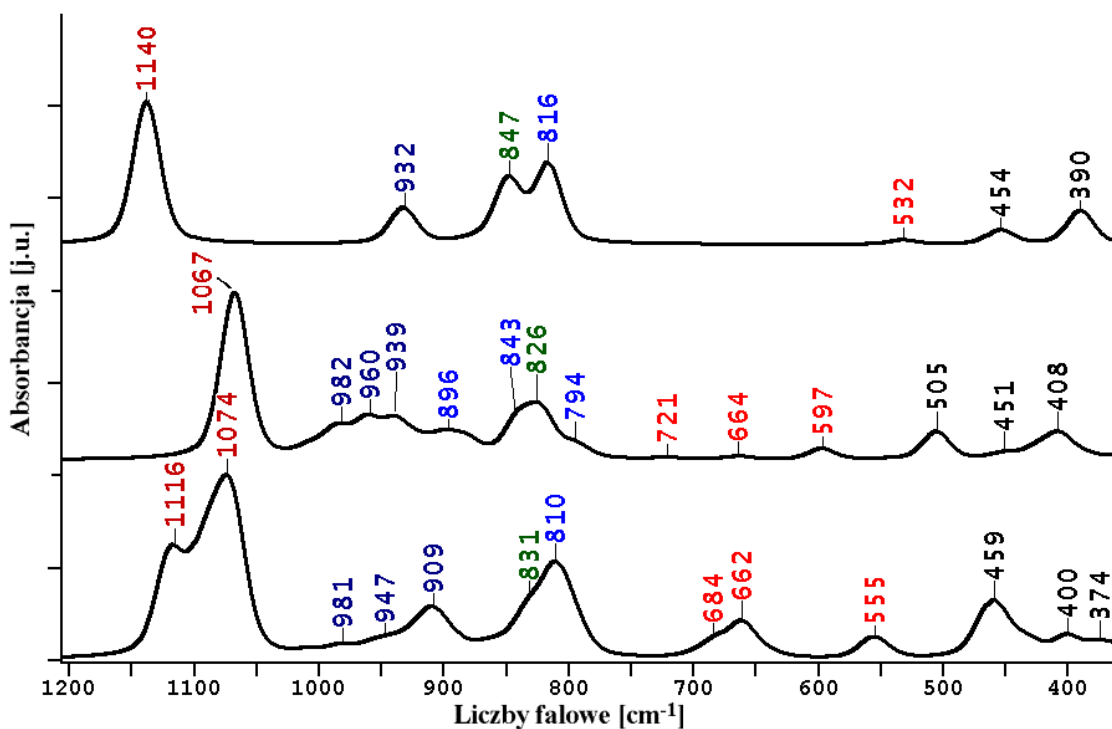
Konformacja ta nie ma żadnego bezpośredniego analogu wśród kształtów anionów monocykloheksakrzemianowych (por. rozdział 2.3). Widać to wyraźniej w przedstawieniu wielościanowym (poniżej) wygodniejszym do porównań z anionami krzemianowymi niż model czaszowy (powyżej):



Spowodowane jest to dużą plastycznością sześcioczłonowego pierścienia, który tworzy 12 kolejno połączonych atomów, co powoduje, że przypomina swoim zachowaniem łańcuch a odpychające się grupy $-CH_3$ przyczyniają się do jego poskręcania.

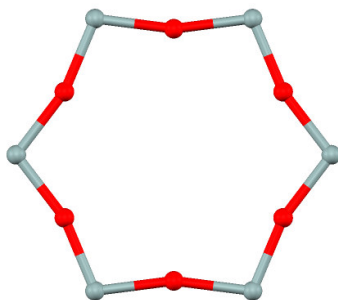
Z powodu niedopasowania konformacji sześcioczłonowy siloksan (D6) jest gorszym związkiem modelowym dla cykloheksakrzemianów niż było to w poprzednio omawianym przypadku. Lepszymi modelami dla wysoko symetrycznych krzemianów okazały się molekuly hipotetycznych kwasów krzemowych. Kwasy krzemowe z tak dużą łatwością polimeryzują, że nie są znane w stanie wolnym

(poza najprostszym). Jednakże obliczenia prowadzone były dla pojedynczej molekuly $H_{18}Si_6O_{18}$ więc polimeryzacja nie mogła mieć miejsca, natomiast wykorzystując wewnętrzne wiązania wodorowe udało się tak „pospinać” wewnętrznie molekulę, że w czasie obliczeń zachowała początkową konformację. W wyniku obliczeń GAUSSIANEM dla tak przygotowanych różnych konformacji wyjściowych udało się otrzymać zoptymalizowane geometrycznie molekuly kwasów i ich widma oscylacyjne. Były to molekuly $H_{18}Si_6O_{18}$ o symetrii D_{6h} (np. bazyt), C_{6v} (np. tourmalin) i D_{3d} (np. łowozieryt). Rysunek 37 zestawia ich obliczone widma. Widmo najwyższej symetrycznego kwasu przedstawia najklarowniejszy obraz: drganie rozciągające $Si-O^{\text{mostkowy}}$: (symetryczne – 532 cm^{-1} , antysymetryczne – 1140 cm^{-1}) i drganie rozciągające $Si-O^{\text{terminalny}}$: (symetryczne – 816 cm^{-1} , antysymetryczne – 932 cm^{-1}). Spośród pasm zaznaczonych na czerwono na rys. 37 (pasma typu $\nu_{as}(Si_2O)$) pasmami związanymi z drganiem obejmującym cały pierścień są: 597 cm^{-1} – typu $6R^-$ i 684 cm^{-1} – typu $6R^+$.



Rysunek 37. Wpływ konformacji na obliczone widmo molekuly $H_{18}Si_6O_{18}$. Kolejno od góry widmo molekuly o konformacji anionu: bazytu (D_{6h}), tourmalinu (C_{6v}) i łowozierytu (D_{3d}). Kolorami rozróżniono rodzaj pasma, jasnoczerwony to $\nu_{as}(Si_2O)$

Najwyższą możliwą symetrią jednostki strukturalnej Si_6O_6 to D_{6h} . Układ taki w literaturze skrótowo oznaczany jest 6R (*ang. six rings*) i oznacza pierścień zbudowany z pełnych tetraedrów krzemotlenowych (w tym także mogący zawierać zamiast niektórych atomów krzemu inne atomy w jego pozycji). Tutaj jednostka strukturalna to układ krzemotlenowy bez tlenów terminalnych („niepierścieniowych”):

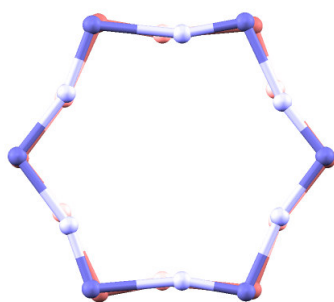


Za pomocą analizy oscylacji jednostki strukturalnej Si_6O_6 o symetrii D_{6h} w oparciu o teorię grup otrzymujemy reprezentację przywiedlną $\Gamma_v^{6R-D_{6h}}$, która po odrzuceniu reprezentacji nieprzywiedlnych związanych z translacją i rotacją ma postać:

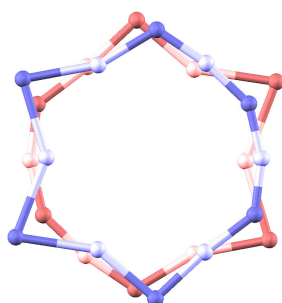
$$\Gamma_v^{6R-D_{6h}} = 2A_{1g} + A_{2g} + B_{1g} + 2B_{2g} + E_{1g}^R + 4E_{2g}^R + A_{2u}^{IR} + 2B_{1u} + 2B_{2u} + 3E_{1u}^{IR} + 2E_{2u}$$

Liczba stopni swobody dla Si_6O_6 to: $3N - 6 = 30$. Na widmie w podczerwieni będziemy obserwowali jedynie cztery pasma ($A_{2u} + 3E_{1u}$). Podobnie jak w poprzednim przypadku, obliczono ruch atomów w drganiach normalnych jednostki strukturalnej Si_6O_6 . Na widmach w podczerwieni krzemianów i siloksanów zawierających pierścienie sześcioczłonowe o wysokiej symetrii zawsze będą występować następujące pasma (kolejno od wyższych częstości):

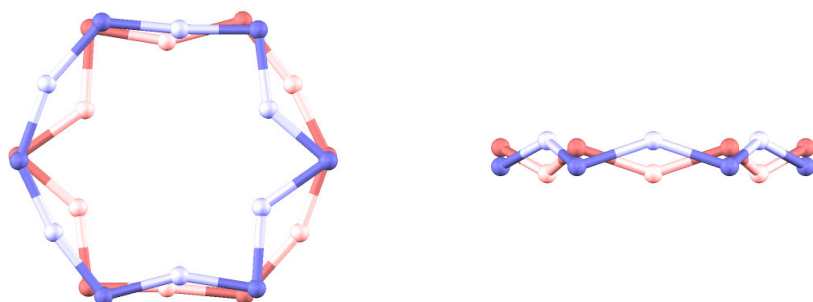
- jedno E_{1u} związane z antysymetrycznymi rozciągającymi drganiami wiązań Si–O grupy Si_2O . Charakterystycznym dla tego drgania normalnego jest ruch głównie atomów tlenu (jasne kulki na rysunku poniżej) pomiędzy mniej ruszającymi się atomami krzemu ($\nu_{as} \text{Si}_2\text{O}$):



— jedno E_{1u} związane z symetrycznymi rozciągającymi drganiami wiązań Si–O grupy Si_2O . Charakterystycznym dla tego pasma jest ruch głównie atomów krzemu rozbiegających się symetrycznie od atomu tlenu (tworzą go dwa izolowane od siebie drgania $\nu_s(Si_2O)$):



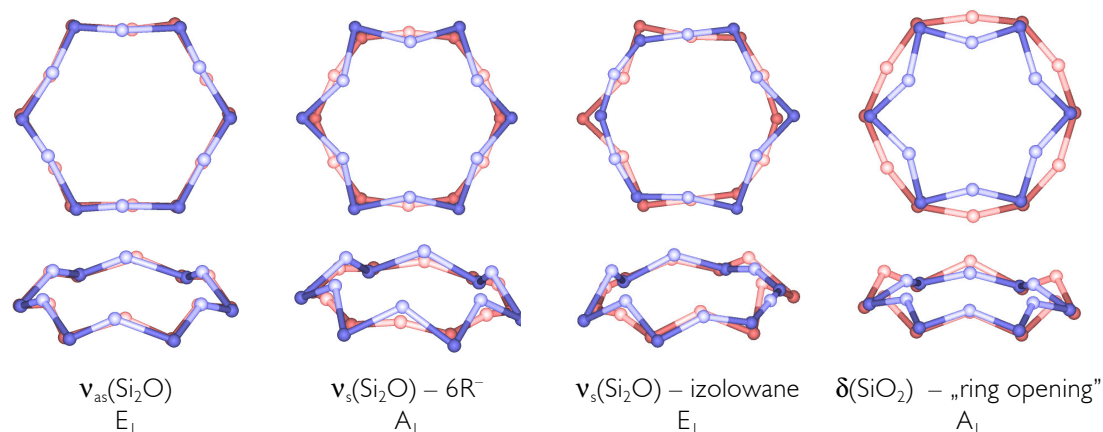
— oraz dwa deformacyjne związane z drganiami zginającymi grupy SiO_2 (kolejno: E_{1u} i A_{2u}):



Podobnie dla jednostki strukturalnej Si_6O_6 o symetrii C_{6v} w oparciu o teorię grup otrzymujemy reprezentację przywiedlną $\Gamma_v^{6R-C_{6v}}$, która po odrzuceniu reprezentacji nieprzywiedlnych związanych z translacją i rotacją ma postać:

$$\Gamma_v^{6R-C_{6v}} = 3A_1^{R,IR} + A_2 + 3B_1 + 3B_2 + 4E_1^{R,IR} + 6E_2^R$$

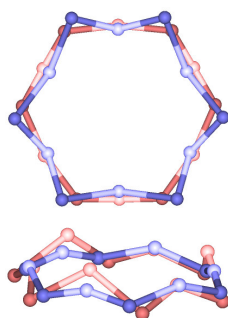
Na widmie w podczerwieni będziemy obserwowali siedem pasm ($3A_1 + 4E_1$). Podobnie jak w poprzednim przypadku, obliczono ruch atomów w drganiach normalnych jednostki strukturalnej Si_6O_6 . Względem drgań dla Si_6O_6 o symetrii D_{6h} pojawiło się tu drugie drganie typu $\nu_s(Si_2O) - 6R^-$. Na rysunku poniżej pokazano drgania rozciągające i jedno deformacyjne typu „ring opening” (ponieważ pierścień nie jest płaski to każde pokazano w dwóch rzutach), kolejno od najwyższych częstości są to:



Na podstawie obliczonych częstości i wizualizacji (obliczenia GAUSSIANem dla Si_6O_6 z uwzględnieniem symetrii) można uszeregować reprezentacje nieprzywiedlne od najwyższej częstości i przypisać każdą do typu pasma:

Rodzaj pasma	$6R-D_{6h}$	$6R-C_{6v}$
$\nu_{as} Si_2O$	E_{1u}	$\rightarrow E_1$
$\nu_s(Si_2O) - \text{ring opening} - 6R^-$	A_{1g}	$\rightarrow A_1$
$\nu_s(Si_2O) - \text{izolowane}$	E_{1u}	$\rightarrow E_1$
$\delta(SiO_2) - \text{ring opening}$	A_{2u}	$\rightarrow A_1$
$\delta(SiO_2)$	E_{1u}	$\rightarrow E_1$
$\delta(Si_2O) - \text{ring opening}$	A_{1g}	$\rightarrow A_1$
$\delta(Si_2O)$	E_{1g}	$\rightarrow E_1$

Z powyższego zestawienia widać, że obniżenie symetrii uaktywnia drugie charakterystyczne pasmo zakresu „pierścieniowego”. W wyniku dalszego obniżenia symetrii takiego, które spowoduje zniknięcie środka symetrii uaktywni się pasmo typu $\nu_s(Si_2O)-6R^+$ (na podstawie analogicznego obliczenia dla jednostki Si_6O_6 wyciętej z rzeczywistej struktury turmalinu):

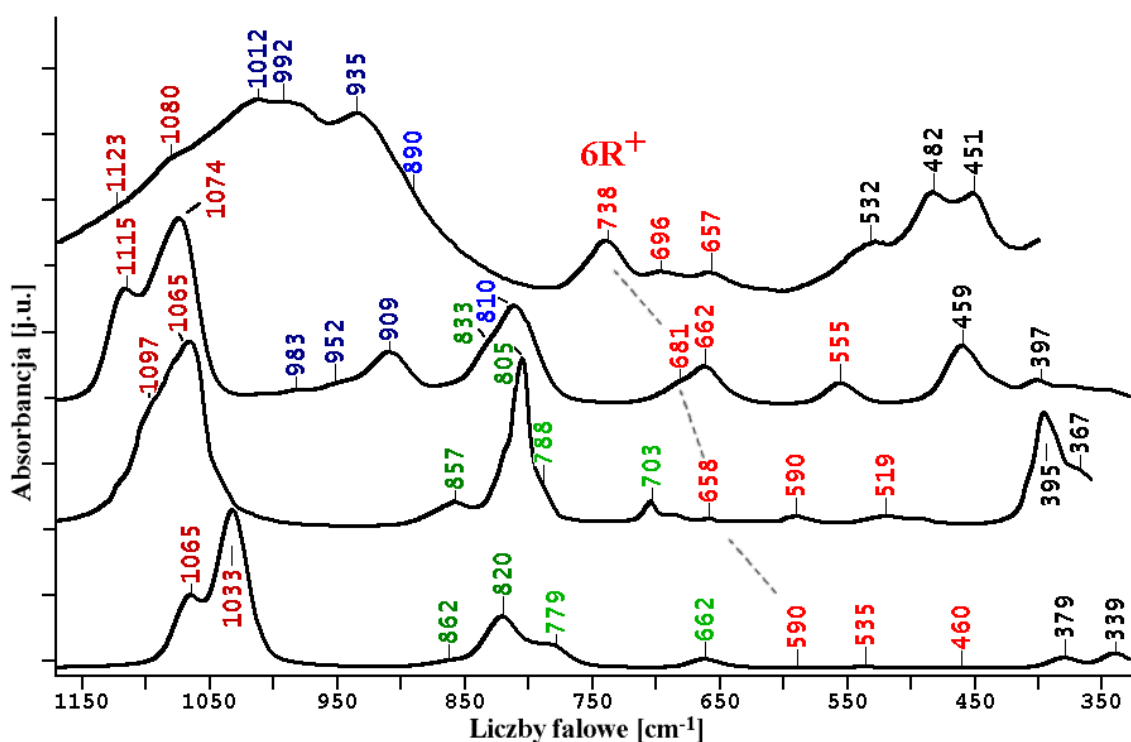


Pierścień w turmalinie ma symetrię bliską C_{6v} – z powodu tego odstępstwa od wysokiej symetrii wykazuje aktywność w podczerwieni drgania normalnego $\nu_s(\text{Si}_2\text{O})-6R^+$ (naprzemienna oscylacja długości grup Si_2O – rysunek powyżej).

Dzięki przypisaniu reprezentacji do typu drgania możliwe jest wybranie spośród nich kandydatów na „pasma pierścieniowe”. Przy założonym modelu, że są to pasma oparte na $\nu_s(\text{Si}_2\text{O})$ – można wskazać dwa pasma: „ $6R^+$ ” i „ $6R^-$ ”, są one związane z obecnością osi sześciokrotnej.

Z pośród zmierzonych widm w podczerwieni wybrano widmo minerału łowozerytu, ponieważ zawiera anion najniżej symetryczny, czym najlepiej pasuje do symetrii siloksanu D_6 (oszacowanej na podstawie obliczeń). Na rysunku 38 znajdują się widma a w tabeli 21 przypisania zgodne z spodziewanym podziałem.

Podobieństwo zinterpretowanych widm (obliczonych) do widma minerału pozwoliło przenieść tę interpretację na jego widmo. W przeniesieniu pomogła zaobserwowana powtarzająca się tendencja, że pasma kwasu (obliczonego) mają niższe częstości niż pasma minerału, ale wyższe od analogicznych pasm siloksanu. Pasmo 532 cm^{-1} łowozerytu może być związane z obecnością w jego składzie tytanu ($\nu(\text{Ti}-\text{O})$) gdyż w rejonie $500-600\text{ cm}^{-1}$ występuje pasmo od oktaedrycznie skoordynowanego kationu Ti^{3+} [60] nie da się jednak wykluczyć jego nałożenia z pasmem deformacyjnym $\delta(\text{SiO}_2)$.



Rysunek 38. Widma związków zawierających pierścienie 6R (kolejno od góry): towozeryt (pomiar), kwas $H_{18}Si_6O_{18}$ (obliczone), siloksan D6 (pomiar), siloksan D6 (obliczone). Kolorami rozróżniono rodzaj pasma, jasno czerwony to $\nu_s(Si_2O)$

Tabela 21. Przypisania pasm na widmach związków zawierających pierścienie Si_6O_6

Rodzaj pasma	łowozieryt	Kwas $H_{18}Si_6O_{18}$	Siloksan D6 (pomiar)	Siloksan D6 (obliczenia)
$\nu_{as} Si_2O^{br}$	1123, 1080	1115, 1074	1097, 1065	1065, 1032
$\nu_s Si_2O^{br}$	738, 696, 657	681, 662, 555	658, 590, 519	590, 535, 460
$\nu_{as} SiO_2^-$	1012, 992, 935	909, 952, 983	—	—
$\nu_s SiO_2^-$	890	810	—	—
$\nu_{as} SiC_2$	—	—	805	779
$\nu_s SiC_2$	—	—	703	662
ωCH_3 or δOH	—	833	857	820, 862
δSiO	532, 482, 451	459, 397	395, 367	379, 339

Największą różnicą między obliczonymi a zmierzonymi widmami jest intensywność pasm związanych z tlenami niemostrkowymi. Przypuszczalnie wynika to z ich odmiennego otoczenia – tleny te w molekuule kwasu bezpośrednio wiążą się z atomem wodoru, który inaczej wpływa na wiązanie Si–O niż kationy sodu.

Trzy pasma związane są z drganiami typu $\nu_s(\text{Si}_2\text{O})$. Przy założeniu tej samej kolejności pasm widma minerału jak na widmach obliczonych (zarówno kwasu jak i siloksanu) można określić dokładniej typ tych trzech pasm $\nu_s(\text{Si}_2\text{O})$ (rys. 38):

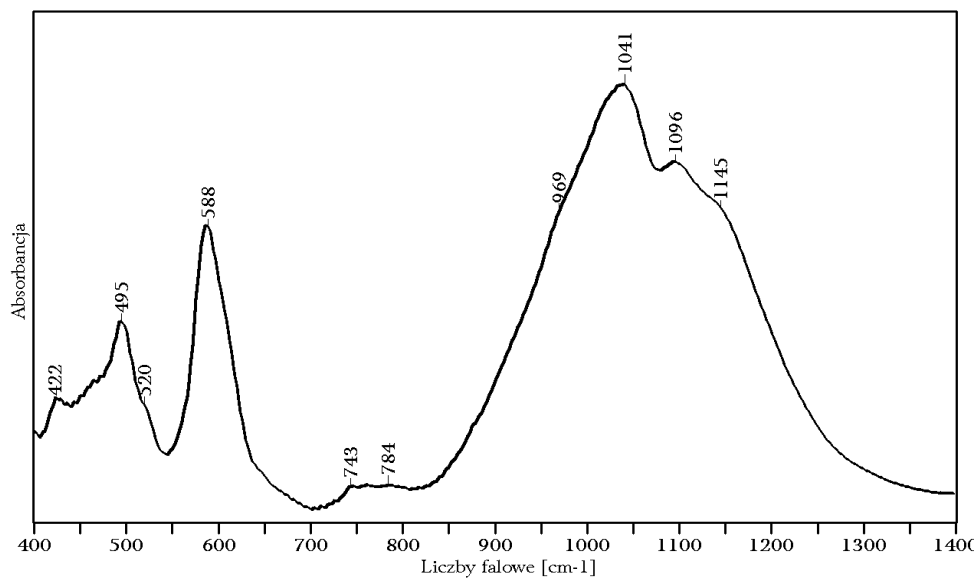
- 657 cm^{-1} , 696 cm^{-1} : izolowane
- i 738 cm^{-1} : $6R^+$.

Ogólnie w zakresie pierścieniowym monocykloheksakrzemianów mogą występować pasma trzech typów: $\nu_s(\text{Si}_2\text{O})-6R^-$, $\nu_s(\text{Si}_2\text{O})$ -izolowane i $\nu_s(\text{Si}_2\text{O})-6R^+$. Rzeczywista symetria pierścienia decyduje, które będą aktywne a przegląd widm (rys. 31) sugeruje, że typowym jest intensywne pasmo w zakresie $730\text{--}800\text{ cm}^{-1}$. Zgodnie z przyjętym tu modelem jest to pasmo typu $\nu_s(\text{Si}_2\text{O})-6R^+$. Oznacza to, że jest to pasmo charakterystyczne dla występowania krzemotlenowego pierścienia sześcioczłonowego i tworzą go oscylacje wiązania Si–O odbywające ruch naprzemiennie względem siebie, ma ono najwyższą częstość spośród pasm typu $\nu_s(\text{Si}_2\text{O})$ i jako takie nie miesza się z pasmami deformacyjnymi.

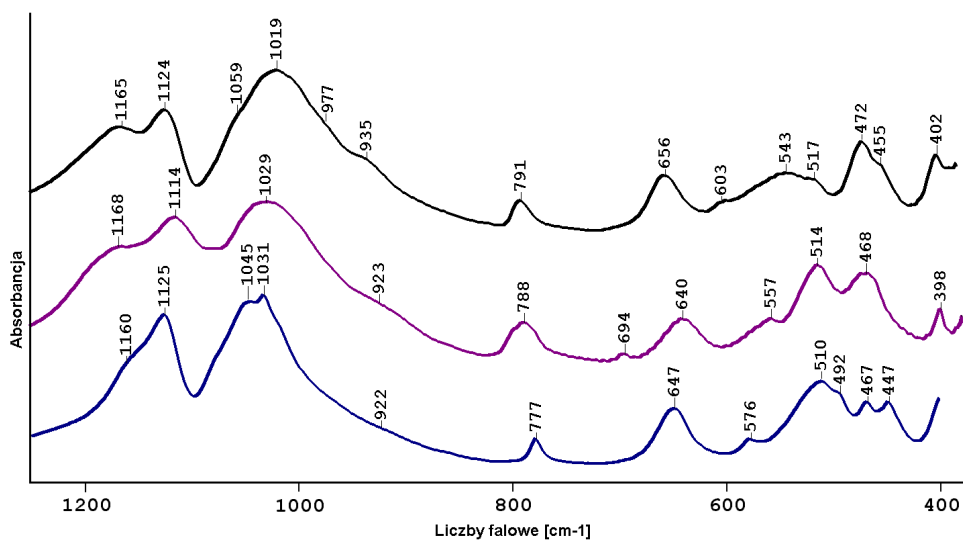
Niezależnie od trudności z rozróżnieniem ich na widmie można stwierdzić, że wspólna jednostka strukturalna Si_6O_6 zostawia swój ślad zarówno na widmie minerału jak i siloksanu a różnice w pozycjach pasm świadczą o nieco różnym charakterze wiązań Si–O w obu grupach związków chemicznych.

5.3. Krzemiany i siloksany zawierające podwójne pierścienie cztero- i sześcioczłonowe

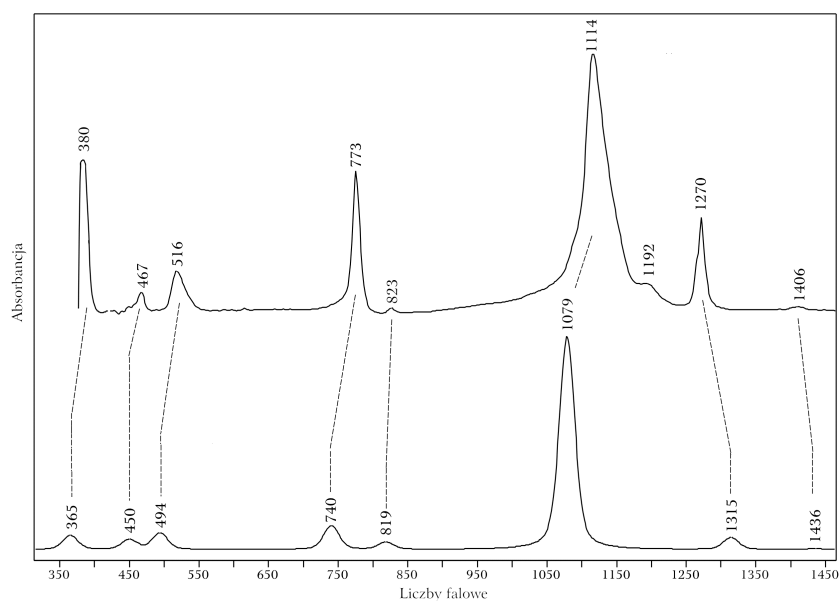
5.3.1. Widma w podczerwieni



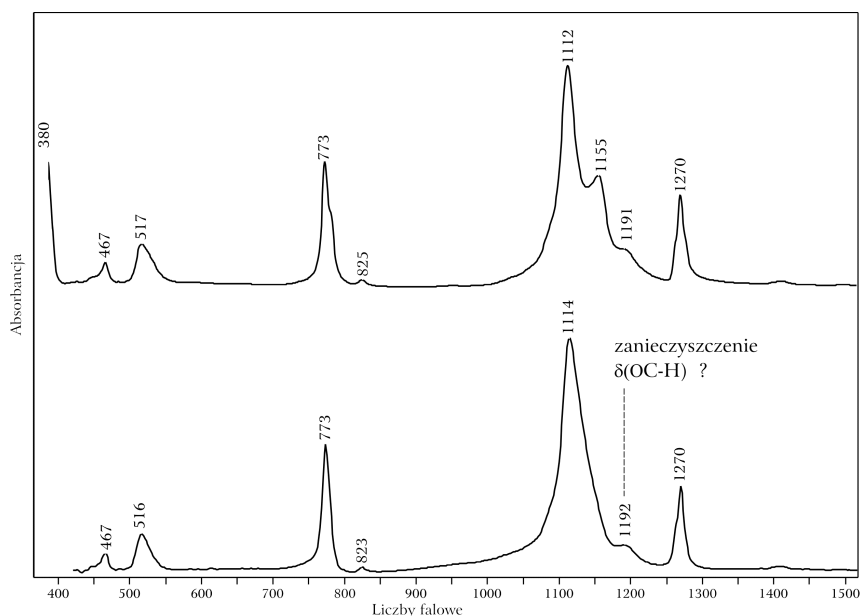
Rysunek 40. Widmo w podczerwieni steacytu. Mineral zawierający anion krzemotlenowy z podwójnym pierścieniem krzemotlenowym.



Rysunek 41. Widma w podczerwieni minerałów zawierających podwójne pierścienie sześcioczłonowe, od góry kolejno: sogdanit, dusmatowit i sugilit.



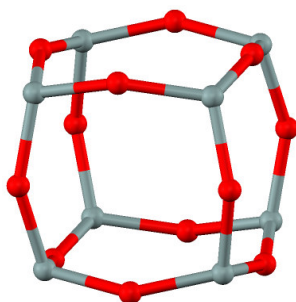
Rysunek 42. Zmierzone i obliczone widmo T8. Dzięki dokładności obliczeń pozycji i intensywności pasm oraz małej ilości występujących tu pasm, da się jednoznacznie wskazać odpowiadające sobie pasma (jedynie pasmo 1192 cm^{-1} nie znajduje odpowiednika). Górne widmo to wynik pomiaru techniką transmisyjną a dolne to wynik obliczeń *ab initio* i zadanej szerokości połówkowej.



Rysunek 43. Wpływ techniki pomiaru na widmo w podczerwieni T8. Górne: standardowa technika pastylki KBr (prasowane), dolne: bez prasowania (nasypane na pastylkę KBr). Prasowanie przypuszczalnie deformuje molekułę T8. Widmo dolne również wykazuje niewielkie rozdwojenie pasma typu F_{1u} gdyż w strukturze krystalicznej T8 molekuły T8 mają symetrię niższą od D_{4h} .

5.3.2. Podwójny pierścień czteroczłonowy

Atomy tworzące jednostkę strukturalną Si_8O_{12} mają kształt o maksymalnej symetrii sześcianu (O_h), zwykle jednak przyjmują symetrię niższą (D_{4h} , C_{4h} , C_{2v}) odpowiadającą raczej ułożeniu atomów w podwójny pierścień czteroczłonowy. Układ taki w literaturze skrótowo oznaczany jest D4R (*ang.*: *double four rings*) i może dotyczyć zarówno podwójnych pierścieni zbudowanych z pełnych tetraedrów krzemotlenowych jak i z pierścieni zawierających zamiast niektórych atomów krzemu inne atomy w jego pozycji, w tej pracy oznaczenie takie jest zawężone do układu krzemotlenowego bez tlenów terminalnych (niepierścieniowych):

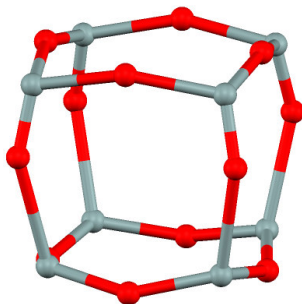


Za pomocą analizy oscylacji jednostki strukturalnej Si_8O_{12} o symetrii O_h w oparciu o teorię grup otrzymujemy reprezentację przywiedlną $\Gamma_v^{\text{D4R-}O_h}$, która po odrzuceniu reprezentacji nieprzywiedlnych związanych z translacją i rotacją ma postać: $\Gamma_v^{\text{D4R-}O_h} = 2A_{1g}^R + A_{2g} + 3E_g^R + 2F_g + 4F_{2g}^R + 2A_{2u} + 2E_u + 4F_{1u}^R + 3F_{2u}$

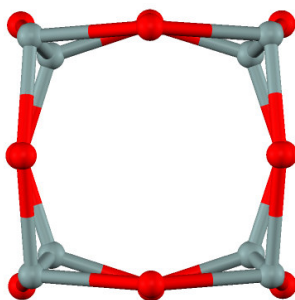
Pomimo istnienia $3N - 6 = 54$ stopni swobody układu na widmie w podczerwieni będziemy obserwowali jedynie cztery pasma ($4F_{1u}$). Typową trudnością jest tutaj skojarzenie tak oznaczonych drgań normalnych z pasmami. Przy użyciu programu GAUSSIAN jest możliwe policzenie widma oscylacyjnego wraz z odpowiadającymi mu animacjami drgań normalnych dla szkieletu D4R niczym niezeterminowanego. Obliczone pozycje tak sztucznego układu są oczywiście mało miarodajne, ale zachowują z grubsza zakres występowania, natomiast wynikiem obliczeń jest też skojarzenie (opisanie) każdej animacji z reprezentacją nieprzywiedlną (składową reprezentacji przywiedlnej Γ_v^{D4R}). W przypadku Si_8O_{12} o symetrii O_h przypisania są oczywiste (wszystkie są typu F_{1u}), ale dla niżej symetrycznych jest to już opis nietrywialny. Na podstawie tak dokonanych obliczeń można

dokonać następującego uszeregowania aktywnych w podczerwieni drgań normalnych dla $D4R-O_h$ (kolejno od wyższych częstości):

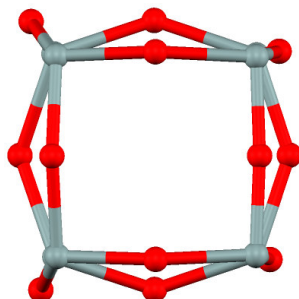
- jedno związane z oscylacjami rozciągającymi antysymetrycznymi wiązań Si–O grupy Si_2O . Charakterystycznym dla tego pasma jest ruch głównie atomów tlenu pomiędzy zdecydowanie mniej ruszającymi się atomami krzemu ($\nu_{as} Si_2O$):



- jedno o charakterze oddychającym („ring opening”). Pierścień „otwiera” się symetrycznie, ale względem drugiego pierścienia jest to ruch przesunięty w fazie. Pasma ma charakter mieszany ale głównie związane z oscylacjami rozciągającymi symetrycznymi wiązań Si–O grupy Si_2O . Charakterystycznym dla tego pasma jest ruch głównie atomów krzemu rozbiegających się symetrycznie od atomu tlenu ($\nu_s Si_2O$), przez co sąsiadujące ze sobą dwie oscylujące grupy Si_2O będą na siebie intensywniej oddziaływały niż w przypadku poprzedniego drgania normalnego, gdzie wspólny atom był nieruchomy. Tu wszystkie są w fazie, więc sobie wzajemnie „przeszkadzają”, co powoduje, że ma ono niską pozycję na widmie ($4R^-$):



— oraz dwa deformacyjne, w tym jedno o charakterze oddychającym (R.O.) związane z oscylacjami zginającymi grupy SiO₂:



Analogiczna analiza dla szkieletu Si₈O₁₂ o symetrii D_{4h} przewiduje więcej pasm.

$$\Gamma_v^{D_{4h}} = 5A_{1g}^R + 2A_{2g} + 4B_{1g}^R + 4B_{2g}^R + 6E_g^R + 2A_{1u} + 4A_{2u}^R + 4B_{1u} + 3B_{2u} + 7E_u^{IR}$$

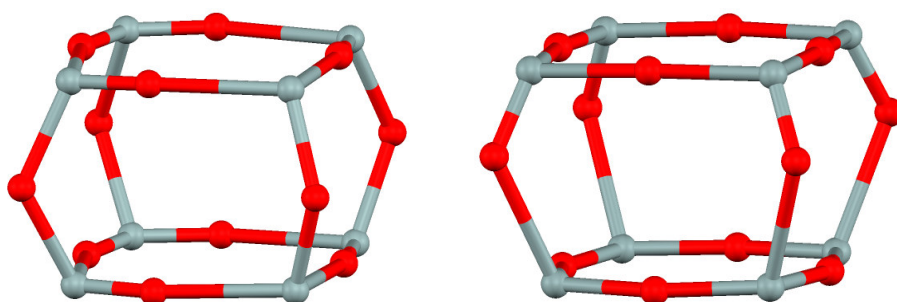
Zgodnie z tabelami korelacyjnymi następuje częściowe zniesienie degeneracji i każde pasmo F_{1u} przechodzi w A_{2u} i E_u, dodatkowo nieaktywne F_{2u} przechodzi w aktywne w podczerwieni E_u (i w nieaktywne B_{2u}) (tab. 22).

Tabela 22. Korelacje pomiędzy grupą D_{4h} a C_{4h} z zaznaczeniem drgań normalnych aktywnych w podczerwieni dla jednostki strukturalnej Si₈O₁₂.

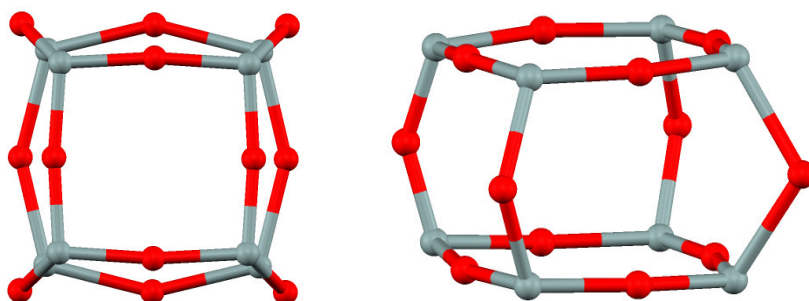
D4R-O _h	D4R-D _{4h}	D4R-C _{4h}
A _{1g}	→ A _{1g}	→ A _g
A _{2g}	→ B _{1g}	→ B _g
E _g	→ A _{1g} +B _{1g}	→ A _g +B _g
F _{1g}	→ A _{2g} +E _g	→ A _g +E _g
F _{2g}	→ B _{2g} +E _g	→ B _g +E _g
A _{2u}	→ B _{1u}	→ B _u
E _u	→ A _{1u} +B _{1u}	→ A _u +B _u
F _{1u}	→ A _{2u} +E _u	→ A _u +E _u
F _{2u}	→ B _{2u} +E _u	→ B _u +E _u

Na podstawie podobnych obliczeń jak w poprzednim wyżej symetrycznym przypadku można skojarzyć przypisanie z animacją i uszeregować je od najwyższych częstotliwości (obrazki poniżej przedstawiają ruch uchwycony w maksymalnym wychyleniu atomów):

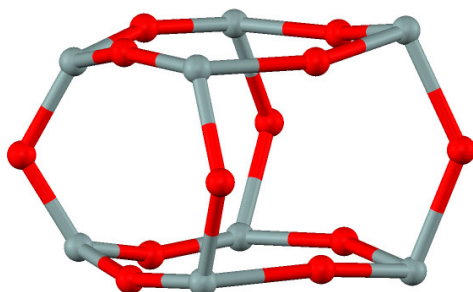
- antysymetryczne F_{1u} znane z D_{4h} - O_h przechodzi w dwa różne antysymetryczne typu $\nu_{as}Si_2O$: E_u zlokalizowane w pierścieniu i A_{2u} w słupkach. Pasma E_u ma wyższą częstotliwość:



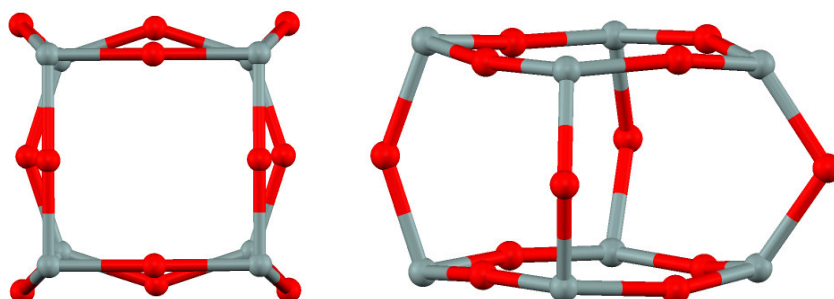
- symetryczne F_{1u} (R.O.) przechodzi w dwa różne symetryczne typu $\nu_{as}Si_2O$: A_{2u} zachowujące charakter R.O. i E_u izolowane w słupkach. Pasma E_u ma wyższą częstotliwość:



- nieaktywne F_{2u} przechodzi w symetr. Si_2O w słupkach E_u (i nieakt B_{2u}):



— deformacyjne F_{1u} (R.O.) przechodzi w dwa różne deformacyjne: A_{2u} def zachowująca R.O. i E_u izolowane deformacyjne Si_2O . Pasma E_u ma wyższą częstość:



— cztery pozostałe to niżej leżące pasma deformacyjne.

Natomiast dla jednostki strukturalnej Si_8O_{12} o symetrii C_{4h} uaktywniają się w podczerwieni dodatkowo dwa drgania normalne ($2A_{1u} \rightarrow 2A_u$):

$$\Gamma_v^{C_{4h}} = 7A_g^R + 8B_g + 6E_g^R + 6A_u^{IR} + 7B_u + 7E_u^{IR}$$

Anion krzemianowy w minerałach podgrupy eudialitu ma symetrię C_{4h} . Do symetrii D_{4h} brakuje mu niewielkiego przesunięcia czterech atomów tlenu łączących oba pierścienie. Dokonane analogiczne obliczenia dla niezakończonego szkieletu D4R wyciętego z struktury turkiestanitu nie wskazały aktywności tych dwóch dodatkowych spodziewanych drgań normalnych, widocznie odstępstwo od symetrii D_{4h} było zaniedbywalnie małe. Jeden z tych dwóch drgań normalnych – A_u – powinien był być związany z libracją całego pierścienia (a więc o niskiej częstości) a drugi typu $\nu_{as}Si_2O$. Dla obu obliczona została zerowa intensywność, z czego wynika, że do interpretacji jego widma powinno wystarczyć oparcie się o model D4R– D_{4h} .

Podsumowując: dla każdej z powyżej rozważanych symetrii szkieletu D4R teoria grup przewiduje aktywne w podczerwieni tylko jedno pasmo typu „ring opening” („D4R⁻”) rozciągające i jedno typu R.O. deformacyjne. Spodziewana struktura oscylacyjna jednostki strukturalnej D4R została zebrana w tabeli 23.

Tabela 23. Spodziewana struktura oscylacyjna jednostki strukturalnej Q_{T-D4R} w podczerwieni uszeregowana od najwyższych częstości.

Typ drgania	O_h	D_{4h}	C_{4h}	Oznaczenie na rys. 45
$\nu_{as}(Si_2O)$	F_{1u}	E_u (silny)	E_u	p1
		A_{2u} (silny)	A_u	p2
$\nu_s(Si_2O)$	E_u nieakt.	A_{1u} nieakt.	A_u R.O.	p3
$\nu_s(Si_2O)$	F_{2u} nieakt.	E_u (b.słaby)	E_u	p4
$\nu_s(Si_2O)$ R.O.	F_{1u}	E_u (b.słaby)	E_u	–
		A_{2u} R.O.	A_u R.O.	p5
$\delta/\nu_s(SiO_2)$ R.O.	F_{1u}	A_{2u} R.O.	A_u R.O.	p6
		E_u (słaby)	E_u	–
$\delta(SiO_2)$	F_{2u} nieakt.	E_u (silny)	E_u	p7
$\delta(Si_2O)$	F_{2u} nieakt.	E_u	E_u	–
$\delta(Si_2O)$	F_{1u}	A_{2u}	A_u	–
		E_u (b.słaby)	E_u	–
–	E_u nieakt.	A_{1u} nieakt.	A_u	–

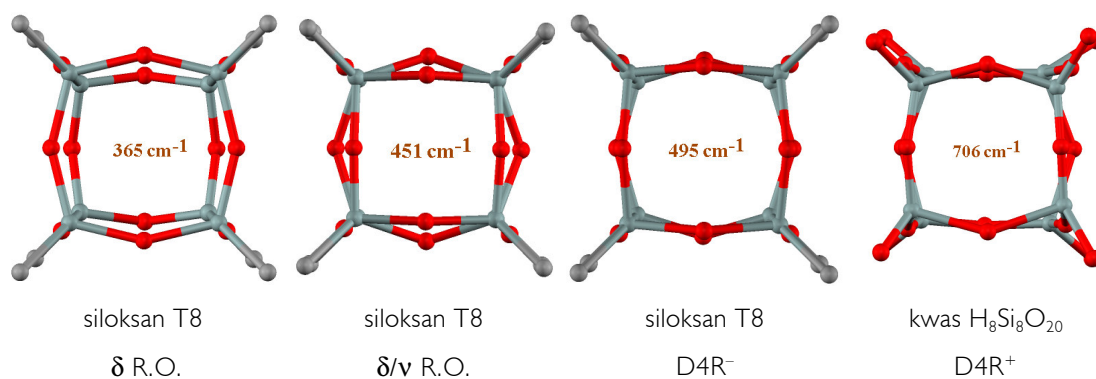
Tak opracowany wyidealizowany model drgań starano się zweryfikować na rzeczywistych widmach IR siloksanu T8 i minerału steacytu.

Dzięki otaczającym molekułę grupom $-CH_3$, T8 występuje w postaci kryształu molekularnego [164], w którym szkielet Si_8O_{20} ma symetrię bliską O_h , nieznacznie zdeformowanej do C_{3v} (jedna z czterech dużych przekątnych jest zaledwie o 2% krótsza). Otrzymana w wyniku obliczeń (optymalizacji geometrycznej) molekula T8 ma symetrię O_h . Ponieważ deformacja szkieletu D4R w rzeczywistym kryształcie T8 względem idealnego o symetrii O_h jest tak nieznaczna obliczone widmo IR dobrze pasuje do eksperymentalnego, aczkolwiek widać zniesienie degeneracji pasm typu F (przy przejściu $O_h \rightarrow C_{3v}$ następuje częściowe zniesienie degeneracji $F_{1u} \rightarrow A_1 + E$ a całkowite dopiero po zaniku osi trójrotnej, więc pasma obecne na widmie należało by raczej przypisać zanieczyszczeniu produktu handlowego innymi sferosiloksanami – znana jest trudność w rozdzieleniu mieszaniny poreakcyjnej przy syntezie tych związków a zakupiony produkt Mercka (T8) oznaczony jest jako nie w pełni przetestowany).

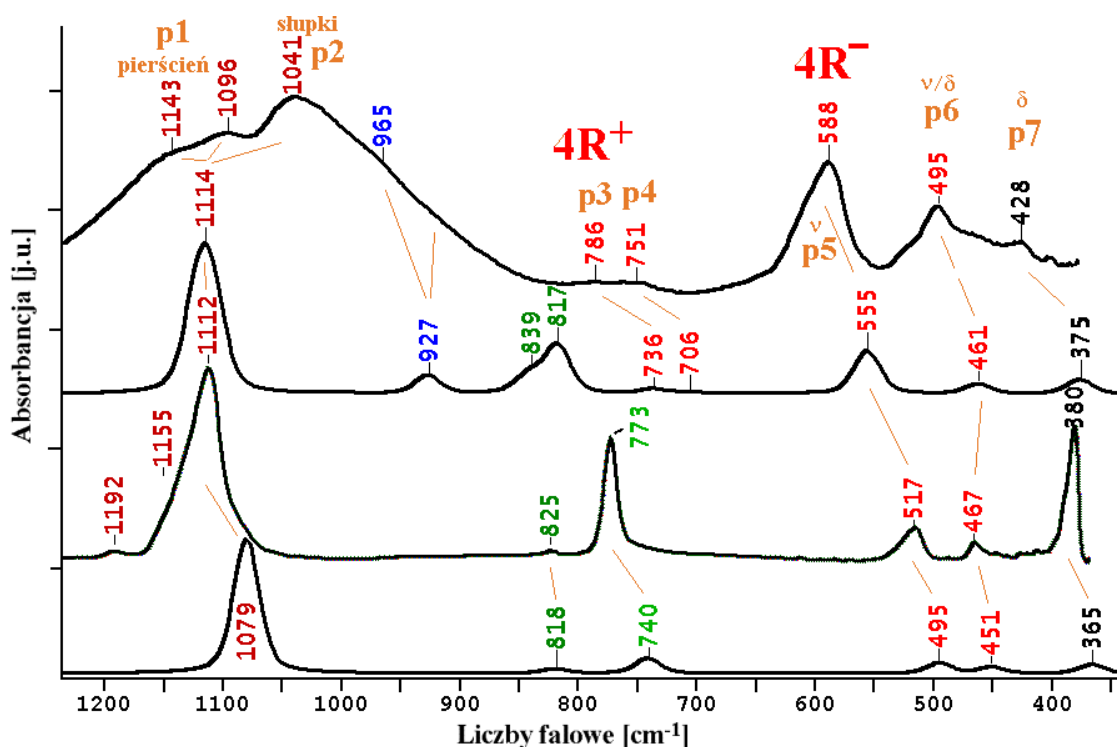
Ponieważ obliczona molekula T8 zachowała symetrię O_h na jej widmie da się bezpośrednio wskazać drgania normalne przewidziane przez powyższą analizę. Następnie przez porównanie tego widma z widmem obliczonego kwasu da się wskazać gdzie są dodatkowo aktywne pasma E_u przewidziane przez teorię grup dla $D4R-D_{4h}$.

Na rysunku 44 znajdują się obrazki przedstawiające animacje rozważanych drgań normalnych obliczone dla T8 i kwasu.

Na rysunku 45 znajdują się widma wraz z przypisaniami (tab. 24) według powyższego modelu. Podobieństwa ruchu atomów do analogicznych rysunków dla niezakończonego D4R potwierdzają dokonane przypisania.



Rysunek 44. Wizualizacja obliczonych drgań normalnych typu $\nu_s(Si_2O)$ z zakresu pierścieniowego dla molekuly T8 i $H_8Si_8O_{20}$. Dla przejrzystości rysunku pominięto atomy wodoru. Każdy obrazek przedstawia ruch atomów molekuly „uchwyconych” w ich maksymalnym wychyleniu z pozycji równowagowych. Ponieważ pierścienie wykonują ruch naprzemiennie względem siebie (są w przeciw-fazie) to każdy obrazek przedstawia jedną molekulę zamiast dwóch nałożonych na siebie jak na rysunku 34.



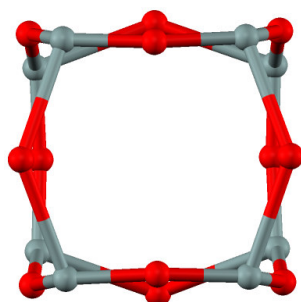
Rysunek 45. Przeniesienie interpretacji widma w podczerwieni silksanu na widmo minerału o strukturze opartej na takiej samej jednostce strukturalnej. Widma kolejno od góry: minerał steacyt, kwas obliczony, T8 zmierzony i T8 obliczony. Przypisania oznaczono według zaproponowanego modelu.

Tabela 24. Przypisania pasm na widmach związków zawierających pierścieni D4R

Typ pasma	Steacyte	Kwas $H_8Si_8O_{20}$	Silksane T8 (pomiar)	Silksan T8 (obliczone)
$\nu_{as} Si_2O^{br}$	1141, 1096, 1043	1114	1112, 1155, 1192	1079
$\nu_s Si_2O^{br}$	786, 751, 588, 495	736, 706, 555, 461	517, 467	495, 451
νSiO^-	965	927	—	—
νSiC	—	—	773	740
ωCH_3 or δOH	—	839, 817	825	818
δSiO	428	375	380	365

Na obliczonym widmie kwasu widoczny jest wpływ obniżenia symetrii: obecność wodorów w molekule kwasu powoduje uaktywnienie się grupy pasm (707 i 736 cm^{-1}) typu $\nu_s(Si_2O)\text{-D4R}^+$. Na podstawie obliczeń GAUSSIANem dla jednostki strukturalnej Si_8O_{12} można stwierdzić, że dla symetrii O_h i D_{4h} drgania tego typu nie są aktywne w podczerwieni natomiast obliczona dla niego częstość loku-

je go w analogicznym miejscu, w którym występuje pasmo $4R^+$ w przypadku pojedynczego pierścienia czteroczłonowego (rozdz. 5.4.1). Podobieństwo widm sugeruje, że na widmie minerału pasma 786 i 751 cm^{-1} są właśnie tego typu – $\nu_s(\text{Si}_2\text{O})\text{-D}4R^+$. Drganie to (dla Si_8O_{12}) charakteryzuje się naprzemiennym (w obrębie obu pierścieni czteroczłonowych) ruchem rozciągającym (sym.) ugrupowań Si_2O , co zgadza się z obliczonymi dla kwasu ruchami atomów związanymi z pasmami 706 i 736 cm^{-1} :



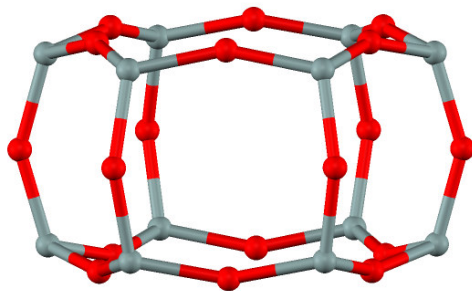
Pasmo 1041 cm^{-1} na widmie steacytu przypuszczalnie związane jest z obniżoną symetrią anionu w kryształce (na podstawie bazy danych ICSD: wiązanie Si-O w słupkach jest krótsze niż w pierścieniu), co spowodowało uaktywnienie się dodatkowo $\nu_{as}(\text{Si}_2\text{O})$ w słupkach.

Pasmo 365 cm^{-1} określono jako deformacyjne a 451 cm^{-1} i 495 cm^{-1} jako rozciągające jednakże wszystkie trzy w dużym stopniu mają charakter pośredni (najbardziej deformacyjne jest 365 a najmniej 495 cm^{-1}).

Powyższy sposób przenoszenia interpretacji pozwolił dokładniej zrozumieć widmo minerału z anionem dicyklotetrakrzemianowym. Cechą charakterystyczną podwójnych pierścieni jest aktywność i duża intensywność w podczerwieni drgania normalnego typu „ring opening” (588 cm^{-1}) – $\nu_s(\text{Si}_2\text{O})\text{-}4R^-$. Analogiczne drganie normalne aktywne w ramanie jest w pełni symetryczne a aktywność w podczerwieni spowodowana jest poruszaniem się pierścieni względem siebie jako przesuniętych w fazie.

5.3.3. Podwójny pierścień sześcioczłonowy

Atomy tworzące jednostkę strukturalną $\text{Si}_{12}\text{O}_{24}$ mają kształt o maksymalnej symetrii D_{6h} , i taką przyjmują w minerałach grupy milarytu:

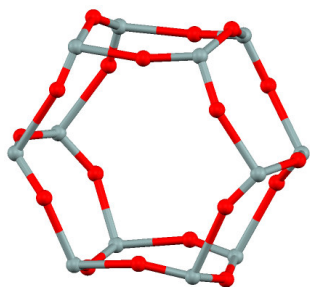


Za pomocą analizy oscylacji jednostki strukturalnej $\text{Si}_{12}\text{O}_{18}$ o symetrii D_{6h} w oparciu o teorię grup otrzymujemy reprezentację przywiedlną $\Gamma_v^{D_{6R}-D_{6h}}$, która po odrzuceniu reprezentacji nieprzywiedlnych związanych z translacją i rotacją ma postać:

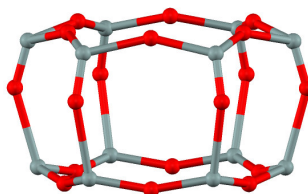
$$\Gamma_v^{D_{6R}-D_{6h}} = 5A_{1g}^R + 2A_{2g} + 3B_{1g} + 4B_{2g} + 6E_{1g}^R + 8E_{2g}^R + 2A_{1u} + 4A_{2u}^{IR} + 4B_{1u} + 4B_{2u} + 7E_{1u}^{IR} + 7E_{2u}$$

Układ ma $3N - 6 = 84$ stopnie swobody, ale na widmie w podczerwieni będziemy obserwowali 11 pasm ($7E_{1u} + 4A_{2u}$). Przy użyciu programu GAUSSIAN skojarzono te reprezentacje przywiedlne z częstościami przez policzenie widma oscylacyjnego dla niezakończonych jednostek strukturalnych z zachowaniem jej symetrii D_{6h} . Ponieważ takie obliczenia nie obejmują atomów z poza pierścienia to wszystkie drgania normalne muszą być wspólne dicykloheksaanionom krzemianowym i dicyklosiloksanom:

- dwa związane z drganiami $\nu_{as}(\text{Si}_2\text{O})$ (jedno zlokalizowane w pierścieniu (E_{1u}) a drugie (A_{2u}) w słupkach) (zdominowane przez ruch atomów tlenu – czerwone kulki):

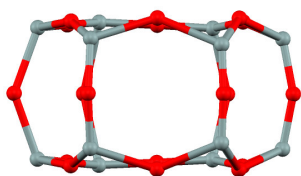


E_{1u}

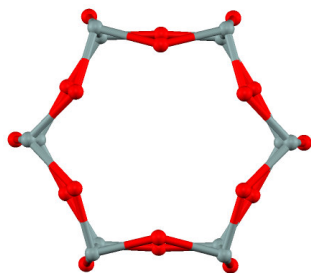


A_{2u}

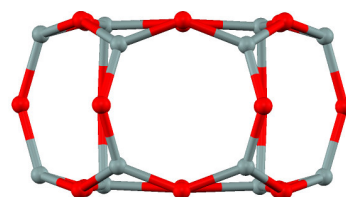
- trzy związane z drganiami $\nu_s(\text{Si}_2\text{O})$ – kolejno: $4R^+$ (E_{1u}), $6R^-$ (A_{2u}) i $4R^-$ (E_{1u}) (z dużym udziałem deformacji). Pasmo oznaczone “ $6R^-$ ” jest jedynym drganiami typu $\nu_s(\text{Si}_2\text{O})$ aktywnym w podczerwieni i obejmującym cały pierścień sześcioczłonowy:



E_{1u}

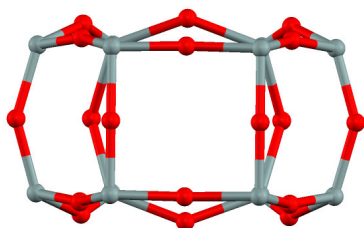


A_{2u}

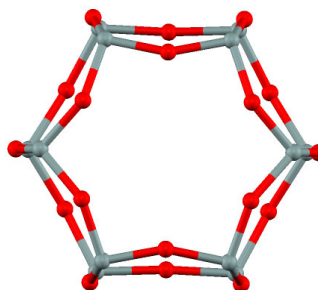


E_{1u}

- pozostałe sześć to drgania deformacyjne, wśród nich jest po jednym o charakterze „ring opening” dla pierścienia 4 i 6 członowego (kolejno E_{1u} i A_{2u}):

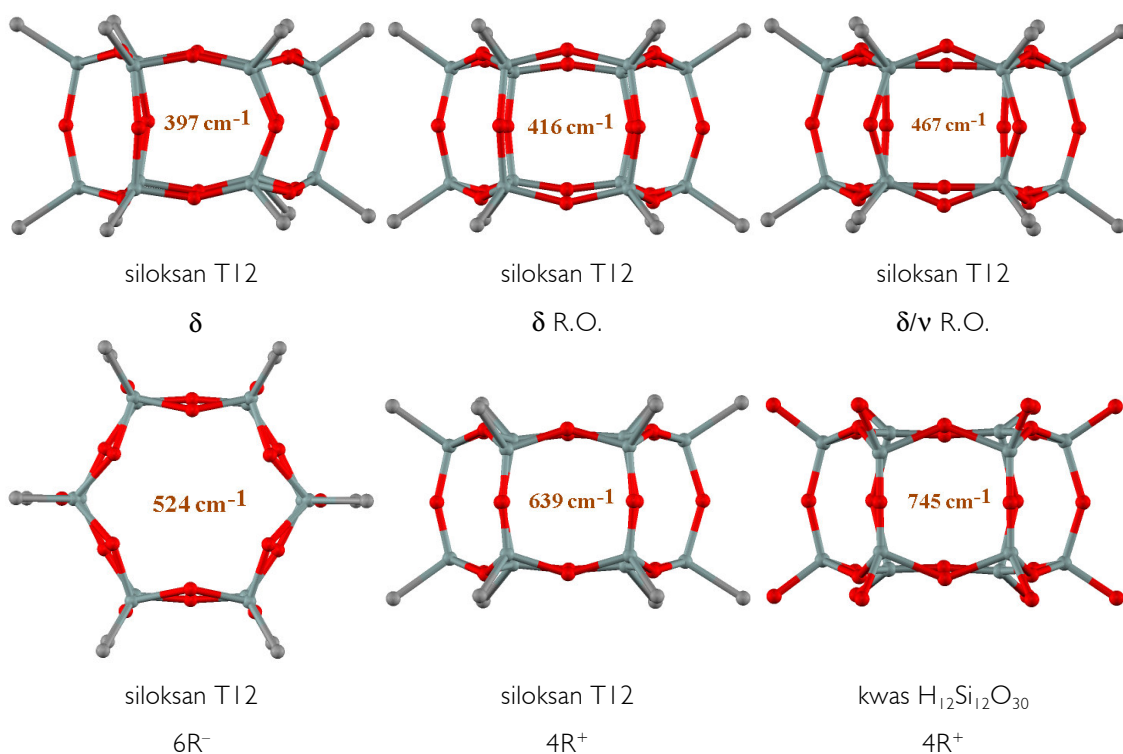


E_{1u}



A_{2u}

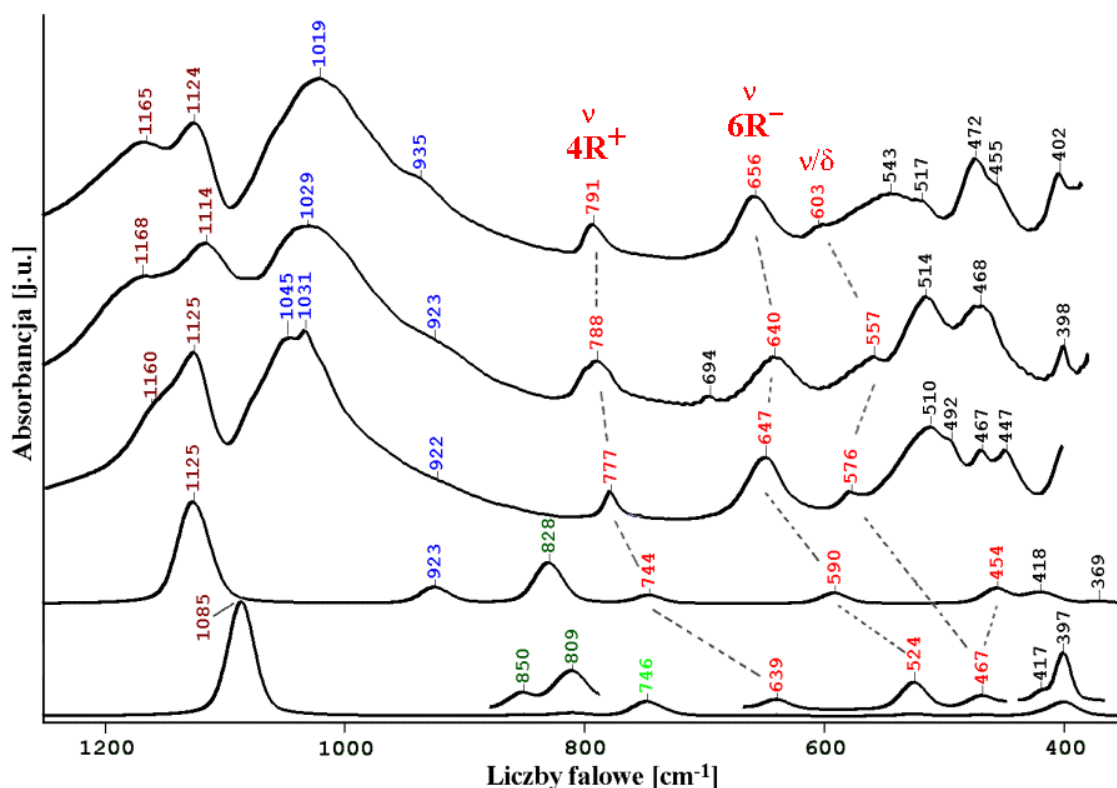
Na rysunku 46 znajdują się obrazki przedstawiające drgania normalne związane z aktywnymi w podczerwieni pasmami na obliczonych widmach dla siloksanu T8 i kwasu. Podobieństwo powyżej pokazanych rysunków do rysunków przedstawiających obliczone drgania T12 (rys. 46) wskazuje na „pierścieniowe” pochodzenie pasm związanych z przedstawionymi drganiami. W szczególności pasmo 524 cm^{-1} okazuje się być pasmem związanym z istnieniem pierścienia sześcioczłonowego, podczas gdy pozostałe są analogami pasm występującymi również dla D4R. Pasma 639 cm^{-1} jest typu $4R^+$, ale tutaj jest pasmem intensywnym a w D4R zwykle nieaktywnym lub bardzo słabym co również można uznać za charakterystyczne dla D6R.



Rysunek 46. Wizualizacja obliczonych drgań normalnych molekuly T12 (dodatkowo: ostatni obrazek przedstawia drganie kwasu). Dla przejrzystości rysunku pominięto atomy wodoru. Każdy obrazek przedstawia ruch atomów „uchwyconych” w maksymalnym wychyleniu (dla danego drgania normalnego).

Na rysunku 47 znajdują się widma wraz z przypisaniami (tab. 25) dokonany na podstawie obserwacji obliczonych ruchów atomów w drganiach normalnych. Dla porównań z dicykloheksakrzemianami zabrakło odpowiedniego siloksanu, więc z konieczności jako model posłużyła obliczona molekula (T12)

loksanu, więc z konieczności jako model posłużyła obliczona molekula (T12) oraz obliczony kwas.



Rysunek 47. Przeniesienie interpretacji z obliczonego widma w podczerwieni siloksanu na widmo minerału o strukturze zbudowanej z takiej samej jednostki strukturalnej. Trzy widma od góry to: minerały sogdanit, dusmatowit i sugilita a dwa dolne widma to kwas $H_{12}Si_{12}O_{30}$ (obliczony) i siloksan T12 (obliczony). Przypisania dokonano na podstawie wizualizacji drgań normalnych.

Tabela 25. Przypisania pasm na widmach związków zawierających pierścienie D6R

	Sogdanit	Dusmatowit	Kwas $H_{12}Si_{12}O_{30}$ (obliczone)	Siloksan T12 (obliczone)
$\nu_{as} Si_2O^{br}$	1165, 1124	1168, 1114	1125	1085
$\nu_s Si_2O^{br}$	791, 656, 603	788, 640, 514	744, 590, 454	639, 524, 467
νSiO^-	1019, 935	1029, 923	923	—
νSiC	—	—	—	746
ωCH_3 or δOH	—	—	828	809, 850
δSiO lub kariony	402, 472, 455	398, 468	369, 418	397, 417

Podobnie jak w przypadku minerału grupy D4R taki i tu główną różnicą pomiędzy widmem minerału a obliczonego kwasu jest brak odpowiedniej ilości pasm związanych z νSiO^- . Przepuszczalnie również jest to wpływ różnicy w otoczeniu tlenu terminalnego (wodór – kation) – odpowiednie drganie normalne jest wśród obliczonych w tym rejonie, ale jest nieaktywne.

Na widmach minerałów w okolicy 450 cm^{-1} znajdują się pasma różnych kationów [60]. Według [158] w sugilicie w pozycjach oktaedrycznych znajdują się kationy Al^{3+} , dusmatowicie w pozycjach tetraedrycznych znajdują się kationy Li^+ i Zn^{2+} a w sogdanicie w pozycjach oktaedrycznych Al^{3+} i Fe^{3+} . Kationy te (według Lazariewa [60] z uwzględnieniem koordynacji i spolimeryzowania) mają swoje pasma w okolicy 450 cm^{-1} (pasma Fe^{3+} leży trochę niżej: $300\text{--}400\text{ cm}^{-1}$).

Ponieważ minerały tej grupy mają aniony o niezdeformowanej symetrii D_{6h} i brak jest przeszkadzających pasm pochodzących od kationów w zakresie „pseudosieciowym” to pasma z tego zakresu przyporządkowano do drgań typu $\nu_s(\text{Si}_2\text{O})$. Kolejność ustalono na podstawie zinterpretowanych obliczonych widm kwasu $\text{H}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{30}$ i siloksanu T12.

Na podstawie dokonanych obliczeń interpretacja dwóch wyżej leżących pasm minerałów (kolor czerwony na rys. 46) z zakresu „pierścieniowego” wydaje się być jednoznaczna: 791 cm^{-1} to „4R⁺” (w podobnym miejscu jest analogiczne pasmo dla wcześniej omawianego łabuncowitu i steatytu), 656 cm^{-1} to „6R⁻” (a pasmo 694 cm^{-1} jako niepowtarzające się na innych minerałach jest przypuszczalnie zanieczyszczeniem lub nietypową domieszką). Przypisanie trzeciego (603 cm^{-1}) pasma typu $\nu_s(\text{Si}_2\text{O})$ nie jest pewne gdyż ma charakter mieszany (deformacyjno-rozciągający) i występuje już w zakresie pasm deformacyjnych i pasm kationów. Podobnie zachowuje się pasmo „p6” (rys. 45) dla poprzednio omawianych podwójnych pierścieni.

Widma omawianych minerałów grupy D6R od omawianego wcześniej widma minerału grupy D4R różnią się więc ilością pasm „zakresu pierścieniowego”. W grupie D6R poza charakterystycznym pasmem „6R⁻” występuje intensywne pasmo „4R⁺”, które w grupie D4R ma bardzo małą intensywność.

5.3.4. Zakresy częstości dla podwójnych pierścieni

Na podstawie przeprowadzonych obliczeń, ogólnie widmo w podczerwieni struktury zawierającej podwójne pierścienie można z grubsza podzielić na następujące podzakresy:

- 1200–1000 cm^{-1} rozciągające antysymetryczne $\nu_{\text{as}}(\text{Si}_2\text{O}^{\text{b}})$;
- 1000–900 cm^{-1} rozciągające $\nu\text{Si-O}^-$ (jeśli w ogóle występują w strukturze);
- 900–800 cm^{-1} różne przeszkadzające w interpretacji, jak rozciągające $\nu(\text{SiC})$ czy zginające $\delta(\text{OH})$ i $\delta(\text{CH})$, zależnie od tego, co występuje w danej strukturze;
- 800–600 cm^{-1} rozciągające symetryczne $\nu_{\text{s}}(\text{Si}_2\text{O})$ izolowane od siebie lub będące w przeciwfazie a połączone wspólnym atomem Si, przy czym dla najwyższej symetrii (O_h) są nieaktywne;
- 600–450 cm^{-1} R.O. rozciągające symetryczne $\nu_{\text{s}}(\text{Si}_2\text{O})$ będące w fazie i połączone wspólnymi atomami Si, (w siloksanach pasmo leży niżej a w krzemianach wyżej);
- 450–300 cm^{-1} R.O. deformacyjne $\delta(\text{SiO})$;
- 300–100 cm^{-1} deformacyjne $\delta(\text{SiO})$ i inne zależnie od tego, które są obecne w strukturze: deformacyjne, (np. $\delta(\text{OH})$, $\delta(\text{CH})$), związane z kationami (wyjątkowo leżące wyżej).

Dla rozważanych struktur najbardziej charakterystyczne częstości drgań normalnych zamieszczono w tabeli 26.

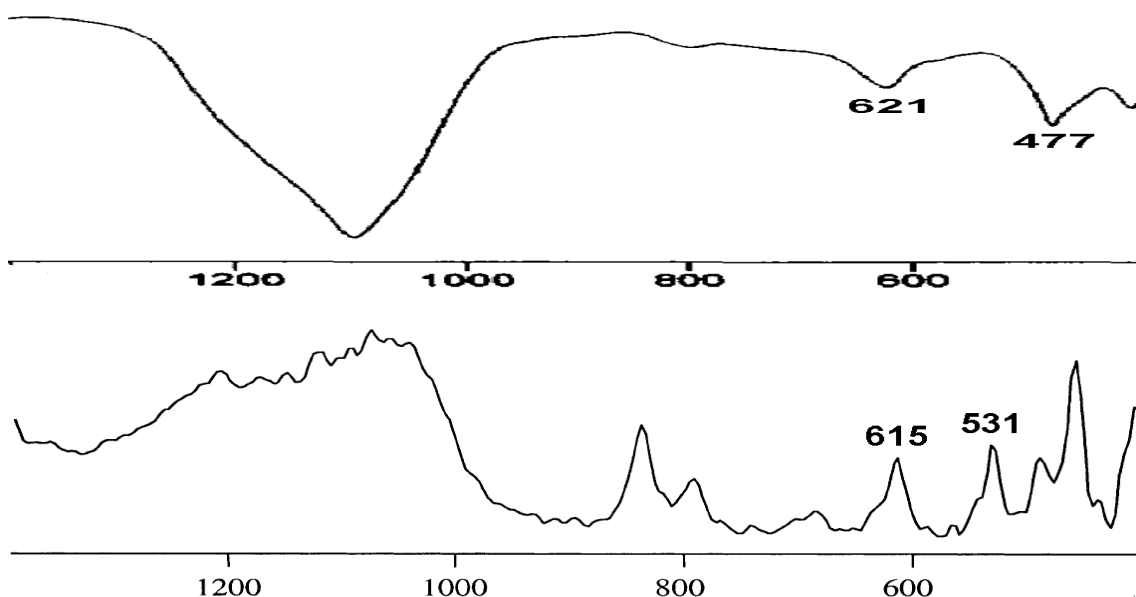
Tabela 26. Obliczone częstości charakterystyczna dla molekuł zawierających podwójne pierścienie krzemotlenowe: D4R i D6R

kwasy krzemowe	D4R		D6R
	4R	4R	6R
–Wszystkie $\nu_s(\text{Si-O-Si})$ są w fazie (R.O.)	555 cm^{-1}	418 cm^{-1}	590 cm^{-1}
+Wszystkie $\nu_s(\text{Si-O-Si})$ są w przeciwfazie	741 cm^{-1} (nieaktywny)	744 cm^{-1}	691 cm^{-1} (nieaktywny)
siloksany	D4R		D6R
	4R	4R	6R
–Wszystkie $\nu_s(\text{Si-O-Si})$ są w fazie (R.O.)	495 cm^{-1}	417 cm^{-1}	524 cm^{-1}
+Wszystkie $\nu_s(\text{Si-O-Si})$ są w przeciwfazie	630 cm^{-1} (nieaktywny)	639 cm^{-1}	641 cm^{-1} (nieaktywny)

5.4. Odniesienie wyników do silikalitów i tektokrzemianów

Struktura silikalitów oparta jest na ciągłej węźbie tetraedrów krzemotlenowych. Są one czysto krzemionkowymi odpowiednikami zeolitów – często więc są zbudowane w oparciu o wysoko symetryczne pierścienie. W strukturach niektórych z nich da się wyróżnić jednostki D4R i D6R, w oparciu o które tworzą ciągłą więźbę. Z powodu tej wysokiej wewnętrznej symetrii budujących je pierścieni są odpowiednim (obok dicyklokrzemianów) materiałem do porównań z silseskwioksanami.

Podobieństwo widm silikalitów do widm podwójnych pierścieni (rys. 48) wskazuje na możliwość interpretacji ich widm w oparciu o dokonaną już interpretację widm podwójnych pierścieni.



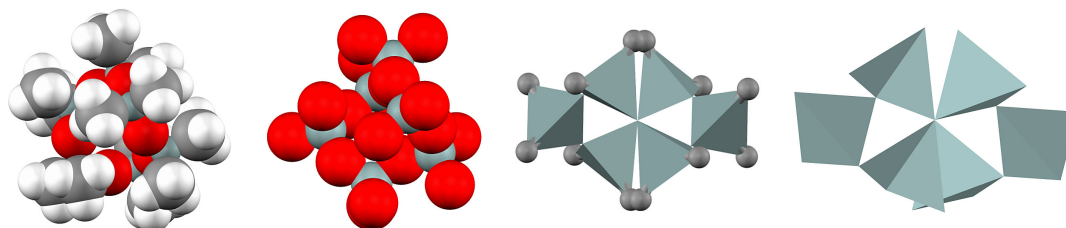
Rysunek 48. Widma w podczerwieni silikalitów A (u góry, widmo w skali transmitancji) i Y (na dole, widmo w skali absorpcji) (rysunki pochodzą z publikacji [72] i [78]).

Obliczone częstości uznane za charakterystyczne zebrane w tabeli 26 w poprzednim podrozdziale pasują do przypisań określanych w literaturze jako charakterystyczne dla silikalitu A (kompletnie krzemowy odpowiednik zeolitu A zbudowany z pierścieni D4R) [72]: 477 i 621 cm^{-1} .

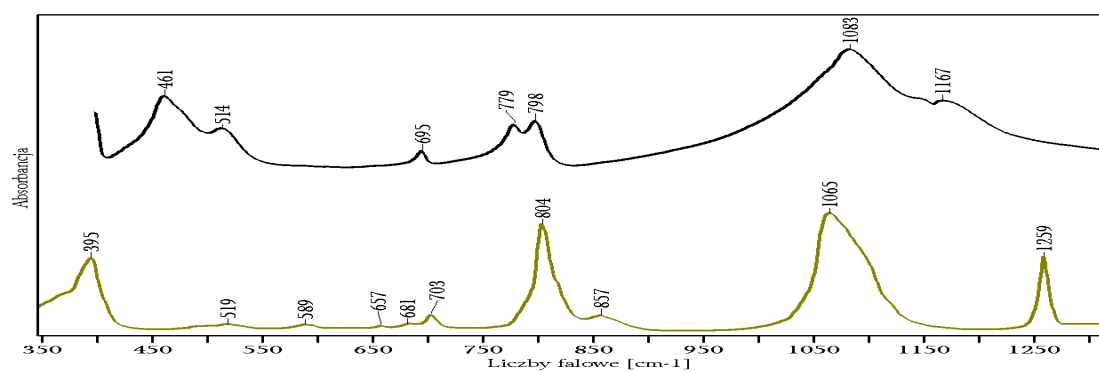
Podobnie dla silikalitu Y (całkowicie krzemowy odpowiednik zeolitu Y zbudowany z D6R) [78]: 531 i 615 cm^{-1} .

Podobnie można porównać widmo czysto krzemionkowego odpowiednika sodalitu [165] – tylko cztery pasma: 470, 600, 790 i 1100 cm^{-1} , z których przypuszczalnie tylko dwa środkowe są typu $\nu_s(\text{SiO}_2)$. Struktura tego sodalitu oparta jest na pierścieniach czteroczłonowych (D_{2d}) i sześcioczłonowych (C_{3v}). Pasma 790 cm^{-1} pasuje do charakterystycznie wysokiej pozycji „4R⁺” a pasmo 600 cm^{-1} może być zarówno „mostkowe” (izolowane drgania $\nu_s(\text{SiO}_2)$)

Natomiast porównanie z tektokrzemianami ze względu na rozległość dziedziny może być tylko przykładowo zasygnalizowane. Najbardziej znanym minerałem tej grupy jest kwarc. W swojej budowie wewnętrznej kwarc zawiera wyłącznie pierścienie sześcioczłonowe, które łącząc się ze sobą wspólnymi atomami tlenu tworzą sieć przestrzenną. Konformacja kwarcowego pierścienia zbliżona jest do konformacji siloksanu D6 otrzymanej w wyniku obliczeń (skręcony tak, że zajmuje w przybliżeniu sferyczną przestrzeń) (drugi i czwarty to pierścien z kwarcu):



Ze względu na to podobieństwo warto zestawić ich widma (rys. 49). W zakresie spodziewanego występowania „pasm pierścieniowych” na obu widmach (zgodnie z wcześniejszą interpretacją widma D6) występuje na obu widmach podobna ilość pasm, w tym dwa (681 i 703 cm^{-1} na widmie D6) w podobnym układzie jak na widmie kwarcu.



Rysunek 49. Zmierzone widma kwarcu (u góry) i siloksanu D6 (na dole)

Niska symetria (i podobna) pierścienia w obu związkach powoduje uaktywnienie się na obu widmach dodatkowych drgań normalnych, ogólnie jednak w przypadku porównywania widm istnieje problem dopasowania konformacji.

6. Wnioski

- Dzięki metodzie porównywania zmierzonych widm z widmami obliczonymi (dla izolowanych molekuł) można dokonać przypisań pasm, a wśród pasm zakresu pierścieniowego wyróżnić pasma różnych typów.
- Porównania widm krzemianów i siloksanów pokazały podobieństwo tych widm nie tylko co do zewnętrznego podobieństwa w położeniu grup pasm ale i odpowiadających im drgań normalnych, co oznacza podobieństwo charakteru wiązań (pomimo zmieniającej nieco charakter wiązań grupy $-\text{CH}_3$).
- Pasma związane z $\nu_s(\text{Si}-\text{O}-\text{Si})$ zostały uznane za posiadające najbardziej ponadtetraedryczny charakter i w ten sposób charakterystyczne dla różnych ponadtetraedrycznych struktur krzemotlenowych występujących w krzemianach i siloksanach.
- Kontrowersje znane z literatury – czy da się powiązać częstość charakterystyczną dla danego pierścienia z obecnością jakiegoś („charakterystycznego”) pasma na widmie oscylacyjnym zostały częściowo wyjaśnione przez wskazanie jako najbardziej „pierścieniowych” drgań normalnych obejmujących cały pierścień a więc przez wyróżnienie jako charakterystycznych tylko dwóch spośród większej ilości drgań normalnych zlokalizowanych w obrębie danego pierścienia. Mimo że dokładność takiego podejścia staje się mniej wyraźna wraz ze zmniejszaniem się symetrii pierścienia to nadal wówczas istnieje drganie obejmujące cały pierścień.

- Dokładność modelowania widm krzemianów widmami siloksanów rośnie wraz z rzędowością tetraedru i zaczyna być możliwa począwszy od struktur opartych na drugorzędowych tetraedrach (Q2). Duże podobieństwo widoczne jest dla struktur z tetraedrami trzeciorzędowymi.
- Metoda HF/6-31G(d) odtwarza wystarczająco dokładnie widmo oscylacyjne, żeby dokonać przypisań pasm w badanych molekułach mimo nieuwzględniania korelacji elektronów i wyraźnie przeszkadzającego w interpretacji wpływu grup $-\text{CH}_3$ (koincydencja pasm).
- Podstawniki $-\text{H}$ i $-\text{CH}_3$ zmniejszają wartość siłowej rozciągającej wiązania Si-O podobnie jak dzieje się to w alkalicznym roztworze Na_4SiO_4 , co w obu przypadkach najprawdopodobniej spowodowane jest „wyciąganiem” gęstości elektronowej z obszaru wiązania Si-O przez wodór (SiO_4^{-4} w roztworze jest solwatowany i terminalny tlen tetraedru SiO_4^{-4} sąsiaduje z wodorem molekuly H_2O).
- Siloksany już w przypadku najprostszych molekuł wykazują znaczną oscylacyjną „izolację” międzymolekularną dzięki obecności grup $-\text{CH}_3$, dzięki czemu są dobrymi substancjami modelowymi dla krzemianów.
- Pomimo formalnego uczestnictwa całej molekuly w drganiu normalnym da się zlokalizować na widmach tych substancji obszary charakterystyczne dla wybranych fragmentów molekuł (jednostek strukturalnych).
- Dla wiązania Si-O istnieje w miarę prosty związek pomiędzy długością wiązania a stałą siłową i ładunkami cząstkowymi, co sugeruje, że można szacować te parametry z długości wiązania, który to parametr jest łatwiej dostępny, co może mieć znaczenie przy szybkim określaniu charakteru wiązania Si-O dla wielu związków jednocześnie lub w trakcie syntezy.
- Wpływ grupy CH_3 na wiązanie Si-O ma przeciwny efekt od kationów jednak na tyle nieduży, że widma oscylacyjne krzemianów jonowo-kowalencyjnych i molekularne zachowują wzajemne podobieństwo.

- Dokładność modelowania rośnie wraz z rzędowością tetraedru, ponieważ upodabnia się otoczenie krzemu do tego, jakie jest w krzemianach przez co zmniejsza się wpływ grup $-\text{CH}_3$ na charakter wiązania Si–O.
- Konformacja ma decydujący wpływ na widmo. Stąd można wnioskować o dosyć wysokim uporządkowaniu bliskiego zasięgu w szklach krzemianowych, których widma zwykle nie wykazują dużej rozbieżności od związków krystalicznych a było by tak gdyby występowały różne konformacje spodziewane dla modelu więźby ciągłej.
- W kolektywnym ruchu (drganiu normalnym) molekuły da się wskazać (wyodrębnić) pewne charakterystyczne dla danej jednostki strukturalnej (obejmujące ją całą) drgania składowe wyraźnie przypominające zachowanie grup izolowanych. Poza pasmami związanymi z prostymi oscylatorami (np. $\nu_s\text{Si}_2\text{O}$) da się wskazać na widmie pasma związane z istnieniem większych jednostek strukturalnych, np. R.O (kolektywny i zgrany w fazie ruch oscylatorów Si_2O).
- Podstawniki zakończone jednostką strukturalną mają wpływ na charakter wiązania w sposób systematyczny wynikający z ich elektryczności niezależnie od zmiany charakteru wiązania Si–O wynikającego z rzędowości tetraedru.
- Osiągnięto dokładniejszą interpretację widm oscylacyjnych oligokrzemianów, szczególnie zakresu „pseudosieciowego” ($600\text{--}800\text{ cm}^{-1}$). Okazało się, że zdominowany jest on przez drgania normalne oparte na $\nu_s(\text{Si}_2\text{O})$ układające się min. w bardzo charakterystyczne ruchy „oddychające”. Udało się przypisać obserwowane na widmach w podczerwieni minerałów występujące w tym zakresie pasma do trzech głównych typów: kolejno od najwyższych częstości: złożone z $\nu_s\text{Si}_2\text{O}$ będących w przeciwfazie (około 780 cm^{-1}), $\nu_s\text{Si}_2\text{O}$ izolowane ($700\text{--}740\text{ cm}^{-1}$) i $\nu_s\text{Si}_2\text{O}$ w fazie („ring opening”) ($580\text{--}670\text{ cm}^{-1}$). Pierścienie różnej członowości najbardziej różnią się położeniem pasma „ring opening”. Ostatni typ (w fazie) (najintensywniejsze pasmo

widma ramanowskiego) w podczerwieni pojawia się tylko dla pierścieni podwójnych. Jest to ich cecha charakterystyczna.

- Przepuszczalnie widma oscylacyjne silikalitów zbudowanych w oparciu o jednostki D4R i D6R nie zawierają pasm związanych z większymi jednostkami strukturalnymi niż podwójne pierścienie (podczerwień jako metoda bliskiego zasięgu nie obejmuje tak dużych struktur) lub pasma te wypadają poniżej 300 cm^{-1} , gdzie „giną” wśród trudno interpretowalnych i zwykle licznych pasm deformacyjnych.

7. Literatura

1. *Wielka Encyklopedia Powszechna*, PWN Warszawa 2003
2. M. A. Brook, *Silicon in Organic Organometallic, and Polymer Chemistry*, John Wiley & Sons, Inc. 2000.
3. E. Görlich, *Chemia Krzemianów*, Wydawnictwa Geologiczne Warszawa 1957.
4. F. Liebau *Structural Chemistry of Silicates* Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York Tokyo 1985.
5. M. Handke *Krystalochemia Krzemianów*, Uczelniane Wydawnictwa Naukowo-Dydaktyczne 2005.
6. J. Bardo, *Theoretical study of a five-coordinated silica polymorph*, Phys. Rev. B 56 (1997) 10.
7. W. Sinclair and A. E. Ringwood *Single crystal analysis of the structure of stishovite*, Nature 272 (1978) 714–715.
8. K. F. Hesse, Acta Cryst. (1979). B35, 724–725
9. W. L. Bragg, *The structure of silicates*, Z. Kristallogr. 74:237–305 1930
10. F. Liebau, Phys. Chem., 206 (1956) 73; F. Liebau, Naturwiss., 49 (1962) 481; i F. Liebau, Rev. Min., 5 (1980) 1.
11. T. Zoltai, Am Min., 45 (1960) 960.
12. L. Pauling, *The nature of the chemical bond*, Cornell University Press, Ithaka 1939.

-
13. E. Gorlich, *The effective nuclear charges and the electronegativity*, PAU Kraków 1997.
 14. R. Shannon and C. Prewitt, *Effective Ionic Radii in Oxides and Fluorides*, Acta Cryst. B25 (1969) 925 i R. Shannon, *Revised Effective...*, Acta Cryst A32 (1976) 751.
 15. D. Cruickshank, *J. Chem Soc.*, 1961, 5486.
 16. M. Schwartz, R. J. Berry, *J. Mol. Str.* 538 (2001) 9–17 i P. J. A. Ribeiro-Claro, A. M. Amadi, *J. Mol. Str.* 528 (2000) 19–28.
 17. Baza danych struktur krystalograficznych (6330 pozycji)
MINCRYST - <http://database.iem.ac.ru/mincryst/>
 18. G. Wiech, E. Zopf, H. Chun, *J. Non. Cryst. Solids*, 21(1976)251.
 19. M. Handke, *J. Mol. Struct.*, 114 (1984) 187.
 20. D. W. J. Cruickshank, *J. Chem. Soc.*, 5487(1961) .
 21. M. Handke, Praca habilitacyjna, *Spektroskopia wibracyjna krzemianów a charakter wiązania Si–O w krzemianach*, Zeszyty Naukowe AGH, ceramika nr 48, Kraków 1984.
 22. E. Gorlich, Spraw. z Komisji PAN o/Kraków 617 (1968).
 23. R. D. Shannon and C. T. Previtt, *Effective Ionic Radii in Oxides and Fluorides*, Acta Cryst. B25 (1969) 925 i R. D. Shannon and R. D. Shannon, *Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Intereatomic Distances in Halides and Chalcogenides*, Acta Cryst. A32 (1976) 751.
 24. F. Liebau, *Naturwiss.*, 49 (1962) 481.
 25. K. G. Strohmaier, E. E. Vaughan, *Structure of the first silicate molecular sieve with 18-ring pore openings, ECR-34*, *J. Am. Chem. Soc.* 51 (2003) 125.
 26. M. Yoshikawa et all, *Synthesis, characterization, and structure solution of CIT-5, a new, high-silica, extra-large-pore molecular sieve*, *J. Phys. Chem. B* 102 (1998) 7139.
 27. F. L. Galeneer, *J. Non-Cryst. Solids*, 49(1982)53
 28. J. K. West, L. L. Hench, *J. Non-Cryst. Solids*, 180 (1994) 11.
 29. J. K. West, L. L. Hench, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 78 (1995) 1093.

-
30. M.-J. Diaz-Cabanas, P. A. Barrett and M. A. Cambor, *Synthesis and structure of pure SiO₂ chabazite: the SiO₂ polymorph with the lowest framework density*, *Chem. Commun.*, (1998) 1882.
 31. A. Corma *et al.*, *Supramolecular self-assembled molecules as organic directing agent for synthesis of zeolites*, *Nature*, 431 (2004) 287.
 32. C. Eaborn, *Organosilicon Compounds*, Butterworths, London 1960; D. Shriver and P. Atkins, *Inorganic Chemistry*, Freeman, NY, 1999.
 33. R. A. Gossage, *in* *Organosilicon compounds — a comment on nomenclature usage*, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (2002) 2256–2257.
 34. F. J. Fehler, K. J. Weller, *Inorg. Chem.* 30 (1991) 880.
 35. M. J. Hunter, J. F. Hyde, E. L. Warrick & H. J. Fletcher, *Organo-silicon polymers. The cyclic dimethyl siloxanes*, *J. Am. Chem. Soc.* 68 (1946) 667–673.
 36. V. W. Day, W. G. Klemperer, V. V. Mainz & D. M. Millar, *Molecular building blocks for the synthesis of ceramic materials: [Si₈O₁₂](OCH₃)₈*, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 826.
 37. P. A. Agaskar, *Organolithic macromolecular materials derived from vinyl-functionalized spherosilicates: novel potentially microporous solids*, *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 6858–9.
 38. P. A. Agaskar & W. G. Klemperer, *The higher hydridospherosiloxanes: synthesis and structures of H_nSi_nO_{1.5n}; n = 12, 14, 16, 18*, *Inorg. Chim. Acta* 229 (1995) 355.
 39. J. M. Chalmers, P. R. Griffiths, *Handbook of Vibrational Spectroscopy*, John Willey & Sons Ltd 2002.
 40. E. B. Wilson, J. C. Decius, P. C. Cross, *Molecular Vibrations*, McGraw-Hill, 1955.
 41. N. B. Colthup, L. H. Daly, S. E. Wiberley, *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*, Academic Press, 1964.
 42. A. Fadini, F.-M. Schnepel, *Vibrational Spectroscopy*, Ellis Horwood Ltd. 1989.
 43. F. A. Cotton, *Teoria grup. Zastosowania w chemii*, PWN, Warszawa 1973.

-
44. E. B. Wilson, J. C. Decius, P. C. Cross, *Molecular Vibrations*, Mc Grave-Hill, New York 1955.
 45. D. F. McIntosh, K. H. Michaelian, *The Wilson GF Matrix Method of Vibrational Analysis. Part I, II, III*, *Can. J. Spec.*, 24 (1979) No. 1,2,3.
 46. R. F. Borkman, G. Simons, R. G. Parr, *J. Chem. Phys.*, 50 (1969) 58.
 47. H. Siebert, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 273 (1953) 170.
 48. E. Görlich, *An Electrostatic explanation of the chemical bonding*, Prace Kon. Nauk. Techn. PAN O/Kraków, Ceramika 4 (1965).
 49. K. Ohwada, *J. Chem. Phys.* 72 (1980) 1.
 50. R. F. W. Bader, T. S. SLEE, D. CREMER, i E. KRAKA, *J. Am. Chem. Soc.*, 105 (1983) 5061. i R. F. W. Bader, i T. T. NGUYEN-DANG, *Adv. Quantum Chem.*, 14 (1981) 63.
 51. G. Socrates, *Infrared Characteristic Group Frequencies*, John Wiley & Sons, New York, 1994.
 52. *Encyclopedia of Analytical Chemistry*, John Wiley & Sons Ltd, Chichester, 2000.
 53. P. Bornhauser, G. Calzaferri, *J. Phys. Chem.* 100 (1996) 2035-2044.
 54. M. Bartsch et all, *Spectrochimica Acta*, vol. 47 A, no.11 (1991) 1627-29.
 55. C. Marcolli, G. Calzaferri, *J. Phys. Chem.*, 101 (1997) 4925-33.
 56. Hayakagawa, L. L. Hench, *J. Non-Cryst. Solids* 262 (2000) 264-270.
 57. Gadsden, *Infrared Spectra of Minerals*, 1978.
 58. Sadtler, *FTIR Inorganic i Mineral database*.
 59. V. C. Farmer, ed., *The Infrared Spectra of Minerals*, Mineralogical Society, London, 1974.
 60. A. H. Lazarev, *Kolebatielnyje Spektry i Strojenje Silikatow*, A. N. SSSR, Leningrad 1968.
 61. D. Fortnum, J. Edwards, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 2 (1956) 624.
 62. K. J. Rao, S. R. Elliott, *Characteristic Vibrations of Cations in Glasses*, *J. Non-Cryst. Solids*, 46 (1981) 371-378.
 63. P. Tarte, M. J. Pottier, A. M. Proce, *Spectrochimica Acta*, 29A (1973) 1017.

-
64. F. Matossi, H. Kruger, *Z. Phys.* 99 (1936) 1.
65. J. Choisnet, A. Deschanvres, P. Tarte, *Spectrochimica Acta*, 31A (1975) 1023–1034.
66. M. Handke, M. Sitarz, W. Mozgawa, *J. Mol. Str.* 450 (1998) 229–238.
67. J. Choisnet, A. Deschanvres, *Spectrochimica Acta*, 31A (1975) 1023.
68. B. D. Michailova, M. S. Marinov, L. L. Konstantinov, *Infrared absorption spectra of rings of SiO₄ tetrahedra with imposed boundary conditions*, *J. Non-Cryst. Solids*, 176 (1994) 127–132.
69. M. Sitarz, W. Mozgawa, M. Handke, *Vibrational spectra of complex ring silicate anions – method of recognition*, *J. Mol. Str.* 404 (1997) 193–197.
70. J. T. Klopogge, R. L. Frost, *Raman microscopic study (...) pegmatite minerals...*, *Spectrochimica Acta A*, 56 (2000) 501–513.
71. P. K. Dutta, B. del Barco, *J. Phys. Chem.* 92 (1988) 354.
Y. Huang, *Micropor. Mater.* 12 (1997) 341.
72. Y. Huang, Z. Jiang, *Vibrational spectra of completely siliceous zeolite A*, *Microporous Materials*, 12 (1997) 341–345.
73. E. M. Flanigen, H. Khatami, W. E. Szymanski, *Adv. Chem. Series*, 101 (1971) 201.
74. S. K. Sharma, J. F. Mammone, M. F. Nicol, *Nature*, 292 (1981) 140.;
S. K. Sharma, J. A. Philpotts, D. W. Matson, *J. Non-Cryst. Solids*, 71 (1985) 403;
D. W. Matson, S. K. Sharma, J. A. Philpotts, *Am. Min.*, 71 (1986) 694.
75. Y. Huang, Z. Jiang, W. Schwieger, a *vibrational spectroscopic study of kanemite*, *Microporous and Mesoporous Materials*, 26 (1998) 215–219.
76. E. F. Sousa-Aguiar i inni, a Fourier transform spectroscopy study of La-, Nd-, Sm-, Gd- and Dy-containing Y zeolites, *Microporous and Mesoporous Materials*, 25 (1998) 25–34.
77. S. Markovic i inni, *J. Mol Str.* 654 (2003) 223–234 i referencje tam.
78. E. A. Havenga, Y. Huang, R. A. Secco, *An investigation of the effect of high pressure on the structure of siliceous zeolite Y*, *Materials Research Bulletin*, 38 (2003) 391–387.

-
79. J. Hafner, *Vibrational spectroscopy using ab initio density-functional techniques*, *J. Mol. Struct.*, 651-653 (2003) 3–17.
 80. M. O'Keeffe i P. F. McMillan, *The Si-O-Si force field: ab initio MO calculations*, *J. Phys. Chem.*, 90 (1986) 541-542.
 81. S. Grigoras i T. H. Lane, *Molecular mechanics parameters for compounds calculated from ab initio computations*, *J. Comp. Chem.*, 9 (1988) 25–39.
 82. P. F. McMillan i A. C. Hess, *ab initio valence force field calculations for quartz*, *Phys. Chem. Min.* 17 (1990) 97–107.
 83. J.-R. Hill i J. Sauer, *Molecular mechanics potential for silica and zeolite catalysts based on ab initio calculations. I. Dense and microporous silica*, *J. Phys. Chem.* 98 (1994) 1238.
 84. M. A. Zwijnenburg i inni, *Prospects for a synthetic route towards well-defined stoichiometric silica nanoclusters: from siloksane to silica*, *Chem. Phys. Lett.*, 385 (204) 389-393.
 85. B. C. Chakoumas, R. J. Hill i G. V. Gibbs, *a molecular orbital study of rings in silicates and siloksanes*, *Am. Min.*, 66 (1981) 1237–1249.
 86. A. C. Lasaga, *Optimization of CNDO for molecular orbital calculation on silicates*, *Phys. Chem. Min.*, 8(1) (1982) 36-46.
 87. M. Sitarz, M. Handke, W. Mozgawa, *Spectrochimica Acta Part A.*, 55 (1999) 2831–37.
 88. G. A. D. Collins, D. W. J. Cruickshank, i A. Breeze, *Ab initio calculations on the silicate ion, orthosilicic acid...*, *J. Chem. Soc. Far. Trans.*, 68 (1972) 1189–1195.
 89. C. W. Earley, *Use of effective core potentials for ab initio calculations on molecular siloxanes and silicates*, *J. Comput. Chem.* 14(2) (1993) 216-225.
 90. M. S. Stave, J. B. Nicholas, *Density Functional Studies of Zeolites*, *J. Phys. Chem.* 99(41) (1995) 15046–15061.
 91. S. Krishnamurty i inni, *Quantum chemical calculations on the stability of different conformations of silicate building block structures...*, *Micropor. Mesopor. Mater.* 48 (2001) 383–390.

-
92. V. Ermoshin, K. S. Smirnov, D. Bougeard, *Ab initio study of the initial steps of hydrothermal zeolite synthesis and sol-gel process*, *J. Mol. Str.* 393 (1997) 171–176.
 93. B. Bussemer, K.-P. Schroder, J. Sauer, *Ab initio predictions of zeolite structures and ^{29}Si NMR chemical shifts*, *Solid State Nuclear Magnetic Resonance*, 9 (1997) 155–164.
 94. J. M. Nedlec, L. L. Hench, *Ab initio molecular orbital calculations on silica rings*, *J. Noncryst. Solids*, 255 (1999) 163–170.
 95. C. Richard i inni, *Modeling Nucleation and Growth in Zeolites*, *w Handbook of Zeolite Science and Technology*, Marcel Dekker Inc.
 96. T. Kudo, F. Hasimoto, M. S. Gordon, *Ab initio study of cyclic siloxanes (H_2SiO)_n; n=3, 4, 5*, *J. Comp. Chem*, 17(9) (1996) 1163–1170.
 97. J. M. Nedelec, L. L. Hench, *Ab initio molecular orbital calculation on silica rings*, *J. of Non-Cryst. Solids*, 255 (1999) 163-170.
 98. T. Clark i inni, *a semiempirical QM/MM Implementation and its Application to the Absorption of Organic Molecules in Zeolites*, *J. Mol. Model.* 5 (1999) 1–7.
 99. G. De Luca, E. Tocci, E. Drioli, *Quantum and molecular mechanic calculations on modified silica nano ring*, *J. Mol. Str.* 739 (2005) 163–172.
 100. G. J. Kramer, A. J. M. de Man i R. A. van Santen, *Zeolites versus Aluminosilicate Clusters: The Validity of a Local Description*, *J. Am. Chem. Soc.* 113 (1991) 6435–6441.
 101. C. W. Earley, *a Quantum Mechanical Investigation of Silsesquioxanes Cages*, *J. Phys. Chem.* 98 (1994) 8693-8698.
 102. J. Limtrakul, J. Yoian, D. Tantanak, *The structural and chemical influences on catalytic properties of zeolite clusters*, *J. Mol. Str.* 332 (1995) 151–159.
 103. J. Limtrakul, D. Tantanak, *Cationic, structural and compositional effects...*, *Cem. Phys.* 208 (1996) 331–340.
 104. K.-H. Xiang i inni, *Theoretical Study of Structural and Electronic Properties of H-Silsesquioxanes*, *J. Phys. Chem. B*, 102 (1998) 8704–8711.

-
105. P. J. A. Ribero-Claro, A. M. Amado, *Effective core potential ab initio calculations on main group heptoxides and large silicate systems*, *J. Mol. Str (Teochem)* 528 (2000) 19–28.
106. R. Franco, K. Kandalam, R. Pandey, *Theoretical Study of Structural and Electronic Properties of Methyl Silsesquioxanes*, *J. Phys. Chem. B*, 106(7) (2002) 1709-1713.
107. B. Civalleri i inni, *a periodic ab initio study of the structure and relative stability of silica polymorphs*, *Chem. Phys. Lett.* 292 (1998) 394–402.
108. T. Dermuth, *Polymorphism in silica studied in the local density and generalized-gradient approximations*, *J. Phys.: Condens. Matter*, 11 (1999) 3833–3874.
109. J.-R. Hill, C. M. Freeman i B. Delley, *Binding Hydroxyl Groups in Faujasite: Periodic vs Cluster Density Functional Calculations*, *J. Phys. Chem. A*, 103 (1999) 3772–3777.
110. M. Catti, B. Civalleri i P. Ugliengo, *Structure and Energetics of SiO₂ Polymorphs by Quantum-Mechanical and Semiclassical Approaches*, *J. Phys. Chem B.*, 104 (2000) 7259–7265.
111. R. Astala, S. M. Auerbach i P. A. Monson, *Density Functional Theory of Silica Zeolite Structures: Stabilities and Mechanical Properties of SOD, LTA, MOR and MFI.*, *J. Phys. Chem.*, 108 (2004) 9208–9215.
112. B. Minisini, F. Tsohnang, *Ab initio comparative study of montmorillonite structural models*, *Applied Surface Science*, 245 (2005) 21–28.
113. N. Tajima, T. Taketsugu, K. Hirao, *Theoretical study on adsorption and proton exchange reaction of H₂O on H-form zeolite*, *Chemical Physics* 218 (1997) 257-265.
114. N. U. Zhanpeisov i inni, *Interaction of NO molecules with a copper-containing zeolite. a theoretical ab initio study*, *J. Mol. Str.* 454 (1998) 201-207.
115. J. W. Andzelm i inni, *Heterogenous catalysis: looking forward with molecular simulation*, *Catalysis Today*, 50 (1999) 451-477.

-
116. V. Bolis i inni, *Van der Waals interactiona on acid centres...*, *J. Mol. Catal. A: Chemical*, 204-205 (2003) 561-569.
117. E. C. Allen, K. J. Beers, *Ab initio study of the binding strength of POSS-cation complexes*, *Polymer* 46 (2005) 569-573.
118. J. E. Sponer, J. Sponer, J. Cejka, *Ab initio quantum chemical study on the zeolite catalyzed transformations of para-xylene*, *J. Mol. Str.* 540 (2001) 145-152.
119. J. F. Haw i D. M. Marcus, *Examples of Organic Reactions on Zeolites: Methanol to Hydrocarbon Catalysis w Handbook of Zeolite Science and Technology*, Marcel Dekker Inc.
120. A. M. Rigby, *Mechanisms of Hydrocarbon Conversion in Zeolites: a Quantum Mechanical Study*, *J. Catal.*, 170 (1997) 1-10.
121. P. R. Laurence, I. H. Hillier, *Towards modelling bioactive glasses: Quantum chemistry studies of the hydrolysis of some silicate structures*, *Computational Materials Science*, 28 (2003) 63-75.
122. X. Zheng, P. Blowers, *An ab initio study of ethane conversion reactions on zeolites using the complete basis set composite energy method*, *J. Mol. Catal. A*, 229 (2005) 77-85.
123. R. Dovesi i inni, *The electronic structure of a-quartz: a periodic Hartree-Fock calculations*, *J. Chem. Phys.*, 86 (1987) 6967-6971.
124. J. Sefcik, W. A. Goddard III, *Geoch. et Cosmoch. Acta* 65(24) (2001) 4435-4443.
125. J. A. Tossel, *Theoretical study on the dimerization of Si(OH)₄ in aqueous solution and its dependance on temperature and dielectric constant*, *Geoch. et Cosmoch. Acta* 69(2) (2005) 283-291.
126. J. D. Kubicki i D. Sykes, *Molecular orbital calculations on H₆Si₂O₇ with a variable angle: Implications for the high-presure vibrational spectra of silicate glasses*, *Am. Min.* 78 (1993) 253-255.
127. N. Zotov i H. Keppler, *In situ Raman spestra of dissolved silica species in aqueous fluids to 900°C and 1k kbar*, *Am. Min.*, 85 (2000) 600-604;

-
- N. Zotov i H. Keppler, *Silica speciation in aqueous fluids at high pressures and high temperature*, *Chem. Geol.* 184 (2002) 71–82.
128. E. Dowty, *Vibrational Interactions of Tetrahedra in Silicate Glasses and Crystals*, *Phys. Chem. Min.*, 14 (1987) 80-93 i 122–138 i 542–552.
129. N. Uchide i M. Shinmei, *J. Non-Cryst. Solids*, 122 (1990) 276.
130. C. C. Kim, M. I. Bell, D. A. McKeown, *Vibrational analysis of benitoite ($BaTiSi_3O_9$) and the Si_3O_9 ring*, *Physical Review B*, 47 (1993) 7869.
131. C. C. Kim, M. I. Bell, D. A. McKeown, *Vibrational analysis of beryl ($Be_3Al_2Si_6O_{18}$) and its constituent ring (Si_6O_{18})*, *Physica B*, 205 (1995) 193–208.
132. J. A. Creighton, H. W. Deckman i J. M. Newsam, *Computer Simulation and Interpretation of the Infrared and Raman Spectra of Sodalite*, *J. Phys. Chem.* 98 (1994) 448–459.
133. J. K. West, L. L. Hench, *J. Non-Cryst. Solids* 180 (1994) 11.
134. R. D. Bendale, L. L. Hench, *Molecular orbital models of strained tetrahedral edge shared active sites on dehydroxylated silica: an AM1 and PM3 study*, *Surface Science*, 338 (1995) 322–328.
135. B. Michailowa *et al.*, *Vibrational spectra of rings in silicate glasses*, *J. Non-Cryst Solids*, 168 (1994) 265–274.
136. B. Michailova, L. Konstantinov, *Solid State Comm.* 101 (1997) 163-166.
137. S. Hayakawa, L. L. Hench, *AM1 study on infra-red spectra of silica clusters modified by fluorine*, *J. Non-Cryst. Solids*, 262 (2000) 264-270.
138. K.-S. Choi, H.-Y. Kim i S.-J. Kim, *Ab initio Quantum Mechanical Investigation of $H_2(A_{n+1}X_{2n})H_2$ ($A=C$ or Si , $X=O$ or S , $n=1-2$)...*, *Bull. Korean Chem. Soc.* 26(1) (2005) 119.
139. E. M. Flanigen, H. Khatani, H. A. Szymański, *Adv. Chem. Ser.* 101 (1971) 201.
140. E. M. Flanigen w J. A. Rabo (wydawca), *Zeolite Chemistry and Catalysis*, *ACS Monograph*, Vol 171, ACS, Washington, DC, 1976, str. 80.
141. A. J. M. de Man, R. A. van Santen, *Zeolites* 12 (1992) 269;

-
- A. J. M. de Man, S. Ueda, M. J. Annen, M. E. Davis, R. A. van Santen, *Zeolites* 12 (1992) 789.
142. K. A. Iyer, S. J. Singer, *J. Phys. Chem.*, 98 (1994) 12670 i 12679.
143. K. S. Smirnov, D. Bougeard, *Computer modeling of the infrared spectra of zeolite catalyst*, *Catalysis Today*, 70 (2001) 243–253.
144. C. S. Blackwell, *Investigation of Zeolite Frameworks by Vibrational Properties (Part I, II i III)*, *J. Phys. Chem.*, 83 (1979) 3251 i 3259 i 3259.
145. K. T. No, D. H. Bae, *Lattice Vibrational Calculation of A-Type Zeolite Using the Pseudolattice Method*, *J. Phys. Chem.*, 90 (1986) 1772–1780.
146. M. Bärtsch, P. Bornhauser, H. Bürgy i G. Calzaferri, *Infrared and Raman spectra of octa(hydridosilasesquioxanes)*, *Spectrochimica Acta*, 47A(11) (1991) 1627.
147. M. Bärtsch *et al.*, *a Model for the Vibrational Structure of Zeolite A*, *J. Phys. Chem.*, 98 (1994) 2817–2831.
148. K. S. Smirnov, D. Bougeard, *Molecular-dynamical calculations of vibrational spectra application to zeolites*, *J. Mol. Str.*, 384 (1995) 155–158.
149. A. J. M. de Man i J. Sauer, *Coordination, Structure, and Vibrational Spectra of...*, *J. Phys. Chem.*, 100 (1996) 5025–5034.
150. J. A. Tossel, *Theoretical Studies of Si and Al Distributions in Molecules...*, *J. Phys. Min.*, 100 (1996) 14828-14834.
151. E. L. Uznova i G. St. Nikolov, *Vibrational Modes of Double Four-Member Rings of Oxygen-Bridged Silicon and Aluminium Atoms: a DFT Study*, *J. Phys. Chem.*, 104 (2000) 7299–7305.
152. H. Mikosch, *et al.*, *Vibrational Modes of Double Six-Member Rings of Oxygen-Bridged Silicon and Aluminium Atoms in Zeolites: a DFT Study*, *J. Phys. Chem.*, 108 (2004) 13200–13207.
153. A. D. Chomel, *et al.*, *Solid state effects in the IR spectrum of Octahydridosilasesquioxane*, *Spectrochimica Acta A*, 60 (2004) 1609–1616.
154. M. Handke, W. Jastrzębski, *Vibrational Spectroscopy of the ring structures in silicates and siloxanes*, *J. Mol. Str.*, 704 (2004) 63–69.

-
155. W. Mozgawa *et al.*, *Vibrational spectra of aluminosilicate structural clusters*, *J. Mol. Str.*, 704 (2004) 247–257.
156. M. Handke, W. Jastrzębski, *Vibrational Spectroscopy of the double 4-, 6-membered rings in silicates and siloxanes*, *J. Mol. Str.*, 744-747 (2005) 671–675.
157. W. Mozgawa *et al.*, *Vibrational spectra of D4R and D6R structural units*, *J. Mol. Str.*, 744-747 (2005) 663–670.
158. R. V. Gaines, H. C. Skinner, E. E. Foord, B. Mason, A. Rosenzweig i V. T. King, *Danas New Mineralogy*, John Wiley & Sons, Inc. 1997.
159. H. Strunz and E. H. Nickel, *Strunz Mineralogical Tables: Chemical-Structural Mineral Classification System*.
160. G. Schrimpf, *et al.*, *J. Phys. Chem.*, 96 (1992) 7404.
161. *Gaussian 98 i 03*, M. J. Frisch i inni, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2002.
162. A. P. Scott, L. Radom, *J. Phys. Chem.* 100 (1996) 16502.
163. J. M. Nedelec, L. L. Hench, *J. Non-Cryst. Solids*, 277 (2000) 106–113.
164. K. Larsson, *Ark. Kemi*, 1960 (16) 203;
165. A. J. M. de Man, R. A. van Santen, *Zeolites* 12 (1992) 272;
166. A. Manecki, *Encyklopedia minerałów*, Uczelniane Wydawnictwa Naukowo-Dydaktyczne, Kraków 2004.
167. *Inorganic Crystal Structure Database*, Fachinformationszentrum Karlsruhe.