

ISSN 0023-4761

Том 68, Номер 2

Март - Апрель 2023



КРИСТАЛЛОГРАФИЯ



www.sciencejournals.ru



СОДЕРЖАНИЕ

Том 68, номер 2, 2023

ОБЗОРЫ

Ионная проводимость при комнатной температуре и термическая
устойчивость хлорпроводящих твердых электролитов

Н. И. Сорокин

171

ДИФРАКЦИЯ И РАССЕЯНИЕ ИОНИЗИРУЮЩИХ ИЗЛУЧЕНИЙ

Сравнительная рентгеновская дифрактометрия дефектной структуры
эпитаксиальных пленок ZnO, выращенных методом магнетронного осаждения
на подложках Al₂O₃ ориентации (0001) в неоднородном электрическом поле

*Ю. А. Волковский, В. А. Жернова, М. С. Фоломешкин, П. А. Просеков,
А. Э. Муслимов, А. В. Бутахин, А. М. Исмаилов, Ю. В. Григорьев,
Ю. В. Писаревский, В. М. Каневский*

180

“IN-LINE”-метод фазоконтрастной рентгеновской микротомографии
с использованием широкофокусного лабораторного источника

Ю. С. Кривоносов, А. В. Бузмаков, В. Е. Асадчиков, А. А. Федорова

189

Численное моделирование эффекта когерентной динамической дифракции
синхротронного излучения в кристаллах произвольной формы и структуры

В. Г. Кон

196

Выделение, очистка и анализ методом малоуголового рентгеновского
рассеяния ГТфазы YxS из золотистого стафилококка

*А. Д. Биктимиров, Д. Р. Исламов, Ш. З. Валидов, Г. С. Петерс,
А. В. Халиуллина, М. М. Юсупов, К. С. Усачев*

204

СТРУКТУРА НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Структурная сложность молекулярных, цепочечных и слоистых
кристаллических структур природных и синтетических сульфидов мышьяка

Д. А. Банару, С. М. Аксенов, Н. А. Ямнова, А. М. Банару

209

Заполнение каналов цеолитного каркаса в тригональном полярном нонаборате
Ba₃Na_{0.9}(OH)_{1.9}[B₉O₁₆][B(OH)₃]

А. П. Топникова, Е. Л. Белоконева, О. В. Димитрова, А. С. Волков, Л. В. Зорина

223

Локальное атомное окружение ионов Zn²⁺ в водном растворе ZnCl₂ низкой
концентрации: исследования методом спектроскопии XANES

В. Ю. Лысенко, М. А. Кременная, Г. Э. Яловега

228

СТРУКТУРА ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Комплексы этилендиаминтетрауксусной кислоты с аминами: молекулярные структуры
этилендиаминтетраацетата бис(моноэтаноламиния) и этилендиаминтетраацетата
бис[три(гидроксиметил)метанамина] тригидрата

*В. В. Семенов, Н. В. Золотарева, О. В. Новикова, Б. И. Петров,
Н. М. Лазарев, Г. К. Фукин, А. В. Черкасов, Е. Н. Разов*

234

Кристаллохимические закономерности в изодиморфном ряду замещения
Na₄[Zn_xNi_(1-x){N(CH₂PO₃)₃}] · nH₂O (x = 0–1)

*Н. В. Сомов, Ф. Ф. Чаусов, И. С. Казанцева, Н. В. Ломова, А. Н. Бельтюков,
М. А. Шумилова, Н. Е. Суксин, А. И. Ульянов*

246

Кристаллическая и молекулярная структура островного четырехъядерного комплекса диоксомолибдена (VI) $[\text{MoO}_2(\text{L}^1)]_4$ (H_2L^1 = изоникотиноилгидразон ацетилацетона) с большими внутри- и межмолекулярными каналами

В. С. Сергиенко, В. Л. Абраменко, А. В. Чураков

262

СТРУКТУРА МАКРОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Исследование структурных основ субстратной специфичности пуриннуклеозидфосфорилазы из *Thermus Thermophilus* методами структурной биоинформатики

*И. Ф. Гарипов, В. И. Тимофеев, Е. А. Заяц, Ю. А. Абрамчик,
М. А. Костромина, И. Д. Константинова, Р. С. Есипов*

268

Выделение, очистка и кристаллизация ГТФазы Ега из золотистого стафилококка

*Э. А. Ключкова, Д. Р. Исламов, А. Д. Биктимиров, А. В. Рогачев,
Ш. З. Валидов, А. Г. Бикмуллин, А. В. Симакин, Г. С. Петерс,
М. М. Юсупов, К. С. Усачев*

276

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ

Люминесценция массивов двумерных наноструктур ZnO: наностенки, нанолисты, наногребенки

А. П. Тарасов, Л. А. Задорожная, Б. В. Набатов, И. С. Волчков, В. М. Каневский

281

Ионная проводимость и термическая стабильность кристаллов BiF_3

Н. И. Сорокин, Д. Н. Каримов

285

ПОВЕРХНОСТЬ, ТОНКИЕ ПЛЕНКИ

Структурно-фазовые превращения на поверхности суперпротонных кристаллов кислых солей сульфата калия-аммония

*Р. В. Гайнутдинов, А. Л. Толстихина, Е. В. Селезнева, И. П. Макарова,
А. Л. Васильев*

290

НАНОМАТЕРИАЛЫ, КЕРАМИКА

Высокоемкие частицы карбоната кальция как основа рН-чувствительных контейнеров для доксорубина

*Т. Н. Палаева, А. В. Михеев, Д. Н. Хмеленин, Д. А. Еуров, Д. А. Курдюков,
В. К. Попова, Е. В. Дмитриенко, Д. Б. Трушина*

298

Композиционные материалы в системе $\text{CaF}_2\text{--BaF}_2$

И. И. Бучинская, Т. О. Теплякова, Н. И. Сорокин, Д. Н. Каримов

306

Получение наночастиц галлия на кремниевых подложках методом термического испарения

Г. Н. Кожемякин, Ю. С. Белов, М. К. Труфанова, В. В. Артемов, И. С. Волчков

313

РОСТ КРИСТАЛЛОВ

Атомно-силовая микроскопия и строительная частица во флуктуационной теории роста кристалла

В. И. Ракин

319

Вариантность и термодинамическое состояние гранной системы кристалла

Л. А. Адмакин, А. Л. Адмакин

328

УДК 541.133.1

ИОННАЯ ПРОВОДИМОСТЬ ПРИ КОМНАТНОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ И ТЕРМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ ХЛОРПРОВОДЯЩИХ ТВЕРДЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

© 2023 г. Н. И. Сорокин^{1,*}¹Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН, Москва, Россия

* E-mail: nsorokin1@yandex.ru

Поступила в редакцию 07.10.2022 г.

После доработки 07.10.2022 г.

Принята к публикации 27.10.2022 г.

Поиск хлорпроводящих твердых электролитов с высокой ионной проводимостью $\sigma_{293\text{ К}}$ при комнатной температуре (293 К) основан на анализе температурных измерений электропроводности $\sigma(T)$ индивидуальных и сложных соединений, твердых растворов, композитов и стекол. Сравнение хлоридов по термической стабильности базируется на основе анализа зависимостей $\sigma(T)$ в циклических измерениях нагрев–охлаждение и физико-химических данных. Максимальные значения $\sigma_{293\text{ К}}$ обнаружены для твердых растворов $\text{Pb}_{1-x}\text{K}_x\text{Cl}_{2-x}$ (3×10^{-5} См/см) и $\text{Sn}_{1-x}\text{K}_x\text{Cl}_{2-x}$ (1×10^{-4} См/см). Перспективными направлениями поиска хлор-ионных твердых электролитов для химических источников тока и сенсоров на хлор, функционирующих при комнатной температуре, являются кристаллохимический метод гетеровалентных замещений и реализация вакансионного механизма электропроводности в кристаллических структурах типа котуннита (*cotunnite* PbCl_2) и флюорита (*fluorite* CaF_2). Проанализированы параметры ионной проводимости котуннитовых и флюоритовых кристаллов хлоридов и фторидов.

DOI: 10.31857/S0023476123020170, EDN: BSPBPM

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение

1. Анионная проводимость $\sigma_{293\text{ К}}$ и термическая стабильность хлорпроводящих ТЭЛ

1.1. Хлориды MCl

1.2. Хлориды MCl_2 со структурой флюорита

1.3. Хлориды MCl_2 со структурой котуннита

1.4. Хлориды MRCl_3 со структурой перовскита

1.5. Другие хлориды

1.6. Сравнение хлорпроводящих ТЭЛ по проводимости $\sigma_{293\text{ К}}$

Заключение

ВВЕДЕНИЕ

Проводимые в настоящее время работы по созданию функционирующих при комнатной температуре твердотельных источников тока и химических сенсоров на основе твердых электролитов (ТЭЛ) с высокой анионной проводимостью являются высокотехнологичным направлением электрохимических исследований. По природе носителей заряда ТЭЛ разделяются на катионные (Li^+ , Na^+ , Ag^+ , Cu^+ , H^+) и анионные (O^{2-} , F^- , Cl^- , S^{2-})

проводники. Химические сенсоры требуют униполярной проводимости ТЭЛ по соответствующему иону. Среди анионных проводников наиболее изученными являются кислород- и фторпроводящие ТЭЛ [1], которые находят широкое практическое применение. В первую очередь, это касается источников тока на основе кислородпроводящих ТЭЛ (топливные элементы) [1, 2] и фторпроводящих ТЭЛ (гальванические элементы, аккумуляторы) [3–7]. Хлорпроводящие ТЭЛ изучены в меньшей степени. Однако они необходимы для конструирования химических сенсоров на хлор [8] и на их основе создаются хлор-ионные источники тока [3, 9–13].

Низковольтные батареи и аккумуляторы, основу которых составляют гальванические ячейки типа $\text{M} | \text{ТЭЛ} (\text{F}^-, \text{Cl}^-) | \text{MX}_n$ (M – металлы, $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}$), имеют высокие теоретические плотности вырабатываемой энергии (~ 200 Вт·ч/кг и ~ 1000 Вт·ч/дм³ [6, 7]), превышающие аналогичные характеристики традиционных источников тока с литийпроводящими ТЭЛ.

Для миграции анионов Cl^- необходимо наличие широких путей проводимости в кристаллических структурах, поскольку радиус аниона Cl^- ($r_{\text{Cl}} = 1.81 \text{ \AA}$ [14]) намного превышает радиус ани-

она F^- ($r_F = 1.33 \text{ \AA}$). По этой причине количество изученных хлоридов невелико. Пространственные затруднения при трансляционном движении анионов Cl^- приводят к более низкой ионной проводимости хлоридов по сравнению с фторидами.

На основе физико-химического анализа систем MF_m-RF_n (M, R – металлы) выполнены систематические кондуктометрические исследования фторидных ТЭЛ [15–19]. В отличие от них исследования хлоридных ТЭЛ проводились в основном методом “проб и ошибок” и существенно в меньшей степени.

Электропроводность ТЭЛ зависит от технологической формы материала. Они могут быть синтезированы в виде моно- и поликристаллов, керамики, композитов и стекол. На данный момент ионная проводимость обнаружена у индивидуальных хлоридов (например, $TlCl$, $SrCl_2$, $LaCl_3$), сложных хлористых соединений ($CsPbCl_3$, K_2BaCl_4 , MSn_2Cl_5 , $KPbSn_2Cl_7$), твердых растворов ($Pb_{1-x}K_xCl_{2-x}$, $Sn_{1-x}Y_xCl_{2+x}$, $La_{1-x}Ca_xOCl_{1-x}$), композитных материалов ($PbCl_2 + Al_2O_3$) и стекол ($PbCl_2-PbO-SiO_2$). Особо отметим обзор [20], в котором приводятся результаты по температурным измерениям электропроводности для большого количества хлоридных материалов. Эти зависимости $\sigma(T)$ использовали для расчета “комнатной” ионной проводимости хлоридов.

Основная часть температурных измерений $\sigma(T)$ хлоридов выполнена на керамических (поликристаллических) образцах, полученных методом твердофазного синтеза. Поликристаллическая порошковая форма ТЭЛ обладает рядом недостатков при изучении процессов ионного переноса [21]. В случае ее использования в кондуктометрических экспериментах необходимо добиваться приготовления высокоплотной керамики (с плотностью 90–95% и выше от рентгенографической [22, 23]), а также разделять вклады в общую электропроводность керамического образца от внутри- и межзеренной проводимостей.

Ионная проводимость на монокристаллических образцах, отвечающая электропроводности самого вещества, изучалась только для нескольких индивидуальных хлоридов MCl_2 ($M = Sr, Pb, Sn$), поскольку для них разработана технология получения крупных кристаллов из расплава методом Бриджмена–Стокбаргера [20, 24–26].

Влияние гетеровалентных добавок MCl ($M = Li, Na, K, Rb, Cs, Ag, Tl$) на ионопроводящие свойства анион-дефицитных твердых растворов $Pb_{1-x}K_xCl_{2-x}$ и $Sn_{1-x}M_xCl_{2-x}$ со структурой котунита (тип $PbCl_2$) изучено в [20]. Изоморфные гетеровалентные замещения катионов Sn^{2+} (Pb^{2+}) на M^+ с изменением числа атомов в элементарной ячейке приводят к разупорядочению анионной

подрешетки и способствуют появлению высокой подвижности ионов Cl^- в твердых растворах.

Для твердотельных химических сенсоров, функционирующих при комнатной температуре (293 К), необходимы ТЭЛ с анионной проводимостью $\sigma_{293 K} > 10^{-5} \text{ См/см}$, а для химических источников тока они должны обладать величиной проводимости на 2 порядка выше, $\sigma_{293 K} > 10^{-3} \text{ См/см}$ [17]. Ионная проводимость неорганических хлоридов имеет термоактивированный характер: значения $\sigma(T)$ увеличиваются с ростом температуры. В результате условия $\sigma > 10^{-5} \text{ См/см}$ (сенсоры) и $\sigma > 10^{-3} \text{ См/см}$ (батареи) будут выполняться для хлоридных кристаллов при разных температурах.

Технический блок нагрева усложняет конструкции приборов, поэтому для практических применений требуются хлорпроводящие ТЭЛ, которые обладают высокими значениями $\sigma_{293 K}$ при комнатной температуре и являются химически устойчивыми в температурной области эксплуатации устройств на их основе. “Комнатная” электропроводность $\sigma_{293 K}$ катионных (Ag^+ , Cu^+ , Li^+ , Na^+ , H^+) и фтор-ионных твердых электролитов обсуждалась в [16, 18, 27, 28]. Актуальность процедуры анализа изученных хлоридных материалов по величине $\sigma_{293 K}$ является необходимым этапом для поиска новых перспективных ТЭЛ с высокой хлор-ионной проводимостью и стабильными электрофизическими характеристиками для практических электрохимических применений.

Целью работы являются краткий обзор опубликованных данных по электропроводности хлоридных материалов, выбор на основании сравнительного анализа температурных кондуктометрических исследований лучших по проводимости $\sigma_{293 K}$ и термической стабильности хлорпроводящих ТЭЛ и обсуждение перспективных направлений их дальнейшего поиска.

1. АНИОННАЯ ПРОВОДИМОСТЬ $\sigma_{293 K}$ И ТЕРМИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ ХЛОРПРОВОДЯЩИХ ТЭЛ

1.1. Хлориды MCl

Ионная проводимость кристаллов MCl ($M = Na, K, Ag$) со структурой поваренной соли (тип $NaCl$) невелика, и при комнатной температуре они являются диэлектриками [29]. Собственные термические дефекты в кристаллах $NaCl$ ($r_{Na} = 1.02 \text{ \AA}$) и KCl ($r_K = 1.38 \text{ \AA}$) образуются по механизму Шоттки (катионные V'_M и анионные $V^\bullet_{Cl}$ вакансии) [30], в кристаллах $AgCl$ ($r_{Ag} = 1.15 \text{ \AA}$) они возникают по механизму Френкеля (катионные вакансии V'_M и междоузельные катионы $M_i^\bullet$) [31]. Обозначения дефектов приводятся в символах

Крегера–Винка [32]. Подвижность катионных вакансий V_M' выше, чем анионных V_{Cl} , поэтому кристаллы MCl ($M = Na, K$), так же как и $AgCl$, являются катионными проводниками.

Вклад вакансий V_{Cl} в ионную проводимость простых хлоридов $TiCl$ и $CsCl$ [33, 34] с большими катионами ($r_{Ti} = 1.50 \text{ \AA}$, $r_{Cs} = 1.67 \text{ \AA}$) проявляется только незадолго до температуры плавления ($T_{fus} = 703$ и 919 K для $TiCl$ и $CsCl$ соответственно).

Таким образом, можно сделать вывод, что при комнатной температуре простые хлориды MCl являются диэлектриками. Значительную ионную (катионную) проводимость они приобретают только незадолго до плавления.

1.2. Хлориды MCl_2 со структурой флюорита

Дихлорид стронция $SrCl_2$ со структурой флюорита является одним из наиболее активно исследуемых хлоридов. Возможность выращивания из расплава методами направленной кристаллизации крупногабаритных монокристаллов позволила провести детальные исследования электрофизических свойств $SrCl_2$ [24–26, 35–39]. Структура $SrCl_2$ относится к кубической сингонии, поэтому в кристаллах этого соединения отсутствует анизотропия ионной проводимости. Дихлорид стронция обладает высокой по сравнению с другими хлоридами термической стабильностью вплоть до температуры плавления $T_{fus} = 1147 \text{ K}$.

Представляет интерес сравнить свойства $SrCl_2$ и SrF_2 , кристаллизующихся в структурном типе флюорита. В табл. 1 приведены структурные и термодимические параметры изоструктурных галогенидов $SrCl_2$ и SrF_2 . Можно видеть, что параметры элементарной ячейки хлорида стронция значительно больше, а его температура плавления ниже, чем соответствующие характеристики фторида стронция. Геометрический (размерный) фактор оказывает сильное влияние на структурные и термодимические параметры кристаллов галогенидов.

Изоструктурные кристаллы хлорида $SrCl_2$ и фторидов MF_2 ($M = Ca, Sr, Ba, Cd, Pb$) являются высокотемпературными анионными проводниками с униполярным характером электропроводности. Значения проводимости $\sigma > 10^{-3} \text{ См/см}$ для $SrCl_2$ достигаются при температурах $T > 873 \text{ K}$.

Для всех хлоридных, фторидных и оксидных кристаллов со структурой флюорита характерен “размытый” фазовый переход в суперионное состояние за несколько сотен градусов до плавления. Для $SrCl_2$ суперионный переход протекает в интервале $900–1100 \text{ K}$ ($T_{fus} = 1147 \text{ K}$), за температуру перехода $T_{tr} \sim 1000 \text{ K}$ [39, 46] принята аномалия на термических и оптических (комбинацион-

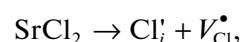
Таблица 1. Параметры элементарной ячейки (a, b, c) и температура плавления (T_{fus}) для галогенидов MX_2 ($M = Sr, Pb, Sn$; $X = F, Cl$) [40–45]

Кристалл	Пр. гр.	$a, \text{ \AA}$	$b, \text{ \AA}$	$c, \text{ \AA}$	$T_{fus}, \text{ K}$
$SrCl_2$	$Fm\bar{3}m$	6.9778			1147
SrF_2		5.800			1737
$\beta\text{-PbF}_2$		5.940			1098
$PbCl_2$	$Pnma$	7.615	9.022	4.514	774
$\alpha\text{-PbF}_2$		6.4436	7.6479	3.8999	598 ($\alpha\text{-}\beta$)
$SnCl_2$		7.793	9.207	4.43	520

ное рассеяние света) свойствах. Для сравнения значения характеристических температур во флюоритовом кристалле SrF_2 значительно выше: $T_{tr} \sim 1473 \text{ K}$ [47] и $T_{fus} = 1737 \text{ K}$.

На участке температурной зависимости электропроводности $SrCl_2$, отвечающем области суперионной проводимости (при $T > T_{tr}$), энтальпия активации электропереноса составляет $0.3–0.4 \text{ эВ}$ [25, 26], величина σ при температуре плавления достигает уровня $1–2 \text{ См/см}$ [25, 48]. В точке плавления проводимость $SrCl_2$ изменяется лишь незначительно [49], что указывает на достижение предельных значений проводимости в кристаллическом состоянии.

Собственные термостимулированные дефекты в $SrCl_2$ образуются в анионной подрешетке по механизму Френкеля [26, 37]:



где Cl_i' – междоузельные ионы хлора, $V_{Cl}^{\bullet}$ – вакансии хлора. Для реализации механизма дефектообразования Френкеля в ионных кристаллах (в данном случае дефектов Cl_i' и $V_{Cl}^{\bullet}$) необходима низкая плотность упаковки кристаллической решетки, которая является отличительной особенностью именно флюоритовой структуры.

Механизм ионного переноса в $SrCl_2$ является прыжковым, в суперионном транспорте принимает участие небольшое количество ($\sim 3\%$ [50, 51]) анионных дефектов. Экспериментальные значения энтальпий образования френкелевских дефектов, миграции междоузельных дефектов Cl_i' и вакансий $V_{Cl}^{\bullet}$ в кристалле $SrCl_2$ приведены в табл. 2. Для сравнения в табл. 2 даны энергетические характеристики процессов образования и миграции анионных дефектов для изоструктурного кристалла SrF_2 с общим катионом Sr^{2+} .

Из табл. 2 следует, что для обоих кристаллов энтальпия активации подвижности решеточных анионов существенно ниже энтальпии междоузельных анионов: $\Delta H_{vac} < \Delta H_{int}$. Это подтверждает выполнение общего правила для кристаллов

Таблица 2. Энтальпии образования дефектов (ΔH_f), миграции анионных вакансий (ΔH_{vac}) и междоузельных анионов (ΔH_{int}) для галогенидов MX_2 ($M = \text{Sr, Pb}; X = \text{F, Cl}$)

Кристалл	Пр. гр.	ΔH_f , эВ	ΔH_{vac} , эВ	ΔH_{int} , эВ
SrCl_2	$Fm\bar{3}m$	1.6–1.8 [52]	0.34–0.46 [52]	
		1.92–2.02 [35]	0.27–0.42 [35]	0.76–1.04 [35]
		2.20 [24]	0.30 [24]	0.76 [24]
SrF_2	$Fm\bar{3}m$	2.02 [53]		0.95 [53]
		2.14 [54]	0.63 [54]	0.84 [54]
		2.37 ± 0.07 [55]	0.47 ± 0.03 [55]	0.97 ± 0.03 [55]
		2.38–2.39 [56]	0.52–0.58 [56]	0.75 [56]
		2.70 [57]		0.94 [57]
PbCl_2	$Pnma$	1.55 [58]	0.33 [58]	
		2.4 [59]	0.32 [59]	
			0.3 [60]	
$\beta\text{-PbF}_2$	$Fm\bar{3}m$	0.88 [61]	0.20–0.39 [61]	0.53 [61]
		0.89 [62]	0.23 [62]	0.60 [62]
		0.89 [63]	0.23 [63]	0.50 [63]
		0.94 [64]	0.26 [64]	0.52 [64]
		1.02 ± 0.02 [65]	0.19 ± 0.01 [65]	0.52 ± 0.01 [65]
		1.04 [54]	0.22 [54]	0.54 [54]
		1.07 [66]	0.23 [66]	0.47–0.65 [66]
			0.18 [67]	0.62 [67]
$\alpha\text{-PbF}_2$	$Pnma$		0.38 [67]	0.50 [67]
SnCl_2	$Pnma$	2.7 [68]	0.41 [68]	

галогенидов: в них вакансионный механизм электропереноса более энергетически выгоден, чем междоузельный. Несмотря на разброс в значениях ΔH_f , ΔH_{vac} и ΔH_{int} , можно сделать вывод, что величины энтальпий энергетических процессов в кристалле SrCl_2 более низкие, чем в кристалле SrF_2 .

Теоретическая оценка собственной проводимости SrCl_2 , обусловленной френкелевскими дефектами, дает очень низкое значение $\sigma_{293\text{ K}} \sim 10^{-21}$ См/см (экстраполяция) при комнатной температуре [37]. Измеряемая экспериментальная проводимость номинально “чистых” кристаллов SrCl_2 при 293 К составляет 2×10^{-8} См/см [37] и имеет примесный характер (обусловлена неконтролируемыми примесями).

Известно, что структурный тип флюорита имеет высокую изоморфную емкость кристалли-

ческой решетки по отношению к гетеровалентным примесным катионам. Многочисленные нестехиометрические фазы (гетеровалентные твердые растворы) со структурой типа флюорита в оксидных, фторидных и оксофторидных системах характеризуются сильным примесно-индуцированным беспорядком и высокими характеристиками анионной проводимости. Перспективным направлением поиска хлорпроводящих ТЭЛ может стать исследование анион-дефицитных флюоритовых кристаллов $\text{Sr}_{1-x}\text{M}_x\text{Cl}_{2-x}$, допированных однозарядными (щелочными) катионами M^+ , в которых реализуется вакансионный механизм электропроводности.

Флюоритовая структурная форма BaCl_2 устойчива только при $T > 1193$ К ($T_{\text{fus}} = 1233$ К) [69]. Ниже 1193 К устойчива модификация с ромбической ячейкой ($a = 7.823$, $b = 9.333$ и $c = 4.765$ Å), одна-

ко ее проводимость $\sigma_{293\text{ К}}$ не превышает уровня 10^{-9} См/см [70].

Таким образом, при комнатной температуре индивидуальные хлориды $M\text{Cl}_2$ ($M = \text{Sr}, \text{Ba}$) со структурой флюорита обладают диэлектрическими свойствами и высокой изоморфной емкостью кристаллической решетки по отношению к гетеровалентным примесным ионам. Флюоритовые кристаллы $\text{Sr}_{1-x}\text{M}_x\text{Cl}_{2-x}$ с вакансионным механизмом электропроводности — перспективное направление поиска “комнатных” хлорпроводящих ТЭЛ.

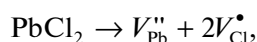
1.3. Хлориды $M\text{Cl}_2$ со структурой котуннита

Дихлорид свинца является родоначальником структурного типа котуннита. Котуннитовые соединения PbCl_2 и SnCl_2 были получены в виде монокристаллов из расплава методом Бриджмена—Стокбаргера [20]. Термическая стабильность котуннитовых кристаллов PbCl_2 и SnCl_2 значительно ниже флюоритового кристалла SrCl_2 (табл. 1). Этот факт связан с сильной поляризующей способностью катионов Pb^{2+} и Sn^{2+} с неподеленной электронной парой по сравнению с щелочноземельным катионом Sr^{2+} .

Кондуктометрические свойства кристаллов PbCl_2 исследовались в [52, 54, 58, 71–74], а кристаллов SnCl_2 — в [68]. В отличие от флюоритового (кубического) кристалла SrCl_2 котуннитовые (ромбические) кристаллы $M\text{Cl}_2$ ($M = \text{Pb}, \text{Sn}$) обладают анизотропией ионной проводимости, что требует их кристаллографической ориентировки. Анионная проводимость $\sigma_{\perp c}$ кристаллов PbCl_2 и SnCl_2 , измеренная перпендикулярно кристаллографической оси c , выше, чем проводимость $\sigma_{\parallel c}$ вдоль оси c . Отношения проводимостей $\sigma_{\perp c}/\sigma_{\parallel c}$ при 500 К составляют $\sigma_{\perp c}/\sigma_{\parallel c} \sim 40$ и 10 для кристаллов PbCl_2 и SnCl_2 соответственно.

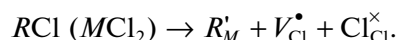
Энергетические характеристики образования и миграции анионных дефектов в котуннитовом кристалле PbCl_2 и для сравнения в котуннитовой (α) и флюоритовой (β) формах PbF_2 приведены в табл. 2. Можно видеть тенденцию: значения энтальпий энергетических процессов в котуннитовой структуре более высокие, чем во флюоритовой.

Собственные термостимулированные дефекты в PbCl_2 образуются в анионной и катионной подрешетках по механизму Шоттки [20, 75]:



где V_{Pb}'' и $V_{\text{Cl}}^{\bullet}$ — вакансии свинца и хлора соответственно. Ионный перенос в PbCl_2 происходит по вакансионному механизму в пределах анионной подрешетки.

Одним из способов достижения высоких значений электропроводности σ анионпроводящих ТЭЛ являются контролируемые нарушения стехиометрии кристаллов. Увеличения анионной проводимости в котуннитовых матрицах $M\text{Cl}_2$ ($M^{2+} = \text{Pb}^{2+}, \text{Sn}^{2+}$) можно достичь путем изменения их химического состава и получения аниондефицитных твердых растворов $M_{1-x}R_x\text{Cl}_{2-x}$ (R^+ — однозарядные катионы). Как уже отмечалось, вакансионный механизм ионного переноса в кристаллической решетке хлоридов (или фторидов) более предпочтителен. Образующиеся в результате изоморфных замещений структурные дефекты в твердых растворах $M_{1-x}R_x\text{Cl}_{2-x}$ затрагивают катионную и анионную подрешетки. При замещениях матричных катионов M^{2+} на примесные катионы R^+ возникают катионные дефекты R'_M и анионные вакансии $V_{\text{Cl}}^{\bullet}$, компенсирующие недостаток заряда R^+ по отношению M^{2+} :



Для проведения синтеза твердых растворов $M_{1-x}R_x\text{Cl}_{2-x}$ с высокой анионной проводимостью и оценки их термической стабильности важную информацию дают исследования фазовых диаграмм хлоридных систем. В системе $\text{PbCl}_2\text{—KCl}$ [76, 77] не было обнаружено области котуннитовых твердых растворов $\text{Pb}_{1-x}\text{K}_x\text{Cl}_{2-x}$. Однако исследование этой системы велось с шагом по составам 5–7.5 мол. % ($\Delta x = 0.05\text{—}0.075$), поэтому, возможно, область гомогенности твердого раствора $\text{Pb}_{1-x}\text{K}_x\text{Cl}_{2-x}$ не превышает 5 мол. % KCl ($x < 0.05$). Введение только 0.45 мол. % KCl в котуннитовую матрицу PbCl_2 приводит к высокому значению проводимости $\sigma_{293\text{ К}} = 3 \times 10^{-5}$ См/см [20].

В [13] предложена полностью твердотельная хлор-ионная батарея на остоле твердого электролита $\text{Pb}_{0.98}\text{K}_{0.02}\text{Cl}_{1.98}$ с анодом Pb и катодом BiCl_3 . Ее начальная разрядная емкость составила 187 мА ч/г (73% от теоретической емкости BiCl_3).

Электропроводность котуннитовых твердых растворов $\text{Sn}_{0.94}\text{M}_{0.06}\text{Cl}_{1.94}$, где $M = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{Ag}$ и Tl (состав $x = 0.06$ приводится по шихте, поэтому требует уточнения), изучена в [20]. Среди них максимальной проводимостью обладает состав $\text{Sn}_{0.94}\text{K}_{0.06}\text{Cl}_{1.94}$: экстраполяция к 293 К дает значение $\sigma_{293\text{ К}} \approx 1 \times 10^{-4}$ См/см.

Другим способом увеличения ионной проводимости котуннитовой матрицы PbCl_2 является введение в нее дисперсных оксидных добавок с целью получения композитных (гетерофазных) материалов $(1-x)\text{PbCl}_2 + x\text{M}_n\text{O}_m$, где M — металлы. Этот технологический прием широко применялся в исследованиях катионпроводящих ТЭЛ [78]. Высокая ионная проводимость композитных

электролитов обусловлена образованием в их объеме развитой сети межфазных границ, содержащих подвижные дефекты. Температурные измерения $\sigma(T)$ композитов $(1-x)\text{PbCl}_2 + x\text{Al}_2\text{O}_3$ выполнены в [20] при концентрации диэлектрической оксидной добавки 0, 5, 15 и 25 мол. % Al_2O_3 и в [79] при 0, 10, 20 и 30 мол. % Al_2O_3 . Максимальная проводимость $\sigma = 3 \times 10^{-5}$ См/см при 393 К [20] наблюдается у композита $95\text{PbCl}_2 + 5\text{Al}_2\text{O}_3$. С дальнейшим увеличением Al_2O_3 проводимость композитов $(1-x)\text{PbCl}_2 + x\text{Al}_2\text{O}_3$ падает на ~ 2 порядка (при 373 К) [79].

Таким образом, максимальные значения $\sigma_{293\text{ К}}$ обнаружены для котуннитовых твердых растворов $\text{Pb}_{1-x}\text{K}_x\text{Cl}_{2-x}$ (3×10^{-5} См/см) и $\text{Sn}_{1-x}\text{K}_x\text{Cl}_{2-x}$ (1×10^{-4} См/см). Контролируемые нарушения стехиометрии и введение дисперсных оксидных добавок — перспективные способы увеличения ионной проводимости котуннитовых материалов.

1.4. Хлориды MRCl_3 со структурой перовскита

Обнаружена анионная проводимость у кристаллов MPbCl_3 ($M = \text{Cs}, \text{Rb}$) [80–82], KMnCl_3 [82] и CsSnCl_3 [83, 84] со структурой перовскита. Для RbPbCl_3 и CsSnCl_3 полиморфные фазовые переходы в высокотемпературные перовскитовые модификации происходят при 583 и 380–400 К соответственно. Хлор-ионная проводимость в перовскитовых соединениях осуществляется по вакансионному механизму, энтальпия активации движения вакансий $V_{\text{Cl}}^{\bullet}$ равна 0.15–0.55 эВ. Проводимость перовскитовых кристаллов CsPbCl_3 и KMnCl_3 составляет 10^{-6} – 10^{-5} См/см при 500 К [82]. При комнатной температуре проводимость моноклинной модификации CsSnCl_3 равна 3×10^{-9} См/см [83]. При фазовом переходе электропроводность этого соединения увеличивается от 10^{-6} до 10^{-3} См/см [84]. В [83] показано, что CsSnCl_3 при охлаждении в вакууме или атмосфере сухого азота может сохранять перовскитовую модификацию с высокой ионной проводимостью 2×10^{-4} См/см при комнатной температуре.

Таким образом, соединения сложных хлоридов со структурой перовскита обладают невысокой термической стабильностью (наличие полиморфных фазовых переходов). “Закаленная” перовскитовая модификация CsSnCl_3 сохраняет высокую ионную проводимость 2×10^{-4} См/см при комнатной температуре.

1.5. Другие хлориды

Исследовалась ионная электропроводность простого хлорида LaCl_3 и сложных хлоридов

K_2BaCl_4 , MSn_2Cl_5 ($M = \text{Rb}, \text{Cs}, \text{Tl}$), $\text{KPbSn}_2\text{Cl}_7$ [20]. Однако их значения проводимости $\sigma_{293\text{ К}}$ не превышают уровня 10^{-5} См/см. Соединения сложных хлоридов обладают фазовыми переходами, что указывает на их низкую термическую стабильность.

Анионная проводимость редкоземельного оксохлорида $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{OCl}_{1-x}$ ($M = \text{Ca}, \text{Mg}$), устойчивого при нагреве до 1000°C , активно исследовалась в [8, 85–87]. Гетеровалентные замещения La^{3+} на Ca^{2+} с образованием вакансий хлора приводят к более высокой электропроводности оксохлорида. Величина проводимости $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{OCl}_{0.8}$ достигает 7×10^{-4} См/см при 973 К, число переноса по хлору равно $t_{\text{Cl}} = 1$, что позволило использовать этот оксохлорид в качестве функционального материала для высокотемпературных газовых сенсоров на хлор.

В [88, 89] проведены исследования электропроводности хлорпроводящих стекол системы $\text{PbCl}_2\text{—PbO—SiO}_2$. При концентрации выше 20 мол. % PbCl_2 проводимость стекол определяется анионами Cl^- . Полученные значения электропроводности низкие: при 373 К они равны 10^{-13} – 10^{-12} См/см по данным [88] и 2×10^{-8} – 4×10^{-7} См/см по данным [89].

1.6. Сравнение хлорпроводящих ТЭЛ по проводимости $\sigma_{293\text{ К}}$

На рис. 1 показаны наиболее проводящие по анионам Cl^- ТЭЛ, расположенные на температурной шкале при их попадании на уровни проводимости $\sigma = 10^{-5}$ и 10^{-3} См/см. Горизонтальные линии $\lg \sigma = -5$ (химические сенсоры) и $\lg \sigma = -3$ (химические источники тока) являются условными границами для практического применения ТЭЛ. Применение ТЭЛ с проводимостью ниже границы $\lg \sigma = -5$ в устройствах ионники твердого тела считается нежелательным из-за их неудовлетворительных эксплуатационных характеристик. Граница $\lg \sigma = -3$ соответствует уровню для “комнатных” хлор-ионных источников тока [17].

Номинально чистые кристаллы хлоридов свинца, олова и стронция имеют значения $\sigma_{293\text{ К}}$ ниже условного предела $\sigma_{293\text{ К}} = 10^{-5}$ См/см. Наибольший интерес представляют твердые растворы и композитные материалы на основе кристаллов со структурами флюорита и котуннита. Хлорпроводящих ТЭЛ со значениями проводимости $\sigma_{293\text{ К}} > 10^{-3}$ См/см не обнаружено.

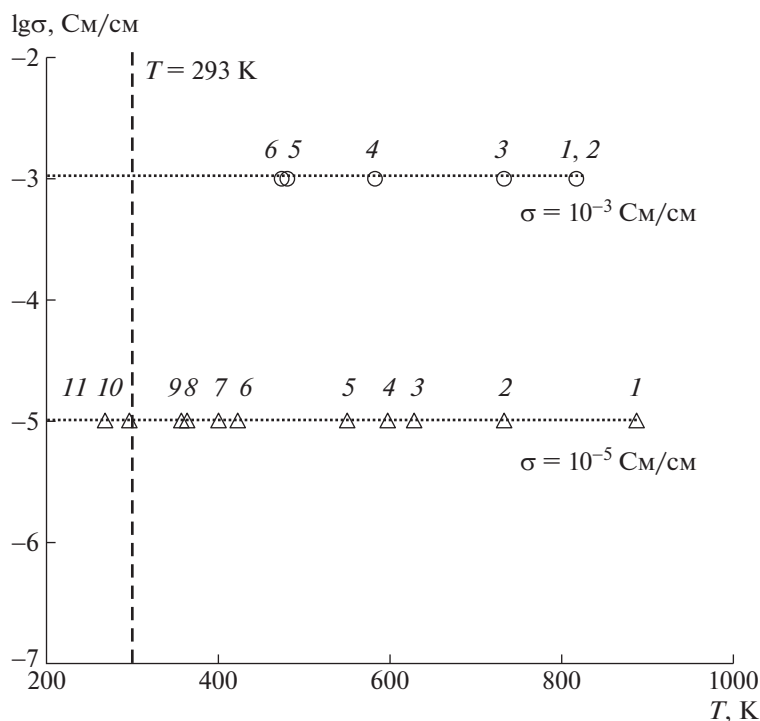


Рис. 1. Расположение хлорпроводящих ТЭЛ на температурной шкале: 1 — SrCl_2 , 2 — K_2BaCl_4 , 3 — PbCl_2 ($\parallel c$), 4 — TlCl , 5 — $\text{Pb}_{1-x}\text{K}_x\text{Cl}_{2-x}$, 6 — SnCl_2 ($\perp c$) ($\sigma = 10^{-3}$ См/см); 1 — LaCl_3 , 2 — SrCl_2 , 3 — CdCl_2 , 4 — BaCl_2 , 5 — PbCl_2 ($\parallel c$), 6 — RbSn_2Cl_5 ($R = \text{Tl}, \text{Rb}, \text{Cs}$), 7 — PbCl_2 ($\perp c$), 8 — SnCl_2 ($\parallel c$), 9 — $\text{KPbSn}_2\text{Cl}_7$, 10 — SnCl_2 ($\perp c$), 11 — $\text{Pb}_{1-x}\text{K}_x\text{Cl}_{2-x}$ ($\sigma = 10^{-5}$ См/см).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анионную электропроводность большинства изученных хлоридов исследовали на поликристаллических (керамических) образцах. При использовании в кондуктометрических экспериментах поликристаллических образцов для получения “истинной” ионной проводимости вещества требуется разделять вклады в общую электропроводность внутри- и межзеренной проводимостей. Как правило, такая процедура не проводилась. Электрофизические свойства лишь небольшого числа простых хлоридов $M\text{Cl}_2$ ($M = \text{Sr}, \text{Pb}, \text{Sn}$) изучены с использованием монокристаллов, для которых определяется ионная проводимость вещества.

Термическая стабильность флюоритового кристалла SrCl_2 ($T_{\text{fus}} = 1147$ К) значительно выше стабильности котуннитовых кристаллов PbCl_2 ($T_{\text{fus}} = 774$ К) и SnCl_2 ($T_{\text{fus}} = 520$ К). Низкая термическая стабильность котуннитовых кристаллов связана с сильной поляризующей способностью катионов Pb^{2+} и Sn^{2+} с неподеленной электронной парой по сравнению со щелочноземельным катионом Sr^{2+} . Сложные хлориды RbPbCl_3 , CsSnCl_3 , K_2BaCl_4 , $M\text{Sn}_2\text{Cl}_5$ ($M = \text{Rb}, \text{Cs}, \text{Tl}$) и $\text{KPbSn}_2\text{Cl}_7$ с полиморфными фазовыми переходами обладают низкой термической стабильностью.

При поиске хлорпроводящих ТЭЛ с высокими значениями $\sigma_{293 \text{ К}}$ успешно использовался кристаллохимический метод изоморфных гетеровалентных замещений. Гетеровалентный изоморфизм приводит к нарушениям стехиометрического состава и образованию твердых растворов с изменением числа атомов в элементарной ячейке при сохранении однофазности и типа структуры образцов.

Достигнутые значения $\sigma_{293 \text{ К}}$ для котуннитовых твердых растворов $\text{Pb}_{1-x}\text{K}_x\text{Cl}_{2-x}$ (0.45 мол. % KCl) и $\text{Sn}_{1-x}\text{K}_x\text{Cl}_{2-x}$ (6 мол. % KCl по шихте) превышают уровень проводимости 10^{-5} и 10^{-4} См/см соответственно. Кристаллы $M_{1-x}R_x\text{Cl}_{2-x}$ ($M = \text{Pb}, \text{Sn}$; R — однозарядные катионы) являются удобными модельными средами для изучения связи хлор-ионного переноса с дефектной структурой ТЭЛ.

В настоящее время задача создания хлорпроводящих ТЭЛ со значениями проводимости $\sigma_{293 \text{ К}} > 10^{-3}$ См/см, необходимыми для работы хлор-ионных твердотельных источников тока в стандартных условиях (без нагрева), не решена. Наибольший интерес в качестве прототипов для поиска таких ТЭЛ представляют твердые растворы и композиты на основе котуннитовой (PbCl_2 , SnCl_2) и флюоритовой (SrCl_2) матриц.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках выполнения работ по Государственному заданию ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Иванов-Шиц А.К., Мурин И.В.* Ионика твердого тела. Т. 2. СПб.: Изд-во СПбГУ, 2010. 1000 с.
2. *Hussain S., Yangping L.* // *Energy Transitions*. 2020. V. 4. P. 1.
<https://doi.org/10.1007/s41825-020-00029-8>
3. *Karkera G., Anji Reddy M., Fichtner M.* // *J. Power Sources*. 2021. V. 481. P. 228877.
4. *Mohammad I., Witter R., Fichtner M., Anji Reddy M.* // *ACS Appl. Energy Mater*. 2018. V. 1. P. 4766.
5. *Gschwind F., Rodrigues-Garcia G., Sandbeck J.S. et al.* // *J. Fluor. Chem*. 2016. V. 182. P. 76.
6. *Anji Reddy M., Fichtner M.* // *J. Mater. Chem*. 2011. V. 21. P. 17059.
7. *Потанин А.А.* // *Журн. Рос. хим. о-ва им. Д.И. Менделеева*. 2001. Т. 45. № 5–6. С. 58.
8. *Okamoto K., Imanaka N., Adachi G.* // *Solid State Ionics*. 2002. V. 154–155. P. 577.
9. *Gao P., Reddy M.A., Mu X. et al.* // *Angew. Chem*. 2016. V. 128. P. 4357.
10. *Gschwind F., Steinle D., Sandbeck D. et al.* // *ChemistryOpen*. 2016.
<https://doi.org/10.1002/open.201600109>
11. *Zhao X., Ren S., Bruns M., Fichtner M.* // *J. Power Sources*. 2014. V. 245. P. 706.
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.07.001>
12. *Liu J., Zhang J., Chen X. et al.* // *ChemElectroChem*. 2022.
<https://doi.org/10.1002/celec.202200332>
13. *Sakamoto R., Shirai N., Inoishi A., Okada S.* // *ChemElectroChem*. 2021. V. 8. P. 4441.
<https://doi.org/10.1002/celec.202101017>
14. *Shannon R.D.* // *Acta Cryst. A*. 1976. V. 32. P. 751.
15. *Sobolev B.P., Sorokin N.I., Bolotina N.B.* // *Photonic & Electronic Properties of Fluoride Materials* / Eds. Tressaud A., Roepelmeier K. Amsterdam: Elsevier, 2016. P. 465.
16. *Сорокин Н.И., Соболев Б.П., Кривандина Е.А., Жмурова З.И.* // *Кристаллография*. 2015. Т. 60. № 1. С. 123.
17. *Сорокин Н.И., Соболев Б.П.* // *Кристаллография*. 2015. Т. 60. № 3. С. 431.
18. *Соболев Б.П., Сорокин Н.И., Кривандина Е.А., Жмурова З.И.* // *Кристаллография*. 2014. Т. 59. № 4. С. 609.
19. *Сорокин Н.И., Соболев Б.П.* // *Кристаллография*. 2007. Т. 52. № 5. С. 870.
20. *Мурин И.В., Глумов О.В., Мельникова Н.А.* // *Электрохимия*. 2009. Т. 45. № 4. С. 438.
21. *Сорокин Н.И., Соболев Б.П.* // *Кристаллография*. 2016. Т. 61. № 2. С. 314.
22. *Иванов-Шиц А.К., Мурин И.В.* Ионика твердого тела. Т. 1. СПб.: Изд-во СПбГУ, 2000. 616 с.
23. *Сорокин Н.И., Ивановская Н.А., Соболев Б.П.* // *Кристаллография*. 2014. Т. 59. № 2. С. 286.
24. *Beniere M., Chemla M., Beniere F.* // *J. Phys. Chem. Solids*. 1979. V. 40. P. 729.
25. *Carr V.M., Chadwick A.V., Saghaian R.* // *J. Phys. C*. 1978. V. 11. P. L637.
26. *Hood G.M., Morrison J.A.* // *J. Appl. Phys*. 1967. V. 38. P. 4796.
27. *Berardan D., Frangez S., Meena A.K., Dragoie N.* // *J. Mater. Chem. A*. 2016. V. 4. P. 9536.
<https://doi.org/10.1039/c6ta03249d>
28. *Takahashi T.* // *Mater. Sci. Eng. B*. 1992. V. 13. P. 199.
29. *Лидьярд А.* Ионная проводимость кристаллов. М.: Изд-во иностр. лит., 1962. 223 с.
30. *Yoon D.M., Lazarus D.* // *Phys. Rev. B*. 1972. V. 5. № 10. P. 4935.
31. *Мурин А.Н., Мурин И.В., Сивков В.П.* // *ФТТ*. 1973. Т. 15. № 1. P. 142.
32. *Крёгер Ф.* Химия несовершенных кристаллов. М.: Мир, 1969. 654 с.
33. *Samara G.A.* // *Phys. Rev. B*. 1980. V. 22. № 12. P. 6476.
34. *Samara G.A.* // *Solid State Physica: advance research and applications* / Eds. Ehrenreich H., Furnball D. Orlando, USA. 1984. P. 454.
35. *Chadwick A.V., Kirkwood F.G., Saghaian R.* // *J. Phys. (Paris)* 1976. V. 37. P. C7-337.
36. *Chadwick A.V.* // *Solid State Ionics*. 1983. V. 8. P. 209.
37. *Oberschmidt J., Lazarus D.* // *Phys. Rev. B*. 1980. V. 21. P. 2952.
38. *Schoonman J.* // *Solid State Ionics*. 1980. V. 1. P. 121.
39. *Schroter W., Nolting J.* // *J. Phys. (Paris)* 1980. V. 41. P. C6-20.
40. *Бучинская И.И., Федоров П.П.* // *Успехи химии*. 2004. Т. 73. № 4. С. 404.
41. *Sobolev B.P., Seiranian K.B., Garashina L.S., Fedorov P.P.* // *J. Solid State Chem*. 1979. V. 28. № 1. P. 51.
42. *Haines J., Leger J.M., Schulte O.* // *Phys. Rev. B*. 1998. V. 57. № 13. P. 7551.
43. *Bendall P.J., Catlow C.R.A., Fender B.E.F.* // *J. Phys. C.: Solid State Phys*. 1984. V. 17. № 5. P. 797.
44. *Нозик Ю.З., Фыкин Л.Е., Мурадян Л.А.* // *Кристаллография*. 1976. Т. 21. Вып. 1. С. 76.
45. *Van Berg J.M.* // *Acta Cryst*. 1961. V. 14. P. 1002.
46. *Shand M., Hanson R.C., Dirrington C.E., O'Keeffe M.* // *Solid State Commun*. 1976. V. 18. № 7. P. 769.
47. *Белослудов В.Р., Ефремова Р.И., Матизен Э.В.* // *ФТТ*. 1974. Т. 16. № 5. С. 1311.
48. *Voronin B.M., Volkov S.V.* // *J. Phys. Chem. Solids* 2001. V. 62. P. 1349.
49. *Derrington C.E., Lindner A., O'Keeffe M.* // *J. Solid State Chem*. 1975. V. 15. P. 171.
50. *Hull S., Norberg S.T., Ahmed I. et al.* // *J. Solid State Chem*. 2011. V. 184. P. 2925.
51. *Gillan M.J., Dixon M.* // *J. Phys. C*. 1980. V. 13. P. 1901.
52. *Barsis E., Taylor A.* // *J. Chem. Phys*. 1966. V. 45. P. 1154.
53. *Bollmann W.* // *Kristall Technik*. 1980. B. 15. S. 197.
54. *Мурин И.В.* // *Дисс. ... докт. хим. наук. ЛГУ*. 1984.
55. *Kirkwood F.G.* // *Ph. D. Thesis. University of Kent*. 1980.

56. Ong S.H., Jacobs P.W. // J. Solid State Chem. 1980. V. 32. P. 193.
57. Schoonman J., Hartog H.W. // Solid State Ionics. 1982. V. 7. P. 9.
58. Pansare A.K., Patankar A.V. // Pramana. 1974. V. 2. № 5. P. 282.
59. Oberschmidt J., Lazarus D. // Phys. Rev. B. 1980. V. 21. P. 5813.
60. De Vries K.J., Van Santen J.H. // Physica. 1963. V. 29. P. 482.
61. Kennedy J.H., Miles R.S. // J. Electrochem. Soc. 1976. V. 123. P. 47.
62. Bollmann W. // Phys. Status Solidi. A. 1973. V. 18. P. 313.
63. Bonne R.W., Schoonman J. // J. Electrochem. Soc. 1977. V. 124. P. 28.
64. Samara G.A. // J. Phys. Chem. Solids. 1979. V. 40. P. 509.
65. Сорокин Н.И., Федоров П.П., Соболев Б.П. // Неорг. материалы. 1997. Т. 33. № 1. С. 5.
66. Azimi A., Carr V.M., Chadwick A.W. et al. // J. Phys. Chem. Solids. 1984. V. 45. P. 23.
67. Liang C.C., Joshi A.V. // J. Electrochem. Soc. 1975. V. 122. P. 446.
68. Kimura N., Niizeki Y. // Solid State Ionics. 1981. V. 3–4. P. 385.
69. Derrington C.E., O'Keeffe M. // Solid State Commun. 1974. V. 15. P. 1175.
70. Hiromichi A., Ayako Y., Eisuke S. et al. // Sens. Actuators B. 1997. V. 40. P. 7.
71. Hoshino H., Yamazaki M., Nakamura Y., Shimoji M. // J. Phys. Soc. Jpn. 1969. V. 26. № 6. P. 1422.
72. Plekhanov V.G. // Prog. Mater. Sci. 2004. V. 49. P. 787.
73. Bonne R.W., Schoonman J. // J. Electroanal. Chem. 1978. V. 89. P. 289.
74. Bonne R.W., Schoonman J. // J. Electroanal. Chem. 1978. V. 89. P. 301.
75. Schoonman J. // J. Solid State Chem. 1972. V. 4. P. 466.
76. Gabriel A., Pelton A.D. // Can. J. Chem. 1985. V. 63. P. 3276.
77. Узай Я.А., Шатило В.А. // Журн. физ. химии. 1949. Т. 23. С. 744.
78. Уваров Н.Ф. Композиционные твердые электролиты. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2008. 258 с.
79. Kumar A., Shahi K. // J. Mater. Sci. 1995. V. 30. P. 4407.
80. Busmundrud O., Feder J. // Solid State Commun. 1971. V. 9. P. 1575.
81. Nizeki Y. // Solid State Ionics. 1993. V. 66. P. 49.
82. Mizusaki J., Agai K., Fueki K. // Solid State Ionics. 1983. V. 11. P. 203.
83. Мельникова Н.А., Глумов О.В., Глумов А.В., Мулин И.В. // Журн. прикл. химии. 1999. Т. 72. № 4. С. 598.
84. Yamado K., Kuranaga Y., Veda K. et al. // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1998. V. 71. P. 127.
<https://doi.org/10.1246/bcsj.71.127>
85. Shitara K., Kuwabara A., Hibino K. et al. // Dalton Trans. 2021. V. 50. P. 151.
<https://doi.org/10.1039/D0DT02502>
86. Nunotani N., Misran M.R.I.B., Inada M. et al. // J. Am. Ceram. Soc. 2020. V. 103. P. 297.
<https://doi.org/10.1111/jace.16727>
87. Imanaka N., Okamoto K., Adachi G. // Angew. Chem. Int. Ed. 2002. V. 41. P. 3890.
88. Sokolov I.A., Murin I.V., Wimhofer H.D., Pronkin A.A. // Glass Phys. Chem. 2000. V. 26. № 2. P. 148.
89. Aono H., Sugimoto E., Sadaoko Y. // J. Ceram. Soc. Jpn. 1998. V. 106. № 7. P. 645.

ДИФРАКЦИЯ И РАССЕЯНИЕ ИОНИЗИРУЮЩИХ ИЗЛУЧЕНИЙ

УДК 548.73

СРАВНИТЕЛЬНАЯ РЕНТГЕНОВСКАЯ ДИФРАКТОМЕТРИЯ ДЕФЕКТНОЙ СТРУКТУРЫ ЭПИТАКСИАЛЬНЫХ ПЛЕНОК ZnO, ВЫРАЩЕННЫХ МЕТОДОМ МАГНЕТРОННОГО ОСАЖДЕНИЯ НА ПОДЛОЖКАХ Al₂O₃ ОРИЕНТАЦИИ (0001) В НЕОДНОРОДНОМ ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ПОЛЕ

© 2023 г. Ю. А. Волковский^{1,*}, В. А. Жернова¹, М. С. Фоломешкин¹, П. А. Просеков¹,
А. Э. Муслимов¹, А. В. Буташи¹, А. М. Исмаилов³, Ю. В. Григорьев¹,
Ю. В. Писаревский¹, В. М. Каневский^{1,2}

¹Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН, Москва, Россия

²Национальный исследовательский центр “Курчатовский институт”, Москва, Россия

³Дагестанский государственный университет, Махачкала, Республика Дагестан, Россия

* E-mail: irlandez08@yandex.ru

Поступила в редакцию 25.10.2022 г.

После доработки 08.11.2022 г.

Принята к публикации 10.11.2022 г.

Представлены результаты исследований особенностей роста пленок оксида цинка, полученных на подложках сапфира методом магнетронного осаждения в неоднородном электрическом поле. Анализ пленок проведен с применением методов высокоразрешающей рентгеновской дифрактометрии, построения полюсных фигур и электронной микроскопии. Выявлена последовательность изменения латеральной структуры по мере увеличения толщины пленки, также зависящая от локального потенциала. Так, области с более высоким потенциалом поверхности соответствуют эпитаксиальному соотношению $\text{ZnO}\langle 10\bar{1}0\rangle(0001)\parallel\text{Al}_2\text{O}_3\langle 11\bar{2}0\rangle(0001)$ с наименьшим несоответствием параметров решеток.

DOI: 10.31857/S0023476123020212, EDN: BTJWEV

ВВЕДЕНИЕ

Оксид цинка привлекает особое внимание исследователей благодаря применению эпитаксиальных структур на его основе во многих научных и промышленных областях. Пленки ZnO обладают отличительными характеристиками — относительно высокой оптической прозрачностью во всей видимой области спектра в совокупности с наблюдаемыми пьезооптическими и пьезоэлектрическими свойствами [1–3]. Благодаря сочетанию этих характеристик планарные структуры оксида цинка широко используются в различных технологических устройствах: солнечных элементах, датчиках газа, прозрачных проводящих материалах, устройствах с поверхностными акустическими волнами и пьезоэлектрических преобразователях [4–6].

Если для формирования ансамблей наноструктур ZnO на поверхности подложки приходится в первую очередь учитывать особенности ее микро- и нанорельефа, то при получении эпитаксиальных пленок важным оказывается соответствие кристаллической структуры (строения) пленки и подложки [7].

Для формирования пьезоактивных пленок ZnO (0001) традиционно используются подложки сапфира базисной ориентации (0001) [8]. Однако структуры гексагонального ZnO и ромбоэдрического сапфира не тождественны, и при росте пленок ZnO на сапфире наблюдается их срастание по базисным плоскостям обеих структур $\text{ZnO}(0001)\parallel\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$. Вместе с тем встречаются различные кристаллиты, развернутые относительно оси $\langle 0001\rangle$ сапфира на 30° , т.е. ориентаций $\text{ZnO}\langle 10\bar{1}0\rangle\parallel\text{Al}_2\text{O}_3\langle 11\bar{2}0\rangle$ и $\text{ZnO}\langle 11\bar{2}0\rangle\parallel\text{Al}_2\text{O}_3\langle 11\bar{2}0\rangle$, для которых несоответствие параметров составляет 18.4 и 31.8% соответственно [9]. Также имеются сообщения об обнаружении развернутых на 21.8° кристаллитов в пленках ZnO на сапфировых подложках ориентации (0001) [10]. Подавление ростовых доменов (разворота кристаллитов) в эпитаксиальных пленках ZnO ориентации [0001] на сапфире достигается введением избыточной концентрации цинка в зону роста с использованием технологии молекулярно-лучевой эпитаксии [9]. В этом случае реализуется эпитаксиальное соотношение $\text{ZnO}\langle 10\bar{1}0\rangle\parallel\text{Al}_2\text{O}_3\langle 11\bar{2}0\rangle$, но при этом в пленке возникают значительные механи-

ческие напряжения из-за сравнительно большой величины рассогласования параметров решетки пленки и подложки (18.4%).

Другой возможностью повышения концентрации цинка в ростовой зоне для подавления нежелательных ростовых доменов [9] является использование “плавающего” потенциала подложки [11]. В магнетронной распылительной системе в зависимости от местоположения относительно магнетрона изменяется потенциал, до которого отрицательно заряжается диэлектрическая подложка в плазме магнетронного разряда. Заряженные центры на поверхности подложки могут являться областями стока положительно заряженных ионов цинка Zn^{2+} из окружающей плазмы. Однако при росте методом магнетронного распыления влияние неоднородности электрического поля на кинетику процессов зародышеобразования ZnO исследовано лишь на примере получения текстурованных пленок на аморфных подложках [11].

В настоящей работе приведены результаты исследования образцов пленок (0001) ZnO, полученных методом магнетронного осаждения в неоднородном электрическом поле при разных значениях локального потенциала поверхности сапфировых подложек. Анализ структуры пленок был проведен с применением ряда рентгенодифракционных методов исследования: высокоразрешающей двухкристальной рентгеновской дифрактометрии, метода построения полюсных фигур, а также метода просвечивающей электронной микроскопии.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Подготовка образцов. Эпитаксиальные пленки ZnO осаждали методом магнетронного распыления с использованием методик и оборудования, подробно описанных в [11]. Монокристаллические подложки сапфира ориентации (0001) для роста эпитаксиальных пленок ZnO изготавливали по методике, описанной в [7]. После финишной химико-механической полировки и отмычки величина шероховатости поверхности подложек не превышала 0.2 нм. Подложки дополнительно отжигали на воздухе при температуре 1100°C для формирования атомно-гладкой поверхности.

Для оценки плавающего потенциала использовали зонд, изготовленный из нихромовой проволоки диаметром 0.3 мм, вставленный в керамический капилляр [11]. Плавающий потенциал измеряли электростатическим вольтметром С503 (класс точности 0.5). Опорным электродом служил заземленный анод магнетронной системы. Пленку ZnO наносили при температуре 810°C в атмосфере кислорода при давлении 1.33 Па и силе тока разряда 100 мА. Скорость роста пленок составляла ~2 нм/с. Подложки сапфира размещали

в двух положениях (L , H) на расстоянии 5 мм друг от друга. С помощью зондов получены следующие величины плавающего потенциала (отрицательного по знаку): в точке $L \sim 16\text{--}18$ В, в точке $H \sim 9\text{--}12$ В. Сформированные таким образом пленки ZnO обозначены как $L\text{-ZnO}$, $H\text{-ZnO}$.

Рентгенодифракционные исследования. Метод высокоразрешающей рентгеновской дифрактометрии — широко применяемый и весьма эффективный метод исследования слоистых кристаллических структур, позволяющий получить информацию как о составе, однородности слоев и их толщинах, так и об их кристаллическом совершенстве, деформациях и релаксации кристаллической решетки [12, 13].

Рентгенодифракционные исследования проводили на рентгеновском дифрактометре с источником с вращающимся анодом, излучение $CuK_{\alpha 1}$ ($\lambda = 1.54056$ Å). Дифракционные зависимости пленки регистрировали в двухкристальной рентгенооптической схеме [14] с использованием двукратного монохроматора Ge [220] $\times 2$ при горизонтальном расположении образца в геометрии “на отражение”. Перед детектором были установлены щели, определяющие угловое (по 2θ) разрешение дифракционной схемы. Интенсивность дифрагированного пучка регистрировалась сцинтилляционным детектором.

Для определения параметров кристаллической ячейки регистрировали интенсивность симметричных (относительно поверхности образца) брэгговских отражений в режиме $\theta/2\theta$ -сканирования. Такое сканирование также позволяет получить информацию о преимущественной кристаллографической ориентации исследуемой пленки [15–17]. Угловое разрешение схемы выбирали таким образом, чтобы обеспечить статистически значимую величину соотношения интенсивности сигнал/шум.

Для учета влияния аппаратной функции рентгеновского дифрактометра на уширение кривых дифракционного отражения (**КДО**) образцов пленок в работе применяли коммерчески доступный “стандарт” [18] — образец моносферного порошка корунда. Сканирование “стандарта” и исследуемого образца проводили с одинаковой угловой апертурой.

В экспериментах также регистрировали интенсивность кривой качания образца с помощью ω -сканирования — изменения угла наклона образца относительно падающего пучка при фиксированном угле 2θ между направлением падающего пучка и направлением, в котором устанавливается детектор с системой приемных щелей. Такой тип сканирования позволяет получить информацию как о разориентации кристаллитов в пленке, так и о степени ее мозаичности [15, 17].

Метод построения полюсных фигур (ПФ) широко применяется в исследованиях слоистых кристаллических структур и позволяет выявить преимущественную ориентацию зерен пленки или распределение их ориентаций (текстура), а также получить информацию о кристаллографической симметрии в образце [19, 20]. Полюсная фигура представляет собой гномостереографическую проекцию совокупности кристаллографических плоскостей (стереографических проекций нормалей к этим плоскостям) на выбранную внешнюю плоскость для всех кристаллитов исследуемого образца. Построение ПФ осуществляли путем регистрации распределения зависимостей интенсивностей по углам χ и φ , где χ – орбитальный угол, изменяющийся от 0° до 90° в плоскости, перпендикулярной плоскости дифракции; φ – азимутальный угол, изменяющийся от 0° до 360° [21].

В настоящей работе определяли разориентацию выбранных кристаллических плоскостей пленки относительно решетки подложки в латеральной плоскости (плоскости границы раздела пленка/подложка). С этой целью осуществляли сканирование по угловой оси гониометра φ вокруг нормали к поверхности подложки для выбранных асимметричных отражений пленки $11\bar{2}2$ и подложки $11\bar{2}9$.

Расчет кристаллографических параметров структуры. Напряжения в структуре при эпитаксии возникают главным образом при несоответствии параметров решетки слоя и подложки. Наличие напряжений в структуре приводит к изменению углов дифракционных отражений.

Напряжения ε оценивали как отношение изменения экспериментального межплоскостного расстояния ($d_{\text{эксп}}$) относительно теоретического ($d_{\text{теор}}$):

$$\varepsilon = \frac{d_{\text{теор}} - d_{\text{эксп}}}{d_{\text{теор}}}. \quad (1)$$

Подставляя $d_{\text{теор}}$ из уравнения Вульфа–Брэгга ($2d_{\text{теор}} \sin \theta = \lambda$), можно получить выражение для напряжений, зная углы дифракции θ :

$$\varepsilon = 1 - \frac{\sin(\theta_{\text{теор}})}{\sin(\theta_{\text{эксп}})}. \quad (2)$$

Оценку среднего размера D областей когерентного рассеяния (ОКР) в нормальном направлении пленки ZnO определяли по уравнению Шеррера:

$$D = \frac{\lambda}{\text{FWHM}(2\theta) \cos(\theta)}, \quad (3)$$

где FWHM – ширина пика на полувысоте по оси $\theta/2\theta$, λ – длина волны используемого излучения [22].

Отметим, что с помощью уравнения Шеррера можно получить только приблизительные значения D , так как уравнение не учитывает уширения дифракционных пиков за счет наличия микронапряжений в структуре.

Чтобы учесть аппаратное уширение, было проведено $\theta/2\theta$ -сканирование эталонного порошка корунда. Дифракционные пики стандарта достаточно точно описывались функцией Гаусса, а экспериментальные пики исследуемых образцов – функцией Лоренца. В результате КДО образца были аппроксимированы функцией псевдо-Войта с фиксированным значением полуширины функции G , соответствующим ширине пиков стандарта для того же угла:

$$PV = \eta G + (1 - \eta)L, \quad (4)$$

где G – функция Гаусса, L – функция Лоренца, η – коэффициент определяющий вес функций G и L в функции псевдо-Войта и соответствует распределению $0 < \eta < 1$.

Исследования методами электронной микроскопии. Предварительную подготовку образцов для просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) выполняли с использованием метода сфокусированного ионного пучка на двулучевом высокоразрешающем растровом электронном микроскопе FEI Scios (30 кВ). Ламели толщиной 50–70 нм были вырезаны перпендикулярно поверхности подложки. Затем методом ПЭМ на микроскопе FEI Osiris (200 кВ) были получены сведения о структуре и составе полученных пленок ZnO на основании данных ПЭМ, сканирующе-просвечивающей электронной микроскопии (СПЭМ), электронной дифракции и элементного анализа.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Рентгенодифракционные исследования. На рис. 1а представлена дифрактограмма образца H-ZnO в широком угловом диапазоне, отмечены дифракционные индексы отражений от кристаллографических плоскостей пленки ZnO и подложки Al_2O_3 . На КДО показаны порядки отражений для семейства плоскостей (0001) пленки и подложки. Дифрактограмма образца L-ZnO имела аналогичный вид. Рентгенодифракционные исследования (рис. 1) позволили выявить в образцах пленок ZnO как совершенство их кристаллической структуры, так и ряд ее особенностей.

На рис. 1б, 1в отдельно показаны КДО отражений 0004 ZnO исследуемых образцов H-ZnO, L-ZnO соответственно. Максимум интенсивности отражения образца L-ZnO соответствует углу Брэгга $\theta_B = 36.273^\circ$ ($\theta/2\theta = 72.547^\circ$), что согласуется с данными [23]. Для образца H-ZnO значение угла существенно отличается от данных [23], а

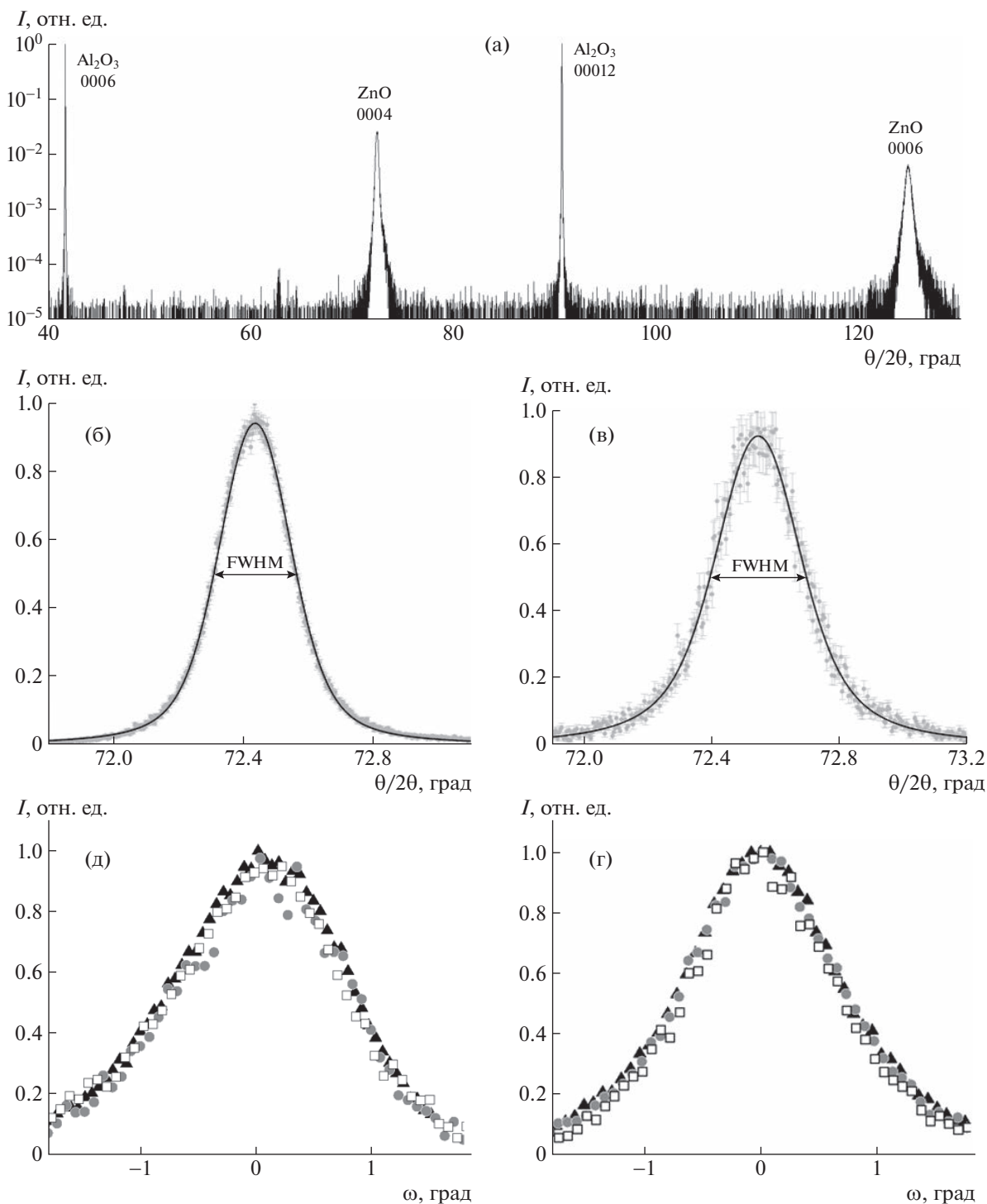


Рис. 1. Экспериментальные зависимости интенсивности дифракционного отражения образцов пленки ZnO на подложке Al_2O_3 : а – КДО образца Н-ZnO в широком угловом диапазоне; б, в – КДО отражения 0004 образцов Н-ZnO и L-ZnO соответственно; FWHM – полуширина кривой отражения (точки – эксперимент, сплошная линия – аппроксимация функцией псевдо-Войта); г, д – зависимости интенсивности, полученные в режиме ω -сканирования отражений от образцов Н-ZnO и L-ZnO соответственно: 0002 (треугольник), 0004 (квадрат) и 0006 (круг).

максимум интенсивности соответствует углу $\theta_{\text{в}} = 36.219^\circ$ ($\theta/2\theta = 72.437^\circ$).

С использованием полученных величин полуширины КДО на полувысоте (FWHM) и углов $\theta_{\text{в}}$

были определены средние размеры ОКР по формуле (3): $D = 34 \pm 3$ нм для образца Н-ZnO, $D = 31 \pm 5$ нм для образца L-ZnO (табл. 1).

На рис. 1г, 1д представлены зависимости интенсивности отражений 0002, 0004, 0006 исследу-

емых образцов пленок ZnO, полученные в режиме ω -сканирования. Видно, что для каждого из образцов полуширины КДО указанных рефлексов практически совпадают. По порядку величины уширение указанных кривых свидетельствует о наличии мозаичной структуры и значительном разбросе по углам наклона кристаллитов в пленках ZnO (табл. 1). Поскольку ширина пиков (рис. 1г, 1д) не изменяется в зависимости от порядка отражения, не представляется возможным оценить латеральный размер ОКР.

Также по экспериментальным рентгенодифракционным данным были определены величины напряжений $\varepsilon_{\text{эксп}}$ в соответствии с (2) и разброса по углам δ наклона кристаллитов в структуре исследуемых пленок ZnO (табл. 1). Величина δ соответствует полуширине КДО, полученной в режиме ω -сканирования (рис. 1г, 1д).

Экспериментально была определена латеральная разориентация кристаллической решетки пленки ZnO относительно решетки подложки Al_2O_3 . На рис. 2а, 2б схематично показана взаимная ориентация ячеек решетки пленки и подложки. В направлении $[11\bar{2}0]$ ячейки пленки ZnO образцов L-ZnO и H-ZnO разориентированы относительно подложки Al_2O_3 на 30° (рис. 2г, 2е). В структуре пленки образца H-ZnO также присутствуют кристаллиты с ориентацией, совпадающей с ориентацией подложки (рис. 2г).

Для наглядного представления о пространственном расположении кристаллографических ориентаций (кристаллитов) в кристалле удобно построение ПФ. На рис. 2в представлен сектор экспериментальной ПФ образца H-ZnO, дифракционные отражения обозначены стрелками. Уширение отражения $(11\bar{2}2)$ ZnO вдоль азимутального угла сканирования подтверждает вывод о наличии мозаичности структуры слоя. На ПФ образца L-ZnO (рис. 2д) отражения $(11\bar{2}2)$ являются “точечными”, из чего можно сделать вывод о малой латеральной разориентации кристаллитов в плоскости слоя (относительно направления $[11\bar{2}0]$).

Исследования методом электронной микроскопии. Данные, полученные методами высокоразрешающей электронной микроскопии (ВРЭМ) и ПЭМ показали, что толщина пленки L-ZnO изменяется в пределах 65–80 нм. Зерна ZnO ориентированы в различных кристаллографических направлениях. На рис. 3а, 3в показана граница кристалла Al_2O_3 в выделенном направлении $(11\bar{2}0)$, приблизительно совпадающим с направлением $(10\bar{1}0)$ зерна ZnO. Подложка Al_2O_3 имеет практически атомно-гладкую поверхность. Однако при исследовании пленки H-ZnO (рис. 3б, 3г) толщиной ~ 3.3 – 3.6 мкм выявлено, что у поверхности

Таблица 1. Структурные параметры исследуемых пленок ZnO, определенные по экспериментальным данным

	Образец H-ZnO	Образец L-ZnO
$\varepsilon_{\text{эксп}}, \%$	0.148 ± 0.009	0.017 ± 0.007
D , нм	34 ± 3	31 ± 5
δ , град	0.81 ± 0.02	0.740 ± 0.006

Примечание. ε — значения полных напряжений, D — нормальный размер ОКР, δ — разброс по углам наклона кристаллитов.

кристалла Al_2O_3 имеются “столбчатые” зерна длиной 200–500 нм, вытянутые перпендикулярно поверхности подложки. Дифракционная картина (вставка на рис. 3в, 3г) демонстрирует существенную разориентацию зерен у поверхности подложки (картина получена с области подложки и области ближайших к ней кристаллов). На рис. 3г показана граница подложки и ближайшего к ней кристалла ZnO. Муар в средней части микрофотографии появляется ввиду значительного наклона образца в держателе ПЭМ и наложения решеток Al_2O_3 и ZnO. Направление $(10\bar{1}0)$ зерна ZnO повернуто на 32° относительно $(10\bar{1}4)$ кристалла Al_2O_3 . Дальше от поверхности подложки видны продолговатые кристаллы ZnO размером 2.9–3.2 мкм, разориентированные относительно ближайших к подложке кристаллитов ZnO (рис. 3б).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Поворот кристаллитов в пленке на 30° в латеральной плоскости (рис. 2б) относительно подложки связан с ростом пленки ZnO на оксидной подрешетке Al_2O_3 , причем несоответствие параметров решеток пленки и подложки в этом случае составляет $\sim 18\%$. В другом случае, когда ориентация кристаллитов пленки совпадает с ориентацией подложки, несоответствие параметров решетки составляет $\sim 32\%$ [9]. Из экспериментальных данных (рис. 3) видно, что сравнительно тонкая пленка L-ZnO образована преимущественно кристаллитами, соответствующими первому случаю, т.е. латерально повернутыми на 30° относительно решетки подложки. При этом наличие сравнительно узких (полуширина $1.53^\circ \pm 0.04^\circ$) и ярких пиков отражений на ПФ свидетельствует о незначительном разбросе значений разориентации разных кристаллитов данного типа (рис. 2). С другой стороны, в структуре более толстой пленки H-ZnO появляется дополнительный тип кристаллитов, соответствующих второму случаю роста, когда их латеральная ориентация соответствует ориентации подложки. Для первого типа кристаллитов на ПФ также наблюдаются сравнительно узкие (круглой формы) пики отражений, в

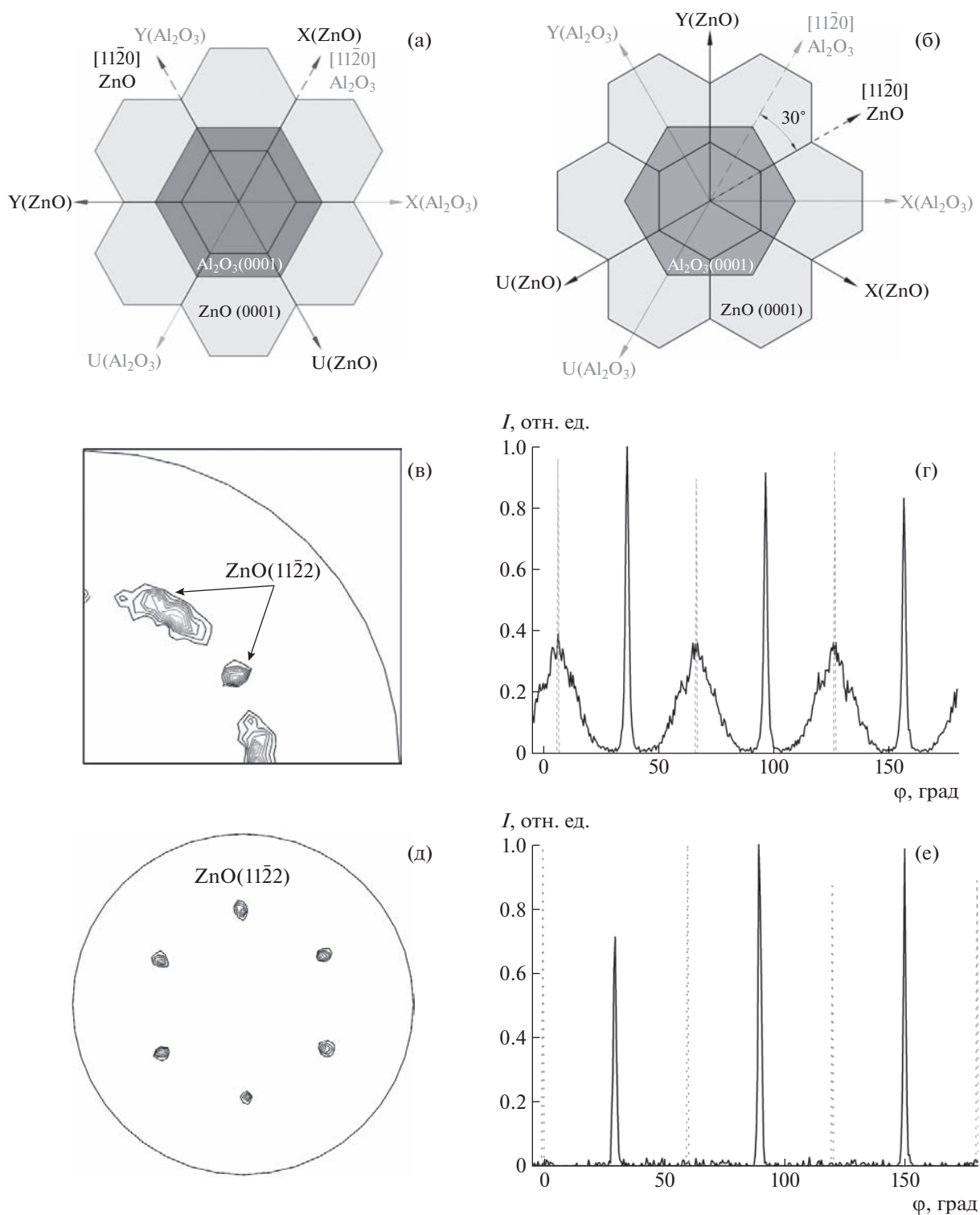


Рис. 2. Схематическое изображение взаимной ориентации ячеек кристаллических решеток пленки и подложки в исследуемых образцах, где темный шестиугольник в центре – гексагональная ячейка пленки ZnO в плоскости (0001), светлые шестиугольники – гексагональные ячейки подложки Al₂O₃ в плоскости (0001) для образцов H-ZnO (а, б) и L-ZnO (б); в, д – полюсные фигуры образцов H-ZnO и L-ZnO соответственно; ND – направление нормали к поверхности пленки, TD – направление прошедшего пучка; г, е – экспериментальные зависимости дифракционного отражения образцов H-ZnO и L-ZnO в широком угловом диапазоне, где пунктирная линия – отражение от подложки Al₂O₃, сплошная линия – от пленки ZnO.

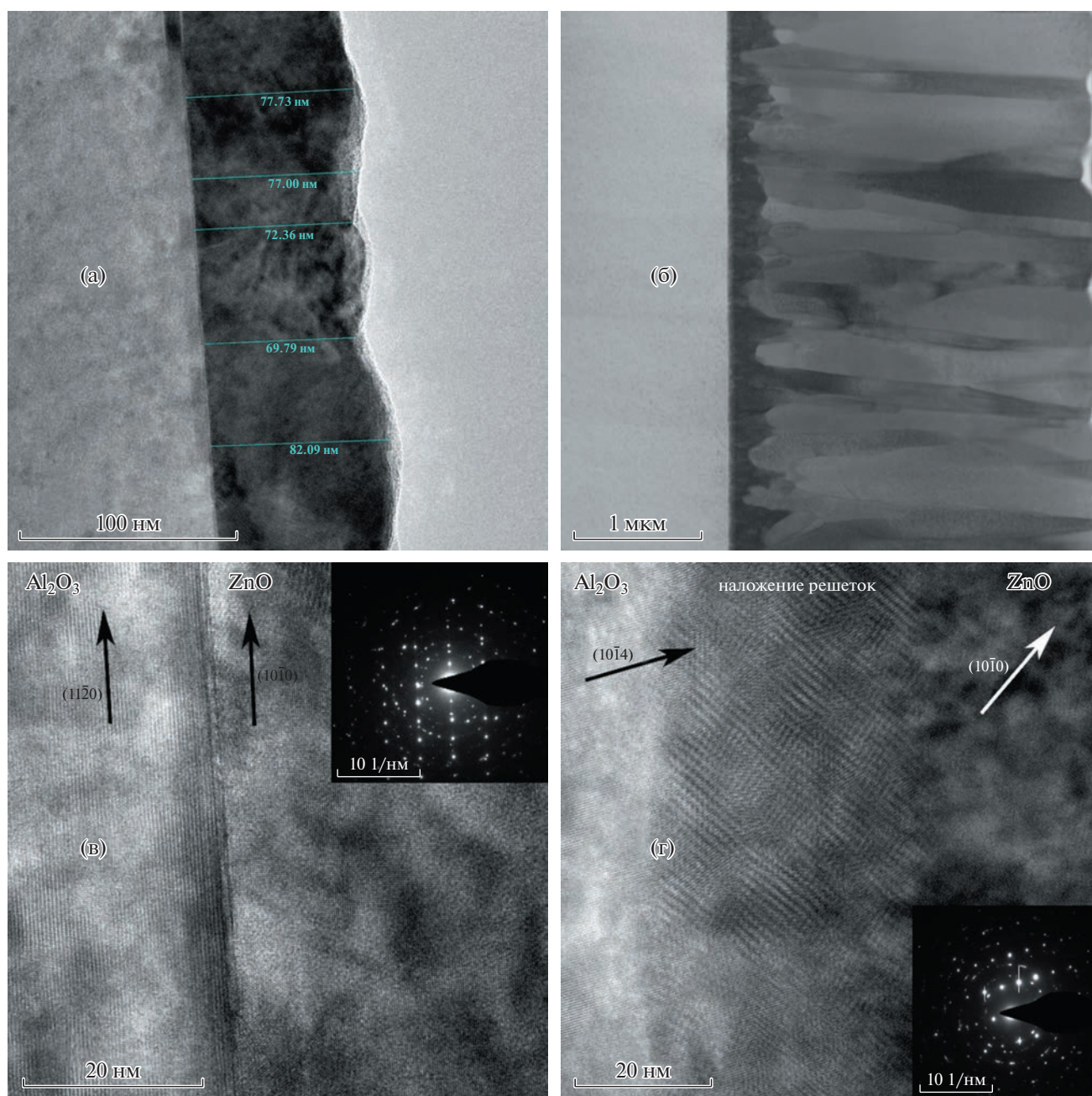


Рис. 3. Результаты исследований пленок L-ZnO и H-ZnO на сапфире методами электронной микроскопии и дифракции: а – ПЭМ-изображение пленки L-ZnO; б – СПЭМ-изображение пленки H-ZnO, видно два слоя кристаллов ZnO; в – ВРЭМ-изображение границы раздела образца L-ZnO подложки Al_2O_3 и ZnO, на вставке – дифракционная картина от подложки и пленки; г – ВРЭМ-изображение границы раздела образца H-ZnO подложки Al_2O_3 и ZnO, на вставке – дифракционная картина от подложки и пленки.

то время как для второго типа пики значительно уширены ($14.8^\circ \pm 0.5^\circ$) и менее интенсивны, что говорит о достаточно сильной разориентации и несовершенстве кристаллической структуры. Сравнение интегральных интенсивностей пиков на ПФ, соответствующих двум типам кристаллитов, показывает, что объемная доля кристаллитов первого типа ниже по сравнению с

кристаллитами второго типа. Сопоставляя эти данные с данными для образца L-ZnO (рис 3а, 3в), можно предположить, что в случае более толстой пленки H-ZnO на начальных стадиях происходит рост кристаллитов ZnO первого типа. После достижения критической толщины пленки ZnO ~ 100 нм в структуре формируется второй тип кристаллитов с латеральной ориен-

тацией $\text{ZnO}\langle 11\bar{2}0\rangle\|\text{Al}_2\text{O}_3\langle 11\bar{2}0\rangle$. Таким образом, структура H-ZnO пленки состоит из двух областей: тонкий эпитаксиальный слой ZnO на подложке и основной, более дефектный слой пленки, образованный преимущественно столбчатыми кристаллами (зернами) и кристаллитами второго типа.

Плавающий потенциал непосредственно в области зонда (подложки) определяется соотношением потоков ионов и электронов на зонд. Поскольку плазма считается квазинейтральной, а подвижность электронов значительно превышает подвижность ионов, плавающий потенциал в основном зависит от энергии электронов [24]. В [25] подтверждена корреляция между распределением плавающего потенциала и температурой электронов: высокой температурой электронов характеризуются области с высоким плавающим потенциалом.

Таким образом, влияние электрического поля подложки на процессы зародышеобразования и разрастания кристаллитов ZnO можно связать в основном с увеличением концентрации ионов Zn^{2+} (соотношения $\text{Zn}^{2+}/\text{O}^{2-}$) и высокоэнергетичных электронов в приповерхностной области подложки. Согласно [9] увеличение концентрации Zn^{2+} , как и повышение диффузионной активности адатомов в целом за счет электронного разогрева системы, способствует эпитаксиальному росту (0001)-пленок ZnO с латеральной ориентацией $\text{ZnO}\langle 10\bar{1}0\rangle\|\text{Al}_2\text{O}_3\langle 11\bar{2}0\rangle$ с наименьшим рассогласованием решеток. Эта ситуация реализуется для пленок L-ZnO (рис. 2е). Иная ситуация наблюдается для пленок H-ZnO (рис. 2г), когда пленка на начальном этапе роста формируется двуслойной (бидоменной) с латеральной ориентацией $\text{ZnO}\langle 10\bar{1}0\rangle\|\text{Al}_2\text{O}_3\langle 11\bar{2}0\rangle$ и $\text{ZnO}\langle 11\bar{2}0\rangle\|\text{Al}_2\text{O}_3\langle 11\bar{2}0\rangle$ кристаллитов ZnO относительно подложки. Такая ориентация не оптимальна с позиции структурно-геометрического подобия решеток. В этом случае эпитаксиальное соотношение $\text{ZnO}\langle 0001\rangle\|\text{Al}_2\text{O}_3\langle 0001\rangle$ также выполняется, однако ПФ от толстой пленки H-ZnO определенно указывают на значительную азимутальную разориентацию кристаллитов ZnO во всем объеме пленки с нарушением эпитаксиального соотношения $\text{ZnO}\langle 11\bar{2}0\rangle\|\text{Al}_2\text{O}_3\langle 11\bar{2}0\rangle$ (рис. 2в, 2д).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведены рентгенодифракционные и электронно-микроскопические исследования эпитаксиальных пленок ZnO, полученных методом магнетронного осаждения в неоднородном электрическом поле на монокристаллических под-

ложках сапфира (с использованием “плавающего” потенциала подложки).

С помощью рентгенодифракционных методов были получены данные как о микроструктуре (строении) образцов пленок ZnO, так и совершенстве их кристаллической структуры. Определены напряжения в кристаллической структуре и разброс по углам наклона кристаллитов, средний размер ОКР в исследуемых пленках ZnO составил ~30 нм в преимущественной ориентации [0001], что значительно меньше их толщины. Выводы о микроструктуре пленок также согласуются с результатами, полученными методами электронной микроскопии.

Показано, что пленка H-ZnO имеет слоистую (двуслойную) структуру. Первый слой, сравнительно тонкий (~100–300 нм), имеет структуру, аналогичную L-ZnO. Второй, толщиной ~3.5 мкм, преимущественно состоит из продолговатых кристаллов шириной ~200–500 нм и длиной по всей толщине слоя.

В результате сравнения данных, полученных методами построения ПФ и электронной микроскопии, определена латеральная ориентация $\text{ZnO}\langle 10\bar{1}0\rangle\|\text{Al}_2\text{O}_3\langle 11\bar{2}0\rangle$ кристаллитов пленки образца L-ZnO относительно подложки, что соответствует повороту оси $\text{ZnO}\langle 11\bar{2}0\rangle$ на 30° (рис. 2б). В случае более толстой пленки H-ZnO на начальных стадиях также происходит рост кристаллитов с преимущественной ориентацией $\text{ZnO}\langle 10\bar{1}0\rangle\|\text{Al}_2\text{O}_3\langle 11\bar{2}0\rangle$, но после достижения некоторой критической толщины пленки (~100 нм) формируется второй слой с латеральной ориентацией кристаллитов $\text{ZnO}\langle 11\bar{2}0\rangle\|\text{Al}_2\text{O}_3\langle 11\bar{2}0\rangle$ (рис. 2а, 2в).

Авторы выражают благодарность О.А. Кондратьеву (НИЦ “Курчатовский институт”) за помощь в реализации рентгенодифракционных экспериментов.

Работа выполнена в рамках Соглашения с Министерством науки и высшего образования РФ от 12 октября 2021 г. № 075-15-2021-1362 в части роста пленок ZnO и развития рентгеновских методик их исследования, а также Госзадания ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН в части кристаллохимического анализа, электронной микроскопии и рентгеновского анализа структуры пленок ZnO с использованием оборудования ЦКП ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Izaki M., Omi T.* // Appl. Phys. Lett. 1996. V. 68. № 17. P. 2439.
<https://doi.org/10.1063/1.116160>

2. Kuznetsova S., Mongush E., Lisitsa K. // J. Phys.: Conf. Ser. 2019. V. 1145. № 1. P. 012020.
3. Laurenti M., Cauda V. // Coatings. 2018. V. 8. № 2. P. 67.
<https://doi.org/10.3390/coatings8020067>
4. Exarhos G.J., Sharma S.K. // Thin Solid Films. 1995. V. 270. № 1–2. P. 27.
[https://doi.org/10.1016/0040-6090\(95\)06855-4](https://doi.org/10.1016/0040-6090(95)06855-4)
5. Bachari E.M., Baud G., Amor S.B. et al. // Thin Solid Films. 1999. V. 348. № 1–2. P. 165.
[https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(99\)00060-7](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(99)00060-7)
6. Triboulet R., Perriere J. // Prog. Cryst. Growth Character. Mater. 2003. V. 47. № 2–3. P. 65.
<https://doi.org/10.1016/j.pcrysgrw.2005.01.003>
7. Муслимов А.Э., Асадчиков В.Е., Буташих А.В. и др. // Кристаллография. 2016. Т. 61. № 5. С. 703.
<https://doi.org/10.7868/S0023476116050143>
8. Itagaki N., Kuwahara K., Matsushima K. et al. // Opt. Eng. 2014. V. 53. № 8. P. 087109.
<https://doi.org/10.1117/1.oe.53.8.087109>
9. Trautnitz T., Sorgenfrei R., Fiederle M. // J. Crystal Growth. 2010. V. 312. № 4. P. 624.
<https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2009.12.011>
10. Du X.L., Murakami M., Iwaki H. et al. // Phys. Status Solidi. A. 2002. V. 192. № 1. P. 183.
[https://doi.org/10.1002/1521-396X\(200207\)192:1<183::AID-SSA183>3.0.CO;2-K](https://doi.org/10.1002/1521-396X(200207)192:1<183::AID-SSA183>3.0.CO;2-K)
11. Исмаилов А.М., Эмирасланова Л.Л., Рабаданов М.Х. и др. // Письма в ЖТФ. 2018. Т. 44. № 12. С. 52.
12. Фоломешкин М.С., Волковский Ю.А., Просеков П.А. и др. // Кристаллография. 2022. Т. 67. № 3. С. 317.
<https://doi.org/10.31857/S0023476122030079>
13. Благов А.Е., Галиев Г.Б., Имамов Р.М. и др. // Кристаллография. 2017. Т. 62. № 3. С. 355.
<https://doi.org/10.7868/S002347611703002X>
14. Bowen D.K., Tanner B.K. // CRC press, 1998.
15. Krost A., Bauer G., Woitok J. // Optical characterization of epitaxial semiconductor layers. Berlin, Heidelberg: Springer, 1996. P. 287.
https://doi.org/10.1007/978-3-642-79678-4_6
16. Holy V., Pietsch U., Baumbach T. High-resolution X-ray Scattering from thin films and multilayers. 1999. V. 149.
<https://doi.org/10.1007/BFb0109385>
17. Серегин А.Ю., Просеков П.А., Чуховский Ф.Н. и др. // Кристаллография. 2018. Т. 64. № 4. С. 521.
<https://doi.org/10.1134/S0023476119040180>
18. https://www-s.nist.gov/srmors/view_detail.cfm?srm=676A
19. Birkholz M. // Thin Film Analysis by X-Ray Scattering. John Wiley Sons, 2006. P. 183.
20. Благов А.Е., Васильев А.Л., Дмитриев В.П. и др. // Кристаллография. 2017. Т. 62. № 5. С. 716.
<https://doi.org/10.7868/S0023476117050034>
21. Nagao K., Kagami E. // Rigaku J. 2011. V. 27. № 2. P. 6.
22. Larbah Y., Adhane M., Sahraoui T. // Mater. Sci. Poland. 2015. V. 33. № 3. P. 491.
23. Kisi E.H., Elcombe M.M. // Acta Cryst. C. 1989. V. 45. № 12. P. 1867.
<https://doi.org/10.1107/S0108270189004269>
24. Соловьев А.А., Сочугов Н.С., Оскомов К.В. и др. // Физика плазмы. 2009. Т. 35. № 5. С. 443.
25. Field D.J., Dew S.K., Burrell R.E. // J. Vac. Sci. Technol. A. 2002. V. 20. № 6. P. 2032.
<https://doi.org/10.1116/1.1515800>

ДИФРАКЦИЯ И РАССЕЯНИЕ ИОНИЗИРУЮЩИХ ИЗЛУЧЕНИЙ

УДК 616-073.756.8, 535.4

“IN-LINE”-МЕТОД ФАЗОКОНТРАСТНОЙ РЕНТГЕНОВСКОЙ МИКРОТОМОГРАФИИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ШИРОКОФОКУСНОГО ЛАБОРАТОРНОГО ИСТОЧНИКА

© 2023 г. Ю. С. Кривоносов^{1,*}, А. В. Бузмаков¹, В. Е. Асадчиков¹, А. А. Федорова²

¹Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН, Москва, Россия

²Московский педагогический государственный университет, Москва, Россия

*E-mail: Yuri.S.Krivosov@yandex.ru

Поступила в редакцию 07.11.2022 г.

После доработки 15.12.2022 г.

Принята к публикации 16.12.2022 г.

Описана экспериментальная реализация “in-line”-метода рентгеновского фазового контраста с использованием стандартной широкофокусной рентгеновской трубки в качестве полихроматического источника. С помощью предложенной схемы эксперимента проведены *in vitro* томографические измерения образца эпифиза головного мозга человека, по результатам которых визуализировано морфологическое строение мягких тканей органа. Экспериментально продемонстрировано преимущество фазоконтрастной томографии в сравнении с традиционной абсорбционной для задач изучения структурных особенностей мягких тканей. Схема “in-line” фазового контраста, реализованная на лабораторной установке, позволяет проводить томографические исследования образцов с линейными размерами несколько миллиметров и разрешением ~20 мкм.

DOI: 10.31857/S0023476123020108, EDN: BQGLEO

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время методы рентгеновского фазового контраста активно используют для изучения различных слабо поглощающих материалов в жестком рентгеновском диапазоне [1, 2]. Судя по многочисленным публикациям, рентгеновскую фазоконтрастную томографию наиболее часто применяют для исследования мягких тканей биологических объектов [3–5], поскольку чувствительность традиционной абсорбционной радиографии здесь оказывается недостаточной по причине малых изменений коэффициента поглощения внутри объекта [6].

В настоящей работе использован метод рентгеновского фазового контраста, который в научной литературе обычно называется “in-line”-гомография, “in-line phase contrast” или “propagation based phase contrast” [7]. В работах середины 90-х годов впервые было продемонстрировано использование этого метода как на монохроматических синхротронных источниках (СИ) [8, 9], так и на полихроматическом лабораторном источнике с использованием микрофокусной рентгеновской трубки [10]. В “in-line”-методе фазового контраста на исследуемый объект падает когерентное или частично когерентное излучение, и на некотором расстоянии за объектом, в области дифракции Френеля, возникает интерференци-

онная картина, обусловленная взаимодействием опорных лучей и лучей, отклоненных при прохождении через объект. На рентгеновской проекции, а также на восстановленном томографическом изображении объекта «in-line» фазовый контраст визуально проявляется в подчеркивании границ темными и светлыми контурами. С точки зрения проведения эксперимента “in-line” схема рентгеновского фазового контраста проста в реализации, она не требует использования сложных и дорогостоящих оптических элементов. В основном “in-line”-метод реализован на СИ, где пучок практически параллельный и имеет высокую степень пространственной когерентности. Несмотря на то что на СИ уже создано множество экспериментальных станций для фазоконтрастной томографии и именно на СИ можно получить наилучшее на сегодня разрешение, регулярно встречаются научные публикации, в которых описаны рентгеновские фазоконтрастные эксперименты с использованием лабораторных источников [11–13]. В настоящей работе показаны реализация “in-line”-метода рентгеновского фазового контраста с использованием стандартной широкофокусной рентгеновской трубки в качестве полихроматического источника и его применение для микротомографии эпифиза головного мозга человека.

Взаимодействие рентгеновского излучения с веществом традиционно описывают с помощью комплексного показателя преломления $n(x, y, z) = 1 - \delta(x, y, z) + i\beta(x, y, z)$, где декремент преломления $\delta(x, y, z)$ будет определять сдвиг фазы волны, а коэффициент $\beta(x, y, z)$ соотносится с линейным коэффициентом поглощения материала образца на выбранной длине волны λ следующим образом $\mu(x, y, z) = 4\pi\beta(x, y, z)/\lambda$. Сдвиг фазы волны определяется соотношением

$$\varphi(x, y) = -\frac{2\pi}{\lambda} \int \delta(x, y, z) dz, \quad (1)$$

где интегрирование происходит по всей толщине образца вдоль оси распространения электромагнитной волны z . Смысл фазоконтрастных измерений состоит в том, чтобы изменение фазы волны, прошедшей через образец, перевести в модуляцию интенсивности в плоскости регистрации изображения.

В традиционной радиографии контраст изображения основан на поглощении рентгеновского излучения объектом, а изменение фазы волны никак не учитывается. Однако в “жесткой” области рентгеновского диапазона, когда энергия фотонов $E > 10$ кэВ, сдвиг фазы может играть более важную роль при формировании изображения, поскольку декремент преломления δ на 2–3 порядка превышает β , причем соотношение δ/β обычно больше для легких элементов. Таким образом, изменение фазы волны может дать существенно больший вклад в контраст изображения, чем только поглощение в традиционной радиографии. Также вдали от краев поглощения с ростом энергии увеличивается соотношение δ/β , поскольку δ изменяется обратно пропорционально квадрату энергии, в то время как β уменьшается пропорционально четвертой степени энергии излучения [14].

В случае сферической волны, распространяющейся от монохроматического точечного источника, выражение для расчета интенсивности в плоскости детектора, учитывающее как эффект поглощения, так и изменения фазы волны, может быть записано, как показано в [15]:

$$I(x, y) \approx I_0 \exp\left(-\int \mu(x, y, z) dz\right) \left(1 - \frac{R_2 \lambda}{2\pi m} \nabla^2 \varphi(x, y)\right), \quad (2)$$

где I_0 — интенсивность зондирующего пучка, измеренная в плоскости детектора в отсутствие образца, m — проекционное увеличение, R_2 — расстояние между образцом и детектором. Анализ выражения (2) показывает, что возможность наблюдения фазового контраста зависит от расстояния R_2 . Во-первых, фазовый член в выражении (2) растет пропорционально расстоянию образец–детектор, во-вторых, в случае контактной съемки, когда $R_2 = 0$, контраст изображения объекта

будет обусловлен исключительно поглощением. Также степень выраженности эффекта фазового контраста будет зависеть от величины флуктуаций набег фазы в плоскости объекта.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Принципиальная схема рентгеновского фазоконтрастного эксперимента в “in-line”-геометрии представлена на рис. 1. Данная экспериментальная схема была протестирована ранее в режиме получения отдельных фазоконтрастных изображений тестовых объектов, результаты описаны в [16]. В качестве источника излучения использована стандартная рентгеновская трубка с молибденовым анодом и электрической мощностью 3 кВт. Размер фокусного пятна на аноде рентгеновской трубки составил 12×0.4 мм². Для формирования конического зондирующего пучка после рентгеновской трубки установлена щелевая апертура с двумя щелями, расположенными взаимно перпендикулярно друг другу. Размеры щелей составляли 130 мкм как в горизонтальном, так и вертикальном направлениях. Исследуемый образец устанавливали на гониометрической платформе. Расстояние от источника до образца составляло $R_1 = 1350$ мм, расстояние между образцом и детектором в режиме фазового контраста составляло $R_2 = 250$ мм. Излучение регистрировали детектором XIMEA xiRAY11 с размером пикселя 9 мкм. Все измерения проведены в полихроматическом спектре рентгеновской трубки без дополнительной фильтрации. Изображение зондирующего пучка в плоскости исследуемого образца представлено на рис. 2а. В предложенной геометрии эксперимента рабочая область зондирующего пучка составила 17.0 мм по горизонтали и 6.7 мм по вертикали.

Для проверки возможности получения фазового контраста в предложенной экспериментальной схеме были измерены рентгеновские проекции тестового объекта, в качестве которого использовали полиэтиленовую трубку с внешним диаметром 2.4 мм и внутренним диаметром 1.7 мм. Фазоконтрастные нормированные проекции полиэтиленовой трубки, измеренные в вертикальном и горизонтальном положениях, представлены на рис. 3а, 3б. Нормировку проекций проводили на первичный пучок, измеренный в отсутствие образца. Профили интенсивности вдоль пунктирных линий (рис. 3в, 3г) демонстрируют скачки интенсивности на границах полиэтилен–воздух. Данный эффект визуально выражается в подчеркивании границ объекта и может быть описан изменением лапласиана набег фазы $\nabla^2 \varphi(x, y)$ в выражении (2) на границах объекта.

Чтобы оценить разрешение предложенной оптической схемы с учетом выбранных параметров

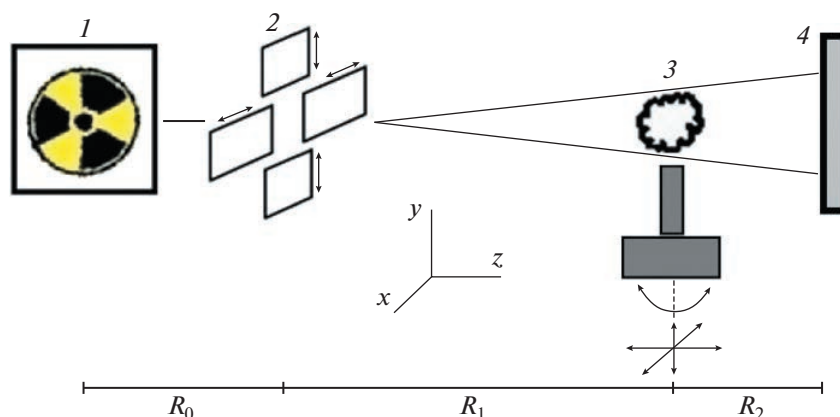


Рис. 1. Схема эксперимента: 1 – широкофокусная рентгеновская трубка, 2 – щелевая апертура, 3 – исследуемый образец, установленный на гониометрическом устройстве, 4 – CCD-детектор. $R_0 = 90$, $R_1 = 1350$, $R_2 = 250$ мм.

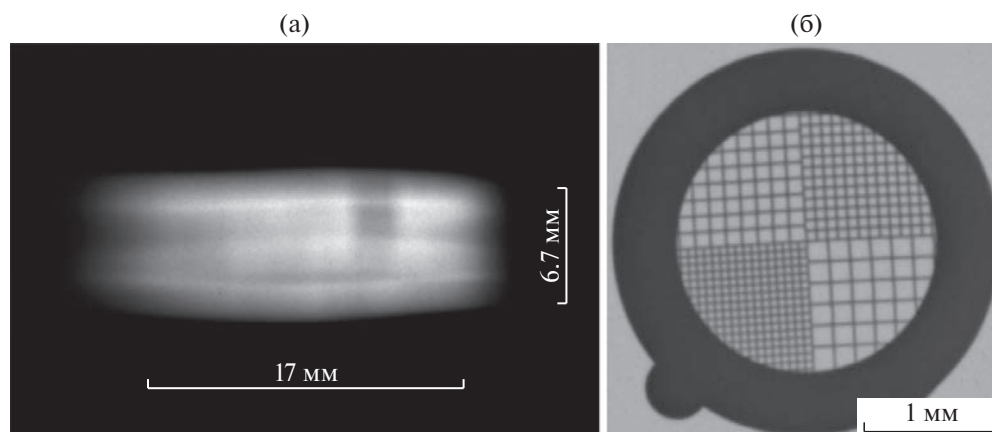


Рис. 2. Изображение зондирующего пучка в плоскости образца (а), проекция квадратной сетки (Au) с толщиной нити 20 мкм (б). $R_1 = 1350$, $R_2 = 250$ мм.

эксперимента, были проведены оценочные расчеты, описанные ниже. Подробный анализ оптимизации параметров эксперимента в конусно-лучевой геометрии можно найти в [17]. Здесь ограничимся лишь самыми общими рассуждениями и оценками разрешения. Будем считать геометрию эксперимента конусно-лучевой, несмотря на то, что соотношение $R_2/R_1 \ll 1$ и размер источника – $f = 130$ мкм – сравнительно большой. Одним из важных параметров конусно-лучевой схемы (рис. 4) является проекционное увеличение объекта $m = (R_1 + R_2)/R_1$, благодаря которому размер вокселя в томографическом изображении становится равным $\text{vox} = p/m$, где p – размер пикселя детектора. Таким образом, для случая идеального точечного источника в конусно-лучевой геометрии можно было бы добиться необходимого оптического разрешения, меняя проекционное увеличение. Однако по причине конечных размеров источника возникает размытие объекта в плоскости де-

тектора, которое пропорционально проекционному увеличению, и его величина может быть оценена как $U = f(m - 1)$. Для практических применений можно считать, что достоверная регистрация характерного элемента a возможна, когда размер его изображения в плоскости регистрации не меньше, чем величина геометрической нерезкости U , т.е. $m a \geq f(m - 1)$. Тогда, понимая под разрешением минимально детектируемый системой размер a , запишем выражение для разрешения, которое может обеспечить источник, в зависимости от проекционного увеличения:

$$a_{\text{source}} = f(1 - 1/m). \quad (3)$$

Кривая 1 на рис. 4б – расчет разрешения по выражению (3), выполненный для источника рентгеновского излучения, использованного в настоящей работе ($f = 130$ мкм). Данная зависимость показывает, как будет меняться разрешение конусно-лучевой схемы в случае протяженного

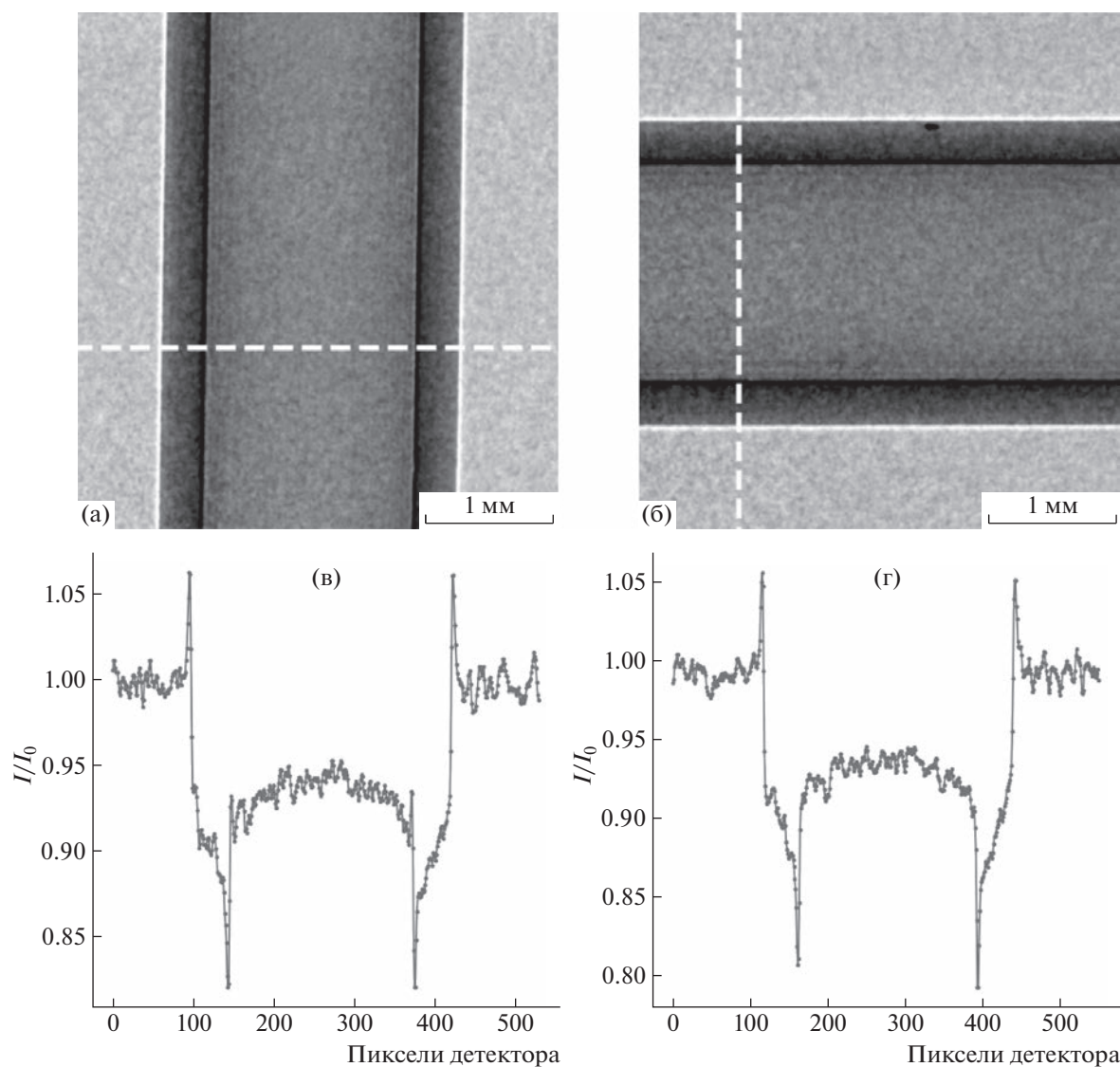


Рис. 3. Фазоконтрастные нормированные проекции полиэтиленовой трубки в вертикальном (а) и горизонтальном (б) положениях и соответствующие профили интенсивности (в, г), построенные вдоль пунктирных линий. $R_1 = 1350$, $R_2 = 250$ мм.

источника и идеального детектора, обладающего любым сколь угодно малым разрешением. Вторым фактором, влияющим на оптическое разрешение, является система регистрации. Будем считать, что разрешение, которое способен обеспечить детектор, зависит от проекционного увеличения следующим образом:

$$a_{\text{det}} = kp/m, \quad (4)$$

где k — количество пикселей, которое должен перекрыть на проекции характерный элемент объекта, необходимое для его достоверного распознавания. В расчетах, выполненных в данной работе, использовали $k = 3$. Будем считать, что элементы объекта размером менее чем 3 пикселя на изображении либо распознать невозможно для

случая их близкого расположения друг к другу, либо они распознаются с существенным искажением своих линейных размеров. Кривая 2 на рис. 4б, рассчитанная по выражению (4), показывает, как меняется разрешение конусно-лучевой схемы для детектора, использованного в настоящей работе ($p = 9$ мкм), и идеального точечного источника. В данных рассуждениях не учитывали влияние соотношения сигнал—шум, а также собственную геометрическую нерезкость детектора.

Будем считать, что оптимальное проекционное увеличение и соответствующее ему разрешение оптической системы находятся в области пересечения кривых 1 и 2 на рис. 4б. Также из анализа рис. 4б следует, что в области контактной съемки при $m \approx 1$ разрешение зависит от системы

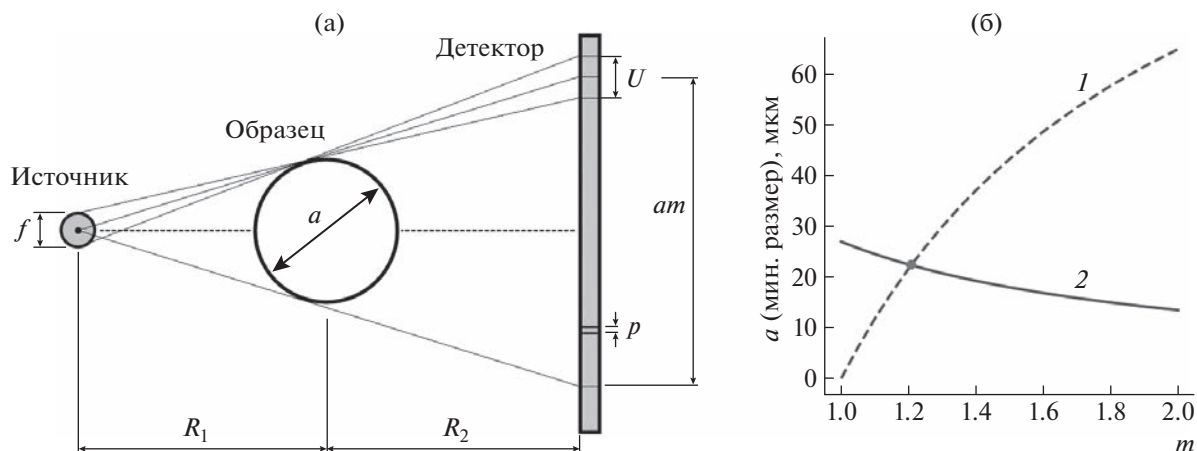


Рис. 4. Схема конусно-лучевой геометрии (а) и результаты расчета ее разрешения (б); 1 – расчет для источника с $f = 130$ мкм и идеального детектора, обладающего любым сколь угодно малым разрешением; 2 – расчет для детектора с размером пикселя $p = 9$ мкм и идеального точечного источника.

регистрации, а с ростом проекционного увеличения определяется размером источника. Для оптической системы, предложенной в настоящей работе, оптимальным является проекционное увеличение на уровне $m \approx 1.2$ с возможностью получить пространственное разрешение ~ 22 мкм. Для экспериментальной проверки разрешения была измерена проекция тестовой регулярной золотой сетки с толщиной нити 20 мкм (рис. 26).

ОБРАЗЕЦ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЙ И ПАРАМЕТРЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

Объектом исследования в настоящей работе стал эпифиз головного мозга человека. Эпифиз — это эндокринная железа, которая располагается в центральной области мозга, его основная функция — выработка гормона мелатонина [18]. Ожидается, что исследование эпифизов методом фазоконтрастной микротомографии даст возможность визуализировать их морфологическую структуру на уровне сосудов, пинеалцитов, нейронов, клеток глии и позволит изучить их морфологическое строение для проведения дальнейших исследований возрастных и половых изменений, а также индивидуальных цитоархитектонических различий. Интерпретация результатов исследования эпифиза поможет в построении подходов, связанных с изучением нарушения регуляции циркадных ритмов у лиц, страдающих нейродегенеративными заболеваниями, в частности болезнью Альцгеймера [19].

В процессе подготовки к эксперименту образец эпифиза был предварительно обезвожен в спиртах восходящей концентрации и залит в парафин. Сделаны две томографии образца, а именно, в фазоконтрастном ($R_2 = 250$ мм) и в абсорбционном ($R_2 = 15$ мм) режимах. Установлены

следующие параметры томографического эксперимента: ускоряющее напряжение 47 кВ, ток 45 мА, проекционное увеличение $m = 1.19$ (для измерений в режиме фазового контраста), количество измеренных проекций 1000, угловой шаг 0.2° , общее время проведения эксперимента 6.5 ч. Реконструкцию томографических данных проводили алгебраическим методом для параллельной геометрии, поскольку величина вертикального смещения в плоскости изображения для элементов образца, лежащих в одном томографическом слое, обусловленная конической геометрией пучка и линейными размерами исследуемого образца, не превышала разрешения оптической системы. Также при обработке томографических данных не использовали какие-либо методы предварительного восстановления набег фазы, поэтому название “фазоконтрастная томография” употреблять здесь не совсем корректно в строгом понимании данного термина. Отметим, что в сложившейся практике для восстановления набег фазы исследователи часто используют алгоритм, предложенный в [20]. Однако в настоящей работе прежде всего ставили задачу добиться наиболее четкой визуализации внутренней структуры образца эпифиза, по этой причине восстановление набег фазы не проводили.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗМЕРЕНИЙ

На рис. 5а, 5б представлены продольные сечения исследуемого образца, сделанные по восстановленным томографическим изображениям для измерений в фазоконтрастном и абсорбционном режимах. С целью продемонстрировать эффект фазового контраста были построены профили восстановленных значений на границе воздушных пор, оставшихся в парафине. Профиль вос-

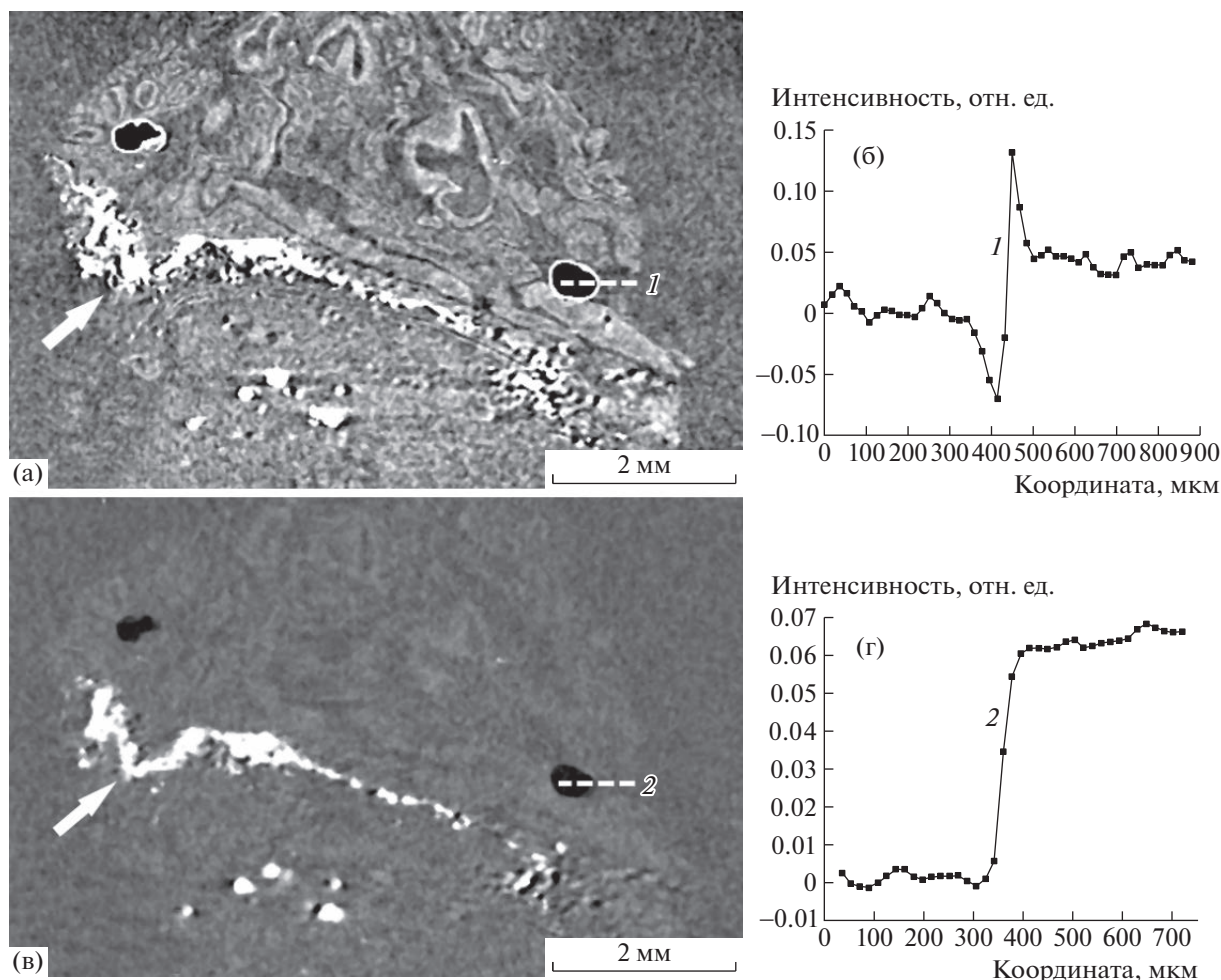


Рис. 5. Продольные сечения восстановленных фазоконтрастного (а) и абсорбционного (б) томографических изображений образца эпифиза, залитого в парафин, и профили интенсивности, построенные вдоль линии 1 и линии 2 слева направо. Многочисленные кальцификаты обозначены белыми стрелками.

становленной интенсивности вдоль линии 1 (рис. 5б) имеет характерный для фазового контраста скачок на границе, где лапласиан сдвига фазы $\nabla^2\varphi(x, y)$ выражении (2) меняется быстро. Данный эффект визуально выражается в подчеркивании границы воздух–парафин темными и светлыми контурами. В случае томографического изображения, измеренного в режиме абсорбционно контраста, визуально не наблюдается подчеркивания границы воздух–парафин, и профиль интенсивности на рис. рис. 5г, построенный вдоль линии 2, имеет характерную ступенчатую форму. Можно констатировать, что на абсорбционном томографическом изображении (рис. 5в) наблюдаются лишь слабо заметные контуры образца эпифиза на фоне парафина. Напротив, на фазоконтрастном изображении (рис. 5а) отчетливо проявляется морфологическая структура мягких тканей эпифиза, в частности видны кровеносные сосуды. Многочисленные кальцификаты,

обнаруженные в эпифизе, хорошо просматриваются как на абсорбционном, так и на фазоконтрастном томографических сечениях.

ОБСУЖДЕНИЕ

В работе показана возможность применения “in-line”-метода рентгеновского фазового контраста на лабораторном источнике со стандартной широкофокусной трубкой. Эффект фазового контраста продемонстрирован как на измеренных проекциях тестового объекта (полиэтиленовая трубка), так и в полученном томографическом изображении образца эпифиза головного мозга человека. На примере образца эпифиза продемонстрировано закономерное преимущество фазоконтрастной томографии в сравнении с абсорбционной для задач изучения морфологического строения мягких тканей. Основными ограничениями предложенной схемы эксперимента являются недостаточная суммарная интен-

сивность излучения в плоскости образца $\sim 3 \times 10^6$ имп./с, а также сравнительно низкое оптическое разрешение ~ 20 мкм. Отметим, что интенсивность, которую обеспечивает стандартная рентгеновская трубка, не позволяет в предложенной геометрии эксперимента существенно уменьшать формирующее отверстие щелевого коллиматора, что в свою очередь позволило бы усилить эффект фазового контраста за счет увеличения пространственной когерентности и возможности увеличить расстояние образец–детектор R_2 , также это позволило бы повысить разрешение оптической системы. Один из способов увеличения интенсивности зондирующего пучка в подобной схеме эксперимента состоит в использовании более мощных рентгеновских источников с вращающимся анодом, а также дополнительных коллимирующих многослойных зеркал, которые, в том числе, будут выполнять роль монохроматора, как это было показано в [11]. Разрешение на уровне 20 мкм позволило визуализировать кровеносные сосуды, расположенные в мягких тканях эпифиза, а также многочисленные кальцификаты. При этом для более детального изучения эпифиза разрешение требуется увеличить. Например, для визуализации пинеалоцитов – основных клеток эпифиза, вырабатывающих гормон мелатонин, а также для изучения строения кальцификатов необходимо проводить томографические измерения с разрешением 1–3 мкм, как это было показано в [21].

В завершении обсуждения имеет смысл отметить, что, по мнению авторов, наиболее впечатляющих результатов в применении “in-line” фазоконтрастной рентгеновской микротомографии в лабораторных условиях на сегодня удастся получить с использованием современных нанофокусных рентгеновских источников. Так, в [22] показаны результаты измерений тестовых биологических объектов, выполненные на лабораторных томографах с разрешением ~ 1 мкм и качеством томографических изображений, сопоставимых с тем, что получают на лучших станциях СИ.

Авторы выражают благодарность С.В. Савельеву и О.А. Юнеман за образцы, предоставленные для измерений.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках выполнения работ по Государственному заданию ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН (в части “обработки и анализа томографических данных”) и по гранту № 075-15-2021-1362 (в части “получения микротомографических изображений”).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Legland D., Alvarado C., Badel E. et al. // Appl. Sci. 2022. V. 12. № 7. P. 3454.
<https://doi.org/10.3390/app12073454>
2. Zhang X., Wei L., Yao L. et al. // Exp. Therm. Fluid Sci. 2022. P. 110771.
<https://doi.org/10.1016/j.expthermflusci.2022.110771>
3. Massimi L., Bukreeva I., Santamaria G. et al. // NeuroImage. 2019. V. 184. P. 490.
<https://doi.org/10.1016/j.neuroimage.2018.09.044>
4. Massimi L., Suaris T., Hagen C. K. et al. // Sci. Rep. 2021. V. 11. № 1. P. 1.
<https://doi.org/10.1038/s41598-021-83330-w>
5. Barbone G.E., Bravin A., Mittone A. et al. // Radiology. 2021. V. 298 (1). P. 135.
<https://doi.org/10.1148/radiol.2020201622>
6. Лудер В.В., Ковальчук М.В. // Кристаллография. 2003. Т. 58. № 6. С. 764.
<https://doi.org/10.7868/S0023476113050068>
7. Mayo S., Endrizzi M. Handbook of Advanced Non-Destructive Evaluation / Eds. Ida AG. N., Meyendorf N. Switzerland: Springer Nature, 2018. P. 1.
https://doi.org/10.1007/978-3-319-30050-4_54-1
8. Snigirev A., Snigireva I., Kohn V. et al. // Rev. Sci. Instrum. 1995. V. 66. P. 5486.
<https://doi.org/10.1063/1.1146073>
9. Cloetens P., Barrett R., Baruchel J. et al. // J. Phys. D: Appl. Phys. 1996. V. 29. № 1. P. 133.
<https://doi.org/10.1088/0022-3727/29/1/023>
10. Wilkins S.W., Gureyev T.E., Gao D. et al. // Nature. 1996. V. 384. P. 335.
<https://doi.org/10.1038/384335a0>
11. Brombal L., Kallon G., Jiang J. et al. // Phys. Rev. Appl. 2019. V. 11. № 3. P. 034004.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevApplied.11.034004>
12. Massimi L., Suaris T., Hagen C. K. et al. // IEEE Trans. Med. Imaging. 2021. V. 41. № 5. P. 1188.
<https://doi.org/10.1109/TMI.2021.3137964>
13. Shaker K., Häggmark I., Reichmann J. et al. // Commun. Phys. 2021. V. 4 № 1. P. 1.
<https://doi.org/10.1038/s42005-021-00760-8>
14. Zhou S.A., Brahme A. // Phys. Med. 2008. V. 24. № 3. P. 129.
<https://doi.org/10.1016/j.ejmp.2008.05.006>
15. Peterzol A., Olivo A., Rigon L. et al. // Med. Phys. 2005. V. 32. № 12. P. 3617.
<https://doi.org/10.1118/1.2126207>
16. Krivonosov Yu.S., Asadchikov V.E., Buzmakov A.V. // Crystallography Reports. 2020. V. 65. № 4. P. 503.
<https://doi.org/10.1134/S1063774520040136>
17. Nesterets Y.I., Gureyev T.E., Dimmock M.R. // J. Phys. D: Appl. Phys. 2018. V. 51. № 11. P. 115402.
<https://doi.org/10.1088/1361-6463/aaacee>
18. López-Muñoz F., Boya J., Marín F. et al. // J. Pineal Res. 1996. V. 20. № 3. P. 115.
<https://doi.org/10.1111/j.1600-079x.1996.tb00247.x>
19. Kunz D., Schmitz S., Mahlberg R. et al. // Neuropsychopharmacology. 1999. V. 21. № 6. P. 765.
[https://doi.org/10.1016/S0893-133X\(99\)00069-X](https://doi.org/10.1016/S0893-133X(99)00069-X)
20. Paganin D., Mayo S.C., Gureyev T.E. et al. // J. Microsc. 2002. V. 206. № 1. P. 33.
<https://doi.org/10.1046/j.1365-2818.2002.01010.x>
21. Bukreeva I., Junemann O., Cedola A. et al. // J. Struct. Biol. 2020. V. 212. № 3. P. 107659.
<https://doi.org/10.1016/j.jsb.2020.107659>
22. Migga A., Schulz G., Rodgers G. et al. // J. Med. Imaging. 2022. V. 9. № 3. P. 031507.
<https://doi.org/10.1117/1.JMI.9.3.031507>

ДИФРАКЦИЯ И РАССЕЯНИЕ ИОНИЗИРУЮЩИХ ИЗЛУЧЕНИЙ

УДК 548.73

ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ЭФФЕКТА КОГЕРЕНТНОЙ ДИНАМИЧЕСКОЙ ДИФРАКЦИИ СИНХРОТРОННОГО ИЗЛУЧЕНИЯ В КРИСТАЛЛАХ ПРОИЗВОЛЬНОЙ ФОРМЫ И СТРУКТУРЫ

© 2023 г. В. Г. Кон^{1,2,*}

¹Национальный исследовательский центр “Курчатовский институт”, Москва, Россия

²Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН, Москва, Россия

* E-mail: kohnvict@yandex.ru

Поступила в редакцию 14.12.2022 г.

После доработки 23.12.2022 г.

Принята к публикации 23.12.2022 г.

Детально описана новая схема для численного решения уравнений Такаги–Топена, позволяющих моделировать эффект дифракции синхротронного излучения в кристаллах произвольной структуры. Новая схема удобна для расчетов в кристаллах произвольной формы. Прямоугольная система координат и алгоритм вычисления производных на половине шага доказали свою эффективность и используются, но рекуррентные формулы этого алгоритма модифицированы в сторону упрощения. Граничные условия никак не связаны с границами кристалла. Разработана компьютерная программа и рассмотрены два примера для случаев дифракции в геометриях Лауэ и Брэгга, для которых известны аналитические решения. Результаты расчетов полностью совпадают с этими решениями.

DOI: 10.31857/S002347612302008X, EDN: BQDWFD

ВВЕДЕНИЕ

Эффект дифракции рентгеновских лучей (РЛ) в кристаллах был открыт экспериментально вскоре после открытия РЛ, т.е. в начале XX века. Как известно [1, 2], результаты экспериментов в то время не совпадали с первой теорией дифракции, развитой Дарвиным, а затем и с более общей теорией Эвальда, доведенной Лауэ до современного вида. Теория была развита для кристаллов большого размера с совершенной кристаллической решеткой, а кристаллы в то время были несовершенными. Это были поликристаллы, в которых кусочки с совершенной структурой имели малый размер, а сам материал состоял из большого числа таких кусочков с разной ориентацией. Кроме того, само излучение было некогерентным, поэтому разные части образца формировали дифрагированное излучение независимо друг от друга.

Дифракция РЛ в таких условиях была названа кинематической и расчеты проводились при условии, что дифрагированная волна имеет малую интенсивность и не влияет на падающую волну. В теории Эвальда–Лауэ это влияние учитывается и приводит к целому ряду интересных особенностей самого эффекта. Дифракцию РЛ в условиях взаимного влияния проходящей и дифрагированной волн называли динамической. Тем не менее даже кинематическая дифракция РЛ

сыграла и сейчас играет огромную роль в развитии кристаллографии [3].

Решить проблему с когерентностью удалось в 1959 г. [4] в схеме эксперимента на просвет (геометрия Лауэ) при использовании узкой щели, пропускающей пучок РЛ с поперечным размером не более 10 мкм. При этом излучение проникает в толстый кристалл внутри треугольника Бормана. В центре этого треугольника наблюдались экстинкционные полосы, т.е. был виден когерентный эффект интерференции волн с различным показателем преломления. Однако для описания этого эксперимента теорию, первоначально развитую для падающей плоской волны, пришлось модифицировать.

Впервые это сделал Като [5] в 1961 г. методом преобразования Фурье волновой функции РЛ. В следующем году Такаги [6] предложил более универсальную форму теории в виде системы дифференциальных уравнений, которые проще, чем исходные уравнения Максвелла, но учитывают динамические эффекты при дифракции РЛ в монокристаллах в полной мере. Решения уравнений он, однако, не представил. Топен в 1964 г. предложил такие же уравнения, а затем впервые применил их для численного расчета дифракции РЛ в кристалле с дислокацией [7]. В результате для этих уравнений закрепилась аббревиатура TTE (Takagi–Taupen Equations).

В последующие годы появилось много публикаций, в которых были представлены результаты численных расчетов изображений монокристаллов в форме пластины, содержащих единичные дефекты структуры, такие как дислокации, дефекты упаковки и так далее, а также при внешних воздействиях, например изгиба или точечного давления на поверхность пластины. Использовались методы численного решения ТТЕ. Обсуждение этих работ, а также ссылки на статьи можно найти в обзорах [8–10].

Также было показано, что решение ТТЕ для совершенного кристалла с произвольными граничными условиями можно представить в виде интегралов по границе кристалла от произведения волновой функции РЛ на границе и так называемой функции влияния, которая является решением ТТЕ для точечного источника на границе [1, 2]. Функции влияния были получены для геометрии Лауэ с произвольной границей кристалла и для геометрии Брэгга для кристалла в форме пластины конечной толщины. Типичный пример использования таких решений опубликован в [11, 12]. Там же есть ссылки на публикации предыдущих лет.

Что касается методов численного решения ТТЕ, то наибольшее развитие получил метод, обозначенный в [13] как **HSD** (*half-step derivative*). Он использует прямоугольную систему координат с границей на поверхности кристалла и с разными шагами по осям вдоль и перпендикулярно поверхности. В случае Лауэ волновая функция РЛ вычисляется от входной поверхности пластины кристалла (ось X) до выходной поверхности на линиях, параллельных поверхности пластины, т.е. на каждом шаге получаем решение для пластины, толщина которой равна целому числу шагов по нормали к поверхности (ось Z). Обычно исследовались только деформации кристаллической решетки.

В случае Брэгга граничные условия рассматривались как на входной поверхности, так и на боковой границе кристалла на линии вдоль направления падающего пучка. В расчетах использовались две противоположные схемы, а именно, сходящаяся (для падающей плоской волны) и расходящаяся (для источника на поверхности). В первой схеме входным был когерентный падающий пучок на большом, но конечном интервале оси X , а результат получался на меньшем интервале, так как на каждом шаге по оси Z интервал по оси X уменьшался на один шаг.

Однако получить в лаборатории когерентную волну с широким фронтом в течение многих лет было невозможно. По этой причине рассматривались узкие пучки на входе, которые засвечивали кристалл внутри треугольника Бормана. В этой схеме на каждом шаге по оси Z интервал по

оси X увеличивался на один шаг, а первоначально волновая функция РЛ была отлична от нуля в малом числе точек на оси X . В остальных точках функция равнялась нулю, т.е. тоже была известна. Появление источников синхротронного излучения расширило возможности исследования эффекта дифракции в кристаллах. Стало возможно изучать кристаллы относительно небольших размеров и произвольной формы [14]. С другой стороны, появились публикации, в которых развиваются другие методы решения ТТЕ (например, [15, 16] и ссылки в них).

Вместе с тем в 1971 г. [17] было отмечено, что разумно выделить в кристалле три области, которые можно рассматривать отдельно. Это области совершенного кристалла, области деформированного кристалла и области, в которых дифракция полностью отсутствует. Естественно развить эту идею и добавить в кристалл области, в которых может быть материал с другой плотностью и даже пустота, как это бывает в кристаллах карбида кремния [18] или в кристаллах сложной формы [19, 20].

В настоящей работе предложен и детально описан новый метод численного решения ТТЕ, пригодный для кристаллов произвольной формы и структуры. Прямоугольная система координат и алгоритм HSD [13] доказали свою эффективность и используются, но рекуррентные формулы этого метода модифицированы. Новое состоит в том, что граничные условия устанавливаются на оси X , которая никак не привязана к форме кристалла. Решение последовательно получается при движении по оси Z , направление которой идет параллельно отражающим атомным плоскостям кристалла.

Пространство, внутри которого решаются ТТЕ, может содержать как области с кристаллической решеткой, так и недифракционные области с разной плотностью и структурой, включая пустоту. Дифракция происходит только при очень малом отклонении межплоскостного расстояния или ориентации плоскостей от такого состояния, когда выполняется условие Брэгга. Разработана компьютерная программа, реализующая предложенный метод. В качестве примеров ее использования рассмотрены два случая дифракции в кристалле прямоугольной формы, у которого одна грань меньшего размера (торец) параллельна оси X , а боковые грани параллельны оси Z . В первом случае узкий падающий пучок входит в кристалл с торца. Первоначально получается геометрия Лауэ, а потом боковые грани кристалла вносят изменения в условия дифракции. Во втором случае широкий пучок падает на боковую грань пластины, что соответствует геометрии Брэгга. Более сложные задачи будут рассмотрены в будущих публикациях.

МЕТОД ЧИСЛЕННОГО РЕШЕНИЯ ТТЕ

Определим полупространство как все значения координаты x и только положительные значения координаты z прямоугольной системы координат, как показано на рис. 1. В двухволновом случае дифракции от координаты y результат не зависит, если среда однородна в этом направлении. Если нет, то зависимость имеет параметрический характер и учитывается тривиально. В этом полупространстве находятся области произвольной формы, имеющие кристаллическую решетку, в которой есть атомные плоскости, параллельные оси Z , с определенным межплоскостным расстоянием. Эти плоскости могут быть представлены вектором обратной решетки $\mathbf{h}$, лежащим в плоскости (XZ) .

На оси X при $z = 0$ известны медленно меняющиеся комплексные амплитуды для плоских волн с волновыми векторами $\mathbf{k}_0$ и $\mathbf{k}_h = \mathbf{k}_0 + \mathbf{h}$. При этом параметр $\alpha = (k_h^2/k_0^2 - 1)$ имеет очень малое значение, сравнимое с действительной частью комплексных параметров дифракции χ_0, χ_h и χ_{-h} , которые равны коэффициентам ряда Фурье для периодической поляризуемости среды на векторах обратной решетки $\mathbf{0}, \mathbf{h}, -\mathbf{h}$. Кроме областей с указанной кристаллической решеткой в полупространстве могут существовать области с другими параметрами, т.е. в общем случае параметры χ_0, χ_h и χ_{-h} зависят от координат.

Зависимость от координат определяется не только деформацией кристаллической решетки, но и другими изменениями как структуры, так и электронной плотности. В частности, могут быть равны нулю параметры χ_h и χ_{-h} (в аморфных областях) или все параметры (в областях, где нет вещества). Деформации описываются вектором смещения $\mathbf{u}$ атомов из идеально периодического состояния. Смещение атомов приводит к тому, что параметр χ_h умножается на множитель $\exp(-i\mathbf{h}\mathbf{u})$, а χ_{-h} на комплексно сопряженный множитель. Эти множители также зависят от координат. В общем случае может меняться не только фаза, но и модуль комплексных параметров.

По этой причине исходные ТТЕ разумно записать в более простом, чем в [20], виде, не указывая конкретный тип зависимости от координат, а именно,

$$\begin{aligned} \frac{p}{2} \frac{\partial E_0}{\partial s_0} &= X_0 E_0 + X_{-h} E_h, \\ \frac{p}{2} \frac{\partial E_h}{\partial s_h} &= [X_0 - A] E_h + X_h E_0, \end{aligned} \quad (1)$$

где X_0, X_h, X_{-h} и A — новые комплексные параметры, получающиеся после умножения параметров $\chi_0, \chi_h, \chi_{-h}$ и α на множитель $iKp/4$. Здесь и далее $K = 2\pi/\lambda$, λ — длина волны РЛ. В (1) производные

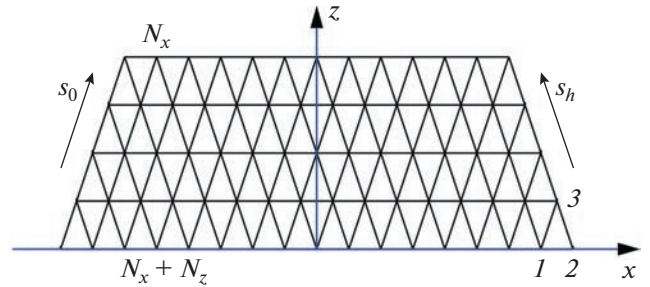


Рис. 1. Прямоугольная система координат и сетка точек для численного решения ТТЕ по сходящейся схеме. На входе (при $z = 0$) задаем волновую функцию на $(N_x + N_z)$ -отрезках по оси X . На выходе, после N_z шагов по оси Z , получаем ответ на N_x отрезках.

записаны по координатам, которые отсчитываются по направлениям векторов $\mathbf{k}_0$ и $\mathbf{k}_h$, как показано на рис. 1. Параметр p в этих уравнениях сокращается и не влияет на результат. Он приобретает смысл только при использовании алгоритма приближенного вычисления производных.

Вычисления проводятся на косоугольной системе координат узлов расчетной сетки, показанной на рис. 1. Ключевым параметром является шаг по оси Z . Он выбирается пользователем и равен $d_z = d$. Шаг по оси X не может быть произвольным и равен $d_x = 2d \tan \theta_B$, где θ_B — угол Брэгга, равный половине угла между векторами $\mathbf{k}_0$ и $\mathbf{k}_h$. Точки сетки по оси X при каждом шаге по оси Z смещаются на половину шага. Значения функций задаются и определяются в точках пересечения сетки линий вдоль направлений волновых векторов. На каждом шаге по оси Z известны все значения на оси X предыдущего ряда. В самом начале они известны из граничных условий.

Рассмотрим три точки сетки на рис. 1 в правом нижнем углу. Они имеют номера 1, 2 и 3. На каждом шаге уравнения (1) устанавливают связь между известными полями $\mathbf{E}^{(old)} = (E_0^{(1)}, E_h^{(1)}, E_0^{(2)}, E_h^{(2)})$ в точках 1 и 2 и неизвестными полями $\mathbf{E}^{(new)} = (E_0^{(3)}, E_h^{(3)})$ в точке 3. При этом оба уравнения (1) записываются для точек в середине отрезков между парой точек 1 и 3 и парой точек 2 и 3. Производная заменяется на отношение разности полей в каждой паре точек к расстоянию между точками, равному $p = d/\cos \theta_B$, а значения функций в правой части уравнений — на полусумму значений в этих же точках.

После таких замен уравнения (1) приближенно записываются в виде

$$\begin{aligned} E_0^{(3)} - E_0^{(1)} &= X_0^{(1)} E_0^{(1)} + X_{-h}^{(1)} E_h^{(1)} + \\ &+ X_0^{(3)} E_0^{(3)} + X_{-h}^{(3)} E_h^{(3)}, \\ E_h^{(3)} - E_h^{(2)} &= X_h^{(2)} E_0^{(2)} + X_{1+}^{(2)} E_h^{(2)} + \\ &+ X_h^{(3)} E_0^{(3)} + X_{1+}^{(3)} E_h^{(3)}. \end{aligned} \quad (2)$$

Здесь и далее $X_1 = X_0 - A$. Верхние индексы указывают, в какой точке надо брать значения функций. Уравнения (2) определяют неизвестные значения через известные неявным образом. Решение этой системы уравнений удобно записать в матричном виде $\mathbf{E}^{(\text{new})} = \mathbf{M}_{2,4} \times \mathbf{E}^{(\text{old})}$. Матрица имеет вид

$$M_{2,4} = \frac{1}{D} \begin{pmatrix} X_{0+}^{(1)} X_{1-}^{(3)}, X_{-h}^{(1)} X_{1-}^{(3)}, X_h^{(2)} X_{-h}^{(3)}, X_{1+}^{(2)} X_{-h}^{(3)} \\ X_{0+}^{(1)} X_h^{(3)}, X_{-h}^{(1)} X_h^{(3)}, X_h^{(2)} X_{0-}^{(3)}, X_{1+}^{(2)} X_{0-}^{(3)} \end{pmatrix}, \quad (3)$$

где

$$\begin{aligned} D &= X_{0-}^{(3)} X_{1-}^{(3)} - X_h^{(3)} X_{-h}^{(3)}, \quad X_{0\pm} = 1 \pm X_0, \\ X_{1\pm} &= 1 \pm X_1. \end{aligned} \quad (4)$$

Внутри однородной или медленно изменяющейся среды изменением параметров дифракции во всех трех точках можно пренебречь, что и делалось в предыдущих работах. Однако на границе раздела между средами, особенно на границе кристалла, различия могут быть весьма существенные. Отметим, что матрица имеет определенную симметрию. Некоторые множители повторяются как по вертикали, так и по горизонтали.

Численное решение задачи сводится к последовательному рассмотрению всех треугольников вдоль оси X . Начиная с первой линии, где заданы граничные условия в $N_x + N_z + 1$ точках, получаем следующую линию с числом точек на единицу меньше. Через N_z шагов число точек, где известно решение, равно $N_x + 1$. Ответ разумно записывать в прямоугольнике с числом точек $(N_x + 1)$ по оси X и $(N_z + 1)$ по оси Z с пропуском нечетного числа точек, в то время как числа N_x и N_z надо брать четными. Такая сходящаяся схема предполагает, что значения волновой функции за пределами рассматриваемого отрезка при $z = 0$ неизвестны. Поэтому нельзя получить достоверный ответ при $z = dN_z$ за пределами интервала шириной $d_x N_x$.

В расходящейся схеме предполагается известным, что при $z = 0$ за пределами рассматриваемого отрезка волновая функция равна нулю. По этой причине расчет делается точно так же, но на каждом шаге по оси Z на оси X слева и справа прибавляется по одной точке с нулевыми значениями. При этом исходных точек становится на две больше, а в результате остается на одну больше. Соответственно, интервал шириной $d_x N_x$ при $z = 0$ превращается в интервал $d_x (N_x + N_z)$ при $z = dN_z$. Если считать такой вариант по сходящейся схеме, то надо прибавить к входным данным $2N_z$

нулей, и расчет делается дольше с тем же результатом.

Расчет внутри аморфной среды можно проводить по такой же схеме, как и в кристалле, только с нулевыми значениями параметров X_h , X_{-h} и A . При этом матрица принимает совсем простой вид, у нее отличны от нуля только первый элемент первой строки и последний элемент второй строки. Но решение в этом случае проще получить сразу из уравнений (2) в виде

$$E_0^{(3)} = (X_{0+}^{(1)} / X_{0-}^{(3)}) E_0^{(1)}, \quad E_h^{(3)} = (X_{0+}^{(2)} / X_{0-}^{(3)}) E_h^{(2)}. \quad (5)$$

В пустоте имеем такие же соотношения, только параметры $X_{0\pm}$ равны единице. Расчет этих областей можно делать намного быстрее, чем в кристалле. Отметим, что в [20] для этих областей выписана матрица, но умножение комплексной матрицы на комплексный вектор в большом числе точек увеличивает время расчета и неразумно.

Самый общий способ задания формы кристалла, а также формы аморфной области состоит в том, что при каждом значении z определяются пределы $x_1(z)$ и $x_2(z)$, между которыми на оси X находится кристалл или аморфная область. Если пределы совпадают для какой-то координаты z , то для таких координат область отсутствует. Таким способом можно определить любую совокупность кристаллов любой формы. Более того, он приводит к уменьшению времени работы программы за счет более простого способа определения среды для расчета матрицы перехода. Если среда не меняется, то матрицу пересчитывать не нужно.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Компьютерная программа для численного моделирования дифракции в кристаллах произвольной формы разработана в рамках более общей программы XRWP1 [21], спроектированной для решения всех (по возможности) задач когерентной рентгеновской оптики, и является ее частью. Описание работы программы можно найти на указанном сайте. В данном разделе рассмотрены два примера ее применения для расчета дифракции в кристалле прямоугольной формы. Относительно простая форма кристалла позволяет сравнить вычисленные зависимости с известными ранее решениями, полученными другим способом. Но данный метод дает больше информации уже в процессе расчета, показывая детальное распределение интенсивности излучения во всем объеме.

В обоих случаях рассматриваются кристалл кремния и отражение 220, энергия фотонов $E = 10$ кэВ, угол Брэгга $\theta_B = 18.84^\circ$. Падающее на кристалл излучение — это плоская волна, ограниченная щелью определенного размера S по направлению, перпендикулярному вектору $\mathbf{k}_0$. Шаг d

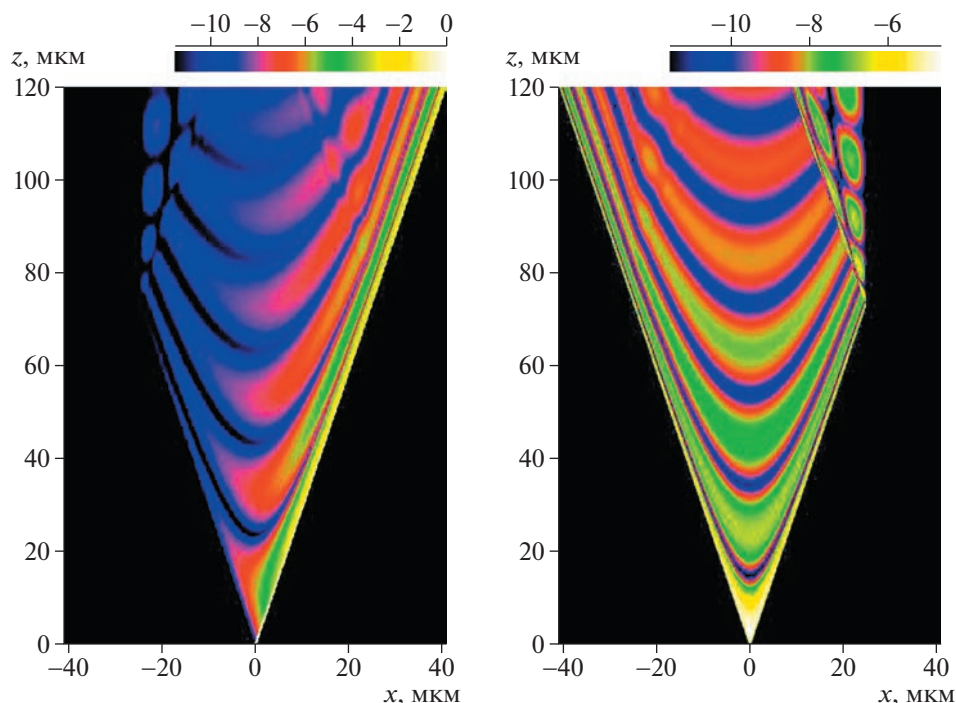


Рис. 2. Распределение натурального логарифма относительной интенсивности для проходящего пучка $\ln(I_T/I_0)$ (слева) и для отраженного пучка $\ln(I_R/I_0)$ (справа) внутри треугольника Бормана. Узкий пучок падает в торец кристалла. Вариант секционной топограммы в геометрии Лауэ. Кристалл кремния имеет размеры 50 мкм по оси X и 120 мкм по оси Z , отражение 220, энергия фотонов $E = 10$ кэВ.

сетки точек по оси Z для численных расчетов равен 0.04 мкм. Параметры дифракции получены с помощью онлайн-программы [22]. Грани кристалла параллельны осям X (ширина) и Z (длина).

Первый случай. Кристалл имеет размеры $W_c = 50$ мкм в ширину и $L_c = 120$ мкм в длину. Падающий пучок весьма узкий, $S = 0.4$ мкм, и его центр находится в точке $x = 0$. При этом ширина основания треугольника Бормана $W_B = 2L \tan(\theta_B) = 82$ мкм, т.е. больше, чем ширина кристалла. Кристалл находится в точном брэгговском положении, т.е. угловое отклонение $\Delta\theta = 0$. Отметим, что параметр $\alpha = -2\sin(2\theta_B)\Delta\theta$. В расчете использовалась расходящаяся схема. Результаты расчета показаны на рис. 2. Для узкого пучка на входе дифрагированное излучение имеет очень малую интенсивность. По этой причине контраст удобно показывать в логарифмическом масштабе.

На рис. 2 слева показано распределение натурального логарифма относительной интенсивности для проходящего пучка, т.е. $\ln(I_T/I_0)$, а справа — для отраженного пучка, т.е. $\ln(I_R/I_0)$. На входной поверхности $I_T = I_0$ внутри щели. Чтобы получить наилучший контраст, шкала цветов показывает интервал от минимального значения I_{mi}/I_0 до максимального I_{ma}/I_0 , причем $I_{mi} = M I_{ma}$. Все значения, меньшие, чем I_{mi} , заменялись на I_{mi} . Коэффициент M подбирался эмпирически для получе-

ния наилучшего контраста. Это необходимо по той причине, что $\ln(0) = -\infty$. Если выбрать слишком малое значение M , контраст максимальных значений будет очень слабым, а если слишком большое, пропадет контраст малых значений. Шкала цветов над картинкой показывает значения $\ln(I_n/I_0)$, где $n = T, R$.

Отметим, что при малых значениях z рисунок в отраженном пучке показывает известные симметричные интерференционные полосы Като [5] секционной топографии, и граница кристалла никак себя не проявляет. Начиная с $z = 73$ мкм, на правой стороне рис. 2 интенсивность ограничивается шириной кристалла, а на левой становится постоянной вдоль линий, параллельных вектору $\mathbf{k}_n$. Для проходящего пучка картинка асимметричная, и ограничение шириной кристалла происходит слева.

Падающий узкий пучок на всей длине кристалла остается весьма сильным, намного превышая по интенсивности дифрагированное излучение. Можно сделать вывод: дифракция узкого пучка не вполне динамическая, так как дифрагированная волна слабо влияет на падающую волну, хотя интерференция и имеет место. Это совсем не так при дифракции широкого пучка. Этот факт до сих пор слабо обсуждается, хотя аналитическая теория его хорошо показывает. Максимальное

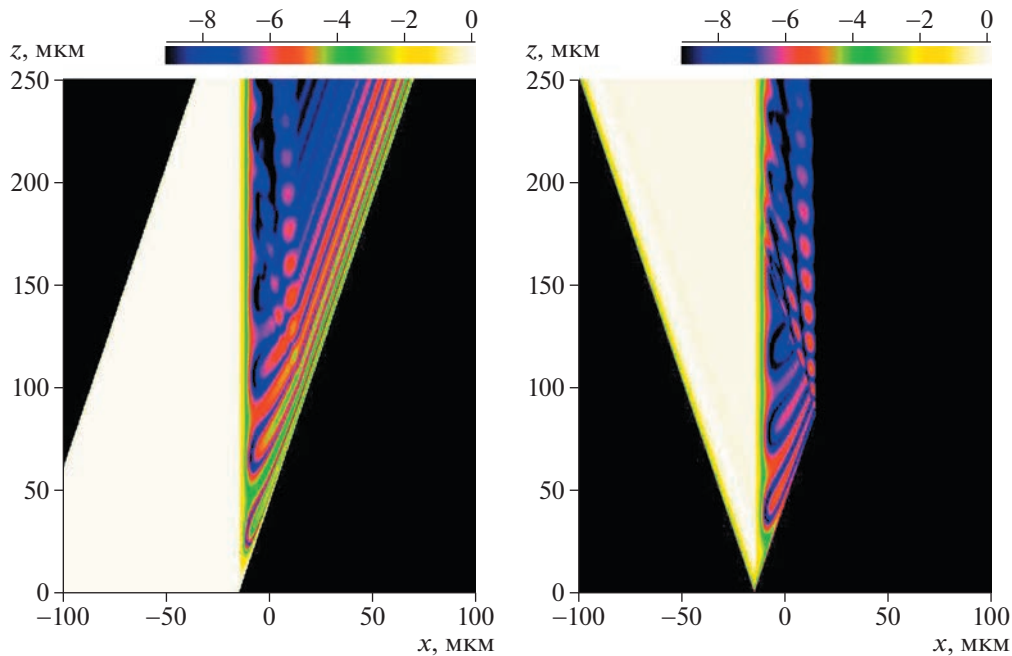


Рис. 3. Распределение натурального логарифма относительной интенсивности для проходящего пучка $\ln(I_T/I_0)$ (слева) и для отраженного пучка $\ln(I_R/I_0)$ (справа). Широкий пучок падает на боковую грань кристалла. Эффект полного внешнего отражения в геометрии Брэгга. Кристалл кремния имеет размеры 30 мкм по оси X и 250 мкм по оси Z , отражение 220, энергия фотонов $E = 10$ кэВ.

относительное отражение I_R/I_0 происходит очень быстро, т.е. при малых значениях z , и равно примерно 0.01.

Второй случай. Кристалл имеет размеры $W_c = 30$ мкм в ширину и $L_c = 250$ мкм в длину. Падающий пучок имеет относительно большую ширину, $S = 100$ мкм, и его центр сдвинут влево на -64.2 мкм. В результате падающий пучок освещает только левую боковую поверхность кристалла и этот случай соответствует дифракции в геометрии Брэгга. Из аналитической теории для плоских волн известно, что в этом случае имеет место полное внешнее отражение при условии $|\alpha - 2\text{Re}(\chi_0)| < |\text{Re}(\chi_h)|$. Поэтому было выбрано значение углового отклонения из условия $\alpha = 2\text{Re}(\chi_0)$, а именно, $\Delta\theta = 16.088 \times 10^{-6}$ мкрад.

Использовалась сходящаяся схема таким образом, чтобы на выходе получить результат не только на торце кристалла, но и в той области, которая получается при отражении волны от боковой грани кристалла. Кристалл длиной L способен отразить пучок на ширину $W = L \tan(\theta_B)$. При $L = 250$ мкм имеем $W = 85.3$ мкм. По этой причине показан размер $2W + W_c = 200.6$ мкм. Чтобы показать слабое волновое поле внутри кристалла, снова использовался логарифмический масштаб, т.е. значения $\ln(I_n/I_0)$, где $n = T, R$.

Результаты расчета показаны на рис. 3. На карте проходящего пучка можно заметить, что ширина падающего пучка больше, чем необходимо для

того, чтобы осветить всю боковую грань кристалла. Левая часть пучка просто проходит расчетную область без изменений. А та часть пучка, которая попадает в кристалл, изменяется в нем по-разному при малых и больших значениях z . Падающий пучок достигает правой границы кристалла при $z = 88$ мкм. До этой точки кристалл отражает как толстый, а затем наличие его правой границы вносит коррективы в характер изменения относительной интенсивности.

Наиболее отчетливо эти изменения проявляют себя в отраженном пучке. Соответственно, в вакууме отраженный пучок меняется на двойном расстоянии 176 мкм. Отметим две особенности, которые недостаточно наглядно представлены в логарифмическом масштабе. Первая состоит в том, что полное отражение возникает не сразу. При очень малых значениях z отражение слабое и оно возрастает постепенно. То есть полное отражение получается с задержкой. Это можно сравнить с эффектом Гуса–Хенхен, который обсуждался для нейтронов [23], но имеет место для любого излучения при отражении. Кроме того, переход в полное отражение сопровождается осцилляциями, причем в максимумах относительная интенсивность отраженного пучка может даже превышать единицу.

Вторая особенность состоит в том, что в этом же месте проходящий пучок проникает в кристалл на очень большие глубины. В рассмотренном варианте он выходит из кристалла с потерей

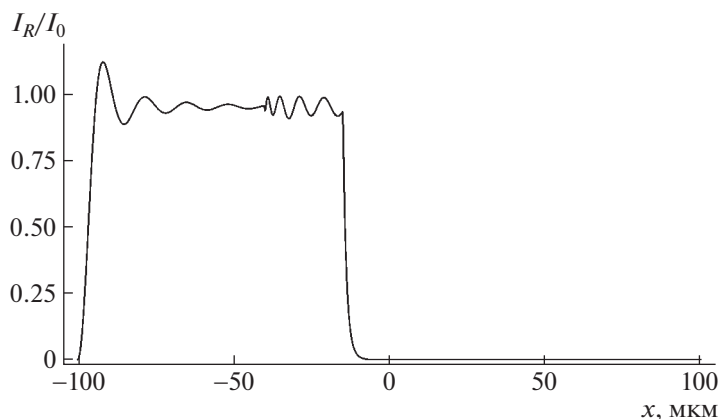


Рис. 4. Детальное распределение относительной интенсивности для отраженного пучка, представленное на верхней горизонтальной линии рис. 3 справа.

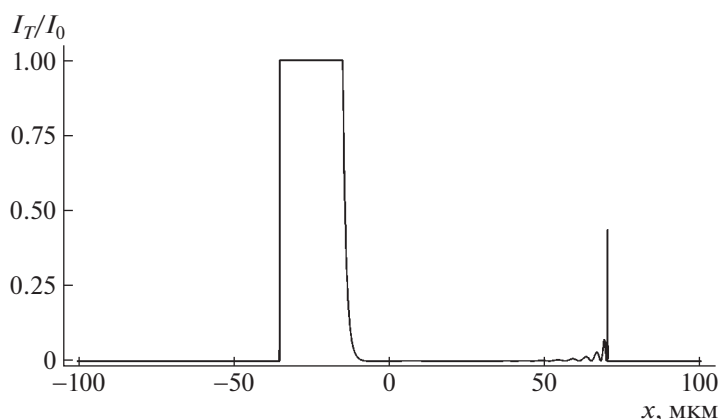


Рис. 5. Детальное распределение относительной интенсивности для проходящего пучка, представленное на верхней горизонтальной линии рис. 3 слева.

всего половины интенсивности (частично из-за поглощения). Главным результатом расчета в данном случае является распределение относительной интенсивности на выходной плоскости, т.е. на оси X при максимальном значении координаты z . Это распределение для отраженного пучка более детально показано на рис. 4. Изменение характера кривой происходит при $x = x_0 = -40$ мкм. Эта точка соответствует выходу из кристалла луча, впервые отраженного от его правого края одновременно с лучом, отраженным от левого края.

Отметим, что аналитическая формула для такой кривой была впервые опубликована еще в 1971 г. [17]. В обозначениях данной статьи на начальном этапе, когда правая граница кристалла не влияет на результат, она имеет следующий вид:

$$I_R(x)/I_0 = \left| \frac{B}{2} \int_0^x dx_1 G_0(x_1) \exp(-\mu x_1) \right|^2, \quad (6)$$

$$B = \frac{K \chi_h}{2 \sin \theta_B}, \quad \mu = \frac{K \operatorname{Im}(\chi_0)}{2 \sin \theta_B},$$

где

$$G_0(x) = J_0(Bx) + J_2(Bx). \quad (7)$$

Здесь и далее $J_n(z)$ — функция Бесселя n -го порядка.

Расчет по этой формуле полностью совпадает с кривой на рис. 4, если отсчитывать координату от левого края, соответствующего началу засветки кристалла. Совпадение происходит при $x < x_0 = -60.3$ мкм. После этой точки, как показано в [17], надо добавить к функции $G_0(x)$ дополнительную функцию

$$G_1(x) = -[J_0(B\eta) + 2\xi J_2(B\eta) + \xi^2 J_4(B\eta)], \quad (8)$$

$$\xi = \frac{x - x_0}{x + x_0}, \quad \eta = (x^2 - x_0^2)^{1/2}.$$

По определению эта функция равна нулю при мнимых значениях параметра η , т.е. при $x < x_0$. Координата x_0 , как отмечалось выше, соответствует положению луча, который впервые отразился от правой грани кристалла.

Распределение для проходящего пучка более детально показано на рис. 5. Здесь интерес пред-

ставляет только узкий пик в правой части кривой. Это та часть правого края пучка, которая отразилась кристаллом очень слабо. Она показывает, как отражается очень узкий пучок. Для него эффект полного отражения отсутствует. Дифрагированное излучение такое же слабое, как и в случае Лауэ. В рассматриваемой схеме расчета вполне могут быть части пучка, которые никак не меняются, если они проходят мимо областей с кристаллической решеткой. Это тоже специально демонстрируется на графике. Тут интересно то, что левый край ограничен щелью, а правый край — кристаллом. Можно видеть, как быстро, но не мгновенно, излучение пропадает в кристалле в условиях полного отражения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Новая схема для численного моделирования эффекта когерентной динамической дифракции синхротронного излучения в кристаллах произвольной формы и структуры доказала свою эффективность. В этой схеме граничные условия для решения уравнений Такаги—Топена не привязаны к границам кристалла. Последние определяются через функции от координаты z . Такая схема позволяет решать очень большой круг задач моделирования дифракции в кристаллах сложной формы.

Представлены результаты численного решения уравнений в рамках одной и той же схемы для двух примеров: дифракции узкого пучка в геометрии Лауэ и дифракции широкого пучка в геометрии Брэгга. Результаты расчета полностью совпадают с полученными ранее аналитическими решениями, но численные решения дают больше информации, в том числе детальное распределение интенсивности во всем объеме.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 19-29-12043мк) в части разработки компьютерной программы, а также при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (грант № 075-15-2021-1362) в части выполнения компьютерного эксперимента.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Authier A.* // Dynamical Theory of X-ray Diffraction. 3rd ed. Oxford University Press, 2005. 671 с.
2. *Pinsker Z.G.* // Dynamical Scattering of X-Rays in Crystals. Springer-Verlag, 1978, 390 с.
3. *Вайнштейн Б.К., Фридкин В.М., Инденбом В.Л. и др.* // Современная Кристаллография. В 4-х томах. М.: Наука, 1979.
4. *Kato N., Lang A.R.* // Acta Cryst. 1959. V. 12. P. 787. <https://doi.org/10.1107/S0365110X61001625>
5. *Kato N.* // Acta Cryst. 1961. V. 14. P. 627. <https://doi.org/10.1107/S0365110X61001947>
6. *Takagi S.* // Acta Cryst. 1962. V. 15. P. 1611. <https://doi.org/10.1107/S0365110X62003473>
7. *Taupin D.* // Acta Cryst. 1967. V. 23. P. 25. <https://doi.org/10.1107/S0365110X67002063>
8. *Gronkowski J.* // Phys. Rep. 1991. V. 206. P. 1. [https://doi.org/10.1016/0370-1573\(91\)90086-2](https://doi.org/10.1016/0370-1573(91)90086-2)
9. *Суворов Э.В., Смирнова И.А.* // Успехи физ. наук. 2015. Т. 185. С. 897 <https://doi.org/10.3367/UFNr.0185.201509a.0897>
10. *Шульпина И.Л., Суворов Э.В., Смирнова И.А. и др.* // ЖТФ. 2022. Т. 92. С. 1475. <https://doi.org/10.21883/JTF.2022.10.53240.23-22>
11. *Kohn V.G., Smirnova I.A.* // Acta Cryst. A. 2020. V. 76. P. 421. <https://doi.org/10.1107/S2053273320003794>
12. *Кон В.Г., Смирнова И.А.* // Кристаллография. 2020. Т. 65. С. 522. <https://doi.org/10.31857/S0023476120040128>
13. *Authier A., Malgrange C., Tournarie M.* // Acta Cryst. A. 1968. V. 24. P. 126. <https://doi.org/10.1107/S0567739468000161>
14. *Shabalin A.G., Yefanov O.M., Nosik V.L. et al.* // Phys. Rev. B. 2017. V. 96. P. 064111. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.96.064111>
15. *Punegov V., Kolosov S.* // J. Appl. Cryst. 2022. V. 55. P. 320. <https://doi.org/10.1107/S1600576722001686>
16. *Carlsen M., Simons H.* // Acta Cryst. A. 2022. V. 78. P. 395. <https://doi.org/10.1107/S2053273322004934>
17. *Афанасьев А.М., Кон В.Г.* // Acta Cryst. A. 1971. V. 27. P. 491. <https://doi.org/10.1107/S0567739471000962>
18. *Kohn V.G., Argunova T.S.* // Phys. Status Solidi. B. 2022. V. 259. P. 2100651. <https://doi.org/10.1002/pssb.202100651>
19. *Kohn V.G., Smirnova I.A.* // Phys. Status Solidi. B. 2020. V. 257. P. 1900441. <https://doi.org/10.1002/pssb.201900441>
20. *Кон В.Г., Смирнова И.А.* // Кристаллография. 2020. Т. 65. С. 515. <https://doi.org/10.31857/S0023476120040116>
21. *Кон В.Г.* <http://xray-optics.ucoz.ru/XR/xrwp.htm>
22. *Кон В.Г.* <http://kohnvict.ucoz.ru/jsp/3-difpar.htm>
23. *Бушнев В.А., Франк А.И.* // Успехи физ. наук. 1918. Т. 188. С. 1049. <https://doi.org/10.3367/UFNr.2017.11.038235>

ДИФРАКЦИЯ И РАССЕЯНИЕ ИОНИЗИРУЮЩИХ ИЗЛУЧЕНИЙ

УДК 548.55

ВЫДЕЛЕНИЕ, ОЧИСТКА И АНАЛИЗ МЕТОДОМ МАЛОУГОЛОВОГО РЕНТГЕНОВСКОГО РАССЕЯНИЯ ГТФАЗЫ YsxC ИЗ ЗОЛОТИСТОГО СТАФИЛОКОККА

© 2023 г. А. Д. Биктимиров¹, Д. Р. Исламов¹, Ш. З. Валидов¹, Г. С. Петерс², А. В. Халиуллина¹,
М. М. Юсупов³, К. С. Усачев^{1,*}

¹Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, Россия

²Национальный исследовательский центр “Курчатовский институт”, Москва, Россия

³Институт генетики, молекулярной и клеточной биологии, Илькиш-Граффенштаден, Франция

* E-mail: k.usachev@kpfu.ru

Поступила в редакцию 20.10.2022 г.

После доработки 31.10.2022 г.

Принята к публикации 31.10.2022 г.

Изучение структур различных биологических макромолекул является одним из основных направлений, которое активно развивается при помощи различных физических методов. Поскольку белки являются элементарной единицей структурной и функциональной организации клетки, одной из стратегий борьбы с патогенными микроорганизмами является изучение белоксинтезирующего аппарата бактерии и сопряженных с ним систем. Представлены выделение, очистка и анализ структуры методом малоуглового рентгеновского рассеяния белка YsxC из патогенной бактерии золотистого стафилококка (*Staphylococcus aureus*). Данный белок вовлечен в процессы роста и деления клеток, является энергозависимым фактором и участвует в сборке большой субъединицы рибосомы. Структурные исследования данного белка открывают возможность для поиска малых молекул, способных ингибировать его функцию. Поскольку вариабельность в строении белковых факторов выше, чем у консервативных сайтов рибосомы, их ингибирование дает возможность селективно воздействовать на патогенный микроорганизм.

DOI: 10.31857/S0023476123020042, EDN: BPPPCD

ВВЕДЕНИЕ

Золотистый стафилококк является грамположительной шаровидной бактерией, вызывающей широкий спектр инфекционных заболеваний [1–3]. Бесконтрольное применение антибиотиков, вследствие влияния естественного отбора, привело к появлению новых штаммов со множественной устойчивостью к стрессовым условиям (перепады температуры, снижение оксигенации, давление антибиотиков и др.). В результате антибиотикорезистентность становится одним из серьезнейших вызовов, стоящих перед системой здравоохранения [4].

Механизм действия большинства существующих антибактериальных препаратов заключается в остановке синтеза белка в клетке, в частности работы бактериальной рибосомы [5, 6] — специальной каталитической биологической молекулярной машины, состоящей из порядка 50 рибосомных белков и 3 молекул РНК. При воздействии стрессовых условий перевод рибосом в инактивированное состояние позволяет клетке снижать общий уровень трансляции, а также со-

хранять рибосомы от воздействия антибиотиков. Поскольку синтез рибосом является высокоэнергетическим процессом, сохранение рибосом при стрессе позволяет существенно сэкономить энергию клетке и быстро восстановить синтез белка после снятия стрессовых условий [7]. Сборка рибосомных субъединиц в клетке — это высокоточный процесс, который регулируется специализированными факторами созревания. Одним из таких представителей является гуанозинтрифосфат (ГТФ) связывающий белок YsxC, выполняющий структурную и организационную функции на поздних этапах сборки большой субъединицы рибосомы [8]. Исследуемый в настоящей работе белок YsxC из *S. aureus* состоит из 196 аминокислотных остатков с суммарной массой 22.6 кДа. Анализ аминокислотной последовательности данного белка показал наличие мотива Уокера A Gx(4)-GK-[TS], который является центром связывания энергетических молекул (ГТФ, аденозинтрифосфата) [9], а также наличие сайта связывания ионов магния (Mg^{2+}).

Согласно [10] для микроорганизма *Bacillus subtilis* потеря гена белка YsxC приводит к отсутствию шести рибосомных белков в составе большой субъединицы рибосомы. Такая функциональная особенность указывает на значимость данного белка в процессе биосинтеза и обуславливает актуальность структурных исследований фактора YsxC с целью определения механизмов связывания с рибосомой и поиска мишеней в его структуре для разработки новых ингибиторов. Анализ существующих в базе данных PDB пространственных структур белка YsxC патогенной бактерии *S. aureus* показал, что его структура неизвестна, а гомология по последовательности с ближайшим аналогом из *B. subtilis* (код pdb 1SUL) составляет менее 55%.

С целью получения данных о размерах, форме и ориентации доменов белковой молекулы, поиска оптимальных условий для растворимости и кристаллизации белков применяли метод малоуглового рентгеновского рассеяния (МУРР). Данная работа посвящена поиску условий выделения и очистки, а также анализу формы молекул в растворе методом МУРР белка YsxC из *S. aureus*.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Создание конструкции и экспрессия. В рамках работы провели клонирование гена целевого белка *ysxC* из *S. aureus* в векторную систему pET28a с добавлением шести аминокислот гистидина (гистаг) на N-конце под контролем лактозного оператора LacI^q. Правильность нуклеотидной последовательности полученного конструкта была подтверждена методом секвенирования.

Созданную плазмиду трансформировали в клетки *E. coli* BL21(DE3)PlysS. Клеточную культуру выращивали в жидкой питательной среде LB с добавлением антибиотиков, соответствующих маркеру селекции (Km, Cm), в термошейкере при 180 об./мин с температурой 310 К до оптической плотности OD₆₀₀ = 0.8. Индукцию экспрессии проводили с помощью добавления 0.1 мМ индуктора изопропил-β-D-тиогалактопиранозид (IPTG) и дальнейшей инкубации культуры при тех же настройках шейкера. Клеточную биомассу отделяли от жидкой среды методом центрифугирования на центрифуге BECKMAN Avanti J-25 (Beckman Coulter, США) 5000 об./мин при 277 К. Полученный осадок хранили в морозильном шкафу при температуре 253 К.

Очистка целевого белка. Осажденные клетки далее размораживали на льду и ресуспендировали в буфере А (50 мМ натрий-фосфатный буфер, pH 6.0, 250 мМ NaCl) с добавлением ингибитора протеаз (PIC) (Roche, Швейцария). После получения гомогенного раствора разрушали клеточную стенку с помощью ультразвуковой установки

HD2070 (Bandelin, Германия) (мощность 50%, цикл 5 раз по 50 с) при температуре 277 К. Полученный субстрат отделяли от разрушенной массы с помощью центрифугирования на центрифуге Avanti JXN-26 (Beckman Coulter, США) при 25000 об./мин в течение 30 мин и температуре 277 К. Далее супернатант повторно осаждали центрифугированием в ультрацентрифуге XPN-80 (Beckman Coulter, США) при 45000 об./мин в течение 45 мин при температуре 277 К. При таком сочетании ультрацентрифугирования все тяжелые клеточные субстраты оседают на дне в виде дебриса, а белок остается в жидкой фазе.

Полученную на предыдущем этапе неосажденную жидкость наносили на хроматографическую колонку, заполненную 2 мл никелевого (Ni-NTA) сорбента Superflow (QUIAGEN, Германия). За счет наличия гистидинового тага белок связывался с ионами никеля вследствие образования аффинной связи. После прохождения всего объема жидкости через колонку сорбент промывали от неспецифически связанных белков 20 мл буфера Б (50 мМ натрий-фосфатный буфер, pH 6.0, 500 мМ NaCl). После этого с помощью элюирующего буфера (50 мМ натрий-фосфатный буфер, pH 6.0, 250 мМ NaCl, 300 мМ имидазол) отмывали целевой белок с никелевой смолы во фракции объемом 500 мкл. Второй этап очистки проводили методом гель-фильтрации на хроматографе NGC Discover (BioRad, США) и колонке Superdex SEC-70 (BioRad, США) при 277 К в буфере А. На колонку наносили образец объемом 250 мкл с концентрацией 10 мг/мл. Анализ качества очистки образца проводили по профилю гель-фильтрации, регистрируя поглощение на длине волны 280 нм, и последующему анализу отобранных пиковых фракций методом денатурирующего гелеэлектрофореза в полиакриламидном геле (SDS-PAGE) в трис-глициновом буферном растворе, pH 8.3 (25 мМ Трис-буфер; 250 мМ глицин; 0.1-додецилсульфат натрия), при температуре 293 К и напряжении 110–140 В. Удовлетворяющие условиям чистоты образцы были отобраны и сконцентрированы для дальнейших исследований.

Малоугловое рентгеновское рассеяние. Для исключения влияния межчастичного взаимодействия между молекулами белков эксперимент МУРР проводили при двух концентрациях образца: 6 и 12 мг/мл. Предварительный анализ данных выполняли с использованием дифрактометра Nanostar SAXS (Bruker AXS GmbH, Германия) в ЦКП ФИЦ КазНЦ РАН. Дальнейшие эксперименты выполняли на Курчатовском специализированном источнике синхротронного излучения “КИСИ-Курчатов” [11] с параметрами энергии пучка 8 кэВ на детекторе DECTRIS Pilatus3 1M (1043 × 981 точек, 20 бит, 500 Гц) при температуре 293 К. Первичный анализ и обработку данных проводили в программном пакете PRIMUS [12],

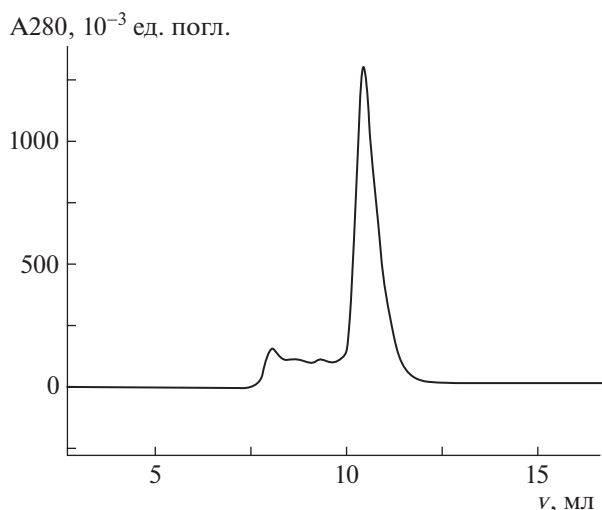


Рис. 1. Профиль гель-фильтрации исследуемого белка: V — объем, прошедший через колонку, A_{280} — поглощение на заданной длине волны.

получение формы электронной плотности — в программе DAMMIN [13] сервиса ATSAS online (<https://www.embl-hamburg.de/biosaxs/atsas-online>).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для получения образца белка YscC были проведены подбор и оптимизация условий выделения и очистки. Поиск буферных условий является одним из важнейших этапов в подготовке образца, поскольку для проведения эксперимента по МУРР необходим препарат, который будет стабилен во время длительных экспериментов, включающих в себя физические воздействия [14]. С этой целью подобрали условия, а также провели оценку стабильности образца. Таким образом, в качестве наиболее предпочтительного был выбран буфер А с составом 50 мМ натрий-фосфатный буфер, pH 6.0, 250 мМ NaCl, 10 мМ $MgCl_2$. Степень очистки образца оценивали с помощью гель-фильтрации (рис. 1), качество очистки образца и наличие примесей в полученном растворе — с помощью денатурирующего полиакриламидного гель-электрофореза (рис. 2).

Для исследования способности к олигомеризации белковой молекулы в зависимости от ее концентрации в растворе получили два препарата исходного объекта в буфере А с концентрациями 6 и 12 мг/мл соответственно. Для гомологов белка YscC ранее была показана возможность кристаллизации как в форме димера, так и мономера [15]. Анализ разностной картины МУРР (рис. 3) от двух исходных концентраций образца показал, что концентрационная зависимость в исследуемом объекте отсутствует, и белок остается мономером при высоких концентрациях. Последую-

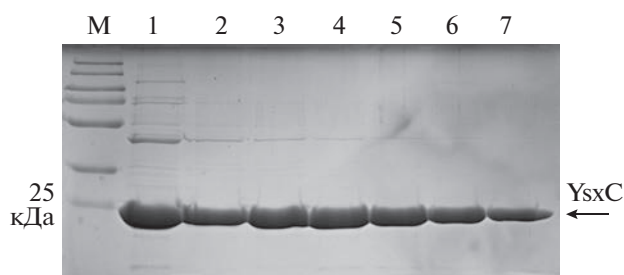


Рис. 2. Электрофоретическая картинка белка YscC после завершающего этапа очистки: М — маркерная лестница, 1 — контроль до очистки, 2–7 — фракции белка.

щую обработку данных проводили в программном пакете PRIMUS: статистическое усреднение кривых по времени, а также их калибровку и вычитание сигнала от буфера, чтобы получить информацию только о монодисперсной системе белка. Для определения структурных инвариантов выполнили построения Гинье и Кратки. Полученные графики представлены на рис. 4. Поскольку в координатах Гинье есть линейная зависимость, это свидетельствует о том, что раствор является монодисперсным и условия для применения математического аппарата для обработки данных являются уместными. Для использования математического аппарата в приближении сферической молекулы необходимо понять, является ли молекула в растворе глобулярной, поскольку помимо сферического приближения можно использовать цилиндрическое (в случае, если молекула имеет форму вытянутого цилиндра). Данную информацию подтверждает кривая рассеяния в координатах Кратки (рис. 4б). Как видно из эксперимента, кривая рассеяния в координатах Кратки имеет куполообразную форму, что явля-

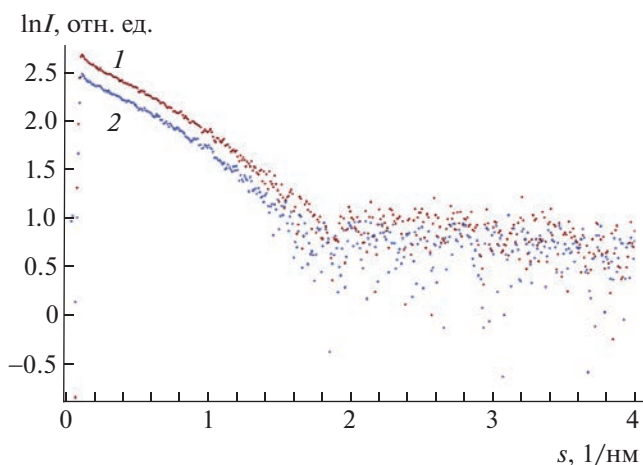


Рис. 3. Разностные кривые, полученные из эксперимента по МУРР для концентраций 12 (1) и 6 мг/мл (2).

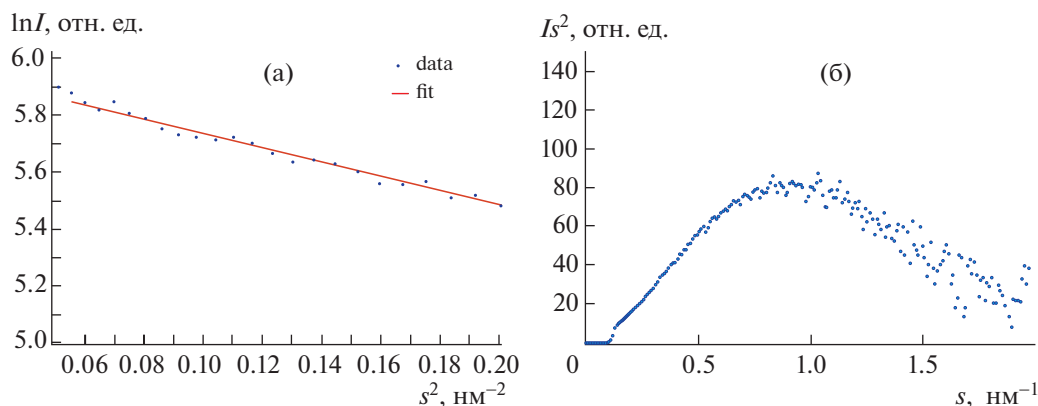


Рис. 4. Построения для определения инвариантов белка YsxC: а – в координатах Гинье, б – в координатах Кратки.

ется доказательством глобулярности белковой структуры [16], поэтому дальнейшие вычисления проводили в приближении сферической молекулы.

Один из методов *ab initio* восстановления формы электронной плотности с помощью применения виртуальных сферических атомов был предложен в [17]. Этот метод исполнен в программном пакете DAMMIN, в котором определяется форма молекулы из экспериментальных данных путем имитации отжига. Как видно из рис. 5, конечная модель электронной плотности имеет особенности поверхности, которые отличаются от заданной вначале сферической системы. Благодаря наличию таких особенностей можно однозначно сопоставить уже имеющуюся (или предсказанную) структуру с расчетными экспериментальными данными. Таким образом, была получена электронная плотность с параметрами радиуса гирации $R_g = 27.4 \text{ \AA}$ и наибольшим размерным па-

раметром рассчитанной частицы $D_{\max} = 37.7 \text{ \AA}$. Эксперимент *in silico* по МУРР в программном пакете CRY SOL [18] на расчетной модели из AlphaFold2 [19] белка YsxC показал, что теоретический параметр радиуса гирации в таком случае равен $R_g = 26.9 \text{ \AA}$. Расчетная масса электронной плотности исследуемого белка равна 23.67 кДа, тогда как молекулярная масса конструкции вместе с N-концевым гистидиновым тагом – 23.71 кДа. Сопоставление предсказанной структуры белка из AlphaFold2 и полученной электронной плотности, а также полученный ряд расчетных параметров свидетельствуют о том, что белок в растворе находится в виде мономера. Наблюдаемый вид поверхности электронной плотности указывает на то, что белковая молекула в растворе находится в компактном виде, не имеет неструктурированных частей, которые могли бы мешать дальнейшей ее кристаллизации и решению структуры методом рентгеноструктурного анализа.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведен синтез рекомбинантного белка YsxC из патогенного микроорганизма *Staphylococcus aureus* в модельной системе *Escherichia coli*. Найдены стабилизирующие белок буферные условия, а также проведена оценка концентрационной зависимости белка в растворе для структурных исследований на основе разностных кривых МУРР. Получены ряд структурных параметров и электронная плотность белка, которые указывают на то, что белок в растворе является мономером, компактно свернут и не имеет неструктурированных участков на профиле поверхности молекулы. Полученные стабилизирующие белок условия могут быть использованы в дальнейших этапах по поиску условий кристаллизации исследуемой белковой молекулы.

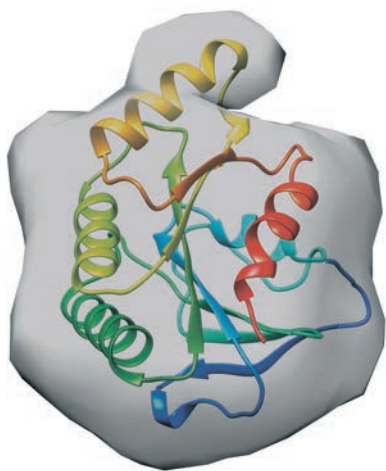


Рис. 5. Сопоставление структуры белка YsxC из AlphaFold2 и полученной электронной плотности.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 21-74-20034).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Chambers H.F., Deleo F.R.* // Nat Rev Microbiol. 2009. V. 7 № 9. P. 629.
<https://doi.org/10.1038/nrmicro2200>
2. *Stapleton P.D., Taylor P.W.* // Sci Prog. 2002. V. 85 № 1. P. 57.
<https://doi.org/10.3184/003685002783238870>
3. *Gan T., Shu G., Fu H. et al.* // BMC Vet Res. 2021. V. 17 P. 177.
<https://doi.org/10.1186/s12917-021-02884-z>
4. *Murray Ch.J.L., Shunji I.K., Sharara F. et al.* // Lancet. 2022. V. 10325. № 399. P. 629.
[https://doi.org/10.1016/S0140-6736\(21\)02724-0](https://doi.org/10.1016/S0140-6736(21)02724-0)
5. *Poehlsgaard J., Douthwaite S.* // Nat. Rev. Microbiol. 2005. V. 3. P. 870.
<https://doi.org/10.1038/nrmicro1265>
6. *Усачев К.С., Юсупов М.М., Валидов Ш.З.* // Биохимия. 2020. Т. 85. № 11. С. 1690.
<https://doi.org/10.1134/S0006297920110115>
7. *Khusainov I., Fatkhullin B., Pellegrino S.* // Nature Commun. 2020. V. 11 № 1656.
<https://doi.org/10.1038/s41467-020-15517-0>
8. *Cooper E.L., García-Lara J., Foster S.J.* // BMC Microbiol. 2009. V. 9. № 266.
<https://doi.org/10.1186/1471-2180-9-266>
9. *Ramakrishnan C., Dani V.S., Ramasarma T.* // Protein Eng. Des. Sel. 2002. V. 15. № 10. P. 783.
<https://doi.org/10.1093/protein/15.10.783>
10. *Ni X., Davis J.H., Jain N. et al.* // Nucl. Acids Res. 2016. V. 44. № 17. P. 8442.
<https://doi.org/10.1093/nar/gkw678>
11. *Корчуганов В.Н., Валентинов А.Г., Полозов С.М. и др.* // Кристаллография. 2022. Т. 67. № 5. С. 735.
<https://doi.org/10.31857/S0023476122050058>
12. *Konarev P.V., Volkov V.V., Sokolova A.V. et al.* // J. Appl. Cryst. 2003. V. 36. P. 1277.
<https://doi.org/10.1107/S0021889803012779>
13. *Svergun D.I.* // Biophys J. 1999. V. 76. № 6. P. 2879.
[https://doi.org/10.1016/S0006-3495\(99\)77443-6](https://doi.org/10.1016/S0006-3495(99)77443-6)
14. *Gosavi R.A., Mueser T.C., Schall C.A.* // Acta Cryst. 2008. V. 64. P. 506.
<https://doi.org/10.1107/S0907444908004265>
15. *Ruzhenikov S.N., Das Sanjan K., Sedelnikova S.E. et al.* // J. Mol. Biol. 2004. V. 339 № 2. P. 265.
<https://doi.org/10.1016/j.jmb.2004.03.043>
16. *Goldenberg D.P., Argyle B.* // Biophys. J. 2014. V. 106. № 4. P. 895.
<https://doi.org/10.1016/j.bpj.2013.12.004>
17. *Chacon P., Moran F., Diaz J.F. et al.* // Biophys. J. 1998. V. 74. P. 2760.
[https://doi.org/10.1016/S0006-3495\(98\)77984-6](https://doi.org/10.1016/S0006-3495(98)77984-6)
18. *Svergun D.I., Barberato C., Koch M.H.J.* // J. Appl. Cryst. 1999. V. 28. P. 768.
<https://doi.org/10.1107/S1600576717007786>
19. *Jumper J., Evans R., Pritzel A. et al.* // Nature. 2021. V. 596. P. 583.
<https://doi.org/10.1038/s41586-021-03819-2>

СТРУКТУРА НЕОРГАНИЧЕСКИХ
СОЕДИНЕНИЙ

УДК 548.1

СТРУКТУРНАЯ СЛОЖНОСТЬ МОЛЕКУЛЯРНЫХ, ЦЕПОЧЕЧНЫХ
И СЛОИСТЫХ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР ПРИРОДНЫХ
И СИНТЕТИЧЕСКИХ СУЛЬФИДОВ МЫШЬЯКА© 2023 г. Д. А. Банару^{1,*}, С. М. Аксенов^{2,**}, Н. А. Ямнова³, А. М. Банару^{2,3}¹Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва, Россия²Кольский научный центр РАН, Апатиты, Россия³Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

* E-mail: banaru@geokhi.ru

** E-mail: aks.crys@gmail.com

Поступила в редакцию 31.10.2022 г.

После доработки 08.12.2022 г.

Принята к публикации 08.12.2022 г.

Разработана схема лестничного расчета структурной сложности гетеродесмических кристаллических структур при трактовке кристалла как системы контактирующих молекул, цепочек и слоев. На последней ступени лестничного расчета структурная сложность основного мотива складывается со сложностью контактов вне основного мотива в соответствии с правилом сильной аддитивности. Продemonстрировано использование схемы и получены результаты расчета для кристаллических структур природных и синтетических сульфидов мышьяка. Координация молекул и цепочек, необходимая для расчета сложности контактов вне основного мотива, установлена методом полиэдров Вороного–Дирихле.

DOI: 10.31857/S0023476123020030, EDN: BPUACB

ВВЕДЕНИЕ

Молекулярная сеть, создаваемая контактирующими друг с другом молекулами в кристалле, характеризуется информационной сложностью, выражаемой в битах [1] и зависящей как от сложности самой молекулы (H_{mol}), совпадающей со сложностью кристаллической структуры согласно [2], так и от реберной сложности сети контактов (H_{edge}):

$$H_{\text{mol}} = - \sum_{i=1}^{v''} \frac{v_i}{v} \log_2 \frac{v_i}{v} \quad (\text{бит/атом}), \quad (1)$$

$$H_{\text{edge}} = - \sum_{i=1}^{e''} \frac{e_i}{e} \log_2 \frac{e_i}{e} \quad (\text{бит/контакт}), \quad (2)$$

где v'' и e'' — число орбит, занятых соответственно атомами и серединами межмолекулярных контактов (“касаний”); v_i и e_i — число атомов и середин межмолекулярных контактов, занимающих i -ю орбиту; v и e — общее число атомов и середин межмолекулярных контактов в приведенной элементарной ячейке кристалла. Слабые межмолекулярные взаимодействия имеют сложную природу и весьма разнообразны, поэтому к их изучению применяют интегрированный подход [3].

“Касания” молекул проще всего устанавливаются с помощью метода поверхностей Хиршфельда [4] либо метода молекулярных полиэдров Вороного–Дирихле (ПВД) [5, 6]. Последний основан на том, что грани атомных ПВД, отвечающие одной паре взаимодействующих молекул, объединяются в одну грань, для которой рассчитывается телесный угол [6]:

$$\Omega = \frac{\sum_{ij} \Omega_{ij}}{\Omega_{\Sigma}} \times 100\%, \quad (3)$$

где Ω_{ij} — телесный угол для межатомного контакта ij , Ω_{Σ} — сумма телесных углов для всех межатомных контактов исходной молекулы с ее окружением. Межатомные контакты, для которых Ω_{ij} составляет менее 1.5% от 4π ср, обычно не учитывают. По смежности граней молекулярных ПВД определяют молекулярное координационное число (CN_{mol}). Соединяя центры масс смежных молекул, получают упрощенную сеть контактов [7], в которой можно оставить минимальное число контактов с наибольшими телесными углами, достаточное для сохранения смежности сети (критическая сеть) [8].

Не следует путать H_{mol} со сложностью молекулы по группе всех автоморфизмов молекулярного графа [9], так как в общем случае группа автоморфизмов имеет более высокий порядок, чем точечная группа молекулы, и меньшее число занятых орбит. При сложении H_{mol} и H_{edge} учитывают добавочное слагаемое, возникающее вследствие объединения двух источников информации согласно правилу сильной аддитивности [10]:

$$H_{\text{molNet}} = H(v, e) + \frac{v}{v+e} H_{\text{mol}} + \frac{e}{v+e} H_{\text{edge}}, \quad (4)$$

$$H(v, e) = -\frac{v}{v+e} \log_2 \frac{v}{v+e} - \frac{e}{v+e} \log_2 \frac{e}{v+e}, \quad (5)$$

$$H_{\text{molNet,tot}} = (v+e) H_{\text{molNet}}, \quad (6)$$

где H_{molNet} — сложность молекулярной сети в битах на одну степень свободы, $H(v, e)$ — сложность суммирования информации от молекулы и межмолекулярных контактов в битах на одну степень свободы, $H_{\text{molNet,tot}}$ — общая сложность молекулярной сети в битах на приведенную элементарную ячейку.

Простая аддитивность, при которой шэнновская сложность целого равна простой сумме значений шэнновской сложности частей, выполняется лишь при взаимной независимости частей. Но если части целого являются взаимозависимыми (например, содержатся в одной структуре), простая аддитивность заменяется сильной, при которой шэнновская сложность целого учитывает значения условной шэнновской сложности частей, выражаемые через условные вероятности [10]. Если все молекулы в кристалле химически одинаковы (гомомолекулярный кристалл) и занимают одну орбиту (моносистемный кристалл), то v можно заменить на $2N$, где N — число атомов в молекуле, а e — на CN_{mol} [1]. Значения $H(v, e)$ и H_{molNet} выражаются в бит/степень свободы (с.с.). Как показало статистическое исследование 4152 гомомолекулярных кристаллов с пр. гр. $P2_1/c$, в которых четыре молекулы в элементарной ячейке занимают одну общую позицию [11], усредненная доля H_{edge} в H_{molNet} составляет 9.5% (SD = 3.6%), а усредненная доля $H(v, e)$ в H_{molNet} — всего 11.6% (SD = 2.8%), т.е. в среднем почти 80% приходится на H_{mol} . На критическую сеть приходится в среднем 62.4% H_{edge} (стандартное отклонение SD = 11.7%). Аналогичные расчеты можно применять не только к молекулярным кристаллам, но и к другим островным гетеродесмическим структурам, таким как полиморфные модификации CaCO_3 и его кристаллогидраты [12].

Сложность какого-либо объекта имеет три разновидности [13, 14]:

— сложность описания (сложность по Шэннону, Реньи, Лемпелю—Зиву и т.д.);

— сложность создания (временная сложность алгоритма, вычислительная сложность, глубина сложности и др.);

— степень организации (стохастическая сложность, иерархическая сложность, топологический размер “машинного эпсилона” и др.).

Применительно к молекулярной кристаллической структуре сложность второй разновидности отвечает числу *опорных/структурообразующих контактов*, которые А.И. Китайгородский называл определяющими [15]. Такие контакты могут сохраняться при фазовых переходах. Некоторые указания на опорные контакты можно получить с помощью топологического анализа электронной плотности по Бейдеру (QTAIM) [16], хотя на этот счет имеются серьезные сомнения [17]. Набор опорных контактов является в математическом смысле нечетким [18] и может быть выбран разными способами, так как межмолекулярные взаимодействия обладают свойством кооперативности. Минимально необходимое число симметрически независимых контактов, обеспечивающих трехмерный каркас межмолекулярных взаимодействий при заданных Z' и Z'' (Z' — число молекул в симметрически независимой части элементарной ячейки, Z'' — число занятых молекулами орбит [19]), зависит только от пространственной группы кристалла [20] и является инвариантом его структурного класса (СК) по Бельскому—Зоркому [21]. В немолекулярных кристаллах в отличие от молекулярных даже выделение строительного блока (“молекулы”) само по себе является весьма сложной задачей [22–24]. Такие системы здесь рассматривать не будем.

Опорными можно считать любые наборы контактов, формирующие односвязную подсеть критической сети, однако в первую очередь в такой набор следует включать контакты: вносящие наибольший вклад в потенциальную энергию кристалла; наиболее устойчивые к разрыву, что означает маленький индекс ангармоничности и что можно определить по форме потенциальной кривой межатомного взаимодействия [25]. Визуализировать опорные контакты помогает построение энергетического каркаса [26], в котором по результатам расчета энергии межмолекулярного взаимодействия молекулы соединяют ребрами разной толщины, пропорциональной силе взаимодействия. Для образования кристаллической структуры в каждом кристалле достаточно ограниченного набора опорных контактов [27]. Кристаллическую структуру можно описать обобщенным СК, который имеет вид G_m^n , $Z = k \left(\bigcup_{i=1}^{Z''} G_{0,i}^n \right)$ и аналогичен СК по Бельскому—Зоркому [21], где G_m^n — n -мерная пространствен-

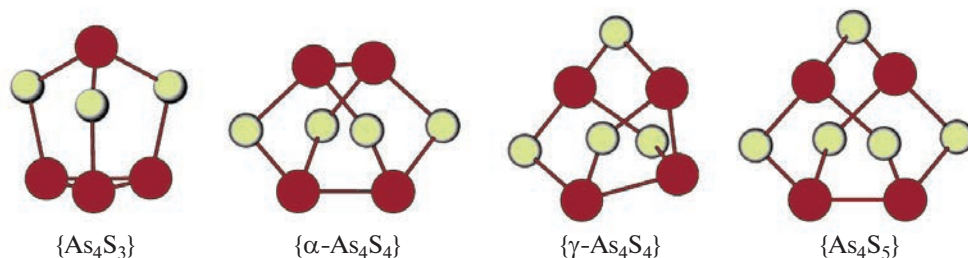


Рис. 1. Классы молекул сульфидов мышьяка: {As₄S₃} (α- и β-диморфит), {α-As₄S₄} (реальгар, β-As₄S₄, алакранит), {γ-As₄S₄} (парареальгар, фаза Кутоглу) и {As₄S₅} (узунит, алакранит).

ная группа, периодическая в $m \leq n$ -измерениях, $G_{0,i}^n$ — n -мерная точечная группа симметрии (стабилизатор) позиции молекул, занимающих i -ю орбиту. В конструкции $Z = k \left(\bigcup_{i=1}^{Z''} G_{0,i}^n \right)$ Z означает число структурных единиц в элементарной ячейке, k — целое число, $\bigcup_{i=1}^{Z''} G_{0,i}^n$ — совокупность позиций, занятых структурными единицами. Операции симметрии, входящие во множество $\bigcup_{i=1}^{Z''} G_{0,i}^n$, порождают некоторую группу $\left\langle \bigcup_{i=1}^{Z''} G_{0,i}^n \right\rangle$, которая может быть как точечной, так и периодической не более чем в n измерениях. В общем случае, если $\left| U \left(\left\langle \bigcup_{i=1}^{Z''} G_{0,i}^n \right\rangle \right) \right|$ — мощность минимального порождающего подмножества группы $\left\langle \bigcup_{i=1}^{Z''} G_{0,i}^n \right\rangle$, $|U(G_m^n)|$ — мощность минимального порождающего подмножества исходной группы, точная нижняя граница допустимых значений e'' , обозначаемая $\inf(e'')$, равна

$$\inf(e'') = |U(G_m^n)| + Z'' - 1 - \left| U \left(\left\langle \bigcup_{i=1}^{Z''} G_{0,i}^n \right\rangle \right) \right|. \quad (7)$$

В молекулярных кристаллах $\inf(e'')$ отвечает числу опорных/структурообразующих контактов.

Целью настоящей работы является расчет комбинаторной сложности молекулярных сетей в кристаллических структурах минералов состава As_xS_y .

Среди природных сульфидов мышьяка и их полиморфных модификаций большинство относится к молекулярным кристаллам и демонстрирует большое разнообразие не только молекулярных упаковок, но и состава и формы молекул [28] (рис. 1), что повышает ценность данной серии соединений для демонстрации производимых расчетов. На картах электронной плотности молекулярных сульфидов мышьяка видны локальные особенности, отвечающие не валентному взаимодействию Льюисовых пар $As \cdots S$ [29], что свидетельствует о направленности опорных контактов

и делает построение молекулярной сети в данной серии структур физически обоснованным.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Топологический анализ и расчет сложности. Топологические преобразования, а также расчет информационного индекса (1) и (2) выполнены с помощью пакета программ ToposPro [30]. При построении сети молекулярных контактов учитывали все контакты с $\Omega > 0$ согласно (3). Для классификации сетей использовали топологические базы данных RCSR [31] и topcryst [32]. Структурные классы записывали в обозначениях Зоркого [33]. Исходные кристаллоструктурные данные получены из базы данных SpringerMaterials [34] (табл. 1).

Немолекулярную кристаллическую структуру помимо минералов состава As_4S (дуранзит) и As_2S_3 (аурипигмент) имеют фазы высокого давления, полученные из аурипигмента при $p > 6$ ГПа: $As_2S_3 \rightarrow AsS_2 + AsS$ [46].

Для анализа комбинаторной сложности молекулярных кристаллических структур был использован нижеследующий алгоритм.

1. Рассчитать химическую сложность структуры H_{chem} , проистекающую из состава соединения $E_{c1}^{(1)} E_{c2}^{(2)} \dots E_{ck}^{(k)}$, где $E^{(i)}$ — i -й химический элемент, а c_i — индекс в простейшей формуле вещества [47]:

$$H_{chem} = - \sum_{i=1}^k \frac{c_i}{c} \log_2 \frac{c_i}{c} \quad (\text{бит/атом}), \quad (8)$$

где c — общее число атомов в простейшей формуле вещества.

2. Рассчитать топологическую сложность молекул $H_{mol,0}$ (бит/атом) в наиболее симметричной конформации. Позиции Уайкова точечных групп идеализированных молекул записываются в соответствии с международными обозначениями, табулированными на Кристаллографическом сервере Бильбао [48].

Таблица 1. Кристаллические структуры полиморфов состава As_xS_y

Формула	Название минерала	Образец	R-фактор	Мотив	Литература
α - As_4S_4	реальгар	монокристалл	0.040	0D	[35]
β - As_4S_4			0.025	0D	[36]
$As_4S_4(II)$	фаза Кутоглу		0.069	0D	[37]
γ - As_4S_4	парареальгар		0.034	0D	[38]
As_4S_5 мон.	узонит		0.027	0D	[39]
As_4S_5 орт.			0.099	0D	[40]
As_8S_9	алакранит	порошок	0.045	0D	[41]
α - As_4S_3	α -диморфит	монокристалл	0.023	0D	[42]
β - As_4S_3	β -диморфит		0.037	0D	[42]
As_4S	дуранузит		0.063	2D	[43]
As_2S_3	аурипигмент		0.064	2D	[44]
AsS		двойник	0.084	2D	[45]
AsS_2		монокристалл		1D	[46]

3. В каждой кристаллической структуре (рис. 2а) по ПВД отдельных атомов методом доменов [5] построить матрицу смежности и молекулярный ПВД (рис. 2б). Каждую пару смежных молекулярных ПВД рассматривать как ребро молекулярной сети.

4. Рассчитать согласно [2] сложность структуры H_{mol} (бит/атом).

3. Каждую молекулу стянуть к своему центру масс с сохранением связности между ними (рис. 2в). В результате получится сеть с e ребрами в приведенной элементарной ячейке, связывающими центры масс и занимающими e'' орбит.

4. Сеть, связывающую центры масс, классифицировать по RCSR.

5. Построить реберную сеть, в которой каждое ребро заменено на вершину, а вершина — на ребро (рис. 2г). Две вершины реберной сети смежны друг с другом тогда и только тогда, когда в исходной сети соответствующие ребра исходят из одной вершины.

6. Рассчитать сложность реберной сети H_{edge} (бит/контакт).

7. Пункты 5 и 6 повторить для наиболее симметричного вложения сети, полученной после выполнения пункта 4, и рассчитать топологическую сложность сети $H_{edge,0}$ (бит/контакт). Под вложением сети в пространство понимается вариант размещения в этом пространстве ее вершин. У кристаллографических сетей наиболее

симметричное вложение описывается пространственной группой, изоморфной группе автоморфизмов сети.

8. Рассчитать значения H_{molNet} (бит/с.с.) и $H_{molNet,tot}$ (бит/эл.яч.).

Топологический анализ немолекулярных структур проводили с учетом размерности структурного мотива по аналогичному алгоритму, исключая пункты 3—5 и 7.

Поверхность Хиршфельда и степень ее обогащения контактами. Поверхности Хиршфельда для анализа интегральных характеристик межмолекулярных контактов строили только для молекулярных кристаллов в программе Crystal Explorer [49, 50] при значении весовой функции $w(\mathbf{r}) = 0.5$:

$$w(\mathbf{r}) = \frac{\sum_{A \in mol} \rho_A(\mathbf{r})}{\sum_{A \in cryst} \rho_A(\mathbf{r})}, \quad (9)$$

где ρ_A — сферически усредненная электронная плотность вблизи ядра A . Молекулярная весовая функция $w(\mathbf{r})$ разделяет пространство на области, в каждой из которых суммарная электронная плотность отдельных сферических атомов молекулы (так называемой промолекулы) составляет значительную часть ($w(\mathbf{r}) \geq 0.5$) от суммарной электронной плотности всех сферических атомов кристалла (прокристалла) в данной точке кристаллического пространства.

Коэффициент упаковки поверхностей Хиршфельда PI_H рассчитывали по формуле

$$PI_H = \frac{\sum_{u.c} V_H}{V_{u.c}}, \quad (10)$$

где V_H — объем, заключенный внутри поверхности Хиршфельда, $V_{u.c}$ — объем элементарной ячейки.

Глобулярность G (степень отличия площади поверхности Хиршфельда от площади сферы, ограничивающей такой же объем) рассчитывали по формуле [51]:

$$G = (36\pi V_H^2)^{1/3} / S_H, \quad (11)$$

где S_H — площадь поверхности Хиршфельда.

Согласно [52] рассчитывали степень обогащения поверхности Хиршфельда межмолекулярными контактами определенного типа. Пусть межмолекулярным контактам типа $X \cdots Y$ (атомы X внутри поверхности, атомы Y — снаружи) отвечает доля поверхности молекулы C_{XY} . Тогда суммарная доля поверхности, отвечающая контактам атомов X , равна

$$S_X = C_{XX} + \frac{1}{2} \sum_{Y \neq X} C_{XY}. \quad (12)$$

Пусть R_{XY} — доля поверхности, приходящаяся на контакты $X \cdots Y$ в предположении, что с химической точки зрения все контакты равновероятны. Тогда $R_{XX} = S_X / S_H$, $R_{XY} = 2S_X / S_Y$ и степень обогащения поверхности контактами $X \cdots Y$ и $Y \cdots X$, в том числе при $Y = X$, рассчитаем по формуле

$$E_{XY} = (C_{XY} + C_{YX}) / R_{XY}. \quad (13)$$

Если молекулы при взаимной упаковке избегают коротких контактов $X \cdots Y$, то $E_{XY} < 1$, но если наоборот, такие контакты предпочтительны, $E_{XY} > 1$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Сложность молекулярных сульфидов мышьяка. Молекулы As_xS_y (рис. 1) имеют различную химическую и топологическую сложность. В общем случае точечная группа молекулы (PG) наивысшего возможного порядка может быть не единственной [53], хотя для молекул As_xS_y она единственная (табл. 2). У молекулы α - As_4S_4 , которая является самой стабильной среди молекул состава As_4S_y ($E_f = -0.58$ ккал/моль [54]), топологическая сложность совпадает с химической.

При переходе в кристалл симметрия молекул понижается до m (узонит, α - и β -диморфит), 2 (β - As_4S_4 , алаканит) либо 1. Согласно результатам статистического анализа данных CSDSymmetry [55] для молекул симметрии $3m$ (диморфит)

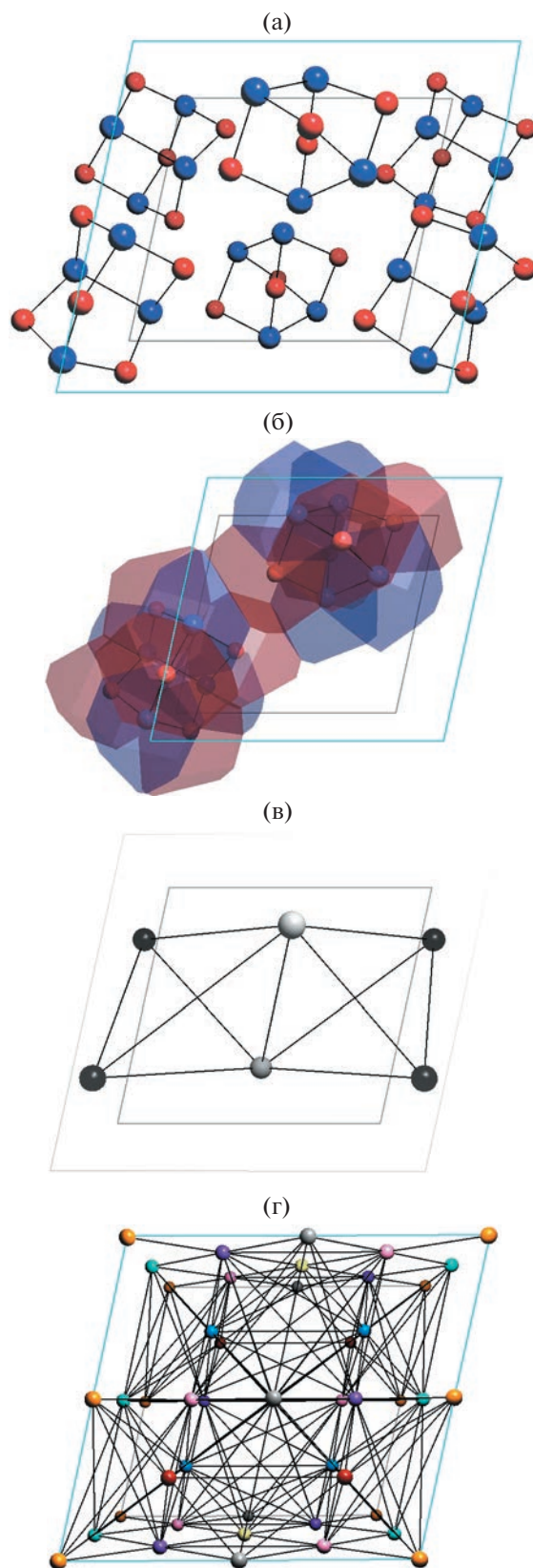


Рис. 2. Кристаллическая структура алаканита As_8S_9 , проекции вдоль b : а — общий вид, б — ПВД двух симметрически независимых молекул, в — фрагмент сети межмолекулярных контактов, г — фрагмент реберной сети контактов (г).

Таблица 2. Химическая и топологическая сложность молекул As_xS_y

Состав	H_{chem} , бит/атом	PG	Позиции Уайкова для атомов	$H_{mol,0}$, бит/атом
$\alpha-As_4S_4$	1.000	$\bar{4}2m$	cb	1.000
$\gamma-As_4S_4$	1.000	m	b^2a^4	2.500
As_4S_5	0.991	$mm2$	$dcba$	1.837
As_4S_3	0.985	$3m$	b^2a	1.449

Таблица 3. Структурные классы молекулярных сульфидов мышьяка

СК	Процент от всех гомомоле- кулярных структур*	$U(G_3^3)$	$U\left(\left\langle \bigcup_{i=1}^{Z''} G_{0,i}^3 \right\rangle\right)$	$\inf(e'')$
$P2_1/m, Z = 2(m)$	0.28	4	1	3
$P2/c, Z = 4(2^2)$	0.05	4	2	3
$P2_1/c, Z = 4(1)$	31.26	3	0	3
$C2/c, Z = 4(2)$	2.38	3	1	2
$Pccn, Z = 8(1)$	0.15	3	0	3
$Pnma, Z = 4(m)$	0.69	3	1	2

* Данные настоящей работы.

искажение в кристалле до симметрии m как раз является самым частым (42% молекул). В то же время молекулы симметрии $mm2$ (узонит) чаще всего теряют все элементы симметрии (61% молекул). Лишь в 17% случаев они сохраняют зеркальную плоскость и лишь в 16% – ось 2, что и происходит с молекулой As_4S_5 в алакраните. Молекулы симметрии $\bar{4}2m$ чаще всего сохраняют ось 2

(28% случаев), как это происходит в реальгаре, $\beta-As_4S_4$ и алакраните, и реже теряют все элементы симметрии (24% случаев), как это происходит в реальгаре. Наконец, молекулы симметрии m чаще всего понижают свою симметрию до 1 (74% случаев), что наблюдается у парареальгара.

Молекулярные кристаллические структуры состава As_xS_y исчерпываются шестью СК (табл. 3), из которых один ($P2_1/c, Z = 4(1)$) является “супер-гигантом” (по Зоркому) и наблюдается более чем у 31% всех гомомолекулярных структур [33] и один – “гигантом” ($C2/c, Z = 4(2)$, 2.38% структур). Структура алакранита является гетеромолекулярной, однако его СК $P2/c, Z = 4(2^2)$ встречается и у гомомолекулярных кристаллов (0.05% структур).

Число опорных контактов у рассмотренных структур $\inf(e'')$ равно двум или трем. Примечательно, что в структуре алакранита значение $\inf(e'')$ не увеличивается на единицу по сравнению с моносистемным СК $P2/c, Z = 4(2)$, поскольку группы симметрии позиций (2), занятых центрами масс молекул As_4S_4 и As_4S_5 (f и e), могут одновременно входить в минимальное порождающее подмножество группы $P2/c$, т.е. в соответствии с (7) $\inf(e'') = 4 + 2 - 1 - 2 = 3$.

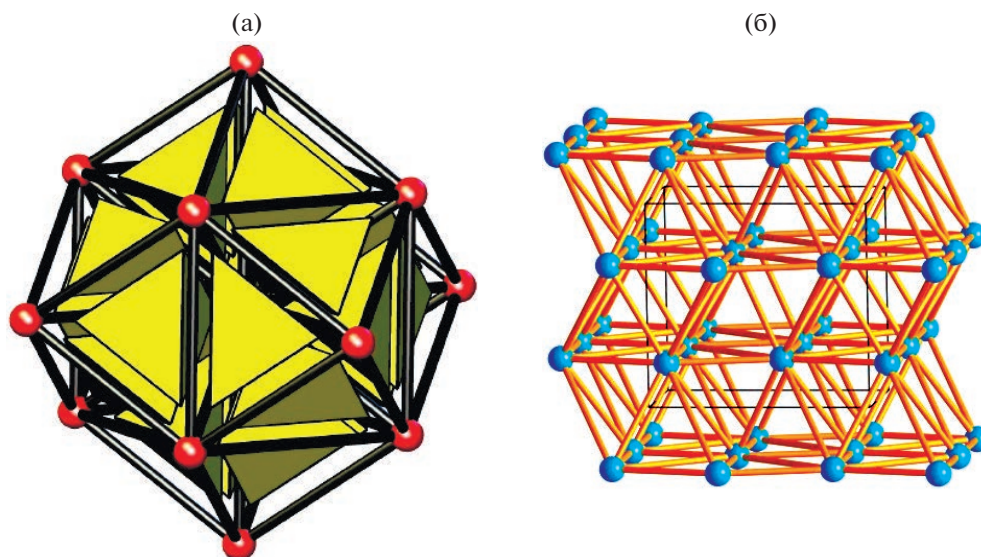
Из-за деформации молекул при переходе в кристалл во всех случаях $H_{mol} > H_{mol,0}$ (табл. 4). У алакранита H_{mol} может быть рассчитана по правилу сильной аддитивности:

$$H_{mol,j} = - \sum_{i=1}^{v_j''} \frac{v_{ij}}{v_j} \log_2 \frac{v_{ij}}{v_j}, \quad (14)$$

$$H_{mol} = \sum_{j=1}^{Z''} \frac{v_j}{\sum_j v_j} H_{mol,j} + H_{Z''}, \quad (15)$$

Таблица 4. Структурные классы и топологические характеристики молекулярной сети сульфидов мышьяка

Структура	Формула	СК	WS атомов	H_{mol} , бит/атом	CN_{mol}	Сеть контактов	WS ребер	H_{edge} , бит/контакт
1	$\alpha-As_4S_4$	$P2_1/c, Z = 4(1)$	e^8	3.000	14	tcg-x	e^5dcba	3.093
2	$\beta-As_4S_4$	$C2/c, Z = 4(2)$	f^3e^2	2.250	12	fcu	$fdcba$	2.252
3	$As_4S_4(II)$	$P2_1/c, Z = 4(1)$	e^8	3.000	12	hcp	e^4dcba	2.918
4	$\gamma-As_4S_4$	$P2_1/c, Z = 4(1)$	e^8	3.000	14	bcu-x	e^5dcba	3.093
5	As_4S_5 мон.	$P2_1/m, Z = 2(m)$	f^3e^3	2.503	14	bcu-x	e^3dcba	2.807
6	As_4S_5 орт.	$Pccn, Z = 8(1)$	e^9	3.170	14	bcu-x	e^5dcba	3.093
7	$As_4S_4 \cdot As_4S_5$	$P2/c, Z = 4(2^2)$	g^7f^2e	3.264	12, 12	fcu	g^4dcba	2.918
8	$\alpha-As_4S_3$	$Pnma, Z = 4(m)$	d^2c^3	2.236	14	bcu-x	dc^3ba	2.522
9	$\beta-As_4S_3$	$Pnma, Z = 4(m)$	d^2c^3	2.236	14	tcg-x	dc^3ba	2.522

Рис. 3. Фрагменты сетей типов из RCSR [31]: а – **bcu-x**, б – **tсg-x**.

$$H_{Z''} = H(v_1, v_2, \dots, v_{Z''}), \quad (16)$$

где v_i – общее число атомов, принадлежащих j -й симметрически независимой молекуле в пределах приведенной элементарной ячейки. В случае, если $v_1 = v_2 = \dots = v_{Z''}$, $H_{Z''} = \log_2 Z''$. В структуре алакрanita $H_{Z''} = H(8, 9) = 0.998$ бит/атом. Атомы молекулы As_4S_4 занимают позиции g^3f^2 , следовательно $H_{\text{mol},1} = H(4, 4, 4, 2, 2) = 2.250$ бит/атом, атомы молекулы As_4S_5 занимают позиции g^4e , следовательно, $H_{\text{mol},2} = H(4, 4, 4, 4, 2) = 2.281$ бит/атом. Тогда $H_{\text{mol}} = 8/17 \times 2.250 + 9/17 \times 2.281 + 0.998 = 3.264$ бит/атом.

Значения CN_{mol} равны 14 (как чаще всего бывает у молекулярных кристаллов по данным [56]) или 12, но топологический тип молекулярной сети при одинаковых CN_{mol} не всегда одинаков. У парареальгара, As_4S_5 (обе модификации) и α -диморфита молекулы образуют объемноцентрированную кубическую кладку, в которой число касаний расширено за счет второй координационной сферы (тип **bcu-x**), в то же время реальгар и β -диморфит относятся к типу **tсg-x** (рис. 3). Аналогично в β - As_4S_4 и алакраните упаковка молекул топологически идентична кубической плотнейшей упаковке (**fcu**), в то время как в фазе Кутоглу – гексагональной плотнейшей упаковке (**hcp**).

Середины ребер молекулярной сети у рассмотренных структур класса $P2_1/c$, $Z = 4(1)$, за исключением фазы Кутоглу, а также у ромбической модификации As_4S_5 занимают позиции e^5dcba , что было характерно для 56.0% выборки 4152 молекулярных структур того же СК [11], в этом случае $H_{\text{edge}} = 3.093$ бит/контакт, что является наиболь-

шим значением по выборке. Во всех структурах, кроме β -диморфита, сеть контактов является искаженным вариантом идеализированной сети (табл. 5), поэтому в этих случаях $H_{\text{edge}} > H_{\text{edge},0}$.

Примечательно, что в ряду рассмотренных структур H_{edge} возрастает с увеличением $C(\inf(e''), e'')$ – числа сочетаний из e'' по $\inf(e'')$ (рис. 4). При этом не все возможные сочетания отвечают $\inf(e'')$ наборам опорных контактов, в частности у реальгара – только 62 из 84 сочетаний, у парареальгара – 37 из 84, у As_4S_5 орт. – 34 из 84, у фазы Кутоглу – 35 из 56, у алакрanita – 30 из 56. Помимо этого, в двух сочетаниях сеть контактов алакрanita трехмерна, но не односвязна, а представляет собой два взаимопроникающих каркаса алмазного типа **dia** (рис. 5а), причем каждый каркас образован обеими независимыми молекулами. Такие сочетания тоже не отвечают набору опорных контактов. В структуре узонита набором опорных контактов отвечают 17 сочетаний из 35, в обеих модификациях диморфита – 8 из 15, а в β - As_4S_4 – 8 из 10. Таким образом, доля подсетей с $e'' = \inf(e'')$, способных соответствовать опорным контактам,

Таблица 5. Топологическая сложность сетей межмолекулярных контактов

Тип	Транзитивность	WS ребер	$H_{\text{edge},0}$, бит/контакт
hcp	1.2	<i>hg</i>	1.000
fcu	1.1	<i>d</i>	0
bcu-x	1.2	<i>cb</i>	0.985
tсg-x	1.6	<i>dc^3ba</i>	2.522

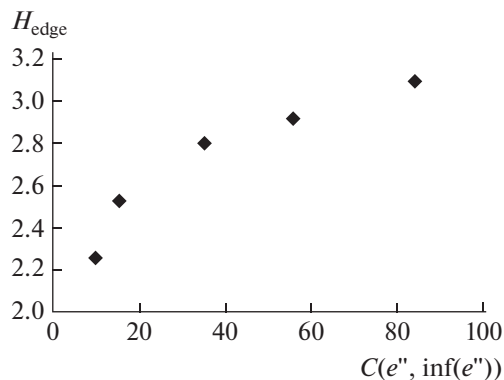


Рис. 4. Зависимость H_{edge} (бит/контакт) от числа сочетаний $C(\inf(e''), e'')$ для кристаллических структур молекулярных сульфидов мышьяка.

для кристаллических структур молекулярных сульфидов мышьяка варьируется в интервале от 40 (для As_4S_5 орт.) до 80% (для $\beta\text{-As}_4\text{S}_4$) от $C(\inf(e''), e'')$. Эта доля выступает своего рода мерой предопределенности СК при наличии только слабых неспецифических межмолекулярных взаимодействий.

Среди тридцати подсетей, которые могут отвечать опорным контактам в структуре алаканрита, десять относятся к типу **dia**, два — к типу простой шаровой кладки (**pcu**), восемь — к типу **sqc514**, четыре — к **sqc11** (обе являются 2,2-транзитивными и 4,6-координированными). Остальные восемь, строго говоря, сетями не являются [57], так как содержат двухкоординированные вершины (рис. 5б), однако при удалении последних они приобретают топологический тип **pcu**.

На рис. 6 представлены вклады H_{mol} , H_{edge} и $H(v, e)$ в общую сложность молекулярной сети, рассчитанной по уравнениям (4)–(6). Среди всех структур наименьшие значения $H_{\text{molNet}}(\beta\text{-As}_4\text{S}_4) = 3.236$ бит/с.с., $H_{\text{molNet}}(\beta\text{-As}_4\text{S}_4) = 90.6$ бит/эл.ч., наибольшие значения $H_{\text{molNet}}(\text{As}_4\text{S}_5 \text{ орт.}) = 4.125$ бит/с.с., $H_{\text{molNet,tot}}(\text{As}_4\text{S}_5 \text{ орт.}) = 528.0$ бит/эл.ч. Причиной столь низкой сложности структуры $\beta\text{-As}_4\text{S}_4$ является самый малый среди всех структур (по абсолютной величине) вклад H_{edge} в H_{molNet} . Кристаллические структуры неорганических веществ подразделяют на очень простые (<20), простые (20–100), средней сложности (100–500), сложные (500–1000) и очень сложные (>1000) [2]. По этому критерию As_4S_5 орт. должна относиться к структурам средней сложности, так как $H_{\text{mol,tot}}(\text{As}_4\text{S}_5 \text{ орт.}) = 72 \times 3.17 = 228.2$ (бит/эл.ч.), однако с учетом сложности сети контактов эта структура относится к сложным. Точно так же простые (по критерию Кривовичева) структуры $\beta\text{-As}_4\text{S}_4$, узонита, диморфита (обе модификации) и фазы Кутоглу с

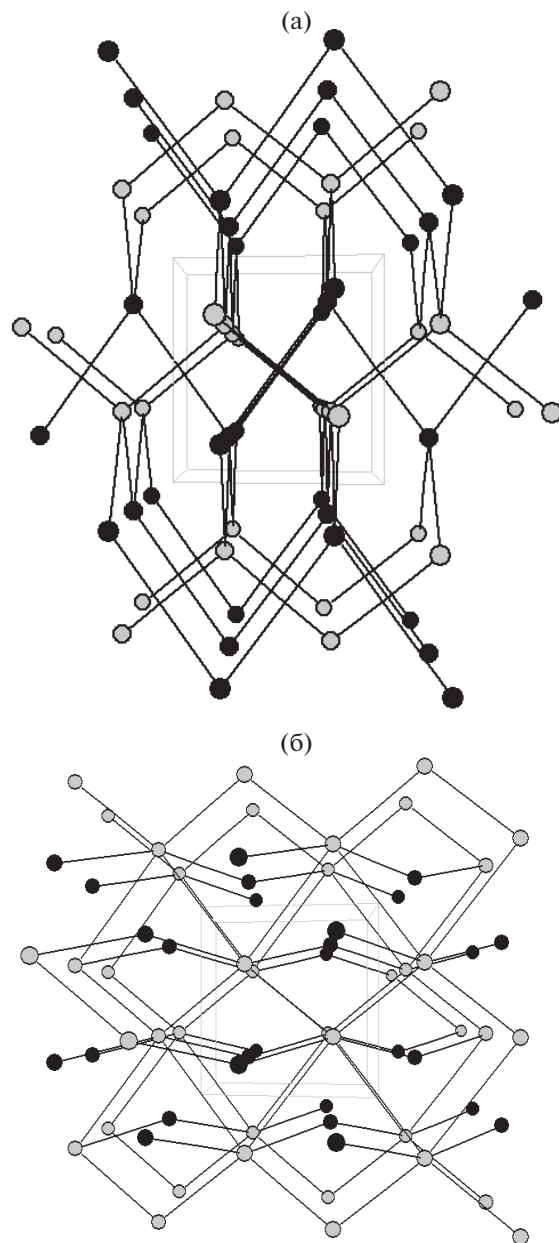


Рис. 5. Взаимопроникающие алмазные (**dia**) сети при $e'' = 3$ (а) и 2,4-координированный каркас межмолекулярных контактов (б) в структуре алаканрита, проекции вдоль [100]. Центры масс молекул As_4S_4 и As_4S_5 показаны разным цветом.

учетом сложности контактов оказываются структурами средней сложности.

Структуры α - и β -диморфита имеют одинаковые значения H_{mol} , H_{edge} и $H(v, e)$ и, как следствие, H_{molNet} . Единственное существенное различие между ними заключается в разной топологии сетей (**bccu-x** и **tccg-x** соответственно) и разных значениях $H_{\text{edge},0}$. Реальгар и парареальгар тоже имеют одинаковые H_{mol} , H_{edge} , $H(v, e)$ и H_{molNet} , но у этих структур различаются значения не только $H_{\text{edge},0}$,

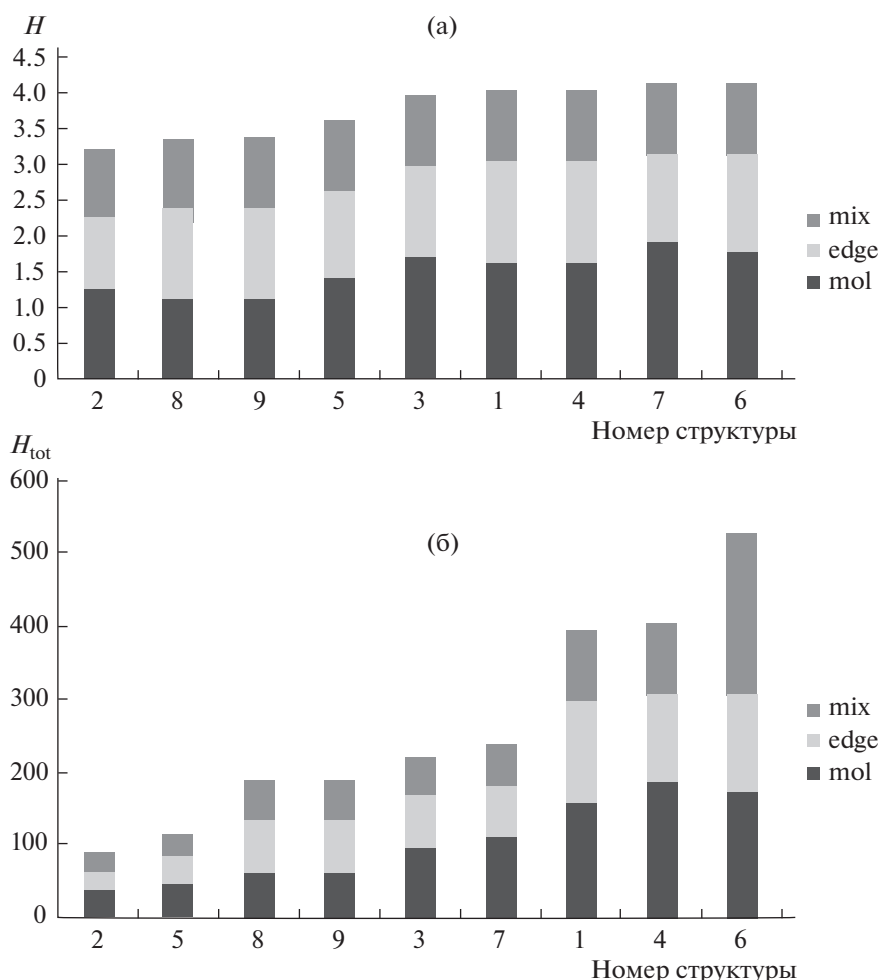


Рис. 6. Для кристаллических структур молекулярных сульфидов мышьяка: а – значения H_{mol} (бит/атом), H_{edge} (бит/контакт) и $H_{mix} \equiv H(v, e)$ (бит/степень свободы); б – $H_{mol,tot}$, $H_{edge,tot}$ и $H_{mix,tot} \equiv H_{tot}(v, e)$ (бит/эл.яч.). Нумерация структур соответствует табл. 4.

но и $H_{mol,0}$: у парареальгара больше топологическая сложность молекулы ($H_{mol,0}$), но меньше ее искажение при переходе в кристалл ($H_{mol} - H_{mol,0}$), в то время как у реальгара больше топологическая сложность сети ($H_{edge,0}$), но меньше ее усложнение ($H_{edge} - H_{edge,0}$). Конфигурационная энтропия кристалла линейно убывает с ростом сложности согласно [58]. Таким образом, у этих модификаций As_4S_4 наблюдается эффект выравнивания конфигурационной энтропии, что должно способствовать сближению их термодинамической стабильности. Как известно, рыхлая желтая корка, покрывающая природные кристаллы реальгара, состоит именно из парареальгара, [28], а не аурипигмента, как считалось ранее. Реальгар и парареальгар обладают самым большим (по абсолютной величине) вкладом H_{edge} в H_{molNet} среди рассмотренных структур.

Структура алакранита, вопреки ожиданиям, не является первой по величине H_{molNet} , хотя, со-

гласно значению сложности по Кривовичеву, она опережает все остальные структуры благодаря $Z'' > 1$. По величине H_{mol} алакранит следует за As_4S_5 орт., по величине $H_{mol,tot}$ – за As_4S_5 орт., парареальгаром и реальгаром.

Интегральные характеристики поверхностей Хиршфельда молекул As_xS_y , не зависящие напрямую от состава, представлены в табл. 6. Величины PI_H , G , а также степени обогащения поверхности Хиршфельда межатомными контактами $As \cdots As$, $S \cdots S$ и $As \cdots S$ демонстрируют хорошую сходимость к среднему значению по выборке. Во всех структурах $E_{AsAs} < 1$, $E_{SS} < 1$ и $E_{AsS} > 1$, т.е. ко-

Таблица 6. Интегральные характеристики поверхностей Хиршфельда молекулярных сульфидов мышьяка

Величина	PI_H , %	G , %	E_{AsAs}	E_{SS}	E_{AsS}
Среднее	96.9	90.0	0.67	0.79	1.26
SD	0.1	0.8	0.13	0.12	0.10

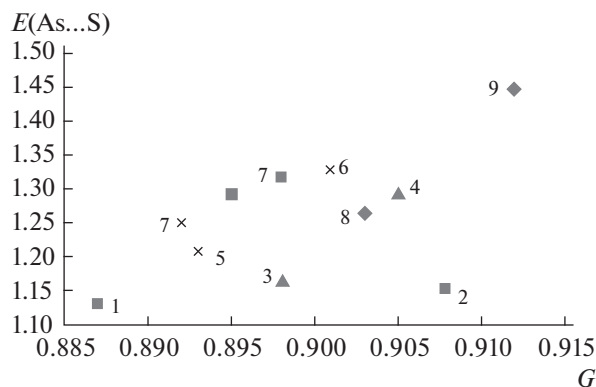


Рис. 7. Зависимость E_{AsS} от глобулярности молекул классов (рис. 1): $\{\alpha\text{-As}_4\text{S}_4\}$ – квадраты; $\{\gamma\text{-As}_4\text{S}_4\}$ – треугольники; $\{\text{As}_4\text{S}_5\}$ – кресты; $\{\text{As}_4\text{S}_3\}$ – ромбы. Нумерация структур соответствует табл. 4.

роткие межатомные контакты $\text{As}\cdots\text{S}$ не случайны, что соответствует ранее полученным результатам топологического анализа электронной плотности [29]. Структура реалгара имеет наименьшие по выборке значения $G = 0.887$ и $E_{AsS} = 1.13$, а структура β -диморфита – наибольшие ($G = 0.912$ и $E_{AsS} = 1.45$), что может косвенно свидетельствовать о влиянии специфичности контактов $\text{As}\cdots\text{S}$ на форму молекулы. Впрочем, простой корреляции G и E_{AsS} не наблюдается (рис. 7).

Сложность слоистых сульфидов мышьяка. Структурная сложность дуранузита, аурипигмента и других структур, имеющих слоистое строение, может быть оценена способом, аналогичным (4)–(6), с заменой молекулярной сети на сеть, сформированную контактами соседних слоев. При замене молекул на бесконечные слои система контактов между структурными единицами описывается не федоровской группой G_3^3 , а одномерной группой G_1^1 , сами слои при этом описываются субпериодическими группами G_2^3 . Группа G_1^1 является результатом проекции слоев на направление нормали к ним. Если в группе G_3^3 кристаллической структуры содержится хотя бы одна ρ -операция симметрии, переводящая верхнюю сторону слоя в нижнюю сторону того же или соседнего слоя, т.е. ревертирующая слой, то $G_1^1 = p1m$. В противном случае $G_1^1 = p1$. Если имеется ρ -операция, связывающая две стороны одного слоя (λ – ρ -операция), то в группе $p1m$ проекция данного слоя занимает орбиту со стабилизатором m , в противном случае он занимает общую орбиту (рис. 8). В группе G_1^1 возможны разные значения Z и Z' , но число симметрически неэквивалентных слоев в структуре обозначим не Z'' , а L'' , чтобы подчеркнуть иную размерность группы. При этом

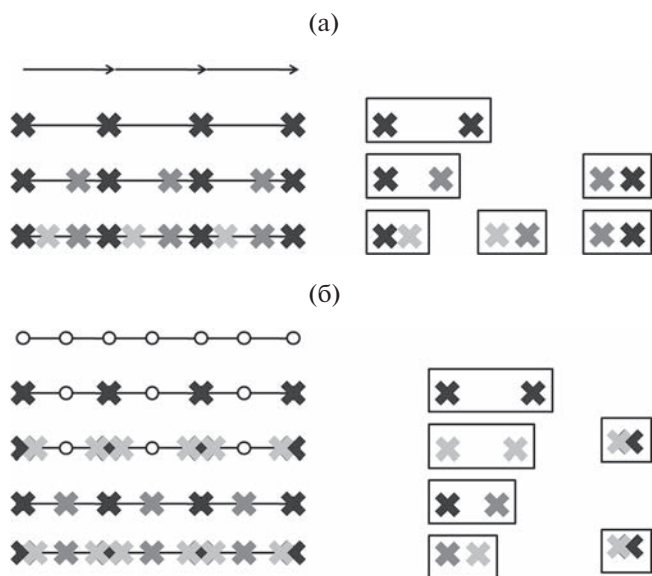


Рис. 8. Слева: а – одномерная группа $p1$ и схемы ее структурных классов (сверху вниз) $p1$, $Z = 1(1)$; $p1$, $Z = 2(1^2)$; $p1$, $Z = 3(1^3)$; б – одномерная группа $p1m$ и схемы ее структурных классов (сверху вниз) $p1m$, $Z = 1(m)$; $p1m$, $Z = 3(1; m)$; $p1m$, $Z = 2(m^2)$; $p1m$, $Z = 4(1; m^2)$. Справа (в прямоугольниках) показаны контакты, порождающие укладку слоев.

$$H_{\text{layNet}} = H(v, e) + \frac{v}{v+e} H_{\text{lay}} + \frac{e}{v+e} H_{\text{edge}}, \quad (17)$$

$$H(v, e) = -\frac{v}{v+e} \log_2 \frac{v}{v+e} - \frac{e}{v+e} \log_2 \frac{e}{v+e}, \quad (18)$$

$$H_{\text{layNet,tot}} = (v+e) H_{\text{layNet}}, \quad (19)$$

$$H_{\text{lay},j} = -\sum_{i=1}^{v_j''} \frac{v_{ij}}{v_j} \log_2 \frac{v_{ij}}{v_j}, \quad (20)$$

$$H_{\text{lay}} = \sum_{j=1}^{L''} \sum_j \frac{v_j}{v_j} H_{\text{lay},j} + H_{L''}, \quad (21)$$

$$H_{L''} = H(v_1, v_2, \dots, v_{L''}), \quad (22)$$

где v – общее число атомов в приведенной элементарной ячейке группы G_3^3 , v_i – число атомов, входящих в состав слоев j -го типа, в расчете на приведенную элементарную ячейку; v_{ij} – число атомов, входящих в состав слоев j -го типа и занимающих i -ю кристаллографическую орбиту G_3^3 ; v_j'' – число орбит, занятых атомами, входящих в состав слоев j -го типа, e – число контактов (теперь не межмолекулярных, а межслоевых) в приведенной элементарной ячейке группы G_3^3 . Значение H_{edge} для межслоевых контактов рассчитается по формуле, аналогичной (2).

У структур дуранузита, аурипигмента и AsS (рис. 9) имеются λ – ρ -операции, вследствие чего

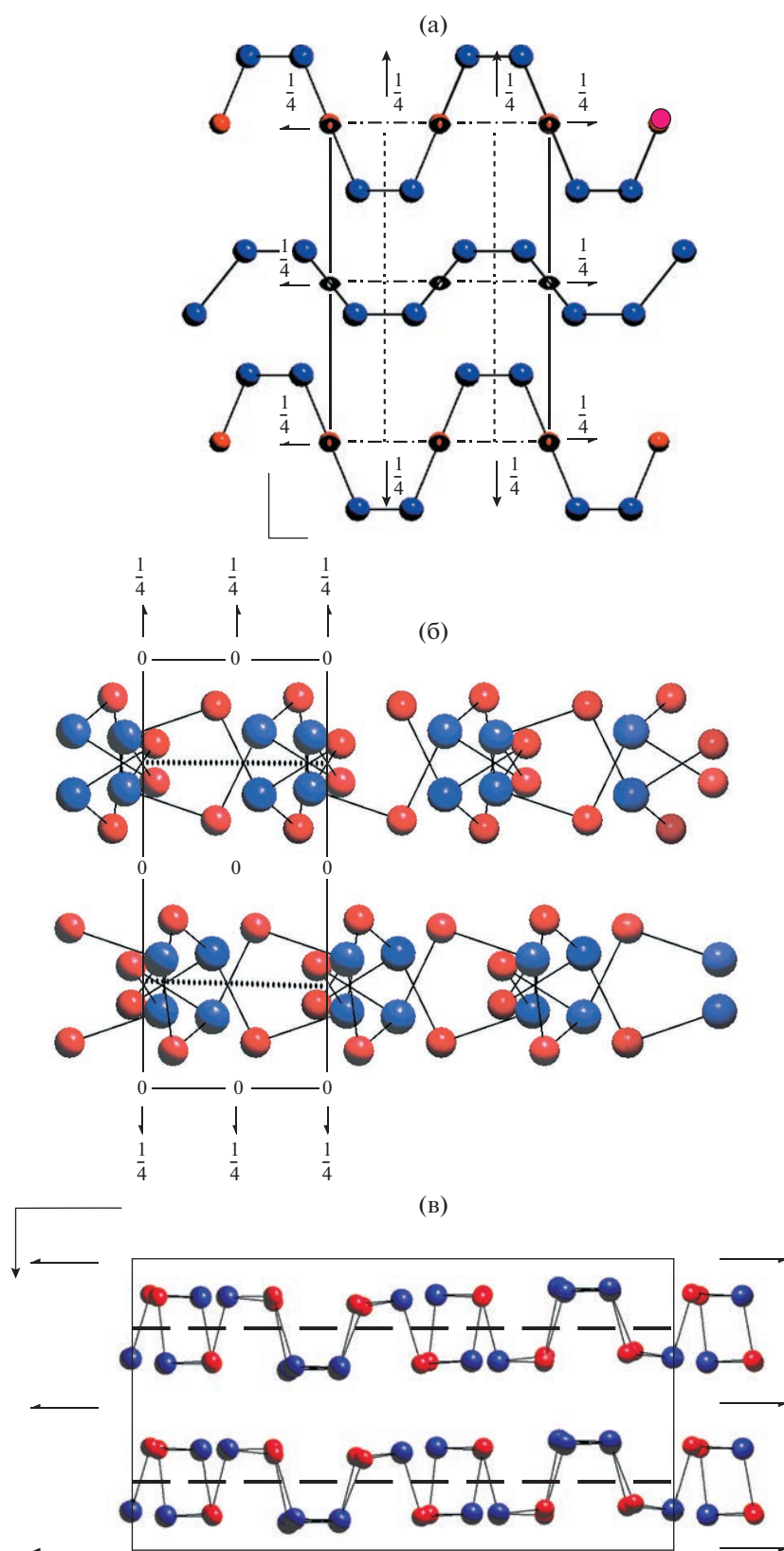


Рис. 9. Слои в структуре: а – дуранузита, вид вдоль X ; б – аурипигмента, вид вдоль Z ; в – AsS, вид вдоль Y .

Таблица 7. Сложность слоистых структур As_xS_y

Структура	Пр. гр.	ν	e	$H(\nu, e)$, бит/с.с.	H_{L^*} , бит/атом	H_{lay} , бит/атом	H_{layNet} , бит/с.с.	$H_{\text{layNet,tot}}$, бит/эл.яч.
As_4S	$Pmna$	10	2	0.650	0.971	1.522	1.918	23.02
As_2S_3	$P2_1/c$	20	2	0.439	0	2.322	2.550	56.10
AsS	$Pca2_1$	64	2	0.196	0	4.000	4.075	268.95

контакты между слоями описываются СК $p1m$, $Z=1(m)$ (аурипигмент и AsS) и $p1m$, $Z=2(m^2)$ (дуранузит). Межслоевые контакты в обоих классах симметрически эквивалентны ($e'' = 0$), следовательно, $H_{\text{edge}} = 0$.

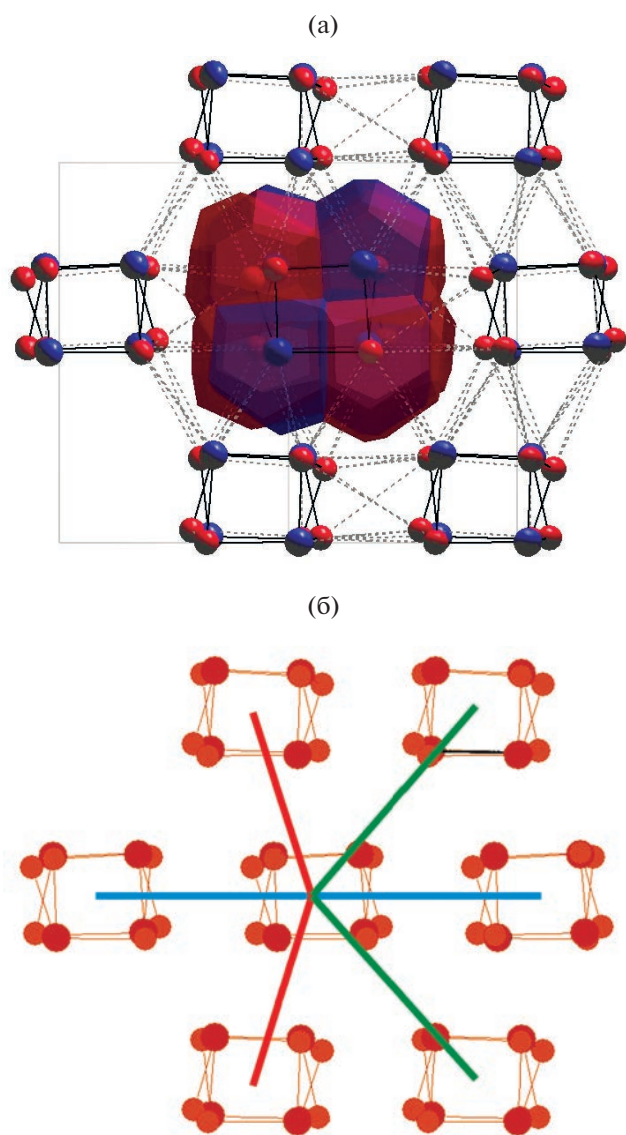


Рис. 10. Цепочечный ПВД и координационное окружение цепочки в структуре AsS_2 (а) и плоская группа межцепочечных контактов pg (б), вид вдоль $[101]$.

Результаты расчета других вкладов в сложность структуры представлены в табл. 7. Неэквивалентные слои содержатся только в структуре дуранузита. Слой $(\text{As})_\infty$, гомеоморфный слоям в структуре черного фосфора, содержит только эквивалентные атомы (As_2), $H_{\text{lay},1}(\text{As}_4\text{S}) = 0$. Другой слой имеет состав As_2S и содержит два сорта атомов (As_1 и S_1), $H_{\text{lay},2}(\text{As}_4\text{S}) = H(2, 1) = 0.918$ бит/атом. $H_{L^*} = H(2, 3) = 0.971$ бит/атом, поэтому согласно (16) $H_{\text{lay}}(\text{As}_4\text{S}) = 0 + 3/5 \times 0.918 + 0.971 = 1.522$ (бит/атом).

Из-за большого соотношения ν/e относительный вклад H_{lay} в H_{layNet} для дуранузита, аурипигмента и AsS составляет 66, 83 и 95% соответственно, в то же время для молекулярных сульфидов мышьяка этот показатель не превышал 50% (среднее 39.7%, $SD = 4.5\%$). Таким образом, сложность слоистых кристаллических структур в отличие от молекулярных определяется главным образом Кривовичевской сложностью.

Сложность цепочечного AsS_2 . При замене молекул на бесконечные цепочки система контактов между ними снова описывается не федоровской группой G_3^3 , а плоской группой G_2^2 , сами цепочки при этом описываются субпериодическими группами G_1^3 . Группа G_2^2 является результатом проекции цепочек на плоское сечение кристаллической структуры. Перечисление получающихся СК вида G_2^2 , $Z = k \left(\bigcup_{j=1}^C G_{0,j}^c \right)$, где C – число симметрически независимых цепочек, выходит за рамки настоящей работы. Алгоритм расчета структурной сложности (17)–(22) применим и к цепочечным структурам с учетом изменения размерности структурного мотива и при замене $L'' \rightarrow C''$, “lay” $\rightarrow$ “cha”, “layNet” $\rightarrow$ “chaNet”.

В [46] AsS_2 трактовалась как слоистая структура, впрочем, с указанием на то, что слои в этой структуре “...состоят из отдельных слабо связанных зигзагообразных колонок, которые протягиваются вдоль диагоналей в плоскости слоя”. Такая трактовка была удобна для сравнения структур AsS_2 и AsS , так как характер строения второй из них – слоистый. Вместе с тем факт цепочечного строения AsS_2 остается бесспорным, что подтверждает топологический анализ структуры (рис. 10а). Структура содержит симметрически

эквивалентные цепочки AsS_2 ($H_{\text{C}} = 0$), контакты между которыми относительно группы pg (рис. 106) распадаются на три класса эквивалентности, так как их середины на плоскости занимают три позиции (a^3). Из этого следует, что $H_{\text{edge}} = H(2, 2, 2) = 1.585$ бит/контакт, $H_{\text{cha}} = 3.585$ бит/атом, $H(v, e) = H(24, 6) = 0.723$ бит/с.с., $H_{\text{chaNet}} = 24/30 \times 3.585 + 6/30 \times 1.585 + 0.723 = 3.908$ (бит/с.с.), $H_{\text{chaNet,tot}} = 30 \times 3.908 = 117.24$ бит/эл.яч.

ВЫВОДЫ

Для всякой кристаллической структуры разные источники структурной информации аддитивны.

Лестничная сложность кристаллических структур может быть измерена независимо от вида образующих кристалл структурных единиц (молекул, цепочек, слоев) основного структурного мотива в соответствии со схемой: топологическая сложность основного мотива $\rightarrow$ структурная сложность основного мотива $\rightarrow$ структурная сложность кристаллической структуры $\leftarrow$ структурная сложность контактов за пределами основного мотива $\leftarrow$ топологическая сложность контактов за пределами основного мотива.

Данная схема продемонстрирована на примере кристаллических структур состава As_xS_y .

Для расчета сложности контактов за пределами основного мотива требуется дополнительная (химическая) информация о взаимодействии структурных единиц кристалла, полученная методами ПВД, поверхностей Хиршфельда и/или анализа электронной плотности.

Предложенная схема может быть полезна для оценки различных структурных вкладов в конфигурационную энтропию кристалла, а также для сравнения сложности полиморфных модификаций одного вещества.

Работа выполнена при частичной поддержке Российского научного фонда (гранты № 20-77-10065 (расчеты информационных индексов) и № 22-13-00122 (топологические расчеты). Концептуализация и теоретический анализ проведены Д.А. Банару в рамках государственного задания ГЕОХИ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Banaru A.M., Aksenov S.M., Krivovichev S.V. // Symmetry (Basel). 2021. V. 13. P. 1399. <https://doi.org/10.3390/sym13081399>
2. Krivovichev S.V. // Angew. Chemie – Int. Ed. 2014. V. 53. P. 654. <https://doi.org/10.1002/anie.201304374>
3. Batsanov A.S. // Acta Cryst. E. 2018. V. 74. P. 570. <https://doi.org/10.1107/S2056989018005339>
4. Spackman M.A., Jayatilaka D. // CrystEngComm. 2009. V. 11. P. 19. <https://doi.org/10.1039/B818330A>
5. Blatov V.A., Shevchenko A.P., Serenzhkin V.N. // Acta Cryst. A. 1995. V. 51. P. 909. <https://doi.org/10.1107/S0108767395006799>
6. Blatov V.A. // Cryst. Rev. 2004. V. 10. P. 249. <https://doi.org/10.1080/08893110412331323170>
7. Shevchenko A.P., Blatov V.A. // Struct. Chem. 2021. V. 32. P. 507. <https://doi.org/10.1007/s11224-020-01724-4>
8. Banaru A.M., Banaru D.A. // J. Struct. Chem. 2020. V. 61. P. 1485. <https://doi.org/10.1134/S0022476620100017>
9. Sabirov D.S., Shepelevich I.S. // Entropy. 2021. V. 23. <https://doi.org/10.3390/e23101240>
10. Hornfeck W. // Acta Cryst. A. 2020. V. 76. P. 534. <https://doi.org/10.1107/S2053273320006634>
11. Banaru A.M., Aksenov S.M. // Symmetry (Basel). 2022. V. 14. P. 220. <https://doi.org/10.3390/sym14020220>
12. Banaru D.A., Banaru A.M., Aksenov S.M. // J. Struct. Chem. 2022. V. 63. https://doi.org/10.26902/JSC_id96300
13. Lloyd S. // IEEE Control Syst. Mag. 2001. V. 21. P. 7. <https://doi.org/10.1109/MCS.2001.939938>
14. Nagaraj N., Balasubramanian K. // Eur. Phys. J. Spec. Top. 2017. V. 226. P. 3251. <https://doi.org/10.1140/epjst/e2016-60347-2>
15. Zefirov Y.V., Zorky P.M. // Russ. Chem. Rev. 1995. V. 64. P. 415. <https://doi.org/10.1070/rc1995v064n05abeh000157>
16. Bader R.F.W. // Acc. Chem. Res. 1985. V. 18. P. 9. <https://doi.org/10.1021/ar00109a003>
17. Jabłoński M. // ChemistryOpen. 2019. V. 8. P. 497. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/open.201900109>
18. Banaru A.M. // Moscow Univ. Chem. Bull. 2019. V. 74. P. 101. <https://doi.org/10.3103/S0027131419030039>
19. van Eijck B.P., Kroon J. // Acta Cryst. B. 2000. V. 56. P. 535. <https://doi.org/10.1107/S0108768100000276>
20. Banaru A.M. // Moscow Univ. Chem. Bull. 2009. V. 64. P. 80. <https://doi.org/10.3103/S0027131409020023>
21. Belsky V.K., Zorky P.M. // Acta Cryst. A. 1977. V. 33. P. 1004.
22. Talis A.L., Everstov A.A., Kraposhin V.S., Simich-Lafitskii N.D. // Met. Sci. Heat Treat. 2021. V. 62. P. 725. <https://doi.org/10.1007/s11041-021-00629-1>
23. Talis A.L., Kraposhin V.S., Arestov V. // Met. Sci. Heat Treat. 2022. V. 63. P. 618. <https://doi.org/10.1007/s11041-022-00738-5>
24. Talis A.L., Kraposhin V.S., Everstov A.A. // Met. Sci. Heat Treat. 2022. V. 64. P. 338. <https://doi.org/10.1007/s11041-022-00811-z>
25. Maleev A.V., Gevorgyan A.A., Potekhin K.A. // J. Struct. Chem. 2018. V. 59. P. 455. <https://doi.org/10.1134/S0022476618020294>

26. Mackenzie C.F., Spackman P.R., Jayatilaka D., Spackman M.A. // *IUCrJ*. 2017. V. 4. P. 575.
<https://doi.org/10.1107/S205225251700848X>
27. Lord E.A., Banaru A.M. // *Moscow Univ. Chem. Bull.* 2012. V. 67. P. 50.
<https://doi.org/10.3103/S0027131412020034>
28. Bonazzi P., Bindi L. // *Z. Krist. - Cryst. Mater.* 2008. V. 223. P. 132.
<https://doi.org/doi:10.1524/zkri.2008.0011>
29. Gibbs G.V., Wallace A.F., Downs R.T. et al. // *Phys. Chem. Mineral.* 2011. V. 38. P. 267.
<https://doi.org/10.1007/s00269-010-0402-3>
30. Blatov V.A., Shevchenko A.P., Proserpio D.M. // *Cryst. Growth Des.* 2014. V. 14. P. 3576.
<https://doi.org/10.1021/cg500498k>
31. O'Keeffe M., Peskov M.A., Ramsden S.J., Yaghi O.M. // *Acc. Chem. Res.* 2008. V. 41. P. 1782.
<https://doi.org/10.1021/ar800124u>
32. The Samara Topological Data Center "TopCryst," available at <https://topcryst.com/>, n.d.
33. Zorky P.M. // *J. Mol. Struct.* 1996. V. 374. P. 9.
34. Madelung O., Rössler U., Schulz M. 2010
<http://www.springermaterials.com>
35. Kyono A. // *Am. Mineral.* 2009. V. 94. P. 451.
<https://doi.org/doi:10.2138/am.2009.3075>
36. Lepore G.O., Ballaran T.B., Nestola F. et al. // *Mineral. Mag.* 2012. V. 76. P. 963.
<https://doi.org/10.1180/minmag.2012.076.4.12>
37. Kutoglu A. // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1976. V. 419. P. 176.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1002/zaac.19764190211>
38. Bonazzi P., Menchetti S., Pratesi G. // *Am. Mineral.* 1995. V. 80. P. 400.
<https://doi.org/10.2138/am-1995-3-422>
39. Bindi L., Popova V., Bonazzi P. // *Can. Mineral.* 2003. V. 41. P. 1463.
<https://doi.org/10.2113/gscanmin.41.6.1463>
40. Bindi L., Bonazzi P. // *Am. Mineral.* 2007. V. 92. P. 617.
<https://doi.org/doi:10.2138/am.2007.2332>
41. Pratesi G., Zoppi M. // *Am. Mineral.* 2015. V. 100. P. 1222.
<https://doi.org/doi:10.2138/am-2015-5045>
42. Gavezzotti A., Demartin F., Castellano C., Campostrini I. // *Phys. Chem. Miner.* 2013. V. 40. P. 175.
<https://doi.org/10.1007/s00269-012-0559-z>
43. Bonazzi P., Lepore G.O., Bindi L. // *Eur. J. Mineral.* 2016. V. 28. P. 147.
<https://doi.org/10.1127/ejm/2015/0027-2474>
44. Mullen D.J.E., Nowacki W. // *Z. Krist.* 1972. B. 136. S. 48.
<https://doi.org/doi:10.1524/zkri.1972.136.1-2.48>
45. Brazhkin V.V., Bolotina N.B., Dyuzheva T.I. et al. // *CrystEngCommun.* 2011. V. 13. P. 2599.
<https://doi.org/10.1039/C0CE00861C>
46. Bolotina N.B., Brazhkin V.V., Dyuzheva T.I. et al. // *JETP Lett.* 2014. V. 98. P. 539.
<https://doi.org/10.1134/S0021364013220025>
47. Siidra O.I., Zenko D.S., Krivovichev S. V // *Am. Mineral.* 2014. V. 99. P. 817.
48. Aroyo M.I., Perez-Mato J.M., Orobengoa D. et al. // *Bulg. Chem. Commun.* 2011. V. 43. P. 183.
49. McKinnon J.J., Mitchell A.S., Spackman M.A. // *Chem. - A Eur. J.* 1998. V. 4. P. 2136.
[https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-3765\(19981102\)4:11<2136::AID-CHEM2136>3.0.CO;2-G](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-3765(19981102)4:11<2136::AID-CHEM2136>3.0.CO;2-G)
50. Mckinnon J.J., Mark A., Anthony S. // *Acta Cryst. B.* 2004. V. 60. P. 627.
<https://doi.org/10.1107/S0108768104020300>
51. Meyer A.Y. // *Chem. Soc. Rev.* 1986. V. 15. P. 449.
<https://doi.org/10.1039/CS9861500449>
52. Jelsch C., Ejsmont K., Huder L. // *IUCrJ.* 2014. V. 1. P. 119.
<https://doi.org/10.1107/S2052252514003327>
53. O'Keeffe M., Treacy M.M.J. // *Symmetry (Basel)*. 2022. V. 14. P. 822.
<https://doi.org/10.3390/sym14040822>
54. Shpotyuk O., Hyla M., Shpotyuk Y. et al. // *Comput. Mater. Sci.* 2021. V. 198. P. 110715.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2021.110715>
55. Pidcock E., Motherwell W.D.S., Cole J.C. // *Acta Cryst. B.* 2003. V. 59. P. 634.
<https://doi.org/10.1107/S0108768103012278>
56. Carugo O., Blatova O.A., Medrish E.O. et al. // *Sci. Rep.* 2017. V. 7. P. 1.
<https://doi.org/10.1038/s41598-017-12699-4>
57. Eon J.G. // *Acta Cryst. A.* 2016. V. 72. P. 376.
<https://doi.org/10.1107/S2053273316003867>
58. Krivovichev S.V. // *Acta Cryst. B.* 2016. V. 72. P. 274.
<https://doi.org/10.1107/s205252061501906x>

СТРУКТУРА НЕОРГАНИЧЕСКИХ
СОЕДИНЕНИЙ

УДК 548.736

ЗАПОЛНЕНИЕ КАНАЛОВ ЦЕОЛИТНОГО КАРКАСА В ТРИГОНАЛЬНОМ
ПОЛЯРНОМ НОНАБОРАТЕ $\text{Ba}_3\text{Na}_{0.9}(\text{OH})_{1.9}[\text{B}_9\text{O}_{16}][\text{B}(\text{OH})_3]$ © 2023 г. А. П. Топникова^{1,*}, Е. Л. Белоконева¹, О. В. Димитрова¹, А. С. Волков¹, Л. В. Зорина²¹Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия²Институт физики твердого тела РАН, Черноголовка, Россия* E-mail: nastya_zorina@rambler.ru

Поступила в редакцию 03.11.2022 г.

После доработки 12.12.2022 г.

Принята к публикации 12.12.2022 г.

Кристаллы нового тригонального бората $\text{Ba}_3\text{Na}_{0.9}(\text{OH})_{1.9}[\text{B}_9\text{O}_{16}][\text{B}(\text{OH})_3]$ (пр. гр. $P31c$, $a = 10.23684(15)$, $c = 8.72926(13)$ Å) получены в условиях мягкого гидротермального синтеза. Исследовано заполнение каналов в каркасе полярного нонабората. Оно отличается от установленного ранее и соответствует основным особенностям данного структурного типа. Сохраняются молекулы сассолина в канале, и присутствует дополнительная ОН-группа, которая входит в координацию Ва.

DOI: 10.31857/S0023476123020200, EDN: BSWCKC

ВВЕДЕНИЕ

Кристаллы боратов вызывают большой интерес в материаловедении, так как обладают целым рядом различных физических и химических свойств: лазерными, магнитными, люминесцентными, нелинейно-оптическими, ионопроводящими. В то же время способность бора иметь двоякую координацию определяет большое разнообразие анионных радикалов, что позволяет ожидать новых находок в данном классе соединений.

Согласно базам данных [1, 2] известно большое количество Ва-боратов, которые активно исследуют во всем мире: России, Китае, США, Франции, Австрии, Германии. Гидротермальный синтез является наиболее эффективным и часто используемым методом получения кристаллов этих соединений. Ва-бораты, среди которых преобладают соединения со сложными каркасными и слоистыми структурами, содержат различные анионные радикалы. Согласно систематике боратов [3] структуры делят по основным строительным блокам на различные классы, такие как орто-, диорто-, три-, тетра-, пента-, гексабораты. В последние годы было исследовано большое количество сложных боратов с несколькими типами блоков в одной структуре, относящихся к классу полиборатов. К данному классу можно отнести такие соединения, как $\text{Ba}_2[\text{B}_{10}\text{O}_{17}]$ [4], $\text{Ba}_2\text{Li}[\text{B}_5\text{O}_{10}]$ [5], $\text{BaBi}_2[\text{B}_4\text{O}_{10}]$ [6], $\text{Ba}_{0.975}[\text{B}_6\text{O}_9(\text{OH})(\text{O}_{0.975}\text{Br}) \cdot \text{B}_2\text{O}(\text{OH})_3]$ [7], $\text{Ba}_2[\text{B}_6\text{O}_9(\text{OH})_2][\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH}_4)](\text{OH}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [8],

$\text{Li}_9\text{Ba}[\text{B}_{15}\text{O}_{27}](\text{CO}_3)$ [9], $\text{Ba}_{5.5}\text{B}_{13}\text{O}_{22}(\text{PO}_4)(\text{OH})_3$ [9], $\text{Ba}_4\text{K}_2\text{Zn}_5[(\text{B}_3\text{O}_6)_3(\text{B}_9\text{O}_{19})]$ [10] и другие [11]. Для них характерны нелинейно-оптические, ионопроводящие и люминесцентные при вхождении редкоземельных элементов свойства.

Синтез Ва, Na-бората был повторен с целью получения более качественных кристаллов и проверки структурных данных о заполнении крупных каналов каркаса. Ранее структура была определена как разупорядоченная и низкосимметричная по сравнению с тригональными представителями [12].

В настоящей работе приведены условия гидротермального синтеза и расшифровка структуры новых кристаллов Ва, Na-бората, сопоставлены особенности заполнения каналов родственных боратов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез, состав и свойства кристаллов. Кристаллы нового бората получены в гидротермальных условиях при температуре 280°C и давлении ~70 атм. Коэффициент заполнения автоклава выбран таким образом, чтобы давление оставалось постоянным. Массовое соотношение исходных компонентов составляло $\text{BaO} : \text{B}_2\text{O}_3 = 1 : 1$, взятых в количестве 1.0 г (6.5 ммоль) и 1.0 г (14.4 ммоль) соответственно. Небольшое количество NaNO_3 (0.3 г, 3.5 ммоль) и NaF (0.2 г, 4.8 ммоль) было добавлено в раствор в качестве минерализатора. Отношение твердой и жидкой фаз составляло 1 : 5. Синтез проводили в стан-

Таблица 1. Кристаллографические характеристики, данные эксперимента и результаты уточнения структуры $\text{Ba}_3\text{Na}_{0.9}(\text{OH})_{1.9}[\text{B}_9\text{O}_{16}][\text{B}(\text{OH})_3]$

Химическая формула	$\text{Ba}_3\text{Na}_{0.9}(\text{OH})_{1.9}[\text{B}_9\text{O}_{16}][\text{B}(\text{OH})_3]$
<i>M</i>	880.15
Сингония, пр. гр., <i>Z</i>	Тригональная, <i>P31c</i> , 2
<i>a</i> , <i>c</i> , Å	10.23684(15), 8.72926(13)
<i>V</i> , Å ³	792.21(3)
<i>D_x</i> , г/см ³	3.669
Излучение; λ, Å	MoK α ; 0.71073
μ, мм ⁻¹	7.523
<i>T</i> , К	161(2)
Размер образца, мм	0.019 × 0.035 × 0.470
Дифрактометр	Oxford Diffraction Gemini R
Тип сканирования	Ω
θ _{max} , град	37.454
Пределы <i>hkl</i>	−17 ≤ <i>h</i> ≤ 17, −16 ≤ <i>k</i> ≤ 17, −14 ≤ <i>l</i> ≤ 14
Количество рефлексов: измеренных/независимых (<i>N</i> ₁)/ <i>c I</i> ≥ 3 σ(<i>I</i>) (<i>N</i> ₂), <i>R</i> _{int}	15047/2725/2650, 0.0311
Метод уточнения	МНК по <i>F</i> ² (<i>hkl</i>)
Весовая схема	1/[σ ² (<i>F</i> _o) ² + (0.0309 <i>P</i>) ² + + (3.2212 <i>P</i>)], <i>P</i> = [max(<i>F</i> _o) ² + 2(<i>F</i> _c) ²]/3
Число параметров	100
<i>R</i> / <i>wR</i> по <i>N</i> ₁	0.0290, 0.0708
<i>R</i> / <i>wR</i> по <i>N</i> ₂	0.0277, 0.0701
<i>S</i>	1.175
Δρ _{min} /Δρ _{max} , э/Å ³	−2.111/3.380
Программы	SHELX [14] (WinGX [15])

дартном автоклаве объемом 7 см³, футерованном фторопластом. Длительность эксперимента составила 14 сут, что было необходимо для полного завершения реакции. Значение pH, измеренное после прохождения реакции, было равно 3.

Под бинокулярным микроскопом обнаружены бесцветные прозрачные игольчатые кристаллы, дающие веерообразные сростки размером до 0.25 мм. Состав кристаллов был определен с помощью рентгеноспектрального анализа в лаборатории локальных методов исследования вещества МГУ на микрозондовом комплексе на базе растрового электронного микроскопа Jeol JSM-6480LV и показал присутствие атомов Ba и Na.

Рентгеноструктурное исследование. Для монокристалльного рентгеноструктурного анализа Ba,Na-силиката выбран небольшой кристалл игольчатой формы размером 0.019 × 0.035 ×

× 0.470 мм. Параметры измерены на дифрактометре XCalibur S с CCD-детектором. Набор дифракционных данных получен при температуре 161 К в полной сфере обратного пространства на дифрактометре Oxford Diffraction Gemini R с CCD-детектором. Обработка данных выполнена по программе CrysAlisPro [13].

Структура Ba,Na-силиката расшифрована прямыми методами с помощью программы SHELXS [14] комплекса WinGX [15] в тригональной группе *P31c* (№ 159). Установлены позиции атомов Ba, Na, B1–B3 и атомов кислорода O1–O7, из которых атом O6 входит в OH-группу и в координацию только атомов Na и Ba. Из разностного синтеза электронной плотности были добавлены атом B4 и координирующий его по треугольнику атом O8(OH). Полученная на этом этапе модель отвечала исследованным ранее Pb- и Pb,Ba-боратам [16, 12], позиции атомов Na совпадали с моделью [12]. Однако наблюдались отличия: был локализован дополнительный атом кислорода O9, который находился на достаточно большом расстоянии от остальных атомов и был задан как атом, входящий в дефицитную OH-группу, на основе анализа высоты пика на картах разностного синтеза электронной плотности и полученных тепловых смещений. Немного завышенный параметр тепловых смещений атома Na позволил задать неполную заселенность позиции 0.9 и сбалансировать итоговую формулу соединения. Структурную модель уточняли методом наименьших квадратов по программе SHELXL [17] комплекса WinGX [15] в анизотропном приближении параметров смещений для всех атомов, кроме O9. Фактор уточнения составил *R* = 2.77%. Заключительная кристаллохимическая формула исследованного бората — $\text{Ba}_3\text{Na}_{0.9}(\text{OH})_{0.9}(\text{OH})[\text{B}_9\text{O}_{16}][\text{B}(\text{OH})_3]$, *Z* = 2.

Кристаллографические данные, характеристики эксперимента и результаты уточнения структуры приведены в табл. 1, координаты атомов и параметры атомных смещений — в табл. 2, основные межатомные расстояния — в табл. 3. Полная информация о структуре находится в базе данных CCDC (CSD) [1], номер депозита 2212563. Рисунки выполнены с использованием программы ATOMS [18].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Структурный тип изученного соединения был впервые обнаружен для тригонального $\text{Pb}_3(\text{OH})[\text{B}_9\text{O}_{16}][\text{B}(\text{OH})_3]$ (пр. гр. *P31c*) [19, 16]. При вхождении небольшого количества Ba в структуру ($\text{Pb}_{2.1}\text{Ba}_{0.9}$)(OH)[B_9O_{16}][$\text{B}(\text{OH})_3$] тригональная симметрия сохраняется, и канал заполнен $\text{B}(\text{OH})_3$ -группами [12]. Та же пространственная группа и заполнение каналов установлены для практиче-

Таблица 2. Координаты атомов и эквивалентные параметры атомных смещений в структуре $Ba_3Na_{0.9}(OH)_{1.9}[B_9O_{16}][B(OH)_3]$

Атом	Заселенность	x/a	y/b	z/c	$U_{eq}, \text{\AA}^2$
Ba	1.0	0.11900(3)	0.38548(4)	0.570(2)	0.01152(7)
Na	0.9	0.333333	0.666667	0.283(2)	0.0106(8)
B1	1.0	0.3975(6)	0.4294(6)	0.883(2)	0.0052(7)
B2	1.0	0.2108(6)	0.5035(6)	0.920(2)	0.0057(7)
B3	1.0	0.3063(6)	0.4263(6)	0.146(2)	0.0052(7)
B4	1.0	0	0	0.8527(3)	0.093(16)
O1	1.0	0.3926(4)	0.3920(4)	0.552(2)	0.0063(5)
O2	1.0	0.333333	0.666667	0.901(2)	0.0046(9)
O3	1.0	0.7943(4)	0.2604(4)	0.589(2)	0.0047(5)
O4	1.0	0.2529(4)	0.4091(4)	0.836(2)	0.0053(5)
O5	1.0	0.3243(4)	0.4319(4)	0.302(2)	0.0058(5)
O6(OH)	1.0	0.333333	0.666667	0.536(2)	0.0072(10)
O7	1.0	0.9303(4)	0.4120(4)	0.363(2)	0.0052(5)
O8(OH)	1.0	0.0031(13)	0.1368(11)	0.853(3)	0.173(12)
O9(OH)	0.3	0.139(4)	0.095(4)	0.601(3)	0.053(7)*

* Изотропные тепловые смещения атома

ски идентичного по составу $(Pb_{2.16}Ba_{0.84})(OH)[B_9O_{16}][B(OH)_3]$ и для чисто бариевого нонабората $Ba_3(OH)[B_9O_{16}][B(OH)_3]$ [20]. Кристалл нового тригонального $Ba_3Na_{0.9}(OH)_{1.9}[B_9O_{16}][B(OH)_3]$ близок по составу к исследованному ранее $Ba_3Na(OH)[B_9O_{16}][B(OH)_4]$ [12], структура которого уточнена в моноклинной и триклинной группах. Понижение симметрии было обусловлено заполнением крупных каналов с разупорядочением и нарушением тригональной симметрии. Все структуры имеют анионный радикал, составленный из нонаборатных блоков 9 : $[(6T) + 3\Delta]$, представленных шестью тетраэдрами и тремя дополнительными треугольниками, которые соединяются по вершинам в полярный каркас цеолитного характера с крупными полостями (рис. 1). В исследованной структуре атомы Ba располагаются у стенок каналов, позиции атомов Na также совпадают с установленными в [12]. Они координированы атомами O и OH-группами и имеют высокие координационные числа (КЧ): $KЧ_{Ba} = 8$ с расстояниями от 2.622 до 3.02 $\text{\AA}$, $KЧ_{Na} = 7$ с расстояниями от 2.211 до 2.468 $\text{\AA}$. В центрах пустот находятся изолированные треугольники $[B(OH)_3]$ — молекулы сассолина H_3BO_3 с плоскостями, параллельными ab . Однако в исследованном ранее Ba,Na-соединении наиболее вероятной была тетраэдрическая координация канального атома B4 — за счет этого сохранялась электронейтральность формулы при вхождении Na. Наблюдалось разупорядочение атомов бора,

Таблица 3. Основные межатомные расстояния B—O в структуре $Ba_3Na_{0.9}(OH)_{1.9}[B_9O_{16}][B(OH)_3]$

Атомы	Расстояния, $\text{\AA}$
B1O ₄ -тетраэдр	
B1—O4	1.447(6)
B1—O5	1.469(6)
B1—O7	1.479(6)
B1—O1	1.517(6)
$\langle B1-O \rangle$	1.478
B2O ₄ -тетраэдр	
B2—O4	1.437(6)
B2—O7	1.443(6)
B2—O2	1.516(5)
B2—O3	1.516(6)
$\langle B2-O \rangle$	1.478
B3O ₃ -треугольник	
B3—O1	1.367(6)
B3—O5	1.372(6)
B3—O3	1.376(6)
$\langle B3-O \rangle$	1.371
B4(OH) ₃ -треугольник	
B4—O8 $\times$ 3	1.385(1)
$\langle B3-O \rangle$	1.385

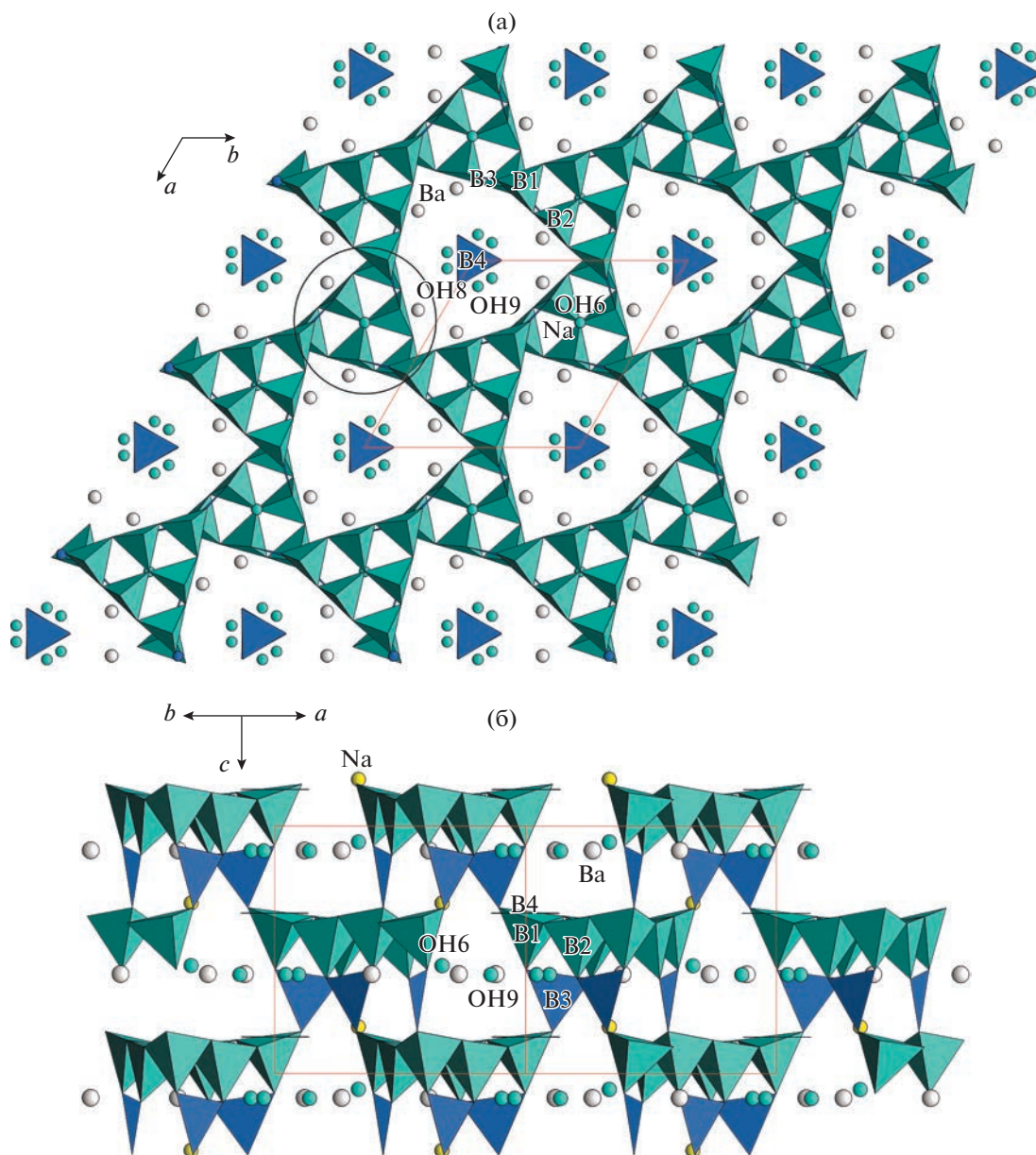


Рис. 1. Кристаллическая структура $\text{Ba}_3\text{Na}_{0.9}(\text{OH})_{1.9}[\text{B}_9\text{O}_{16}][\text{V}(\text{OH})_3]$ в проекциях на плоскость ab (а) и параллельно оси c (б). Показаны VO_4 -тетраэдры и VO_3 -треугольники каркаса и группы сассолина, атомы Ba, Na и OH-группы обозначены шариками.

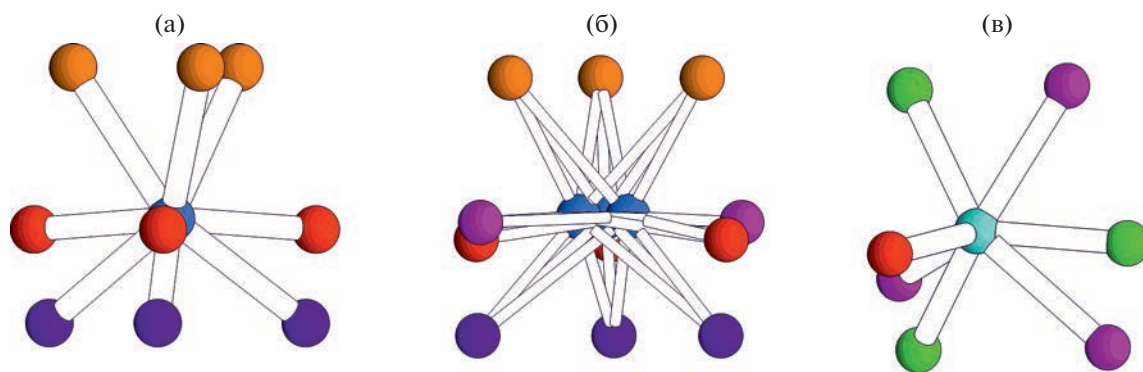


Рис. 2. Статистически заселенные тетраэдры в канале структур $\text{Ba}_3\text{Li}(\text{OH})[\text{B}_9\text{O}_{16}][\text{V}(\text{OH})_4]$ (а), $\text{Sr}_3\text{Na}(\text{OH})[\text{B}_9\text{O}_{16}][\text{V}(\text{OH})_4]$ (б) и $\text{Ba}_3\text{Na}(\text{OH})[\text{B}_9\text{O}_{16}][\text{V}(\text{OH})_4]$ (в).

которые статистически заселяли два тетраэдра, что нарушало тригональную симметрию (рис. 2а). В рассматриваемом случае пр. гр. $P31c$ сохраняется, однако имеет место треугольная координация атома В4. Дополнительная ОН-группа входит в канал структуры, координируя атом Ва на расстоянии $\sim 3.08 \text{ \AA}$, и компенсирует дефицит атомов Na.

В последнее время исследованы два новых нонабората: $\text{Ba}_3\text{Li}(\text{OH})[\text{B}_9\text{O}_{16}][\text{B}(\text{OH})_4]$ (исследован дважды [21, 22]), и $\text{Sr}_3\text{Na}(\text{OH})[\text{B}_9\text{O}_{16}][\text{B}(\text{OH})_4]$ [23]. Все три структурных исследования регистрировали тетраэдрическую координацию атома бора в каналах структуры при сильном разупорядочении координирующих атомов кислорода и даже атома В в Sr_3Na -нонаборате, что близко к результату, полученному для $\text{Ba}_3\text{Na}(\text{OH})[\text{B}_9\text{O}_{16}][\text{B}(\text{OH})_4]$ в [12] (рис. 2).

Основной отличительной особенностью синтеза Ba_3Na -бората, изученного в настоящей работе, от опубликованного ранее является использование нитрат-фторидных гидротермальных растворов вместо карбонат-фторидных, что позволило получить более качественные кристаллы. Данные условия являются наиболее оптимальными для синтеза боратов представленного семейства. Соединения $\text{Ba}_3\text{Li}(\text{OH})(\text{B}_9\text{O}_{16})[\text{B}(\text{OH})_4]$ и $\text{Sr}_3\text{Na}(\text{OH})(\text{B}_9\text{O}_{16})[\text{B}(\text{OH})_4]$ также были получены в присутствии в растворах ионов NO_3^- и F^- в качестве минерализаторов.

ВЫВОДЫ

В результате повторно проведенных опытов по гидротермальному синтезу получен тригональный борат $\text{Ba}_3\text{Na}_{0.9}(\text{OH})_{1.9}[\text{B}_9\text{O}_{16}][\text{B}(\text{OH})_3]$, дополняющий семейство тригональных каркасных нонаборатов, которые привлекают внимание исследователей благодаря высоким нелинейно-оптическим характеристикам, впервые исследованным в [12]. Для данного семейства нонаборатов при отсутствии в составе щелочных металлов наблюдается вхождение группы сассолина в канал. В новой структуре заселение каналов более сбалансировано по сравнению с исследованными ранее соединениями, содержащими разупорядоченные атомы щелочных металлов. Результаты говорят о влиянии условий роста на формирование кристаллов, а также о возможности ионного обмена в семействе, которое обладает выраженными нелинейно-оптическими свойствами.

Авторы выражают благодарность Н.В. Зубковой за помощь в определении параметров с использованием дифрактометра XCalibur S кафедры кристаллографии (МГУ), а также со-

трудникам лаборатории локальных методов исследования вещества МГУ за определение состава кристаллов.

Работа выполнена частично в рамках госзадания ИФТТ РАН (Зорина Л.В.), а также при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 20-03-00702 А) (А.С. Волков).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. The Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC). Inorganic Crystal Structure Data Base — ICSD. <https://www.ccdc.cam.ac.uk/>, <http://www.fiz-karlsruhe.de>
2. Crystallography Open Database. crystallography.net/cod
3. Christ C.L., Clark J.R. // Phys. Chem. Miner. 1977. V. 2. P. 59.
4. Liu L., Su X., Yang Y. et al. // Dalton Trans. 2014. V. 43. P. 8905.
5. Smith R.W., Keszler D.A. // Mater. Res. Bull. 1989. V. 24. P. 725.
6. Bubnova R.S., Krivovichev S.V., Filatov S.K. et al. // J. Solid State Chem. 2007. V. 180. P. 596.
7. Белоконева Е.Л., Стефанович С.Ю., Димитрова О.В. // Кристаллография. 2012. Т. 57. С. 70.
8. Wei Q., Sun L., Zhang J., Yang G.-Y. // Dalton Trans. 2017. V. 46. P. 7911.
9. Heyward C., McMillen C.D., Kolis J. // J. Solid State Chem. 2013. V. 203. P. 166.
10. Chen X., Wu L., Chang X., Xiao W. // Solid State Sci. 2014. V. 27. P. 47.
11. Топникова А.П., Белоконева Е.Л. // Успехи химии. 2019. Т. 88. № 2. С. 204.
12. Белоконева Е.Л., Стефанович С.Ю., Димитрова О.В. и др. // Кристаллография. 2009. Т. 54. № 5. С. 860.
13. Agilent (2014). CrysAlis PRO. Agilent Technologies Ltd, Yarnton, Oxfordshire, England.
14. Sheldrick G.M. // Acta Cryst. A. 2008. V. 64. P. 112.
15. Farrugia L.J. // J. Appl. Cryst. 2012. V. 45. P. 849.
16. Белоконева Е.Л., Стефанович С.Ю., Борисова Т.А., Димитрова О.В. // Журн. неорганической химии. 2001. Т. 46. С. 1788.
17. Sheldrick G.M. // Acta Cryst. C. 2015. V. 71. P. 3.
18. Dowty E. ATOMS. Shape Software, Kingsport, Tennessee, USA, 2006.
19. Grube H.H. // Fortsch. Mineral. 1981. B. 59. S. 58.
20. Lu J., Shi G., Wu H. et al. // RSC Adv. 2017. V. 7. P. 20259.
21. Wu Ch., Song J., Li L. et al. // J. Mater. Chem. C. 2016. V. 4. P. 8189.
22. Wei Q., Wang J.-J., He Ch. et al. // Chem. Eur. J. Commun. 2016. V. 22. P. 10759.
23. Wu Ch., Jiang X., Lin L. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. 2021. V. 60. № 52. P. 27151.

СТРУКТУРА НЕОРГАНИЧЕСКИХ
СОЕДИНЕНИЙ

УДК 546.47

ЛОКАЛЬНОЕ АТОМНОЕ ОКРУЖЕНИЕ ИОНОВ Zn^{2+} В ВОДНОМ
РАСТВОРЕ $ZnCl_2$ НИЗКОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ: ИССЛЕДОВАНИЯ
МЕТОДОМ СПЕКТРОСКОПИИ XANES© 2023 г. В. Ю. Лысенко¹, М. А. Кременная¹, Г. Э. Яловега^{1,*}¹Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону, Россия

* E-mail: yalovega@sfedu.ru

Поступила в редакцию 20.12.2022 г.

После доработки 20.12.2022 г.

Принята к публикации 27.12.2022 г.

На основе литературных данных проанализировано разнообразное локальное окружение ионов цинка в растворе $ZnCl_2$, зависящее от симметрии, типа лигандов, а также от концентрации раствора. Проведен теоретический анализ экспериментальных спектров XANES для *K*-края поглощения цинка в водном растворе $ZnCl_2$ критически малой концентрации (10^{-3} М). Показано, что доминирующими в этом растворе являются комплексы $Zn(H_2O)_6^{2+}$ с ионами Zn^{2+} , находящимися в октаэдрическом окружении молекулами воды.

DOI: 10.31857/S002347612302011X, EDN: BQHCUB

ВВЕДЕНИЕ

Практически все биохимические процессы протекают в растворах, в которых атомная и электронная структуры растворяемого вещества могут быть модифицированы растворителем. Исследование локального окружения переходных металлов в растворе — актуальная и достаточно сложная задача вследствие возможности их комплексообразования с молекулами растворителя, влияющего на реакционную способность. Например, цинк может быть полезным микроэлементом или токсикантом почти для всех существующих живых форм в зависимости от концентрации раствора и координации ионов цинка [1]. Высокая растворимость хлорида цинка в водном растворе определяет его роль в живой природе, так как от этого зависит его биоаккумуляция в организмах и растениях [2]. Кроме того, интерес к растворам $ZnCl_2$ обусловлен их использованием в качестве активизирующего агента при адсорбции ионов различных металлов из сточных вод [3, 4] и катализе [5].

Локальную структуру иона Zn^{2+} в водных растворах $ZnCl_2$ изучали в разное время экспериментально и теоретически, в том числе в зависимости от концентрации раствора. В основном эти исследования проводили для больших концентраций хлорида цинка в водном растворе — от 1 до 30 М. Малые концентрации, менее 1 М, практически не исследовали. Однако именно они наиболее значимы при исследовании биологических

процессов. Растворы концентрацией от 5 до 27.5 М исследовали методом рентгеновской дифракции. В таких высококонцентрированных растворах цинк тетраэдрически координирован тремя хлоридными лигандами и одной молекулой воды [6]. Результаты спектроскопии комбинационного рассеяния света не дали однозначного ответа на вопрос о локальном окружении ионов цинка в водном растворе $ZnCl_4^{2-}$. Обсуждалась вероятность существования как тетраэдрически координированного хлором цинка, так и октаэдрически координированных комплексов $ZnCl_4(H_2O)_2^{2-}$. Более поздние исследования подтвердили тетраэдрическую координацию Zn^{2+} в растворах большой концентрации [7]. Так как точную информацию о локальной структуре металлического центра в растворах часто трудно определить экспериментально, был проведен ряд исследований раствора $ZnCl_2$ методами многомасштабного моделирования. Структура и энергия образования хлоридов цинка ($ZnCl_n^{2-n}$, $n = 0–4$) в водном растворе была изучена *ab initio* квантово-механическими методами. Было предсказано существование комплексов $Zn(H_2O)_6^{2+}$, $ZnCl_2(H_2O)_2$, $ZnCl_3(H_2O)^-$ и $ZnCl_4^{2-}$ в растворе [8]. Природа делокализации электронов при переходе от лигандов к металлам в первой координационной сфере высокоспино-

вых комплексов $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+/3+}$ и $2[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ была изучена на основе теории функционала электронной плотности [9].

Хорошо известно, что одним из методов определения локальной атомной структуры исследуемого элемента является рентгеновская спектроскопия поглощения (XAS — X-Ray Absorption Spectroscopy) с использованием синхротронного излучения. Спектроскопия XAS хорошо адаптирована к исследованию таких сложных объектов, как металлосодержащие координационные комплексы, например металлопротеины, и может выступать в качестве метода, повышающего точность определения структуры металлических центров по сравнению с традиционными методами [10]. Прежде всего это селективный метод, который позволяет определить локальное окружение конкретного элемента, что важно при изучении конденсированных сред со сложным химическим составом. Разновидностью спектроскопии XAS является рентгеновская спектроскопия поглощения в околопороговой области (X-Ray Absorption Near Edge Structure — XANES), которая в отличие от протяженной тонкой структуры рентгеновского спектра поглощения (Extended X-Ray Absorption Fine Structure — EXAFS) позволяет определять локальную симметрию окружения поглощающего атома (валентные углы химической связи). Кроме того, спектроскопия XANES информативна при низкой концентрации исследуемого элемента в различных агрегатных состояниях — аморфном, кристаллическом, растворе, смеси различных фаз [11]. Она применима ко всем металлам в различных оксидных состояниях, в том числе к спектроскопически “бесшумным элементам”, таким как цинк. Эти возможности особенно важны при исследованиях элементов, для которых другие методы менее доступны [12, 13]. Теоретическое моделирование спектров XANES позволяет преодолеть одно из его основных ограничений — усреднение экспериментального спектра при различных видах окружения исследуемого элемента. В [14] было продемонстрировано преимущество такого подхода при определении лигандного окружения в комплексах $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ и $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]^+$ в растворе соляной кислоты.

Аквакомплексы, подобные исследуемым, ранее изучали методом EXAFS-спектроскопии [15–17] при концентрациях от 30 до 0.1 М. В настоящей работе локальная атомная структура ионов цинка Zn^{2+} в водном растворе ZnCl_2 сверхнизкой концентрации (10^{-3} М) определена на основе теоретического анализа околопороговой области экспериментального спектра XANES, полученного в [18].

МЕТОДЫ

Измерения анализируемых спектров проводили в Курчатовском центре синхротронного излучения на линии поворотного магнита LANGMUIR во флуоресцентном режиме в условиях полного внешнего отражения. Раствор соли заливали в лэнгмюровскую ванну, XANES-спектры записывали вблизи критического угла полного внешнего отражения при $\theta \geq \theta_c$ в течение 24 ч.

Теоретический анализ спектров рентгеновского поглощения для K -краев цинка проводили методом конечных разностей с использованием полного потенциала с помощью программы FDMNES версии 2022 г. [19]. Размер кластеров, включаемых в расчет, подбирали таким образом, чтобы в него входили все атомы исследуемой модели ($\sim 4 \text{ \AA}$). Для полученных спектров проводили процедуру лоренцевской свертки для учета эффектов уширения. Структурные параметры используемых в расчете моделей были взяты из литературных источников.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Одним из факторов, осложняющих процедуру определения параметров водных комплексов, является то, что их структура находится в динамике и может иметь несколько различных конфигураций. Хлорид цинка в водном растворе может образовывать комплексы разных видов, некоторые из них имеют более одной конформации. Экспериментальные данные указывают на существование ZnCl^+ , ZnCl_2 , ZnCl_3^- и ZnCl_4^{2-} с разным количеством связанных молекул воды в различном геометрическом окружении [20]. Расчеты *ab initio* показали возможность образования линейных $\text{ZnCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4$, тетраэдрических $\text{ZnCl}_2(\text{H}_2\text{O})_2$, плоских ZnCl_3^- , тетраэдрических ZnCl_4^{2-} и октаэдрических $\text{ZnCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2^{2-}$ комплексов [8]. Кроме того, локальное окружение ионов Zn^{2+} зависит от концентрации растворенного вещества. Например, с помощью метода молекулярной динамики было показано, что образование комплексов, содержащих более одного иона цинка, маловероятно при малых концентрациях (менее 4 М). В работе исследовали комплексообразование ионов Zn^{2+} в водном растворе ZnCl_2 очень малой концентрации (10^{-3} М). Следовательно, наиболее вероятным кажется образование одиночных комплексов, а не больших кластеров с несколькими ионами цинка, что согласуется с данными [21]. Анализ литературных данных показал идентичность спектров XANES раствора ZnCl_2 концентрацией 0.15 и 1 М и спектра раствора концентрацией 10^{-3} М — совпадают форма и энергетические положения пиков (рис. 1). Различия состоят в интенсив-

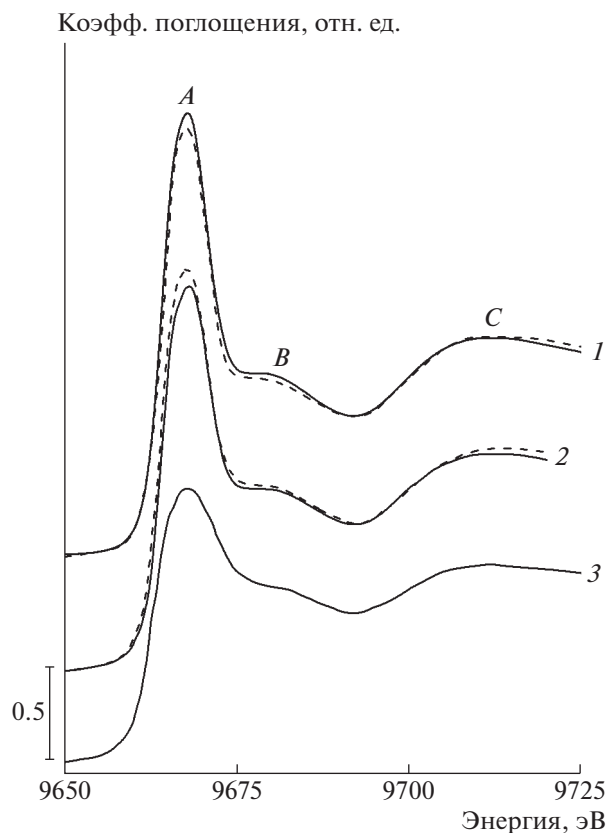


Рис. 1. Экспериментальные спектры XANES Zn^{2+} в водных растворах ZnCl_2 концентраций: 1 – 10^{-3} М (сплошная линия [18], штриховая [22]); 2 – 0.15 М (штриховая линия), $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ (сплошная линия) [23]; 3 – 0.5 М [24].

ности основного пика *A* – с увеличением концентрации он уменьшается. Из всех приведенных спектров Zn^{2+} следует, что он имеет октаэдрическую координацию, спектр раствора концентрацией 10^{-3} М практически полностью совпадает со спектром из [22] (рис. 1, кривая 1). Сопоставле-

ние экспериментальных спектров хлорида цинка и нитрата цинка при одинаковых концентрациях показало их практически полную идентичность (рис. 1, кривая 2). Таким образом, основываясь на анализе только экспериментальных спектров XANES, сложно сделать вывод о лигандном окружении ионов цинка в водном растворе.

Анализ литературных данных показывает, что основные различия в локальном окружении октаэдрически координированных комплексов Zn^{2+} в водных растворах ZnCl_2 состоят в типе лигандов и длине химической связи между цинком и его ближайшим окружением.

В [25] отмечено, что при низких концентрациях хлорида цинка в водном растворе наиболее вероятными являются комплексы $\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$, $\text{ZnCl}(\text{H}_2\text{O})_5^+$ и $\text{ZnCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4$. После проведенных расчетов методом молекулярной динамики была показана доминирующая роль комплексов $\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ и $\text{ZnCl}(\text{H}_2\text{O})_5^+$. Если образование комплексов $\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ подтверждено практически всеми исследованиями, то возможность образования $\text{ZnCl}(\text{H}_2\text{O})_5^+$ дискутируется. Тем не менее вероятность образования комплексов $\text{ZnCl}(\text{H}_2\text{O})_5^+$ была определена методом молекулярной динамики [8] и подтверждена для некоторых концентраций рентгеновской дифракцией [26]. Основываясь на результатах экспериментальных и теоретических исследований, проведенных различными авторами, были построены структурные модели возможных комплексов цинка в водном растворе (рис. 2). Были рассмотрены три возможные модели лигандного окружения Zn^{2+} в геометрии октаэдра. В первой модели $\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6$ (модель 1) Zn^{2+} окружен шестью молекулами воды, во второй модели $\text{ZnCl}(\text{H}_2\text{O})_5$ (модель 2) окружение Zn^{2+} – ис-

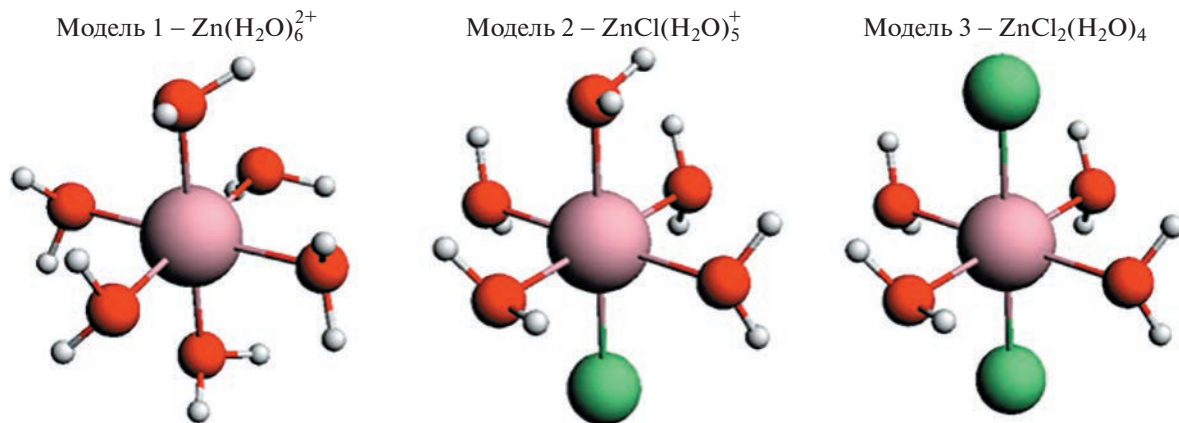


Рис. 2. Структурные модели окружения иона Zn^{2+} в водном растворе ZnCl_2 .

Таблица 1. Длина химической связи в структурных моделях комплексов Zn^{2+} в водном растворе $ZnCl_2$ из различных литературных источников

Комплекс	Модель	Связь	Длина связи (теория), Å	Длина связи (эксперимент), Å	Литература
$Zn(H_2O)_6^{2+}$	1.1	Zn–O	2.05		[27]
	1.2	Zn–O	2.08		[28]
	1.3	Zn–O	2.14		[8]
$ZnCl(H_2O)_5^+$	2.1	Zn–O	2.16, 2.19, 2.20, 2.21		[8]
		Zn–Cl			
	2.2	Zn–O		2.10	[14]
		Zn–Cl		2.46	
	2.3	Zn–O		2.07	[29]
		Zn–Cl		2.24	
	2.4	Zn–O	2.03		[25]
		Zn–Cl	2.29		
	2.5	Zn–O		2.04	[30]
		Zn–Cl		2.33	
$ZnCl_2(H_2O)_4$	3.1	Zn–O		2.09	[31]
		Zn–Cl		2.28	
	3.2	Zn–O	2.22		[8]
		Zn–Cl	2.35		

каженный октаэдр с пятью молекулами воды и одним атомом хлора, в третьей модели $ZnCl_2(H_2O)_4^0$ (модель 3) ион цинка имеет два лиганда хлора и четыре молекулы воды.

Межатомные расстояния Zn–O и Zn–Cl в первой координационной сфере окружения иона цинка также варьируются в зависимости от метода определения. В табл. 1 приведены данные о длинах связи Zn–O и Zn–Cl для различных моделей и литературные источники, на основе которых они были построены.

Для структурных моделей (рис. 2) с различными расстояниями Zn–O и Zn–Cl были рассчитаны теоретические спектры XANES за *K*-краем поглощения цинка. Общие тенденции изменения теоретических спектров представлены на рис. 3. Характерной особенностью спектров всех моделей является недооценка интенсивности особенности *B* по сравнению с экспериментальным спектром. Такое поведение характерно для теоретических расчетов, проводимых с помощью программного комплекса FDMNES, и наблюдалось при расчетах *K*-краев поглощения кобальта в комплексах $[Co^{II}(H_2O)_6]^{2+}$ и $[Co^{II}(H_2O)_5Cl]^+$ с

идентичным окружением хлорида кобальта [14]. Выраженность особенности *B* в теоретических спектрах XANES зависит от степени искажения октаэдра при увеличении аксиальных межатомных расстояний Zn–O или Zn–Cl (не приведен здесь). Теоретические спектры XANES для моделей 2 и 3 различаются формой несущественно. Основные различия в спектрах всех моделей выражаются в изменении энергетических расстояний между пиками *A* и *B*, обусловленном изменением межатомных расстояний Zn–O и Zn–Cl. Согласно этим данным с экспериментальным спектром хорошо согласуются спектры модели 1.1, расстояния в которой определены методом XAS. Отличие спектров модели 1 от спектров моделей 2 и 3 состоит в возникновении особенности *A'*, характерной для искаженного октаэдра и обусловленной энергетическим переходом электрона $1s \rightarrow 3d$, запрещенным дипольным переходом в centrosymmetric системе. Предкраевая особенность *A'* отсутствует в спектрах модели 1 и экспериментальном спектре, что говорит в пользу доминирования комплексов $Zn(H_2O)_6^{2+}$ в водном растворе $ZnCl_2$ концентрацией 10^{-3} моль/л.

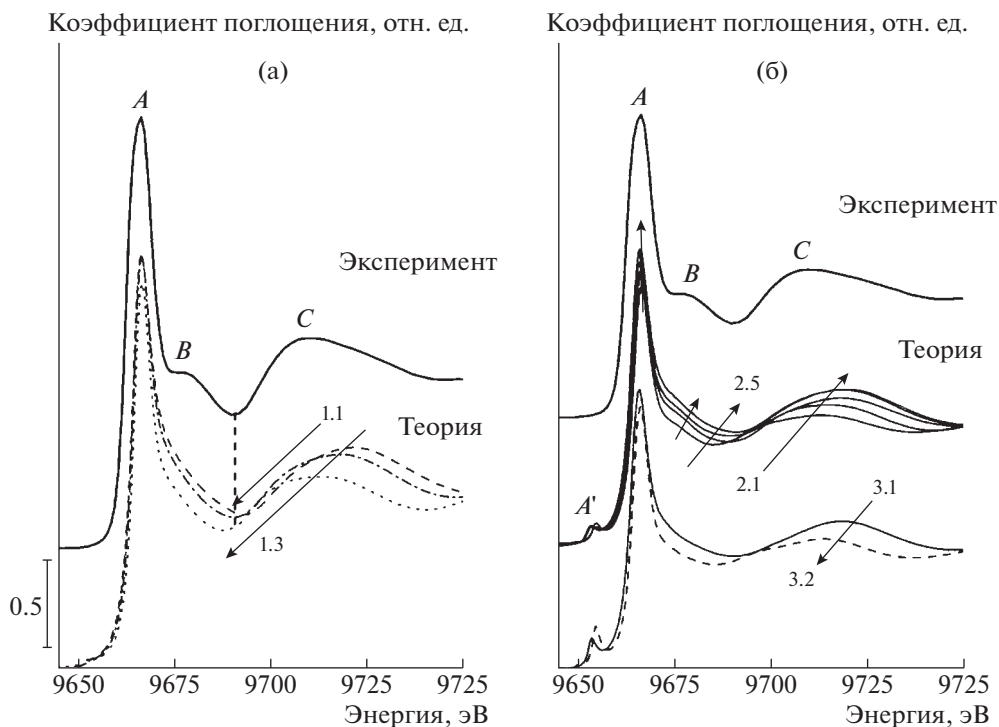


Рис. 3. Сравнение с экспериментальным спектром раствора ZnCl_2 концентрации 10^{-3} М [18] теоретических спектров для различных моделей окружения ионов Zn^{2+} , представленных в табл. 1: а – молекулами воды с различными меж-атомными расстояниями $\text{Zn}-\text{O}$ (1.1–2.05, 1.3–2.14 Å), б – молекулами воды и ионами хлора с различными расстояниями $\text{Zn}-\text{O}$ и $\text{Zn}-\text{Cl}$ (2.1–2.16, 2.19, 2.20, 2.21, 2.27 Å, 2.5–2.04, 2.33 Å, 3.1–2.09, 2.28 Å, 3.2–2.22, 2.35 Å).

ВЫВОДЫ

По данным спектроскопии рентгеновского поглощения XANES водного раствора ZnCl_2 концентрацией 10^{-3} М, полученного в ленгмюровской ванне, исследовано локальное атомное окружение ионов Zn^{2+} . На основе литературных данных проанализировано разнообразное локальное окружение ионов цинка в растворе ZnCl_2 , зависящее от симметрии, типа лигандов, а также от концентрации раствора. При малых концентрациях (менее 1 М) наиболее вероятными являются одиночные водные октаэдрические комплексы $\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$, $\text{ZnCl}(\text{H}_2\text{O})_5^+$ и $\text{ZnCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4^0$. Теоретическое моделирование спектров XANES показало, что доминирующими комплексами в водном растворе критически малой концентрации ($\sim 10^{-3}$ М) являются комплексы $\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$. Ионы цинка в растворе октаэдрически координированы молекулами воды.

Работа выполнена при поддержке Совета по грантам Президента Российской Федерации (грант для государственной поддержки молодых российских ученых № МК-2767.2021.1.2).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sandstead H.H. // Handbook on the Toxicology of Metals, 4th ed., Elsevier, 2014. P. 1369.
2. Pipan-Tkalec Z., Drobne D., Jemec A. et al. // Toxicology. 2010. V. 269. P. 198.
<https://doi.org/10.1016/j.tox.2009.08.004>
3. Kula I., Uğurlu M., Karaoğlu H. et al. // Bioresour. Technol. 2008. V. 99. P. 492.
<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2007.01.015>
4. Yusuff A.S., Lala M.A., Thompson-Yusuff K.A. et al. // S. Afr. J. Chem. Eng. 2022. V. 42. P. 138.
<https://doi.org/10.1016/j.sajce.2022.08.002>
5. Wen D., Fang Z., He H. et al. // Int. J. Chem. React. Eng. 2018. V. 16. P. 20170256.
<https://doi.org/10.1515/ijcre-2017-0256>
6. Kruh R.F., Standley L. // Inorg. Chem. 1962. V. 1. P. 941.
7. Eastela J., Giaquinta V., March N.H. et al. // Chem. Phys. 1983. V. 76. P. 125.
8. Parchment O.G., Vincent M.A., Hillier I.H. // J. Phys. Chem. 1996. V. 100. P. 9689.
9. Pokhrel N., Lamichhane H.P. // J. Sci. Technol. 2018. V. 22. P. 148.
<https://doi.org/10.3126/jist.v22i2.19607>
10. Yalovega G.E., Kremennaya M.A. // Crystallography Reports. 2020. V. 65. P. 813.
<https://doi.org/10.1134/S1063774520060395>

11. *Фетисов Г.В.* Синхротронное излучение. Методы исследования структуры веществ. М.: Физматлит, 2007. 672 с.
12. *Aziz E.F., Ottosson N., Bonhommeau S. et al.* // *Phys. Rev. Lett.* 2009. V. 102. P. 68103. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.102.068103>
13. *Shi W., Punta M., Bohon J. et al.* // *Genome Res.* 2011. V. 21. P. 898. <https://doi.org/10.1101/gr.115097.110>
14. *Uchikoshi M., Shinoda K.* // *Struct. Chem.* 2019. V. 30. P. 945. <https://doi.org/10.1007/s11224-018-1245-7>
15. *D'Angelo P., Zitolo A., Ceccacci F. et al.* // *J. Chem. Phys.* 2011. V. 135. P. 15450. <https://doi.org/10.1063/1.3653939>
16. *D'Angelo P., Barone V., Chillemi G. et al.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2002. V. 124. P. 1958. <https://doi.org/10.1021/ja015685x>
17. *Dreier P., Rabe P.* // *J. Phys. Colloq.* 1986. V. 47. P. C8-809. <https://doi.org/10.1051/jphyscol:19868155>
18. *Новикова Н.Н., Якунин С.Н., Ковальчук М.В. и др.* // *Кристаллография.* 2019. Т. 64. № 6. С. 931.
19. *Joly Y.* // *Phys. Rev. B.* 2001. V. 63. P. 125120.
20. *Silber H.B., Simon D., Gaizer F.* // *Inorg. Chem.* 1984. V. 23. P. 2844.
21. *Brugger J.L., Liu W., Etschmann B. et al.* // *Chem. Geol.* 2016. V. 447. P. 219.
22. *Alloteau F., Valbi V., Majérus O. et al.* // *Glass Atmospheric Alteration: Cultural Heritage, Industrial and Nuclear Glasses.* Hermann, 2019. P. 192.
23. *Nelson J.* // *J. Synchrotron Radiat.* 2021. V. 28. P. 1119. <https://doi.org/10.1107/S1600577521004033>
24. *Walker A., Vratsanos M., Kozawa S. et al.* // *Soft Matter.* 2019. V. 15. P. 7596.
25. *Harris D.J., Brodholt J.P., Harding J.H. et al.* // *Mol. Phys.* 2001. V. 99. P. 825. <https://doi.org/10.1080/00268970010015588>
26. *Paschina G., Piccaluga G., Pinna G. et al.* // *J. Chem. Phys.* 1983. V. 78. P. 5745.
27. *Takahashi M., Tanida H., Kawauchi S. et al.* // *J. Synchrotron Radiat.* 1999. V. 6. P. 278.
28. *Magini M., Licheri G., Paschina G. et al.* // *X-ray Diffraction of Ions in Aqueous Solution: Hydration and Complex Formation.* CRC Press: Boca Raton, FL. 1988. P. 284.
29. *Paschina G., Piccaluga G., Pinna G. et al.* // *J. Chem. Phys.* 1983. V. 78. P. 5745.
30. *Liu W., Borg S.J., Testemale D. et al.* // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 2011. V. 75. P. 1227. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2010.12.002>
31. *Powell H., Gullidge M.N., Neilsong W. et al.* // *Molec. Phys.* 1990. V. 71. P. 1107.

СТРУКТУРА ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 547.1-32-304-2; 547.233.1; 547.233.3; 547.233.4; 547.304.2; 547.415; 548.537

КОМПЛЕКСЫ ЭТИЛЕНДИАМИНТЕТРАУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ С АМИНАМИ: МОЛЕКУЛЯРНЫЕ СТРУКТУРЫ ЭТИЛЕНДИАМИНТЕТРААЦЕТАТА БИС(МОНОЭТАНОЛАМИНИЯ) И ЭТИЛЕНДИАМИНТЕТРААЦЕТАТА БИС[ТРИ(ГИДРОКСИМЕТИЛ)МЕТАНАМИНИЯ] ТРИГИДРАТА

© 2023 г. В. В. Семенов^{1,*}, Н. В. Золотарева¹, О. В. Новикова¹, Б. И. Петров¹, Н. М. Лазарев¹,
Г. К. Фукин¹, А. В. Черкасов¹, Е. Н. Разов²

¹Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН, Нижний Новгород, Россия

²Институт проблем машиностроения РАН, Нижний Новгород, Россия

²Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия

* E-mail: vvsemenov@iomc.ras.ru

Поступила в редакцию 03.06.2022 г.

После доработки 05.09.2022 г.

Принята к публикации 05.09.2022 г.

Четырехосновная этилендиаминтетрауксусная кислота H_4L присоединяет две молекулы одноосновного амина, давая соответствующие соли: этилендиаминтетраацетаты бис(моноэтанолamina) $H_2L^{2-} \cdot 2^+H_3NCH_2CH_2OH$, три(гидроксиметил)метанамина $H_2L^{2-} \cdot 2^+H_3NC(CH_2OH)_3 \cdot 3H_2O$, диэтиламина $H_2L^{2-} \cdot 2^+H_2N(C_2H_5)_2 \cdot H_2O$, трет-бутиламина $H_2L^{2-} \cdot 2^+H_3NC(CH_3)_3 \cdot 5H_2O$, триэтанолamina $H_2L^{2-} \cdot 2^+HN(CH_2CH_2OH)_3$. Двухосновные гексаметилен-1,6-диамин, триэтилендиамин и тетраметилэтилендиамин образуют аддукты 1 : 1: $H_2L^{2-} \cdot ^+NH_3(CH_2)_6NH_3^+$, $H_2L^{2-} \cdot ^+NH_3CH_2CH_2(OCH_2CH_2)_2NH_3^+$, $H_2L^{2-} \cdot ^+HN(CH_2CH_2)_3NH_3^+ \cdot H_2O$ и $H_2L^{2-} \cdot ^+H(CH_3)_2NCH_2CH_2N(CH_3)_2H^+$. Представлены молекулярные структуры этилендиаминтетраацетата бис(моноэтанолamina) и этилендиаминтетраацетата бис[три(гидроксиметил)метанамина] тригидрата.

DOI: 10.31857/S0023476123020145, EDN: BSGBEV

ВВЕДЕНИЕ

Аминиевые соли протонных кислот используются в качестве фармацевтических и агрохимических [1] препаратов, ионных жидкостей [2, 3], в процессах очистки нефти [4]. Наибольшее количество практических приложений [5] нашли аминоспирты: моно-, ди- и триэтанолamines. Моноэтаноламин связывает кислотные примеси в нефти [4] и предотвращает процессы коррозии стали при транспортировке, используется для выделения углекислого газа [6] из отходящих топливных газов. Триэтаноламин образует целый класс координационных соединений — атранов с трансаннулярной связью между атомом азота и гетероэлемента [1, 7], многие из которых [1, 8, 9] обладают высокой биологической активностью.

Компоненты фармацевтических препаратов должны обладать высокой степенью чистоты. В связи с этим разработка методов их очистки представляется весьма актуальной задачей. В настоящем сообщении представлены методы синтеза девяти аминиевых солей этилендиаминтет-

рауксусной кислоты, предложены способы их очистки перекристаллизацией из органических растворителей. Синтезированные и очищенные соединения охарактеризованы методами ИК-, ЯМР-, масс-спектроскопии, элементного, рентгенофазового (РФА), термogravиметрического анализов (ТГА), оптической и сканирующей электронной микроскопией (СЭМ), для двух кристаллов выполнен рентгеноструктурный анализ (РСА).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методы анализа

ИК- и ЯМР-спектроскопия. ИК-спектры соединений в виде суспензии в вазелиновом (область $1400\text{--}400\text{ см}^{-1}$) и фторированном ($4000\text{--}1400\text{ см}^{-1}$) маслах между пластинами KBr регистрировали на ИК-фурье-спектрометре ФСМ 1201 (Россия), спектры ЯМР 1H и ^{13}C — на ЯМР-спектрометре AvanceNEO 300 (BrukerAvanceIII 400) (ФРГ) в D_2O .

Элементный анализ. Элементный анализ выполнен на автоматическом элементном анализаторе VarioELcube (Elementar Analysen System GmbH) (ФРГ) в конфигурации CHNS, газ-носитель — гелий марки 6.0.

Микроскопия. Оптическая микроскопия выполнена на микроскопе Микромед 3 производства “Нингбо Шепт Хенг Оптикс энд Электроникс Ко., ЛТД” с цифровой камерой TourCam14MP (КНР); электронная микроскопия — на сканирующем электронном микроскопе Tescan VEGA II (Чешская Республика). Микрорельеф исследовали при увеличениях от $\times 500$ до $\times 50\,000$. Съемку проводили при ускоряющем напряжении 20 кВ и рабочем расстоянии 2–8 мм, использовали детекторы вторичных электронов (SE) и обратно рассеянных электронов (BSE).

Рентгенофазовый анализ. Рентгенографические исследования выполнены на рентгеновском дифрактометре Shimadzu XRD-7000 (Япония).

Масс-спектрометрия. Масс-спектры измерены на хромато-масс-спектрометре PolarisQ с хроматографом TraceGC Ultra (США).

Термический анализ. Термогравиметрический анализ выполнен на приборе синхронного термического анализа TGA/DSC 3+ METTLER TOLEDO (Швейцария), скорость нагрева составляла $5^\circ\text{C}/\text{мин}$, скорость подачи аргона — $20\text{ мл}/\text{мин}$. Измерения проводили в температурном интервале от $+25$ до $+500^\circ\text{C}$.

Рентгеноструктурный анализ бесцветных прозрачных монокристаллических образцов **I** ($0.30 \times 0.12 \times 0.12\text{ мм}$) и **II** ($0.52 \times 0.14 \times 0.09\text{ мм}$) выполнен на дифрактометре Bruker D8 Quest (ФРГ) (MoK_α -излучение, ω -сканирование, $\lambda = 0.71073\text{ \AA}$, $T = 100.0(2)\text{ К}$). Измерение и интегрирование экспериментальных наборов интенсивностей, учет поглощения и уточнение структур проведены с использованием программных пакетов APEX3 [10], SADABS [11] и SHELX [12].

Соединение **I** ($\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_8$, $2\text{C}_2\text{H}_8\text{NO}$) кристаллизуется в пр. гр. $P2_1/c$ ($a = 11.0592(5)$, $b = 5.1727(3)$, $c = 17.0128(8)\text{ \AA}$, $\beta = 100.072(2)^\circ$, $V = 958.23(8)\text{ \AA}^3$, $Z = 2$, $d_{\text{расч}} = 1.436\text{ г}/\text{см}^3$, $\mu = 0.122\text{ мм}^{-1}$). Измерено 12277 отражений ($\theta = 27.89^\circ$), 2287 независимых отражений ($R_{\text{int}} = 0.0671$) были использованы для решения структуры и последующего уточнения 188 параметров полноматричным МНК по F_{hkl}^2 в анизотропном приближении для неводородных атомов. Водородные атомы были найдены из разностного синтеза Фурье электронной плотности и уточнены изотропно. После финального уточнения $wR_2 = 0.0935$ и $S(F^2) = 1.030$ для всех отражений ($R_1 = 0.0371$ для всех 1849 отражений, удовлетворяющих условию

$F^2 > 2\sigma(F^2)$). Остаточные максимум и минимум электронной плотности составили $0.35/-0.22\text{ э}/\text{\AA}^3$.

Соединение **II** ($\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_8$, $2\text{C}_4\text{H}_{12}\text{NO}_3$, $3\text{H}_2\text{O}$) кристаллизуется в пр. гр. $P2_1/c$ ($a = 10.2658(5)$, $b = 21.9583(12)$, $c = 11.7248(6)\text{ \AA}$, $\beta = 91.272(2)^\circ$, $V = 2642.3(2)\text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $d_{\text{расч}} = 1.480\text{ г}/\text{см}^3$, $\mu = 0.131\text{ мм}^{-1}$). Измерено 33069 отражений ($\theta = 27.88^\circ$), 6296 независимых отражений ($R_{\text{int}} = 0.1011$) были использованы для решения структуры и последующего уточнения 527 параметров полноматричным МНК по F_{hkl}^2 в анизотропном приближении для неводородных атомов. Водородные атомы были найдены из разностного синтеза Фурье электронной плотности и уточнены изотропно. После финального уточнения $wR_2 = 0.0962$ и $S(F^2) = 1.052$ для всех отражений ($R_1 = 0.0464$ для всех 4572 отражений, удовлетворяющих условию $F^2 > 2\sigma(F^2)$). Остаточные максимум и минимум электронной плотности составили $0.33/-0.30\text{ э}/\text{\AA}^3$.

Структуры **I** и **II** депонированы в Кембриджский банк структурных данных под номерами CCDC 2144221 (**I**), 2172960 (**II**) и доступны по адресу ccdc.cam.ac.uk/structures.

Синтез

Реактивы. Этилендиаминтетрауксусную кислоту получали обработкой динатриевой соли (трилона-Б) серной кислотой, промывали дистиллированной водой, сушили на воздухе и затем в сушильном шкафу при 110°C . В работе использовали моноэтаноламин (2-аминоэтанол) квалификации “ч” производства ООО “СинтезОКА”, г. Дзержинск, ТУ 2423-002-78722668-2010; триэтанолламин квалификации “ч” производства ООО “Синтез ОКА”, г. Дзержинск, ТУ 2423-005-78722668-2010, АО “ЭКОС-1”; трет-бутиламин ТУ 6-09-06-490-75 и гексаметилен-1,6-диамин, “ч”, ТУ 6-09-36-73, Ереванский завод химреактивов; 2,2'(этилендиоксин)бис(этиламин) Fluka; тетраметилэтилендиамин и 1,4-диазабицикло [2, 2, 2]октан, Sigma-Aldrich Chemie GmbH.

Этилендиаминтетраацетат бис(моноэтаноламина) (I). К суспензии 2.0 г (6.89×10^{-3} моль) ЭДТА в 50 мл метанола прибавляли по каплям при перемешивании раствор 0.84 г (1.38×10^{-2} моль) моноэтаноламина в 10 мл метанола. В течение 1 ч суспензия ЭДТА растворила, после чего началось накопление нового осадка. Через 12 ч смесь фильтровали, осадок сушили на воздухе. Получили 1.60 г белого порошка, из которого кристаллизацией из горячего метанола выделили 1.40 г (3.38×10^{-3} моль, 49%) этилендиаминтетраацетата бис(моноэтаноламина) $\text{H}_2\text{L}^{2-} \cdot 2^+\text{NH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$. Найдено: С 40.17 , Н 7.46 , N $13.39\text{ мас. \%}$.

$C_{14}H_{30}N_4O_{10}$. Вычислено: С 40.56, Н 7.30, N 13.52 мас. %. ИК-спектр: 3238, 3110, 3005, 2770, 2636, 2529, 2487, 2380, 2106, 1621, 1629, 1578, 1513, 1456, 1402, 1376, 1358, 1328, 1304, 1271, 1227, 1197, 1140, 1066, 1012, 973, 914, 851, 807, 678, 628, 592, 565, 494 cm^{-1} .

Этилендиаминтетраацетат бис[три(гидроксиметил)метанамина] тригидрат $H_2L^{2-} \cdot 2^+H_3NC(CH_2OH)_3 \cdot 3H_2O$ (II). К суспензии 2.00 г (6.89×10^{-3} моль) ЭДТА в 20 мл H_2O прибавляли по каплям при перемешивании раствор 1.67 г (1.38×10^{-2} моль) три(гидроксиметил)метанамина в 10 мл H_2O . Через 5 мин суспензия ЭДТА растворилась. Прозрачный раствор оставляли в открытом широком бюксе. Через 5 сут его объем уменьшился в 4 раза, вязкость увеличилась. Раствор смешивали с 15 мл диоксана. Через 24 ч выпавший осадок фильтровали, промывали ацетоном, растворители удаляли в вакууме. Получили 3.07 г (5.21×10^{-3} моль, 75%) этилендиаминтетраацетата бис(тригидроксиметил)метанамина тригидрата $H_2L^{2-} \cdot 2^+H_3NC(CH_2OH)_3 \cdot 3H_2O$ в виде белого мягкого порошка. Найдено: С 36.56, Н 8.25, N 9.41 мас. %.

$C_{18}H_{44}N_4O_{17}$. Вычислено: С 36.73, Н 7.54, N 9.52 мас. %. ИК-спектр: 3390, 3273, 3220, 1706, 1638, 1611, 1534, 1459, 1393, 1346, 1322, 1200, 1075, 1057, 956, 917, 860, 810, 720, 702, 631 cm^{-1} . ЯМР 1H (D_2O): 3.54 с. (4Н, $-CH_2N$), 3.60 с. (12Н, CH_2OH), 3.78 с. (8Н, $CH_2C(O)O-$); ^{13}C : 51.51 с. (2С, CH_2N), 57.91 с. (4С, $CH_2C(O)O$), 59.47 с. (6С, CH_2OH), 61.56 (2С, $-C(CH_2-)$), 170.78 (4С, $-C(O)O$). Кристаллы для РСА получали из пересыщенного раствора в этиловом спирте.

Этилендиаминтетраацетат бис(диэтиламина) гидрат $H_2L^{2-} \cdot 2^+H_2N(C_2H_5)_2 \cdot H_2O$ (III) получили из ЭДТА и диэтиламина, перекристаллизовали из смеси метанол–ацетон. Найдено: С 47.68, Н 8.73, N 12.24 мас. %.

$C_{18}H_{40}N_4O_9$. Вычислено: С 47.36, Н 8.83, N 12.27 мас. %. ИК-спектр: 3464, 3437, 3381, 3020, 2853, 2824, 2776, 2743, 2514, 2493, 2469, 2412, 2371, 2308, 2183, 1930, 1712, 1632, 1456, 1396, 1361, 1227, 1212, 1194, 1090, 1066, 1051, 970, 956, 920, 848, 807, 681, 625, 568, 491, 452 cm^{-1} . ЯМР 1H (D_2O , δ , м.д.): 1.13 т. ($J = 7.3$ Гц, 12 Н, CH_3), 2.93 кв. ($J = 7.2$ Гц, 8Н, $-CH_2-NH_2^+$), 3.54 с. (4Н, CH_2-N), 3.76 с. (8Н, $CH_2C(O)$). ЯМР ^{13}C (D_2O , δ , м.д.): 10.47 (4С, CH_3), 42.13 (4С, $+NCH_2CH_3$), 51.45 с. (2С, CH_2N), 57.96 с. (4С, $CH_2C(O)$), 170.33 с. (4С, $C(O)O$). Масс-спектр, м/э: 58, 74 (100%), 81, 99, 121, 143, 149, 170, 178, 185, 187, 217, 255, 285, 313, 353, 368, 395, 423.

Этилендиаминтетраацетат бис(трет-бутиламина) пентагидрат $H_2L^{2-} \cdot 2^+H_3NC(CH_3)_3 \cdot 5H_2O$ (IV) получили из ЭДТА и трет-бутиламина, перекри-

сталлизовали из раствора в метаноле. Найдено: С 40.90, Н 8.92, N 10.23 мас. %.

$C_{18}H_{48}N_4O_{13}$. Вычислено: С 40.90, Н 9.15, N 10.60 мас. %. ИК-спектр: 3562, 3437 пл, 3306, 3050, 2734, 2636, 2555, 2171, 2028, 1691, 1623, 1560, 1349, 1289, 1230, 1212, 1191, 1087, 950, 905, 854, 804, 711, 681, 631, 604, 544, 497, 482 cm^{-1} .

Этилендиаминтетраацетат бис(триэтанолamina) гидрат $H_2L^{2-} \cdot 2^+HN(CH_2CH_2OH)_3$ (V) получили из ЭДТА и триэтанолamina, перекристаллизовали из раствора в метаноле. Найдено: С 45.06, Н 8.10, N 9.53 мас. %.

$C_{22}H_{46}N_4O_{14}$. Вычислено: С 44.74, Н 7.85, N 9.49 мас. %. ИК-спектр: 3416, 3127, 3104, 3008, 2776, 2675, 1662, 1635, 1459, 1396, 1379, 1352, 1319, 1298, 1215, 1194, 1099, 1063, 1033, 1009, 956, 914, 854, 810, 675, 631, 568, 521, 482 cm^{-1} . ЯМР 1H (D_2O , δ , м.д.): 3.35–3.39 м. (12Н, $-CH_2-$), 3.55 с. (4Н, $-CH_2-$, ЭДТА), 3.78 с. (8Н, $CH_2-C(O)$, ЭДТА), 3.83–3.86 м. (12Н, CH_2-O , ТЭА). ЯМР ^{13}C (D_2O , δ , м.д.): 51.66 (6С, $-CH_2-$, ТЭА), 55.09 (6С, CH_2CH_2OH), 55.35 (2С, CH_2N^+), 57.91 (6С, CH_2OH), 170.50 (4С, COO^-). Соединение растворяется в этиленхлоргидрине, плохо растворяется в метаноле, диоксане, диметоксиэтаноле, умеренно растворяется в этиловом спирте, ацетонитриле и диметилсульфоксиде. По данным РСА кристаллы, выделенные из этиленхлоргидрина, представляли собой хлорид триэтанолamina $Cl^- + HN(CH_2CH_2OH)_3$.

Этилендиаминтетраацетат гексаметилен-1,6-диаминия $H_2L^{2-} \cdot ^+NH_3(CH_2)_6NH_3^+$ (VI) получили из ЭДТА и гексаметилен-1,6-диамина, перекристаллизовали из раствора в метаноле. Найдено: С 47.55, Н 8.18, N 13.81 мас. %.

$C_{16}H_{32}N_4O_8$. Вычислено: С 47.03, Н 7.90, N 13.72 мас. %. ИК-спектр: 3446, 3351, 3053, 2657, 2564, 2180, 1638, 1575, 1519, 1462, 1393, 1316, 1250, 1131, 1104, 1072, 1030, 1000, 961, 914, 899, 836, 798, 723, 625, 547, 524, 473 cm^{-1} .

Этилендиаминтетраацетат 2,2'-(этилендиокси)ди(этиламина) $H_2L^{2-} \cdot ^+NH_3CH_2CH_2OCH_2CH_2OCH_2CH_2NH_3^+$ (VII) получили из ЭДТА и 2,2'-(этилендиокси)ди(этиламина), перекристаллизовали из раствора в метаноле–диметилсульфоксиде. Найдено: С 42.93, Н 7.89, N 12.81 мас. %.

$C_{16}H_{32}N_4O_{10}$. Вычислено: С 43.62, Н 7.33, N 12.72 мас. %. ИК-спектр: 3390, 3273, 3062, 2725, 2636, 2561, 2150, 1632, 1566, 1539, 1459, 1402, 1376, 1328, 1253, 1119, 1063, 1003, 991, 926, 905, 720, 628, 565, 535 cm^{-1} .

Этилендиаминтетраацетат триэтилендиаминия гидрат $H_2L^{2-} \cdot ^+HN(CH_2CH_2)_3NH^+ \cdot H_2O$ (VIII) получили из ЭДТА и ДАБКО, перекристаллизовали

из смеси растворителей метанол–толуол. Найдено: С 45.47, Н 7.18, N 12.92 мас. %.

$C_{16}H_{30}N_4O_9$. Вычислено: С 45.49, Н 7.16, N 13.26 мас. %. ИК-спектр: 3408, 3235, 3038, 2996, 2317, 1629, 1399, 1346, 1295, 1227, 1200, 1090, 1063, 976, 950, 911, 857, 798, 693, 634, 565, 497 cm^{-1} .

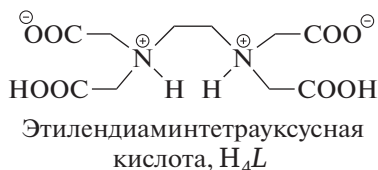
Этилендиаминтетраацетат тетраметилэтилендиаминия $H_2L^{2-} \cdot ^+H(CH_3)_2NCH_2CH_2N(CH_3)_2H^+$ (IX) получили из ЭДТА и тетраметилэтилендиамина, перекристаллизовали из смеси растворителей метанол–ацетон. Найдено: С 46.51, Н 7.56, N 13.18 мас. %.

$C_{16}H_{32}N_4O_8$. Вычислено: С 47.05, Н 7.90, N 13.72 мас. %. ИК-спектр: 3402, 3098, 3020, 2669, 2374, 1909, 1715, 1623, 1495, 1459, 1495, 1388, 1376, 1352, 1310, 1206, 1134, 1093, 985, 908, 875, 848, 810, 735, 693, 631, 589, 521, 491, 458 cm^{-1} . ЯМР 1H (D_2O , δ , м.д.): 2.84 с. (12H, CH_3), 3.51 с. (4H, $-CH_2-$, ТМЕДА), 3.52 с. (4H, $-CH_2-$, ТМЕДА), 3.77 с. (8H, $CH_2C(O)O$). ЯМР ^{13}C (D_2O , δ , м.д.): 43.30 с. (4C, CH_3), 50.93 с. (2C, $\underline{CH_2}-NH^+(CH_3)_2$), 51.71 с. (2C, CH_2N^+), 58.26 с. (4C, $\underline{CH_2}-C(O)$), 170.75 с. (4C, $C(O)O$).

Соединение растворяется в этиленхлоргидрине, не растворяется в этилацетате, плохо растворяется в диоксане, ацетонитриле, *n*-бутиловом спирте. Крупные кристаллы получали добавлением диоксана к раствору в этиленхлоргидрине. По данным РСА они представляли собой гидрохлорид тетраметилэтилендиаминия $Cl^- \cdot ^+H(CH_3)_2NCH_2CH_2N(CH_3)_2$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В [13] были представлены результаты исследования синтеза и свойств аминиевых производных нитрилтриуксусной кислоты $N(CH_2COOH)_3$ (НТА, комплексон-1). В настоящем сообщении показаны методы получения и условия перекристаллизации соединений аминов с этилендиаминтетрауксусной кислотой H_4L (ЭДТА, комплексон-2).



В синтезах использованы следующие амины:

Моноэтаноламин	$H_2NCH_2CH_2OH$	МЭА
Три(гидрокси-метил)метанамин	$H_2NC(CH_2OH)_3$	ТГМА
Диэтиламин	$HN(C_2H_5)_2$	ДЭА
Трет-бутиламин	$H_2NC(CH_3)_3$	ТБА

Триэтаноламин	$N(CH_2CH_2OH)_3$	ТЭА
Гексаметилен-1,6-диамин	$H_2N(CH_2)_6NH_2$	ГМДА
2,2'-(этиленди-окси)ди(этиламин)	$NH_2CH_2CH_2OCH_2CH_2OCH_2CH_2NH_2$	ЭОДА
Триэтилендиамин (диазабицикло-2,2,2-октан)	$N(CH_2CH_2)_3N$	ДАБКО
Тетраметилэтилендиамин	$(CH_3)_2NCH_2CH_2N(CH_3)_2$	ТМЕДА

ЭДТА представляет собой четырехосновную кислоту [14] с постепенно убывающей кислотностью: $pK_a^1 = 2.00$, $pK_a^2 = 2.68$, $pK_a^3 = 6.11$, $pK_a^4 = 10.17$. Сильной кислотой ее можно считать только относительно диссоциации по первым двум стадиям. Две свободные кислотные группировки в ее бетаиновой структуре позволяют надеяться на максимальное присоединение только двух молекул амина. В связи с этим реакции проводили в молярном соотношении ЭДТА : амин = 1 : 2.

ЭДТА плохо растворяется в воде и в органических растворителях. Добавление амина к водной суспензии вызывает быстрое растворение из-за образования аминиевой соли. Удаление воды приводит к образованию твердой фазы, состоящей из кристаллов целевого соединения, введенных в смолообразную смесь олигомеров. Отделить аминиевую соль от смолы чаще всего бывает затруднительно. Синтезы в среде метилового спирта привели к образованию кристаллических осадков только в случае МЭА, ДЭА и ТЭА, в то время как с ТГМА, ТБА, ЭОДА, ДАБКО и ТМЕДА получались растворимые соединения. После удаления метанола и нагревания остатка в вакууме целевые соединения выкристаллизовывались из пересыщенных растворов в *MeOH*, этилцеллозолье, *MeOH*–толуоле или *MeOH*–ацетоне. Выходы чистых образцов варьировали от 25 до 95%. Таким образом были получены девять соединений, формулы, названия и выходы которых представлены в табл. 1. Попытки перекристаллизации соединений IV и VIII из этиленхлоргидрина $ClCH_2CH_2OH$ неожиданно привели по данным РСА к образованию соответствующих гидрохлоридов $Cl^- \cdot ^+HN(CH_2CH_2OH)_3$ и $Cl^- \cdot ^+H(CH_3)_2NCH_2CH_2N(CH_3)_2$. Соединения охарактеризованы методами ИК-, ЯМР-спектроскопии, масс-спектрометрии, РФА, а производные МЭА и ТГМА – рентгеноструктурного анализа.

Трансформация ИК-спектра при образовании соли наилучшим образом демонстрируется на примере трет-бутиламина. На рис. 1 представлены ИК-спектры ЭДТА, ТБА и соединения IV.

Для ЭДТА в области поглощения карбоксильных групп поликристаллического образца [14] су-

Таблица 1. Формулы, названия и выходы полученных соединений

Соединение	Формула	Название	Выход, %
I	$H_2L^{2-} \cdot 2^+H_3NCH_2CH_2OH$	Этилендиаминтетраацетат бис(моноэтаноламиния)	49
II	$H_2L^{2-} \cdot 2^+H_3NC(CH_2OH)_3 \cdot 3H_2O$	Этилендиаминтетраацетат бис[три(гидроксиметил)метанамина] тригидрат	75
III	$H_2L^{2-} \cdot 2^+H_2N(C_2H_5)_2 \cdot H_2O$	Этилендиаминтетраацетат бис(диэтиламиния) гидрат	40
IV	$H_2L^{2-} \cdot 2^+H_3NC(CH_3)_3 \cdot 5H_2O$	Этилендиаминтетраацетат бис(трет-бутиламиния) пентагидрат	53
V	$H_2L^{2-} \cdot 2^+HN(CH_2CH_2OH)_3$	Этилендиаминтетраацетат бис(триэтаноламиния)	95
VI	$H_2L^{2-} \cdot ^+H_3N(CH_2)_6NH_3^+$	Этилендиаминтетраацетат гексаметилен-1,6-диаминия	37
VII	$H_2L^{2-} \cdot ^+H_3NCH_2CH_2(OCH_2CH_2)_2NH_3^+$	Этилендиаминтетраацетат 2,2'-(этилендиокси)ди(этиламиния)	25
VIII	$H_2L^{2-} \cdot ^+HN(CH_2CH_2)_3NH^+ \cdot H_2O$	Этилендиаминтетраацетат триэтилендиаминия гидрат	35
IX	$H_2L^{2-} \cdot ^+H(CH_3)_2NCH_2CH_2N(CH_3)_2H^+$	Этилендиаминтетраацетат тетраметилэтилендиаминия	76

существует только одна интенсивная полоса при 1697 см^{-1} , свидетельствующая о равноценности всех карбоксильных групп. Известно [15], что кислоты в твердом состоянии не обнаруживают полос поглощения ни свободной, ни связанной группы OH. Этим объясняется отсутствие ожидаемого интенсивного поглощения в области 3500 см^{-1} . Трет-бутиламин показывает две полосы валентных колебаний связи N—H средней интенсивности при $3348, 3279\text{ см}^{-1}$ первичного амина и плечо при 3184 см^{-1} , обусловленное [16] обертоном полосы

деформационного колебания N—H. Деформационные N—H-колебания проявляются в области 1599 см^{-1} . К валентным колебаниям C—N можно отнести полосы поглощения при $1242, 1218$ и 1033 см^{-1} . Широкая интенсивная полоса при 845 см^{-1} обусловлена веерными колебаниями N—H первичного амина. Присоединение амина к кислоте вызывает очень сильные изменения ИК-спектра. В широкой области от 3550 до 2300 см^{-1} появляются интенсивные перекрывающиеся полосы поглощения валентных колебаний N—H по-

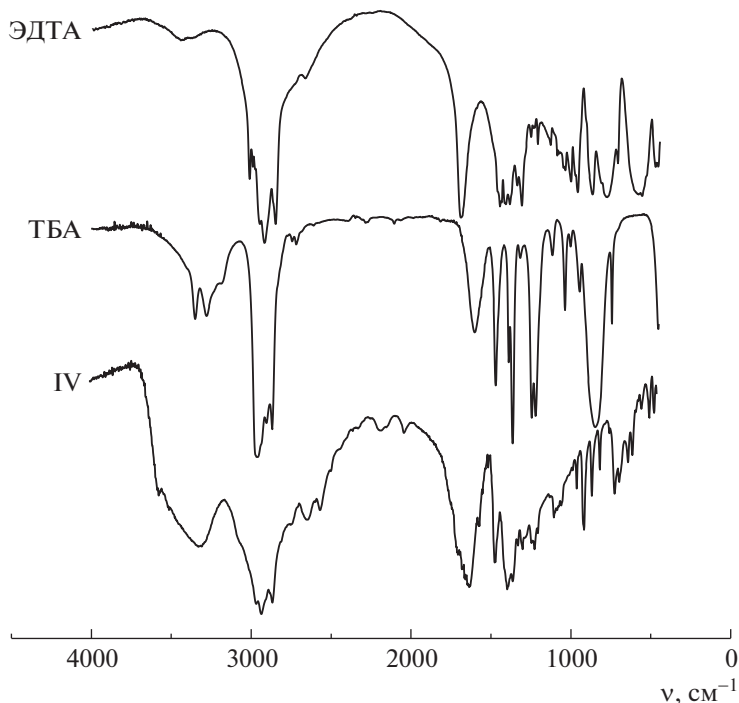


Рис. 1. ИК-спектры кислоты (ЭДТА), амина (ТБА) и аминиевой соли IV.

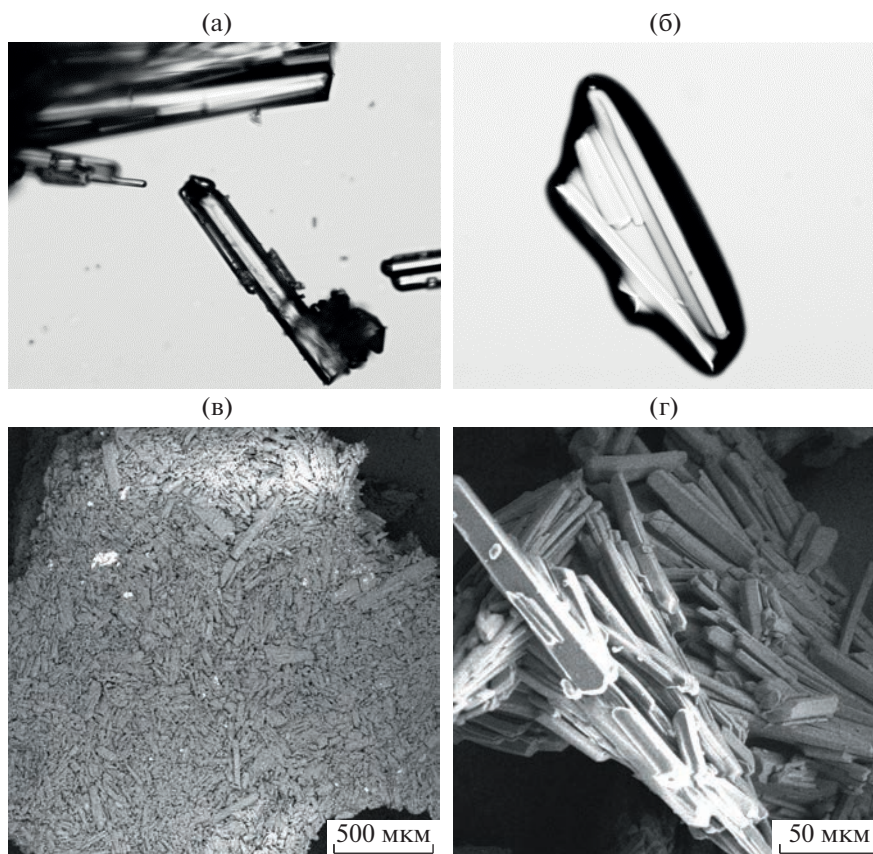


Рис. 2. Микрофотографии (а, б) и СЭМ-изображения (в, г) кристаллов этилендиаминтетраацетата бис[три(гидрокси-метил)метанаминия] тригидрата $\text{H}_2\text{L}^{2-} \cdot 2^+\text{H}_3\text{NC}(\text{CH}_2\text{OH})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (II): а — сухие, б — в капле этилового спирта, увеличение $\times 200$.

ложительно заряженной группы NH_3^+ и валентных колебаний $\text{H}-\text{O}$ молекул кристаллогидратной воды. Интенсивная уширенная полоса с центром при 1623 см^{-1} обусловлена колебаниями карбоксилат-аниона $-\text{COO}^-$ и деформационными колебаниями группы NH_3^+ . Полоса веерных колебаний первичной аминной группы при 845 см^{-1} ожидаемо никак не проявляется.

Присоединение других аминов к ЭДТА вызывает в целом аналогичные изменения ИК-спектров. В производных третичных аминов ТЭА, ДАБКО и ТМЕДА связь $\text{N}-\text{H}$ появляется только после их присоединения к ЭДТА. В ИК-спектре этих аминиевых солей полоса поглощения деформационных колебаний связи $\text{N}-\text{H}$ во фрагменте $\text{H}-\text{N}^+\text{C}_3$ (1662 , 1629 , 1623 см^{-1} соответственно) является самой интенсивной, несмотря на меньшее число таких связей по сравнению с производными первичных и вторичных аминов. Только в ИК-спектре соединения IX с высокочастотной стороны от полосы при 1623 см^{-1} появляется отчетливо выраженная полоса поглощения средней интенсивности при 1715 см^{-1} , которая от-

ражает возможность образования наряду с карбоксилат-анионом $-\text{COO}^-$ также свободной группы $-\text{COOH}$.

Из девяти полученных соединений кристаллы только двух (I, II) оказались пригодными для проведения рентгеноструктурного эксперимента. На рис. 2 представлены фотографии и СЭМ-изображения соединения II. Кристаллы представляют собой прямоугольные параллелепипеды различной величины. Среди множества мелких встречаются (рис. 2в) достаточно крупные экземпляры длиной до 0.4 мм . Для приблизительно такой же формы и качества кристаллов соединения III (рис. 3) РСА не удалось выполнить из-за малого числа зарегистрированных отражений.

Соединение IV (рис. 4) кристаллизуется из метанола в форме длинных палочек, отдельных или выходящих из одного центра.

Производное триэтаноламина V из этилового спирта образует тонкие пластинки (рис. 5а), из ДМСО — нитевидные кристаллы и волокна (рис. 5б). В хлорсодержащем растворителе (этиленхлоргидрине) имеет место превращение в гид-

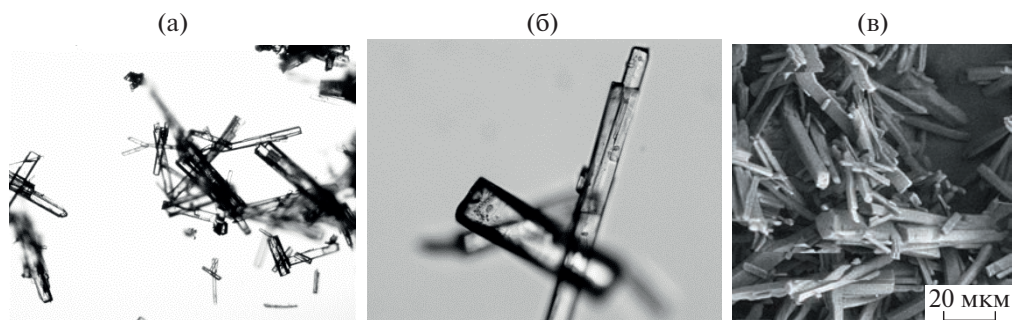


Рис. 3. Микрофотография (а, б) и СЭМ-изображение (в) этилендиаминтетраацетата бис(диэтиламиния) гидрата $H_2L^{2-} \cdot 2^+H_2N(C_2H_5)_2 \cdot H_2O$ (III): а – увеличение $\times 40$, б – $\times 200$.

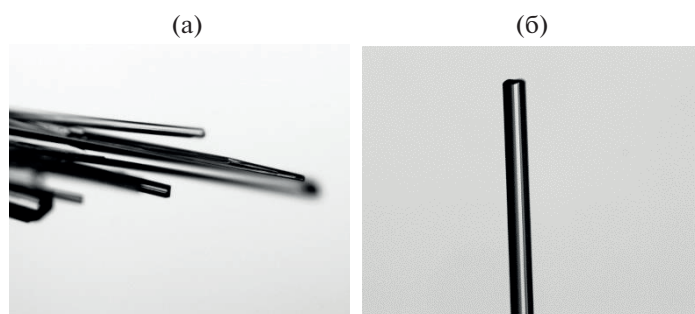


Рис. 4. Микрофотографии кристаллов этилендиаминтетраацетата бис(трет-бутиламиния)пентагидрата $H_2L^{2-} \cdot 2^+H_3NC(CH_3)_3 \cdot 5H_2O$ (IV), а – увеличение $\times 40$, б – $\times 100$.

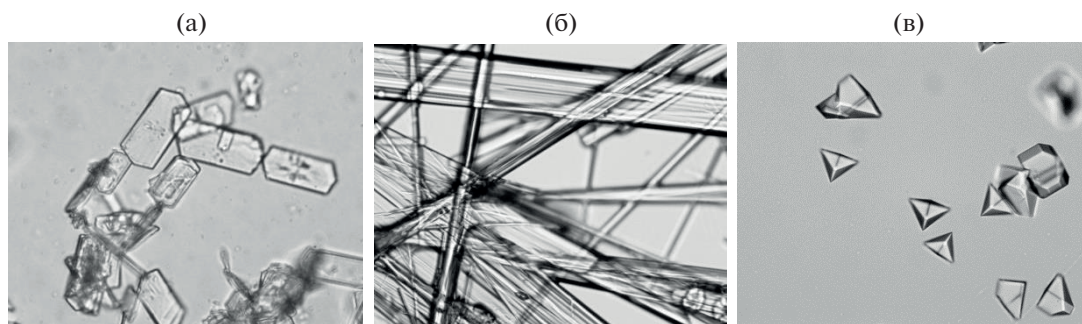


Рис. 5. Микрофотографии кристаллов этилендиаминтетраацетата бис(триэтаноламиния) $H_2L^{2-} \cdot 2^+HN(CH_2CH_2OH)_3$ (V) (а, б) и гидрохлорида триэтаноламиния $Cl^- \cdot HN(CH_2CH_2OH)_3$ (в), а – в этиловом спирте, $\times 40$; б – в ДМСО, $\times 20$; в – в этиленхлориде, $\times 20$.

рохлорид триэтаноламиния – кристаллы пирамидальной формы (рис. 5в).

Выполнен РСА этилендиаминтетраацетата бис(моноэтаноламиния) $H_2L^{2-} \cdot 2^+NH_3CH_2CH_2OH$ (I) и этилендиаминтетраацетата бис[три(гидроксиметил)метанамина] тригидрата $H_2L^{2-} \cdot 2^+H_3NC(CH_2OH)_3 \cdot 3H_2O$ (II). Подходящие для проведения РСА бесцветные прозрачные монокристаллические образцы I и II были получены из пересыщенных растворов метилового и этилового

спиртов соответственно. Молекулярные структуры I и II показаны на рис. 6 и 7, а основные длины связей и углы приведены в табл. 2.

Согласно данным РСА соединение I кристаллизуется в моноклинной пр. гр. $P2_1/c$. В независимой части элементарной ячейки располагается дианион ЭДТА, лежащий в частном положении на оси второго порядка, а также катион моноэтаноламиния в общем положении. Длины связей N–C в дианионе лежат в узком интервале значе-

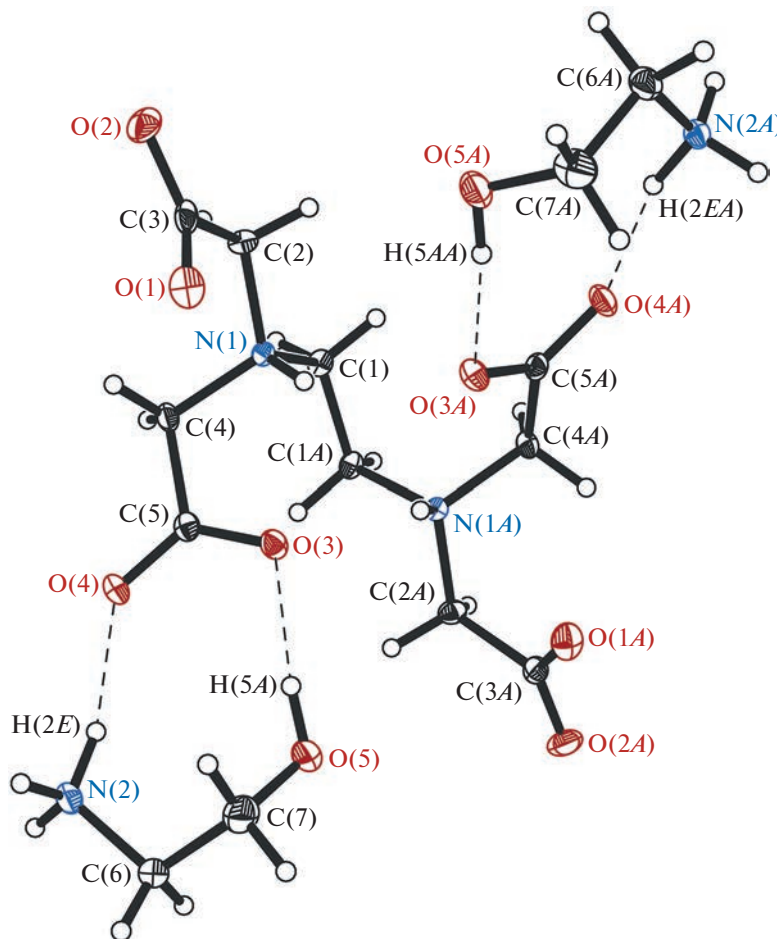


Рис. 6. Молекулярная структура $\text{H}_2\text{L}^{2-} \cdot 2^+\text{NH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (**I**). Тепловые эллипсоиды построены с 50%-ной вероятностью. Атомы водорода CH_2 -групп не приведены. Атомы с индексом *A* построены с помощью оператора симметрии $1 - x, y, 1.5 - z$.

ний 1.500(2)–1.506(2) Å, расстояние N–H равно 0.91(2) Å, а сумма углов C–N–C вокруг атома N(1) равна 333.0(2)°. Конформацию молекулы ЭДТА относительно связи C(1)–C(1A) можно описать как син-климальную, двугранный угол N(1)C(1)C(1A)N(1A) равен 72.8(2)°. Несмотря на то что в целом распределение длин связей C–O в ацетатных группах (1.241(2)–1.265(2) Å) свидетельствует о делокализации электронной плотности по –COO-фрагменту, интересно отметить их некоторую неэквивалентность. Так, в одной из ацетатных групп длины связей C–O практически равны между собой (C(3)–O(1) 1.248(2), C(3)–O(2) 1.251(2) Å), в другой одна из связей заметно длиннее, чем вторая (C(5)–O(3) 1.265(2), C(5)–O(4) 1.241(2) Å).

Длины связей O–C и O–H в катионе моноэтаноламина в **I** составляют 1.416(2) и 0.90(2) Å соответственно. Расстояние N–C равно 1.492(2) Å, а длины связей N–H лежат в интервале значений 0.91(2)–0.94(2) Å.

Соединение **II** кристаллизуется в моноклинной пр. гр. $P2_1/c$. В независимой части элементарной ячейки располагаются в общем положении дианион ЭДТА, два катиона три(гидрокси)метанамина и три молекулы воды. Распределение длин связей N–C (1.499(2)–1.506(2) Å) и N–H (0.90(2), 0.92(2) Å) в дианионе **II** полностью воспроизводит аналогичные характеристики в **I**. Суммы углов C–N–C равны 338.5(2)° и 334.5(2)°. Конформация ЭДТА в **II** скошена чуть меньше по сравнению с **I**, двугранный угол N(1)C(1)C(2)N(2) равен 65.5(2)°. При этом, как и в **I**, ацетатные группы в **II** неэквивалентны: в двух из них длины связей C–O близки между собой и лежат в узком интервале значений 1.252(2)–1.260(2) Å, в то время как в двух других одна из связей заметно длиннее, чем вторая (C(6)–O(4) 1.271(2), C(6)–O(3) 1.237(2), C(8)–O(5) 1.266(2), C(8)–O(6) 1.243(2) Å).

Расстояния O–C и O–H в катионах три(гидрокси)метанамина в **II** лежат в интервалах значений 1.418(2)–1.424(2) и 0.82(2)–0.88(3) Å соот-

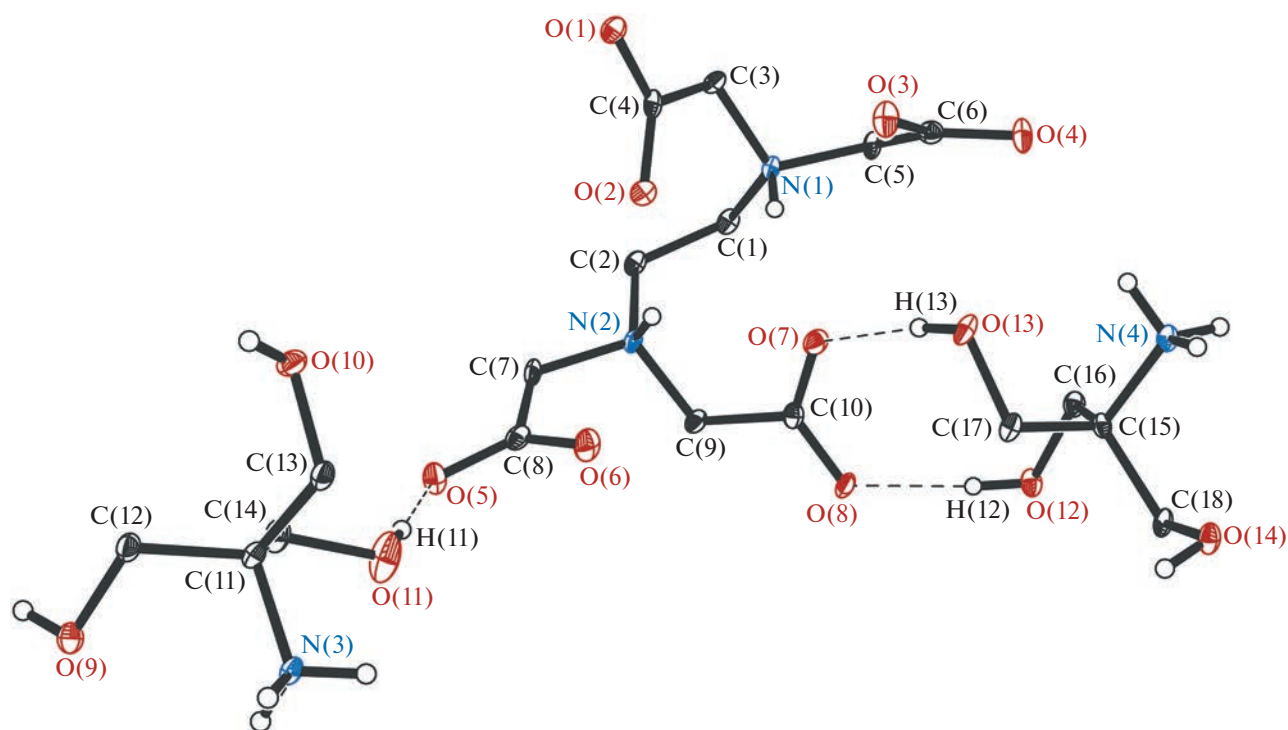


Рис. 7. Молекулярная структура этилендиаминтетраацетата бис[три(гидроксиметил)метанамина] тригидрата $\text{H}_2\text{L}^{2-} \cdot 2^+\text{H}_3\text{NC}(\text{CH}_2\text{OH})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (II). Тепловые эллипсоиды построены с 50%-ной вероятностью. Молекулы воды и атомы водорода CH_2 -групп не приведены.

ветственно. Длины связей N—C равны 1.500(2) и 1.506(2) Å, а длины связей N—H лежат в широком интервале значений 0.91(2)–0.98(2) Å.

Анализ кристаллической структуры I показывает, что в кристаллической упаковке реализуются многочисленные внутри- и межмолекулярные $\text{O} \cdots \text{H}$ (1.82–2.66 Å) взаимодействия. Так, каждая из ацетатных групп —C(5)O(3)O(4) связана с катионом моноэтаноламина посредством двух водородных $\text{O} \cdots \text{H}$ -связей ($\text{OH} \cdots \text{O}$ 1.82(2), $\text{NH} \cdots \text{O}$ 1.88(2) Å). В то же время каждый из катионов связан еще с двумя ацетатными группами —C(3)O(1)O(2) двух различных соседних молекул также за счет $\text{O} \cdots \text{H}$ -взаимодействий (2.04(2), 2.08(2), 2.44(2) Å). Наконец, между соседними молекулами моноэтаноламина наблюдаются слабые короткие $\text{O} \cdots \text{H}$ (2.52(2) Å) и $\text{H} \cdots \text{H}$ (2.42(4) Å) контакты.

Аналогично I реализация $\text{O} \cdots \text{H}$ -взаимодействий в кристаллической упаковке II является мотивообразующим фактором формирования кристаллической структуры. Так, одна из ацетатных групп дианиона в II связана с катионом три(гидроксил)метанамина посредством двух $\text{OH} \cdots \text{O}$ -взаимодействий (1.81(2), 1.85(2) Å). Значительный вклад в реализацию межмолекулярных взаимодействий в структуре II вносят молекулы воды ($\text{OH} \cdots \text{O}$ 1.80–2.65 Å).

Также интересно отметить более короткие внутримолекулярные контакты в молекуле ЭДТА в II (1.97(2)–2.41(2) Å) по сравнению с I (2.15(2)–2.59(2) Å).

На рис. 8 показаны дифрактограммы аминиевых солей II, III, V, VI, IX. Отсутствие какого-либо подобия свидетельствует о том, что каждое соединение кристаллизуется в своей кристаллографической форме. Высокое качество кристаллов соединения II находит свое отражение во внешнем виде рентгенограммы. Рефлексы хорошо разрешены и выражены в виде острых пиков. Дифрактограммы III, V, VI, IX имеют более размытый вид.

Соединения II–VI, IX исследованы методом термического анализа (рис. 9). Следовало предположить, что при нагревании аминиевые соли будут диссоциировать с разрывом наиболее слабой координационной связи на амин и кислоту аналогично тому, как это происходит, например, с хлористым аммонием.

ЭДТА представляет собой малолетучее соединение, в то время как все использованные амины легко подвергаются перегонке (возгонке) при атмосферном или пониженном давлении. На кривых ТГА можно было ожидать наличия ступеней, соответствующих потерям масс аминов. Вклад массы амина в общую молекулярную массу со-

Таблица 2. Избранные длины связей и углы в соединениях **I** и **II**

I		II	
Длины связей, Å			
N(1)–C(1)	1.506(2)	N(1)–C(1)	1.503(2)
N(1)–C(2)	1.500(2)	N(1)–C(3)	1.506(2)
N(1)–C(4)	1.501(2)	N(1)–C(5)	1.506(2)
C(1)–C(1A)	1.509(2)	N(2)–C(2)	1.506(2)
C(3)–O(1)	1.248(2)	N(2)–C(7)	1.499(2)
C(3)–O(2)	1.251(2)	N(2)–C(9)	1.500(2)
C(5)–O(3)	1.265(2)	C(1)–C(2)	1.511(2)
C(5)–O(4)	1.241(2)	C(4)–O(1)	1.260(2)
C(6)–N(2)	1.492(2)	C(4)–O(2)	1.252(2)
C(7)–O(5)	1.416(2)	C(6)–O(3)	1.237(2)
		C(6)–O(4)	1.271(2)
		C(8)–O(5)	1.266(2)
		C(8)–O(6)	1.243(2)
		C(10)–O(7)	1.256(2)
		C(10)–O(8)	1.254(2)
		N(3)–C(11)	1.500(2)
		N(4)–C(15)	1.506(2)
Углы, град			
C(2)–N(1)–C(4)	113.2(2)	C(1)–N(1)–C(3)	114.1(2)
C(2)–N(1)–C(1)	108.5(2)	C(1)–N(1)–C(5)	111.2(2)
C(4)–N(1)–C(1)	111.3(2)	C(3)–N(1)–C(5)	113.2(2)
O(1)–C(3)–O(2)	127.5(2)	C(2)–N(2)–C(7)	108.9(2)
O(4)–C(5)–O(3)	127.2(2)	C(2)–N(2)–C(9)	114.2(2)
		C(7)–N(2)–C(9)	111.4(2)
		O(1)–C(4)–O(2)	125.7(2)
		O(3)–C(6)–O(4)	126.2(2)
		O(5)–C(8)–O(6)	127.3(2)
		O(7)–C(10)–O(8)	126.6(2)

единения составляет, %: **II** – 41, **III** – 32, **IV** – 28, **V** – 51, **VI** – 38, **IX** – 28. Кроме того, соединения **II** и **IV** содержат в своем составе три и пять молекул воды, что составляет соответственно 9 и 17%. Анализ кривых потери массы не вполне соответствует ожидаемым закономерностям. Это может быть следствием наличия в кристаллах сильных координационных и водородных связей. В [17] показано, что энергия водородной связи в кристалле соли амина может достигать 20.5 ккал/моль. Две отчетливо выраженных стадии потери массы наблюдаются для соединений **III** и **VI**. Для соединения **III** вторая стадия вполне соответствует удалению молекулы летучего диэтиламина. Однако для соединения **VI** она составляет 28% вместо ожидаемых 38%. В целом соединения **II**, **V**, **VI** с наименее летучими аминами (ТГМА, ТЭА, ГМДА) обладают большей термической устойчивостью по сравнению с соединениями **III**, **IV**, **IX** (ДЭА, ТБА, ТМЕДА). Производное ТГМА начинает быстро разлагаться только при 140°C, а ТЭА – при 160°C. Нагревание до 500°C вызывает глубоко протекающую деструкцию аминиевых солей. Потери массы достигают 80–98%.

В табл. 3 представлены молекулярные массы основных осколочных ионов, появляющихся в масс-спектрах ЭДТА и ее аминиевых солей в результате бомбардировки пучком электронов с энергией 70 эВ. Приведенные данные подтверждают химическое родство исследованных соединений с ЭДТА. Однако пиков молекулярных ионов не было обнаружено ни в одном случае. Молекулярные массы, соответствующие массам аминов, присутствуют в производных ДЭА (**III**, $M + 1 = 74$, 100%), ТЭА (**V**, $M = 149$, 48%) и ЭОДА (**VII**, $M + 1 = 149$, 54%).

Таким образом, труднорастворимая в воде и практически нерастворимая в метаноле этилендиаминтетрауксусная кислота при взаимодействии с аминами образует хорошо (в воде) или ограниченно (в метаноле) растворимые аминиевые соли. Четырехосновная кислота H_4L присо-

Таблица 3. Молекулярные массы (м/э) основных осколочных ионов в масс-спектрах ЭДТА и ее аминиевых производных

ЭДТА	56		81	95	99	121	127	135	143	147	161	178	185	199	255	285	313	353	367	395
II			81	97		121		135		147			185		255	285	313	353	368	395
III	58	74	81		99	121		135	143			178	185		255	285	313	353	368	395
IV	58		81	95		121	127	135	143		161		185		255	285	313	353	368	
V	56		81	95	100				143	149		177	185	199	255		313	353	368	395
VI	56		81	97	99	121	127	135	143	149	161		185	200	255	285	313	353	368	395
VII	56		81	97		121		135		149	161	177	185	199	255	285	313	353	368	395
IX	58		81	95		121		135		147			185	199	255	285	313		367	395

Примечание. Курсивом отмечены молекулярные массы, представленные в спектре с интенсивностью 100%.

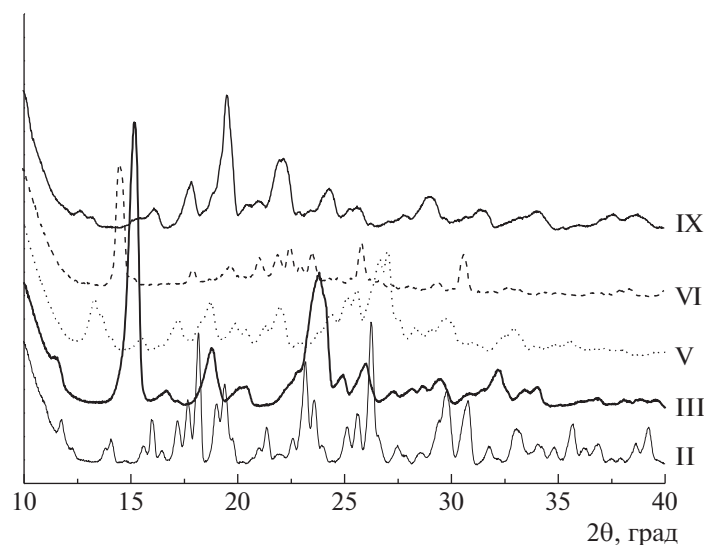


Рис. 8. Дифрактограммы соединений II, III, V, VI, IX.

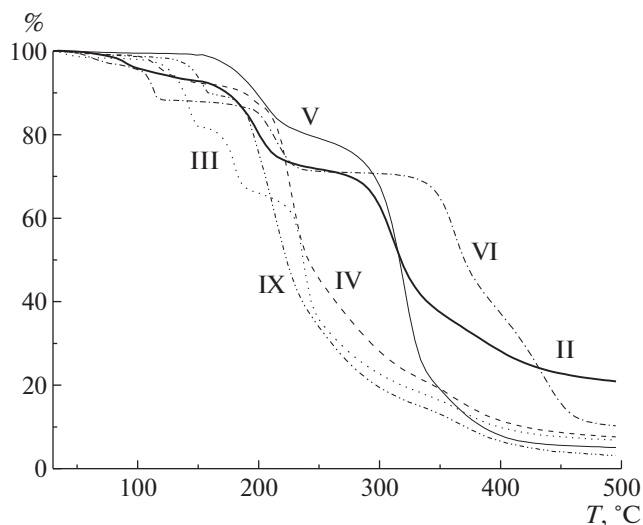


Рис. 9. Термогравиметрический анализ соединений II–VI, IX.

единяет две молекулы монофункциональных аминов, давая производные $H_2L^{2-} \cdot 2^+H_3NCH_2CH_2OH$, $H_2L^{2-} \cdot 2^+H_3NC(CH_2OH)_3 \cdot 3H_2O$, $H_2L^{2-} \cdot 2^+H_2N(C_2H_5)_2 \cdot H_2O$, $H_2L^{2-} \cdot 2^+H_3NC(CH_3)_3 \cdot 5H_2O$, $H_2L^{2-} \cdot 2^+HN(CH_2CH_2OH)_3$. Дифункциональные амины образуют аддукты 1:1: $H_2L^{2-} \cdot ^+H_3N(CH_2)_6NH_3^+$, $H_2L^{2-} \cdot ^+H_3NCH_2CH_2(OCCH_2CH_2)_2NH_3^+$, $H_2L^{2-} \cdot ^+HN(CH_2CH_2)_3NH_3^+ \cdot H_2O$, $H_2L^{2-} \cdot ^+H(CH_3)_2NCH_2CH_2N(CH_3)_2H^+$. Очистка соединений производилась перекристаллизацией из пересыщенных растворов в *MeOH*, этилцеллозольве, *MeOH*–толуоле, *MeOH*–ацетоне. В хлорсодержащем растворителе – этиленхлоргидрине – установ-

лено образование гидрохлоридов триэтаноламиния $Cl^- \cdot ^+HN(CH_2CH_2OH)_3$ и тетраметилэтилендиаминия $Cl^- \cdot ^+H(CH_3)_2NCH_2CH_2N(CH_3)_2$.

Исследования выполнены в рамках госзадания (Тема № 45.4 “Химия функциональных материалов”, № 0094-2016-0012) с использованием оборудования ЦКП “Аналитический центр ИМХ РАН” в Институте металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН при поддержке гранта “Обеспечение развития материально-технической инфраструктуры центров коллективного пользования научным оборудованием” (Уникальный идентификатор RF-2296.61321X0017, Соглашение № 075-15-2021-670). Монокристалльные рентгеноструктурные исследования соединений проведены в рамках госзадания (Тема № 44.2, № АААА-А16-116122110053-1). При выполнении работы использовались приборы Центра коллективного пользования ННГУ Научно-образовательного центра “Физика твердотельных наноструктур”. Исследования методом сканирующей электронной микроскопии выполнены по теме № 0035-2019-0026, № госрегистрации 01201458049.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кондратенко Ю.А., Кочина Т.А. // Журн. общей химии. 2021. Т. 91. С. 1807.
2. Кондратенко Ю.А., Кочина Т.А., Фундаменский В.С. // Физика и химия стекла. 2016. Т. 42. С. 807. <https://doi.org/10.1134/S1087659616060092>
3. Кондратенко Ю.А., Няникова Г.Г., Молчанова К.В., Кочина Т.А. // Физика и химия стекла. 2017. Т. 43. С. 496. <https://doi.org/10.1134/S108765961705008X>
4. Фахриев А.М., Фахриев Р.А., Белкина М.М. // Патент РФ № 2099631. 1995. БИ. 1997. № 35. С. 534.

5. Биргеле И.С., Кемме А.А., Купче Э.Л. и др. Кремний-органические производные аминспиртов / Под ред. Лукевица Э.Я. Рига: Зинатне, 1987. 230 с.
6. Баженов С.Д., Новицкий Э.Г., Василевский В.П. и др. // Журн. прикл. химии. 2019. Т. 92. С. 957. <https://doi.org/10.1134/S0044461819080024>
7. Puri J.K., Singh R., Chahal V.K. // Chem. Soc. Rev. 2011. V. 40. P. 1791. <https://doi.org/10.1039/b925899j>
8. Воронков М.Г., Албанов А.И., Аксаментова Т.Н. и др. // Журн. общей химии. 2009. Т. 79. С. 1817. <https://doi.org/10.1134/S1070363209110097>
9. Мирскова А.Н., Адамович С.Н., Мирсков Р.Г., Воронков М.Г. // Изв. РАН. Сер. хим. 2014. № 9. С. 1869. <https://doi.org/10.1007/s11172-014-0679-3>
10. Bruker (2018). APEX3. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA.
11. Krause L., Herbst-Irmer R., Sheldrick G.M., Stalke D. // J. Appl. Cryst. 2015. V. 48. P. 3. <https://doi.org/10.1107/S1600576714022985>
12. Sheldrick G.M. // Acta Cryst. A. 2015. V. 71. P. 3. <https://doi.org/10.1107/S2053273314026370>
13. Румянцев Р.В., Золотарева Н.В., Новикова О.В. и др. // Кристаллография. 2021. Т. 66. С. 448. <https://doi.org/10.31857/S002347612103022X>
14. Дятлова Н.М., Темкина В.Я., Попов К.И. Комплексоны и комплексонаты металлов. М.: Химия, 1988. 544 с.
15. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. М.: Изд-во иностр. лит., 1963. 590 с.
16. Сильверстейн Р., Басслер Г., Моррил Т. Спектрометрическая идентификация органических соединений. М.: Мир, 1977. 590 с.
17. Семенов В.В., Золотарева Н.В., Новикова О.В. и др. // Изв. РАН. Сер. хим. 2022. № 5. С. 980.

СТРУКТУРА ОРГАНИЧЕСКИХ
СОЕДИНЕНИЙ

УДК 547.1'185'47'74 + 548.737

КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ В ИЗОДИМОРФНОМ
РЯДУ ЗАМЕЩЕНИЯ $\text{Na}_4[\text{Zn}_x\text{Ni}_{(1-x)}\{\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3\}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($x = 0-1$)© 2023 г. Н. В. Сомов¹, Ф. Ф. Чаусов^{2,*}, И. С. Казанцева², Н. В. Ломова², А. Н. Бельтюков²,
М. А. Шумилова², Н. Е. Суксин², А. И. Ульянов²¹Национальный исследовательский университет им. Н.Н. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия²Удмуртский федеральный исследовательский центр УрО РАН, Ижевск, Россия

* E-mail: chaus@udman.ru

Поступила в редакцию 15.09.2022 г.

После доработки 15.09.2022 г.

Принята к публикации 30.09.2022 г.

Гетерометаллические комплексы цинка и никеля с нитрило-трис-метиленфосфоновой кислотой $\text{Na}_4[\text{Zn}_x\text{Ni}_{(1-x)}\{\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3\}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($x = 0-1$) образуют при кристаллизации изодиморфный ряд замещения. Крайние цинковый и никелевый члены имеют соответственно триклинную и моноклинную структуру. Промежуточные члены кристаллизуются в одной из этих фаз – либо в триклинной с преобладанием цинка $\text{Na}_4[(\text{Zn},\text{Ni})\{\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3\}] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ (пр. гр. $P\bar{1}$, $Z = 2$, $a = 11.171(4)-11.2396(2)$, $b = 11.2612(5)-11.28800(10)$, $c = 12.3241(5)-12.35530(10)$ Å, $\alpha = 108.422(4)^\circ-108.4510(10)^\circ$, $\beta = 97.1603(16)^\circ-97.1790(10)^\circ$, $\gamma = 117.0870(10)^\circ-117.133(2)^\circ$) и тригонально-бипирамидальной координацией атома металла, либо в моноклинной с преобладанием никеля $\text{Na}_4[(\text{Ni},\text{Zn})(\text{H}_2\text{O})\{\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3\}] \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ (пр. гр. $C2/c$, $Z = 4$, $a = 11.9987(2)-12.05615(18)$, $b = 18.6231(3)-18.7073(3)$, $c = 21.0758(3)-21.1264(4)$ Å, $\beta = 104.3044(17)^\circ-104.3688(16)^\circ$) и октаэдрической координацией атома металла. Изучена зависимость валентных углов, типа химической связи, спектроскопических и магнитных свойств от доли цинка среди металлов-комплексобразователей в кристалле $x = [\text{Zn}]/([\text{Zn}] + [\text{Ni}])$.

DOI: 10.31857/S0023476123020169, EDN: BSOJWL

ВВЕДЕНИЕ

Структурная химия координационных соединений нитрило-трис-метиленфосфоновой кислоты $\text{H}_6\{\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3\}$ (H_6NTP) с металлами актуальна для создания новых функциональных материалов, например ингибиторов коррозии [1–5], бактерицидов [6, 7], противоопухолевых средств [8]. Поэтому координационные соединения NTP исследуют как за рубежом [9–11], так и в России [12–23].

В координационной химии распространено мнение, что “за редким исключением, стереохимические требования иона металла играют менее важную роль в циклообразовании, чем стереохимические свойства лиганда” [24]. Однако комплексы NTP, образующиеся в идентичных условиях с различными, хотя и близкими по свойствам металлами, часто имеют различную структуру [6, 14] и образуют изодиморфные ряды замещения [25], что объясняется именно влиянием стереохимии иона металла. Исследование особенностей кристаллических структур замещения, образуемых гетерометаллическими комплексами, дает новые знания о влиянии природы иона

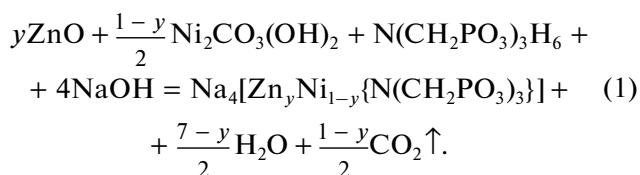
металла-комплексобразователя на структуру комплексных соединений. В рассмотренных ранее системах [26–28] это влияние с достаточной степенью точности описывается классической теорией кристаллического поля.

В настоящей работе рассмотрены кристаллохимические особенности фаз, образуемых гетерометаллическими комплексами NTP с цинком и никелем в изодиморфном ряду замещения $\text{Na}_4[\text{Zn}_x\text{Ni}_{(1-x)}\{\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3\}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($x = 0-1$).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез комплексов $\text{Na}_4[\text{Zn}_x\text{Ni}_{(1-x)}\{\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3\}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Навески гидрокарбоната никеля(II) и оксида цинка рассчитывали так, чтобы выбранные молярные доли цинка (среди металлов-комплексобразователей) $y = n_{\text{Zn}}/(n_{\text{Ni}} + n_{\text{Zn}})$ составляли 1/8, 1/4, 3/8, 1/2, 5/8, 3/4 и 7/8 при суммарном содержании ионов никеля(II) и цинка 0.1 моль. Подготовленные навески растворяли в растворе, содержащем 30 г (0.1 моль) дважды перекристаллизованной NTP и 16 г (0.4 моль) NaOH (ХЧ,

ГОСТ 4328-77), в 200 мл дистиллированной воды при 75–90°C и интенсивном перемешивании:



После полного растворения осадка полученные растворы фильтровали и добавляли к раствору равный объем диметилсульфоксида (ДМСО). При медленном испарении растворителя при комнатной температуре образовались кристаллы гетерометаллических комплексов $\text{Na}_4[\text{Zn}_x\text{Ni}_{(1-x)}\{\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3\}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (здесь $x = [\text{Zn}]/([\text{Ni}] + [\text{Zn}])$ – мольная доля цинка среди металлов-комплексобразователей в кристалле, $[\text{Zn}]$ и $[\text{Ni}]$ – молярные концентрации цинка и никеля в кристалле). Отбирали первую фракцию образующихся кристаллов, около 10% общего содержания комплексов в растворе. Полученные кристаллы промывали безводным ДМСО, затем абсолютированным изопропанолом и сушили на воздухе.

Рентгеноструктурный анализ (РСА). Кристаллографические характеристики, параметры рентгеноструктурных экспериментов и результаты уточнения структуры полученных образцов приведены в табл. 1. Для исследования выбрали визуально однородные, правильно ограненные кристаллы. Первичный фрагмент структуры найден методом двойного пространства с использованием программных комплексов SHELX [30] и WinGX [31]. Остальные атомы, включая атомы водорода, локализованы из разностного синтеза электронной плотности и уточнены по $|F|^2$ методом наименьших квадратов. Положения атомов водорода уточняли в основном цикле методом наименьших квадратов в изотропном приближении смещений. Результаты РСА депонированы в Кембриджский банк структурных данных.

Кристаллические структуры визуализированы с использованием программы VESTA 3.5.7 [32].

Растровую электронную микроскопию и элементный анализ полученных кристаллов проводили с использованием растрового электронного микроскопа (РЭМ) Thermo Fisher Scientific Quattro S (США) с электронной пушкой с полевой эмиссией и с системой энергодисперсионного микроанализа на основе спектрометра EDAX Octane Elect Plus EDS System. Результаты элементного анализа полученных кристаллических фаз приведены в табл. 2.

Электронные спектры поглощения монокристаллов получали при помощи спектрометрического комплекса на базе монохроматора МДР-41,

используя источник излучения – галогеновую лампу, в интервале 400–1000 нм.

Магнитную восприимчивость χ образцов измеряли на вибрационном магнитометре VSM NUVO МК-II (Великобритания) с максимальным намагничивающим полем $H = 8 \times 10^5$ А/м при температуре 293 ± 2 К. Для измерений порошки исследуемых материалов помещали в капсулы из желатина диаметром 7 и высотой 10 мм и заливали расплавленным полиэтиленгликолем ПЭГ-1000 ($T_{\text{пл}} \approx 50^\circ\text{C}$). Для расчета χ из измеренного магнитного момента вычитали суммарный магнитный момент держателя образцов, желатиновой капсулы и навески полиэтиленгликоля. Средний эффективный магнитный момент на атом металла-комплексобразователя определяли для парамагнитных образцов из закона Кюри $\chi = N\mu_{\text{эф}}^2/3kT$. Погрешность определения эффективного магнитного момента составила $\pm 0.1\mu_B$, где μ_B – магнетон Бора.

Рентгеновские фотоэлектронные спектры получали на спектрометре SPECS (Германия) с полусферическим электростатическим энергоанализатором Phoibos-150 при возбуждении излучением MgK_α ($h\nu = 1253.6$ эВ). Калибровку шкалы энергии связи прибора осуществляли по максимуму интенсивности линии углерода C1s (энергия связи $E_B = 284.5$ эВ). Образцы измельченных кристаллических продуктов прессовали в компактные пластины толщиной 0.2–0.3 мм. Для статистической обработки спектров использовали программу Fityk 0.9.8 [33].

ИК-спектры получали с использованием таблеток (1 мг исследуемого вещества и 250 мг KBr) на фурье-спектрометре ФСМ-1201 в интервале 450–5000 cm^{-1} .

Термогравиметрический анализ проводили на автоматизированном дериватографе Shimadzu DTG-60H в интервале температур 30–500°C при скорости нагрева 3°C/мин в атмосфере аргона.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Полученные продукты представляют собой две фазы различного состава (рис. 1, табл. 2). При росте из растворов с долей цинка $y = 0–1/4$ образуется только моноклинная фаза кристалла (рис. 2а, 2б). Он имеет призматическую огранку, при этом акцессории роста на боковых гранях и на основаниях призмы резко различаются. Боковые грани призмы исчерчены в направлении, параллельном граням основания, что указывает на послыйный рост кристаллов, а в основании призмы наблюдаются макроступени из линейных сегментов, параллельных боковым граням призмы. Спайность весьма несовершенная. При $y = 3/4–1$ образуется только триклинная фаза, представ-

Таблица 1. Кристаллографические характеристики, данные экспериментов и результаты уточнения структур

Номер опыта	1	3	4	6	7
Доля цинка в растворе $y = n_{Zn}/(n_{Ni} + n_{Zn})$	1/8	3/8	1/2	3/4	7/8
Формула (по данным PCA)	$C_3H_{30}NNa_4NiO_{21}P_3$		$C_3H_{32}NNa_4Ni_{0.17}O_{22}P_3Zn_{0.83}$	$C_3H_{32}NNa_4Ni_{0.1}O_{22}P_3Zn_{0.9}$	$C_3H_{32}NNa_4Ni_{0.19}O_{22}P_3Zn_{0.81}$
M	659.86		683.39	683.89	683.29
Сингония, пр. гр., Z	Моноклинная, $C2/c$, 8		Триклинная, $P1$, 2		
T , К	293(2)				
a, b, c , Å	12.05615(18)	11.9987(2)	11.2171(4)	11.24180(10)	11.2396(2)
	18.7073(3)	18.6231(3)	11.2612(5)	11.28800(10)	11.2876(3)
	21.1264(4)	21.0758(3)	12.3241(5)	12.35530(10)	12.3503(2)
α, β, γ , град	90	90	108.422(4)	108.4510(10)	108.4345(18)
	104.3688(16)	104.3044(17)	97.175(3)	97.1790(10)	97.1603(16)
	90	90	117.123(4)	117.0870(10)	117.133(2)
V , Å ³	4615.76(13)	4563.43(14)	1246.09(10)	1255.12(2)	1254.00(5)
D_x , г см ⁻³	1.899	1.921	1.821	1.810	1.810
μ , мм ⁻¹	1.217	1.231	1.304	1.310	1.292
T_{min}/T_{max}	0.866/0.959	0.132/1.000	0.780/0.933	0.68623/1.000	0.343/1.000
Учет поглощения	Аналитический [29]	Аналитический (Гаусс)	Аналитический [29]	Эмпирический ¹	Аналитический (Гаусс)
$F(000)$	2720	2720	703	704	703
Размер кристалла, мм	$0.216 \times 0.170 \times 0.049$	$0.368 \times 0.300 \times 0.132$	$0.345 \times 0.180 \times 0.095$	$0.453 \times 0.322 \times 0.233$	$0.242 \times 0.187 \times 0.147$
Дифрактометр	Oxford Diffraction Gemini S	Rigaku XtaLab, MM003, P200K	Oxford Diffraction Gemini S	Rigaku XtaLab, MM003, P200K	Rigaku XtaLab, MM003, P200K
Излучение/монокроматор/тип сканирования	MoK $_{\alpha}$ ($\lambda = 0.71073$ Å)/графит/ ω				
θ , град	3.489–30.503	2.961–30.504	3.403–30.507	2.631–32.676	2.980–30.508
Пределы h, k, l	$-17 \leq h \leq 17$, $-26 \leq k \leq 26$, $-30 \leq l \leq 30$	$-16 \leq h \leq 17$, $-26 \leq k \leq 26$, $-30 \leq l \leq 30$	$-16 \leq h \leq 16$, $-16 \leq k \leq 16$, $-17 \leq l \leq 17$	$-16 \leq h \leq 16$, $-16 \leq k \leq 16$, $-17 \leq l \leq 17$	$-16 \leq h \leq 16$, $-16 \leq k \leq 16$, $-17 \leq l \leq 17$
Измерено рефлексов:					
всего/независимых/	51 672/6999/	93 595/6944/	27 829/7587/	43 218/7658/	51 130/7630/
$c I > 2\sigma(I)$, R_{int}	5805, 0.0501	6689, 0.0297	6749, 0.0390	7314, 0.0217	6486, 0.0669
Число параметров	383	388	404	435	404
S	1.115	1.286	1.096	1.055	1.022
R_1/wR_1 (все данные)	0.0376/0.0838	0.0319/0.0767	0.0356/0.1032	0.0178/0.0472	0.0298/0.0682
R_2/wR_2 ($F^2 > 2\sigma(F^2)$)	0.0502/0.0884	0.0331/0.0770	0.0409/0.1087	0.0189/0.0476	0.0396/0.0711
$\Delta\rho_{min}/\Delta\rho_{max}$, э Å ⁻³	–0.387/0.711	–0.597/0.691	–0.809/1.394	–0.379/0.431	–0.368/0.503
CCDC	2201 860	2201 777	2201 779	2201 780	2201 781
Степень подобия полиэдра атома металла эталонным полиэдрам [15]:					
Тригональная бипирамида	0.19936(17) ²	0.19492(17) ²	0.30755(19)	0.30352(17)	0.30466(18)
Тетрагональная пирамида	0.6329(2) ²	0.62891(19) ²	0.20254(18)	0.19790(17)	0.19884(17)
с центральным атомом в основании пирамиды					
Октаэдр	0.58939(19)	0.57510(19)	—	—	—

¹CrysAlisPro 1.171.39.8e (Rigaku Oxford Diffraction, 2015).²За исключением атома N.

Таблица 2. Результаты элементного анализа полученных кристаллических фаз (мас. %)

Номер опыта	1		2		3		4		5		6		7	
Доля Zn у	1/8		1/4		3/8		1/2		5/8		3/4		7/8	
Моноклинная фаза	Вычислено ¹	Найдено	Вычислено ¹	Найдено	Вычислено ¹	Найдено	Вычислено ¹	Найдено	Вычислено ¹	Найдено	Вычислено ¹	Найдено	Вычислено ¹	Найдено
C	7.94	7.9 ± 1.0	7.93	7.7 ± 1.0	7.94	7.6 ± 1.0	7.94	7.8 ± 0.9	7.94	7.8 ± 1.0				
N	3.09	3.0 ± 0.4	3.09	3.1 ± 0.4	3.09	3.2 ± 0.4	3.09	3.3 ± 0.4	3.09	3.1 ± 0.4				
O	35.26	35.2 ± 3.5	35.25	35.0 ± 3.5	35.26	35.3 ± 3.5	35.26	35.7 ± 3.5	35.26	34.4 ± 3.5				
Na	20.27	21.7 ± 2.0	20.26	20.3 ± 2.0	20.26	20.6 ± 2.0	20.27	19.9 ± 2.0	20.27	20.5 ± 2.0				
P	20.48	20.6 ± 1.2	20.47	20.7 ± 1.2	20.48	19.9 ± 1.2	20.48	20.9 ± 1.2	20.48	21.6 ± 1.2				
Ni	12.68	11.3 ± 0.2	12.28	12.4 ± 0.3	12.55	12.9 ± 0.3	12.68	12.2 ± 0.2	12.68	12.3 ± 0.3				
Zn	0.29	0.30 ± 0.03	0.72	0.70 ± 0.07	0.43	0.50 ± 0.04	0.29	0.20 ± 0.04	0.29	0.40 ± 0.01				
Доля Zn х	0.02		0.05		0.03		0.02		0.02					
Триклинная фаза	Вычислено ¹	Найдено	Вычислено ¹	Найдено	Вычислено ¹	Найдено	Вычислено ¹	Найдено	Вычислено ¹	Найдено	Вычислено ¹	Найдено	Вычислено ¹	Найдено
C					7.85	8.0 ± 1.0	7.85	8.0 ± 0.9	7.85	7.9 ± 1.0	7.85	8.0 ± 1.0	7.84	9.0 ± 1.0
N					3.05	3.4 ± 0.4	3.05	3.1 ± 0.3	3.05	3.2 ± 0.4	3.05	3.0 ± 0.4	3.05	3.1 ± 0.4
O					34.85	34.1 ± 3.5	34.84	34.2 ± 3.5	34.84	34.8 ± 3.5	34.84	35.3 ± 3.5	34.81	33.1 ± 3.0
Na					20.03	19.8 ± 2.0	20.02	20.5 ± 2.0	20.02	19.7 ± 2.0	20.03	20.1 ± 2.0	20.01	19.8 ± 2.0
P					20.24	21.4 ± 1.3	20.23	20.5 ± 1.2	20.23	20.4 ± 1.2	20.24	19.9 ± 1.2	20.22	20.4 ± 1.2
Ni					2.30	2.70 ± 0.19	2.04	2.20 ± 0.09	2.04	1.90 ± 0.06	2.17	2.30 ± 0.35	1.28	1.3 ± 0.1
Zn					11.68	10.7 ± 0.2	11.96	11.5 ± 0.3	11.96	12.3 ± 0.3	11.82	11.5 ± 0.3	12.80	12.7 ± 0.3
Доля Zn х					0.82		0.84		0.85		0.83		0.90	

¹С учетом доли цинка х, найденной при анализе.

ленная крупными кристаллами, ограниченными пинакоидами $\{100\}$, $\{010\}$ и $\{001\}$ (рис. 2в). На гранях пинакоида $\{001\}$ наблюдается интенсивная исчерченность по плоскостям $(1\bar{1}0)$, на остальных гранях акцессории роста выражены слабее. Спайность по плоскостям (100) , (010) и (001) совершенная. В интервале $y = 3/8 - 5/8$ образуется двухфазный кристаллический продукт: триклинная фаза представлена ограниченными кристаллами, а моноклинная — в основном фибриллярными агрегатами (рис. 2г).

Триклинная фаза, характерная для комплексов с преобладанием цинка, отвечает формуле $\text{Na}_4[(\text{Zn}, \text{Ni})\{\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3\}] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$. Доля цинка среди металлов-комплексобразователей $x = [\text{Zn}]/([\text{Ni}] + [\text{Zn}])$ в этой фазе варьируется от 0.82 до 0.90 (табл. 2). Внешний вид кристалла, фрагмент его структуры и его кристаллическая упаковка представлены на рис. 3, основные меж-атомные расстояния и валентные углы приведены в табл. 3. Цвет кристалла (рис. 3а) — от бесцветного (при доле цинка $x = 1$) до лососево-красного (при $x = 0.83$). Строение координационной сферы иона металла в этой фазе (рис. 3б) сходно с ранее исследованными комплексами $[\text{M}\{\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3\}]\text{Na}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Zn}, \text{Cu}, \text{Co}, \text{Mn}$) [4, 6, 12, 21]. Координационное число (КЧ) атома металла КЧ = 5; координационный полиэдр — искаженная тригональная бипирамида, в плоскости основания которой находятся атомы кислорода различных PO_3 -групп молекулы лиганда, в одной вершине — атом азота, в противоположной — атом кислорода соседней молекулы лиганда. В центре структурной единицы формируется плоский квадрупольный цикл $\text{M}-\text{O}-\text{M}-\text{O}$.

Молекула лиганда имеет псевдотригональную конформацию. Межатомные расстояния, валентные и торсионные углы во всех трех CH_2PO_3 -ветвях близки друг к другу: $\text{N}-\text{C} = 1.482(2) - 1.4920(17)$, $\text{C}-\text{P} = 1.8203(17) - 1.8257(9)$, $\text{P}-\text{O}(\text{M}) = 1.5413(7) - 1.5603(10)$, $\text{P}-\text{O} = 1.5024(7) - 1.5223(7)$ Å, $\text{N}-\text{C}-\text{P} = 109.06(9)^\circ - 112.59(9)^\circ$, $\text{C}-\text{P}-\text{O}(\text{M}) = 101.56(6)^\circ - 103.72(7)^\circ$, $\text{C}-\text{P}-\text{O} = 106.78(8)^\circ - 109.96(7)^\circ$, $\text{P}-\text{C}-\text{N}-\text{Zn} = 33.09(11)^\circ - 37.02(18)^\circ$, $\text{N}-\text{C}-\text{P}-\text{O} = 37.62(17)^\circ - 48.85(11)^\circ$. Эти параметры имеют меньший разброс, чем в молекуле свободной НТР [34] ($\text{N}-\text{C} = 1.496(4) - 1.509(4)$, $\text{C}-\text{P} = 1.809(3) - 1.834(3)$, $\text{P}-\text{O} = 1.465(3) - 1.543(3)$ Å, $\text{N}-\text{C}-\text{P} = 112.6(2)^\circ - 117.9(2)^\circ$, $\text{C}-\text{P}-\text{O} = 97.3(2)^\circ - 109.8(2)^\circ$), что указывает на выравнивание связей и валентных углов при депротонировании молекулы НТР и образовании комплекса. Длины связей $\text{P}-\text{O}(\text{M})$ увеличиваются по сравнению со связями $\text{P}-\text{O}$ как в структуре комплекса, так и в свободной НТР из-за смещения электронной плотности к атому d -металла. В отличие от гетерометаллических комплексов НТР, содержащих медь [25–28], в рассматриваемой кристаллической

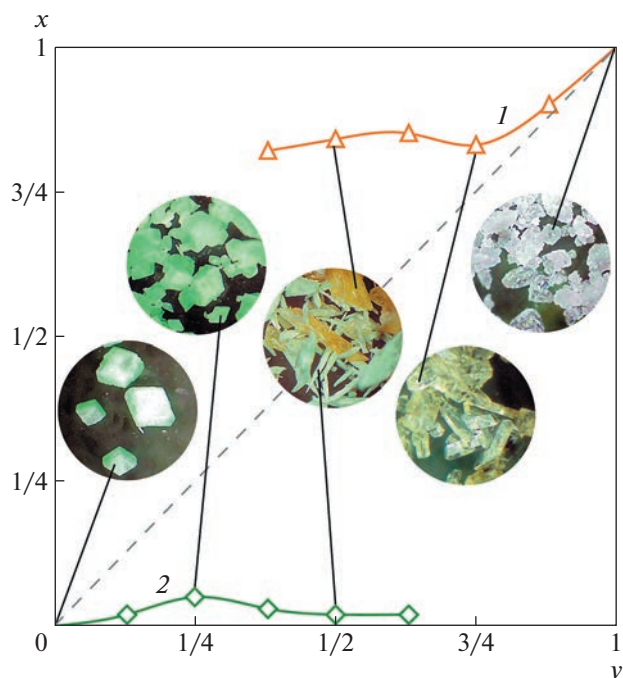


Рис. 1. Зависимость мольной доли цинка среди металлов-комплексобразователей в кристалле $x = [\text{Zn}]/([\text{Ni}] + [\text{Zn}])$ от мольной доли цинка среди металлов-комплексобразователей в растворе $y = n_{\text{Zn}}/(n_{\text{Ni}} + n_{\text{Zn}})$ для триклинной фазы $\text{Na}_4[(\text{Zn}, \text{Ni})\{\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3\}] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ (1) и моноклинной фазы $\text{Na}_4[(\text{Ni}, \text{Zn})(\text{H}_2\text{O})\{\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3\}] \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ (2). Приведены фотографии кристаллических продуктов (оптический микроскоп, темное поле, увеличение $\times 40$) и отмечены соответствующие данные о составе.

ской структуре отсутствует разупорядочение положений атомов кислорода PO_3 -группы.

Геометрический параметр тригональности τ [35] координационной сферы атома металла для триклинной фазы составляет в среднем 0.567–0.571 (значение $\tau = 0$ соответствует тетрагонально-пирамидальной конфигурации, а $\tau = 1$ — тригональной бипирамиде). Для чисто цинкового комплекса [4] $\tau = 0.574$.

Кристаллическую упаковку триклинной фазы (рис. 3в) формируют направленные вдоль оси c “колонны” димерных комплексных анионов $[(\text{Zn}, \text{Ni})\{\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3\}]_2^{8-}$, лежащих в плоскостях $(1\bar{1}0)$; геометрические центры комплексных анионов совпадают с центрами инверсии кристаллической структуры. В плоскостях $(2\bar{2}0)$ лежат “гофрированные” слои ионов Na^+ . Координационный полиэдр иона Na1 — искаженная тетрагональная пирамида с параметром тригональности $\tau = 0.483$, ионов Na2 и Na4 — искаженные октаэдры, иона Na3 — искаженная тригональная бипирамида с $\tau = 0.567$. Атомы Na1 и Na3 образуют

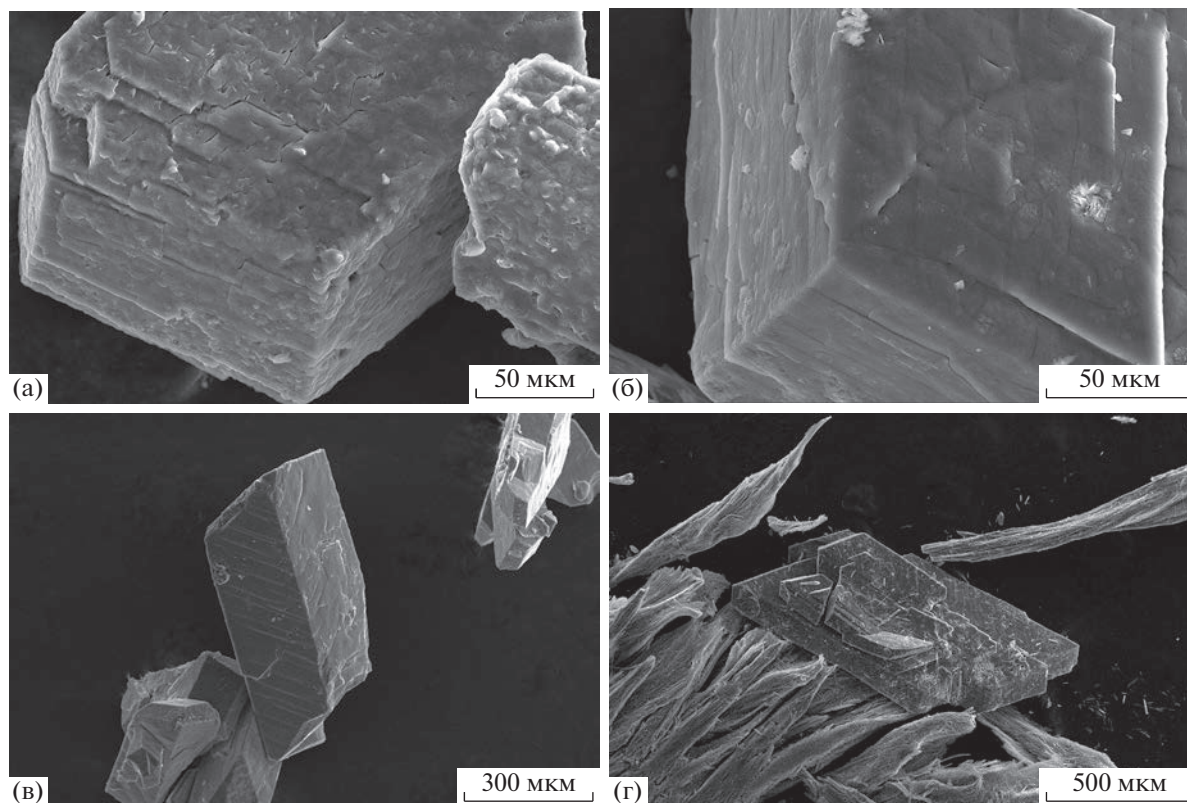


Рис. 2. РЭМ-изображения кристаллов $\text{Na}_4[\text{Ni}_{0.98}\text{Zn}_{0.02}(\text{H}_2\text{O})\{\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3\}] \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ (а), $\text{Na}_4[\text{Ni}_{0.95}\text{Zn}_{0.05}(\text{H}_2\text{O})\{\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3\}] \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ (б), $\text{Na}_4[\text{Zn}_{0.83}\text{Ni}_{0.17}\{\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3\}] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ (в) и смеси фаз $\text{Na}_4[\text{Zn}_{0.84}\text{Ni}_{0.16}\{\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3\}] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ (ограниченные кристаллы) и $\text{Na}_4[\text{Ni}_{0.98}\text{Zn}_{0.02}(\text{H}_2\text{O})\{\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3\}] \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ (фибриллярные структуры) (г).

ионные связи с атомами кислорода PO_3 -групп молекулы НТР и координационные — с молекулами кристаллизационной воды, а ионы Na^2 и Na^4 — только с молекулами кристаллизационной воды. Молекулы воды $\text{O}10$ — $\text{O}20$ координированы ионами Na^+ , а молекулы $\text{O}21$ и $\text{O}22$ являются сольватными.

Моноклинная фаза с преобладанием никеля соответствует формуле $\text{Na}_4[(\text{Ni},\text{Zn})(\text{H}_2\text{O})\{\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3\}] \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ и содержит долю цинка $x = [\text{Zn}]/([\text{Ni}] + [\text{Zn}])$ от 0.02 до 0.05 (табл. 2). Внешний вид кристалла, фрагмент структуры и кристаллическая упаковка представлены на рис. 4, основные межатомные расстояния и валентные углы приведены в табл. 4. Кристалл ярко-зеленого цвета (рис. 4а). Структура этой фазы близка к структуре ранее изученного комплекса НТР с Ni , кристаллизующегося также в моноклинной фазе [14], и фазы с преобладанием никеля в изоморфном ряду замещения $\text{Na}_4[\text{Cu}_x\text{Ni}_{(1-x)}\{\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3\}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ [25, 27]. У атома металла $\text{KЧ} = 6$, координационный полиэдр — искаженный октаэдр, в трех меридионально расположенных вершинах которого находятся атомы кислорода различных PO_3 -групп молекулы лиганда, а в трех других вершинах — атом азота, молекула воды и атом кислорода соседней молекулы лиганда (рис. 4б). Два атома металла соседних структурных единиц образуют плоский квадрупольный цикл $\text{M}-\text{O}-\text{M}-\text{O}$.

Молекула НТР имеет плоскость псевдосимметрии: две ее CH_2PO_3 -ветви зеркально-симметричны относительно плоскости, в которой лежит третья CH_2PO_3 -ветвь. Межатомные расстояния и валентные углы в CH_2PO_3 -ветвях заметно различаются: в крайних ветвях $\text{N}-\text{C} = 1.485(3)$ – $1.491(2)$, $\text{C}-\text{P} = 1.826(2)$ – $1.8307(19)$, $\text{P}-\text{O}(\text{M}) = 1.5282(16)$ – $1.5380(14)$, $\text{P}-\text{O} = 1.5136(16)$ – $1.5326(14)$ Å, $\text{N}-\text{C}-\text{P} = 111.27(12)^\circ$ – $111.89(14)^\circ$, $\text{C}-\text{P}-\text{O}(\text{M}) = 103.43(9)^\circ$ – $104.25(8)^\circ$, $\text{C}-\text{P}-\text{O} = 105.76(8)^\circ$ – $109.59(10)^\circ$, а в средней ветви $\text{N}-\text{C} = 1.507(3)$ – $1.510(2)$, $\text{C}-\text{P} = 1.849(2)$ – $1.8555(19)$, $\text{P}-\text{O}(\text{M}) = 1.5459(15)$ – $1.5496(14)$, $\text{P}-\text{O} = 1.5120(16)$ – $1.5221(14)$ Å, $\text{N}-\text{C}-\text{P} = 117.37(12)^\circ$ – $117.70(14)^\circ$, $\text{C}-\text{P}-\text{O}(\text{M}) = 103.36(9)^\circ$ – $103.41(8)^\circ$, $\text{C}-\text{P}-\text{O} = 107.79(9)^\circ$ – $109.18(10)^\circ$. Особенно существенно различие в торсионных углах: в боковых ветвях $\text{P}-\text{C}-\text{N}-\text{Zn} = 41.11(17)^\circ$ – $42.40(18)^\circ$, $\text{N}-\text{C}-\text{P}-\text{O} = 33.40(19)^\circ$ – $38.14(18)^\circ$, а в средней ветви $\text{P}-\text{C}-\text{N}-\text{Zn} = 0.27(17)^\circ$ – $0.27(19)^\circ$, $\text{N}-\text{C}-\text{P}-\text{O} = 4.68(16)^\circ$ – $4.72(19)^\circ$. Эти различия вызваны изменением конформации молекулы лиганда по

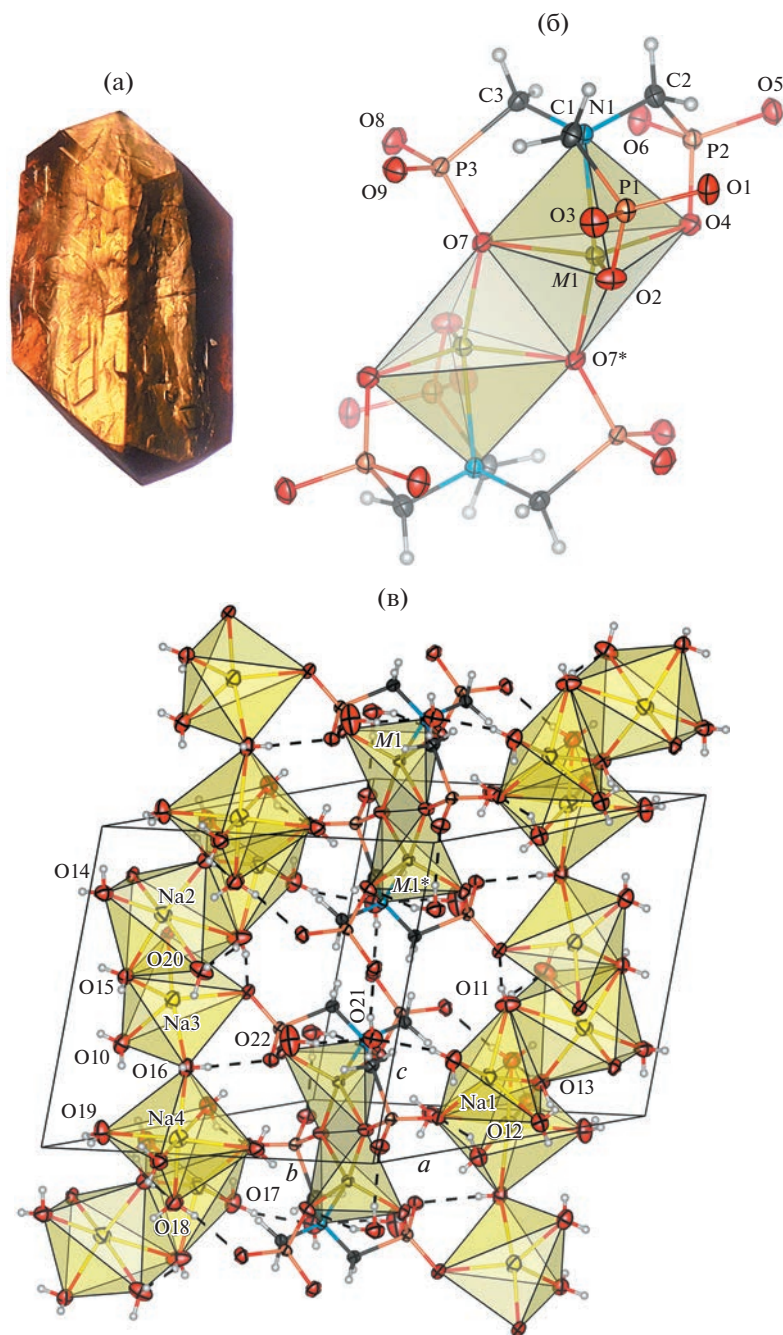


Рис. 3. Внешний вид кристалла (оптический микроскоп, светлое поле, увеличение $\times 40$) (а), структура внутренней координационной сферы (б) и кристаллическая упаковка (в) комплекса $\text{Na}_4[(\text{Zn},\text{Ni})\{\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3\}] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ в триклинной фазе. Симметрично-эквивалентная позиция: (*) $-x, -y, -z$.

сравнению со свободной НТР и с рассмотренным выше комплексом с триклинной структурой.

Кристаллическая упаковка — слоистая (рис. 4в): в плоскостях (001) и (002) лежат слои димерных комплексных анионов $[(\text{Ni},\text{Zn})\{\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3\}]_2^{8-}$, окруженных ионами Na^+ в позициях Na1–Na3, координирующих молекулы кристаллизационной воды. В плоскостях (004) лежат слои ионов Na^+

в позициях Na4 и Na5, также координирующих молекулы кристаллизационной воды. Координационные полиэдры ионов Na1, Na3 и Na5 — искаженные октаэдры, Na2 — искаженная пентагональная бипирамида, Na4 — искаженный тетраэдр. Атомы Na1–Na4 соединены ионными связями с атомами кислорода PO_3 -групп молекулы НТР и координационными — с молекулами кристаллизационной воды, а ион Na5 связан только с моле-

Таблица 3. Основные межатомные расстояния d и валентные углы ω для триклинных фаз $\text{Na}_4[(\text{Zn},\text{Ni})\{\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3\}] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ с различным содержанием Zn

Номер опыта	Литература [4]	4	6	7
Доля Zn x	1.00	0.84	0.83	0.90
Связь	$d, \text{\AA}$			
$M-\text{N1}$	2.2548(7)	2.2459(13)	2.2571(11)	2.2532(15)
$M-\text{O2}$	1.9882(7)	1.9869(12)	1.9915(9)	1.9902(13)
$M-\text{O4}$	2.0184(7)	2.0198(12)	2.0219(10)	2.0213(15)
$M-\text{O7}$	2.0876(7)	2.0841(12)	2.0907(6)	2.0893(9)
$M-\text{O7}^*$	2.0151(6)	2.0149(11)	2.0199(9)	2.0186(13)
$\text{N}-\text{C}$	1.4807(9)–1.4843(9)	1.482(2)–1.486(2)	1.4841(11)–1.4887(11)	1.4839(18)–1.4920(17)
$\text{C}-\text{P}$	1.8208(8)–1.8218(8)	1.8203(17)–1.8224(17)	1.8242(9)–1.8257(9)	1.8232(14)–1.8244(15)
$\text{P}-\text{O}(M)$	1.5414(6)–1.5564(6)	1.5413(7)–1.5435(8)	1.5458(7)–1.5601(7)	1.5466(11)–1.5603(10)
$\text{P}-\text{O}$	1.5111(6)–1.5191(6)	1.5024(7)–1.5149(7)	1.5147(7)–1.5223(7)	1.5111(12)–1.5198(12)
$\text{Na1}-\text{O}$	2.2991(10)–2.4280(9)	2.299(3)–2.4260(19)	2.3046(13)–2.4317(11)	2.3023(19)–2.4333(16)
$\text{Na2}-\text{O}$	2.3475(11)–2.6280(9)	2.343(3)–2.6280(19)	2.3530(12)–2.6331(11)	2.3504(18)–2.6325(16)
$\text{Na3}-\text{O}$	2.3448(6)–2.4418(10)	2.3429(12)–2.442(3)	2.3503(7)–2.4463(13)	2.445(2)–2.3486(10)
$\text{Na4}-\text{O}$	2.3971(9)–2.5271(13)	2.333(2)–2.525(3)	2.3392(12)–2.5310(15)	2.3406(18)–2.533(3)
Углы	$\omega, \text{град}$			
$\text{N1}-M-\text{O7}^*$	163.29(2)	163.37(5)	163.30(3)	163.27(4)
$\text{O2}-M-\text{O4}$	114.48(3)	114.22(6)	114.39(3)	114.32(5)
$\text{O2}-M-\text{O7}$	114.67(3)	114.54(5)	114.60(4)	114.62(6)
$\text{O4}-M-\text{O7}$	128.82(2)	129.33(5)	129.03(4)	129.08(5)

* Симметрично-эквивалентная позиция: $-x, -y, -z$.

кулами кристаллизационной воды. Молекулы воды O10, O11 и O14–O19 координированы ионами Na^+ , а молекулы O12, O13 и O20 являются сольватными.

Для иона Ni^{2+} с электронной оболочкой $3d^8$ характерен эффект экстрастабилизации кристаллическим полем, причем энергия экстрастабилизации значительна как в конфигурации октаэдра, так и в конфигурации тетрагональной пирамиды или тригональной бипирамиды: 1.2Δ , -1.086Δ и -0.627Δ соответственно, где Δ – энергия расщепления $3d$ -орбиталей кристаллическим полем [36, 37]. Ион Zn^{2+} с заполненной электронной оболочкой $3d^{10}$ не подвергается экстрастабилизации кристаллическим полем. Поэтому замещение ионов Ni^{2+} ионами Zn^{2+} в целом энергетически невыгодно и происходит лишь в малой степени вследствие влияния энтропийного фактора, а обратный процесс – замещение ионов Zn^{2+} ионами Ni^{2+} – энергетически выгоден и ограничен лишь стереохимическими свойствами координацион-

ного окружения. При частичном замещении ионов Zn^{2+} ионами Ni^{2+} величина Δ возрастает из-за большего орбитального радиуса $3d$ -орбиталей иона Ni^{2+} по сравнению с ионом Zn^{2+} [38].

Так как замещение ионов Ni^{2+} ионами Zn^{2+} мало (не более 5%), структурные параметры моноклинной фазы, в которой преобладает никель, при изменении доли цинка в растворе $y = n_{\text{Zn}}/(n_{\text{Ni}} + n_{\text{Zn}})$ практически не изменяются (табл. 4).

Напротив, при замещении ионов цинка ионами никеля в триклинной фазе (табл. 3) заметно искажается координационный полиэдр атома металла (рис. 5): в основании тригональной бипирамиды больший из валентных углов увеличивается, а два других уменьшаются, что приводит к тетрагонально-пирамидальному искажению полиэдра. Это обусловлено тем, что в координации правильной тригональной бипирамиды для иона Ni^{2+} состояния $3d_{xz}^{\uparrow\downarrow}d_{yz}^{\uparrow\downarrow}d_{xy}^{\uparrow\downarrow}d_{x^2-y^2}^{\uparrow\downarrow}d_z^{\uparrow\downarrow}$ и $3d_{xz}^{\uparrow\downarrow}d_{yz}^{\uparrow\downarrow}d_{xy}^{\uparrow\downarrow}d_{x^2-y^2}^{\uparrow\downarrow}d_z^{\uparrow\downarrow}$ оказываются вырожденными,

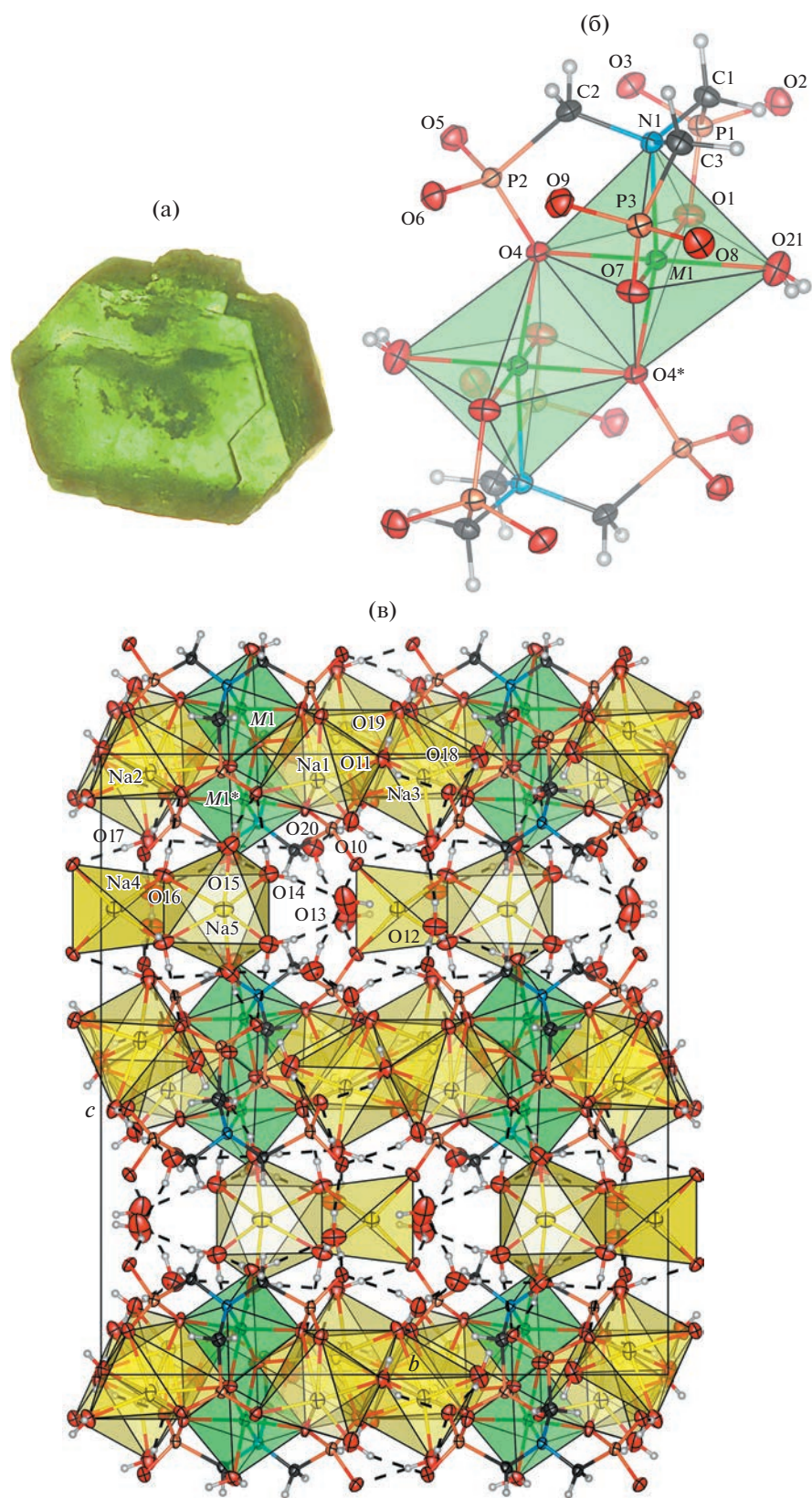


Рис. 4. Внешний вид кристалла (оптический микроскоп, светлое поле, увеличение $\times 40$) (а), структура внутренней координационной сферы (б) и кристаллическая упаковка (в) комплекса $\text{Na}_4[(\text{Ni,Zn})(\text{H}_2\text{O})\{\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3\}] \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ в моноклинной фазе. Симметрично-эквивалентная позиция: (*) $-x, -y, -z$.

Таблица 4. Основные межатомные расстояния d и валентные углы ω для моноклинных фаз $\text{Na}_4[(\text{Ni}, \text{Zn})(\text{H}_2\text{O})\{\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3\}] \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ с различным содержанием Zn

Номер опыта	1	3	Литература [14]
Доля Zn x	0.02	0.03	0.00
Связь	$d, \text{\AA}$		
$M-\text{N1}$	2.1051(17)	2.1111(16)	2.1077(11)
$M-\text{O1}$	2.0859(15)	2.0845(14)	2.0854(10)
$M-\text{O4}$	2.0644(15)	2.0680(13)	2.0645(10)
$M-\text{O4}^*$	2.0528(14)	2.0506(13)	2.0525(9)
$M-\text{O7}$	2.0926(15)	2.0930(14)	2.0909(10)
$M-\text{O21}^{\text{W}}$	2.0953(17)	2.0955(15)	2.0958(12)
$\text{N}-\text{C}$	1.485(3)–1.507(3)	1.489(2)–1.510(2)	1.4850(17)–1.5034(16)
$\text{C}-\text{P}$	1.826(2)–1.849(2)	1.8274(19)–1.8555(19)	1.8254(13)–1.8521(13)
$\text{P}-\text{O}(M)$	1.5282(16)–1.5459(15)1	1.5334(14)–1.5496(14)	1.5303(11)–1.5462(10)
$\text{P}-\text{O}$	1.5120(16)–1.5248(16)1	1.5199(14)–1.5326(14)	1.5140(11)–1.5282(11)
$\text{Na1}-\text{O}$	2.3437(18)–2.592(3)	2.3387(16)–2.5834(18)	2.3401(12)–2.5972(13)
$\text{Na2}-\text{O}$	2.3475(18)–2.710(3)	2.3417(16)–2.7041(18)	2.3473(12)–2.7011(13)
$\text{Na3}-\text{O}$	2.3417(18)–2.821(3)	2.3303(15)–2.7862(18)	2.3424(13)–2.8222(16)
$\text{Na4}-\text{O}$	2.3239(17)–2.371(3)	2.3147(15)–2.359(2)	2.3202(12)–2.3739(16)
$\text{Na5}-\text{O}$	2.365(3)–2.614(3)	2.3483(16)–2.581(3)	2.3616(17)–2.6078(19)
Углы	$\omega, \text{град}$		
$\text{N1}-M-\text{O4}^*$	167.89(8)	167.39(7)	167.97(5)
$\text{O1}-M-\text{O7}$	171.86(6)	172.24(6)	172.07(4)
$\text{O4}-M-\text{O21}^{\text{W}}$	179.02(7)	178.80(7)	178.78(5)
$\text{O4}-M-\text{O4}^*$	80.04(7)	79.77(7)	80.09(5)

* Симметрично-эквивалентная позиция: $-x, -y, -z$.^W Молекула воды.

что в соответствии с теоремой Яна–Теллера приводит к понижению симметрии и снятию вырождения [36, 37].

Анализ карт распределения разностной электронной плотности (рис. 6) показывает, что в комплексе $\text{Na}_4[\text{Zn}\{\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3\}] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ (рис. 6а, 6г) имеет место приблизительно сферически-симметричное распределение электронной плотности в окрестности иона Zn^{2+} , что согласуется со сферической симметрией заполненной электронной оболочки $3d^{10}$. При частичном замещении ионов Zn^{2+} ионами Ni^{2+} и сохранении координации тригональной бипирамиды в комплексе $\text{Na}_4[\text{Zn}_{0.83}\text{Ni}_{0.17}\{\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3\}] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ (рис. 6б, 6д) в окрестности иона металла появляются локальные максимумы электронной плотности “а”. Эти локальные максимумы могут быть объ-

яснены влиянием лепестков частично заселенных орбиталей $3d_{xy}$ и $3d_{x^2-y^2}$ иона Ni^{2+} . Кулоновское взаимодействие локальных максимумов с электронной плотностью ионов кислорода в теории кристаллического поля учитывается как вклад в энергию экстрастабилизации и приводит к тетрагональному искажению координационного полиэдра атома металла. Распределение электронной плотности в комплексе $\text{Na}_4[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})\{\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3\}] \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ (рис. 6в, 6е) имеет ярко выраженную угловую зависимость с локальными максимумами, характерными для незаполненной электронной оболочки $3d^6$ иона Ni^{2+} .

Электронные спектры поглощения монокристаллов комплексов $\text{Na}_4[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})\{\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3\}] \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_4[\text{Zn}_{0.83}\text{Ni}_{0.17}\{\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3\}] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ (рис. 7) показывают, что в обоих комплексах ион

Ni^{2+} находится в высокоспиновом состоянии с электронной конфигурацией $3d^{2\downarrow 4\uparrow}$. В спектре моноклинного комплекса наблюдаются полосы поглощения, характерные для $d-d$ -переходов иона Ni^{2+} в октаэдрическом поле: 10652 (${}^3A_2 \rightarrow {}^3T_2$), 13177 (${}^3A_2 \rightarrow {}^1E$), 15302 (${}^3A_2 \rightarrow {}^3T_1$), 22182 (${}^3A_2 \rightarrow {}^3T_1(P)$) [39]. Оценка энергии расщепления $3d$ -орбиталей кристаллическим полем дает величину $\Delta \approx 6500 \text{ см}^{-1}$. В спектре триклинного комплекса присутствуют полосы $d-d$ -переходов с частотами, которые близки к характерным частотам переходов для иона Ni^{2+} в поле кристалла с тригонально-бипирамидальной симметрией: 10670 (${}^3E \rightarrow {}^3A_1$), 12571 (${}^3E \rightarrow {}^3A_2, {}^3A'_1, {}^3A'_2$), 19287 (${}^3E \rightarrow {}^3E(P)$), 22376 см^{-1} (${}^3E \rightarrow {}^3A_2(P)$) [40]. Оценка энергии расщепления $3d$ -орбиталей кристаллическим полем приводит к величине $\Delta \approx 11000 \text{ см}^{-1}$. Повышение Δ в координационном полиэдре триклинного комплекса по сравнению с моноклинным обусловлено, по-видимому, уменьшением среднего расстояния никель–лиганд (табл. 3, 4).

Значения магнитной восприимчивости полученных кристаллических продуктов, измеренные при температуре 298(2) К, приведены в табл. 5. Можно сделать вывод, что магнитное поведение образцов обусловлено замещением части парамагнитных ионов Ni^{2+} диамагнитными ионами Zn^{2+} .

Рентгеновский фотоэлектронный спектр комплекса $\text{Na}_4[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})\{\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3\}] \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ (рис. 8, кривая 1) содержит спин-орбитальный дублет с составляющими $\text{Ni}2p_{3/2}$ с максимумом при $E_B = 855.9 \text{ эВ}$ и шириной на половине высоты (ШПВ) 3.2 эВ и $\text{Ni}2p_{1/2}$ с $E_B = 873.5 \text{ эВ}$ и ШПВ = 4.1 эВ (расщепление $\Delta_{S-O} = 17.6 \text{ эВ}$). Каждая из составляющих спектра представляет собой неразрешенный мультиплет, расщепление которого обусловлено взаимодействием спина фотоионизационной $2p$ -дырки с суммарным спином неспаренных $3d$ -электронов атома металла [41, 42]. Наблюдается развитая спутная структура, возникающая в результате встряски (*shake-up*) электронной системы атома, интенсивность которой достигает половины интенсивности основных спектральных линий. По характеру спутной структуры $\text{Ni}2p$ -спектр комплекса $\text{Na}_4[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})\{\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3\}] \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ близок к спектру гидроксида никеля(II) [43, 44], в структуре которого атом Ni координирован атомами кислорода в искаженной октаэдрической конфигурации. В спектре $\text{Ni}2p$ -электронов комплекса $\text{Na}_4[\text{Zn}_{0.83}\text{Ni}_{0.17}\{\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3\}] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ (рис. 8, кривая 2) составляющие спин-орбитального дублета имеют максимумы при $E_B = 855.6$ и 873.9 эВ (расщепление $\Delta_{S-O} = 18.3 \text{ эВ}$) и ШПВ = 3.5 и 4.5 эВ соответственно. Это свидетельствует о некотором увеличении расщепления мультиплетов, возможно, из-за увеличения инте-

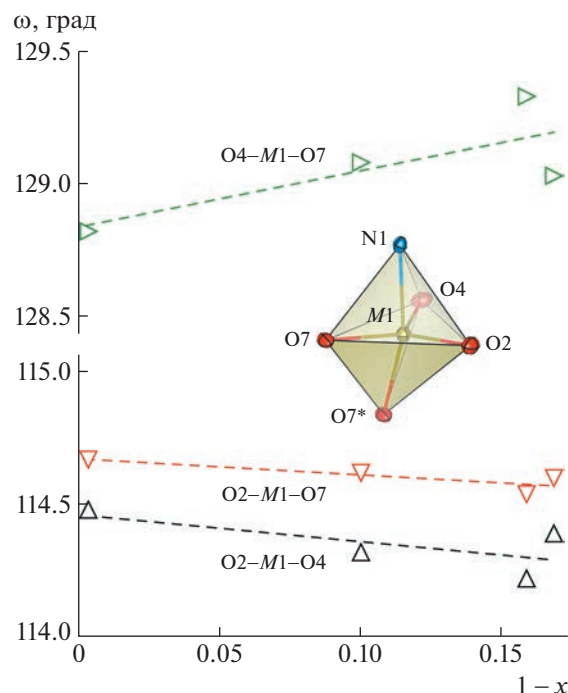


Рис. 5. Зависимость валентных углов ω в координационном полиэдре атома металла от доли цинка x в триклинной фазе.

грала перекрывания $2p-3d$ -состояний. Интенсивность спутной структуры *shake-up* ниже, чем в спектре комплекса $\text{Na}_4[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})\{\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3\}] \cdot 11\text{H}_2\text{O}$; кроме того, наблюдается разрешение спутной структуры – возникает ряд пиков. Описаны аналогичные снижение интенсивности и разрешение спутной структуры *shake-up* $\text{Ni}2p$ -спектра в спектрах хлорида, бромиды и иодида никеля, причем интенсивность снижается по мере повышения степени ковалентности связи

Таблица 5. Значения магнитной восприимчивости полученных кристаллических продуктов χ и средний магнитный момент на атом металла-комплексобразователя μ

Доля Zn в растворе $y = n_{\text{Zn}}/(n_{\text{Ni}} + n_{\text{Zn}})$	χ , $10^{-9} \text{ м}^3/\text{кг}$	μ , μ_B
0	70.3 ± 0.8	2.97 ± 0.03
1/8	6.8 ± 0.8	2.76 ± 0.03
1/4	15.1 ± 0.8	1.38 ± 0.03
3/8	24.4 ± 0.8	1.75 ± 0.03
1/2	9.3 ± 0.8	1.08 ± 0.03
5/8	12.9 ± 0.8	1.28 ± 0.03
3/4	-4.2 ± 0.8	
7/8	-5.5 ± 0.8	
1	-8.8 ± 0.8	

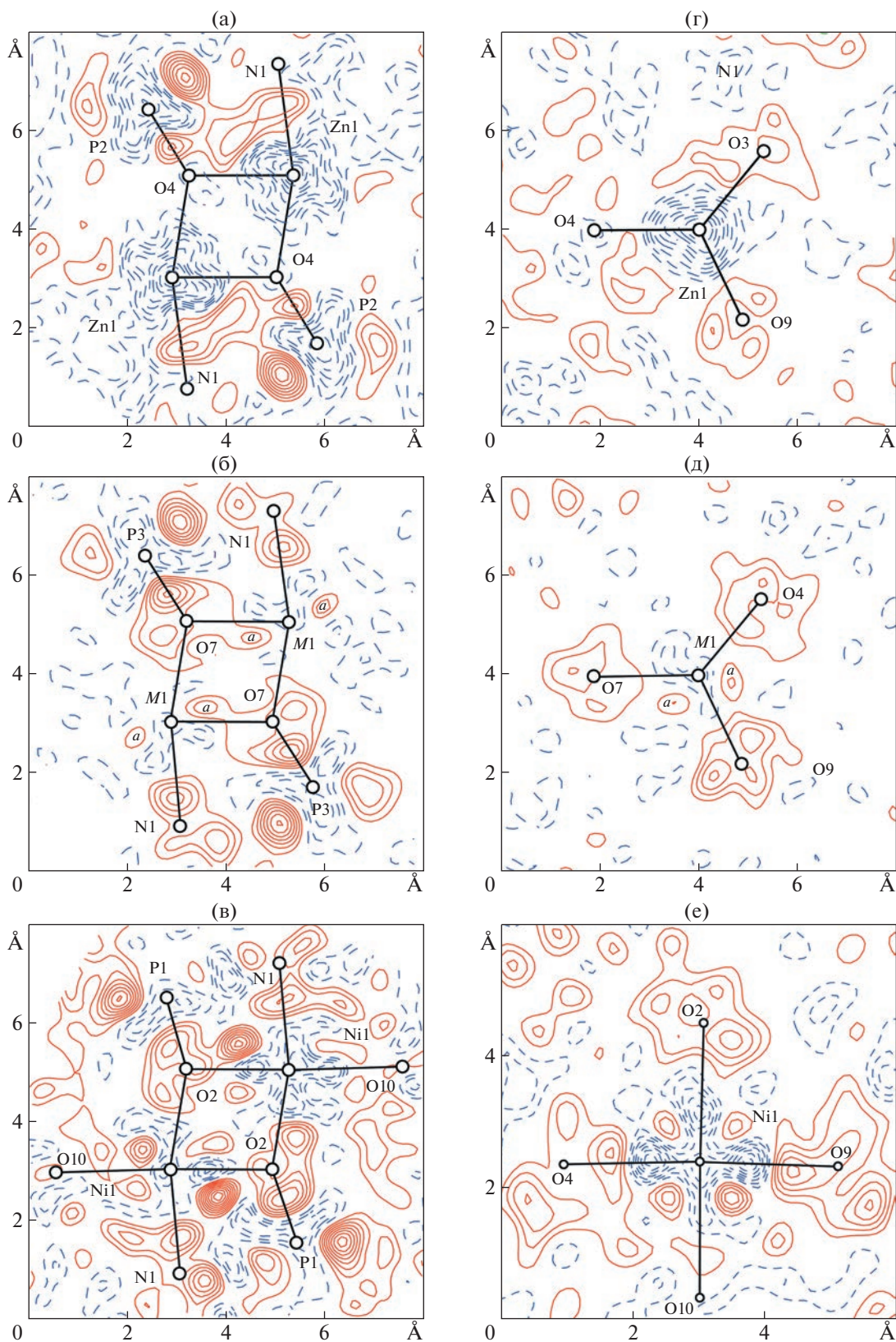


Рис. 6. Карты распределения разностной электронной плотности $\Delta\rho = \rho_{\text{эксп}} - \rho_{\text{расч}}$ по данным РСА в кристаллах комплексов $\text{Na}_4[\text{Zn}\{\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3\}] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ (а, г); $\text{Na}_4[\text{Zn}_{0.83}\text{Ni}_{0.17}\{\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3\}] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ (б, д) и $\text{Na}_4[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})\{\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3\}] \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ (в, е). Сечение в плоскости квадрупольного цикла М–О–М–О (а, б, в) и сечение координационного полиэдра в перпендикулярной плоскости, содержащей атом металла (г, д, е). Шаг изолиний $0.05 \text{ э/}\text{\AA}^3$; изолинии избыточной электронной плотности – сплошные, недостаточной – штриховые.

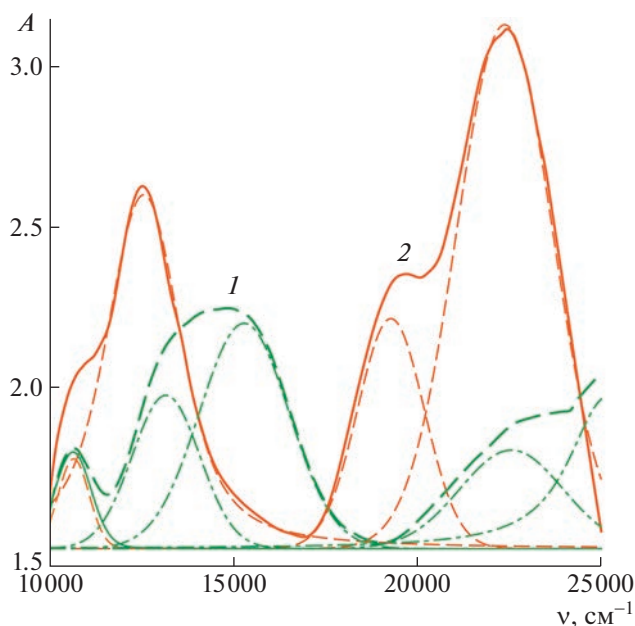


Рис. 7. Электронные спектры поглощения монокристаллов комплексов $\text{Na}_4[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})\{\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3\}] \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ (1) и $\text{Na}_4[\text{Zn}_{0.83}\text{Ni}_{0.17}\{\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3\}] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ (2).

никель—лиганд [44]. Можно сделать вывод, что в комплексе с координацией тригональной бипирамиды степень ковалентности связи никель—лиганд выше, чем в комплексе с октаэдрической координацией.

ИК-спектры кристаллических продуктов, полученных при $y = 0, 1/4, 1/2, 3/4$ и 1, показаны на рис. 9. В спектре образцов, представленных моноклинной фазой ($y = 0$ и $1/4$), ярко прослеживаются различия в конформациях боковых и средней CH_2PO_3 -ветвей молекулы NTP. Это проявляется в расщеплении полос поглощения при 475–515, 586–606 ($\nu \text{ Zn—O}$), 968–990 ($\delta \text{ N—C—P}$), 1053–1080, 1110–1126 ($\nu \text{ P—O}$) см^{-1} , сложном составе колебаний $\delta \text{ CH}_2$ -группы в области 1410–1443 см^{-1} . Также в спектрах моноклинных образцов присутствуют полосы поглощения при 736 ($\delta \text{ O—P—O}$), 818, 858, 876 ($\delta \text{ C—P—O}$), 1261 ($\nu \text{ P=O}$), 1312 ($\delta \text{ Na—OH}_2$) см^{-1} . В спектре образцов триклинной фазы ($y = 3/4$ и 1) линии колебаний при 490, 590 ($\nu \text{ Zn—O}$), 1050, 1128 ($\nu \text{ P—O}$), 1430 ($\delta \text{ CH}_2$) не расщеплены, что указывает на близкие силовые константы этих связей в тригонально-псевдосимметричных CH_2PO_3 -ветвях молекулы лиганда. Однако расщепление полос, соответствующих колебаниям $\delta \text{ O—P—O}$ при 762 и 777 см^{-1} , $\delta \text{ C—P—O}$ при 841, 854 и 876 см^{-1} , и сложный характер спектра в области 930–990 см^{-1} ($\delta \text{ N—C—P}$) свидетельствуют о неполной симметрии CH_2PO_3 -ветвей молекулы NTP, что хорошо согласуется с данными РСА. Полоса, соответствующая колеба-

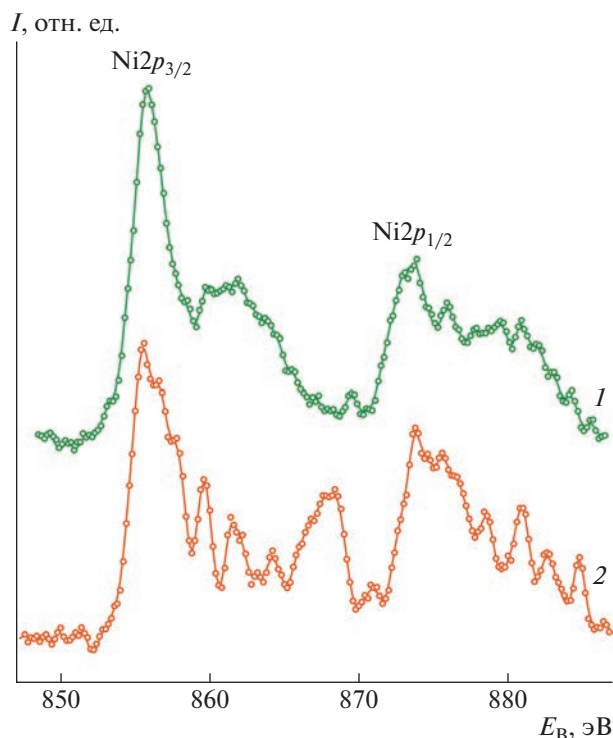


Рис. 8. Рентгеновские фотоэлектронные спектры $\text{Ni}2p$ кристаллов $\text{Na}_4[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})\{\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3\}] \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ (1) и $\text{Na}_4[\text{Zn}_{0.83}\text{Ni}_{0.17}\{\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3\}] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ (2).

ниям двойной связи P=O , в триклинном комплексе смещена в низкочастотную область и расщеплена на компоненты 1225 и 1233 см^{-1} . Это свидетельствует о значительном выравнивании распределения электронной плотности в PO_3 -группе и повышении степени ковалентности координационной связи M—O по сравнению с этой связью в продукте с моноклинной структурой. Поскольку значения электроотрицательности никеля и цинка близки друг к другу [45], изменение степени ковалентности координационной связи происходит только вследствие изменения симметрии координационного полиэдра. Спектр продукта, являющегося смесью моноклинной и триклинной фаз ($y = 1/2$), представляет собой наложение спектров моноклинной и триклинной фаз.

На термограммах всех исследованных комплексов (рис. 10) наблюдается потеря кристаллизационной воды с интенсивным эндотермическим эффектом. Для кристаллических продуктов моноклинной фазы, полученных при $y = 0$ и $1/4$, эндотермический эффект начинается при 58°C, а максимум выражен при 83°C; потеря массы соответствует $10\text{H}_2\text{O}$. Для кристаллических продуктов триклинной фазы, полученных при $y = 3/4$ и 1, начало эндотермического эффекта наблюдается при 43°C, а максимум — при 70°C; потеря массы

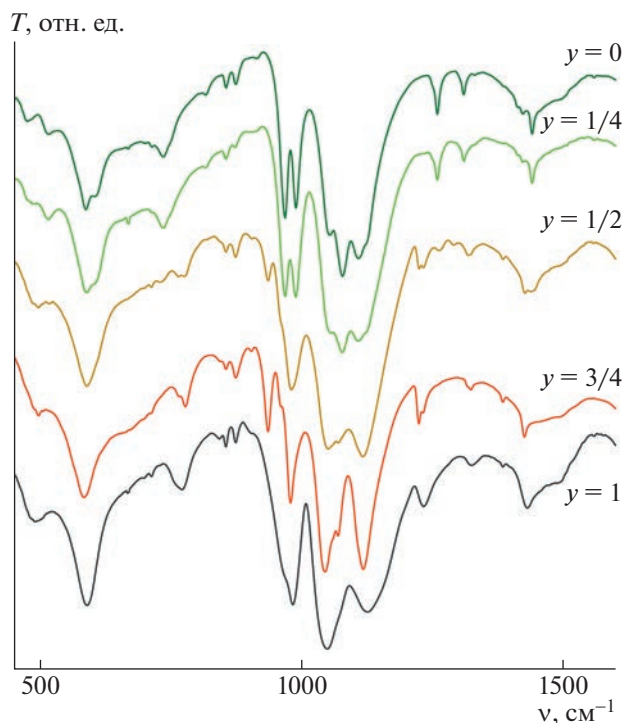


Рис. 9. ИК-спектры пропускания кристаллических продуктов, полученных при различной доле цинка в растворе $y = n_{\text{Zn}}/(n_{\text{Ni}} + n_{\text{Zn}})$.

соответствует $11\text{H}_2\text{O}$. При разложении кристаллического продукта, полученного при $y = 1/2$ и являющегося смесью двух фаз, эндотермический эффект, соответствующий потере кристаллизационной воды, значительно расширен и имеет начало при 43°C , а максимум — при 80°C . Термическое разложение внутренней координационной сферы комплексов сопровождается экзотермическим эффектом. Разложение комплексов с моноклинной структурой, полученных при $y = 0$ и $1/4$, протекает в одну стадию и начинается при 405°C . Для комплексов с триклинной структурой ($y = 3/4$ и 1) температура начала разложения достигает 416°C , а максимум теплового эффекта наблюдается при 432°C . Потеря массы протекает в две стадии. При разложении двухфазного кристаллического продукта, полученного при $y = 1/2$, тепловой эффект и потеря массы представляют собой комбинацию описанных выше процессов.

ВЫВОДЫ

Набором взаимодополняющих методов исследованы состав, структура и закономерности образования кристаллических фаз из водно-органических сред растворов гетерометаллических комплексов НТР, образующих изодиморфный ряд

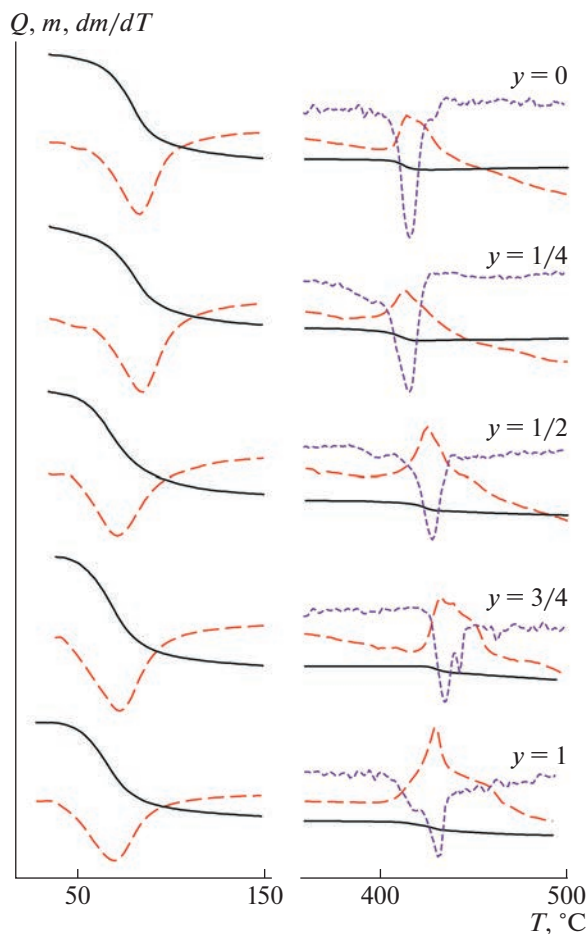


Рис. 10. Термограммы кристаллических продуктов, полученных при различной доле цинка в растворе $y = n_{\text{Zn}}/(n_{\text{Ni}} + n_{\text{Zn}})$: температурные зависимости массы образца m (сплошные линии), теплового эффекта Q (штриховые линии) и производной dm/dT (пунктирные линии).

замещения $\text{Na}_4[\text{Zn}_x\text{Ni}_{(1-x)}\{\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3\}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($x = 0-1$).

В моноклинной фазе с преобладанием никеля замещение атомов “хозяина” атомами “гостя” практически не происходит.

В триклинной фазе, обогащенной цинком, атомы цинка сравнительно легко замещаются атомами никеля. Эффект Яна–Теллера и влияние экстрастабилизации кристаллическим полем приводят к искажению конфигурации координационного полиэдра — от тригональной бипирамиды до тетрагональной пирамиды.

Кристаллохимические закономерности в ряду замещения $\text{Na}_4[\text{Zn}_x\text{Ni}_{(1-x)}\{\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3\}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$, включая изменение ее псевдосимметрии от тригональной до моноклинной, полностью описываются теорией кристаллического поля, которая основывается на оценке стереохимических пред-

почтений иона металла, обусловленных симметрией его внешних орбиталей. Таким образом, в данной системе стереохимические предпочтения иона металла превалируют над стереохимическими свойствами лиганда.

Уменьшение расстояния $M-O$ в триклинной фазе по сравнению с моноклинной фазой приводит к увеличению расщепления энергетических уровней иона Ni^{2+} и повышению степени ковалентности связей металл–лиганд, что подтверждается анализом оптических спектров в видимом и ИК-диапазонах и рентгеновских фотоэлектронных спектров.

Рентгеноструктурные исследования проведены в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ (проект № FSWR-2023-0035). Спектроскопические и термогравиметрические исследования выполнены в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования России (проекты № 121030100002-0 и 121030100003-7) с использованием оборудования ЦКП “Центр физических и физико-химических методов анализа, исследования свойств и характеристик поверхности, наноструктур, материалов и изделий” УдмФИЦ УрО РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kuznetsov Yu.I., Mercer A.D., Thomas J.G.N.* Organic Inhibitors of Corrosion of Metals. New York: Springer, 1996. 284 p.
<https://doi.org/10.1007/978-1-4899-1956-4>
2. *Кузнецов Ю.И.* // Успехи химии. 2004. Т. 73. № 1. С. 79.
<https://doi.org/10.1070/RC2004v073n01ABEH000864>
3. *Demadis K.D., Katarachia S.D., Koutmos M.* // Inorg. Chem. Commun. 2005. V. 8. P. 254.
<https://doi.org/10.1016/j.inoche.2004.12.019>
4. *Сомов Н.В., Чаусов Ф.Ф.* // Кристаллография. 2014. Т. 59. № 1. С. 71.
<https://doi.org/10.7868/S0023476113050123>
5. *Chausov F.F., Kazantseva I.S., Reshetnikov S.M. et al.* // ChemistrySelect. 2020. V. 5. P. 13711.
<https://doi.org/10.1002/slct.202003255>
6. *Сомов Н.В., Чаусов Ф.Ф.* // Кристаллография. 2015. Т. 60. № 2. С. 233.
<https://doi.org/10.7868/S0023476115010221>
7. *Сомов Н.В., Чаусов Ф.Ф.* // Кристаллография. 2016. Т. 61. № 1. С. 46.
<https://doi.org/10.7868/S0023476116010239>
8. *Goeckeler W.F., Edwards B., Volkert W.A. et al.* // J. Nucl. Med. 1987. V. 28. № 4. P. 495.
9. *Cabeza A., Ouyang X., Sharma C.V.K. et al.* // Inorg. Chem. 2002. V. 41. P. 2325.
<https://doi.org/10.1021/jc0110373>
10. *Cunha-Silva L., Mafrá L., Ananias D. et al.* // Chem. Mater. 2007. V. 19. P. 3527.
<https://doi.org/10.1021/cm070596q>
11. *Bazaga-García M., Angeli G.K., Papathanasiou K.E. et al.* // Inorg. Chem. 2016. V. 55. P. 7414.
<https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.6b00570>
12. *Сомов Н.В., Чаусов Ф.Ф., Закирова Р.М., Федотова И.В.* // Координац. химия. 2015. Т. 41. № 12. С. 729.
<https://doi.org/10.7868/S0132344X15110080>
13. *Сомов Н.В., Чаусов Ф.Ф., Закирова Р.М. и др.* // Координац. химия. 2015. Т. 41. С. 634.
<https://doi.org/10.7868/S0132344X15100072>
14. *Сомов Н.В., Чаусов Ф.Ф., Закирова Р.М., Федотова И.В.* // Кристаллография. 2016. Т. 61. № 2. С. 238.
<https://doi.org/10.7868/S0023476116020260>
15. *Сомов Н.В., Чаусов Ф.Ф., Закирова Р.М. и др.* // Кристаллография. 2017. Т. 62. № 6. С. 896.
<https://doi.org/10.7868/S0023476117050228>
16. *Сомов Н.В., Чаусов Ф.Ф., Ломова Н.В. и др.* // Координац. химия. 2017. Т. 43. № 9. С. 545.
<https://doi.org/10.7868/S0132344X17090109>
17. *Сомов Н.В., Чаусов Ф.Ф., Закирова Р.М. и др.* // Координац. химия. 2017. Т. 43. № 12. С. 765.
<https://doi.org/10.7868/S0132344X1712009X>
18. *Сомов Н.В., Чаусов Ф.Ф., Закирова Р.М. и др.* // Координац. химия. 2017. Т. 43. № 6. С. 369.
<https://doi.org/10.7868/S0132344X1706010X>
19. *Сомов Н.В., Чаусов Ф.Ф., Закирова Р.М. и др.* // Кристаллография. 2018. Т. 63. № 6. С. 894.
<https://doi.org/10.1134/S0023476118050284>
20. *Сомов Н.В., Чаусов Ф.Ф., Закирова Р.М. и др.* // Кристаллография. 2018. Т. 63. № 3. С. 415.
<https://doi.org/10.7868/S0023476118030104>
21. *Сомов Н.В., Чаусов Ф.Ф., Ломова Н.В. и др.* // Кристаллография. 2020. Т. 65. № 2. С. 234.
<https://doi.org/10.31857/S002347612002023X>
22. *Lomova N.V., Chausov F.F., Somov N.V. et al.* // Eur. J. Inorg. Chem. 2020. № 13. P. 1211.
<https://doi.org/10.1002/ejic.201901334>
23. *Chausov F.F., Lomova N.V., Somov N.V. et al.* // Z. Anorg. Allg. Chem. 2021. V. 647. P. 606.
<https://doi.org/10.1002/zaac.202000366>
24. *Дятлова Н.М., Темкина В.Я., Попов К.И.* Комплексоны и комплексонаты металлов. М.: Химия, 1988. 544 с.
25. *Сомов Н.В., Чаусов Ф.Ф., Ломова Н.В. и др.* // Кристаллография. 2020. Т. 65. № 5. С. 756.
<https://doi.org/10.31857/S0023476120050215>
26. *Somov N.V., Chausov F.F., Kazantseva I.S. et al.* // Polyhedron. 2021. V. 195. P. 114964.
<https://doi.org/10.1016/j.poly.2020.114964>
27. *Chausov F.F., Lomova N.V., Somov N.V. et al.* // J. Cryst. Growth. 2019. V. 524. P. 125187.
<https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2019.125187>
28. *Чаусов Ф.Ф.* “Структурная химия координационных соединений s -, p -, d - и f -металлов с нитрилотрис-метилефосфоновой кислотой и функциональные материалы на их основе”. Дис. ... д-ра хим. наук. Ижевск: УдмФИЦ УрО РАН, 2021.
29. *Clark R.C., Reid J.S.* // Acta Cryst. A. 1995. V. 51. P. 887.
<https://doi.org/10.1107/S0108767395007367>

30. *Sheldrick G.M.* // Acta Cryst. A. 2015. V. 71. P. 3.
<https://doi.org/10.1107/S2053273314026370>
31. *Farrugia L.J.* // J. Appl. Cryst. 1999. V. 32. P. 837.
<https://doi.org/10.1107/S0021889899006020>
32. *Momma K., Izumi F.* // J. Appl. Cryst. 2011. V. 44. P. 1272.
<https://doi.org/10.1107/S0021889811038970>
33. *Wojdyr M.* // J. Appl. Cryst. 2010. V. 43. P. 1126.
<https://doi.org/10.1107/S0021889810030499>
34. *Daly J.J., Wheatley P.J.* // J. Chem. Soc. A. 1967. P. 212.
<https://doi.org/10.1039/J19670000212>
35. *Addison A.W., Rao T.N., Reedijk J. et al.* // J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1984. № 7. P. 1349.
<https://doi.org/10.1039/dt9840001349>
36. *Берсукер И.Б.* Электронное строение и свойства координационных соединений. Введение в теорию. Л.: Химия, 1976. 352 с.
37. *Бальхаузен К.* Введение в теорию поля лигандов. М.: Мир, 1964. 360 с.
38. *Waber J.T., Cromer D.T.* // J. Chem. Phys. 1965. V. 42. P. 4116.
<https://doi.org/10.1063/1.1695904>
39. *Tanabe Yu., Sugano S.* // J. Phys. Soc. Jpn. 1954. V. 9. № 5. P. 766.
<https://doi.org/10.1143/JPSJ.9.766>
40. *Sacconi L.* // Pure Appl. Chem. 1968. V. 17. № 1. P. 95.
<https://doi.org/10.1351/pac196817010095>
41. *Gupta R.P., Sen S.K.* // Phys. Rev. B. 1974. V. 10. № 1. P. 71.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.10.71>
42. *Gupta R.P., Sen S.K.* // Phys. Rev. B. 1975. V. 12. № 1. P. 15.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.12.15>
43. *Biesinger M.C., Payne B.P., Lau L.W.M. et al.* // Surf. Interface Anal. 2009. V. 41. P. 324.
<https://doi.org/10.1002/sia.3026>
44. *Biesinger M.C., Lau L.W.M., Gerson A.R., Smart R.St.C.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2012. V. 14. P. 2434.
<https://doi.org/10.1039/c2cp22419d>
45. *Tantardini C., Oganov A.R.* // Nature Commun. 2021. V. 12. P. 2087.
<https://doi.org/10.1038/s41467-021-22429-0>

СТРУКТУРА ОРГАНИЧЕСКИХ
СОЕДИНЕНИЙ

УДК 548.736:546.94

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ И МОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА ОСТРОВНОГО
ЧЕТЫРЕХЪЯДЕРНОГО КОМПЛЕКСА ДИОКСОМОЛИБДЕНА (VI)
[MoO₂(L¹)]₄ (H₂L¹ = ИЗОНИКОТИНОИЛГИДРАЗОН АЦЕТИЛАЦЕТОНА)
С БОЛЬШИМИ ВНУТРИ- И МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫМИ КАНАЛАМИ© 2023 г. В. С. Сергиенко^{1,*}, В. Л. Абраменко², А. В. Чураков¹¹Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия²Луганский государственный университет им. Владимира Даля, Луганск, Россия

* E-mail: sergienko@igic.ras.ru

Поступила в редакцию 28.06.2022 г.

После доработки 06.09.2022 г.

Принята к публикации 08.09.2022 г.

Проведены синтез и исследование строения методом рентгеноструктурного анализа сольватокм-
плекса [MoO₂(L¹)]₄ диметилформамид (I). Основа структуры — лежащая на кристаллографической
оси 2 четырехъядерная комплексная молекула [MoO₂(L¹)]₄ (Ia). Каждый из двух независимых ато-
мов молибдена имеет искаженную октаэдрическую координацию с двумя лигандами *цис*-O(оксо),
двумя атомами N(L¹) двух молекул Ia в *транс*-позициях к O(оксо) и двумя атомами O(L¹) одной
комплексной молекулы в *цис*-положениях к O(оксо) и в *транс*-позициях друг к другу. Каждый ли-
ганд (L¹)²⁻ координирует два атома Мо тетрадентатным тридентатно-хелатным (2O, N) мостико-
вым (N) способом. Средние длины связей в Ia: Mo—O(оксо) 1.701, Mo—N(L¹) 2.460 (м) и 2.214 (х),
Mo—O(L¹) 1.980 Å, валентный угол O(оксо)—MoO—(оксо) 105.6°. Упорядоченная молекула диме-
тилформамида помещается в узком канале структуры. Сильно неупорядоченные (не локализован-
ные) молекулы растворителей (метанол/диметилформамид/вода) заполняют широкие каналы
структуры I.

DOI: 10.31857/S0023476123020157, EDN: BSNZII

ВВЕДЕНИЕ

Ацилгидразоны альдегидов и кетонов пред-
ставляют интерес в координационной химии как
амбидентные лигандные системы, существую-
щие в растворах органических растворителей и в
кристаллическом состоянии в виде прототроп-
ных таутомеров [1–3], что позволяет получать на
их основе с кислотами Льюиса комплексы раз-
личного типа и строения [4–12].

Ранее были получены мооядерные комплек-
сы диоксомолибдена (VI) с рядом ацилгидразо-
нов β-дикарбонильных соединений общего со-
става [MoO₂(L)]*Solv*. Их строение определено ме-
тодами рентгеноструктурного анализа (РСА) и
ИК-спектроскопии [13, 14]. Показано, что обра-
зование комплексов сопровождается депротони-
рованием лигандов с замыканием пяти- и шести-
членных металлоциклов. Молекулы комплексов
в кристаллах объединены межмолекулярными
водородными связями и образуют зигзагообраз-
ные цепочки.

Продолжая синтез и исследование строения
комплексных соединений диоксомолибдена (VI)

с ацилгидразонами β-дикарбонильных соедине-
ний (H₂Lⁿ), получили в среде метанол–диметил-
формамид (ДМФА) (5:1) сольватированный ком-
плекс, имеющий по данным РСА состав
[MoO₂(L¹)]₄ ДМФА (I) (H₂L = изоникотиноил-
гидразон ацетилацетона) (схема 1). Не локализо-
ванные в процессе РСА сильно неупорядоченные
молекулы растворителей (*Solv*) (ДМФА, метанола
и, возможно, воды), вероятно, входят в структуру
в неучтенном количестве. Выдерживание ком-
плекса при 150°C в вакууме в течение 2 ч приво-
дит к его полной десольватации.

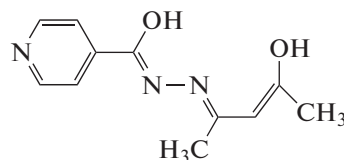
Схема 1. Строение изоникотиноилгидразона ацетил-
ацетона.

Таблица 1. Кристаллографические характеристики, данные эксперимента и результаты уточнения структуры кристалла **I**

Брутто-формула	$C_{50}H_{58}Mo_4N_{14}O_{18}$
<i>M</i>	1526.86
<i>T</i> , К	150
Размер кристалла, мм	0.20 × 0.20 × 0.10
Сингония, пр. гр., <i>Z</i>	Моноклинная, <i>C2/c</i> , 4
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> , Å	38.710(2), 8.3739(3), 25.638(1)
β, град	125.169(1)
<i>V</i> , Å ³	6793.6(5)
ρ _{выч} , г/см ³	1.493
μ, мм ^{−1}	0.793
Дифрактометр	Bruker D8 Venture
Тип излучения; λ, Å	MoK _α ; 0.7107
Тип сканирования	ω
<i>F</i> (000)	3072
θ _{min} –θ _{max} , град	2.15–29.99
Пределы <i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i>	−54 ≤ <i>h</i> ≤ 54, −11 ≤ <i>k</i> ≤ 11, −36 ≤ <i>l</i> ≤ 36
Общее число отражений/ <i>R</i> _{int} /число независимых отражений (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	36092/0.0294/9886
Количество переменных	394
<i>R</i> ₁ / <i>wR</i> ₁	0.0431/0.0957
<i>S</i>	1.154
Δρ _{min} /Δρ _{max} , э/Å ³	−0.814/1.096

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез H₂L¹ осуществляли конденсацией ацетилацетона и гидразида изоникотиновой кислоты в спирте [13].

Соединение I синтезировали методом лигандного обмена между ацетилацетонатом молибдена и H₂L¹ в спиртовой среде. К кипящему раствору 0.326 г (0.001 моль) MoO₂(Acac)₂ в 10 мл MeOH добавляли при перемешивании горячий раствор 0.219 г (0.001 моль) H₂L¹ в том же растворителе и 2 мл диметилформамида. Смесь кипятили с частичным упариванием в течение 10 мин и оставляли при комнатной температуре для кристаллизации. Из образовавшегося темно-красного раствора выпадали хорошо сформированные кристаллы **I**, которые отделяли на фильтре и сушили в токе аргона. При нагревании в вакууме при 150°C комплекс **I** десольватируется (с образованием несольватированной комплексной молекулы **Ia**) и плавится с разложением выше 300°C. Найдено: Mo 25.23, N 11.09, C 34.55, H 2.97 мас. %.

Для десольватированного **I** C₄₄H₄₄Mo₄N₁₂O₁₆ вычислено: Mo 25.13, N 11.01, C 34.61, H 2.90 мас. %.

Элементный анализ проводили с помощью C,H,N-анализатора Carlo-Erba 1106. Содержание молибдена в комплексе определяли прокаливанием навески до массовой формы MoO₃ [13].

РСА соединения **I** выполнен на монокристалльном автоматическом дифрактометре Bruker D8 Venture при температуре 150 К (MoK_α-излучение, графитовый монохроматор). Поправка на поглощение введена на основании измерений интенсивностей эквивалентных отражений [15]. Структура расшифрована прямым методом. Все атомы, кроме атомов водорода, уточнены полноматричным анизотропным МНК по *F*² (SHELXTL [16]), в том числе одна упорядоченная молекула диметилформамида в узком канале (рис. 3). Все атомы водорода помещены в рассчитанные позиции и уточнены с использованием схемы “наездника”. В структуре имеются также широкие внутримолекулярные каналы, заполненные сильно неупорядоченными молекулами растворителей (ДМФА/метанол/вода), которые были удалены из окончательной модели уточнения с помощью процедуры SQUEEZE [17]. Установлено, что в ячейке кристалла (*V* = 1149.2 Å³) имеется свободное пространство (16.9% объема кристалла), разбитое на четыре области по 287 Å³ вокруг осей 2. Кристаллографические характеристики, данные эксперимента и результаты уточнения приведены в табл. 1. Структурные характеристики **I** депонированы в Кембриджский банк структурных данных (CCDC № 2181231).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

По данным РСА основа структуры **I** – расположенная на кристаллографической поворотной двойной оси четырехъядерная комплексная молекула [MoO₂(L¹)]₄ (**Ia**) (рис. 1). Независимая часть комплексной молекулы – [MoO₂(L¹)]₂ – показана на рис. 2. Каждый из двух независимых атомов молибдена имеет искаженную октаэдрическую координацию с двумя лигандами *цис*-O(оксо), двумя атомами N(L¹) двух молекул **Ia** в *транс*-позициях к O(оксо) и двумя атомами O(L¹) одной комплексной молекулы в *цис*-положениях к O(оксо) и в *транс*-позициях друг к другу. Каждый лиганд (L¹)^{2−} координирует два атома Mo тетрадентатным тридентатно-хелатным {O(енол)₂,N(азометин)} мостиковым [N(изоникотинил)] способом. При координации лиганда L¹ с каждым из двух атомов молибдена замыкаются два сочлененных связью M–N металлоцикла: шестичленный MoOC₃N и пятичленный MoN₂CO. Средние длины связей в **Ia**: Mo–O(оксо) 1.701, Mo–N(L¹) 2.338, Mo–O(L¹) 1.980 Å, валентный

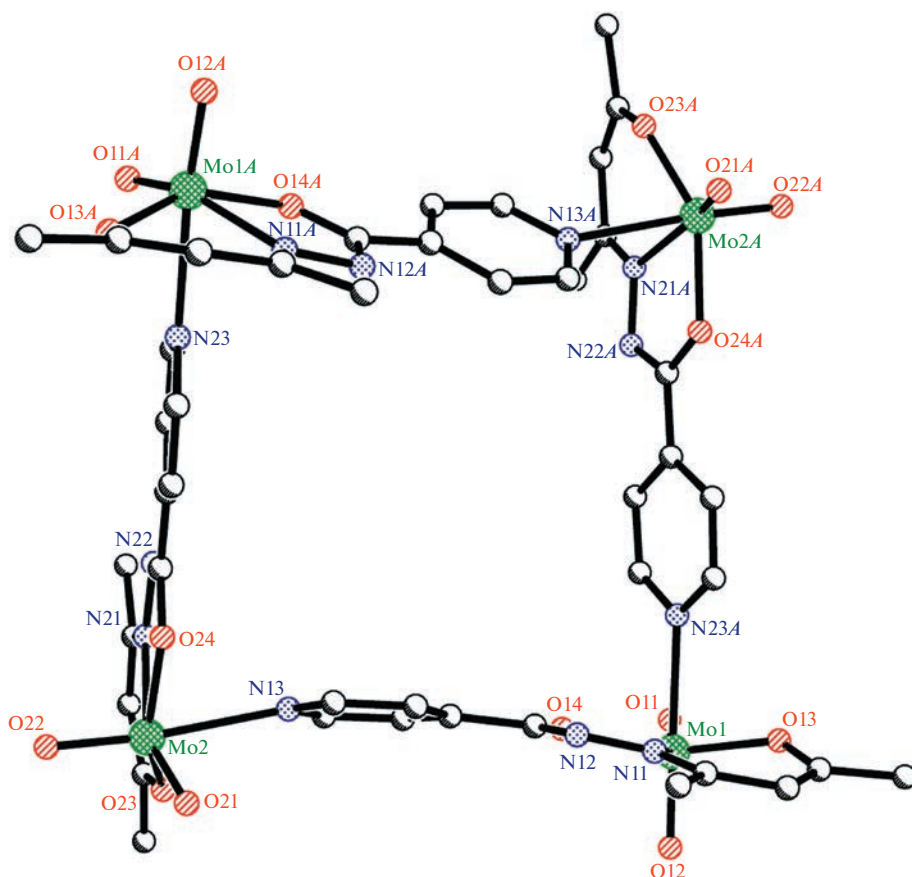


Рис. 1. Строение четырехядерной молекулы комплекса $[\text{MoO}_2(\text{L}^1)]_4$ (**Ia**). Атомы водорода не показаны.

угол $\text{O(оксо)}-\text{Mo}-\text{O(оксо)}$ 105.6° . Сильно неупорядоченные (не локализованные в ходе РСА) молекулы растворителей (метанол/ДМФА/вода) заполняют широкие каналы в структуре **I**. Локализованная упорядоченная молекула ДМФА занимает узкий канал (рис. 3). Отметим неравноценность длин двух пар связей $\text{Mo}-\text{N}(\text{L}^1)$: мостиковые (**м**) $\text{Mo}(1)-\text{N}(23\text{A})$ $2.450(2)$ и $\text{Mo}(2)-\text{N}(13)$ $2.469(2)$ Å в среднем на 0.246 Å длиннее хелатных (**х**) $\text{Mo}(1)-\text{N}(11)$ $2.209(2)$ и $\text{Mo}(2)-\text{N}(21)$ $2.219(2)$ Å. Более длинные связи $\text{Mo}-\text{N}$ находятся в *транс*-положениях по отношению к более коротким связям $\text{Mo}=\text{O}(\text{оксо})$ $1.690(2)$ и $1.696(2)$ Å, а более короткие $\text{Mo}-\text{N}$ – в *транс*-позициях по отношению к более длинным $\text{Mo}=\text{O}(\text{оксо})$ $1.708(2)$ и $1.709(2)$ Å. Также различаются длиной, хотя и в существенно меньшей степени, чем две пары связей $\text{Mo}-\text{N}(\text{м})$, $\text{Mo}-\text{N}(\text{х})$, две связи $\text{Mo}-\text{O}(\text{L}^1)$ в обоих полиэдрах MoO_4N_2 в зависимости от заместителей при атомах $\text{O}(\text{енол})$: $\text{Mo}-\text{O}(\text{а})(\text{C}(\text{Me}))$ ($\text{Mo}(1)-\text{O}(13)$ $1.950(2)$ и $\text{Mo}(2)-\text{O}(23)$ $1.941(2)$ Å) в среднем на 0.068 Å короче, чем $\text{Mo}-\text{O}(\text{б})(\text{C}(\text{Py}))$ ($\text{Mo}(1)-\text{O}(14)$ $2.013(2)$ и $\text{Mo}(2)-\text{O}(24)$ $2.015(2)$ Å).

Аналогичным с молекулой **Ia** способом построены тетраядерные комплексные молекулы в структу-

ре $[\text{MoO}_2(\text{L}^2)]_4 \cdot 0.5\text{MeCN}$ (**II**) [18], $[\text{MoO}_2(\text{L}^2)]_4 \cdot 5\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (**III**) [19], $[\text{MoO}_2(\text{L}^2)]_4$ (**IV**) [20] (комплексы **II**, **III** – в центрах инверсии, **IV** – на четверной оси); H_2L^2 = 2-оксидометоксибензальдегидизоникотингидразон, $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_3$. Лиганд $(\text{L}^2)^{2-}$ в молекулах $[\text{MoO}_2(\text{L}^2)]_4$ структур **II–IV** выполняет такую же, как в комплексе **Ia**, тетраденатную триденатно-хелатную (2O, N) мостиковую (N) функцию. В структурах **II–IV**, так же как и в **Ia**, неравноценны две пары связей $\text{Mo}-\text{N}$: мостиковые существенно длиннее хелатных. Две связи $\text{Mo}-\text{O}(\text{L}^1)$ в каждом из двух полиэдров MoO_4N_2 тоже различаются длиной, хотя и в значительно меньшей степени. Геометрические параметры комплексов **I–IV** приведены в табл. 2. Интервал средних расстояний в структуре **I–IV**: $\text{Mo}=\text{O}(\text{оксо})$ $1.686\text{--}1.703$, $\text{Mo}-\text{N}(\text{L}^n)$ $2.431\text{--}2.2528$ (**м**) и $2.214\text{--}2.238$ (**х**), $\text{Mo}-\text{O}(\text{L}^n)$ $1.909\text{--}1.945$ (**О(а)**) и $2.005\text{--}2.014$ Å (**О(б)**).

Известна также кристаллическая структура семи соединений (**V–XI**), содержащих четырехядерные комплексные анионы $[\text{MoO}_2(\text{L}^n)]_4^-$ ($n = 3, 4$) иного строения, чем комплексы $[\text{MoO}_2(\text{L}^n)]_4$ ($n = 1, 2$) (**I–IV**). В двух соединениях

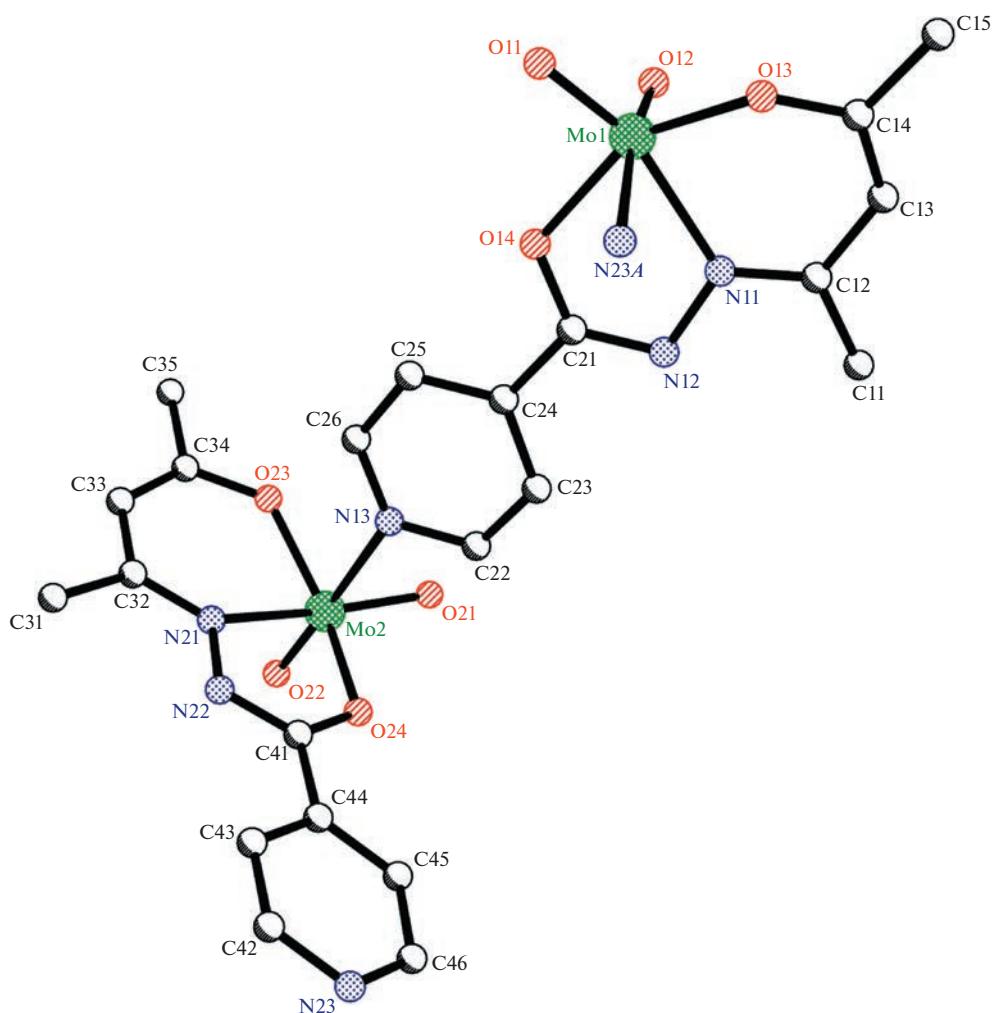


Рис. 2. Независимая часть комплексной молекулы $[\text{MoO}_2(L^1)]_2$ (Ia). Атомы водорода не показаны.

$(\text{XPh}_4)^+[\text{MoO}_2(L^3)]_4 \cdot 7\text{-}m\text{H}_2\text{O} \cdot m\text{C}_3\text{OH}$ ($X = \text{P}$, $m = 4$ (V) и $X = \text{As}$, $m = 3$ (VI) [21]), как и в пяти соединениях $\text{Cat}_4^+[\text{MoO}_2(L^4)]_4 \cdot m\text{CH}_3\text{O} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ [22],

лиганды L^n ($n = 3, 4$) выполняют тетрадентатную (4O) бис(хелатно)-мостиковую (2O, 2O) функцию, замыкая по два пятичленных металлоцикла MoOC_2O . Цис-диоксолиганды дополняют иска-

Таблица 2. Средние геометрические параметры (Å) в тетраядерных комплексах соединений $[\text{MoO}_2(L^n)]_4 \text{ Solv}$ ($n = 1, 2$; $\text{Solv} = \text{DMFA}, \text{CH}_3\text{OH}, \text{MeCN}, \text{CH}_2\text{Cl}_2$)

Соединение	Mo=O(оксо)	Mo–O(L^n) _{цис}	Mo–N(L^n) _{транс}	Литература
$[\text{MoO}_2(L^1)]_4 \cdot x\text{DMFA} \cdot y\text{H}_2\text{O}$ (I)	1.701	1.945 (фенол) 2.014 (енол)	2.460 (м) 2.214 (х)	Настоящая работа
$[\text{MoO}_2(L^2)]_4 \cdot 0.5\text{MeCN}$ (II)	1.696	1.932 (фенол) 2.007 (енол)	2.528 (м) 2.237 (х)	[18]
$[\text{MoO}_2(L^2)]_4 \cdot 5\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (III)	1.703	1.990 (фенол) 2.009 (енол)	2.439 (м) 2.237 (х)	[19]
$[\text{MoO}_2(L^2)]_4$ (IV)	1.686	1.909 (фенол) 2.005 (енол)	2.431 (м) 2.238 (х)	[20]

Примечание. H_2L^1 = изоникотиноилгидразон ацетилацетон, $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_2$; H_2L^2 = оксиметокси бензальдегидизоникотиноилгидразон, $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_2$; м – мостиковый; х – хелатный.

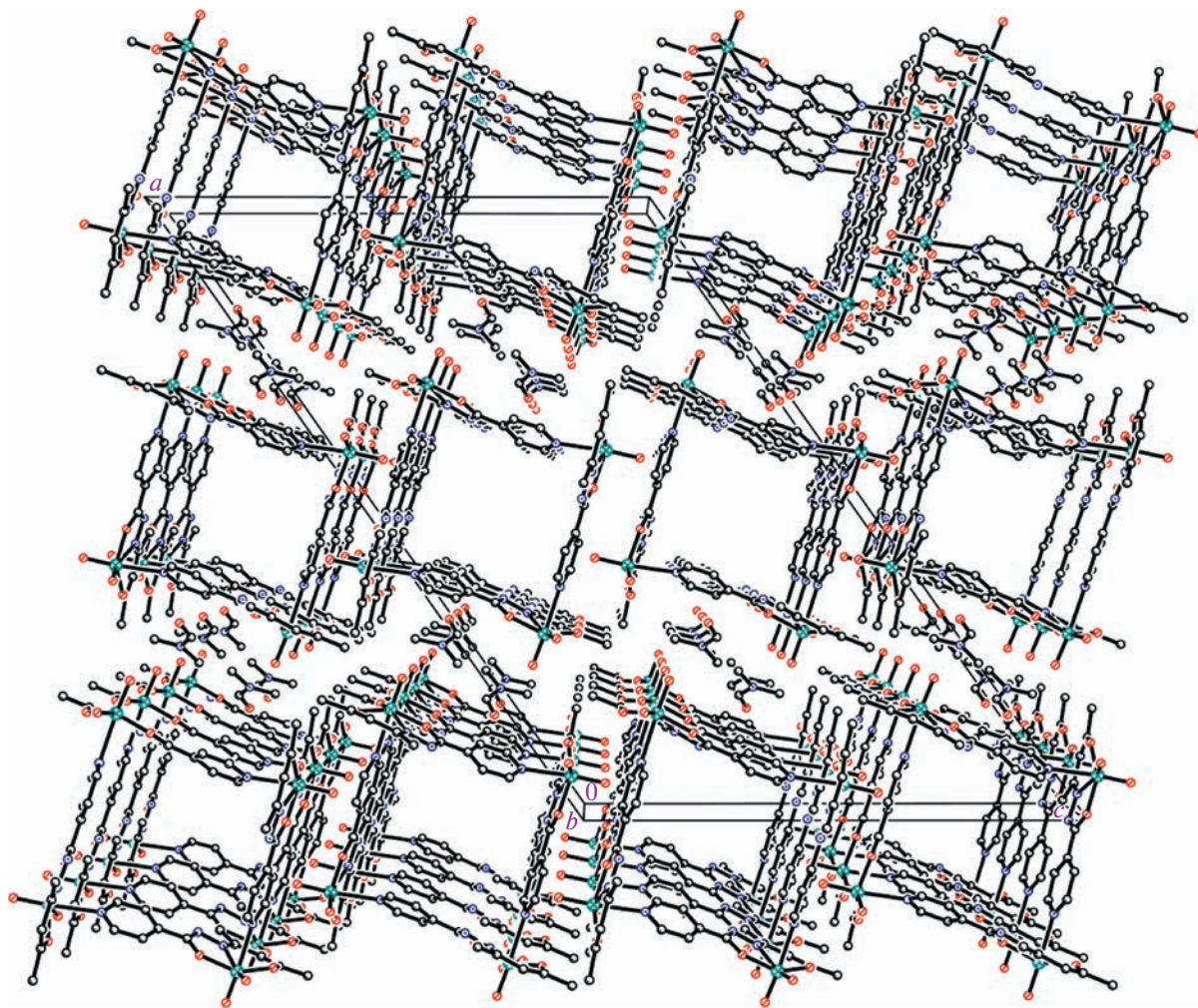


Рис. 3. Упаковка структурных единиц — четырехъядерных молекул комплексов $[\text{MoO}_2(L^1)]_4$ (**Ia**) — в кристалле **I**. Атомы водорода не показаны.

женную октаэдрическую координацию атома металла MoO_6 . Расстояния $\text{Mo}-\text{O}(L^n)$ в соединениях **V–XI** разбиваются на две группы: более короткие в *цис*-позициях к $\text{O}(\text{оксо})$ (*транс* друг к другу) и более длинные в *транс*-положениях к $\text{O}(\text{оксо})$. Средние длины связей в структурах **V–XI**: $\text{Mo}=\text{O}(\text{оксо})$ 1.703–1.722, $\text{Mo}-\text{O}(L^n)$ 1.988–2.015 Å (*цис* к $\text{O}(\text{оксо})$) и 2.000–2.206 Å (*транс* к $\text{O}(\text{оксо})$).

Дискретные комплексные анионы $[\text{MoO}_2(L^n)]_4^-$ ($n = 3, 4$) в структурах **V–XI**, как и аналогичные комплексные молекулы в **I–IV**, — примерно квадратные металлоциклы [4 + 4]. Расстояния $\text{Mo} \dots \text{Mo}$ близки к 12.8 Å соединений вольфрама (**Va**, **VIa**), сходных с составом **V**, **VI**. Лиганд $(L^3)^{3-}$ — 2,7-диоксо-3-оксо-3Н-ксантен-6-олат ($\text{C}_{13}\text{H}_5\text{O}_5$) отличается от лиганда $(L^4)^{3-}$ — 2,7-диоксо-3-оксо-9-фенил-3Н-ксантен-6-олат ($\text{C}_{19}\text{H}_9\text{O}_5$) только замещением одного атома водорода (в позиции 9) фенильной группой. Кристаллы **VII** изоструктур-

ны двум кристаллам соединений вольфрама близкого состава (**VIIa**, **VIIb**). Также изоструктурны друг другу кристаллы соединений молибдена **VIII–X** и близкие к ним по составу кристаллы трех комплексов вольфрама (**VIIIa–Xa**).

Интересно сопоставить строение и основные геометрические параметры исследованного в работе четырехъядерного соединения $[\text{MoO}_2(L^1)]_4$ и одноядерного комплекса $[\text{MoO}_2(L^1)]\text{CH}_3\text{OH}$, определенного при комнатной температуре (**XIIa** [23]) и 150 К (**XIIб**) [24]. Гидразоновое основание Шиффа — лиганд $(L^1)^{2-}$ — в структуре моноядерного комплекса выполняет тридентатно-хелатную функцию (O_2N), замыкая, как и в исследованном тетраядерном комплексе, два сочлененных связью $\text{Mo}-\text{N}$ металлоцикла — шестичленный MoOC_3N и пятичленный MoN_2CO . Аналогичные с комплексом **Ia** связи металл–лиганд L^1 в молекуле **XII** сопоставимы по длине: $\text{Mo}-\text{N}$ 2.214 (**Ia**), 2.219 (**XIIa**), 2.216 (**XIIб**); $\text{Mo}-$

O(a) 1.946, 1.959, 1.960; Mo—O(b) 2.014, 2.016, 2.009 Å. В структуре **XII**, как и в **Ia**, связи Mo—O(a) заметно короче (на 0.057, 0.049 Å в **XIIa** и **XIIb** соответственно), чем Mo—O(b).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Строение одноподъядерного фрагмента четырехъядерной молекулы **Ia** сопоставимо по длинам связей металл—лиганд с моноядерной молекулой **XII** и отличается от последней функцией лиганда (L^1)²⁻ — тетрадентатной трис(хелатно)-мостиковой (O₂N₂) в [MoO₂(L¹)₄] и тридентатной трис(хелатно)-мостиковой (O₂N) в [MoO₂(L¹)]. Отметим также, что замена двухзарядного лиганда — основания Шиффа L¹ на L² — не меняет строения четырехъядерной комплексной молекулы [MoO₂(Lⁿ)₄] (n = 1, 2) и основных межатомных расстояний.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kargar H., Kia R., Froozandeh F. et al. // Acta Cryst. E. 2011. V. 67. P. o209.
<https://doi.org/org/10.1107/S160053681005275X>
2. Kargar H., Kia R., Moghadamm M., Tahir M.N. // Acta Cryst. E. 2011. V. 67. P. o367.
<https://doi.org/org/10.1107/S1600536811000948>
3. Paciorek P., Szklarzewicz J., Trzewik B. et al. // J. Org. Chem. 2021. V. 86. P. 1649.
<https://doi.org/10.1021/acs.joc.0c02451>
4. Коган В.А., Зеленцов В.В., Ларин Г.М., Луков В.В. Комплексы переходных металлов с гидразонами. Физико-химические свойства и строение. М.: Наука, 1990. 112 с.
5. Гарновский А.Д., Васильченко И.С., Гарновский Д.А. Современные аспекты синтеза металлокомплексов. Основные лиганды и методы. Ростов-на-Дону: ЛаПО, 2000. 355 с.
6. Banße W., Ludwig E., Shilde U., Uhlemann E. // Z. Anorg. Allg. Chem. 1995. B. 621. № 8. S. 1275.
7. Nandy M., Shit S., Rizzoli C. et al. // Polyhedron. 2015. V. 88. P. 63.
<https://doi.org/org/10.1016/j.poly.2014.12.017>
8. Bikas R., Darvishvand M., Kuncser V. et al. // Polyhedron. 2020. V. 190. P. 114751.
<https://doi.org/10.1016/j.poly.2020.114751>
9. Hosseini-Monfared H., Bikas R., Sanchiz J. et al. // Polyhedron. 2013. V. 61. P. 45.
<https://doi.org/10.1016/j.poly.2013.05.033>
10. Goorchibeygi S., Bikas R., Soleimani M. // J. Mol. Struct. 2022. V. 1250. Pt 1. P. 131774.
<https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2021.131774>
11. Бурлов А.С., Власенко В.Г., Чальцев Б.В. и др. // Координац. химия. 2021. Т. 47. № 7. С. 391.
<https://doi.org/10.31857/S0132344X2107001X>
12. Hossain S.M., Lakma A., Pradhan R.N. // Dalton Trans. 2017. V. 46. № 37. P. 12612.
<https://doi.org/10.1039/c7dt02433a>
13. Сергиенко В.С., Абраменко В.Л., Чураков А.В., Суражская М.Д. // Журн. неорган. химии. 2021. Т. 66. № 12. С. 1732.
<https://doi.org/10.31857/S0044457X21120151>
14. Сергиенко В.С., Абраменко В.Л., Чураков А.В., Суражская М.Д. // Журн. общ. химии. 2022. Т. 92. № 6. С. 954.
<https://doi.org/10.31857/S0044460X22060142>
15. Krause L., Herbst-Irmer R., Sheldrick G.M., Stalke D. // J. Appl. Cryst. 2015. V. 48. P. 3.
16. Sheldrick G.M. // Acta Cryst. C. 2015. V. 71. P. 3.
<https://doi.org/10.1107/S2053229614024218>
17. Spek A.T. // Acta Cryst. C. 2015. V. 71. P. 9.
18. Vrdoliak V., Mandaric M., Hrenar T. et al. // Cryst. Growth Design. 2019. V. 19. P. 3000.
<https://doi.org/10.1021/acs.cgd.9b00231>
19. Vrdoliak V., Prugovecki B., Malkovic-Calogovic D. et al. // Cryst. Growth Design. 2013. V. 13. P. 3773.
<https://doi.org/10.1921/cg400782c>
20. Vrdoliak V., Prugovecki B., Malkovic-Calogovic D. et al. // Cryst. Growth Design. 2010. V. 10. P. 1373.
<https://doi.org/10.1021/cg901382h>
21. Sutton A., Abrahams B.F., Hudson T.A., Robson R. // New J. Chem. 2020. V. 44. P. 11437.
<https://doi.org/10.1039/d0nj02413a>
22. McCormick L.J., Abrahams B.F., Boughton B.A. // Inorg. Chem. 2014. V. 53. P. 1721.
<https://doi.org/10.1021/ic402860r>
23. Nandy M., Shit S., Rizzoli C. et al. // Polyhedron. 2015. V. 88. P. 63.
24. Сергиенко В.С., Абраменко В.Л., Чураков А.В., Суражская М.Д. // Журн. неорган. химии. 2021. Т. 66. № 12. С. 1732.
<https://doi.org/10.31857/S0044457X21120151>

СТРУКТУРА МАКРОМОЛЕКУЛЯРНЫХ
СОЕДИНЕНИЙ

УДК 538.911

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНЫХ ОСНОВ СУБСТРАТНОЙ
СПЕЦИФИЧНОСТИ ПУРИННУКЛЕОЗИДФОСФОРИЛАЗЫ
ИЗ *THERMUS THERMOPHILUS* МЕТОДАМИ СТРУКТУРНОЙ
БИОИНФОРМАТИКИ© 2023 г. И. Ф. Гарипов^{1,*}, В. И. Тимофеев^{1,2}, Е. А. Заяц³, Ю. А. Абрамчик³, М. А. Костромина³,
И. Д. Константинова³, Р. С. Есипов³¹Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН, Москва, Россия²Национальный исследовательский центр “Курчатовский институт”, Москва, Россия³Институт биоорганической химии им. академиков М.М. Шемякина и Ю.А. Овчинникова РАН, Москва, Россия

*E-mail: ildar.garipov.f@gmail.com

Поступила в редакцию 22.07.2022 г.

После доработки 05.09.2022 г.

Принята к публикации 05.09.2022 г.

Проведено моделирование молекулярной динамики дикой формы белка пурииннуклеозидфосфоори-
лазы с двумя субстратами — аденозином и гуанозином. Проведено аналогичное моделирование бел-
ка мутантной формы с теми же субстратами. Из полученных траекторий методом ММ-GBSA оце-
нено изменение свободной энергии при формировании полученных комплексов.

DOI: 10.31857/S0023476123010101, EDN: GAXNVC

ВВЕДЕНИЕ

Пурииннуклеозидфосфоорилазы (ПНФ) катали-
зируют обратимый фосфорилиз пуриновых рибо-
и 2'-дезоксирибонуклеозидов с образованием
свободного азотистого основания и (дезоксиде-)ри-
боза-1'-фосфата (рис. 1).

Благодаря своей каталитической активности
ПНФ способны в присутствии ионов фосфата
осуществлять реакцию трансгликозилирования:
перенос азотистого основания с одного нуклео-
зида на другой [1–3]. Пурииннуклеозидфосфоори-
лазы играют значительную роль в метаболизме
нуклеиновых кислот и реутилизации пуриновых
азотистых оснований, а также нашли широкое
применение в каскадном синтезе модифициро-
ванных нуклеозидов [17–21].

ПНФ из различных организмов различаются
по ряду параметров: масса, четвертичная структу-
ра и субстратная специфичность, на основе чего
можно выделить два функциональных класса.
Ферменты первого класса ПНФИ, встречающиеся
у всех живых организмов, представляют собой го-
мотриммеры массой ~90 кДа и узко специфичны в
отношении 6-оксопуриновых нуклеозидов. Фер-
менты второго класса ПНФИ, характерные только
для микроорганизмов, являются гомогексамерами
с молекулярной массой 110–150 кДа и обладают
более широкой специфичностью, взаимодействуя
как с 6-оксопуринами, так и с 6-аминопурина-
ми [3].

Известно, что геном термофильной эубакте-
рии штамма *Thermus thermophilus* HB27 содержит
гены ПНФ как первого, так и второго класса.

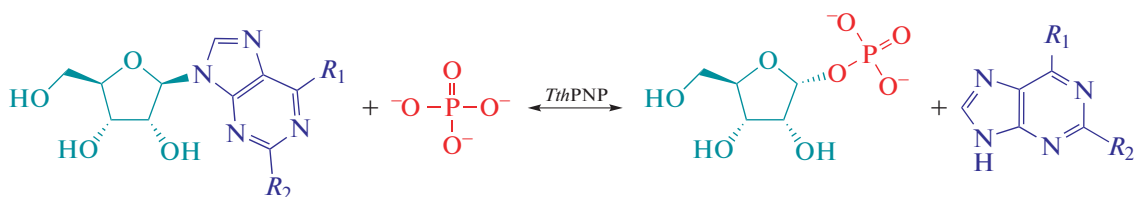


Рис. 1. Схема реакции, катализируемой пурииннуклеозидфосфоорилазой из *Thermus thermophilus* HB27. Аденозин/аде-
нин — $R_1 = \text{NH}_2$, $R_2 = \text{H}$. Гуанозин/гуанин — $R_1 = \text{O}$, $R_2 = \text{NH}_2$.

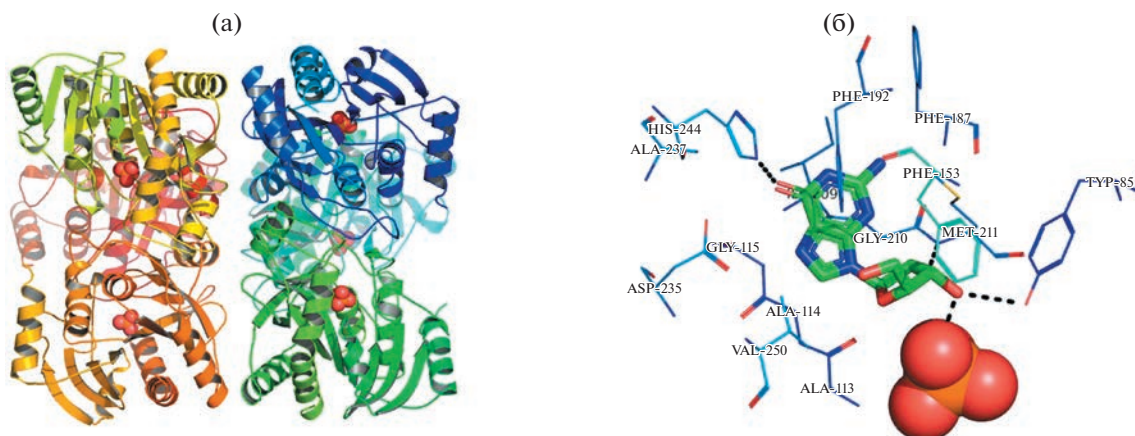


Рис. 2. Пространственная структура гексамера *TthPNP*, в активных центрах расположен фосфат, изображенный сферами (а). Активный центр *TthPNP*, светлыми линиями показан Phe153 из полипептидной цепи соседней субъединицы, сферами – фосфат, толстыми стержнями – гуанозин, пунктирными линиями – возможные водородные связи (б).

Объектом данного исследования является пури-нуклеозидфосфорилаза II из *Thermus thermophilus* HB27 (*TthPNP*). Как представитель второго класса ПНФ, *TthPNP* является гексамером, способным осуществлять фосфорилиз гуанозина и аденозина [1]. Данный фермент обладает широкой субстратной специфичностью в отношении модифицированных не природных пуриновых азотистых оснований [1]. Субстратами для *TthPNP* являются не только рибозиды, но и дезоксирибозиды и различные производные 2-дезоксирибозы. Стоит также отметить высокую степень гомологии *TthPNP* в сравнении с ферментом человека – 40% [1, 3].

Для *TthPNP* аденозин является значительно лучшим субстратом по K_m и K_{cat} в сравнении с гуанозином, что обусловлено различием заместителя в шестом положении пурина [1]. Сравнительный анализ ПНФ из термофильных бактерий семейства *Deinococcus–Thermus*, проведенный в [2], показал, что определяющую роль в субстратной специфичности *TthPNP* (в [2] вывод сделан для тримерного ПНФ, гомологичного исследуемому *TthPNP*) играет аминокислотный остаток Asp235. Аспарат в данном положении обуславливает высокое сродство фермента к аденозину, замена его на аспарагин (мутация D235N) увеличивает активность фермента относительно гуанозина [2].

Для исследования структурных основ субстратной специфичности *TthPNP* рассмотрим окружение субстрата в активном центре фермента в радиусе до 4 Å от атомов субстрата (рис. 2б): Tyr85, Ala113, Phe187, Phe192, Leu198, Ile209, Gly210, Met211, Thr234, Asp235, Ala237, His244, Val250, а также принадлежащей соседнему мономеру Phe153. Можно видеть, что O6 и N7 атомы гуанозина находятся на расстоянии, достаточном

для формирования водородных связей с атомами Asp235. Аденозин отличается от гуанозина наличием в шестом положении аминогруппы вместо оксогруппы, данная аминогруппа также может образовывать водородные связи с атомами Asp235.

Мутация D235N несколько меняет картину взаимодействий, так как дикарбоновая аминокислота заменяется полярно нейтральной, однако амидогруппа аспарагина ($CONH_2$) также может образовать водородную связь либо с кислородом в положении 6 гуанозина, либо с атомом N7 аденозина [1]. Благодаря полученной в [1] кристаллической структуре белка *TthPNP* (рис. 2а) представляется возможным провести соответствующие модификации *in silico* и сравнить энергии связывания фермента с аденозином и гуанозином до и после мутации с последующей декомпозицией энергии по аминокислотным остаткам, чему и посвящено данное исследование.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Создание структур комплексов. Для получения необходимого комплекса в программе PyMOL [17] структуру исследуемого белка *TthPNP* (PDB ID: 6TK9) совместили со структурой гомологичной ПНФ (PDB ID: 3IEX), находящейся в комплексе с гуанозином. Далее с использованием программы PyMOL гуанозин и остаток Asp 235 в белке заменили соответственно на аденозин и Asn. Тем самым сгенерировали четыре необходимые для молекулярной динамики (МД) комплекса дикого и мутантных типов ферментов отдельно с каждым из субстратов.

Моделирование молекулярной динамики. Для предварительной подготовки файлов, моделиро-

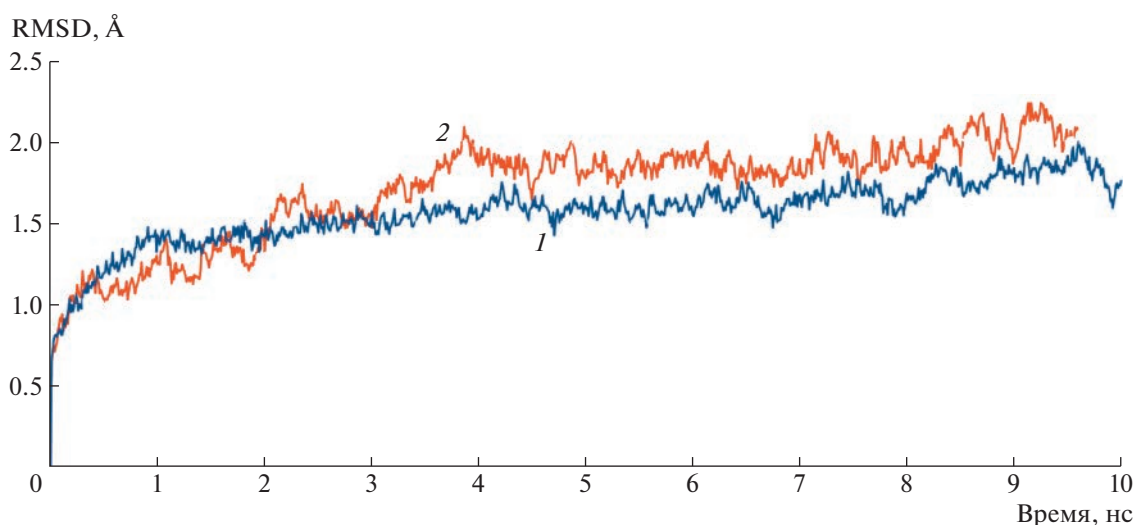


Рис. 3. Графики зависимости среднеквадратичного отклонения (RMSD) атомов от времени для комплексов гуанозина с ферментом дикого (1) и мутантного типа (2).

вания МД и анализа энергий системы использовали пакет программ для МД Amber [4, 5]. Использовали наборы силовых полей ff14SB [6] и GAFF (General AMBER Force Field) [7] для молекул ферментов и лигандов соответственно. Для параметризации лигандов использовали программу antechamber [4]. Для воды использовали модель TIP3P [8]. Молекулу комплекса поместили в кубическую ячейку. Минимальное расстояние от молекулы белка до граней ячейки составляло 1.5 нм. Ячейка была заполнена молекулами воды. В каждую из систем добавили несколько ионов натрия для нейтрализации заряда системы. На первом этапе для каждой из систем провели минимизацию энергии. Далее системы были уравновешены при температуре 300 К и давлении 1 бар путем моделирования динамики в NVT- и NPT-ансамблях (50 пс в каждом) соответственно. Температуру и давление в системах контролировали с использованием модифицированного термостата Ланжевена [9] и баростата Берендсена [10] с временными константами $\tau_T = 1$ пс и $\tau_P = 2$ пс соответственно. Продуктивное 10 нс моделирование МД для каждой из систем проводили в NPT-ансамбле с шагом интегрирования 2 фс. Дальнейшие электростатические взаимодействия рассчитывали с использованием схемы суммирования по Эвальду в варианте PME [7, 11]. Кулоновские потенциалы и потенциалы Леннарда–Джонса были усечены до 1.4 нм, что является наиболее оптимальным для используемого силового поля [5].

Оценка энергии взаимодействия лигандов с белком. Для расчета энергии взаимодействия лигандов с рецептором использовали метод MM-GBSA (Molecular mechanics – Generalized Born surface

area) [12, 13]. Расчет проводили с помощью программы MMPBSA.py [14]. Использовали 1000 фреймов для каждой из систем. Для вычисления энергии взаимодействия использовали модифицированную обобщенную модель Борна, предназначенную для макромолекул [15].

РЕЗУЛЬТАТЫ

На рис. 3 представлены зависимости RMSD (Root Mean Square Deviation, среднеквадратичное отклонение) от времени для C_α -атомов дикого и мутантных форм ферментов в комплексе с гуанозином. RMSD комплекса с нативным ферментом плавно стабилизируется около значения 1.75 Å, тогда как у комплекса мутантного типа плато RMSD устанавливается при значении 2 Å нм и только после 4 нс моделирования. Кривая RMSD комплекса мутантного типа менее плавная и больше в среднем по значению. Из этого можно заключить, что комплекс гуанозина с белком мутантного типа менее стабилен, чем с нативной формой.

Для аденозина кривая RMSD (рис. 4) фермента мутантного типа в отличие от вычислительного эксперимента с гуанозином показывает большую стабильность комплекса с лигандом, достигая диапазона значений 1.6–1.75 Å. Комплекс нативного фермента с аденозином имеет менее сглаженную кривую и на интервалах времени 1.5–3, 6–7.2 и 8–10 нс значения RMSD заметно больше. Из графика следует, что отклонения атомов полипептидной цепи нативного белка растут на протяжении моделирования, достигая значения 2 Å.

Графики RMSF (Root Mean Square Fluctuation, среднеквадратичная флуктуация) комплексов с

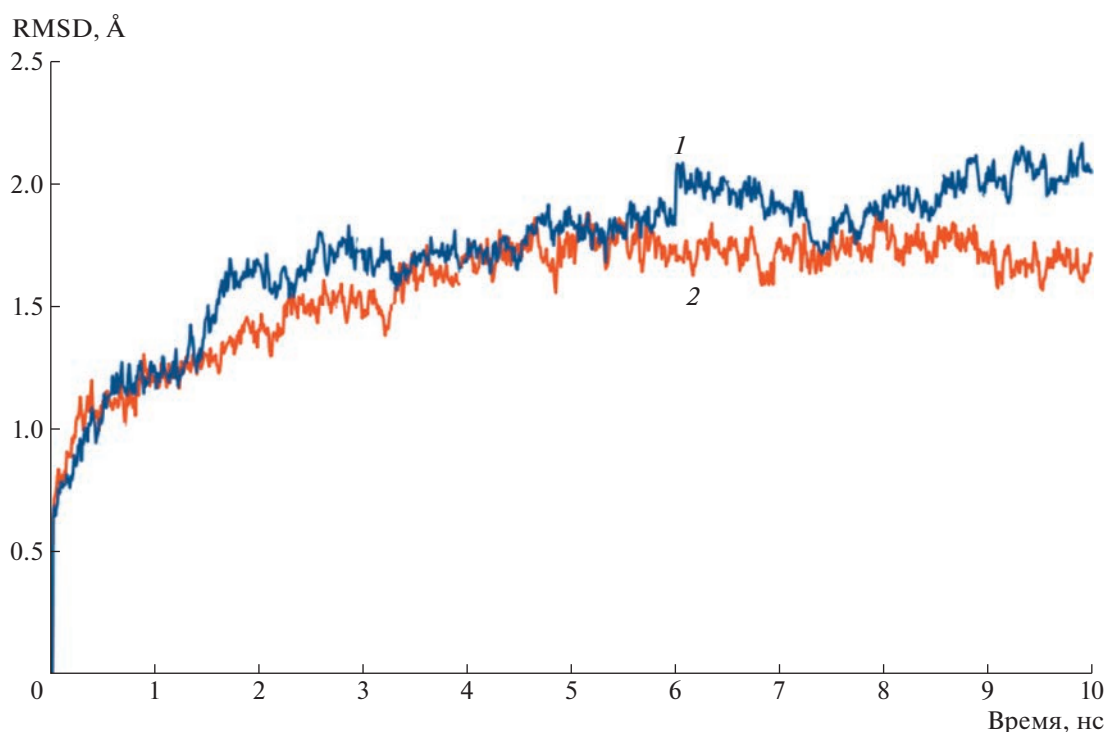


Рис. 4. Графики зависимости среднеквадратичного отклонения (RMSD) атомов от времени для комплексов аденозина с ферментом дикого (1) и мутантного типа (2).

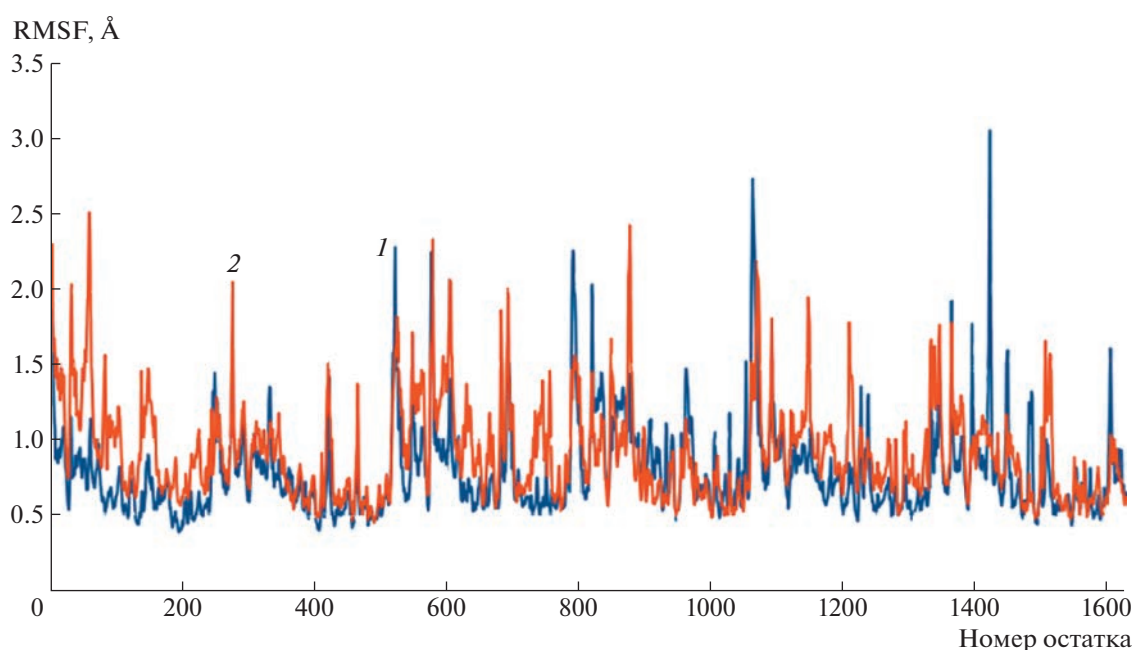


Рис. 5. График флуктуации координат атомов, усредненные по всему времени моделирования (RMSF) комплексов гуанозина с ферментом дикого (1) и мутантного типа (2).

гуанозином (рис. 5) показывают заметные изменения в подвижности участков полипептидной цепи. Для комплекса мутантного типа флуктуации большей части остова белка увеличиваются, что

касается и активного центра, хотя и максимальное значение флуктуаций ~ 3 Å достигается для нативного фермента. Кривые RMSF показывают, что комплекс мутанта с гуанозином в целом стал

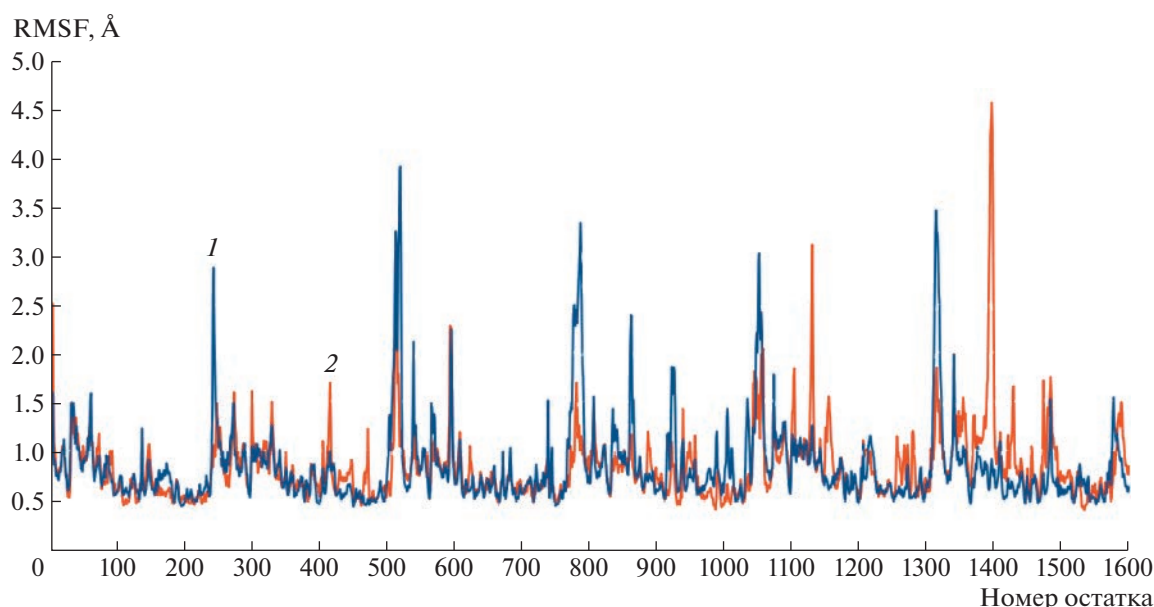


Рис. 6. График флуктуации координат атомов, усредненный по всему времени моделирования (RMSF), комплексов аденозина с ферментом дикого (1) и мутантного типа (2).

более подвижным и пики флуктуаций начали приходиться на другие аминокислоты. Кривая RMSF для комплекса мутантного типа также может свидетельствовать о дестабилизации и влиянии мутации на конформационные превращения, претерпеваемые белком в растворе.

Графики RMSF комплексов с аденозином не сильно разнятся до и после мутации (рис. 6). Заметное различие в кривых RMSF наблюдается на остатках β -листов, расположенных рядом с активными центрами, в которых проводили замену D235N; пиковое значение 4.5 Å приходится на β -листы (остатки 1419–1434) мономера F. Таким образом, существенного изменения в подвижности комплекса с аденозином до и после мутации, судя по кривым, не произошло, по крайней мере картина отличается от результатов с гуанозином. Нельзя не заметить, что первый отличительный пик кривой 1 (рис. 6) приходится на His244, расположенный в активном центре. Этот пик отсутствует у того же аминокислотного остатка гистидина в мутантной форме белка, как и у обоих комплексов с гуанозином, что свидетельствует о его менее фиксированном положении в пространстве. His244, как показано на рис. 26, способен установить водородную связь с оксогруппой гуанозина, тогда как в связывании аденозина его роль, судя по всему, становится другой либо вовсе утрачивается. Это, в свою очередь, может быть обусловлено изменением распределения частичных зарядов в активном центре после мутации и стерическим различием субстратов.

Также рассмотрено положение субстратов в результате моделирования МД. На рис. 7 постро-

ены кривые RMSD для неводородных атомов гуанозина в комплексе с ферментами дикого (кривая 1) и мутантного типа (кривая 2). Кривая комплекса гуанозина с нативным ферментом заметно флуктуирует до 7 нс с максимальным отклонением 1 Å, что вполне ожидаемо. Интереснее выглядит кривая гуанозина в комплексе с мутантом: первые 5 нс лиганд в обоих случаях имел схожее значение отклонения от начального положения, однако после 5 нс RMSD лиганда резко увеличилось на 1 Å, достигнув более-менее стабильного положения при 2 Å от начального положения.

Аналогичные кривые RMSD для атомов аденозина в комплексе с ферментом показаны на рис. 8. Кривая комплекса с ферментом мутантного типа (кривая 2) выше, чем для комплекса с ферментом дикого типа (кривая 1), почти на всем интервале моделирования (за исключением последней наносекунды), из чего можно заключить, что мутация несколько повлияла на положение субстрата в активном центре, в среднем значения для двух случаев различаются на 0.4 Å. Таким образом, полученные графики свидетельствуют о применимости траекторий для дальнейшего вычисления энергий. Влияние мутации зависит от субстрата. Комплекс ПНФ с аденозином стал более стабильным после замены аспарагиновой кислоты на аспарагин согласно кривой RMSD. В случае комплекса ПНФ с гуанозином замена Asp235 на Asn существенно увеличила подвижность большинства аминокислот (рис. 3) и заметно повлияла на динамику белковой глобулы.

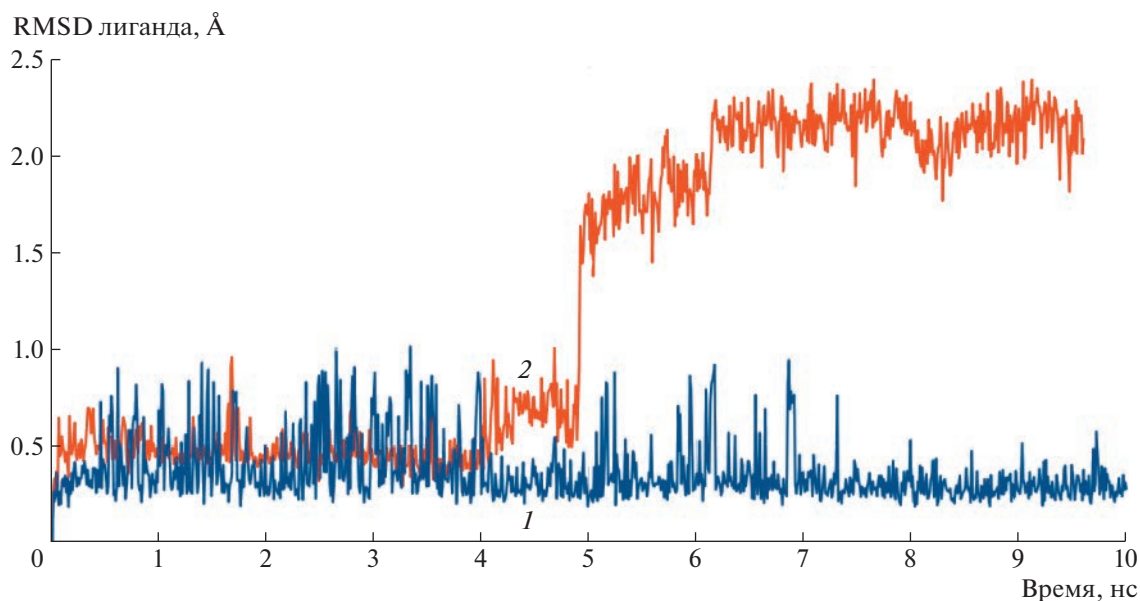


Рис. 7. Подвижность гуанозина в комплексах с ферментом дикого (1) и мутантного типа (2).

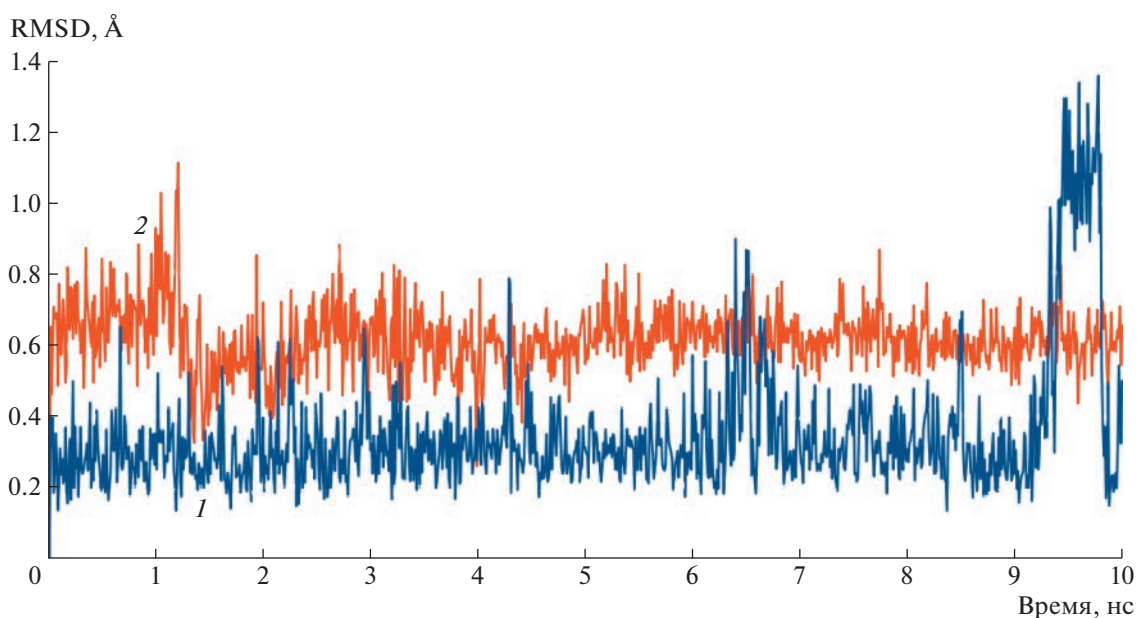


Рис. 8. Подвижность аденозина в комплексах с ферментом дикого (1) и мутантного типа (2).

Методом ММ-GBSA из четырех траекторий рассчитаны энергии связи субстратов с белком в растворе (табл. 1–4).

Из рассчитанных значений следует понижение энергии связи $\Delta\Delta G_{\text{bind}} = -14.3$ ккал/моль для комплекса с гуанозином, тогда как для аденозина произошло изменение в обратную сторону и $\Delta\Delta G_{\text{bind}} = 4.97$ ккал/моль. Так как $\Delta G_{\text{bind}} < 0$ во всех случаях, комплекс с любым субстратом термодинамически выгоден. Изменение энергий

связи в противоположном направлении для аденозина и гуанозина свидетельствует об увеличении специфичности фермента к гуанозину в результате мутации D235N, что согласуется с данными [1, 2].

Проведенный вычислительный эксперимент показал, что мутация D235N сказывается на субстратной специфичности и динамике фермента, причем характер влияния мутации на динамику зависит от природы субстрата: комплекс мутанта

Таблица 1. Изменение компонент свободной энергии при образовании комплекса фермента дикого типа с гуанозином

Компонента свободной энергии	Среднее значение, ккал/моль	Стандартное отклонение, ккал/моль	Ошибка среднего, ккал/моль
ΔE_{vdW}	–34.5	2.95	0.01
ΔE_{el}	–39.49	4.64	0.15
ΔG_{polar}	52.05	2.83	0.08
$\Delta G_{\text{nonpolar}}$	–4.00	0.15	0.01
ΔG_{gas}	–73.99	3.88	0.13
ΔG_{solv}	50.05	2.81	0.09
ΔG_{bind}	–23.95	3.43	0.11

Таблица 2. Изменение компонент свободной энергии при образовании комплекса фермента мутантного типа с гуанозином

Компонента свободной энергии	Среднее значение, ккал/моль	Стандартное отклонение, ккал/моль	Ошибка среднего, ккал/моль
ΔE_{vdW}	–41.24	3.49	0.11
ΔE_{el}	–38.56	9.95	0.32
ΔG_{polar}	46.31	5.33	0.17
$\Delta G_{\text{nonpolar}}$	–4.74	0.15	0.01
ΔG_{gas}	–79.80	9.45	0.31
ΔG_{solv}	41.57	5.27	0.17
ΔG_{bind}	–38.23	5.66	0.19

Таблица 3. Изменение компонент свободной энергии при образовании комплекса фермента дикого типа с аденозином

Компонента свободной энергии	Среднее значение, ккал/моль	Стандартное отклонение, ккал/моль	Ошибка среднего, ккал/моль
ΔE_{vdW}	–25.79	3.25	0.10
ΔE_{el}	–140.93	21.39	0.68
ΔG_{polar}	156.73	20.30	0.64
$\Delta G_{\text{nonpolar}}$	–3.47	0.32	0.01
ΔG_{gas}	–166.72	21.52	0.69
ΔG_{solv}	153.27	20.19	0.64
ΔG_{bind}	–13.45	3.45	0.11

Таблица 4. Изменение компонент свободной энергии при образовании комплекса фермента мутантного типа с аденозином

Компонента свободной энергии	Среднее значение, ккал/моль	Стандартное отклонение, ккал/моль	Ошибка среднего, ккал/моль
ΔE_{vdW}	–34.43	2.43	0.08
ΔE_{el}	–56.19	8.32	0.26
ΔG_{polar}	86.07	8.67	0.27
$\Delta G_{\text{nonpolar}}$	–3.93	0.23	0.01
ΔG_{gas}	–90.62	8.65	0.27
ΔG_{solv}	82.14	8.64	0.27
ΔG_{bind}	–8.48	4.06	0.13

с гуанозином становится более подвижным и менее стабильным, а с аденозином – более устойчивым, с меньшими отклонениями C_{α} -атомов пептидной цепи. *TthPNP*II, в нативной форме специфичная к аденозину и способная расщеплять гуанозин [1], после замены остатка аспарагиновой кислоты на аспарагин начала формировать, согласно результатам расчета методом ММ-PBSA, термодинамически более выгодный комплекс с гуанозином на $\Delta \Delta G_{\text{bind}} = -14.3$ ккал/моль. Для аденозина энергетический выигрыш связи с субстратом наоборот уменьшился на $\Delta \Delta G_{\text{bind}} = 4.97$ ккал/моль.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 21-13-00429) в рамках расчета МД и при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках выполнения работ по Государственному заданию ФНИЦ “Кристаллография и

фотоника” РАН в части анализа результатов молекулярного моделирования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Timofeev V.I., Fateev I.V., Kostromina M.A. et al. // J. Biomol. Struct. Dyn. 2020. V. 40. P. 1. <https://doi.org/10.1080/07391102.2020.1848628>
2. Tomoike F., Kuramitsu S., Masui R. // Extremophiles. 2013. V. 17. P. 505. <https://doi.org/10.1007/s00792-013-0535-7>
3. Погосян Л.Г., Акопян Ж.И. // Биомедицинская химия. 2013. Т. 59. № 5. С. 483. <https://doi.org/10.18097/pbmc20135905483>
4. Salomon-Ferrer R., Case D.A., Walker R.C. // WIREs Comput. Mol. Sci. 2013. V. 3. P. 198. <https://doi.org/10.1002/wcms.1121>
5. Case D.A., Cheatham T.E., III, Darden T. et al. // J. Comput. Chem. 2005. V. 26. P. 1668. <https://doi.org/10.1002/jcc.20290>

6. *Maier J.A., Martinez C., Kasavajhala K. et al. // J. Chem. Theory Comput.* 2015. V. 11. P. 3696.
<https://doi.org/10.1021/acs.jctc.5b00255>
7. *Salomon-Ferrer R., Goetz A.W., Poole D. et al. // J. Chem. Theory Comput.* 2013. V. 9. P. 3878.
<https://doi.org/10.1021/ct400314y>
8. *Jorgensen W.L., Chandrasekhar J., Madura J.D. et al. // J. Chem. Phys.* 1983. V. 79. P. 926.
<https://doi.org/10.1063/1.445869>
9. *Allen M.P., Tildesley D.J.* Computer simulation of liquids. New York: Oxford university press, 1991.
<https://doi.org/10.2307/2938686>
10. *Berendsen H.J.C., Postma J.P.M., van Gunsteren W.F. et al. // J. Chem. Phys.* 1984. V. 81. P. 3684.
<https://doi.org/10.1063/1.448118>
11. *Darden T., York D., Pedersen L. // J. Chem. Phys.* 1993. V. 98. P. 10089.
<https://doi.org/10.1063/1.464397>
12. *Kollman P.A., Massova I., Reyes C. et al. // Acc. Chem. Res.* 2000. V. 33. P. 889.
<https://doi.org/10.1021/ar000033j>
13. *Srinivasan J., Trevathan M.W., Beroza P. et al. // Theor. Chem. Acc.* 1999. V. 101. P. 426.
<https://doi.org/10.1007/s002140050460>
14. *Miller B.R., McGee T.D., Swails J.M. et al. // J. Chemical Theory and Computation.* 2012. V. 8. P. 3314.
<https://doi.org/10.1021/ct300418h>
15. *Onufriev A., Bashford D., Case D.A. // Proteins.* 2004. V. 55. P. 383.
<https://doi.org/10.1002/prot.20033>
16. *Schrödinger L.L.C.* The PyMOL Molecular Graphics System, Version 2.0
17. *Mikhailopulo I.A., Miroshnikov A.I. // Acta Naturae.* 2010. V. 2. P. 36.
<https://doi.org/10.32607/20758251-2017-9-2-47-58>
18. *Fateev I.V., Kostromina M.A., Abramchik Y.A. et al. // Biomolecules.* 2021. V. 11. P. 586.
<https://doi.org/10.3390/biom11040586>
19. *Roy B., Depaix A., Périgaud C. et al. // Chem. Rev.* 2016. V. 116. P. 7854.
<https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00174>
20. *Almendros M., Berenguer J., Sinisterra J.V. // Appl. Environmental Microbiology.* 2012. V. 78. P. 3128.
<https://doi.org/10.1128/AEM.07605-11>
21. *Fateev I.V., Kharitonova M.I., Antonov K.V. et al. // Chemistry.* 2015. V. 21. P. 13401.
<https://doi.org/10.1002/chem.201501334>

СТРУКТУРА МАКРОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 548.55

ВЫДЕЛЕНИЕ, ОЧИСТКА И КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ГТФАЗЫ ERA ИЗ ЗОЛОТИСТОГО СТАФИЛОКОККА

© 2023 г. Э. А. Ключкова¹, Д. Р. Исламов¹, А. Д. Биктимиров¹, А. В. Рогачев^{2,6}, Ш. З. Валидов¹,
А. Г. Бикмуллин¹, А. В. Симакин³, Г. С. Петерс⁴, М. М. Юсупов⁵, К. С. Усачев^{1,*}

¹Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, Россия

²Московский физико-технический институт, Долгопрудный, Россия

³Институт общей физики им. А. М. Прохорова РАН, Москва, Россия

⁴Национальный исследовательский центр “Курчатовский институт”, Москва, Россия

⁵Институт генетики, молекулярной и клеточной биологии (IGBMC), Илькириш-Граффенштаден, Франция

⁶Объединенный институт ядерных исследований, Дубна, Россия

*E-mail: k.usachev@kpfu.ru

Поступила в редакцию 01.07.2022 г.

После доработки 20.07.2022 г.

Принята к публикации 11.08.2022 г.

Изучение кристаллической структуры белков является важным инструментом для разработки новых лекарств. Наиболее трудоемким этапом в получении структурных данных является выращивание хорошо дифрагирующих кристаллов белка. Представлены выделение, очистка и кристаллизация белка ГТФаза Era из патогенной бактерии золотистого стафилококка (*Staphylococcus aureus*). ГТФаза Era в клетках бактерий является одним из факторов сборки рибосомы. Фермент отвечает за рост и деление клетки, однако его структура мало изучена. Получены кристаллы белка Era из *Staphylococcus aureus*, которые могут быть использованы в дальнейших структурных исследованиях методом монокристалльного рентгеноструктурного анализа.

DOI: 10.31857/S0023476123010137, EDN: GBATXG

ВВЕДЕНИЕ

Золотистый стафилококк (*Staphylococcus aureus*) является возбудителем многих инфекционных заболеваний, возглавляет список бактерий, чаще всего вызывающих внутрибольничные инфекции и поражающих послеоперационные раны. Этот патогенный микроорганизм чрезвычайно устойчив к антибиотикам пенициллинового ряда, антисептикам, высоким температурам, прямым солнечным лучам. Наиболее опасными для человека являются штаммы *S. aureus*, устойчивые к метициллину (MRSA), ванкомицину (VRSA) и гликопептидам (GISA) [1–3].

Большее половины всех известных антибиотиков оказывают бактериостатический или бактерицидный эффект за счет нарушения или остановки белоксинтезирующего аппарата клетки бактерии. Ключевым звеном в процессе синтеза белка является рибосома.

Рибосомы (важнейшие органеллы клетки) представляют собой нуклеопротеид, собирающийся из одной (в малой 30S-субъединице) или нескольких (в большой 50S-субъединице) молекул рибосомальной РНК (рРНК) и специфиче-

ских рибосомных белков. Сборка или созревание каждой частицы рибосомы — очень сложный и высококоординированный процесс, каждый этап которого зависит от целого ряда вспомогательных молекул — факторов сборки [4]. Даже небольшие нарушения в процессах сборки рибосом могут значительно уменьшить скорость синтеза всех белков в клетке или полностью остановить клеточное функционирование [5, 6].

Созревание малой 30S-субъединицы рибосомы в бактериальной клетке регулируется определенными факторами сборки, работающими в строгой последовательности [7, 8]. Одним из таких факторов является гуанозинтрифосфатсвязывающая гидролаза (ГТФаза) Era (*Escherichia coli* Ras-like protein), отвечающая за поздние этапы сборки рибосомной частицы и контролирующая таким образом клеточный рост и деление [9]. В настоящее время имеется мало информации об особенностях пространственного строения ГТФаз Era из различных микроорганизмов, в том числе из патогенной бактерии *S. aureus* [6].

ГТФаза Era относится к семейству гидролаз, но с характерным наличием в С-концевом регионе специфического домена, содержащего после-

довательность GxxG, ответственного за связывания с рРНК.

Era из *S. aureus* — низкомолекулярная ГТФаза (300 аминокислотных остатков, 35.3 кДа), состоящая из двух доменов: ГТФазный домен на N-конце (высококонсервативный среди семейства ГТФаз) и С-концевой домен, содержащий характерную для *S. aureus* последовательность GKGG. Согласно [10] ГТФаза Era благодаря участку GKGG распознает участок 16S рРНК в районе спирали 45 (h45) около 3'-конца с последовательностью ¹⁵³¹AUCACCUCCUUA¹⁵⁴², образует комплекс с рРНК, и это действие стимулирует ГТФазную активность Era. В свою очередь, гидролиз гуанозинтрифосфата (ГТФ) позволяет белку Era освободиться от зрелой 30S-субъединицы рибосомы [11]. Таким образом, ГТФаза Era отслеживает наличие достаточного количества ГТФ в клетке бактерии, необходимого для дальнейшей жизнедеятельности микроорганизма. Тем самым ГТФаза Era контролирует скорость роста клетки через регуляцию созревания рибосомной 30S-субъединицы [12].

Для некоторых бактерий ГТФаза Era жизненно необходима для клетки [13]. Поэтому ГТФаза Era из *S. aureus* может послужить отличной моделью для конструирования новых противомикробных препаратов на основе информации о ее трехмерной структуре.

Одним из современных методов точного определения структуры вещества является рентгеноструктурный анализ (РСА) кристаллов. Однако проблема таких исследований заключается в трудности получения кристаллов белков, что значительно увеличивает время эксперимента [14, 15]. Для получения информации о форме, размере, пространственной ориентации доменов белка в растворе используют метод малоуглового рентгеновского рассеяния (МУРР, или SAXS, small angle X-ray scattering). В данной работе проведены выделение, очистка, исследование структуры белка Era ГТФаза из *S. aureus* в растворе и выращивание кристаллов этого белка.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Клонирование и экспрессия Era. Ген *era* клонировали из генома *S. aureus* и на основе вектора pET28a создали конструктор Era_{Sa}::pET28a, несущий ген *era* с шестью гистидинами на С-конце (His₆-Era) под контролем LacI^q-промотора. Конструктор подтвержден секвенированием. Культуру трансформированных полученной плазмидой клеток (*E. coli* штамм BL21(DE3)pLysS) выращивали на богатой питательной среде LB при 37°C на шейкере со скоростью вращения 180 об./мин до OD₆₀₀ = 0.6. Индукцию синтеза His₆-Era проводили с помощью добавления изопропил-β-D-

тиогалактопиранозид (IPTG) с дальнейшей культивацией клеточной культуры в течение 4 ч при этих же условиях. Далее клетки осаждали центрифугированием 10 мин при частоте вращения 5000 об./мин при 4°C (центрифуга “Beckman”, Avanti JXN-26, ротор JLA-9.1000, США), замораживали и хранили при –24°C.

Для выделения белка Era полученные замороженные клетки размораживали, ресуспендировали в специально подобранном буфере 1 (50 mM Tris-HCl, pH 8.0, 0.8 M NaCl) в присутствии ингибиторов протеаз и разрушали с помощью ультразвукового гомогенизатора HD2070 (“Bandelin”, Германия). Полученный лизат центрифугировали при 45 000 об./мин при 4°C в течение 45 мин (центрифуга Optima XPN, ротор 45Ti) для осаждения клеточного дебриса.

Очистка Era. Очистку His₆-Era от супернатанта проводили в два этапа: сначала методом металл-хелатной аффинной хроматографии (Immobilised Ion Affinity Chromatography, IMAC), затем с помощью гель-фильтрации. Для этого супернатант наносили на Ni-NTA-сорбент (Ni-NTA Agarose, QIAGEN, Германия), последовательно промывали смолу буферами 2 (50 mM Tris-HCl, pH 8.0; 1 M NaCl), 3 (50 mM Tris-HCl, pH 8.0; 0.8 M NaCl; 20 mM имидазол) и элюировали белок буфером 4 (50 mM Tris-HCl, pH 8.0; 0.8 M NaCl; 0.3 M имидазол). Гель-фильтрацию проводили с помощью хроматографической системы NGC Discover (“BioRad”, США) на колонке Enrich Sec 650 (“BioRad”, США) в буфере 1. Пиковые фракции были отобраны и сконцентрированы в концентраторах с отсечением 10 кДа (Amicon Ultra, Merk KGaA, Германия) центрифугированием при 14 500 об./мин, 4°C в течение 10 мин, многократно. Чистоту полученного образца оценивали с помощью денатурирующего электрофореза в полиакриламидном геле (ПААГ) (SDS-PAGE) в Tris-глициновом буферном растворе, pH 8.3 (25 mM Tris-буфер; 250 mM глицина; 0.1% додецилсульфат натрия) при температуре 20°C и рабочем напряжении 140 В.

Кристаллизация Era. Раствор очищенного белка сконцентрирован до значения 30 мг/мл в буфере 1. К объему белка Era, рассчитанному на кристаллизационный эксперимент, добавили нерасщепляемый аналог ГТФ (GppCp, Guanosine-5'-[(β,γ)-methyleno]triphosphate, Sodium salt, Jena Bioscience, Германия) до конечной концентрации 10 mM. Поиск кристаллизационных условий был выполнен с использованием наборов JBScreen JCSG++1, ++2, ++3 и ++4 (Jena Bioscience, Германия) методом диффузии в парах в варианте висячей капли при 22°C в 24-луночных планшетах (Hampton Research, США). 1.25 мкл буфера с белком His₆-Era+GppCp смешивали с 1.25 мкл про-

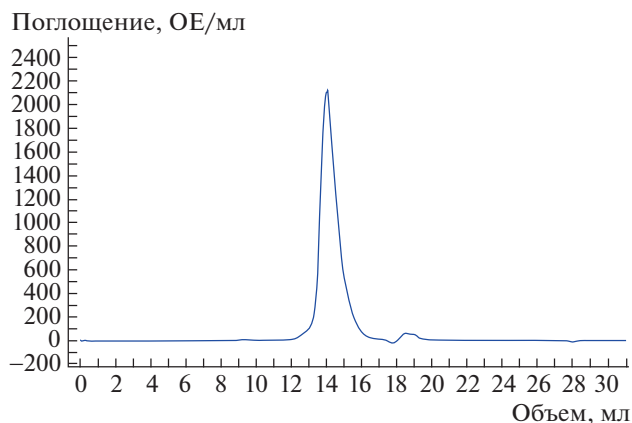


Рис. 1. Пик элюции His₆-Era после нанесения на гель-фильтрационную колонку Enrich Sec 650.

тивораствора и уравнивали 250 мкл противораствора.

Малоугловое рентгеновское рассеяние. Для исследований методом МУРР использовали образец белка His₆-Era из *S. aureus* с концентрацией 12 мг/мл в буфере 1. Предварительный анализ данных выполняли с использованием дифрактометра Nanostar SAXS (Bruker AXS GmbH, Германия) ФИЦ КазНЦ РАН. Дальнейшие эксперименты выполнены на установке Rigaku HighFlux HomeLab (Rigaku, Япония) [16] с вращающимся медным анодом MicroMax 007-HF. Длина волны генерируемого рентгеновского излучения 1.54 Å (CuK_α). Расстояние от позиции образца до детектора составляло 2.0 м (диапазон q составляет 0.006–0.19 Å⁻¹). Измерения выполнены при температуре 20°C. Азимутальное интегрирование полученных 2D-изображений с детектора выполнено с использованием программного обеспечения SaxsGui (Rigaku Innovative Technologies, Inc., Токио, Япония) и JJ X-ray System Aps (Хорсхольм, Дания).

Получение дифракционных данных. Данные рентгеновской дифракции были собраны при 100 K (криопротекция в градиенте концентрации глицерина 1–10% с шагом 1%) на дифрактометре Rigaku XtaLAB Synergy-S, оснащенный детектором HyPix-6000HE. Длина волны генерируемого рентгеновского излучения 1.54 Å (CuK_α). Данные рентгеновской дифракции были собраны с шагом 0.5° при расстоянии от кристалла до детектора 40 мм и времени экспозиции 100 с. Дифракционные изображения обработаны с помощью пакета программ XDS [17].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для получения препарата белка, удовлетворяющего требованиям кристаллизации, провели

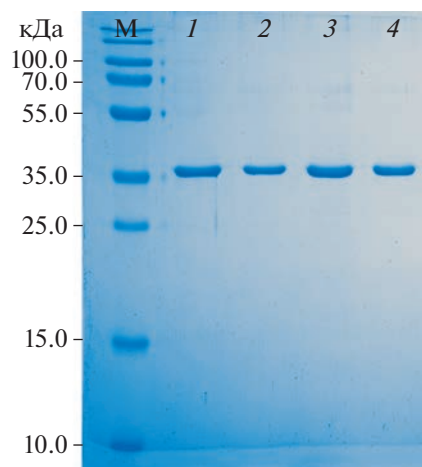


Рис. 2. Электрофоретический анализ в ПААГ в денатурирующих условиях нескольких пиковых фракций His₆-Era после гель-фильтрации (М – маркер, 1, 2 – фракции His₆-Era с левого плеча пика, 3, 4 – фракции с правого плеча пика).

подбор и оптимизацию условий получения белка His₆-Era в культуре клеток *E. coli*, подбор состава и pH буфера на этапах разрушения клеток и очистки белка. В итоге были использованы буферные условия: 50 mM Tris-HCl, pH 8.0; 200 mM NaCl [18]. Профиль гель-фильтрации приведен на рис. 1. Чистоту полученного после гель-фильтрации препарата белка анализировали с помощью электрофореза в ПААГ (рис. 2).

При концентрировании белка свыше 3 мг/мл наблюдалась его агрегация. Агрегации удалось избежать, повысив концентрацию NaCl до 0.8 M (буферы 1, 3, 4) и до 1 M (буфер 2), как это было сделано в [10]. В результате удалось сконцентрировать His₆-Era до значения 30 мг/мл. Перед кристаллизацией к образцу белка добавляли негидролизующий аналог ГТФ GppCp до 10 mM для стабилизации структуры целевого белка и проводили поиск условий кристаллизации. В результате в условиях: 20% PEG 3350; 0.2 M цитрата калия; pH 8.3 (JBScreen JCSG++1/B12, Jena Bioscience, Германия), через 4 нед выросли монокристаллы белка His₆-Era размером 80 × 50 × 40 мкм (рис. 3). Для подтверждения того, что полученные кристаллы являются кристаллами целевого недеградировавшего белка His₆-Era, использовали методику отмывки, растворения кристаллов в воде и анализ полученного раствора с помощью денатурирующего электрофореза в ПААГ (рис. 4).

Данные по исследованию размера, формы и пространственного расположения молекул белка His₆-Era из *S. aureus* в растворе методом МУРР обработаны в пакете программ ATSAS [19]. Проекция полученной формы частиц показаны на рис. 5. Полученная 3D-модель электронной плот-

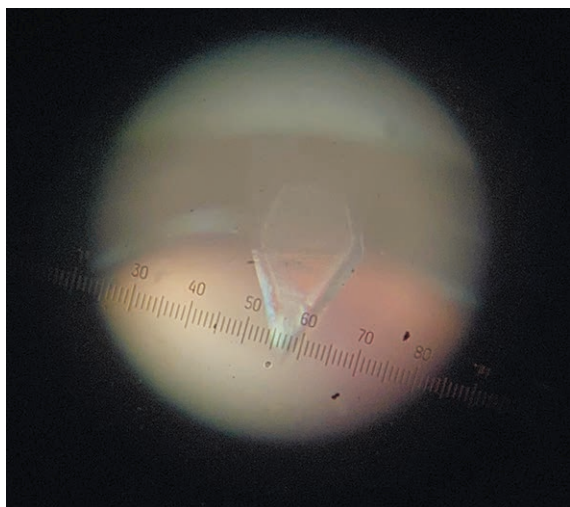


Рис. 3. Кристалл His₆—Era.

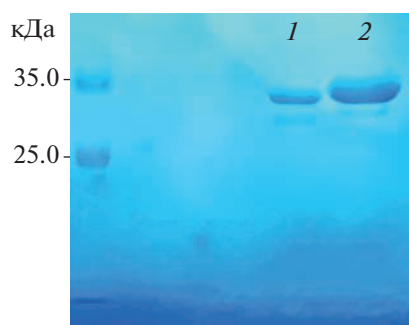


Рис. 4. ПААГ электрофорез кристаллов His₆—Era; 2 — растворенные кристаллы, 1 — весь оставшийся маточный раствор из кристаллизационной капли.

ности имеет форму цилиндра с параметрами радиуса гирации $R_g = 23.1 \text{ \AA}$ и наибольшей длиной $D_{\max} = 57.7 \text{ \AA}$. Рассчитанная структура Era ГТФаза из *S. aureus* с помощью проекта AlphaFold2 [20] имеет размеры $62 \text{ \AA} \times 56 \text{ \AA} \times 47 \text{ \AA}$. Для этой структуры в программном пакете CRYSOLO был проведен теоретический расчет радиуса гирации, он составил $R_g = 21.5 \text{ \AA}$. Отметим, что согласно экспериментам РСА белок Era из *E. coli* кристаллизуется в виде димера [21]. Однако параметры полученной в настоящей работе формы свидетельствуют о том, что в исследуемом растворе при заданной концентрации белок Era ГТФаза из золотистого стафилококка находится в виде мономера.

На рис. 6 приведена дифрактограмма кристалла белка His₆—Era, полученная при исследовании методом РСА. Дифракционная картина соответствует дифракции рентгеновского излучения на элементарной ячейке белкового кристалла с разрешением $\sim 4 \text{ \AA}$, что не позволяет решить структуру белка с высоким разрешением. Необходимы дальнейший подбор условий кристаллизации, криопротекции кристалла и сбор данных на более интенсивном синхротронном источнике излучения, что планируется при дальнейших исследованиях.

В данной работе впервые оптимизированы условия выделения, очистки и кристаллизации ГТФазы Era из *S. aureus* в комплексе с негидролизуемым аналогом ГТФ GppCp и найдены условия кристаллизации комплекса.

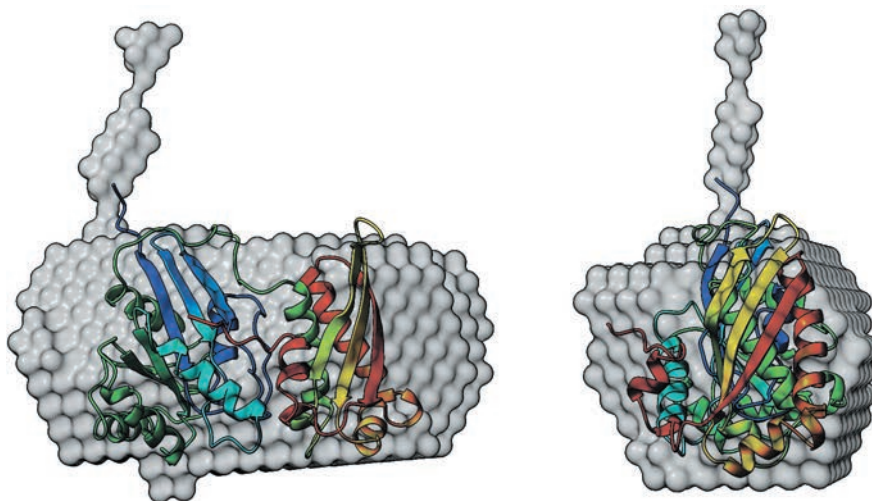


Рис. 5. Формы белка His₆—Era из *S. aureus* в двух проекциях по данным МУРР. Для сопоставления размеров показана Era ГТФаза из *S. aureus*, полученная с помощью программы AlphaFold 2.0 (UniProt A51T95).

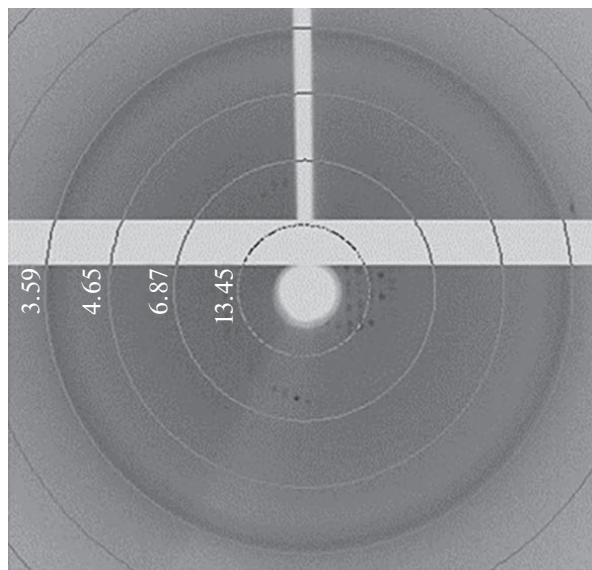


Рис. 6. Дифракционная картина белка His₆-Era.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведен синтез рекомбинантного белка Era из патогенной бактерии *Staphylococcus aureus*. Достаточное для кристаллизации количество белка было очищено с помощью металл-хелатной и эксклюзионной хроматографии, также показано предпочтительное мономерное состояние белка в растворе. Проведен подбор условий для кристаллизации. Кристаллы получены методом диффузии в парах в варианте висячей капли с использованием противораствора, содержащего PEG 3350 и цитрат калия. Данные кристаллы белка Era из *Staphylococcus aureus* демонстрируют дифракционную картину, характерную для белковых кристаллов. Оптимизация найденных условий кристаллизации белка Era из *Staphylococcus aureus* позволит в дальнейшем получить кристаллы, пригодные для структурных исследований методом РСА.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 21-74-20034).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Stijn Blot R.N., Vandewoude K., Colardyn F.* // N. Engl. J. Med. 1998. V. 339 (27). P. 2025.
<https://doi.org/10.1056/nejm199812313392716>
2. *Jeljaszewicz J., Mlynarczyk G., Mlynarczyk A.* // Int. J. Antimicrob. Agents. 2000. V. 16 (4). P. 473.
[https://doi.org/10.1016/S0924-8579\(00\)00289-2](https://doi.org/10.1016/S0924-8579(00)00289-2)
3. *Fierobe L., Decré D., Müller C. et al.* // Clin. Infect. Dis. 1999. V. 29 (5). P. 1231.
<https://doi.org/10.1086/313454>
4. *Shajani Z., Sykes M.T., Williamson J.R.* // Annu. Rev. Biochem. 2011. V. 80. P. 501.
<https://doi.org/10.1146/annurev-biochem-062608-160432>
5. *Kaczanowska M., Rydén-Aulin M.* // Microbiol. Mol. Biol. Rev. 2007. V. 71 (3). P. 477.
<https://doi.org/10.1128/MMBR.00013-07>
6. *Усачев К.С., Юсупов М.М., Валидов Ш.З.* // Биохимия. 2020. Т. 85 (11). С. 1690.
<https://doi.org/10.1134/S0006297920110115>
7. *Stern S., Powers T., Changchien L.I.-M., Noller H.F.* // Science. 1989. V. 244 (4906). P. 783.
<https://doi.org/10.1126/science.2658053>
8. *Davis J.H., Williamson J.R.* // Philos. Trans. R. Soc. 2017. V. 372 (1716). Art. 20160181.
<https://doi.org/10.1098/rstb.2016.0181>
9. *Bourne H.R.* // Philos. Trans. R. Soc. 1995. V. 349 (1329). P. 283.
<https://doi.org/10.1098/rstb.1995.0114>
10. *Tu C., Zhou X., Tropea J. et al.* // Proc. Natl. Acad. Sci. U S A. 2009. V. 106 (35). P. 14843.
<https://doi.org/10.1073/pnas.0904032106>
11. *Simon Goto, Akira Muto, Hyouta Himeno* // J. Biochem. 2013. V. 153 (5). P. 403.
<https://doi.org/10.1093/jb/mvt022>
12. *Ji X.* // Postepy Biochem. 2016. V. 62 (3). P. 335.
13. *Xiaomei Zhou, Howard K. Peters III, Xintian Li et al.* // J. Bacteriol. 2020. V. 202. P. 21.
<https://doi.org/10.1128/JB.00342-20>
14. *Ren H., Liang Y., Li R. et al.* // Acta Cryst. D. 2004. V. 60. P. 1292.
<https://doi.org/10.1107/S0907444904010467>
15. *Meulenbroek E., Pannu N.* // Acta Cryst. F. 2011. V. 68. P. 45.
<https://doi.org/10.1107/S1744309111045842>
16. *Murugova T.N., Vlasov A.V., Ivankov O.I. et al.* // J. Optoelectron. Adv. Mater. 2015. V. 17. P. 1397.
17. *Kabsch W.* // Xds. Acta Cryst. D. 2010. V. 66. P. 125.
<https://doi.org/10.1107/S0907444909047337>
18. *Chen X., Chen S.-M., Powell B. et al.* // FEBS Lett. 1999. V. 445. P. 425.
[https://doi.org/10.1016/S0014-5793\(99\)00178-7](https://doi.org/10.1016/S0014-5793(99)00178-7)
19. *Manalastas-Cantos K., Konarev P.V., Hajizadeh N.R. et al.* // J. Appl. Cryst. 2021. V. 54. P. 343.
<https://doi.org/10.1107/S1600576720013412>
20. *Jumper J., Evans R., Pritzel A. et al.* // Nature. 2021. V. 596 (7873). P. 583.
21. *Chen X., Court D.L., Ji X.* // PNAS. 1999. V. 96 (15). P. 8396.
<https://doi.org/10.1073/pnas.96.15.8396>

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ

УДК 535-37, 548-52

ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ МАССИВОВ ДВУМЕРНЫХ НАНОСТРУКТУР ZnO: НАНОСТЕНКИ, НАНОЛИСТЫ, НАНОГРЕБЕНКИ

© 2023 г. А. П. Тарасов^{1,*}, Л. А. Задорожная¹, Б. В. Набатов¹, И. С. Волчков¹, В. М. Каневский¹

¹Институт кристаллографии им. А. В. Шубникова ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН, Москва, Россия

* E-mail: tarasov.a@crys.ras.ru

Поступила в редакцию 09.01.2023 г.

После доработки 09.01.2023 г.

Принята к публикации 16.01.2023 г.

Проведены предварительные сравнительные исследования фотолюминесцентных свойств двумерных наноструктур ZnO с морфологией наностенок, наноллистов и наногребенок, изготовленных методом газотранспортного синтеза. Все структуры проявляли краевое УФ-излучение одного порядка интенсивности. В отличие от наногребенок, в спектре которых наблюдалась сравнительно интенсивная полоса зеленой люминесценции, наностенки и наноллисты характеризовались высоким соотношением УФ- и видимой компонент. Такое различие предположительно связано с разницей в механизмах формирования структур: наностенки и наноллисты формируются по механизму пар–жидкость–кристалл, наногребенки – по механизму пар–кристалл.

DOI: 10.31857/S0023476123020194, EDN: BSVZEO

ВВЕДЕНИЕ

В последнее время двумерные (2D) наноструктуры оксида цинка (ZnO) интенсивно исследуются в связи с их потенциальным применением в качестве активных элементов сенсоров [1–3]. К такому классу структур обычно относят кристаллы с морфологией наностенок, наноллистов, нанолент, нанодисков и т.п. Основное преимущество 2D-наноструктур перед массивными кристаллами, обеспечивающее им полезные функциональные качества, – большое соотношение площади поверхности кристаллов к их объему. Это свойство позволяет таким структурам эффективно взаимодействовать, например, с газом или светом.

В данной работе приведены результаты предварительного исследования морфологических особенностей и люминесцентных свойств образцов некоторых двумерных наноструктур ZnO, проведенного методами электронной микроскопии и фотолюминесцентной спектроскопии. В частности, исследовались структуры с морфологией наностенок, наноллистов и наногребенок и сравнивались их фотолюминесцентные свойства при низкоинтенсивном непрерывном возбуждении.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Выращивание образцов ZnO проводили методом газотранспортного синтеза из паров цинка и

кислорода по схеме, описанной в [4]. В качестве подложек использовали пластины $R(1\bar{1}02)$ сапфира (для роста наностенок и наноллистов) и (110) кремния (для роста наногребенок). Для синтеза массивов наностенок подложку предварительно покрывали слоем серебра толщиной 8 нм, в остальных случаях использовали чистые подложки. Синтез наностенок осуществляли при температуре 630 и 580°C в зоне испарения и зоне роста соответственно. Другие параметры синтеза приведены в [5]. Такие же параметры использовали при синтезе наногребенок. При синтезе наноллистов температура в зоне испарения была 650°C, а в зоне роста – 635°C. Время синтеза составляло 30 мин.

Микроскопические исследования проводили с помощью растрового электронного микроскопа (РЭМ) Jeol JSM-6000PLUS. Фотолюминесценцию (ФЛ) структур исследовали при комнатной температуре с помощью спектрофлуориметра Cary Eclipse (Varian), оборудованного ксеноновой лампой и фотоэлектронным умножителем. При этом для возбуждения ФЛ использовали излучение с длиной волны 315 нм. Для повышения его спектральной чистоты были последовательно установлены оптические фильтры ЖЗС-3 и УФС-2. Угол между направлением падения возбуждающего излучения на образец и нормалью к его поверхности составлял 30°.

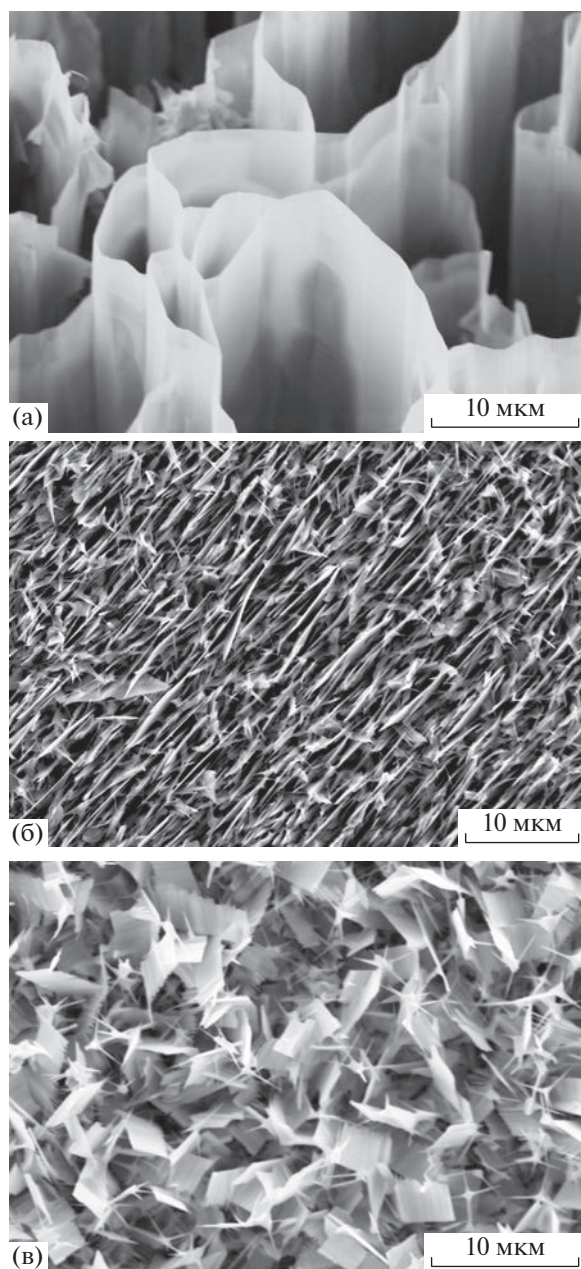


Рис. 1. РЭМ-изображения массивов наноструктур с морфологией наностенок (а), нанолентов (б) и наногребенков (в). Снимок (а) сделан под углом 45° к подложке; снимки (б) и (в) — параллельно плоскости подложки.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены РЭМ-изображения исследуемых наноструктур ZnO. Наностенки (рис. 1а) представляют собой массивы тонких (толщиной менее 100 нм) вертикально упорядоченных пластинчатых кристаллов лабиринтообразной формы. Согласно [5] кристаллы обладают кристаллографической ориентацией (110) с базисной осью, лежащей в плоскости подложки. Структура ха-

рактеризуется присутствием каналов и пор между нанокристаллами размером до ~ 15 мкм. Латеральный размер отдельной нанопластины в плоскости подложки может составлять несколько десятков микрометров. Структура нанолентов (рис. 1б) представлена параллельными пластинчатыми кристаллами схожей с наностенками толщины. Учитывая данные [6], можно предполагать, что пластины формируются с преимущественной ориентацией [110] так, что выполняется ориентационное соотношение $[0001]_{\text{ZnO}} \parallel [1\bar{1}01]_{\text{сапфир}}$. Структура наногребенков (рис. 1в) представляет собой неупорядоченный массив нанокристаллических 2D-образований толщиной менее 100 нм. Размеры таких образований в их плоскости доходят до нескольких микрометров.

На рис. 2 показаны спектры ФЛ образцов в диапазоне 350–700 нм. Все спектры характеризуются присутствием интенсивной УФ-компоненты, представляющей собой краевое излучение ZnO. Максимум компоненты находится на длинах волн 382, 383 и 385 нм для нанолентов, наностенок и наногребенков соответственно. Несмотря на сильно различающуюся морфологию образцов, интенсивность их УФ-излучения различается не столь значительно, что говорит о преимущественном влиянии размерности кристаллов, а не их морфологии. Так, среди изучаемых структур наибольшей интенсивностью характеризуется краевая люминесценция наностенок и нанолентов, хотя она превосходит по интенсивности излучение наногребенков всего в ~ 1.5 раза. Вероятно, в случае наностенок небольшое увеличение интенсивности ФЛ стоит ожидать под меньшими углами возбуждения к поверхности образца ввиду строгой вертикальной упорядоченности нанокристаллов и присутствия каналов и пор между ними. Кроме того, можно надеяться на увеличение выхода краевого излучения наногребенков при пассивации дефектов, ответственных за зеленую люминесценцию. Это планируется проверить в дальнейшем.

Большое соотношение площади поверхности к объему 2D-наноструктур позволяет возбуждать яркую УФ-люминесценцию. Так, если проводить сравнение изучаемых структур и микрообъектов ZnO, например микропленок [7] или массивов нанокристаллов [8, 9], то УФ-люминесценция 2D-наноструктур оказывается многократно сильнее.

В спектрах ФЛ всех структур наблюдали видимое излучение — так называемую зеленую люминесценцию (ЗЛ) ZnO. Ее максимум находился на длине волны ~ 510 нм. Причиной ЗЛ считаются излучательные переходы с участием глубоких энергетических уровней собственных дефектов, в частности вакансий кислорода [10, 11]. Вместе с

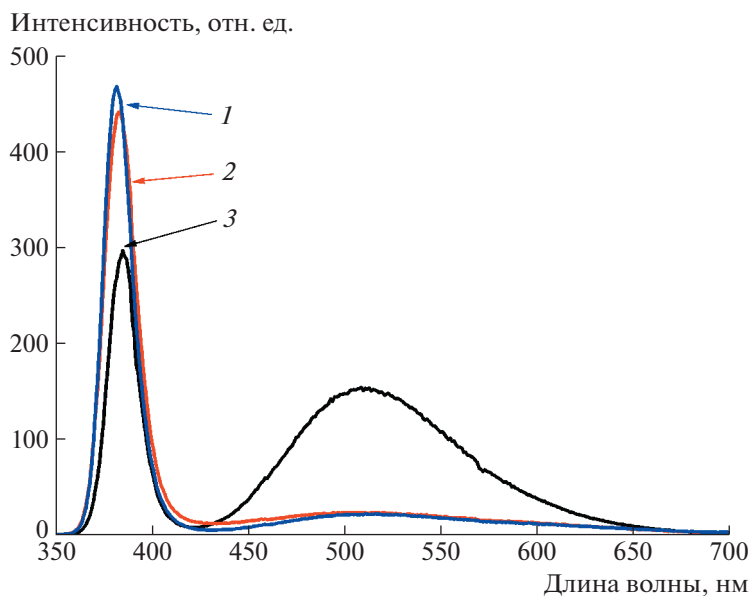


Рис. 2. Спектры ФЛ наноллистов (1), наностенок (2) и наногребенок (3).

тем вопрос о локализации центров ЗЛ (поверхность или объем) пока остается спорным. По-видимому, она может быть разной в различных структурах.

В отличие от УФ-части спектра в видимом диапазоне различия между образцами более существенные. В частности, в то время как полоса ЗЛ в спектрах наноллистов и наностенок была гораздо слабее в сравнении с их краевым излучением, наногребенки демонстрируют яркую ЗЛ. Соотношение интегральных интенсивностей полос краевого излучения и ЗЛ в случае наноллистов и наностенок составляет соответственно 2.8 и 2.5 раза, а в случае наногребенок — 0.35 раза. Соотношения интенсивностей по максимумам полос составляют соответственно 21, 19 и 2 раза.

Причиной такого различия между спектрами ФЛ наностенок и наноллистов и спектром наногребенок представляется различие в механизмах формирования этих структур. Так, кристаллы наностенок и наноллистов, обладающие вертикальным упорядочением, растут в соответствии с механизмом пар—жидкость—кристалл (ПЖК), в котором роль жидкой фазы играет металл. При этом в случае роста наностенок катализатором роста служит подложка серебра, который находится в жидком/квазжидком состоянии непосредственно перед началом синтеза в результате прогрева подложки. В случае наноллистов рост проходит согласно “самокаталитической” модели, когда капли жидкого цинка выступают одновременно и прекурсором, и катализатором роста кристаллов ZnO. Формирование пластинчатых нанокристаллов всех трех морфологий может быть схожим: сначала формируются нитевидные кристаллы,

которые затем разрастаются или срастаются с образованием 2D-структуры. Однако, если в случае наностенок и наноллистов формирование образующих кристаллов происходит при участии жидкой фазы, то формирование гребенчатых нанокристаллов предполагается по механизму пар—кристалл (ПК), когда вся кристаллизация происходит непосредственно из паровой фазы. При этом в последнем случае зарождение нанокристаллов происходит на протяжении всего процесса синтеза.

Близкое расстояние до источника паров цинка и высокая температура роста, используемые при росте наноллистов, позволили сохранить условия для ПЖК-роста на протяжении всего времени синтеза и сформировать таким образом ориентированные в пространстве пластинчатые кристаллы. На большем расстоянии от источника цинка (при температуре 580°C) и в отсутствие металлического катализатора на подложке формируется более хаотичная структура пластинчатых кристаллов [5] — скорее всего в результате роста по механизму ПК. Вероятно, это же имеет место при формировании наногребенок. Недостаток кислорода и цинка в дальней части зоны роста и отсутствие дополнительного катализатора роста приводят к формированию меньшего числа зародышей и быстрому разрастанию твердым оксидом первичных капель Zn, образованных на подложке. Дальнейший рост в этом случае происходит уже из паровой фазы (механизм ПК) с формированием пространственно неупорядоченной структуры.

Кристаллы, выращенные по механизму ПЖК, получаются кристаллически более совершенными в сравнении с кристаллами, сформированными

ми по механизму ПК [12, 13]. Меньшее совершенство последних может отражаться на их люминесцентных свойствах, в частности, увеличивая вклад ЗЛ [12]. В то же время упорядоченные наноструктуры ZnO, синтезированные согласно механизму ПЖК даже без использования дополнительного катализатора, часто демонстрируют люминесценцию со значительным преобладанием УФ-компоненты [12, 14, 15]. Это качество вместе с высокой интенсивностью люминесценции в целом создает перспективы их использования для разработки не только сенсоров, но и УФ-излучающих устройств.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе исследованы фотолюминесцентные свойства массивов двумерных наноструктур ZnO с морфологией наностенок, нанолентов и наногребенок, изготовленных методом газотранспортного синтеза. Фотолюминесценция возбуждалась низкоинтенсивным УФ-источником непрерывного излучения. Показано, что УФ-излучение всех полученных структур имеет один порядок интенсивности, что говорит об определяющей роли размерности нанокристаллов, а не их морфологии. Обнаружено, что в спектре излучения наногребенок полоса дефектной люминесценции гораздо интенсивнее по сравнению со спектрами наностенок и нанолентов. По-видимому, причина этого явления заключается в различных механизмах роста исследованных структур. В частности, наностенки и наноленты формируются по механизму пар–жидкость–кристалл, а наногребенки — по механизму пар–кристалл.

Работа выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования “Структурная диагностика материалов” ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках Государственного задания ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН (в части методов роста) и гранта Президента Рос-

сийской Федерации МК-3140.2022.1.2 (в части исследования структурных и оптических свойств).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Leonardi S.G.* // *Chemosensors*. 2017. V. 5 (2). P. 17. <https://doi.org/10.3390/chemosensors5020017>
2. *Pellegrino D., Franzò G., Strano V. et al.* // *Chemosensors*. 2019. V. 7 (2). P. 18. <https://doi.org/10.3390/chemosensors7020018>
3. *Verma A., Chaudhary P., Tripathi R.K., Yadav B.C.* // *Sens. Actuators A: Phys.* 2021. V. 321. P. 112600. <https://doi.org/10.1016/j.sna.2021.112600>
4. *Ополченцев А.М., Задорожная Л.А., Брискина Ч.М. и др.* // *Оптика и спектроскопия*. 2018. Т. 125. С. 501. <https://doi.org/10.21883/OS.2018.10.46702.142-18>
5. *Tarasov A.P., Briskina Ch.M., Markushev V.M. et al.* // *Opt. Mater.* 2020. V. 102. P. 109823. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2020.109823>
6. *Xie J.Q., Dong J.W., Osinsky A. et al.* // *MRS Online Proceedings Library*. 2005. V. 891. P. 1001. <https://doi.org/10.1557/proc-0891-ee10-01>
7. *Muslimov A.E., Tarasov A.P., Kanevsky V.M.* // *Materials*. 2022. V. 15. P. 6409. <https://doi.org/10.3390/ma15186409>
8. *Тарасов А.П., Задорожная Л.А., Муслимов А.Э. и др.* // *Письма в ЖЭТФ*. 2021. Т. 114. С. 596. <https://doi.org/10.31857/S1234567821210035>
9. *Тарасов А.П., Набатов Б.В., Задорожная Л.А. и др.* // *Кристаллография*. 2022. Т. 67. № 6. С. 943. <https://doi.org/10.31857/S0023476122060261>
10. *Čížek J., Valenta J., Hruška P. et al.* // *Appl. Phys. Lett.* 2015. V. 106 (25). P. 251902. <https://doi.org/10.1063/1.4922944>
11. *Bandopadhyay K., Mitra J.* // *RSC Adv.* 2015. V. 5 (30). P. 23540. <https://doi.org/10.1039/C5RA00355E>
12. *Редькин А.Н., Маковей З.И., Грузинцев А.Н. и др.* // *Неорганические материалы*. 2007. Т. 43. С. 301.
13. *Редькин А.Н., Маковей З.И., Грузинцев А.Н. и др.* // *Неорганические материалы*. 2009. Т. 45. Вып. 11. С. 1330.
14. *Kim H.J., Sung K., An K.S. et al.* // *J. Mater. Chem.* 2004. V. 14. P. 3396. <https://doi.org/10.1039/B409890K>
15. *Тарасов А.П., Веневцев И.Д., Муслимов А.Э. и др.* // *Квантовая электроника*. 2021. Т. 51. С. 366.

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ

УДК 546.16; 661.887; 541.133.1; 544.623

ИОННАЯ ПРОВОДИМОСТЬ И ТЕРМИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ КРИСТАЛЛОВ BiF_3

© 2023 г. Н. И. Сорокин^{1,*}, Д. Н. Каримов¹¹Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН, Москва, Россия

* E-mail: nsorokin1@yandex.ru

Поступила в редакцию 21.11.2022 г.

После доработки 21.11.2022 г.

Принята к публикации 25.11.2022 г.

Исследованы температурная зависимость ионной электропроводности $\sigma_{dc}(T)$ и термическая стабильность кристаллов BiF_3 со структурой ромбического $\beta\text{-YF}_3$ (пр. гр. $Pnma$, $a = 6.5620(1)$, $b = 7.0144(1)$, $c = 4.8410(1)$ Å, $V/Z = 55.71$ Å³), выращенных из расплава методом вертикальной направленной кристаллизации. Электрофизические характеристики BiF_3 получены из импедансных измерений в интервале температур 360–540 К. Значение σ_{dc} при $T = 500$ К и энтальпия активации ионного переноса ΔH_a равны 2.5×10^{-5} См/см и 0.48 ± 0.05 эВ соответственно. Величина ΔH_a для изученного кристалла меньше в 1.4 раза по сравнению с изоструктурными редкоземельными (Tb, Ho, Er, Y) трифторидами, что обусловлено высокой электронной поляризуемостью и большим ионным радиусом катионов Bi^{3+} . Обнаружено, что кристаллы BiF_3 термически стабильны до 550–600 К, при более высоких температурах они деградируют из-за сублимации вещества и пирогидролитического разложения оксифторидных фаз $\text{BiO}_x\text{F}_{3-2x}$ является причиной наблюдаемого скачка проводимости на зависимости $\sigma_{dc}(T)$ при $T \sim 600$ К.

DOI: 10.31857/S0023476123020182, EDN: BSTFGF

ВВЕДЕНИЕ

Трифторид висмута BiF_3 и материалы на его основе относятся к фторпроводящим твердым электролитам с высокой униполярной анионной электропроводностью [1–3]. Особенно активно они применяются в качестве основных компонентов электродных композиций во фтор-ионных источниках тока [4–8]. При нормальном давлении это соединение во всем температурном интервале существования имеет структуру типа ромбической модификации $\beta\text{-YF}_3$ (пр. гр. $Pnma$, $Z = 4$) [9]. Катионы Bi^{3+} окружены восемью ближайшими анионами F^- на расстояниях 2.22–2.50 Å, девятый анион F^- находится на расстоянии 3.10 Å (координационное число для Bi^{3+} принимают равным 9). Такое искажение координационного полиэдра катионов Bi^{3+} объясняется наличием у них стереохимически активной неподеленной пары $6s^2$ -электронов.

Сведения о кубической модификации BiF_3 [10–12] оказались ошибочными, ей соответствует высокотемпературная кубическая модификация оксофторида BiOF [13]. С повышением давления происходит полиморфный фазовый переход ромбической модификации BiF_3 в тригональную

структуру тисонита (пр. гр. $P\bar{3}c1$, $Z = 6$) [14]. Тисонитоподобной структурой также обладает оксифторидная фаза $\text{BiO}_x\text{F}_{3-2x}$ ($x \leq 0.1$).

Традиционно трифторид висмута рассматривают как легкоплавкий аналог изоструктурных ему соединений редкоземельных элементов (РЗЭ) RF_3 ($R = \text{Tb, Dy, Ho}$) и низкотемпературных β -модификаций RF_3 ($R = \text{Er, Tm, Yb, Lu, Y}$). В отличие от редкоземельных катионов R^{3+} катионы Bi^{3+} обладают высокой электронной поляризуемостью из-за наличия неподеленной пары $6s^2$ -электронов. Легкая деформируемость электронной оболочки Bi^{3+} определяет высокую диэлектрическую проницаемость и низкую температуру плавления (T_{fus}) кристаллов BiF_3 . Приведенные в литературе значения T_{fus} сильно различаются между собой: 928 [15], 993 [11], 1018 [16], 1030 [9, 17] К. Значения T_{fus} соединений RF_3 ($R = \text{Tb–Lu, Y}$) значительно выше и составляют 1440–1455 К [18, 19].

При работе с трифторидом висмута и материалами с его участием возникают значительные экспериментальные трудности, поскольку он имеет высокое давление паров и гидролизуетс

вание оксофторидов часто принимали за полиморфные переходы в BiF_3 [9]. Похожая ситуация наблюдалась для изоструктурных трифторидов РЗЭ RF_3 ($R = \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}$): внедрение кислорода в их структуру приводит к мнимому “диморфизму” [20]. Повышенная склонность трифторида висмута к реакции пирогидролита находит применение для количественного определения методами рентгенофазового анализа глубины протекания пирогидролита (предел детектирования кислорода не менее 100 ppm) во фторидах других металлов при их термической обработке [21].

Электрофизические свойства поликристаллических образцов BiF_3 изучались ранее в [17, 22]. На температурной зависимости анионной проводимости обнаружен скачок проводимости при $T \sim 600$ К, природа которого не объясняется [22]. Поэтому для практических применений важно установить область термической стабильности кристаллов трифторида висмута.

Цель работы — исследование анионной проводимости и термической стабильности объемных кристаллов BiF_3 , сравнение полученных электрофизических характеристик с данными для изоструктурных RF_3 .

ЭКСПЕРИМЕНТ

Кристаллы BiF_3 получены из расплава вертикальной направленной кристаллизацией по методу Бриджмена. Безводный трифторид висмута получали взаимодействием Bi_2O_3 (99.9%, Химкрафт, Россия) и NH_4F особой чистоты с последующей термической обработкой в вакууме. Выращивание кристаллов осуществлялось методом вертикальной направленной кристаллизации в двухзонной ростовой установке с графитовым тепловым узлом, методика подробно описана в [23]. В качестве активной фторирующей атмосферы использовали высокочистый CF_4 . Применяли графитовый тигель специальной конструкции, позволяющей снизить потери реактива на испарение, которые не превышали 2 мас. %.

Рентгенофазовый анализ проводили на порошковом дифрактометре Rigaku MiniFlex 600 (излучение CuK_α) в диапазоне углов $2\theta = 10^\circ - 100^\circ$. Идентификацию фаз осуществляли с использованием базы данных ICDD PDF-2 (2014). Расчет параметров элементарной ячейки проводили методом полнопрофильного анализа Ритвельда с использованием программного обеспечения X'Pert HighScore Plus (PANalytical).

Статическую электропроводность σ_{dc} на постоянном токе кристалла BiF_3 определяли методом импедансной спектроскопии (прибор Tesla BM-507, диапазон частот $5 - 5 \times 10^5$ Гц). Образец представлял собой диск диаметром 12 мм и тол-

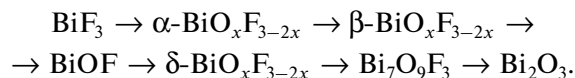
щиной 2.2 мм. В качестве электродов использовали серебряную пасту Leitsilber. Импедансные измерения проводили в вакуумной ($\sim 10^{-1}$ Па) кондуктометрической установке [24] в диапазоне $T = 360 - 750$ К.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Изучаемые кристаллы BiF_3 принадлежат структурному типу $\beta\text{-YF}_3$ (пр. гр. $Pnma$) (рис. 1). Параметры ромбической элементарной ячейки и формульного объема равны $a = 6.5620(1)$, $b = 7.0144(1)$, $c = 4.8410(1)$ Å, $V/Z = 55.71$ Å³ и близки к данным [9, 25, 26].

В кондуктометрических измерениях обнаружено, что при нагревании, начиная с $T = 550$ К, наблюдается деградация кристаллов. После цикла нагрева в образцах фиксируются следы оксофторидных фаз (моноклинной, тетрагональной и ромбической) с разным соотношением О/Ф (рис. 1): $\text{Bi}_7\text{O}_5\text{F}_{11}$ (PDF # 50-0003), BiOF (PDF # 73-1595), $\text{Bi}_{1.2}\text{O}_{0.6}\text{F}_{2.4}$ (PDF # 36-0457).

Процессы деградации кристаллического образца вызваны, по-видимому, совместным действием частичного пирогидролита, приводящего к образованию оксофторидов висмута, и сублимации вещества (массовые потери превышают 25 мас. %). Наблюдаемое термическое поведение BiF_3 подтверждается результатами исследований [13, 15, 25]. По данным [25] пирогидролит BiF_3 начинается при $T \geq 513$ К и протекает в последовательности [13, 27]:



Температурная зависимость анионной проводимости кристалла BiF_3 в аррениусовских координатах ($\lg \sigma_{dc}$, $10^3/T$) показана на рис. 2а. Для сравнения приведены электрофизические данные для поликристаллических образцов BiF_3 [17, 22] и ряда оксифторидов [3, 28]. Полученные результаты подтверждают существование скачка проводимости при $T \sim 600$ К на зависимости $\sigma_{dc}(T)$ для трифторида BiF_3 , ранее обнаруженного в [22]. При охлаждении кондуктометрические данные не воспроизводятся. Совместный анализ имеющихся электрофизических, термических и кристаллохимических данных позволяет сделать вывод, что наблюдаемый скачок проводимости не связан с полиморфизмом трифторида висмута. Его причиной является деградация кристаллов BiF_3 [15, 25].

Математическую обработку кондуктометрических данных кристалла BiF_3 проводили в области его термической стабильности при нагревании ($T < 550$ К). В температурном интервале 360–540 К

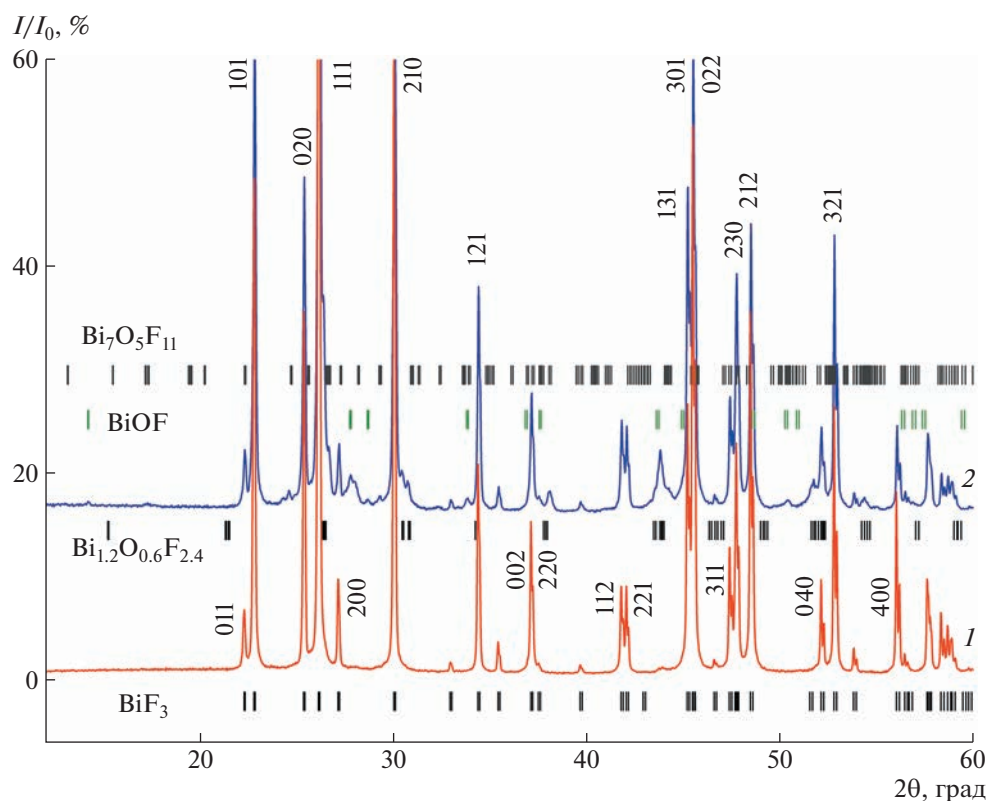


Рис. 1. Дифрактограммы исходного кристалла BiF_3 (1) и образца после нагрева (2). Показаны положения рефлексов Брэгга для указанных соединений.

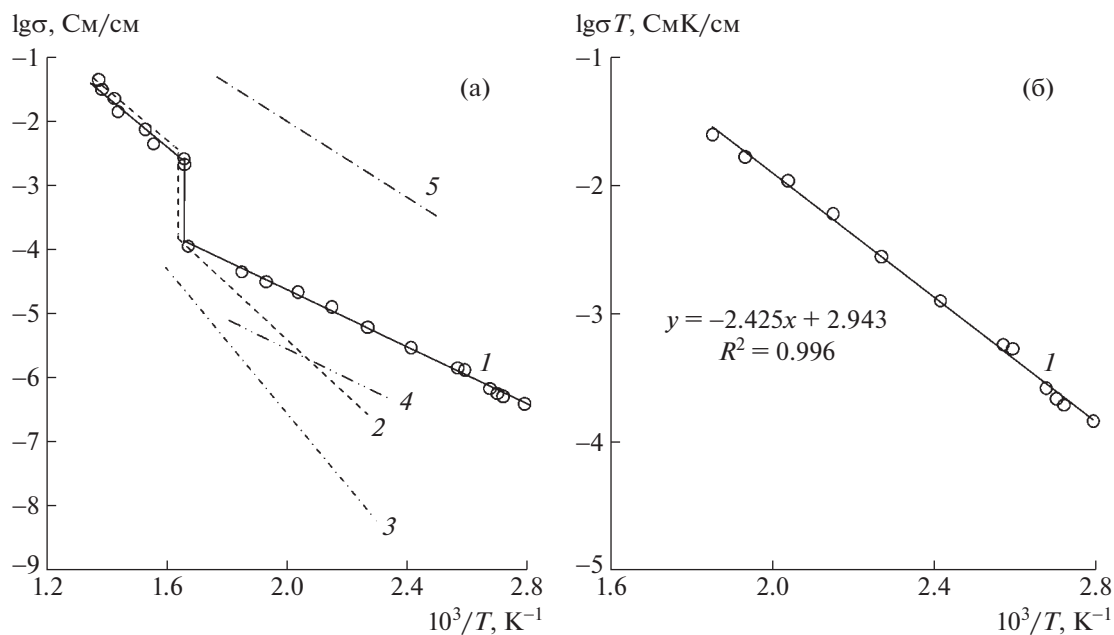


Рис. 2. Температурные зависимости анионной проводимости кристаллов BiF_3 в координатах Аррениуса ($\lg \sigma, 10^3/T$) (а) и Аррениуса–Френкеля ($\lg \sigma_{dc} T, 10^3/T$) в области термической стабильности кристалла (360–540 К) (б): 1 – настоящая работа, 2 – [22], 3 – [17]. Для сравнения приведены данные для оксофторидов висмута: 4 – BiOF (тетрагональная модификация) [28], 5 – $\text{BiO}_{0.1}\text{F}_{2.8}$ (тисонитовый твердый раствор) [3].

Таблица 1. Структурные, термические и электрофизические характеристики изоструктурных трифторидов Bi, Tb, Ho, Er и Y

Кристалл	Параметры решетки, Å			T_{fus} , К	Проводимость	
	a	b	c		$\sigma_{500 \text{ К}}, 10^{-6}$ См/см	ΔH_a , эВ
BiF ₃	6.5620	7.0144	4.8410	1030 [9, 17]	25	0.48
TbF ₃ *	6.5079	6.9455	4.3869	1439 [18], 1455 [19]	8 [28]	0.61 [29]
HoF ₃ *	6.4038	6.8734	4.3777	1413 [18], 1420 [19]	5 [29]	0.74 [30]
β -ErF ₃ *	6.3489	6.8417	4.3824	1407 [18], 1420 [19]	1 [30]	0.71 [31]
β -YF ₃ *	6.4027	6.8843	4.3980	1425 [18]	2 [31]	0.70 [32]

* Параметры решетки трифторидов РЗЭ взяты из [33].

значения σ_{dc} изменяются от 4.1×10^{-7} до 4.6×10^{-5} См/см (в $\sim 10^2$ раз). Температурная зависимость анионной проводимости кристалла BiF₃ в координатах Аррениуса–Френкеля $\lg \sigma_{dc} T, 10^3/T$ приведена на рис. 2б.

Зависимость $\sigma_{dc} = f(T)$ удовлетворяет уравнению

$$\sigma_{dc} T = A \exp(-\Delta H_a/kT),$$

где A — предэкспоненциальный множитель, ΔH_a — энтальпия активации ионного транспорта. Значения A и ΔH_a равны 8.8×10^2 СмК/см и $0.48 \pm \pm 0.05$ эВ соответственно. При 500 К объемная проводимость монолитного образца BiF₃ равна 2.5×10^{-5} См/см и значительно превышает абсолютные значения электропроводности керамических образцов 3×10^{-7} См/см [17] и 3×10^{-6} См/см [22]. Этот факт связан с тем, что на величину проводимости поликристаллических образцов, полученных по традиционной керамической технологии, оказывают сильное влияние межзеренные границы.

Представляет интерес сравнить структурные, термические и электрофизические характеристики ромбических трифторидов Bi и РЗЭ со структурой типа β -YF₃. Параметры решетки, температуры плавления, фтор-ионная проводимость при 500 К и энтальпия ее активации для изоструктурных фтористых соединений BiF₃ и RF₃ ($R = \text{Tb, Ho, Er, Y}$) приведены в табл. 1. Можно видеть, что абсолютные значения σ_{dc} этих кристаллов различаются незначительно. Тогда как энтальпия активации анионного переноса в BiF₃ меньше в $1.4 \pm \pm 0.1$ раза соответствующих характеристик трифторидов РЗЭ.

Снижение величины энтальпии ΔH_a в трифториде висмута обусловлено двумя факторами. Во-первых, высокая электронная поляризуемость катионов Bi³⁺ (наличие у них неподеленной электронной пары) ослабляет кулоновское взаимодействие между катионами и анионами, пони-

жая потенциальные барьеры для прыжкового движения анионов F[−] по структурным позициям. Во-вторых, ионный радиус катиона Bi³⁺ (1.31 Å [34]) существенно превышает размеры катионов Tb³⁺, Ho³⁺, Er³⁺ и Y³⁺ (1.144–1.180 Å), что значительно увеличивает свободный объем в кристаллической структуре BiF₃ для миграции анионов F[−].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Ромбические кристаллы BiF₃ получены из расплава методом направленной кристаллизации. Кристаллы являются стабильными при температуре до 550–600 К как в инертной атмосфере, так и в вакууме. Причинами потери стабильности являются повышенная склонность к пиролизу и высокая упругость паров трифторида висмута.

Скачок проводимости при $T \sim 600$ К на зависимости $\sigma_{dc}(T)$ при нагревании связан с деградацией образцов. В области термической стабильности (360–540 К) анионная проводимость кристалла BiF₃ удовлетворяет уравнению Аррениуса–Френкеля. Величина анионной проводимости при 500 К составляет $\sigma_{dc} = 2.5 \times 10^{-5}$ См/см, энтальпия активации фтор-ионного транспорта равна $\Delta H_a = 0.48 \pm 0.05$ эВ.

Проведен сравнительный анализ электрофизических характеристик изоструктурных трифторидов Bi и РЗЭ (Tb, Ho, Er и Y). Энтальпия активации анионного переноса в BiF₃ по сравнению с редкоземельными трифторидами меньше в $1.4 \pm \pm 0.1$ раза. Уменьшение энтальпии активации анионного транспорта (барьеров потенциального рельефа для прыжкового движения анионов фтора) вызвано наличием неподеленной электронной пары у катиона Bi³⁺ и его большим ионным радиусом по сравнению с катионами РЗЭ R³⁺.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках выполнения работ по Государственному заданию

ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН с использованием оборудования Центра коллективного пользования ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кавун В.Я., Уваров Н.Ф., Слободюк А.Б. и др. // Изв. РАН. Сер. хим. 2022. № 6. С. 1059.
2. Слободюк А.Б., Полянцев М.М., Гончарук В.К., Кавун В.Я. // Вестн. ДВО РАН. 2021. № 5. С. 95.
3. Сорокин Н.И., Соболев Б.П. // Электрохимия. 2011. Т. 47. № 1. С. 118.
4. Baumgartner J.F., Krumeich F., Worle M. et al. // Commun. Chem. 2022. V. 5. P. 6.
<https://doi.org/10.1038/s42004-021-00622-y>
5. Liu T., Peng N., Zhang X. et al. // Energy Storage Mater. 2021. V. 42. P. 42.
<https://doi.org/10.1016/j.ensm.2019.03.028>
6. Xiao A.W., Galatolo G., Pasta M. // Joule. 2021. V. 5. № 11. P. 2823.
<https://doi.org/10.1016/j.joule.2021.09.016>
7. Konishi H., Minato T., Abe T., Ogumi Z. // Chemistry-Select. 2020. V. 5. № 21. P. 4943.
<https://doi.org/10.1002/slct.202001163>
8. Gschwind F., Rodriguez-Garcia G., Sandbeck D.J.S. et al. // J. Fluor. Chem. 2016. V. 182. P. 76.
<https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2015.12.002>
9. Greis O., Martinez-Ripoll M. // Z. Anorg. Allg. Chem. 1977. B. 436. № 1. S. 105.
<https://doi.org/10.1002/zaac.19774360112>
10. Yang Z., Pei Y., Wang X. et al. // Comput. Mater. Sci. 2013. V. 68. P. 117.
<https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2012.10.003>
11. Kim K.J., Yoshimura M., Somiya S. // Solid State Ionics. 1991. V. 44. № 3–4. P. 281.
[https://doi.org/10.1016/0167-2738\(91\)90019-8](https://doi.org/10.1016/0167-2738(91)90019-8)
12. Croatto U. // Z. Anorg. Allg. Chem. 1949. B. 258. № 3–5. S. 198.
<https://doi.org/10.1002/zaac.19492580310>
13. Ardashnikova E.I., Prituzhalov V.A., Kutsenok I.V. // Functionalized Inorganic Fluorides: Synthesis, Characterization and Properties of Nanostructured Solids / Ed. Tressaud A. Chichester: John Wiley, 2010. P. 423.
<https://doi.org/10.1002/9780470660768.ch14>
14. Ардашников Е.И., Борзенкова М.П., Калинин Ф.В., Новоселова А.В. // Журн. неорганической химии. 1981. Т. 26. № 7. С. 1727.
15. Nakamura G.H.G., Klimm D., Baldochi S.L. // Thermochim. Acta. 2013. V. 551. P. 131.
<https://doi.org/10.1016/j.tca.2012.10.005>
16. Pastor R.C., Harrington J.A., Gorre L.E., Chew R.K. // Mater. Res. Bull. 1979. V. 14. № 4. P. 543.
[https://doi.org/10.1016/0025-5408\(79\)90198-3](https://doi.org/10.1016/0025-5408(79)90198-3)
17. Shafer M.W., Chandrashekhara G.N., Figat R.A. // Solid State Ionics. 1981. V. 5. P. 633.
[https://doi.org/10.1016/0167-2738\(81\)90334-9](https://doi.org/10.1016/0167-2738(81)90334-9)
18. Spedding F.H., Beaudry B.J., Henderson D.C., Moorman J. // J. Chem. Phys. 1973. V. 60. № 4. P. 1578.
<https://doi.org/10.1063/1.1681233>
19. Greis O., Cader M.S.R. // Thermochim. Acta. 1985. V. 87. № 1. P. 145.
[https://doi.org/10.1016/0040-6031\(85\)85329-6](https://doi.org/10.1016/0040-6031(85)85329-6)
20. Thoma R.E., Brunton G.D. // Inorg. Chem. 1966. V. 5. № 11. P. 1937.
<https://doi.org/10.1021/ic50045a022>
21. Ардашников Е.И., Борзенкова М.П., Новоселова А.В., Свищев И.М. // Журн. неорганической химии. 1986. Т. 31. № 2. С. 513.
22. Иванов-Шуц А.К., Мулин И.В. Ионика твердого тела. Т. 2. СПб.: Изд-во СПбГУ, 2010. 1000 с.
23. Каримов Д.Н., Бучинская И.И., Дымышиц Ю.М. и др. // Патент RU 2778808, 25.08.2022.
24. Иванов-Шуц А.К., Сорокин Н.И., Федоров П.П., Соболев Б.П. // ФТТ. 1983. Т. 25. № 6. С. 1748.
25. Калинин Ф.В. // Дисс. канд. хим. наук. М.: МГУ. 1982. 203 с.
26. Cheetham A.B., Norman N. // Acta Chem. Scand. A. 1974. V. 28. P. 55.
27. Виноградова-Жаброва А.С., Сивцова О.В., Патрушева В.Г., Бамбуров В.Г. // Журн. неорганической химии. 2001. Т. 46. № 2. С. 274.
28. Matar S., Reau J.-M., Rabardel L. et al. // Solid State Ionics. 1983. V. 11. № 1. P. 77.
[https://doi.org/10.1016/0167-2738\(83\)90066-8](https://doi.org/10.1016/0167-2738(83)90066-8)
29. Сорокин Н.И., Каримов Д.Н., Соболев Б.П. // Кристаллография. 2019. Т. 64. № 4. С. 596.
<https://doi.org/10.1134/S0023476119040222>
30. Сорокин Н.И., Соболев Б.П., Брайтер М. // ФТТ. 2002. Т. 44. № 2. С. 272.
31. Trnovcova V., Fedorov P.P., Valkovskii M.D. et al. // Ionics. 1997. V. 3. P. 313.
<https://doi.org/10.1007/BF02375637>
32. Трновцова В., Федоров П.П., Соболев Б.П. и др. // Кристаллография. 1996. Т. 41. № 4. С. 731.
33. Greis O., Petzel T. // Z. Anorg. Allg. Chem. 1974. B. 403. № 1. S. 1.
<https://doi.org/10.1002/zaac.19744030102>
34. Shannon R.D. // Acta Cryst. A. 1976. V. 32. № 5. P. 751.
<https://doi.org/10.1107/S056773947600155>

СТРУКТУРНО-ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ НА ПОВЕРХНОСТИ СУПЕРПРОТОННЫХ КРИСТАЛЛОВ КИСЛЫХ СОЛЕЙ СУЛЬФАТА КАЛИЯ-АММОНИЯ

© 2023 г. Р. В. Гайнутдинов¹, А. Л. Толстихина^{1,*}, Е. В. Селезнева¹,
И. П. Макарова¹, А. Л. Васильев¹

¹Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН, Москва, Россия

*E-mail: alla@crys.ras.ru

Поступила в редакцию 23.11.2022 г.

После доработки 01.12.2022 г.

Принята к публикации 06.12.2022 г.

Приведены результаты комплексных исследований структурно-фазовых превращений в суперпротонных кристаллах $(K_{0.43}(NH_4)_{0.57})_3H(SO_4)_2$ под воздействием атмосферной влаги. С применением сканирующей электронной микроскопии и рентгеновского микроанализа проведена диагностика реальной структуры, состава и толщины модифицированных поверхностных слоев. Методом проводящей атомно-силовой микроскопии изучены локальные характеристики наноструктур, образующихся при электростатическом воздействии на поверхность свежего скола (001) кристалла. Установлена корреляция между изменениями во времени структуры, состава и величины электростатического потенциала поверхности кристаллов. Результаты рассматриваются в связи с оценкой химической стабильности образцов и поиском путей оптимизации составов и функциональных свойств суперпротонных соединений.

DOI: 10.31857/S0023476123020066, **EDN:** BQBENP

ВВЕДЕНИЕ

В настоящей работе продолжены исследования новых суперпротонных кристаллов $(K_{0.43}(NH_4)_{0.57})_3H(SO_4)_2$, выращенных в многокомпонентной водно-солевой системе $K_2SO_4-(NH_4)_2SO_4-H_2SO_4-H_2O$ [1–3]. Кристаллы с изоморфным замещением катионов K и NH_4 в катионной подрешетке $(K_{1-x}(NH_4)_x)_3H(SO_4)_2$ ($x \geq 0.57$) принадлежат семейству кислых солей щелочных металлов, представители которого демонстрируют высокую протонную проводимость при температурах 300–500 K и считаются перспективными материалами для изготовления мембран топливных элементов, работающих в области средних температур [4–6].

Прецизионные структурные исследования монокристаллов $(K_{0.43}(NH_4)_{0.57})_3H(SO_4)_2$ позволили с высокой точностью определить их атомную структуру: пр. гр. $R\bar{3}Z = 3$, $a = b = 5.7768(3)$, $c = 22.0983(1)$ Å при $T \approx 293$ K [1]. Тригональная симметрия фазы обусловлена замещением аммония на калий, приводящим к повышению симметрии координационного окружения катионов, разупорядочению позиций атомов кислорода, участвующих в водородных связях, и образованию динамически разупорядоченной системы этих связей. В результате уже при комнатной тем-

пературе в кристаллических образцах наблюдается высокая проводимость [2].

С точки зрения практического применения и разработки электрохимического оборудования, в котором материалы используются в виде монокристаллов или порошков, наряду с информацией об атомной структуре необходимы данные о строении их поверхности и процессах, происходящих на границах разделов. В случае суперпротонных соединений сложность в получении таких данных и идентификации фаз электронно-дифракционными методами связана с неустойчивостью кристаллов по отношению к воздействию электронных пучков. Это определяет особые условия проведения электронно-микроскопических исследований и бросает вызов методам зондовой диагностики как источнику многообразной информации о физико-химических свойствах материалов.

Известно, что для работы с суперпротонными фазами соединений необходимо обеспечить их химическую стабильность во влажной атмосфере, кислороде и водороде [5, 7, 8]. В [3] было обнаружено, что свежая поверхность (001) кристалла $(K_{0.43}(NH_4)_{0.57})_3H(SO_4)_2$ не остается неизменной в естественных атмосферных условиях, а модифицируется со временем, т.е. формируется новый

поверхностный дефектный слой переменного состава. Образование неконтролируемого продукта и частичное изменение свойств относительно исходного состояния для протонных проводников в общем случае нежелательно даже в микроскопических масштабах толщин поверхностных слоев, в том числе для изучаемого кристалла.

В настоящей работе проведено систематическое исследование структуры, состава, дефектов и локальных электрических характеристик модифицированных слоев, образующихся на поверхности кристаллов $((\text{K}, \text{NH}_4)\text{HSO}_4)_2$ под воздействием атмосферной влаги. Достоверность полученных результатов подтверждается высоким уровнем обеспечения контроля и поддержания влажности и температуры воздушной среды при проведении экспериментов и использованием независимых и взаимодополняющих методов атомно-силовой и электронной микроскопии. Итогом настоящей и предыдущей работы [3] стало установление особенностей строения базисной поверхности суперпротонного кристалла и формирующихся нанокристаллических слоев, а также раскрытие закономерностей изменения поверхностного потенциала образцов вследствие структурно-фазовых превращений.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ УСТАНОВКИ И МЕТОДИКИ ИЗМЕРЕНИЙ

Электронно-микроскопические исследования и микроанализ проводили на приборе Quanta 3D (FEI, США), оснащенный энергодисперсионным рентгеновским спектрометром Si (Li) EDX (EDAX Inc., Mahwah, NJ, USA). Микрофотографии и спектры рентгеновского излучения (EDXS) были получены при ускоряющем напряжении 30 кВ с регистрацией изображений в режиме детектирования вторичных электронов. Элементный состав образцов оценивали с помощью программы EDAX.

Подготовку и исследование поверхности образцов методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) проводили на микроскопе NTEGRA Prima (NT-MDT Spectrum Instruments, Зеленоград) в условиях чистой зоны контрольно-измерительного комплекса "TRACKPORE ROOM-05" (класс чистоты 5 ИСО (100), точность поддержания температуры (T) воздушной среды в чистой зоне в диапазоне 298 ± 5 К составляла ± 0.05 К, относительная влажность – воздуха $35 \pm 1\%$). Кремниевый кантилевер (HA_FM, балка B, Tipsnano, Эстония), покрытый Pt, имел следующие характеристики: резонансная частота $f = 114$ кГц, жесткость $k = 6$ Н/м, радиус закругления острия $R < 35$ нм. Рельеф поверхности образцов изучали в прерывисто-контактном режиме с использованием кантилеверов той же марки.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Микроструктура и химический состав поверхностных слоев. Изучаемые кристаллы получены в ИК РАН методом управляемого снижения растворимости из водных растворов $\text{K}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ и $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ с соотношением $\sim 3:7$. С помощью поляризационной микроскопии были отобраны кристаллы $(\text{K}_{0.43}(\text{NH}_4)_{0.57})_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ высокого оптического качества, без включений и участков с разной ориентацией. Плоскопараллельные сколы образцов, находившихся приблизительно три недели на воздухе с умеренной влажностью (35–40%), изучали методами сканирующей электронной (СЭМ) и зондовой микроскопии. Сопоставление электронно-микроскопических изображений свежих сколов и изменившихся в условиях влажности областей позволяет оценить произошедшую модификацию поверхности (001) (рис. 1). При выдержке образцов сформировался поверхностный слой в виде кристаллитов пластинчатой формы (рис. 1а), тогда как свежая поверхность (свежий скол образца) отличалась своим однородным контрастом (область 2, рис. 1б). Отметим, что для всех образцов $(\text{K}_{0.43}(\text{NH}_4)_{0.57})_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ зарегистрированы аналогичные изменения. На поперечном сколе можно видеть срез слоя и оценить его толщину (~ 4 – 5 мкм) для данного образца (рис. 1в). Наблюдения в поляризационном микроскопе показали, что зарождение новой фазы происходит в виде отдельных микроскопических вкраплений белого налета в местах неоднородности поверхности [3], поэтому оценку толщины слоя по поперечным сколам можно сделать только приблизительно.

Для изучения химического состава образцов от различных областей размером 2×2 мкм² были получены спектры EDXS. Химический состав кристаллов $((\text{K}, \text{NH}_4)\text{HSO}_4)_2$, атомная структура которых определена методом рентгеноструктурного анализа, с учетом формульных единиц $Z = 3$ можно записать как $3.87\text{K } 5.13\text{N } 6\text{S } 24\text{O } 23.52\text{H}$ [1]. Учитывая большую погрешность определения содержания кислорода и азота, влияющую на абсолютную величину долей других элементов в спектрах, данные EDXS использовали для оценки соотношения K : S. Спектры снимали с нескольких участков выбранного образца как с поверхности (модифицированной и свежего скола), так и с поперечных сколов. Вычисленные соотношения K : S представлены на рис. 2, разным частям образца соответствуют символы разной формы. Для более наглядного сравнения штриховой линией показано соотношение K : S = 3.87 : 6, соответствующее химическому составу $(\text{K}_{0.43}(\text{NH}_4)_{0.57})_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$. Полученные данные указывают на отсутствие значимых измене-

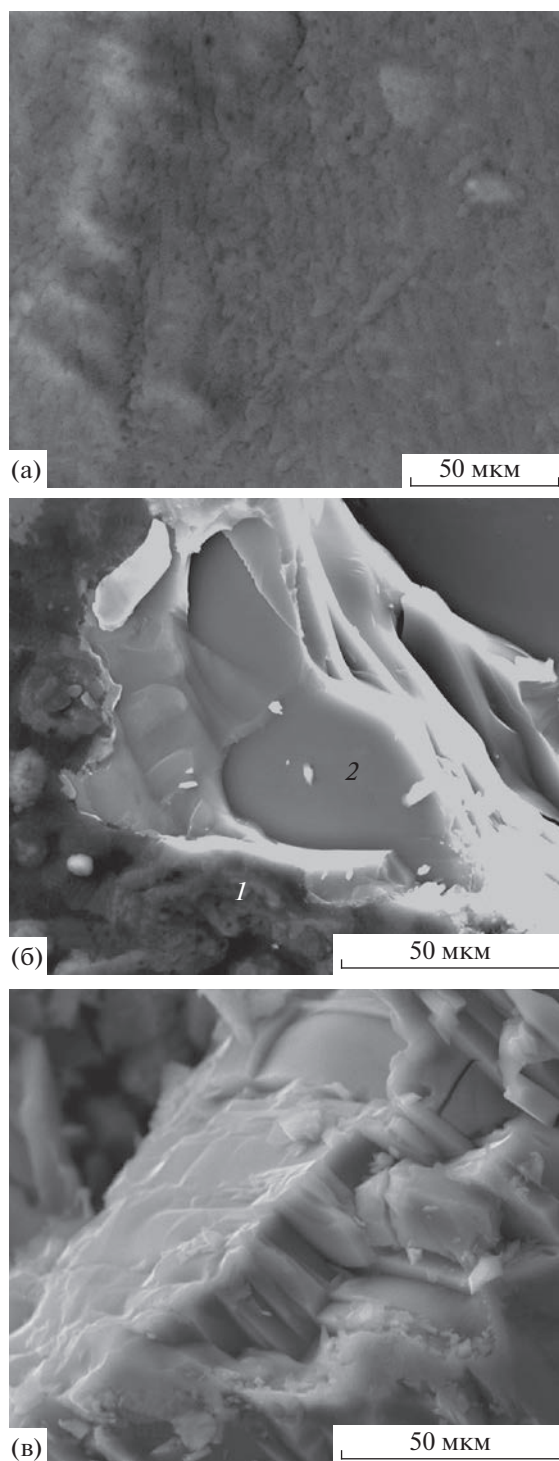


Рис. 1. Электронно-микроскопические изображения образцов $(K_{0.43}(NH_4)_{0.57})_3H(SO_4)_2$: а – поверхность, параллельная плоскости (001), изменившаяся в условиях влажности, б – скол этой поверхности (1 – модифицированный слой, 2 – свежий скол), в – поперечный скол образца вдоль оси c .

ний в соотношениях содержания К и S после выдержки образцов на воздухе.

На основе результатов СЭМ и имеющихся структурных данных о соединениях с близким со-

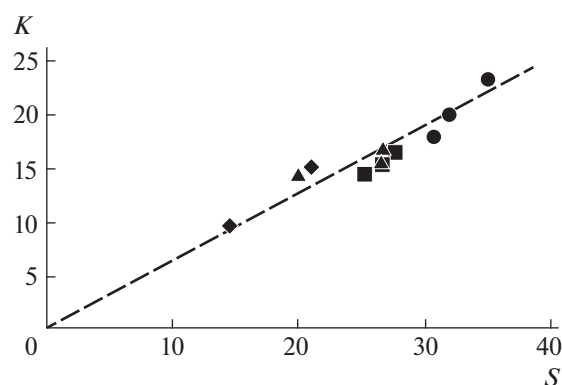


Рис. 2. Отношения К : S, рассчитанные по данным EDXS; символы разной формы соответствуют разным областям образца; для более наглядного сравнения штриховой линией показано соотношение К : S = 3.87 : 6.

ставом можно проанализировать формирование на поверхности образцов $(K_{0.43}(NH_4)_{0.57})_3H(SO_4)_2$ модифицированного слоя. В [9, 10] показано, что при повышенных температурах в объеме или на поверхности кристаллов-суперпротоников могут происходить твердофазные реакции с образованием соединений $MnAO_4$, M_2AO_4 , $K_2S_2O_7$. При рассмотрении возможности образования новых соединений на поверхности образцов необходимо учесть ряд ограничений. При формировании, например, соединения $K_2S_2O_7$ одновременно должны были образоваться бы области, содержащие соединения с группами NH_4 . При формировании в поверхностном слое соединений, содержащих только группы NH_4 , в спектрах EDXS наблюдалось бы значительное изменение соотношений элементов – отсутствие К. Сохранение соотношения К : S порядка 3.87 : 6 в спектрах EDXS для разных областей образца (рис. 2) предполагает формирование на поверхности слоя переменного состава, содержащего соединения, не меняющие эти пропорции существенно, т.е. типа $(K,NH_4)HSO_4$ и $(K,NH_4)_2SO_4$ (хотя возможность существования других соединений полностью отрицать нельзя).

Итак, при длительной выдержке кристаллов $(K_{0.43}(NH_4)_{0.57})_3H(SO_4)_2$ в воздушной среде с умеренной относительной влажностью (35–40%) при 296 К на внешней поверхности формируется отличный от исходного объема нанокристаллический слой переменного состава толщиной до нескольких микрон.

Локальные свойства и поверхностные дефекты модифицированных слоев. С помощью топографических изображений, полученных в прерывистом контактом режиме АСМ, может быть проиллюстрировано изменение морфологии поверхности свежих и выдержанных образцов (рис. 3а, 3б). Отчетливо проявляется слоистый характер рельефа

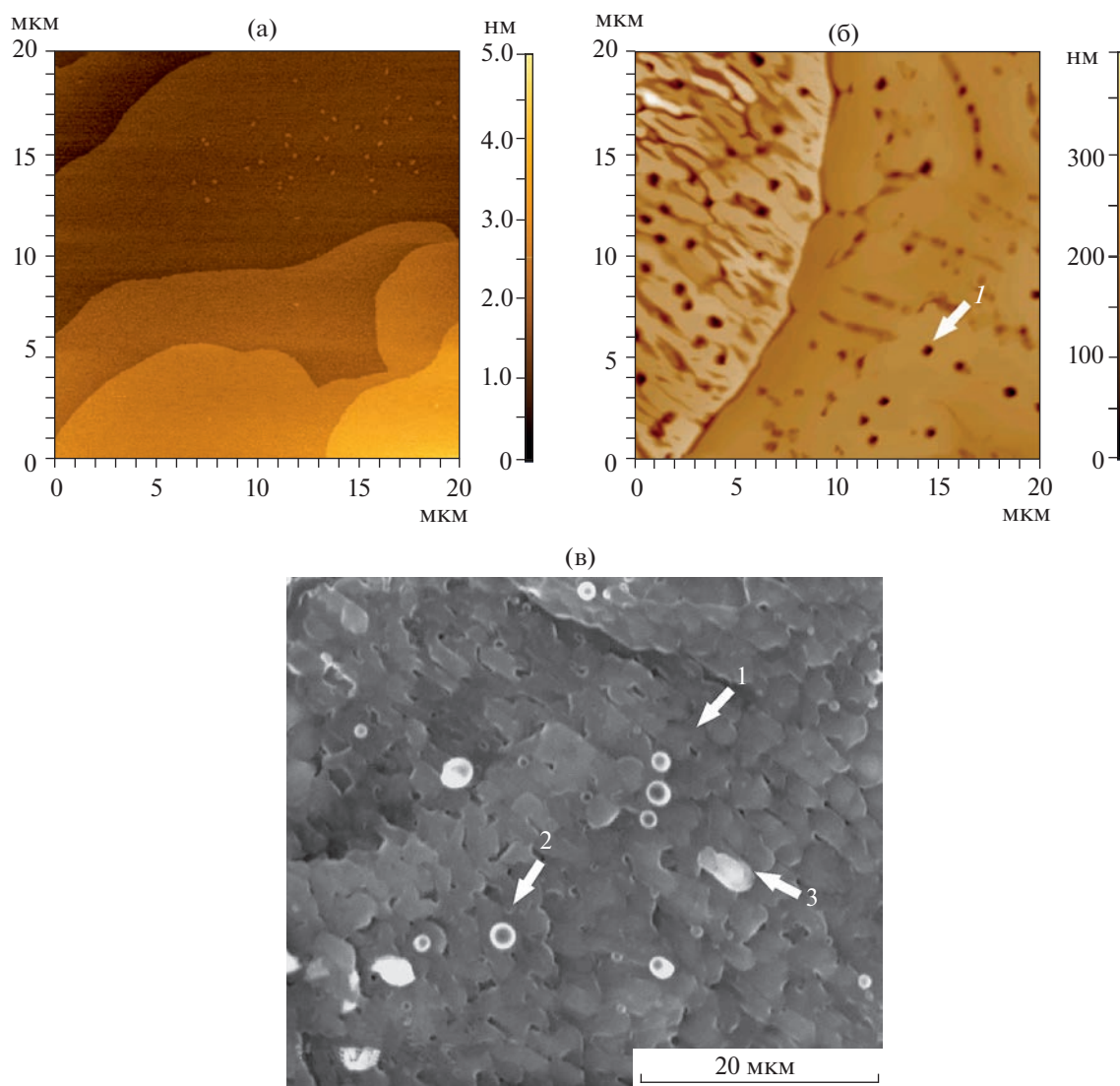


Рис. 3. Изображения свежей поверхности (001) естественного скола кристалла $(K_{0.43}(NH_4)_{0.57})_3H(SO_4)_2$ (а) и модифицированной (б, в); а, б – АСМ, в – СЭМ. Размер изображений $20 \times 20 \text{ мкм}^2$, 1 – поры, 2, 3 – нанопузырьки.

свежей поверхности, в основном представленного плоскими террасами (рис. 3а). На них еще можно обнаружить более тонкие детали слоистой структуры: выступы и ямки с латеральными размерами от 40–250 нм и перепадами высот $\sim 1/3$ с. Среднеквадратическая шероховатость (Rq) участка свежей поверхности размером $20 \times 20 \text{ мкм}^2$ (рис. 3а) составляет $Rq = 0.78 \text{ нм}$. Отметим, что по величине она сравнима с шероховатостью атомарно-плоского образца НОРГ (Highly oriented pyrolytic graphite). Средняя разница высот между слоями последнего оценивалась в 0.7 нм при относительной влажности 45% и соответствовала примерно удвоенной толщине монослоя графита (т.е. 0.33 нм) [11]. Средняя разница высот в исследуемых образцах соответствует примерно толщине двойного сульфатного слоя кристалла

$(K_{0.43}(NH_4)_{0.57})_3H(SO_4)_2$ (т.е. 0.7 нм) [3]. При выдержке в течение 430–500 ч при 296 К и умеренной влажности воздуха (35–40%) морфология поверхности существенно изменяется, шероховатость возрастает почти в 40 раз ($Rq = 28.51 \text{ нм}$). На изображениях нового слоя наблюдается большое количество пор, латеральные размеры и глубина которых составляет 300–800 и 50–300 нм соответственно (рис. 3б).

Электронно-микроскопическое изображение модифицированного слоя (в одном и том же с АСМ масштабе) представлено на рис. 3в. Заметно, что после длительной выдержки сформировалась рыхлая поверхностная наноструктура с порами (или точнее каналами, выходящими наружу) (стрелка 1 на рис. 3в) и пластинчатыми кристаллитами, соединенными в слои и вытяну-

тыми вдоль одного направления. Кроме этого, на внешней поверхности наблюдаются метастабильные образования — нанопузырьки (стрелка 2 на рис. 3в) с разными размерами: минимальный и максимальный диаметр 1.6 и 2.0 мкм соответственно. Будучи в самом начале полусферическими, нанопузырьки по мере увеличения размера изменяют свою форму на продолговатую, вытягиваются вверх (показано стрелкой 3 на рис. 3в). Оболочка подвергается деструкции, при этом остается открытым канал. По-видимому, пузырьки появляются на стыках пластинчатых кристаллитов вследствие выхода из объема наружу жидких (не исключено газообразных/жидких) продуктов химических реакций. Появление нанопузырьков служит дополнительным доказательством существенной модификации поверхности, поскольку такие процессы наблюдаются на гидрофобных материалах, в то время как исходный материал гидрофильный. Нанопузырьки различного внешнего вида, стабильности, плотности и формы выявлены на гидрофобных поверхностях методом жидкостной АСМ при таких условиях, как температура и ее изменение, поверхностно-активные вещества, обработка поверхности [12–15]. В данном случае нанопузырьки образуются при дегидратации солей и способствуют дефектообразованию. На это указывают результаты сканирующей емкостной силовой микроскопии: на емкостных изображениях модифицированного поверхностного слоя обнаруживаются скрытые внутренние неоднородности [3].

Ускоренное образование поверхностных наноструктур можно наблюдать в поле АСМ-зонда, покрытого платиной, катализирующей реакции дегидратации. Эксперименты были проведены в контактном режиме проводящей АСМ при подаче на нижний электрод постоянного напряжения $U_{dc} = +4$ В. На рис. 4а, 4б представлены топографическое и токовое изображения одного и того же участка поверхности образца. Области светлого контраста на токовом изображении соответствуют проводящим участкам исходного кристалла. Локальная проводимость образцов невысока и зависит от кристаллографического направления: $\sigma_{DC} = 7.95 \times 10^{-4}$ См см⁻¹ ($\perp c$) и $\sigma_{DC} = 3.02 \times 10^{-4}$ См см⁻¹ ($\parallel c$) при $U = +3$ В [3]. Темные области на токовом изображении (непроводящие) связаны с появлением новых соединений на поверхности, т.е. с продуктами химических реакций. К последним относятся пластинчатые кристаллиты новой фазы (рис. 4в, 4д), а также куполообразные объекты сферической формы — нанопузырьки, ведущие себя под зондом как вязкоупругие твердые тела (рис. 4г, 4е). Высота кристаллитов 6.0–7.0 нм (примерно 3–4 параметра c), а латеральные размеры варьируются от 2 до 15 мкм. Минимальная и максимальная высота нанопузырьков составляет 3.7 и 27.0 нм соответственно,

а латеральные размеры примерно на 2 порядка больше (690–3310 нм). Краевой угол составляет $\theta = 1.2^\circ$, что говорит об их приплюснутой форме при данных условиях образования.

Образование нанопузырьков на поверхности образцов можно наблюдать в различных условиях: под электронным пучком в вакууме и электрическим полем зонда АСМ на воздухе. По данным СЭМ и АСМ продуктами гетерогенных химических реакций и дегидратации поверхности $(K_{0.43}(NH_4)_{0.57})_3H(SO_4)_2$ являются нанокристаллические структуры, содержащие проводящие составы типа $(K, NH_4)HSO_4$ и непроводящие типа $(K, NH_4)_2SO_4$, а также нанопузырьки с вязкоупругой жидкой фазой.

ОБСУЖДЕНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

При нормальных условиях окружающей среды — комнатной температуре и умеренной влажности — адсорбированная вода меняет состав и структуру поверхности суперпротонных кристаллов. Ценную информацию о свойствах поверхности дает измерение электростатического потенциала образцов методом сканирующей зондовой микроскопии Кельвина. Рассмотрим, как связаны изменения в величине поверхностного потенциала со структурой и составом поверхности (001), которая рассматривается как основная с точки зрения транспорта протонов (параллельная сетке динамически разупорядоченных водородных связей, обуславливающей высокую протонную проводимость).

Свежая поверхность скола $(K_{0.43}(NH_4)_{0.57})_3H(SO_4)_2$ отрицательно заряжена: поверхностный электростатический потенциал составляет $U_{CPD} = -114$ мВ [3]. Стремясь снизить свою поверхностную энергию и нейтрализовать электрический заряд, поверхность притягивает к себе молекулы H_2O , имеющие дипольную структуру. Вода проявляет себя как поверхностно-активный компонент для кислых солей сульфатов металлов, повышает реакционную способность поверхности за счет создания среды для ионной диссоциации и индуцирует зарождение и рост новой фазы, в результате чего изменяется химия поверхности и, соответственно, знак и величина поверхностного потенциала. Сплошной нанокристаллический слой переменного состава толщиной в сотни нанометров и более, образующийся после длительной выдержки, заряжен положительно ($U_{CPD} = +84$ мВ). Можно утверждать, что изменение электростатического потенциала тесно связано с изменениями структуры и химического состава поверхности кристаллов кислой соли сульфата калия-аммония.

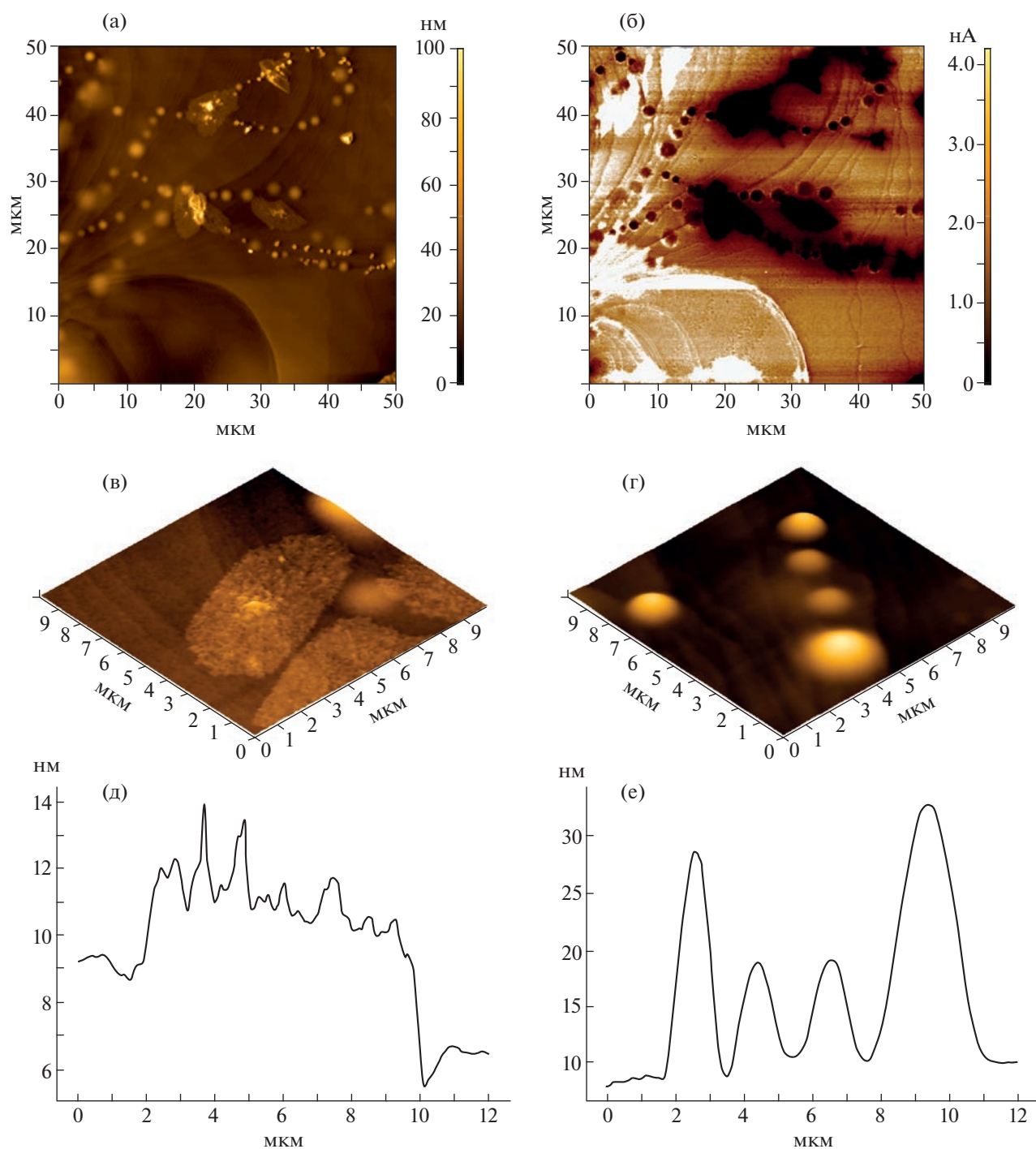


Рис. 4. Топографическое (а) и токовое изображение (б) модифицированной поверхности (001) естественного скола кристалла $(K_{0.43}(NH_4)_{0.57})_3H(SO_4)_2$ после выдержки в течение 24 ч. Трехмерные топографические изображения пластинчатых нанокристаллов (в) и куполообразных нанопузырьков (г) с профилями сечения (д) и (е).

Известно, что в естественных условиях поверхности ионных кристаллов часто реагируют с важными компонентами окружающей среды, такими как вода и кислород. Некоторые из этих химических реакций могут приводить к образованию на поверхности новых наноструктур с составом, отличным от исходных субстратов ($CaCO_3$ и $MnCO_3$) [11, 16, 17]. Согласно упомянутым работам ненулевые избыточные поверхностные потенциалы указывают на то, что наноструктуры, образовавшиеся в естественных условиях на поверхности ионных кристаллов, имеют состав, от-

личным от исходных субстратов ($CaCO_3$ и $MnCO_3$) [11, 16, 17]. Согласно упомянутым работам ненулевые избыточные поверхностные потенциалы указывают на то, что наноструктуры, образовавшиеся в естественных условиях на поверхности ионных кристаллов, имеют состав, от-

личный от их исходных субстратов. Аналогичные закономерности наблюдаются для кристаллов кислых солей сульфатов калия-аммония, что говорит о некой общности процессов и значимости измерений поверхностного потенциала для оценки реакционной способности и химической стабильности твердой поверхности образцов.

Отметим, что в условиях переменной влажности микроскопия Кельвина дает полезную информацию для определения кислотно-щелочного характера твердых поверхностей [18]. В рассматриваемом случае смена знака и появление избыточного положительного потенциала указывают на изменение кислотности твердой поверхности в сторону преобладания щелочных свойств образующихся соединений. Диапазон открывающихся возможностей сканирующей зондовой микроскопии Кельвина в исследовании химии поверхности и границ раздела многообразен, как, впрочем, и сами поверхностные явления. Упомянем интересные применения этого метода для изучения взаимодействия между определенными функциональными группами и участками поверхности, изменяющего электронную структуру и смачиваемость поверхности минералов [19], роста пассивирующей оксидной пленки на металлах в воздухе [20] и связи между локальным поверхностным потенциалом и электрохимическим потенциалом материала литиевого катода [21].

Выполненные исследования позволили зафиксировать образование при различных условиях новых наноструктур на поверхности (001) кристалла $(K_{0.43}(NH_4)_{0.57})_3H(SO_4)_2$, обладающей высокой реакционной способностью по отношению к адсорбированной влаге, описать их строение и специфические дефекты. Похожее возникновение нанопузырьков на границах раздела и пор/каналов в поверхностных слоях может происходить в неравновесных условиях внешних воздействий на кристалл, в частности в электрохимической ячейке. Можно сделать вывод, что в экспериментах с такого типа кристаллами необходимо учитывать возможность образования поверхностных слоев с измененными физико-химическими характеристиками, особенно при уменьшении размеров образцов, когда будет возрастать удельная доля поверхности. Кроме того, поры, каналы и внутренние дефекты в нанокристаллическом слое ухудшают химическую стабильность кристалла в целом, способствуя доступу атмосферных газов к границе раздела модифицированный слой/монокристалл.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате комплексных микроскопических исследований дано описание структурно-фазовых превращений на поверхности (001) суперпро-

тонных кристаллов $(K_{0.43}(NH_4)_{0.57})_3H(SO_4)_2$ в естественных условиях под влиянием влажности. Установлено, что образующийся наноструктурированный слой имеет отличные от объемной фазы структуру, химический состав, физико-химические характеристики (проводимость, поверхностный потенциал, химия поверхности) и содержит специфические дефекты – поры, каналы и скрытые внутренние неоднородности. Выявлена прямая корреляция между изменением структуры и состава поверхностного слоя кристалла и изменением знака и величины поверхностного электростатического потенциала, который, по-видимому, является важным диагностическим параметром, характеризующим химическую стабильность и свойства суперпро-

тонных фаз. Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках выполнения работ по Государственному заданию ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН. Эксперименты проводились с использованием оборудования ЦКП ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” при поддержке Минобрнауки.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Selezneva E.V., Makarova I.P., Malyschkina I.A. et al. // *Acta Cryst. B*. 2017. V. 73. P. 1105. <https://doi.org/10.1107/S2052520617012847>
2. Малышкина И.А., Селезнева Е.В., Макарова И.П., Гаврилова Н.Д. // *Вестн. МГУ. Сер. 3. Физика. Астрономия*. 2019. № 4. С. 52. <https://doi.org/10.3103/S002713491904012X>
3. Гайнутдинов Р.В., Толстухина А.Л., Селезнева Е.В., Макарова И.П. // *Кристаллография*. 2022. Т. 67. № 3. С. 442. <https://doi.org/10.31857/S0023476122030080>
4. Norby T. // *Nature*. 2001. V. 410. № 6831. P. 877.
5. Баранов А.И. // *Кристаллография*. 2003. Т. 48. № 6. С. 1081.
6. Ponomareva V., Lavrova G. // *J. Solid State Electrochem.* 2011. V. 15. P. 213. <https://doi.org/10.1007/s10008-010-1227-1>
7. Merle R.B., Chisholm C.R.I., Boysen D.A., Haile S.M. // *Energy Fuels*. 2003. V. 17. P. 210. <https://doi.org/10.1021/ef0201174>
8. Ikeda A. // *Thesis by Ayako Ikeda*. California: California Institute of Technology Pasadena, 2013. P. 6.
9. Макарова И.П., Черная Т.С., Филаретов А.А. и др. // *Кристаллография*. 2010. Т. 55. № 3. С. 429. <https://doi.org/10.1134/S1063774510030065>
10. Gainutdinov R., Selezneva E., Makarova I. et al. // *Surf. Interfaces*. 2021. V. 23. P. 100952 (1-9). <https://doi.org/10.1016/j.surf.2021.100952>
11. Na Ch., T. Kendall T.A., Martin S.T. // *Environ. Sci. Technol.* 2007. V. 41. P. 6491.
12. Yang Sh., Dammer S.M., Bremond N. et al. // *Langmuir*. 2007. V. 23. P. 7072. <https://doi.org/10.1021/la070004i>

13. *Zhang X.H., Quinn A., Ducker W.A.* // *Langmuir*. 2008. V. 24. P. 4756.
<https://doi.org/10.1021/la703475q>
14. *An H., Liu G., Craig V.S.J.* // *Adv. Colloid Interface Sci.* 2015. V. 222. P. 9.
<https://doi.org/10.1016/j.cis.2014.07.008>
15. *Lohse D., Zhang X.* // *Rev. Mod. Phys.* 2015. V. 87. P. 981.
<https://doi.org/10.1103/RevModPhys.87.981>
16. *Kendall T.A., Na Ch., Jun Y.-Sh., Martin S.T.* // *Langmuir*. 2008. V. 24. P. 2519. <https://doi.org/10.1021/la702350p>
17. *Na Ch., Tang Y., Wang H., Martin S.T.* // *Langmuir*. 2015. V. 31. P. 2366.
<https://doi.org/10.1021/la504465y>
18. *Gouveia R.F., Bernardes J.S., Ducati T.R.D., Galembeck F.* // *Anal. Chem.* 2012. V. 84. № 23. P. 10191.
<https://doi.org/10.1021/ac3009753>
19. *Walker S.M., Marciano M.C., Kim S. et al.* // *J. Phys. Chem. C*. 2017. V. 121. № 50. P. 28017.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b09565>
20. *Revilla R.I., Terryn H., De Graeve I.* // *Electrochem. Commun.* 2018. V. 93. P. 162.
<https://doi.org/10.1016/j.elecom.2018.07.010>
21. *Zhu X., Revilla R.I., Hubin A.* // *J. Phys. Chem. C*. 2018. V. 122. № 50. P. 28556.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b10364>

ВЫСОКОЕМКИЕ ЧАСТИЦЫ КАРБОНАТА КАЛЬЦИЯ КАК ОСНОВА pH-ЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ КОНТЕЙНЕРОВ ДЛЯ ДОКСОРУБИЦИНА

© 2023 г. Т. Н. Паллаева¹, А. В. Михеев¹, Д. Н. Хмеленин¹, Д. А. Еуров², Д. А. Курдюков²,
В. К. Попова³, Е. В. Дмитриенко³, Д. Б. Трушина^{1,4,*}

¹Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН, Москва, Россия

²Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе, Санкт-Петербург, Россия

³Институт химической биологии и фундаментальной медицины СО РАН, Новосибирск, Россия

⁴Первый Московский государственный медицинский университет им. И.М. Сеченова, Москва, Россия

*E-mail: trushina.d@mail.ru

Поступила в редакцию 23.09.2022 г.

После доработки 03.10.2022 г.

Принята к публикации 03.10.2022 г.

Наноструктурированные субмикронные частицы карбоната кальция размерами 500 ± 90 и 172 ± 75 нм синтезированы в ходе массовой кристаллизации в водных растворах с добавлением глицерина, а также смеси полиэтиленгликоля, полисорбата и клеточной среды. Наночастицы $\text{CaCO}_3 : \text{Si} : \text{Fe}$ размером 65 ± 15 нм получены методом темплатного синтеза в порах частиц кремнезема. Изучены кристаллическая структура и полиморфизм полученных частиц, определено влияние размера и структуры частиц на эффективность их загрузки противораковым соединением, а также его высвобождение в модельных условиях при разных pH.

DOI: 10.31857/S0023476123020121, EDN: BSBCCST

ВВЕДЕНИЕ

Положительные результаты терапии широкого спектра заболеваний в значительной степени зависят от возможности осуществлять доставку препаратов в целевой орган, ткань или клетку. Несмотря на длительные исследования в области адресной доставки лекарств, в настоящее время большая часть лекарственных препаратов не обладает адресностью и распределяется по всему организму, попадая преимущественно в клетки макрофагов печени и селезенки. Развитие побочных эффектов и снижение эффективности удельной дозы препарата особенно критичны при доставке химиотерапевтических препаратов с выраженными токсическими свойствами. Для устранения недостатков традиционной терапии и уменьшения побочных эффектов особую привлекательность приобрела идея, основанная на использовании сосудистых аномалий опухолей для обеспечения доступа к ним лекарственных препаратов с избеганием проникновения в нормальные ткани [1]. Особенности сосудов опухоли, в частности повышенная проницаемость и возможность удерживать введенные препараты и частицы, получили название EPR-эффекта [2]. С момента открытия и до сих пор EPR-эффект считается наиболее важной концепцией при разработке систем доставки противоопухолевых

препаратов [1, 3–5]. Однако медленная диффузия лекарственных препаратов в опухолевую ткань в настоящее время признана ограничивающим фактором, серьезно снижающим лекарственную эффективность в клетках-мишенях. Помимо этого, особенности пор в кровеносных капиллярах опухоли могут сильно варьироваться в зависимости от природы опухолей, стадии развития, места положения и других факторов, а последние исследования в этой области показывают, что EPR-эффект гораздо сильнее выражен у грызунов, чем у людей [6–9]. Для более существенного увеличения эффективности терапии перспективной стратегией представляется использование особенностей микроокружения опухоли в дополнение к EPR-эффекту, в частности слабокислого pH [1, 4, 10]. Это делает перспективным разработку pH-чувствительных систем доставки, которые высвобождают инкапсулированное содержимое при понижении pH среды. Среди чувствительных к pH высоко пористых частиц благодаря хорошей биосовместимости и низкой токсичности выделяются частицы CaCO_3 [11–15]. Одна из полиморфных модификаций CaCO_3 , ватерит, характеризуется значительной сорбционной емкостью, что позволяет сорбировать различные вещества с эффективностью до 10–15% от массы самих частиц [16]. В настоящее время для доставки *in vitro*

в основном используют частицы ватерита среднего диаметра 2–5 мкм [17, 18]. Частицы CaCO_3 диаметром менее 1 мкм не так распространены из-за сложности их синтеза [19]. Известно, что частицы ватерита быстро высвобождают загруженные в них противораковые вещества (камптотecin, доксорубин и доксициклин) при pH от 4 до 6 (до 90%), в то время как при pH = 7.4 высвобождение ничтожно мало [12, 13, 17, 20, 21].

В одной из первых работ по изучению влияния незагруженных частиц CaCO_3 размером 30–200 нм на рост опухоли у грызунов было показано, что частицы CaCO_3 избирательно накапливаются во внеклеточной области опухолей, повышая и поддерживая pH опухоли на уровне ~7.4 благодаря высокой буферной способности [22]. В [23] продемонстрировано, что непрерывная инфузия 100 ± 9 нм частиц CaCO_3 способна ингибировать метастазирование опухоли в модели агрессивного метастазирующего ортотопического рака молочной железы. В [24] выявлено, что при совместном культивировании клеток рака молочной железы и фибробластов добавление наночастиц CaCO_3 (120 ± 30 нм) привело к избирательному ингибированию роста и замедлению миграции раковых клеток без влияния на фибробласты. Этот эффект связывают с тем, что растворение частиц CaCO_3 в слабокислой среде, характерной для окружения раковых клеток, обеспечивает хорошую буферизацию pH в пределах нормального физиологического диапазона, что приводит к метаболическому перепрограммированию раковых клеток и может уменьшить их агрессивность, не влияя на рост и поведение окружающих нормальных клеток.

Степень накопления частиц в опухолевой ткани определяется диаметром частиц, их формой, зарядом и природой поверхности [4, 9]. Благодаря возможности получать частицы CaCO_3 с требуемыми характеристиками с помощью варьирования условий их синтеза, которая была изучена ранее [19, 25, 26], в настоящей работе синтезирована серия частиц CaCO_3 в диапазоне размеров от 50 до 500 нм. Изучено влияние размера и структуры частиц CaCO_3 на эффективность их загрузки доксорубином, а также его высвобождение в модельных условиях при нейтральном и кислом pH.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы и реактивы. В ходе работы использовали хлорид кальция ($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), карбонат натрия (Na_2CO_3), гидрокарбонат натрия (NaHCO_3), карбонат аммония ($(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$), гидроксид калия (KOH), хлорид железа (III) (FeCl_3), фосфатно-солевой буфер (PBS), хлорид магния (MgCl_2), глицерин, Твин 20 и гидрохлорид доксо-

рубина производства Sigma-Aldrich (Германия), полиэтиленгликоль (ПЭГ 2000 Да) производства Carl Roth (Германия), DMEM (Dulbecco's modified Eagle medium) производства GIBCO Life Technologies (США). Для проведения экспериментов воду очищали с помощью системы Milli-Q Plus.

Получение частиц CaCO_3 . Сферические субмикронные частицы CaCO_3 были получены по методике, описанной в [19]. Для этого к перемешиваемой на магнитной мешалке смеси глицерина с 0.33 М водного раствора CaCl_2 быстро добавляли равный объем смеси глицерина с эквивалентным водным раствором Na_2CO_3 . Реакцию проводили в смеси глицерин : вода при содержании глицерина 80%. Реакционную смесь перемешивали со скоростью 500 об./мин в течение трех часов, затем суспензию полученных частиц CaCO_3 трижды промывали от ионов Na^+ и Cl^- дистиллированной водой. Для предотвращения агрегации частиц суспензию периодически подвергали ультразвуковому воздействию. Все образцы высушивали, частицы карбоната кальция хранили в виде порошка.

Частицы CaCO_3 получали также методом осаждения [25]. Для этого под действием ультразвука к 1 мл водного раствора, содержащего 0.10 М NaHCO_3 , 0.1 мг/мл ПЭГ, 0.1% об. Твин 20 и DMEM, добавляли 100 мкл водного раствора, содержащего 0.1 М CaCl_2 и MgCl_2 , 0.1% об. DMEM. Частицы отделяли центрифугированием (10 мин, 13.400 об./мин) и хранили в дистиллированной воде.

Синтез наночастиц состава $\text{CaCO}_3 : \text{Si} : \text{Fe}$ проводили с помощью темплатного метода, описанного в [26]. Для этого использовали монодисперсные сферические частицы кремнезема ($m\text{SiO}_2$) с внешним диаметром 200 нм, содержащие цилиндрические наноканалы диаметром 3 нм [27]. Для подготовки мезопористых частиц $m\text{SiO}_2$ к синтезу осуществляли их капиллярную пропитку 1 М водным раствором CaCl_2 в течение 24 ч. Затем частицы высушивали при 60°C, полученный порошок выдерживали в 2 М водном растворе $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$. После этого частицы редиспергировали в деионизованной воде, центрифугировали и высушивали на воздухе. Описанную процедуру синтеза CaCO_3 повторяли 6 раз. Далее проводили травление материала темплата (аморфного SiO_2) с использованием 3 М водного раствора KOH в течение 5 ч при температуре 70°C. Затем частицы центрифугировали и редиспергировали в деионизованной воде. Для получения агрегативно устойчивого гидрозоля к водной суспензии наночастиц добавляли 0.1 М раствор FeCl_3 . Полученную суспензию выдерживали в течение суток, после чего частицы $\text{CaCO}_3 : \text{Si} : \text{Fe}$

многократно центрифугировали и промывали деионизованной водой.

Загрузка частиц CaCO_3 доксорубицином. Для загрузки частиц CaCO_3 и $\text{CaCO}_3 : \text{Si} : \text{Fe}$ доксорубицином проводили адсорбцию из раствора доксорубицина на предварительно сформированные нано- и субмикрочастицы. Для этого навески частиц определенной массы помещали в раствор доксорубицина (0.15 мг/мл) и инкубировали на шейкере в течение двух часов, затем центрифугировали и промывали 1 раз деионизованной водой. Для определения концентрации доксорубицина супернатанты исследовали спектрофотометрически на длине волны поглощения доксорубицина (480 нм).

Высвобождение доксорубицина при различных рН. Высвобождение доксорубицина из частиц изучали в буферных растворах с различным рН. Для этого 6 мг частиц ресуспендировали в 1.5 мл фосфатного буфера с рН = 4 или 7 и непрерывно перемешивали на шейкере. Через определенные промежутки времени (15, 30 мин, 1, 2, 6, 24 ч) образцы центрифугировали, и супернатант добавляли к 1.5 мл свежего буферного раствора с соответствующим рН. Супернатант анализировали спектрофотометрически при длине волны 480 нм для определения концентрации доксорубицина.

Физико-химические методы исследования. Анализ размера, формы, морфологии поверхности и структуры частиц проводили на сканирующем электронном микроскопе Jeol 7401F при напряжении 5 кВ.

Исследования частиц методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) выполняли на микроскопе Tecnai Osiris (FEI, США) с ускоряющим напряжением 200 кВ, широкоугольным детектором темного поля и EDX-спектрометром Bruker SuperX, а также на микроскопе Jeol JEM-2100F (JEOL, США), оборудованном EDX-спектрометром INCA (Oxford Instruments, Великобритания).

Гидродинамический размер частиц и ζ -потенциал их поверхности в водной суспензии определяли с помощью автоматического анализатора Zetasizer Nano-ZS (Malvern, Великобритания).

Порошковые рентгеновские дифрактограммы субмикронных частиц снимали на лабораторных дифрактометрах Rigaku Miniflex 600 и D2 Phaser (Bruker, Германия) с использованием источника CuK_α ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$, 40 кВ, 15 мА) в режиме съемки с шагом 0.02° и со скоростью 1 шаг/с в интервале углов 2θ 18° – 75° . Определение фазового состава и расчет среднего размера области когерентного рассеяния (ОКР) проводили методом Ритвельда при помощи программы FullProf.

Эффективность загрузки частиц CaCO_3 и $\text{CaCO}_3 : \text{Si} : \text{Fe}$ доксорубицином оценивали спек-

трофотометрически с помощью двухлучевого сканирующего спектрофотометра Lambda-C650 (Perkin Elmer, США) с диапазоном длин волн 190–900 нм. Оптическую плотность раствора регистрировали на длине волны 480 нм, соответствующей максимуму поглощения доксорубицина. Количество вещества, инкорпорированного в частицы CaCO_3 и $\text{CaCO}_3 : \text{Si} : \text{Fe}$, определяли с помощью предварительно построенных калибровочных прямых по разнице концентрации раствора вещества после адсорбции по отношению к исходному раствору. Эффективность капсулирования (ЭК) определяли по формуле

$$\text{ЭК} = \frac{K_d - K_{\text{суп}}}{K_d} \times 100\%,$$

где K_d — количество вещества (концентрация), добавленного к частицам, $K_{\text{суп}}$ — количество вещества в супернатанте после адсорбции. Загрузку частиц доксорубицином в массовых процентах (мас. %) рассчитывали как отношение массы включенного вещества к массе частиц. Для изучения высвобождения доксорубицина из частиц определяли содержание вещества в супернатантах. Данные, представленные на графиках, являются усредненными значениями серии экспериментов (3–5), проведенных в одинаковых условиях, и среднеквадратичными отклонениями серии измерений.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Частицы карбоната кальция, полученные в результате смешивания водных растворов солей, представляют собой не агрегированные сферические частицы с развитой поверхностью (рис. 1). При выбранном составе кристаллизационной смеси получены субмикрочастицы карбоната кальция, средний гидродинамический размер которых составляет $500 \pm 90 \text{ нм}$ (CaCO_3 –500) и $172 \pm 75 \text{ нм}$ (CaCO_3 –200) (рис. 1а, 1б). Гидродинамический диаметр наночастиц $\text{CaCO}_3 : \text{Si} : \text{Fe}$, синтезированных в порах частиц кремнезема, составляет $65 \pm 15 \text{ нм}$ ($\text{CaCO}_3 : \text{Si} : \text{Fe}$ –50). Распределения по размерам частиц CaCO_3 и $\text{CaCO}_3 : \text{Si} : \text{Fe}$ в водной суспензии приведены на вставках рис. 1.

На рис. 2 представлены энергодисперсионные рентгеновские спектры для трех образцов частиц и распределения химических элементов для отдельных частиц в этих образцах. Энергодисперсионный анализ частиц CaCO_3 –500 показывает значительное преобладание кальция, углерода и кислорода, которые распределены равномерно. Для частиц CaCO_3 –200 идентифицируются магний и фосфор, локализованные с кальцием, поскольку частицы синтезировали в питательной клеточной среде, богатой этими элементами. В образце наночастиц $\text{CaCO}_3 : \text{Si} : \text{Fe}$ –50 опреде-

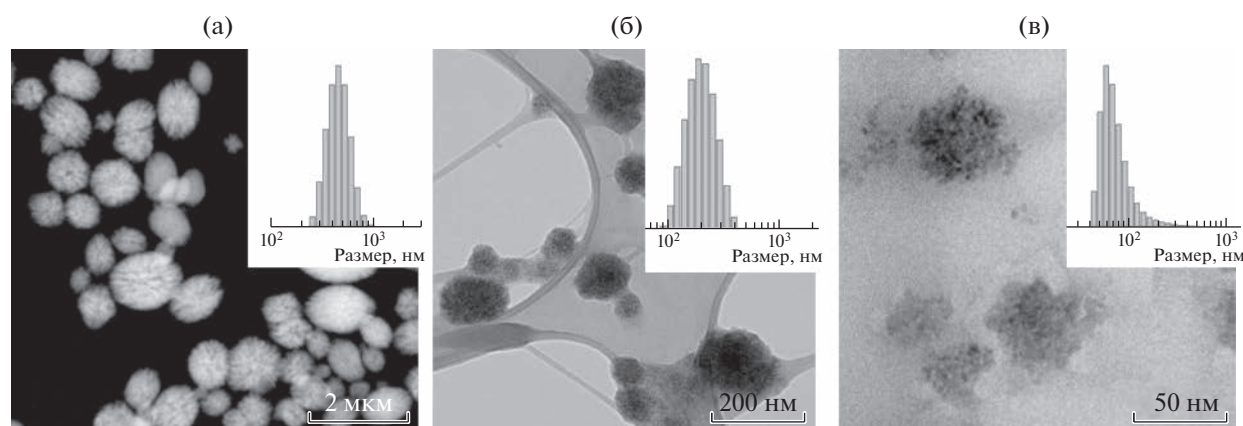


Рис. 1. ПЭМ-изображения частиц CaCO_3 –500 (а), CaCO_3 –200 (б) и CaCO_3 : Si : Fe–50 (в). На вставках – результаты динамического светорассеяния суспензий частиц в воде.

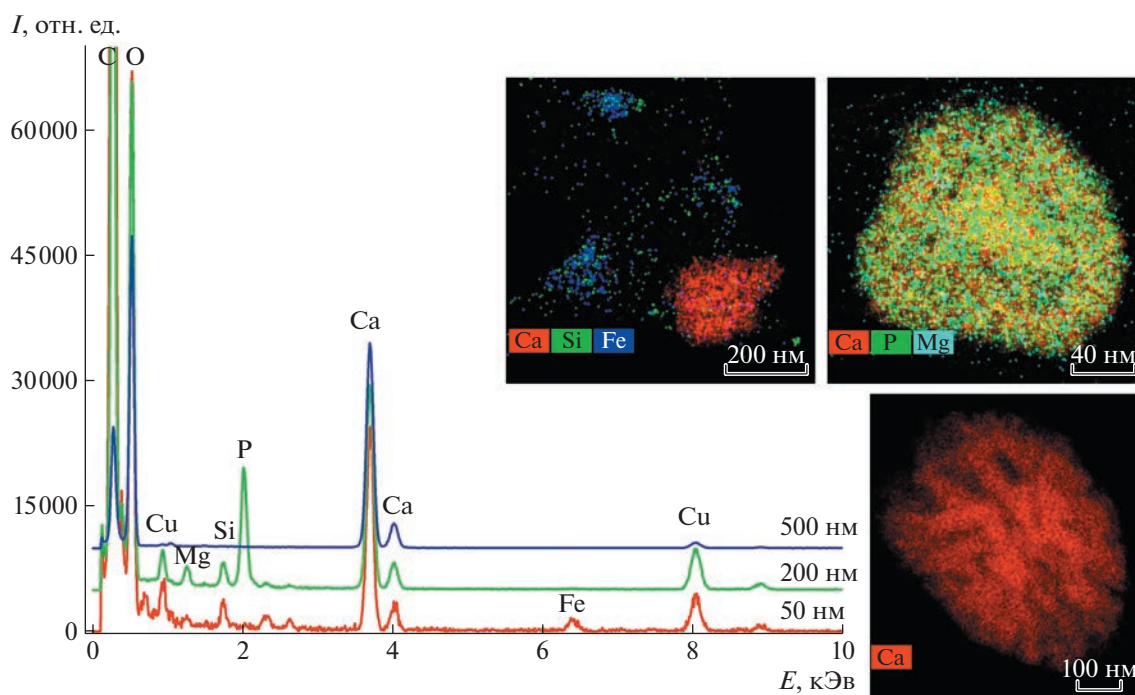


Рис. 2. Энергодисперсионные рентгеновские спектры и карты распределения химических элементов для частиц CaCO_3 –500 (синяя линия), CaCO_3 –200 (зеленая линия) и CaCO_3 : Si : Fe–50 (красная линия).

ляются остаточный кремний (после растворения частиц кремнезема) и железо, которые применяли для стабилизации наночастиц. На карте распределения элементов видно, что железо колокализуется не только одновременно с кальцием, но и в свободном виде, что говорит о его избыточном содержании для улучшения стабильности наночастиц.

Структуру и фазовый состав субмикро- и наночастиц CaCO_3 изучали методом порошковой рентгеновской дифракции. Для анализа фазового состава частиц использовали модель структуры

ватерита из [28, 29] (пр. гр. $P6_3/mmc$, параметры гексагональной ячейки $a = b = 4.131$, $c = 8.492$ Å). Отметим, что структура поликристаллического ватерита до сих пор обсуждается и нет единой модели, которая описывала бы все рефлексy на дифрактограммах независимо от способа получения частиц. Структура кальцита, определенная в 1914 г. [30], была одной из первых структур, изученных с помощью рентгеновских лучей. Характеристические пики на полученных дифрактограммах (рис. 3а) при углах 2θ , равных 20.77° , 24.70° , 26.90° , 32.60° , 38.65° , 43.65° , 48.75° , 49.70° , 55.50° ,

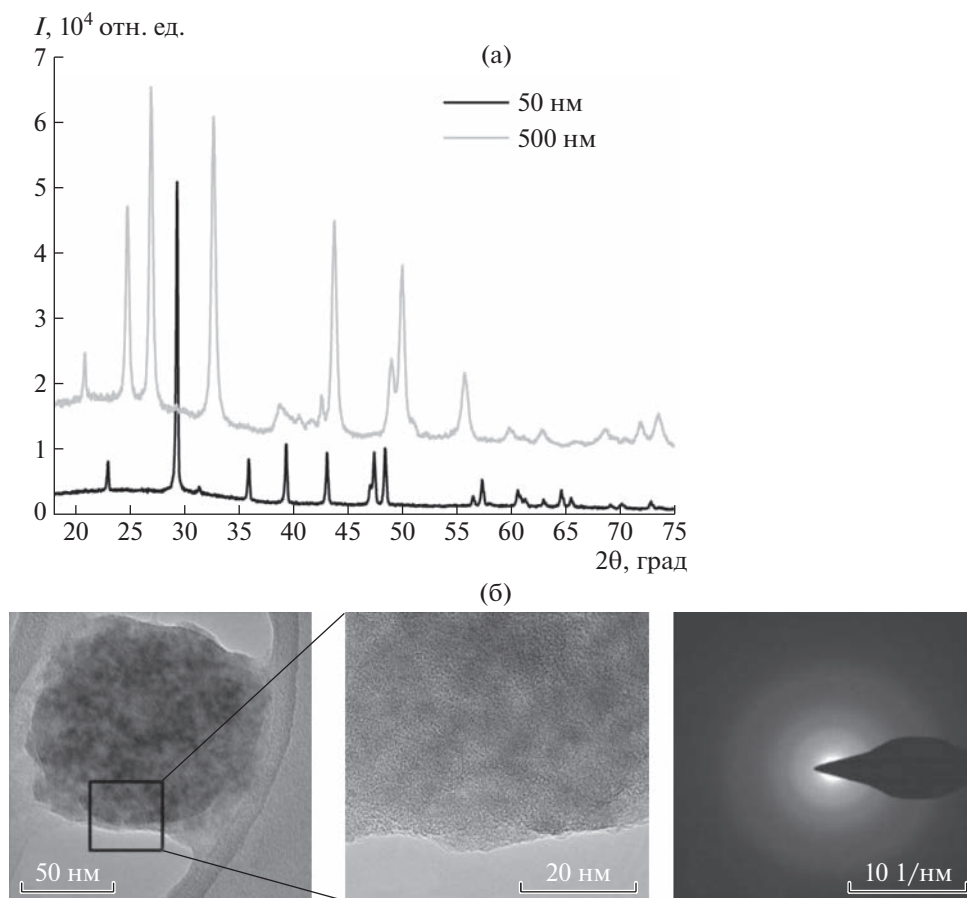


Рис. 3. Порошковые рентгеновские дифрактограммы для частиц CaCO_3 –500 и CaCO_3 : Si : Fe–50 (а), ПЭМ-изображение отдельной частицы CaCO_3 –200, ее увеличенное изображение и соответствующая картина электронной дифракции (б).

соответствуют кристаллографическим плоскостям ватерита (004), (110), (112), (114), (211), (300), (304), (118) и (224). Пики при углах 2θ , равных 23.03° , 29.34° , 32.16° , 35.98° , 39.38° , 43.11° , 47.51° , 48.52° и 57.30° , соответствуют кристаллографическим плоскостям кальцита (012), (104), (006), (110), (113), (103), (202), (016), (018) и (122).

Все обнаруженные пики для образца CaCO_3 –500 относятся к двум фазам ватерита и кальцита, полнопрофильный анализ методом Ритвельда подтвердил, что кристаллы CaCO_3 –500 состоят на 99.4% из фазы ватерита с 0.6% включением кальцита. На дифракционной кривой образца наночастиц CaCO_3 : Si : Fe–50 (рис. 2а) наблюдается набор рефлексов, соответствующих кальциту, примесных кристаллических фаз не обнаружено. Рассчитанный методом Ритвельда средний размер ОКР для наночастиц CaCO_3 : Si : Fe–50 составил ~ 45 нм. Достаточно большое значение ОКР может быть связано с тем, что образец предварительно сушили при температуре 60°C , что способствует перекристаллизации наночастиц карбоната кальция в субмикронные частицы [26].

Как было определено ранее, для субмикронных поликристаллов CaCO_3 –500 ОКР может принимать форму эллипсоида с длиной главных осей ~ 120 и 50 нм [31].

На рис. 3б представлены ПЭМ-изображение отдельной частицы CaCO_3 –200 и картина электронной дифракции, полученная с этой частицы. Отсутствие четких пиков интенсивности свидетельствует о том, что частицы CaCO_3 –200 имеют аморфную структуру. Для сравнения загрузочных емкостей полученных частиц, имеющих разные средние размеры и кристаллическую структуру, одинаковые навески частиц инкубировали в растворе доксорубина при одинаковых условиях.

Для расчета концентрации доксорубина в растворах была построена калибровочная прямая (рис. 4а), с использованием которой рассчитана загрузка частиц CaCO_3 препаратом. Показано, что загрузка составила 4 мас. % для частиц CaCO_3 : Si : Fe–50, 4.8 мас. % для частиц CaCO_3 –200 и 6.5 мас. % для частиц CaCO_3 –500, что соответствует 27, 32 и 44% эффективности инкапсу-

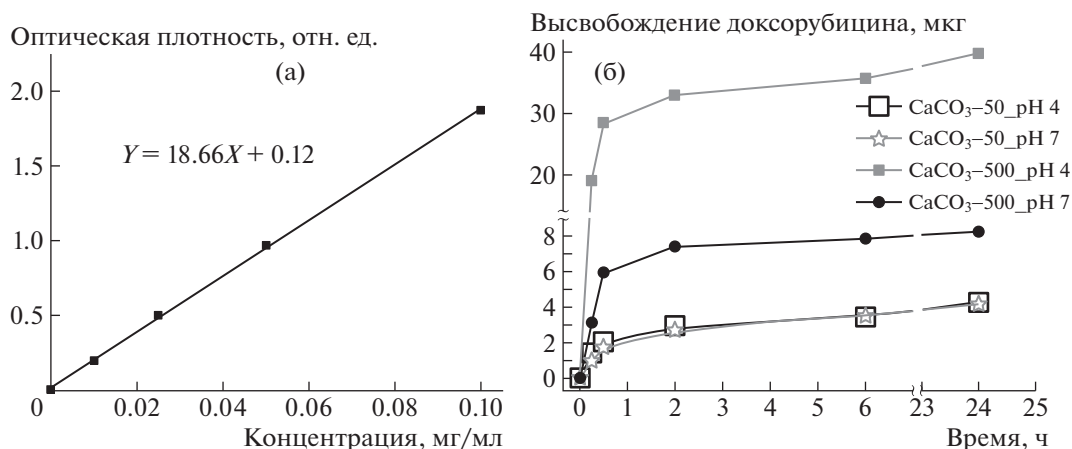


Рис. 4. Калибровочная прямая для доксорубина (а), высвобождение доксорубина из частиц CaCO_3 –500 и CaCO_3 : Si : Fe–50 в фосфатный буфер при различных pH (б).

лирования от исходного раствора доксорубина. Синтезированные двумя методами частицы CaCO_3 имеют различный размер, кристаллическую структуру и загрузочную емкость для противоракового препарата, которые приведены в табл. 1. С учетом того, что погрешности для определения загрузочной емкости частиц составляют ~1 мас. %, можно считать, что три полученных образца CaCO_3 имеют сравнимые загрузочные емкости для доксорубина.

В качестве модельной среды для изучения высвобождения доксорубина был выбран натрий-фосфатный буфер, поскольку осмолярность и концентрации ионов в нем соответствуют значениям в крови, тканевых жидкостях и тканях организма человека. На рис. 4б представлены результаты высвобождения доксорубина из кристаллических частиц CaCO_3 двух размеров при их инкубации в фосфатном буфере с pH 4 и 7. Из кривых на рис. 4б видно, что для всех образцов высвобождение доксорубина осуществляется в два этапа. Начальный этап характеризуется резким увеличением концентрации препарата в растворе, затем происходит постепенный выход оставшегося в частицах доксорубина. Данное обстоятельство указывает на то, что на начальном этапе наблюдали выход соединения с поверхности и из пор частиц за счет процесса десорбции, а

также вследствие первичного растворения карбонатной матрицы в поверхностных слоях по сравнению с объемом частицы. Последующее замедление данного процесса может быть связано с постепенным растворением карбонатной матрицы при кислотных значениях pH. Обычно интенсивный выход характеризует высвобождение иммобилизованных веществ из высокопористых частиц, которое можно замедлить с помощью покрытия частиц полимерными оболочками [32, 33]. При сравнении высвобождения доксорубина при нейтральных (pH = 7) и более кислотных условиях (pH = 4) наиболее интенсивное высвобождение препарата наблюдается из частиц CaCO_3 –500 при pH = 4, что однозначно связано с растворением карбонатной матрицы при кислотных значениях pH. При увеличении pH наблюдается замедление высвобождения препарата, что объясняется большей стабильностью карбоната кальция при нейтральном значении pH. Доксорубин из частиц CaCO_3 : Si : Fe–50 высвобождается практически одинаково при разных pH, что связано со стабильной кристаллической структурой наночастиц, которые представляют собой кальцит, а также с присутствием в их составе Si и Fe, которые могут влиять на скорость растворения.

Таблица 1. Характеристики синтезированных частиц CaCO_3

Образец	Гидродинамический диаметр, нм	Полиморфный состав	Загрузка доксорубином, мас. %
CaCO_3 –500	500 ± 90	99.4% ватерита	6.5
CaCO_3 –200	172 ± 75	аморфная структура	4.8
CaCO_3 : Si : Fe–50	65 ± 15	100% кальцита	4

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В процессе массовой кристаллизации при осаждении с добавлением в реакционный объем глицерина или смеси ПЭГ, Твин 20 и ДМЕМ синтезированы субмикронные частицы CaCO_3 , имеющие средние гидродинамические диаметры 500 ± 90 и 172 ± 75 нм соответственно. С помощью темплатного синтеза в мезопористых частицах кремнезема получены наночастицы $\text{CaCO}_3 : \text{Si} : \text{Fe}$ диаметром 65 ± 15 нм. Исследование образцов методами порошковой рентгеновской дифракции и электронной дифракции показало, что структура частиц различна, и наночастицы, стабилизированные ионами железа, представляют собой стабильную модификацию кальцита. Субмикронные частицы CaCO_3 , полученные соосаждением, имеют структуру ватерита или аморфны. Несмотря на различие структур синтезированных частиц эффективности их загрузки противораковым соединением сопоставимы и составляют 4–6,5 мас. %. При инкубации наночастиц кальцита при pH = 4 и 7 высвобождение иммобилизованного доксорубина происходит одинаково. Стабильность наночастиц кальцита в кислом pH обусловлена не только наиболее термодинамически стабильной полиморфной модификацией, но и наличием в их составе кремния и железа. Наиболее интенсивное высвобождение доксорубина происходит из субмикронных метастабильных частиц ватерита при pH = 4, что объясняется растворением частиц при кислотных значениях pH. Замедление высвобождения инкапсулированного вещества со временем связано с постепенным ростом pH в результате растворения частиц. Таким образом, частицы CaCO_3 и $\text{CaCO}_3 : \text{Si} : \text{Fe}$ могут служить контейнерами для доксорубина с возможностью выбрать такие параметры частиц, чтобы вещество либо длительное время не высвобождалось, либо высвобождалось в кислой среде.

Д.А. Еуров и Д.А. Курдюков выражают благодарность М.А. Яговкиной и Д.А. Кириленко за исследования частиц $\text{CaCO}_3 : \text{Si} : \text{Fe}$ методами рентгеновской дифракции и ПЭМ.

Работа в части получения и характеристики частиц CaCO_3 —500 выполнена в рамках государственного задания ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН с использованием оборудования ЦКП ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН. Синтез наночастиц $\text{CaCO}_3 : \text{Si} : \text{Fe}$ выполнен в рамках государственного задания 0040-2019-0012. Синтез частиц CaCO_3 —200 выполнен в рамках государственного задания ИХБФМ СО РАН 121031300042-1. Работы по загрузке и высвобождению доксорубина выполнены при поддержке Российского научного фонда (грант № 21-74-10058).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Danhier F., Feron O., Préat V.* // J. Control. Release. 2010. V. 148. № 2. P. 135. <https://doi.org/10.1016/j.jconrel.2010.08.027>
2. *Matsumura Y., Maeda H.* // Cancer Res. 1986. V. 46. P. 6387.
3. *Pérez-Herrero E., Fernández-Medarde A.* // Eur. J. Pharm. Biopharm. 2015. V. 93. P. 52. <https://doi.org/10.1016/j.ejpb.2015.03.018>
4. *Rodrigues C.F., Alves C.G., Lima-Sousa R. et al.* // Advances and Avenues in the Development of Novel Carriers for Bioactives and Biological Agents. Elsevier. 2020. P. 283. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-819666-3.00010-9>
5. *Parra Nieto J., Del Cid M.A.G., de Cárcer I.A. et al.* // Biotechnol. J. 2021. V. 16. № 2. P. 2000150. <https://doi.org/10.1002/biot.202000150>
6. *Danhier F.* // J. Control. Release. 2016. V. 244. P. 108. <https://doi.org/10.1016/j.jconrel.2016.11.015>
7. *Rosenblum D., Joshi N., Tao W. et al.* // Nat. Commun. 2018. V. 9. № 1. P. 1. <https://doi.org/10.1038/s41467-018-03705-y>
8. *Nichols J.W., Bae Y.H.* // J. Control. Release. 2014. V. 190. P. 451. <https://doi.org/10.1016/j.jconrel.2014.03.057>
9. *Wilhelm S., Tavares A.J., Dai Q. et al.* // Nat. Rev. Mater. 2016. V. 1. P. 1. <https://doi.org/10.1038/natrevmats.2016.14>
10. *Reshetnyak Y.K.* // Clin. Cancer Res. 2015. V. 21. № 20. P. 4502. <https://doi.org/10.1158/1078-0432.CCR-15-1502>
11. *Nakamura J., Poologasundarampillai G., Jones J.R. et al.* // J. Mater. Chem. B. 2013. V. 1. № 35. P. 4446. <https://doi.org/10.1039/C3TB20589D>
12. *Maleki Dizaj S., Sharifi S., Ahmadian E. et al.* // Expert Opin. Drug Deliv. 2019. V. 16. № 4. P. 331. <https://doi.org/10.1080/17425247.2019.1587408>
13. *Zhang Y., Cai L., Li D. et al.* // Nano Res. 2018. V. 11. № 9. P. 4806. <https://doi.org/10.1007/s12274-018-2066-0>
14. *Sudareva N.N., Popryadukhin P.V., Saprykina N.N. et al.* // Cell. Ther. Transplant. 2020. V. 9. № 2. P. 13. <https://doi.org/10.18620/ctt-1866-8836-2020-9-2-13-19>
15. *Fu J., Leo C.P., Show P.L.* // Biochem. Eng. J. 2022. P. 108446. <https://doi.org/10.1016/j.bej.2022.108446>
16. *Trushina D.B., Borodina T.N., Belyakov S. et al.* // Mater. Today Adv. 2022. V. 14. № 2022. P. 100214. <https://doi.org/10.1016/j.mtadv.2022.100214>
17. *Qiu N., Yin H., Ji B. et al.* // Mater. Sci. Eng. C. 2012. V. 32. № 8. P. 2634. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2012.08.026>
18. *Liu S.S., Liu L.J., Xiao L.Y. et al.* // J. Mater. Chem. B. 2015. V. 3. № 42. P. 8314. <https://doi.org/10.1039/C5TB01692D>
19. *Trushina D.B., Bukreeva T.V., Antipina M.N.* // Cryst. Growth Des. 2016. V. 16. № 3. P. 1311. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.5b01422>
20. *Wang A., Yang Y., Zhang X. et al.* // Chempluschem. 2016. V. 81. № 2. P. 194. <https://doi.org/10.1002/cplu.201500515>

21. Choukrani G., Maharjan B., Park C.H. et al. // Mater. Sci. Eng. C. 2020. V. 106. P. 110226.
<https://doi.org/10.1016/j.msec.2019.110226>
22. Som A., Raliya R., Tian L. et al. // Nanoscale. Royal Soc. Chem. 2016. V. 8. № 25. P. 12639.
<https://doi.org/10.1039/C5NR06162H>
23. Som A., Raliya R., Paranandi K. et al. // Nanomedicine. 2019. V. 14. № 2. P. 169.
<https://doi.org/10.2217/nnm-2018-0302>
24. Lam S.F., Bishop K.W., Mintz R. et al. // Sci. Rep. 2021. V. 11. № 1. P. 9246.
<https://doi.org/10.1038/s41598-021-88687-6>
25. Popova V., Poletaeva Y., Pyshnaya I. et al. // Nanomaterials. 2021. V. 11. № 11. P. 2794.
<https://doi.org/10.3390/nano11112794>
26. Eurov D.A., Kurdyukov D.A., Boitsov V.M. et al. // Microporous Mesoporous Mater. 2022. V. 333. P. 111762.
<https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2022.111762>
27. Trofimova E.Y., Kurdyukov D.A., Yakovlev S.A. et al. // Nanotechnology. 2013. V. 24. № 15. P. 155601.
<https://doi.org/10.1088/0957-4484/24/15/155601>
28. Kamhi S.R. // Acta Cryst. 1963. V. 16. № 8. P. 770.
<https://doi.org/10.1107/S0365110X63002000>
29. Pokroy B., Kabalah-Amitai L., Polishchuk I. et al. // Chem. Mater. 2015. V. 27. № 19. P. 6516.
<https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.5b01542>
30. Bragg W.L. // Proc. R. Soc. London. A. 1914. V. 89. № 613. P. 468.
<https://doi.org/10.1098/rspa.1914.0015>
31. Трушина Д.Б., Бородина Т.Н., Сульянов С.Н. и др. // Кристаллография. 2018. Т. 63. № 6. С. 956.
<https://doi.org/10.1134/S0023476118060309>
32. Borodina T., Marchenko I., Trushina D. et al. // J. Pharm. Pharmacol. 2018. V. 70. P. 1164.
<https://doi.org/10.1111/jphp.12958>
33. Borodina T.N., Trushina D.B., Marchenko I.V. et al. // BioNanoSci. 2016. V. 6. № 3. P. 261.
<https://doi.org/10.1007/s12668-016-0212-2>

КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ В СИСТЕМЕ $\text{CaF}_2\text{--BaF}_2$ © 2023 г. И. И. Бучинская^{1,*}, Т. О. Теплякова¹, Н. И. Сорокин¹, Д. Н. Каримов¹¹Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова, ФНИИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН, Москва, Россия

* E-mail: buchinskayaii@gmail.com

Поступила в редакцию 21.11.2022 г.

После доработки 21.11.2022 г.

Принята к публикации 01.12.2022 г.

Композиционные наноматериалы составов $(1-x)\text{CaF}_2\text{--}x\text{BaF}_2$ с $0.4 \leq x \leq 0.6$ получены методом направленной кристаллизации расплава во фторированной атмосфере. Изучены структурные, оптические, механические и электрофизические характеристики полученных нанокомпозитов. Двухфазные композиты $(1-x)\text{CaF}_2\text{--}x\text{BaF}_2$ имеют тонкую ламеллярную микроструктуру. Толщина ламелей уменьшается с увеличением содержания BaF_2 и достигает величины 30–50 нм для состава с $x = 0.5$. Композиты сохраняют высокую прозрачность в ИК-диапазоне, близкую к уровню исходных компонентов. Величины микротвердости ($H_V \sim 5.0$ ГПа) и ионной проводимости ($\sigma_{dc} = (1-3) \times 10^{-3}$ См/см при 823 К) таких композитов существенно превышают соответствующие характеристики кристаллов CaF_2 и BaF_2 . Изученные фторидные нанокомпозиты являются перспективными материалами для практического применения в фотонике и ионике твердого тела.

DOI: 10.31857/S0023476123020054, EDN: BPZTRK

ВВЕДЕНИЕ

Функциональные материалы на основе дифторидов металлов MF_2 ($M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Pb}, \text{Cd}$) со структурой флюорита в виде кристаллов, керамики и пленок находят широкое применение в различных областях науки и приборостроения, особенно в фотонике и электрохимии [1–3]. В большинстве бинарных систем $\text{M}'\text{F}_2\text{--M}''\text{F}_2$ образуются области непрерывных твердых растворов: $\text{CaF}_2\text{--SrF}_2$ [4], $\text{CaF}_2\text{--CdF}_2$ [5], $\text{CdF}_2\text{--SrF}_2$ [5], $\text{SrF}_2\text{--BaF}_2$ [6], $\text{PbF}_2\text{--SrF}_2$, $\text{PbF}_2\text{--BaF}_2$ [7] и $\text{PbF}_2\text{--CdF}_2$ [7, 8]. В отличие от этих систем в системе $\text{CaF}_2\text{--BaF}_2$ изоморфизм компонентов сильно ограничен из-за большого различия в параметрах кубической решетки ($a = 5.463$ и 6.200 Å для CaF_2 и BaF_2 соответственно) [9]. По данным фазовой диаграммы $\text{CaF}_2\text{--BaF}_2$ в системе существует перитектическое равновесие, предельные концентрации твердых растворов при температуре перитектики составляют 62 ± 5 мол. % BaF_2 в матрице CaF_2 и 8 ± 2 мол. % CaF_2 в матрице BaF_2 . При этом закалить однофазные образцы удастся только в узких концентрационных диапазонах. Получение кристаллов оптического качества составов $\text{Ca}_{1-x}\text{Ba}_x\text{F}_2$ ($0 \leq x \leq 0.02$) и $\text{Ba}_{1-y}\text{Ca}_y\text{F}_2$ ($y = 1 - x$, $0 \leq y \leq 0.06$) описано в [10, 11], $\text{Ca}_{1-x}\text{Ba}_x\text{F}_2$ ($0.001 \leq x \leq 0.05$) и $\text{Ba}_{1-y}\text{Ca}_y\text{F}_2$ ($0 \leq y \leq 0.06$) – в [12]. При других концентрациях компонентов наблюдается

распад твердого раствора в виде помутнения в объеме кристалла.

Кроме монокристаллов на основе системы $\text{CaF}_2\text{--BaF}_2$ были получены пленки, нанопорошки и керамические композиты, которые являются перспективными материалами фотоники (оптические покрытия) и ионики твердого тела (твердые электролиты) [13–22].

Наноматериалы $(1-x)\text{CaF}_2\text{--}x\text{BaF}_2$ представляют особый интерес как фторпроводящие твердые электролиты. Наноразмерный эффект в ионной проводимости был уже найден для индивидуальных дифторидов [23–25]. Гетерослои $\dots/\text{CaF}_2/\text{BaF}_2/\text{CaF}_2/\dots$ [13–17], осажденные методом молекулярно-лучевой эпитаксии, проявляют повышенную двумерную ионную проводимость вдоль слоев.

Путем механосинтеза (МС) удалось получить непрерывный флюоритовый твердый раствор во всем диапазоне концентраций компонентов и исследовать в нем ионную подвижность и механизм ионного переноса [18–21, 25]. Однако непрерывный твердый раствор $\text{Ca}_{1-x}\text{Ba}_x\text{F}_2$ оказался неравновесным и претерпевал при 723 К превращение в смесь двух фаз с параметрами решетки, близкими к чистым CaF_2 и BaF_2 [21].

В [22] исследована электропроводность нанокомпозиционного образца состава $0.7\text{CaF}_2\text{--}0.3\text{BaF}_2$, полученного методом спонтанной кристаллизации из расплава. Обнаружено повыше-

ние проводимости композита по сравнению с исходными компонентами. Но в [22] не исследовали концентрационную зависимость проводимости композитов $(1-x)\text{CaF}_2-x\text{BaF}_2$.

Целью настоящей работы является получение объемных наноструктурированных композиционных материалов в системе $\text{CaF}_2-\text{BaF}_2$ из расплава методом вертикальной направленной кристаллизации и исследование их функциональных характеристик.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Направленная кристаллизация расплава составов $0.4\text{CaF}_2-0.6\text{BaF}_2$, $0.5\text{CaF}_2-0.5\text{BaF}_2$ и $0.6\text{CaF}_2-0.4\text{BaF}_2$ осуществлялась методом Бриджмена в графитовом тепловом узле в многоячейном графитовом тигле. В качестве исходных реактивов использовали бой оптических кристаллов CaF_2 марки ФК-У и BaF_2 марки ФБ-И. В качестве фторирующего агента использовали SF_4 . Расплав компонентов выдерживали при 1600 К для гомогенизации в течение 3 ч. Температурный градиент в ростовой зоне составлял 80 К/см, скорость вывода тигля из горячей зоны — 5 мм/ч. Скорость охлаждения композитов составляла 100 К/ч. Потери на испарение не превышали 0.5 мас. %.

Образцы для исследований толщиной $h = 1-10$ мм вырезали из центральных участков слитков и полировали.

Рентгенофазовый анализ выполняли на порошковом рентгеновском дифрактометре Rigaku MiniFlex 600 (излучение CuK_α). Дифрактограммы регистрировали в диапазоне углов 2θ от 20° до 100° . Расчет параметров элементарной ячейки в рамках пр. гр. $Fm\bar{3}m$ проводили методом полнопрофильного анализа Le Bail с использованием программы Jana2006.

Сканирующую электронную микроскопию (СЭМ) для изучения морфологических особенностей микроструктуры композитов проводили с помощью растрового электронного микроскопа Scios (FEI Company) с использованием детектора обратно рассеянных электронов в режиме Optiplan.

Спектры пропускания полученных нанокомпозитов регистрировали при комнатной температуре с помощью спектрофотометра Cary 5000 (Agilent Technologies) и ИК-фурье-спектрометра Nicolet Nexus 5700 (Thermo Scientific) в диапазоне длин волн $\lambda = 0.2-16$ мкм.

Показатель преломления n_D ($\lambda = 0.589$ мкм) измеряли при комнатной температуре при помощи рефрактометра ИРФ-454.

Твердость образцов H_V исследовали при комнатной температуре методом микроиндентирования на твердомере Durolin-MH-6 (Metkon In-

struments) по методу Виккерса. Значения микротвердости H_V [кгс/мм²] рассчитывали по формуле

$$H_V = 1.8544P/d^2, \quad (1)$$

где P [г] — нагрузка на индентор, d [мм] — диаметр диагонали отпечатка индентора. Измерения проводили при $P = 50$ г (25 г для образца $0.6\text{CaF}_2-0.4\text{BaF}_2$) и времени выдержки индентора 10 с. Погрешность измерения H_V не превышала 6%.

Ионную проводимость σ_{dc} бинарных композитов $(1-x)\text{CaF}_2-x\text{BaF}_2$ измеряли методом импедансной спектроскопии на приборе Tesla BM-507 на частотах 5 Гц–500 кГц в вакууме ~ 1 Па в интервале температур 636–831 К. Описание методики импедансных измерений приведено в [26]. Для кондуктометрических измерений использовали образцы в виде монолитных таблеток толщиной до 2 мм. В качестве электродов, наносимых на торцы таблеток в виде кругов 4 и 6 мм, использовали графитовую пасту DAG-580. Наличие блокирующего эффекта от графитовых электродов указывает на преимущественный ионный характер электропроводности.

Величину электропроводности σ_{dc} на постоянном токе рассчитывали по формуле

$$\sigma_{dc} = h/(R_b S), \quad (2)$$

где R_b — объемное сопротивление, h — толщина образца, S — площадь электрода. Погрешность определения σ_{dc} равна 5%.

Параметры ионной проводимости определяли из уравнения Аррениуса–Френкеля

$$\sigma_{dc} T = A \exp(-E_a/kT), \quad (3)$$

где A — предэкспоненциальный множитель и E_a — энергия активации электропроводности.

ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ КОМПОЗИТОВ

$(1-x)\text{CaF}_2-x\text{BaF}_2$

Полученные из расплава композиты $(1-x)\text{CaF}_2-x\text{BaF}_2$ имели разную степень прозрачности и сохраняли монолитность. Их внешний вид, определяемый твердофазным распадом в системе $\text{CaF}_2-\text{BaF}_2$ при охлаждении, в сравнении с чистыми кристаллическими компонентами показан на рис. 1. Прозрачность материала визуально увеличивается с увеличением доли x .

Рентгенофазовый анализ выявил во всех композитных образцах присутствие двух флюоритовых фаз (пр. гр. $Fm\bar{3}m$) одинакового состава в разном количественном соотношении (табл. 1). В качестве примера на рис. 2 приведена дифрактограмма композита для $x = 0.5$. Если считать, что для системы $\text{CaF}_2-\text{BaF}_2$ справедливо правило Вегарда, можно оценить составы предельных твердых растворов как $\text{Ca}_{0.985}\text{Ba}_{0.015}\text{F}_2$ и $\text{Ca}_{0.050}\text{Ba}_{0.950}\text{F}_2$

с точностью до $\Delta x = \pm 0.005$. На рис. 3а показана количественная оценка фазового состава трех образцов, проведенная с помощью метода эталонного отношения интенсивностей (RIR). На рис. 3б приведены параметры флюоритовых твердых растворов, как близких к равновесным, так и неравновесных, полученных методом МС [20, 27].

На рис. 4 показаны результаты СЭМ-исследования полученных нанокомпозитов. Все образцы имеют ламеллярную структуру, образовавшуюся в результате твердофазного распада. Толщина ламелл уменьшается с увеличением содержания BaF_2 и составляет несколько десятков нанометров для образца $0.4\text{CaF}_2\text{--}0.6\text{BaF}_2$ (рис. 4). Аналогичная микроструктура с толщиной ламелл менее 100 нм была обнаружена у сплава $0.7\text{CaF}_2\text{--}0.3\text{BaF}_2$ [22]. В образце $0.6\text{CaF}_2\text{--}0.4\text{BaF}_2$ наряду с колониями ламелл встречаются крупные (до 4 мкм) ограненные включения фазы, обогащенной кальцием. Зародыши этой фазы выпадают первоначально при перитектической кристаллизации твердого раствора данного состава. При понижении температуры на ламели распадается другая фаза, обогащенная барием. В процессе охлаждения зерна “кальциевой” фазы могут дополнительно разрастаться и приобретать огранку.

ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КОМПОЗИТОВ $(1-x)\text{CaF}_2\text{--}x\text{BaF}_2$

Спектры пропускания. Коротковолновый край пропускания композитов существенно сдвинут в длинноволновую часть спектра по сравнению с чистыми компонентами, глубоко прозрачными в УФ-диапазоне (рис. 5). Прослеживается обратная корреляционная зависимость между характерным размером распадных микроструктур (содержанием BaF_2 в композите) и положением коротковолновой границы пропускания. Для наиболее прозрачного образца $0.4\text{CaF}_2\text{--}0.6\text{BaF}_2$ (вставка на рис. 5а) эта граница составляет 0.35 мкм, а для самого визуально непрозрачного образца $0.6\text{CaF}_2\text{--}$

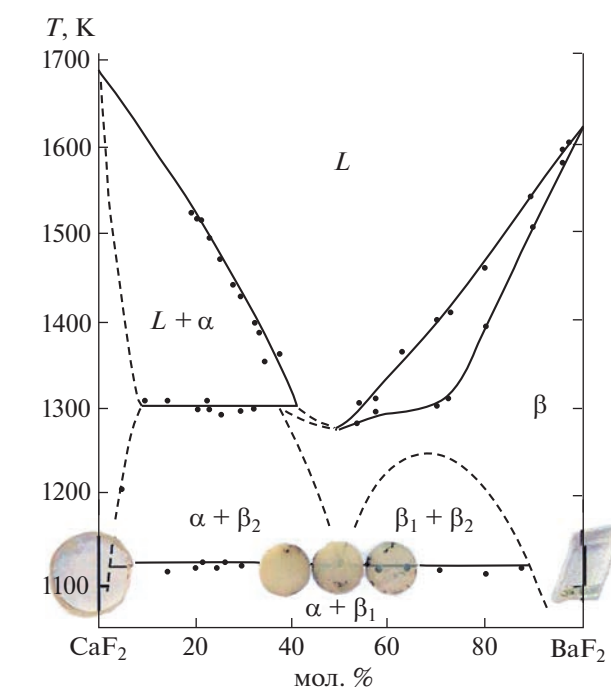


Рис. 1. Диаграмма состояния системы $\text{CaF}_2\text{--BaF}_2$ [9] и внешний вид материалов соответствующих составов.

0.4BaF_2 она сдвигается в длинноволновую область спектра вплоть до 1 мкм. Изученные композиты сохраняют прозрачность в ИК-области, характерную для кристаллов исходных компонентов (рис. 5а). Граница ИК-пропускания композитов занимает промежуточное положение между однокомпонентными фторидами и монотонно сдвигается в область больших длин волн с ростом содержания BaF_2 в составе образцов (вставка на рис. 5б). Отметим присутствие характерных для кристаллов BaF_2 марки ФБ-И полос поглощения ионов Pb^{2+} , связанных с использованием PbF_2 в качестве раскислителя при их промышленном выращивании (кривая 2, рис. 5а).

Таблица 1. Некоторые физические параметры исследованных материалов

Материалы	a , Å $\text{Ca}_{1-x}\text{Ba}_x\text{F}_2$	a , Å $\text{Ba}_{1-y}\text{Ca}_y\text{F}_2$	$\text{Ca}_{1-x}\text{Ba}_x\text{F}_2/\text{Ba}_{1-y}\text{Ca}_y\text{F}_2$ Ca_yF_2 (RIR)	$H_V(P=50 \text{ г})$, ГПа	Эффективный показатель преломления n_D	σ_{dc} , См/см $T=823 \text{ К}$
BaF_2		6.200		0.75	1.4714	4×10^{-4} [22]
$0.4\text{CaF}_2\text{--}0.6\text{BaF}_2$	5.4710(5)	6.1652(4)	36.5/63.5	1.79	1.4627	1.3×10^{-3}
$0.5\text{CaF}_2\text{--}0.5\text{BaF}_2$	5.4677(8)	6.1670(4)	46.3/53.7	1.97	1.4588	2.5×10^{-3}
$0.6\text{CaF}_2\text{--}0.4\text{BaF}_2$	5.4742(5)	6.1558(4)	51.5/48.5	2.04	1.4546	2.4×10^{-3}
$0.7\text{CaF}_2\text{--}0.3\text{BaF}_2$ [22]	5.473	6.170				8.6×10^{-3}
CaF_2	5.463			1.76 [32]	1.4354	3×10^{-5} [22]

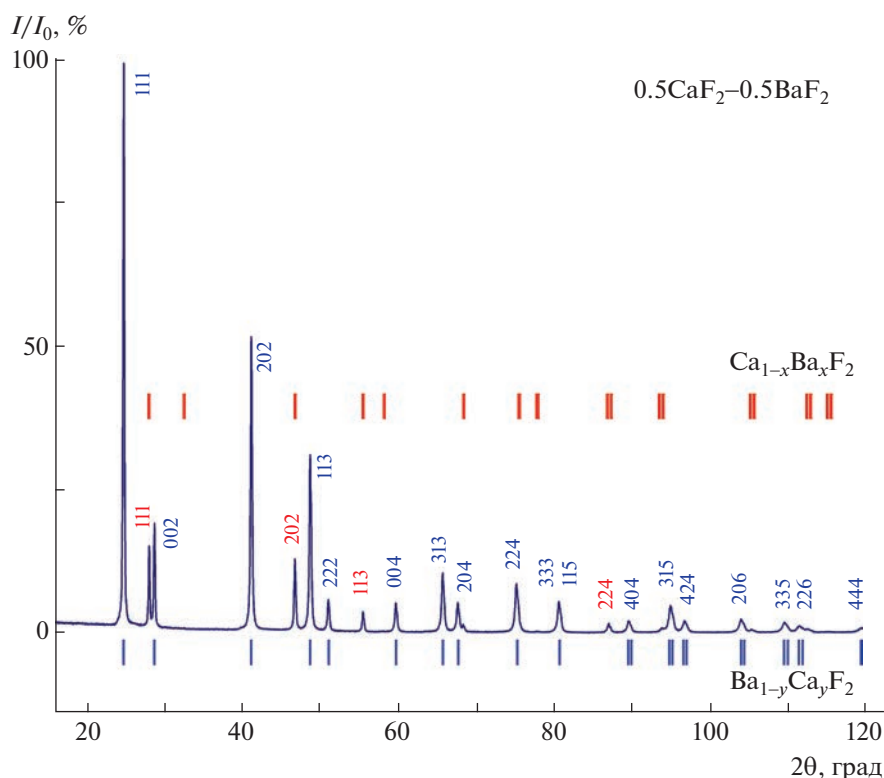


Рис. 2. Дифрактограмма композита с $x = 0.5$. Показаны положения рефлексов Брэгга для пр. гр. $Fm\bar{3}m$ с параметрами $a = 5.4677(8)$ и $6.1670(4)$ Å.

Ионная проводимость. На рис. 6 показаны температурные зависимости ионной проводимости композиционных материалов, синтезированных из расплава методом направленной кристаллизации; параметры уравнения Аррениуса–Френкеля приведены в табл. 2. Для изученных составов $(1 - x)\text{CaF}_2 - x\text{BaF}_2$ при 636–738 К энергии активации практически совпадают (0.75–0.78 эВ), значения ионной проводимости различаются в 2 раза (1.3×10^{-3} – 2.5×10^{-3} См/см при 823 К). Для композита с $x = 0.4$ (кривая 1, рис. 6) на температурной зависимости $\sigma_{dc}(T)$ при высоких температурах (737–824 К) наблюдается второй участок с

энергией активации $E_a = 1.09$ эВ. Этот факт указывает на наличие двух механизмов электропроводности в композиционном материале $0.6\text{CaF}_2 - 0.4\text{BaF}_2$. Возможной причиной появления дополнительно высокотемпературного механизма электропроводности является наличие наряду с колониями ламелей крупных включений твердого раствора на основе CaF_2 (рис. 4 для $x = 0.4$).

Для сравнения методик направленной и спонтанной кристаллизаций измерена ионная проводимость композита $0.5\text{CaF}_2 - 0.5\text{BaF}_2$, синтезированного из расплава путем его быстрого охлаждения (табл. 2). Композиционный матери-

Таблица 2. Параметры уравнения Аррениуса–Френкеля для композиционных материалов в системе $\text{CaF}_2 - \text{BaF}_2$

Материалы (1 - x)CaF ₂ -xBaF ₂	Способ получения	Температура ΔT , К	Множитель A, См К/см	Энергия E_a , эВ
0.4CaF ₂ -0.6BaF ₂	НК	657–816	4.20×10^4	0.75
0.5CaF ₂ -0.5BaF ₂	НК	640–831	1.06×10^5	0.77
	СК	564–789	1.44×10^5	0.84
0.6CaF ₂ -0.4BaF ₂	НК	636–738	6.63×10^4	0.78
		738–824	9.17×10^6	1.09
0.7CaF ₂ -0.3BaF ₂ [22]	СК	349–833	4.4×10^4	0.62

Примечание. НК – направленная кристаллизация, СК – спонтанная кристаллизация.

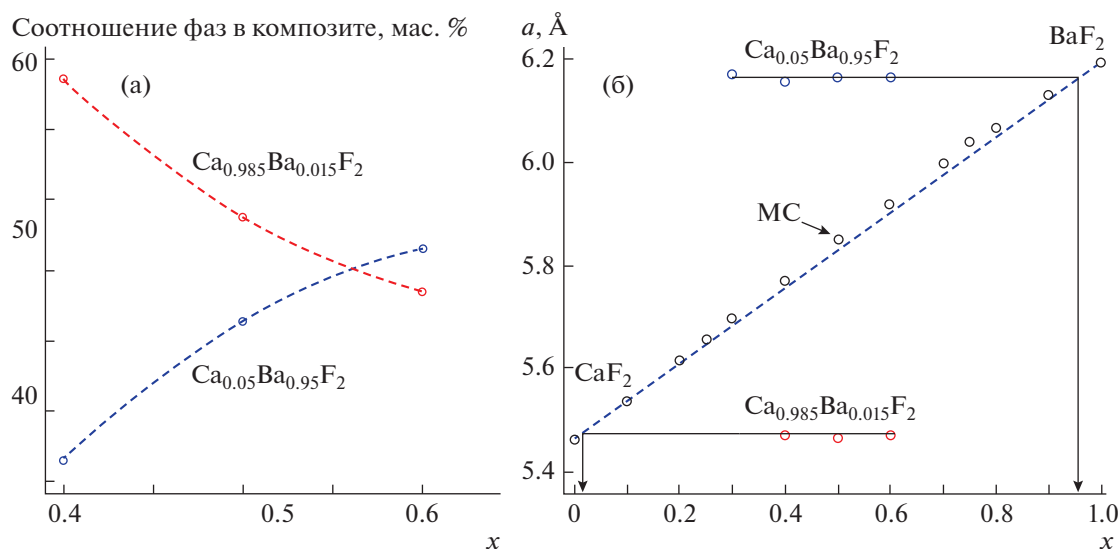


Рис. 3. Процентное содержание фаз $\text{Ca}_{0.985}\text{Ba}_{0.015}\text{F}_2$ и $\text{Ca}_{0.05}\text{Ba}_{0.95}\text{F}_2$ в композитах в зависимости от состава по данным метода RIR (а). Изменение параметров решетки флюоритовых фаз в системе CaF_2 – BaF_2 ; черные кружки – данные [20] для неравновесных механосинтезированных твердых растворов $\text{Ca}_{1-x}\text{Ba}_x\text{F}_2$ (б).

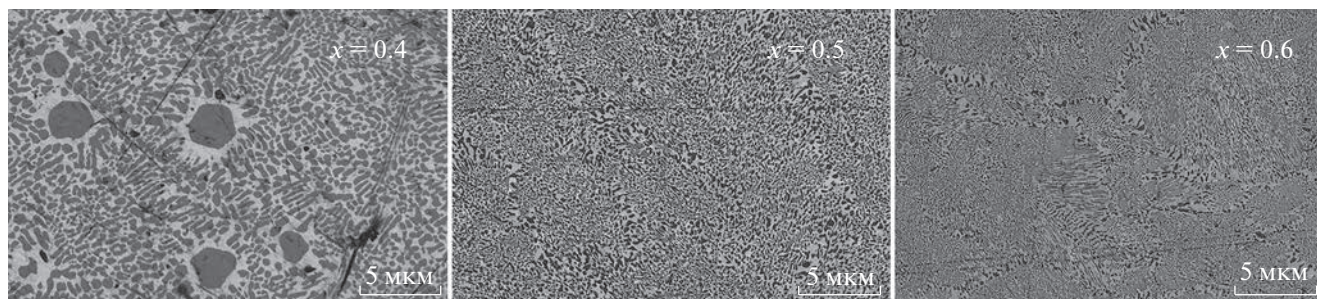


Рис. 4. СЭМ-изображения поверхности композитов $(1-x)\text{CaF}_2-x\text{BaF}_2$ в поперечном сечении. Светлая фаза – твердый раствор на основе BaF_2 .

ал $0.5\text{CaF}_2-0.5\text{BaF}_2$, синтезированный методом спонтанной кристаллизации, показывает более высокую энергию активации электропереноса (0.84 эВ) и более низкую ионную проводимость (1.3×10^{-3} См/см при 823 К). По-видимому, это связано с разным размером зерен в керамических образцах.

Из сравнения композиционных материалов $(1-x)\text{CaF}_2-x\text{BaF}_2$ ($0.4 \leq x \leq 0.6$) с компонентами CaF_2 и BaF_2 (табл. 1) можно видеть, что электропроводность исследуемых композитов значительно выше исходных компонентов и находится на уровне ионной проводимости флюоритовых твердых электролитов $M_{0.9}R_{0.1}F_{2.1}$ ($M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$; $R = \text{La-Lu}, \text{Y}$) [28–31]. Повышение проводимости композиционных материалов $(1-x)\text{CaF}_2-x\text{BaF}_2$ обусловлено образованием ион-проводящих

межфазных границ с высокими электрофизическими характеристиками [22].

Сравнение композитов $(1-x)\text{CaF}_2-x\text{BaF}_2$ с метастабильным флюоритовым твердым раствором $\text{Ca}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{F}_2$, полученным методом МС [27], показывает, что ионная проводимость твердого раствора выше композитов примерно на один порядок. Однако механостимулированные составы непрерывного твердого раствора $\text{Ca}_{1-x}\text{Ba}_x\text{F}_2$ являются термически неустойчивыми и при нагревании распадаются [21].

Твердость и показатель преломления. Полученные значения H_V композитов существенно превышают микротвердость кристаллов CaF_2 [32] и BaF_2 (рис. 7). Наблюдаемое упрочнение полученных композиционных материалов связано с их многофазностью и большим количеством межзеренных границ. Микротвердость возрастает с уве-

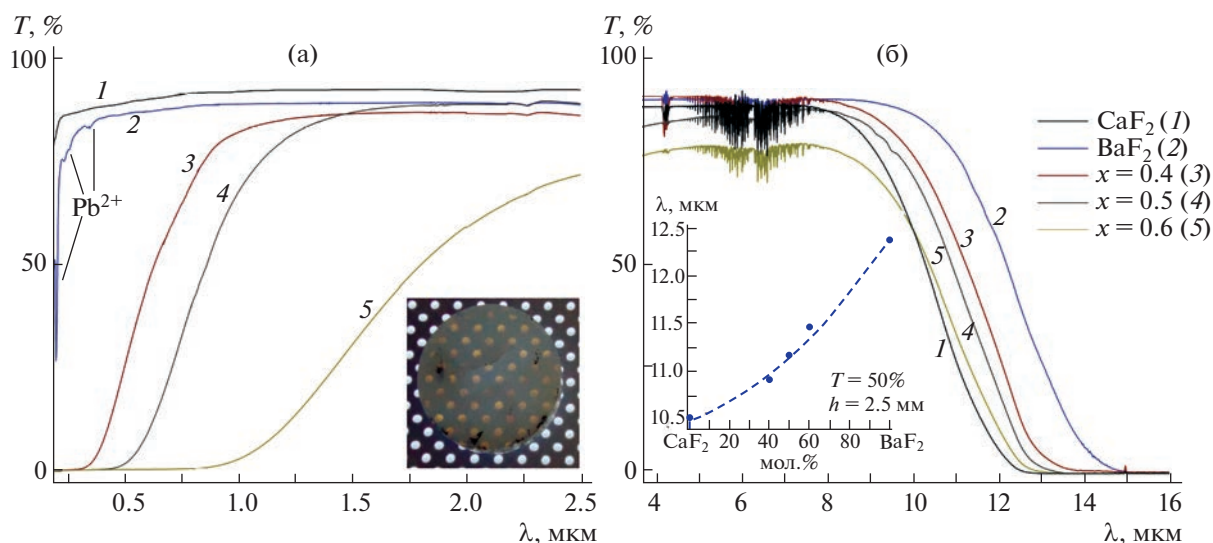


Рис. 5. Спектры пропускания кристаллических компонентов и композитов $(1-x)\text{CaF}_2-x\text{BaF}_2$ в коротковолновом (а) и длинноволновом (б) диапазонах. На вкладках показаны прозрачность композита состава $0.4\text{CaF}_2-0.6\text{BaF}_2$ при искусственном освещении и концентрационная зависимость положения границы пропускания (по уровню $T = 50\%$) для изученных образцов.

личением содержания CaF_2 и достигает значения $H_V = 2.0 \pm 0.1$ ГПа для состава $x = 0.4$. Возможно, состав $(1-x)\text{CaF}_2-x\text{BaF}_2$ с максимальной твердостью лежит в диапазоне концентраций $0 \leq x \leq 0.4$. В [33] была исследована твердость композитов, содержащих от 50 до 100 мас. % BaF_2 и полу-

ченных сплавлением на воздухе в Ni-тигле. Наблюдается аналогичная тенденция — твердость увеличивается с ростом содержания CaF_2 , но абсолютные показатели твердости для всех образцов оказались существенно ниже, чем в настоящей работе.

Эффективный показатель преломления гетерогенных композитов $(1-x)\text{CaF}_2-x\text{BaF}_2$ ожидаемо монотонно увеличивается с увеличением доли более высокопреломляющего фторида бария в составе (рис. 7).

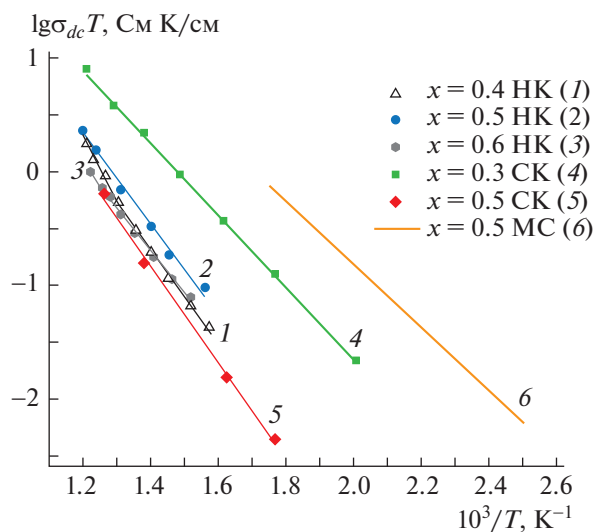


Рис. 6. Температурные зависимости ионной проводимости композиционных материалов в системе $\text{CaF}_2-\text{BaF}_2$, полученных из расплава направленной (1 — $0.4\text{CaF}_2-0.6\text{BaF}_2$, 2 — $0.5\text{CaF}_2-0.5\text{BaF}_2$, 3 — $0.6\text{CaF}_2-0.4\text{BaF}_2$) и спонтанной кристаллизацией (4 — $0.7\text{CaF}_2-0.3\text{BaF}_2$ [22], 5 — $0.5\text{CaF}_2-0.5\text{BaF}_2$), а также метастабильного флюоритового твердого раствора, полученного методом МС (6 — $\text{Ca}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{F}_2$ [27]).

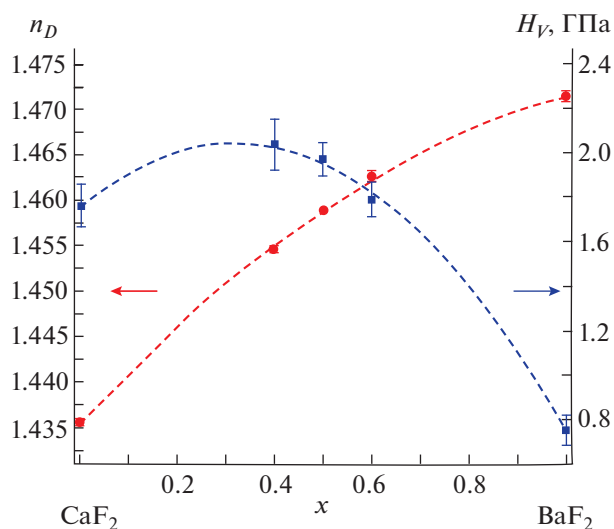


Рис. 7. Концентрационные зависимости показателя преломления n_D и микротвердости H_V образцов в системе $\text{CaF}_2-\text{BaF}_2$.

ВЫВОДЫ

В системе $\text{CaF}_2\text{--BaF}_2$ методом вертикальной направленной кристаллизации синтезированы композиционные материалы $(1-x)\text{CaF}_2\text{--}x\text{BaF}_2$ ($x = 0.4, 0.5$ и 0.6) с высокой ионной проводимостью $\sigma_{dc} = (1-3) \times 10^{-3}$ См/см при 823 К. Изученные гетерогенные композиты являются новым классом твердых ИК-прозрачных материалов. Их исследование представляет несомненный интерес для поиска и создания фторпроводящих твердых электролитов.

Авторы выражают благодарность А.Г. Савельеву, Б.В. Набатову и Н.А. Архаровой за помощь в получении экспериментальных данных.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках выполнения работ по Государственному заданию ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН с использованием оборудования ЦКП ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Karkera G., Anji Reddy M., Fichtner M. // J. Power Sources. 2021. V. 481. P. 228877. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2020.228877>
2. Сорокин Н.И., Соболев Б.П. // Кристаллография. 2007. Т. 52. № 5. С. 870.
3. Fergus J.W. // Sens. Actuators. B. 1997. V. 42. № 2. P. 119. [https://doi.org/10.1016/S0925-4005\(97\)00193-7](https://doi.org/10.1016/S0925-4005(97)00193-7)
4. Klimm D., Rabe M., Bertram R. et al. // J. Cryst. Growth. 2008. V. 310. № 1. P. 152. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2007.09.031>
5. Kozak A., Samuel M., Chretien A. // Rev. Chim. Miner. 1971. V. 8. № 6. P. 805.
6. Nafziger R.H. // J. Am. Ceram. Soc. 1971. V. 54. № 9. P. 467. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1971.tb12388.x>
7. Бучинская И.И., Федоров П.П. // Успехи химии. 2004. Т. 73. № 4. С. 404.
8. O'Horo M.P., White W.B. // J. Am. Ceram. Soc. 1971. V. 54. № 11. P. 588. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1971.tb12216.x>
9. Федоров П.П., Бучинская И.И., Ивановская Н.А. и др. // Докл. РАН. 2005. Т. 401. № 5. С. 652.
10. Черневская Э.Г., Ананьева Г.В. // ФТТ. 1966. Т. 8. № 1. С. 216.
11. Wrubel G.P., Hubbard B.E., Agladze N.I. et al. // Phys. Rev. Lett. 2006. V. 96. P. 235503. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.96.235503>
12. Попов П.А., Круговых А.А., Зенцова А.А. и др. // Неорган. материалы. 2022. Т. 58. № 4. С. 414. <https://doi.org/10.31857/S0002337X22040133>
13. Sata N., Eberman K., Eberl K., Maier J. // Nature. 2000. V. 408. P. 946. <https://doi.org/10.1038/35050047>
14. Sata N., Jin-Philipp N.Y., Eberl K., Maier J. // Solid State Ionics. 2002. V. 154–155. P. 497. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(02\)00488-5](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(02)00488-5)
15. Jin-Philipp N.Y., Sata N., Maier J. et al. // J. Chem. Phys. 2004. V. 120. № 5. P. 2375. <https://doi.org/10.1063/1.1635809>
16. Guo X.X., Matei I., Jin-Phillipp N.Y. et al. // J. Appl. Phys. 2009. V. 105. P. 14321. <https://doi.org/10.1063/1.3143623>
17. Merkle R., Maier J. // Z. Phys. Chem. 2022. B. 236. № 6–8. S. 991. <https://doi.org/10.1515/zpch-2021-3173>
18. Ruprecht B., Wilkening M., Steuernagel S., Heitjans P. // J. Mater. Chem. 2008. V. 18. P. 5412. <https://doi.org/10.1039/B811453F>
19. Duvel A., Ruprecht B., Heitjans P., Wilkening M. // J. Phys. Chem. C. 2011. 115. P. 23784. <https://doi.org/10.1021/jp208472f>
20. Duvel A., Heitjans P., Fedorov P.P. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2017. V. 139. P. 5842. <https://doi.org/10.1021/jacs.7b00502>
21. Duvel A., Heitjans P., Fedorov P.P. et al. // Solid State Sci. 2018. V. 83. P. 188. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2018.05.011>
22. Сорокин Н.И., Бучинская И.И., Федоров П.П., Соболев Б.П. // Неорган. материалы. 2008. Т. 44. № 2. С. 234.
23. Puin W., Rodewald R., Ramblau R. et al. // Solid State Ionics. 2000. V. 131. № 1–2. P. 159. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(00\)00630-5](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(00)00630-5)
24. Scholz G., Meyer K., Düvel A. et al. // Z. Anorg. Allg. Chem. 2013. B. 639. № 6. S. 960. <https://doi.org/10.1002/zaac.201300083>
25. Ruprecht B., Wilkening M., Feldhoff A. et al. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2009. V. 11. № 17. P. 3071. <https://doi.org/10.1039/B901293A>
26. Иванов-Шуц А.К., Сорокин Н.И., Федоров П.П., Соболев Б.П. // ФТТ. 1983. Т. 25. № 6. С. 1748.
27. Wilkening M., Duvel A., Preishuber-Pflugl F. et al. // Z. Kristallogr. Cryst. Mater. 2017. V. 232. № 1–3. P. 107. <https://doi.org/10.1515/zkri-2016-1963>
28. Сорокин Н.И., Каримов Д.Н. // ФТТ. 2021. Т. 63. № 10. С. 1485. <https://doi.org/10.21883/FTT.2021.10.51477.096>
29. Sorokin N.I., Breiter M.W. // Solid State Ionics. 1997. V. 99. P. 241. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(97\)00190-2](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(97)00190-2)
30. Sorokin N.I., Breiter M.W. // Solid State Ionics. 1999. V. 116. P. 157. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(97\)00190-2](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(97)00190-2)
31. Fedorov P.P., Turkina T.M., Sobolev B.P. et al. // Solid State Ionics 1982. V. 6. № 4. P. 331. [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(82\)90018-2](https://doi.org/10.1016/0167-2738(82)90018-2)
32. Каримов Д.Н., Комарькова О.Н., Сорокин Н.И. и др. // Кристаллография. 2010. Т. 55. № 3. С. 556.
33. Deadmore D.L., Sliney H.E. // 1987. NASA Technical Memorandum 88979. <https://ntrs.nasa.gov/citations/19870009237>

ПОЛУЧЕНИЕ НАНОЧАСТИЦ ГАЛЛИЯ НА КРЕМНИЕВЫХ ПОДЛОЖКАХ МЕТОДОМ ТЕРМИЧЕСКОГО ИСПАРЕНИЯ

© 2023 г. Г. Н. Кожемякин^{1,*}, Ю. С. Белов², М. К. Труфанова³, В. В. Артемов¹, И. С. Волчков¹

¹Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН, Москва, Россия

²Калужский филиал МГТУ им. Н.Э. Баумана, Калуга, Россия

³Луганский государственный университет им. Владимира Даля, Луганск, Россия

* E-mail: genakozhemyakin@mail.ru

Поступила в редакцию 10.09.2022 г.

После доработки 26.10.2022 г.

Принята к публикации 31.10.2022 г.

Наноструктуры галлия получены на кремниевых подложках методом термического испарения в атмосфере аргона. С помощью компьютерной обработки электронных микрофотографий определены размеры, плотность и форма частиц Ga. Конденсация Ga на кремниевых подложках в течение 10, 15 и 20 с обеспечила формирование частиц нескольких типов: сферической, треугольной, квадратной форм, а также в виде стержней и многогранников. Увеличение времени конденсации Ga до 20 с способствовало увеличению плотности сферических наночастиц на 41%.

DOI: 10.31857/S0023476123020091, EDN: BQEGYD

ВВЕДЕНИЕ

Галлий представляет интерес для нанотехнологий благодаря своим специфическим электрофизическим свойствам. Однако низкая температура кристаллизации Ga ($\sim 30^\circ\text{C}$), склонность к переохлаждению и легкая окисляемость в окружающей среде создают определенные трудности для разработки условий получения наночастиц.

Известно, что Ga обладает высокой степенью полиморфизма при снижении температуры до 4.2 K [1]. Изучение структуры наночастиц Ga, полученных в опаловых матрицах размером менее 16 нм, позволило выявить несколько их полиморфных модификаций при температурах ниже 270 K [2]. Обнаружена также сверхпроводимость Ga при температурах ниже 7 K, в том числе в наноразмерном (менее 7 нм) состоянии при кристаллизации в порах опала [1, 3].

Одним из перспективных применений наночастиц Ga является плазмонный эффект, обнаруженный в них в широком спектральном диапазоне длин волн [4, 5]. Эти исследования проводили на плазмонных наночастицах Ga размером 70–100 нм, полученных методом молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ) на подложках сапфира и кремния, было отмечено отсутствие коалесценции между частицами Ga на этих подложках. Установлена термальная стабильность плазмонного эффекта наночастиц Ga в диапазоне температур 80–873 K в атмосфере и при их окислении [6].

Перспективность применения плазмонных наночастиц Ga активизировала изучение способов их осаждения на подложках. Сферические нано- и микрочастицы Ga диаметром 40–160 нм были получены методом МЛЭ на графене, предварительно сформированном химическим осаждением на подложке кремния с оксидным слоем [7]. Исследования в интервале от ультрафиолетового до видимого света в течение длительного времени демонстрировали стабильность свойств плазмонной платформы Ga/Graphene/SiO₂/Si.

На подложке Si с природным оксидным слоем методом МЛЭ были получены сферические наночастицы Ga диаметром 30–110 нм [8]. С помощью катодолюминесценции и сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) изучены геометрические характеристики плазмонных наночастиц Ga. Установлено, что природный оксидный слой SiO₂ на поверхности подложки Si имел толщину ~ 1 нм. Поверхностный слой оксида Ga₂O₃ толщиной 0.3–3.0 нм, образованный на наночастицах при атмосферных условиях, не влиял на спектральные характеристики наночастиц Ga. В этой связи изучение условий получения наночастиц Ga на подложках кремния методом термического испарения представляет как научный, так и практический интерес [9–11].

Отметим, что метод МЛЭ применяется для получения наноструктур и совершенных эпитаксиальных слоев металлов на подложках монокристаллов полупроводников при изучении новых

электрофизических свойств и создании электронных приборов. Однако низкая производительность процесса формирования структур за счет применения ограниченного количества подложек в процессе осаждения частиц и необходимость применения высокого вакуума в камере увеличивают стоимость изготовления изделий, что не позволяет использовать этот метод в серийном производстве электронных приборов. Метод термического испарения в сравнении с методом МЛЭ отличается большей производительностью, гибкостью технологического процесса и возможностью автоматизации процесса получения наноструктур в промышленном производстве.

Ранее были разработаны условия осаждения наночастиц Ga на стеклоглеродных подложках при термическом испарении расплава Ga в среде аргона [12]. Методом интеллектуального анализа цифровых изображений было установлено, что при конденсации Ga в течение 10–20 с формируются сферические наночастицы размером 10–100 нм и микрочастицы размером до 500 нм. Увеличение времени конденсации от 15 до 20 с приводило к увеличению на 10–15% плотности наночастиц за счет уменьшения количества микрочастиц. Результаты исследования условий получения наночастиц Ga на стеклоглеродных подложках методом термического испарения определили основные параметры процесса формирования наноструктур. Однако стеклоглеродные подложки являются аморфными, обладают поверхностной электропроводностью и специфическими физическими свойствами. Особый научный интерес представляет изучение формообразования наноструктур на поверхности полупроводниковых подложек, имеющих специфические физико-химические и электрофизические свойства. Получение наноструктур Ga на монокристаллических подложках Si методом термического испарения представляет интерес для их практического применения. Подложки монокристаллического Si широко используются в производстве электронных приборов, однако формирование наночастиц Ga на них методом термического испарения недостаточно изучено.

В данной работе представлены результаты изучения условий получения наночастиц Ga на подложках монокристаллического Si методом термического испарения и их геометрических характеристик. Для исследования параметров наночастиц применяли метод интеллектуального анализа СЭМ-изображений и рентгеноструктурный анализ.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Наночастицы Ga были сформированы на подложках монокристаллического кремния *n*-типа

КЭС 0.01. Площадь поверхности монокристаллических подложек Si составляла $3 \times 12 \text{ мм}^2$ при их толщине 0.715 мм. Нагрев и испарение галлия проводили в герметичной камере, позволяющей предварительно создавать вакуум с последующим заполнением камеры аргоном. В кварцевый тигель диаметром 30 мм, установленный в цилиндрическом резистивном нагревателе, помещали Ga чистотой 99.9999% и массой ~1 г. Термическое испарение проводили в атмосфере высокочистого аргона при давлении $\sim 6 \times 10^3 \text{ Па}$.

Для получения при идентичных температурных условиях испарения наночастиц Ga на нескольких подложках кварцевый тигель с расплавом был закрыт танталовой крышкой, имеющей одно отверстие размером $3 \times 12 \text{ мм}^2$ с радиальной ориентацией его длины на расстоянии 10 мм от центра тигля. Подложки фиксировали на верхней поверхности танталового диска диаметром 30 мм, закрепленного на вращающемся штоке соосно с тиглем. Диск имел четыре отверстия с размерами и ориентацией, идентичными отверстию над отверстием в танталовой крышке тигля и расположенными под углом 90° друг к другу. Танталовый диск при испарении устанавливали на 20 мм выше крышки тигля. Одну кварцевую подложку для визуализации начала испарения и три кремниевых поочередно фиксировали за счет поворота танталового диска на 90° над отверстием в крышке тигля с испаряющимся Ga. Конденсацию частиц Ga на монокристаллических подложках Si проводили в течение 10, 15 и 20 с. Затем подложки с частицами Ga охлаждали в течение нескольких часов до комнатной температуры в камере установки. Полученные частицы Ga на подложках изучали по СЭМ-изображениям под электронным микроскопом JSM-7401F. Рентгеноструктурный анализ полученных наноструктур Ga был проведен на дифрактометре Miniflex 600 (Rigaku, Япония) с использованием CuK_α -излучения, $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$. Расшифровку дифрактограмм выполняли с помощью программы HighScore Plus с кристаллографической базой данных ICSD. Определение размеров и распределение частиц Ga проводили методом интеллектуального анализа изображений.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При конденсации Ga на подложках Si наблюдались наночастицы, имеющие сферическую, треугольную, квадратную формы, а также в виде стержней и многогранников. При времени конденсации 10 с преобладали частицы сферической формы, при 15 с — треугольной (рис. 1а), а при 20 с наблюдались частицы всех указанных выше форм (рис. 1б). При увеличении времени конден-

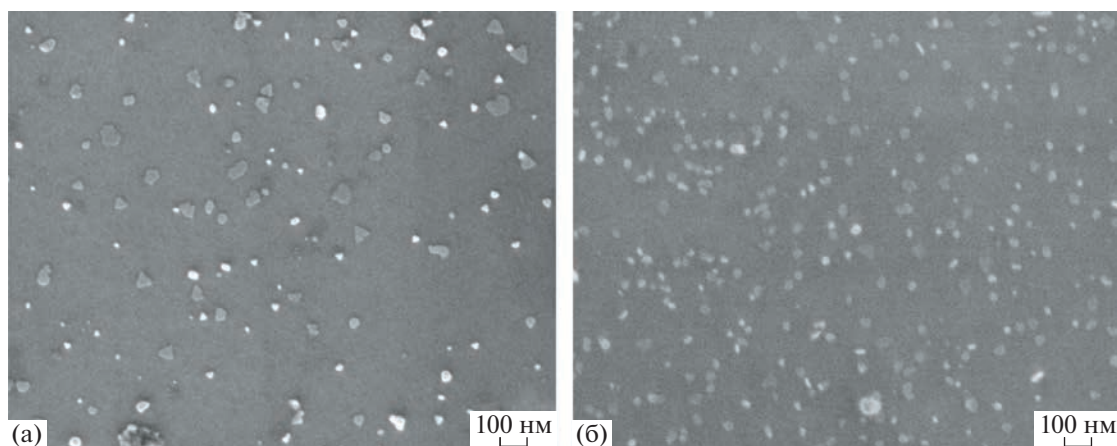


Рис. 1. СЭМ-изображения наночастиц Ga на поверхности (100) монокристаллической подложки Si при времени конденсации 15 (а) и 20 с (б).

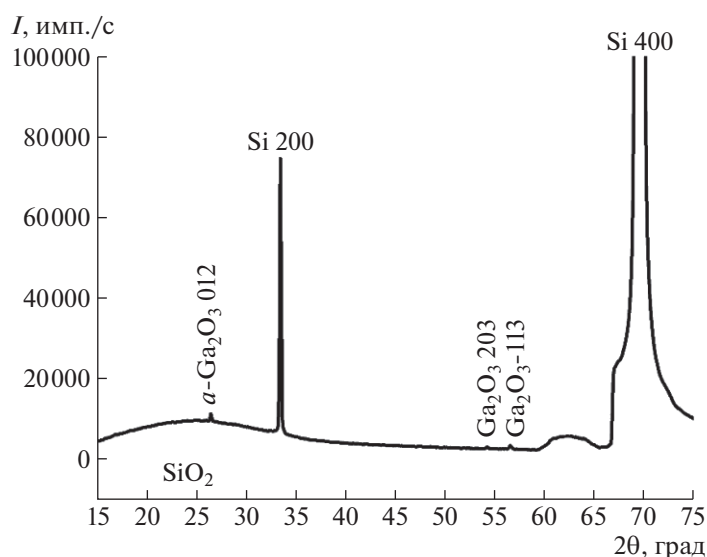


Рис. 2. Дифрактограмма наночастиц Ga на Si-подложках при времени конденсации 15 с.

сации увеличивалось количество осажденных наночастиц Ga.

Рентгеноструктурный анализ показал (рис. 2), что на поверхности монокристаллической подложки Si, параллельной плоскости (100), наблюдаются оксиды SiO_2 и Ga_2O_3 , образовавшиеся вследствие воздействия атмосферных условий. Такие оксиды наблюдали в [8] на подложке Si и на поверхности наночастиц Ga, полученных методом МЛЭ.

Вероятно, миграция осажденных атомов Ga по поверхности Si подложки способствовала начальной стадии формирования наночастиц на дефектах, образованных дислокациями благодаря их более низкой свободной энергии. Ямки травления дефектов дислокаций на поверхности (100)

монокристаллического Si также имеют, как правило, квадратную и треугольную формы, что подтверждает предположение о преимущественном формировании наночастиц Ga на дефектах дислокаций.

Для определения формы и размеров конденсированных частиц Ga применяли компьютерную обработку изображений. Перед изучением частиц провели адаптивное удаление шума и повышение контрастности микрофотографий (рис. 3). Адаптивное снижение цифрового шума выполняли с применением медианного фильтра и размытия по Гауссу. Это позволило получить контрастные границы частиц Ga на обработанных таким образом СЭМ-изображениях (рис. 3б). Размер, форму и плотность частиц Ga определяли по их количеству на изображениях каждого образца.

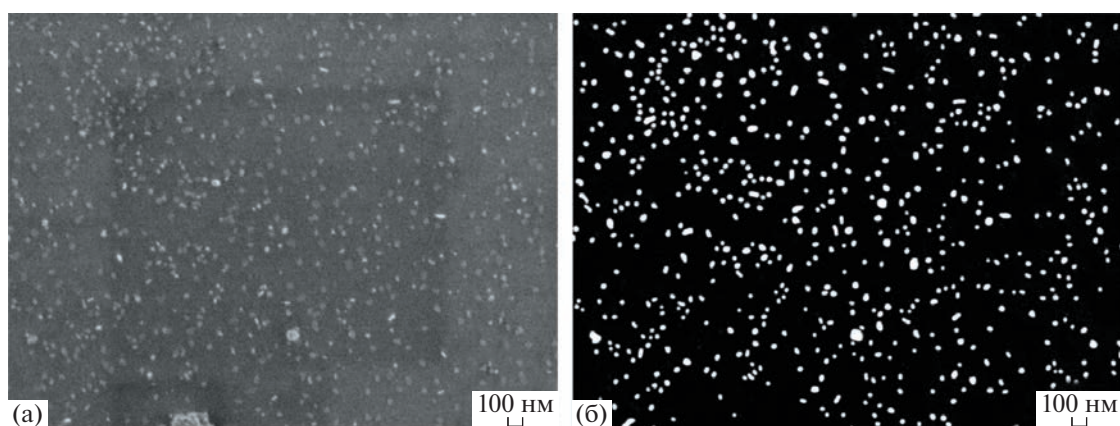


Рис. 3. Изображения частиц Ga, полученных на подложках монокристаллического Si *n*-типа, при времени конденсации 20 с: а – СЭМ-изображения частиц Ga, б – изображение частиц Ga после удаления шума, повышения контрастности и выделения участков с характерными микрочастицами.

Благодаря возможности интеллектуального компьютерного анализа удалось определить геометрические параметры полученных наноструктур Ga. При времени конденсации 10 и 15 с на подложках монокристаллического Si формировались наночастицы Ga размером 15–85 нм (рис. 4а, 4б). Однако при 10 с наночастицы имели в основном сферическую форму, а при 15 с большая часть наночастиц – треугольную форму. Увеличение времени конденсации до 20 с увеличило количество осажденных наночастиц Ga без увеличения их размеров, равных 20–80 нм (рис. 4в). Кроме того, при времени конденсации Ga 20 с наблюдалось возрастание количества сферических частиц.

В данных условиях конденсации плотность наночастиц Ga при 10 с составила $S = 1.98 \times 10^7 \text{ см}^{-2}$. Увеличение времени конденсации Ga до 15 с привело к возрастанию количества сферических частиц и формированию частиц треугольной формы. При этом наблюдалось увеличение плотности наночастиц на 15% (рис. 4б). Дальнейшее увеличение времени конденсации до 20 с способствовало значительному увеличению количества сферических наночастиц и их плотности на 41% (рис. 4в).

Сравнение результатов формирования наночастиц Ga, полученных в одинаковых условиях на подложках монокристаллического Si и стеклоуглеродных, свидетельствует о значительном различии их размеров и плотности. На подложках Si большее количество наночастиц Ga имело размеры меньше на 20–30 нм и меньшую на 2 порядка плотность ($\sim 10^7 \text{ см}^{-2}$) в сравнении с данными, полученными на стеклоуглеродных подложках ($\sim 10^9 \text{ см}^{-2}$) [12]. Это может быть результатом различия физико-химических свойств поверхности подложек и их теплопроводности. Установлено, что на количество образующихся наночастиц

влияет поверхностное натяжение материалов [13]. В данном случае более низкое поверхностное натяжение Ga ($\sigma_{\text{Ga}} = 0.705 \text{ Н/м}$), чем поверхностное натяжение Si ($\sigma_{\text{Si}} = 0.87 \text{ Н/м}$), способствует уменьшению концентрации наночастиц Ga на подложке Si [14–16]. Наоборот, большее поверхностное натяжение Ga в сравнении со стеклоуглеродом ($\sigma_{\text{Cu}} = 0.300 \text{ Н/м}$) увеличивает концентрацию наночастиц, что подтверждается экспериментами [12].

Другим фактором, влияющим на формирование наночастиц, является различие температур на поверхности указанных выше подложек, зависящее от толщины и коэффициента теплопроводности их материалов. В процессе конденсации наночастиц верхняя поверхность подложек охлаждалась конвективными потоками аргона, а на нижнюю осаждались атомы Ga, испарившиеся из расплава. Меньшая толщина подложек Si ($d_{\text{Si}} = 0.715 \text{ мм}$) и больший коэффициент теплопроводности ($k_{\text{Si}} = 95 \text{ Вт м}^{-1} \text{ К}^{-1}$) в сравнении с параметрами стеклоуглеродных подложек ($d_{\text{Cu}} = 1.83 \text{ мм}$, $k_{\text{Cu}} = 5 \text{ Вт м}^{-1} \text{ К}^{-1}$) при идентичных условиях испарения расплава Ga [17, 18] оказали влияние на тепловые условия при формировании наночастиц за счет более интенсивного охлаждения подложек Si, чем стеклоуглеродных. Поэтому температура поверхности подложек Si была ниже стеклоуглеродных на несколько градусов, что дополнительно ограничивало увеличение размеров и плотности наночастиц Ga в процессе их конденсации. В результате указанных выше факторов размеры и плотность наночастиц Ga на кремниевых подложках были меньше, чем на стеклоуглеродных.

Таким образом, получение наночастиц Ga методом термического испарения на подложках монокристаллического Si продемонстрировало влия-

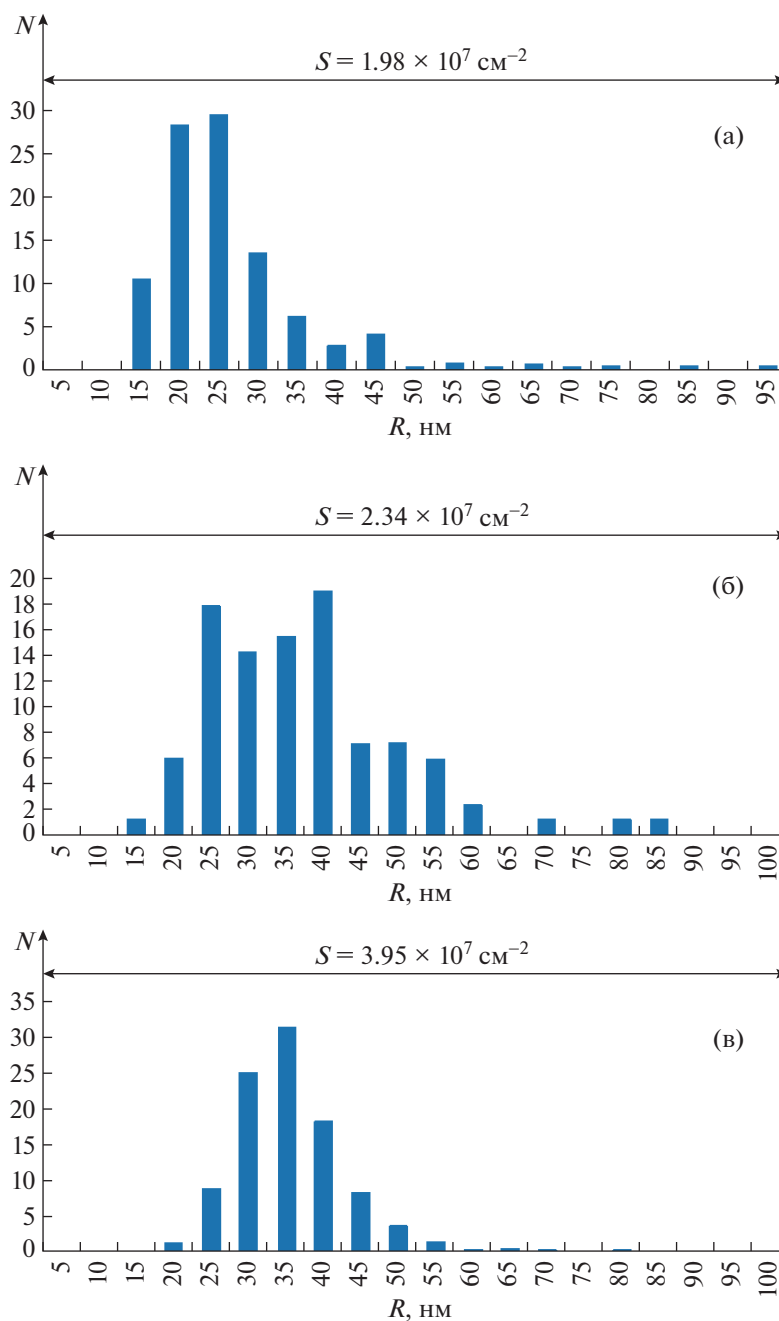


Рис. 4. Зависимости количества N частиц Ga от их размеров R на СЭМ-изображениях с учетом плотности распределения наночастиц S на подложках монокристаллического Si при времени конденсации 10 (а), 15 (б), 20 с (в).

яние технологических параметров, поверхностного натяжения материалов и тепловых условий на размеры и плотность осажденных наночастиц в процессе их конденсации.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Наноструктуры Ga размером 15–85 нм получены методом термического испарения в атмосфере аргона на подложках монокристаллического Si.

Наночастицы Ga были сформированы в течение 10, 15 и 20 с. Методом рентгеновской дифракции на поверхности монокристаллической подложки Si, параллельной плоскости (100), обнаружены оксиды SiO_2 и Ga_2O_3 , образовавшиеся вследствие воздействия атмосферных условий. С помощью интеллектуального компьютерного анализа данных установлено, что при времени конденсации Ga 15 с возросло количество сферических частиц и образование частиц треугольной формы. При

этом наблюдалось увеличение плотности наночастиц на 15%. При увеличении времени конденсации до 20 с сформировались наночастицы Ga сферической, треугольной и квадратной форм, а также наночастицы в виде стержней и многогранников. Кроме того, плотность сферических наночастиц увеличилась на 41%.

Было проведено сравнение результатов получения методом термического испарения в атмосфере аргона наночастиц Ga на кремниевых и стеклоуглеродных подложках.

Обнаружено влияние поверхностного натяжения материалов и тепловых условий поверхности подложек на формирование наночастиц Ga при термическом испарении.

Результаты работы продемонстрировали возможность получения наноструктур Ga различной формы на кремниевых подложках методом термического испарения в атмосфере аргона при времени конденсации до 20 с.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках выполнения работ по Государственному заданию ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" РАН с использованием оборудования ЦКП ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" РАН при поддержке Министерства образования и науки России.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Teske D., Drumheller J.E. // J. Phys.: Condens. Matter. 1999. V. 11 (25). P. 4935. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/11/25/312>
2. Charnaya E.V., Tien C., Lee M.K. et al. // Indium. N.-Y.: Nova Science Publ. Inc., 2013. P. 1.
3. Charnaya E.V., Tien C., Lin K.J. et al. // Phys. Rev. B. 1998. V. 58. P. 467. <https://doi.org/10.1103/physrevb.58.467>
4. Wu P.C., Khoury C.G., Kim T.-H. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2009. V. 131 (34). P. 12033. <https://doi.org/10.1021/ja903321z>
5. Yi C., Kim T.-H., Jiao W. et al. // Small. 2012. V. 8 (17). P. 2721. <https://doi.org/10.1002/smll.201200694>
6. Wu P.C., Kim T.-H., Brown A.S. et al. // Appl. Phys. Lett. 2007. V. 90. P. 103119. <https://doi.org/10.1063/1.2712508>
7. Losurdo M., Yi C., Suvorova A. et al. // ACS Nano 2014. V. 8 (3). P. 3031. <https://doi.org/10.1021/nn500472r>
8. Knight M.W., Coenen T., Yang Y. // ACS Nano. 2015. V. 9 (2). P. 2049. <https://doi.org/10.1021/nn5072254>
9. Küpers H., Bastiman F., Luna E. et al. // J. Cryst. Growth. 2017. V. 459. P. 43. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2016.11.065>
10. Matteini F., Tütüncüoğlu G., Potts H. et al. // Cryst. Growth Des. 2015. V. 15. P. 3105. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.5b00374>
11. Tauchnitz T., Nurmamyrtov T., Hübner R. et al. // Cryst. Growth Des. 2017. V. 17 (10). P. 5276. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.7b00797>
12. Kozhemyakin G.N., Belov Yu.S., Trufanova M.K. et al. // Inorg. Mater.: Appl. Res. 2022. V. 13 (3). P. 788. <https://doi.org/10.1134/S2075113322030200>
13. Суздальев И.П. Нанотехнология: физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов. М.: КомКнига, 2006. 592 с.
14. Физические величины: Справочник. Ред. Григорьева И.С., Мейлихова Е.З. М.: Энергоатомиздат, 1991. 1232 с.
15. Горелик С.С., Дашевский М.Я. Материаловедение полупроводников и диэлектриков. М.: Металлургия, 1988. 576 с.
16. Горшков В.С., Савельев В.Г., Федоров Н.Ф. Физическая химия силикатов и других тугоплавких соединений. М.: Высшая школа, 1988. 400 с.
17. Могилевский Б.М., Чудновский А.Ф. Теплопроводность полупроводников. М.: Наука, 1972. 536 с.
18. Чеканова В.Д., Фиалков А.С. // Успехи химии. 1971. Т. 40. № 5. С 777. <https://doi.org/10.1070/RC1971v040n05ABEH001927>

УДК 548.527

АТОМНО-СИЛОВАЯ МИКРОСКОПИЯ И СТРОИТЕЛЬНАЯ ЧАСТИЦА ВО ФЛУКТУАЦИОННОЙ ТЕОРИИ РОСТА КРИСТАЛЛА

© 2023 г. В. И. Ракин^{1,*}

¹Институт геологии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар, Россия

* E-mail: rakin@geo.komisc.ru

Поступила в редакцию 02.11.2022 г.

После доработки 20.12.2022 г.

Принята к публикации 21.12.2022 г.

Обсуждаются особенности применения низкоэнергетического атомно-силового микроскопа (АСМ) для изучения динамического процесса роста грани с позиции флуктуационной модели роста кристалла. Показано, что взаимодействие зонда с участком растущей поверхности кристалла в масштабе времени, характерном для последовательности флуктуаций свободной энергии, служит ограничивающим фактором для построения изображения поверхности растущей грани. Продемонстрировано согласие феноменологического и квантового (по соотношению неопределенностей) описаний эффекта предельного увеличения растущей грани кристалла в АСМ. Обсуждаются также особенности регистрации роста ступени на грани кристалла с помощью просвечивающего/сканирующего электронного микроскопа высокого разрешения в газовой среде. Эффект предельного увеличения при наблюдении роста в АСМ служит основанием для обсуждения концепции переходного состояния вещества при топомехимической реакции роста кристалла и феномена строительной частицы.

DOI: 10.31857/S0023476123020133, EDN: BSEOP1

ВВЕДЕНИЕ

К группе макроскопических явлений, обладающих квантовой природой элементарных процессов, относится и рост кристалла. Достаточно вспомнить, что дискретный спектр энергии валентного электрона отдельного атома при встраивании последнего в закономерную пространственную упаковку кристалла преобразуется в зонную структуру. На макроуровне этот процесс сопровождается выделением необратимой тепловой энергии кристаллизации и в конечном итоге приводит к образованию макроскопического кристалла-многогранника, форма которого отражает симметрию кристаллической структуры. Поэтому в физическом описании макроскопического процесса роста кристалла неизбежно присутствуют квантовый аспект.

В диапазоне масштабов от 0.1 нм до (условно) 100 нм происходят первичные процессы кристаллизации, для анализа которых обычно используется понятие строительной частицы. В модели Косселя под строительной частицей понимается атом, но позже, особенно для ионных кристаллов, строительная частица перестала нести определенное содержание, поскольку в теориях роста, представляющих собой физические модели макроскопического процесса кристаллизации, нет

необходимости в строгом определении этого понятия.

С созданием атомно-силового микроскопа (АСМ) в 1982–1985 гг. Г. Биннигом, К. Куэйтом и К. Гербером появилась возможность “наблюдать” и изучать рельеф поверхностей различных тел в нанометровом масштабе [1]. Поражающие воображение характеристики различных вариантов зондовой микроскопии (туннельной, силовой, магнитной, кельвиновской, емкостной, деформационной, термической и др.) дали исследователям возможность применять АСМ для изучения “элементарного” динамического явления роста кристалла — перемещения ступени роста на растущей грани кристалла [2–6]. Появился инструментальный метод, гипотетически позволяющий непосредственно увидеть строительную частицу растущего кристалла.

Но одновременно возникла новая проблема. При наблюдении объектов нанометрового размера критически важным стало представление Н. Бора о роли макроскопического прибора, преобразующего свойство микрообъекта в его макроскопическую характеристику, доступную для наблюдения [7]. Можно допустить, что на АСМ-исследованиях роста кристалла вполне могут отражаться квантово-физические ограничения, описываемые соотношением неопределенностей Гейзенберга.

Известно, что соотношение неопределенностей является одной из базовых концепций квантовой механики, позволяющей, с одной стороны, осознать непреодолимые трудности одновременной регистрации свойств квантовых объектов, сопряженных в рамках понятия действия, с другой — их объективную дуалистичность, усложняющую макроскопическую интерпретацию результата взаимодействия измерительного прибора с объектом, составляющим (по Н. Бору) нераздельную часть наблюдаемого явления [7]. Причем соотношение неопределенностей служит, как правило, не для расчета конкретной физической задачи, но для оценки размеров области, в которой взаимодействие прибора с микрообъектом имеет определяющее значение.

Отступая от темы, вспомним, что согласно представлениям Н. Бора существование жизни связано с квантовыми закономерностями организации органического вещества [7]. ДНК является носителем квантово-химических свойств набора из четырех аминокислот, а линейно упорядоченное соединение их в макромолекулу определяет механизм наследования жизни макроскопических объектов. Механизм наследования как макроскопический феномен уникального свойства живого вещества реализуется не только на уровне ограниченного числа химических элементов как квантовых объектов, участвующих в образовании макромолекулы нуклеиновой кислоты, но и на уровне комплементарного, также квантового по своей природе соединения небольших по размеру молекул азотистых оснований в нуклеотидную цепь ДНК.

Аналогично может быть интерпретирована структура кристалла, пространственная трансляционная упорядоченность которого проявляется на макроуровне в наборе характерных макроскопических физических свойств, с успехом служащих для диагностики минерала как макрообъекта. Вероятно, при наблюдении элементарных событий роста кристалла квантовые закономерности могут проявиться в более широких пределах, характерных даже для области термодинамических явлений. Учитывая данное обстоятельство и опираясь на термодинамические и квантовые закономерности, попытаемся ответить на вопрос о существовании так называемой строительной частицы кристалла [4, 8], без упоминания которой не обходится ни одна теория роста кристалла.

ГРАНЬ КРИСТАЛЛА В АТОМНО-СИЛОВОМ МИКРОСКОПЕ

Наблюдение растущей грани кристалла методом атомно-силовой микроскопии имеет явное физическое ограничение и регистрировать динамический процесс роста редко удается без сбоя [4]. Чем большее увеличение задается аппаратно,

тем большие трудности возникают в процессе наблюдения.

Флуктуационная теория роста кристалла [9, 10] опирается на явление флуктуации свободной энергии, в ходе релаксации которой все явления можно описать ньютоновской динамикой. Обсуждается нерешенная в науке проблема времени, обусловленная противоречием между обратимостью времени в ньютоновской динамике и необратимостью времени в термодинамике. Один из вариантов обхода проблемы времени осуществлен с помощью предельного перехода в теории вероятностей [11].

В рамках флуктуационной теории обсудим особенности АСМ-наблюдений растущей грани кристалла.

Если зонд АСМ находится в пределах одного пикселя изображения активно растущей элементарной ступени в течение большего отрезка времени, чем средний интервал между термодинамическими флуктуациями, игла кантилевера неизбежно будет влиять на релаксационный процесс. Тогда синтезируемое программными средствами микроскопа изображение ступени будет недоступно [10]. При этом вдали от ступени квазиравновесное устойчивое состояние грани может быть легче зарегистрировано. Заметим, что промежутки времени между флуктуациями как минимум на порядок превышают время релаксации средней флуктуации. Однако нарушения релаксационных процессов на всей площади окна со стороны L будут происходить на каждом пикселе поля изображения, вызывая лавинообразный рост зашумленности большой площади изображения.

Учитывая алгоритмы фильтрации, используемые в программе построения изображения (чаще используется медианная фильтрация в масштабе нескольких пикселей s вокруг анализируемой точки [6, 12]), а также среднюю область X десорбции примесей в результате флуктуации свободной энергии [9, 10], можно вычислить критический масштаб съемки, меньше которого изображение растущей грани не отражает реальную картину:

$$L_0 = \frac{Xt_0}{2m\Delta t}, \quad (1)$$

где t_0 — время съемки одного кадра изображения, m — число строк сканирования и число пикселей в строке, Δt — характерное время между отдельными независимыми флуктуациями. Делитель 2 учитывает обратный ход зонда при построчном сканировании.

В АСМ-исследованиях роста кристалла область десорбции X , в рамках которой локальные скорости тангенциального роста ступени взаимозависимы, вычисляется с помощью автокорреля-

ционной функции, построенной по перемещениям точек ступени за интервал времени между двумя кадрами АСМ. При обращении на всей наблюдаемой однородной поверхности грани автокорреляционной функции в ноль вычисляется длина корреляции событий на одной ступени — размер области десорбции [9]. На грани (100) кристалла диоксида ($\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$), растущего из водного раствора при нормальных условиях, средняя область десорбции X в поперечнике составляет 120–240 нм, а плотность элементарных ступеней — $0.5\text{--}4 \text{ мкм}^{-1}$ [9]. Ширина области корреляции зависит главным образом от температуры и плотности элементарных ступеней [10]. Согласно [9, 10] предельная ширина кадра L_0 при съемке растущей грани (100) диоксида составляет не менее 5 мкм (при $m = 256$ и окне усреднения $s = 12$).

С другой стороны, если эмпирическим путем выясняется, что при уменьшении размера кадра до величины L_0 становится невозможным получить адекватное изображение растущего участка грани, средний интервал времени между термодинамическими флуктуациями составляет

$$\Delta t = \frac{Xt_0}{2mL_0}.$$

Время релаксации флуктуации, на порядок меньшее интервала между флуктуациями, и эмпирический размер критического окна дают необходимые данные для оценки ряда кинетических параметров в модели дислокационного роста [10].

КВАНТОВЫЕ ОГРАНИЧЕНИЯ НАБЛЮДАЕМОГО РОСТА ГРАНИ В АТОМНО-СИЛОВОМ МИКРОСКОПЕ

Согласно принципу соответствия Бора предсказания двух смежных теорий должны совпадать, если их границы применимости сопрягаются на явлениях определенного масштаба. Попытаемся применить этот тезис на примере описанного выше предельного увеличения в АСМ.

Рассмотрим квадратный участок поверхности растущего молекулярного кристалла со стороной L (линейное разрешение по двум направлениям m пикселей). Минимальная ширина ячейки поверхности, которая отображается пикселем на изображении — L/m , содержит число поверхностных молекул $N = (L/m\delta)^2$, где δ — диаметр молекулы массой M в структуре кристалла и в проекции на плоскость исследуемой грани.

Зонд находится в пределах одной ячейки в течение времени не более $dt = t_0/(2m^2)$ секунд. Регистрируемое зондом событие — перемещение уровня поверхности в направлении нормали —

можно представить как движение объекта малого размера фиксированной массы. Оценим величину неопределенности регистрации этого события с помощью соотношения неопределенностей координаты и импульса:

$$\Delta x \Delta p \geq h,$$

где h — постоянная Планка. Примем условия не-большого пересыщения раствора, в результате которого возможно нарастание только единичной ступени в ячейке измерений. Неопределенность импульса в момент съемки можно представить, используя неопределенность интервала времени между событиями, приводящими к акту присоединения необходимого числа частиц общей массой NM к поверхности грани в измеряемой ячейке

$$\Delta p = NM \Delta \left(\frac{x}{t} \right) = \frac{p}{t} \Delta t. \quad (2)$$

Здесь p — импульс частиц, пакет которых необходим для акта регистрации движения ступени в измеряемую ячейку:

$$p = \left(\frac{L}{m\delta} \right)^2 M \left(\frac{L}{m} \right) / \left(\frac{t_0}{2m^2} \right) = \frac{2L^3 M}{m\delta^2 t_0}.$$

Отметим, что именно этот пакет частиц представляет (по Бору) взаимодействующий с АСМ-прибором микрообъект. За неопределенность времени Δt в формуле (2) следует принять стандартное отклонение в законе распределения потока случайных флуктуаций свободной энергии, приводящих к актам десорбции примесей и релаксационным процессам на поверхности грани. Для экспоненциального закона распределения, описывающего простейший поток независимых случайных событий, стандартное отклонение совпадает с его средним значением.

Таким образом, неопределенность визуализации ступени на рельефе грани при фиксированном размере кадра составит не менее

$$\Delta x \geq \frac{h\delta^2 t_0^2}{4L^3 M m \Delta t}.$$

Наконец, если эту неопределенность регистрации ступени приравнять половине окна фильтрации изображения $\Delta x = sL/(2m)$, процесс роста грани кристалла может быть адекватно описанным при размере кадра не менее

$$L_0 \geq \left(\frac{h\delta^2 t_0^2}{2sM \Delta t} \right)^{1/4}. \quad (3)$$

Первым обстоятельством в приведенных выше оценках, способным вызвать возражения, является ансамбль строительных частиц, присоединившихся к поверхности грани в поле единичной ячейки регистрации. При этом его трудно при-

Таблица 1. Размер кадра АСМ с учетом данных по экспериментам с диоксидином

$2M$, кг	t_0 , с	δ , м	Δt , с	s	X , м
8×10^{-25}	270	8.0×10^{-10}	0.025	12	0.24×10^{-6}

нять за самостоятельную частицу, поскольку он составлен из множества молекул, гипотетически обладавших свободой перемещения в пространстве раствора до момента присоединения к поверхности кристалла. Модуль импульса такого неупорядоченного ансамбля молекул статистически близок к нулю. Но, поскольку задачей является оценка минимальной неопределенности локализации наблюдаемого события (перемещения ступени в ячейку в момент измерения), можно воспользоваться представлением об ансамбле молекул как компактном пакете, движущимся в заданном направлении (максимальный случай импульса) и обладающим свойствами частицы. Заметим, что истинное значение импульса не является целью измерений и в силу принципа дополненности им можно пренебречь для увеличения точности измерения координаты.

Второе обстоятельство связано с адсорбцией примесей на свободных связях атомов, завершающих релаксационные процессы на участке десорбции. Согласно флуктуационной модели основную часть времени примеси покрывают поверхность кристалла, и зонд находится в электростатическом взаимодействии с такой квазиравновесной поверхностью, поэтому в отсутствие роста мономолекулярный слой примесей (в рамках теории Ленгмюра) можно не учитывать. Однако при релаксации флуктуации свободной энергии и росте грани вторичная адсорбция атомов примеси является неотъемлемой частью явления. В таком случае число молекул, присоединившихся к поверхности в ячейке, удваивается. Иными словами, под параметром массы в выражении (3) следует понимать сумму масс строительных молекул и молекул примеси, завершающих релаксационный процесс. Для особо чистых систем кристаллизации можно использовать удвоенное значение массы молекулы, считая, что молекула, присоединившаяся не комплементарно к центру адсорбции, может быть расценена как примесь.

В результате размер кадра АСМ с учетом данных по экспериментам с диоксидином (табл. 1) должен превышать 2.8 мкм, что вполне согласуется с приведенной выше оценкой (5 мкм), полученной из макроскопических соображений.

Искомой неизвестной величиной является не размер минимального окна изображения L_0 , примерное значение которого легко установить из опыта, а среднее значение интервала между флук-

туациями Δt в точке на поверхности растущей грани диоксида (0.025 с). Время релаксации флуктуации, согласно принципу локального равновесия, принимает по крайней мере на порядок меньшее значение — 2.5 мс.

Заметим, что длина волны де Бройля для направленного движения пакета молекул, формирующих ступень в минимальной ячейке изображения в момент измерений кинетики роста, легко вычисляется

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{hm\delta^2 t_0}{2L_0^3 M}$$

и для диоксида составляет 1.6 мкм. Полученная величина также подчеркивает эффект дelokализации измеряемого объекта (пакета молекул) в ходе прецизионных АСМ-измерений и подтверждает наличие эффекта предельного увеличения.

Несмотря на то что для исследования кинетики роста кристалла как необратимого макроскопического феномена используется время, элементарный интервал которого составляет для обсуждаемого процесса порядка одной минуты [10], в расчетах неопределенностей (3) используется общепринятое физическое время, имеющее свойство обратимости. В этом факте не содержится противоречия, поскольку неопределенность координаты зарегистрированной ступени не используется непосредственно в расчетах кинетики роста кристалла, а эффект предельного увеличения в атомно-силовой микроскопии, ограничивающий более детальные исследования поверхности, не влияет на расчеты кинетики процесса согласно флуктуационной теории роста [10].

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

При термодинамическом равновесии кристалла с раствором в ходе релаксации флуктуации свободной энергии вероятность присоединения строительной молекулы к излому элементарной ступени равна вероятности отрыва. Поэтому после акта десорбции при феноменологической интерпретации процессов можно обсуждать только вторичную адсорбцию молекул примеси. Поскольку структура поверхности, основное время покрытой адсорбатом, является равновесной [13, 10], других изменений на грани не происходит. В данной обстановке при той же температуре системы, при которой перед этим происходил рост, величина импульса пакета молекул адсорбата вдвое меньше, а критический размер окна АСМ согласно (3) увеличится только на 20%. Поэтому непрерывный переход от роста к термодинамическому равновесию не приведет к заметному изменению условий наблюдения поверхности кристалла.

Однако в случае извлечения кристалла из кристаллообразующего раствора его поверхность очищается от растворителя и растворенного компонента. Формируется новая термодинамическая система, быстро приходящая к равновесию, и молекулы адсорбата будут поставлять газовая фаза. Кроме изменения размеров присоединяющихся молекул примеси изменится закон распределения размера области воздействия флуктуаций свободной энергии на грань кристалла. В газовой среде они будут оказывать иное влияние на поверхность кристалла, и, что особенно важно, время релаксации флуктуации при отсутствии конкуренции со стороны строительных частиц значительно уменьшится. Все это создает условия для более точных наблюдений поверхности при больших увеличениях. Тем не менее фактор десорбции—адсорбции примесей на поверхности грани кристалла при наблюдении ее в условиях земной атмосферы остается принципиально неустранимым, как и эффект предельного увеличения в АСМ, реализующийся уже на меньших масштабах.

В вакууме флуктуации свободной энергии меняют свою природу и проявляются в характере физического взаимодействия зонда с поверхностью кристалла. Эти явления трактуются как шумы измерительной системы, также ограничивающие возможности регистрации объектов нанометрового размера [12].

ВЫСОКОРАЗРЕШАЮЩИЕ АСМ-НАБЛЮДЕНИЯ РОСТА КАЛЬЦИТА

Рассмотрим результаты эксперимента по АСМ-наблюдению роста грани основного ромбоэдра кальцита (в обозначениях морфологической гексагональной ячейки Браве — грань $(10\bar{1}1)$) при нормальных условиях, представленные в докладе японских исследователей из университета г. Каназава [14] на симпозиуме ACSIN-12 & ICSPM21.

Исследователи добились впечатляющих технических результатов. Размер кадра изображения растущей грани кристалла составляет 10×5 нм, а время съемки — 2 с. В ходе выступления на конференции был продемонстрирован смонтированный фильм, а в тезисах приведены четыре кадра этого фильма, где зафиксировано последовательное положение элементарной ступени через интервал в 10 с. Заметно, что тангенциальная скорость роста ступени флуктуирует, но в среднем составляет 0.1 нм/с. Заявленное разрешение кадра составляет 512×256 пикселей, а время регистрации сигнала условно в пределах одного пикселя в режиме частотной модуляции не превышает 10^{-5} с. Такой период времени близок к длительности релаксационных событий на грани кристалла, растущего при нормальных условиях

эксперимента [10]. Согласно положениям флуктуационной модели можно утверждать, что при нахождении зонда в области активной ступени роста значительная часть измерений будет представлять случайный шум. Поэтому вполне ожидаемо, что в результате выполнения пространственной фильтрации на сформированном изображении грани ступень оказывается размытой в виде темной полосы шириной 1 нм [14], даже не смотря на то, что техническое разрешение АСМ-прибора составляет 0.02 нм. В эту полосу укладывается не менее двух элементарных ячеек кальцита в проекции на грань спайного ромбоэдра. Заметим также, что при синтезе изображения на приведенных кадрах проявляется случайная муаровая сетка с периодом от 0.3 до 1 нм, не связанная с периодичностью кристаллической структуры кальцита.

ВИЗУАЛИЗАЦИЯ ПОСЛОЙНОГО РОСТА КРИСТАЛЛА МЕТОДОМ ЕТЕМ

Метод просвечивающей/сканирующей электронной микроскопии в газовой среде (ЕТЕМ) был использован для наблюдения в режиме сканирования послойного роста игольчатых кристаллов GaAs диаметром ~ 25 нм методом ПЖК (пар—жидкость—кристалл) [15, 16]. Катализатором служила капля расплавленного золота. Условия эксперимента допускали политипные переходы структуры нарастающего вещества (структуры сфалерита и вюрцита).

Как известно, для электронного микроскопа справедлив дифракционный критерий Аббе. Разрешение прибора, определяемое длиной волны де Бройля электрона, связано с ускоряющим напряжением простой формулой $\lambda(\text{нм}) = 1.225/\sqrt{U(\text{В})}$. Поэтому задаваемое разрешение микроскопа $\lambda = 0.05$ нм в вакууме требует ускоряющего напряжения 2.4 кВ. Однако для просвечивания газовой среды в реакционной камере прибора ЕТЕМ (давление газа ~ 100 Па) используется напряжение до 300 кВ. Таким образом, энергия электрона, который взаимодействует со строительными частицами — атомами галлия или мышьяка, встраивающимися в структуру кристалла, достигает 5×10^{-14} Дж.

Заметим, что температуры капли катализатора и плавления арсенида галлия составляют соответственно 1337, 1511 К. Поэтому рост кристалла GaAs возможен только при интенсивном отводе тепла и заряда из зоны кристаллизации и наблюдения. Если возгонка атомов галлия и мышьяка в вакууме возможна при температурах > 900 К, то энергия связи поверхностных атомов по порядку величины составляет $kT = 10^{-19}$ Дж. Можно предположить множество вариантов результатов

столкновения высокоэнергетического электрона со строительной частицей. Чем больше состояний возбужденной строительной частицы входит в квантовую суперпозицию многочастичных взаимодействий с атомами кристалла, тем меньше вероятность встраивания ее в структуру. Важным фактором служит кулоновское отталкивание между возбужденной частицей и кристаллом.

Процедуре визуализации ребра игольчатого кристалла с заявленным разрешением 0.054 нм/пиксель посвящена значительная техническая часть работы [16]. Были использованы алгоритмы сегментации изображения, поиска краев, сглаживания по Гауссу и преобразования Хафа, представляющего дискретный аналог преобразования Радона, который, в свою очередь, является методом фурье-синтеза изображения. В процессе обработки использовался, в том числе, ручной подбор параметров алгоритмов синтеза для отдельных кадров. В результате были созданы весьма впечатляющие фильмы о росте игольчатых кристаллов арсенида галлия [16]. Однако в них нерегистрируемая в момент встраивания строительных частиц ступень роста оказывается всегда закономерно размытой на область от 1 до 5 нм (от 2 до 10 элементарных ячеек арсенида галлия).

Таким образом, естественный предел увеличения характерен и для наблюдения *in situ* роста кристалла в высокоразрешающем электронном микроскопе, который очевиден даже без обращения к аргументам флуктуационной теории роста кристалла [9].

В [17, 18] тем же методом ЕТЕМ в режиме сканирования и при последующем синтезе изображения изучался процесс окисления серебра и меди в атмосфере кислорода под воздействием высокоэнергетического электронного пучка. Наблюдался процесс химической реакции между металлом и адсорбированным из окружающего газа кислородом. На металлических кристаллах серебра и меди с плотнейшей гранецентрированной кубической упаковкой атомов формировалось соединение с преимущественно ионной связью и структурой куприта — Ag_2O и Cu_2O . Заметим, что окисление металла существенно отличается от эксперимента по росту арсенида галлия. Окислительный процесс является высокоэнергетическим по сравнению с ростом кристалла. Он лимитирует рост оксидов и обладает малой скоростью. Кислород, вступая в ионную связь с поверхностным атомом, вырывает его из структуры кристалла или внедряется в приповерхностный слой и эпитаксиально образует ионный кристалл.

Понятно, что медленный “квазиравновесный” процесс реакции окисления, происходящий на поверхности хорошо проводящего метал-

ла, можно наблюдать, как справедливо утверждается [17, 18], “поатомарно”. Но “строительная частица” и само явление “встраивания” ее в структуру кристалла также остаются недоступными для непосредственного наблюдения.

ФЕНОМЕН СТРОИТЕЛЬНОЙ ЧАСТИЦЫ

Традиционно целью исследований роста кристалла являются физические закономерности встраивания строительных частиц в кристаллическую структуру. Однако нет ни одного свидетельства регистрации такого “элементарного” процесса и самой строительной частицы [4, 6, 14–18]. Формулировка научной задачи по исследованию кинетики роста кристалла обычно отсылает нас к феноменологическому уровню научного исследования макроскопической динамики топохимических процессов [19], а строительная частица при этом воспринимается как реально существующая, но не регистрируемая непосредственно в опыте единица вещества (атом, молекула, кластер), участвующая в закономерном формировании структуры кристалла. Описанный эффект предельного увеличения ростовых процессов на грани кристалла при зондовой микроскопии дает возможность обсудить феномен строительной частицы с макроскопической точки зрения в рамках флуктуационной модели роста кристалла.

Базовая концепция подразумевает активную конкуренцию строительных частиц с частицами примеси за основные центры адсорбции, представленные изломами элементарных ступеней [10]. Но формирование плоской поверхности грани с сохранением упорядоченной макроструктуры регулярно чередующихся прямолинейных элементарных ступеней в результате такого взаимодействия свидетельствует о разворачивании определенных кооперативных закономерностей встраивания и частиц в структуру кристалла, и адсорбции примесей. Важно отметить, что кинетические коэффициенты этих двух процессов близки по величине [10]. По этой причине феномен строительной частицы можно рассматривать, используя понятие переходного состояния вещества, которое формируется на поверхности растущего кристалла в области десорбции [20–24].

С. Аррениус в классической работе “О скорости реакции инверсии тростникового сахара под действием кислот” [21] предположил существование части вступающего в реакцию вещества в форме активированного комплекса (переходного состояния), оказывающего чаще всего ингибирующее воздействие на кинетику реакции. При некоторых температурах вещества такого типа немного, но при других их количество значительно [21].

Теория переходного состояния (адсорбированного “активированного комплекса”) при топомимических реакциях развивается уже более 90 лет и включает в себя статистические квантовые расчеты [21, 22]. В частности, константу скорости образования активированного комплекса k предложено определять выражением [22]:

$$k = \chi(k_B T/h) \exp(-\Delta^\ddagger G/RT), \quad (4)$$

где χ — кинетическая постоянная, $\Delta^\ddagger G$ — энергия Гиббса активированного комплекса в расчете на моль вещества, k_B и h — постоянные Больцмана и Планка. В константе k в явном виде отражены три аспекта: термодинамический (равновесно-статистический), квантовый и кинетический. Заметим, что сам подход, одновременно сочетающий равновесный и неравновесный взгляд на макроявление, обладает известной уязвимостью [21, 24]. В основе константы скорости (4) остается классическое уравнение Аррениуса, исторически предложенное для описания кинетики неравновесного химического процесса, но имеющее тесную связь с каноническим равновесным уравнением Гиббса [20]. Об этом свидетельствует принцип Белла—Эванса—Поляни, не выходящий из рамок теории Аррениуса и констатирующий линейную зависимость между тепловым эффектом реакции и энергией активации процесса [22].

Для уравнения Аррениуса в приближении равновесного распределения Максвелла для идеального газа доказана (с использованием преобразования Лапласа) микроскопическая обратимость, означающая взаимно однозначный переход от макроскопического коэффициента скорости реакции по Аррениусу к микроскопическому сечению реакции [21]. Эта обратимость противоречит описанной выше проблеме времени и справедлива только в слабо неравновесном приближении, в котором время как важная физическая переменная не может использоваться в уравнениях теории в явном виде. На равновесные условия модели столкновений частиц указывают и квантомеханические расчеты сечения реакции, выполненные в приближении независимости функции столкновений от внутренних, равновесных квантовых чисел молекул реагентов [22].

Это противоречие между равновесным подходом к описанию неравновесной химической системы не позволяет в полной мере считать уравнение Аррениуса, как и теорию переходного состояния, строго теоретически обоснованным [20]. Однако идея переходного состояния, согласно которой активированный комплекс, содержащий компоненты среды кристаллизации (строительные частицы и молекулы примеси), должен на макроуровне описываться минимально возмож-

ной энергией Гиббса, обладает определенным рациональным зерном и может помочь объяснить низкие скорости роста кристалла.

Заметим, что во флуктуационной модели [9] фактор адсорбированной примеси основную часть времени роста обеспечивает квазиравновесные условия существования поверхности растущего кристалла и позволяет исключить события атомарного масштаба при обсуждении макроскопической кинетики роста грани. В этом контексте применяемое “квазиравновесное” по форме представления уравнение (4) в модели аррениусовской кинетики топомимической реакции присоединения вещества к грани кристалла можно использовать, но следует воспринимать его в масштабах, значительно превышающих интервал времени между флуктуациями свободной энергии. Ингибирующее свойство переходного состояния, обусловленное минимальным значением эффективной энергии Гиббса, может быть одной из причин достижения минимума поверхностной плотности производства энтропии в стационарном процессе химических превращений вещества на растущей грани кристалла.

Согласно постулату Хэммонда [23] в случае экзотермической реакции геометрия химических связей переходного состояния напоминает больше реагент, чем продукт, а при эндотермической реакции — больше продукт, чем исходное вещество. Для кристаллизации характерен первый случай (известным исключением является гелий). Поэтому в рамках постулата Хэммонда вполне допустимо классическое рассмотрение независимых процессов взаимодействия строительных частиц или частиц примеси с изломами элементарных ступеней — центрами адсорбции [10]. Но с другой стороны, между ними в пределах переходного состояния на поверхности грани возможно установление короткоживущих химических связей, о чем свидетельствуют близость кинетических коэффициентов встраивания [10] и сохранение характерного плоского рельефа грани в стационарном процессе роста. Хотя последнее свойство, вероятно, в большей степени обусловлено длительностью периодов равновесной адсорбции примесей на грани кристалла.

ВЫВОДЫ

АСМ является макроскопическим прибором, который, будучи примененным для низкоэнергетических исследований кинетики роста кристалла, демонстрирует свойства, типичные для взаимодействия прибора и объекта, широко обсуждавшиеся на заре квантовых исследований [7]. С развитием локальных и прецизионных наблюдений проблема интерпретации эмпирических

данных будет становиться все более актуальной. Согласно идее Н. Бора атомная и молекулярная упорядоченность в линейном, двумерном или трехмерном объекте способна транслировать квантовые свойства конденсированного вещества на большие интервалы масштаба — такие интервалы, в которых способны размещаться минимальные термодинамические объекты — флуктуации свободной энергии.

Несмотря на то что предельные линейные размеры обсуждаемых областей совпадают, интерпретация явлений может быть различна. Взаимодействие измерительного прибора с активными участками поверхности растущей грани кристалла должно описываться уравнениями классической или квантовой динамики, в которых формально допустима обратимость времени. Но изучение динамики роста кристалла, теория которого развивается в рамках макроскопической феноменологии, базируется на необратимости времени (второе начало термодинамики). В последнем случае, если характерное время низкоэнергетического взаимодействия зонда с локальным участком поверхности грани не превышает среднее время между флуктуациями свободной энергии, приводящими к десорбции примесей и актам присоединения строительного вещества к грани кристалла в результате релаксационных событий, реализуется термодинамический квазиравновесный подход. На уровне отдельных флуктуационных событий можно вводить понятие времени, но использовать его при обсуждении кинетики роста кристалла нет необходимости. Теория неравновесного роста кристалла реализуется на больших временных интервалах с определением элементарного времени стационарного неравновесного процесса [9, 10].

При исследовании неравновесного процесса роста кристалла с помощью низкоэнергетического АСМ флуктуационные процессы могут препятствовать регистрации изображения. Адекватное отображение наблюдаемого рельефа растущей грани возможно только при превышении определенного критического масштаба съемки, связанного с характерным интервалом времени между флуктуациями свободной энергии. Поэтому говорить о наноуровне исследования элементарных процессов роста, даже с помощью низкоэнергетического АСМ, преждевременно. Высокоэнергетическое воздействие электронного пучка оставляет гораздо меньше шансов для наблюдения акта встраивания строительной частицы в структуру растущего кристалла.

С одной стороны, можно расценивать теорию переходного состояния как макроскопическую модель, в малой степени помогающую понять элементарные атомарные процессы, происходя-

щие на неравновесной поверхности кристалла. Но с другой — рост кристалла как макроскопический феномен располагается в той же области масштабов, для которой разработана теория переходного состояния, поэтому подходы и методы теории переходного состояния могут помочь в описании конкретных задач роста кристалла. Важно учитывать, что линейная модель кинетики роста грани [10], как и аррениусовская модель переходного состояния, является только феноменологическим приближением к описанию физики элементарного процесса встраивания вещества в структуру растущего кристалла. А метод атомно-силовой микроскопии, применяемый для исследования роста кристалла *in situ*, по нашему мнению, к сожалению, не позволяет выявить структуру переходного состояния и “увидеть” строительную частицу кристаллизующегося вещества, не говоря уже о высокоэнергетических высоко-разрешающих электронных микроскопах в режиме сканирования, для которых техническая процедура синтеза изображения является еще более острой проблемой.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Binnig G., Quate C.F., Gerber Ch. // Phys. Rev. Lett. 1986. V. 56. P. 930.
2. De Yoreo J.J., Land T.A., Lee J.D. // Phys. Rev. Lett. 1997. V. 78. № 23. P. 4462.
3. Yaminsky I.V., Gvozdev N.V., Sil'nikova M.I., Rashkovich L.N. // Crystallography Reports. 2002. V. 47. Suppl. 1. P. S149.
4. Рашкович Л.Н., Петрова Е.В., Шустин О.А., Черневич Т.Г. // ФТТ. 2003. Т. 45. Вып. 2. С. 377.
5. Piskunova N.N., Rakin V.I. // J. Cryst. Growth. 2005. V. 275. e1661.
6. Ковальчук М.В., Толстухина А.Л. // Сб. Физика кристаллизации. К столетию Г.Г. Леммлейна. М.: Физматлит, 2002. С. 317.
7. Бор Н. Атомная физика и человеческое познание. М.: Изд-во иностр. лит. 1961. 151 с.
8. Чернов А.А. // Успехи физ. наук. 1961. Т. 73. Вып. 2. С. 277.
9. Rakin V.I. // Crystallography Reports. 2016. V. 61. № 3. P. 517.
<https://doi.org/10.1134/S1063774516020152>
10. Rakin V.I. // Crystallography Reports. 2022. V. 67. № 7. P. 1259.
<https://doi.org/10.1134/S1063774522070252>
11. Хинчин А.Я. Предельные теоремы для сумм независимых случайных величин. М.; Л.: ОНТИ НКТП СССР, 1938. 116 с.
12. Методологические аспекты сканирующей зондовой микроскопии. Сб. докл. IX междунар. конференции. Минск. 2010. С. 268.

13. *Ландау Л.Д.* // Сборник, посвященный семидесятилетию академика А.Ф. Иоффе. М.: Наука, 1950. С. 44.
14. *Miyata K., Asakawa H., Fukuma T.* // Abstracts ACSIN-12 & ICSPM21, November 4–8. 2013. Tsukuba. Japan. 6pB1-3.
15. *Harmand J.C., Patriarche G., Glas F. et al.* // Phys. Rev. Lett. 2018. V. 121. № 16. P. 166101.
16. *Panciera F., Baraissov Z., Patriarche G. et al.* // Nano Lett. 2020. V. 20. № 3. P. 1669.
17. *Zhang H., Xu T., Zhu Y. et al.* // Nanomaterials. 2021. № 11. P. 1021.
18. *Dong Z., Zhang L., Wang S., Luo L.* // NanoEnergy. 2020. № 70. P. 104527.
19. *Гликин А.Э.* Полимнерально-метасоматический кристаллогенез. СПб.: Изд-во “Журнал “Нева””, 2004. 320 с.
20. *Пригожин И.* Введение в термодинамику необратимых процессов. М.: Изд-во иностр. лит., 1960. 128 с.
21. *Штиллер В.* Уравнение Аррениуса и неравновесная кинетика: Пер с англ. М.: Мир, 2000. 176 с.
22. *Эйринг Г., Лин С.Г., Лин С.М.* Основы химической кинетики: Пер. с англ. М.: Мир, 1983. 528 с.
23. *Hammond G.S.* // J. Am. Chem. Soc. 1955. V. 77. P. 334.
24. *Rakin V.I.* // Crystallography Reports. 2022. V. 67. № 2. P. 294.
<https://doi.org/10.1134/S1063774522020122>

УДК (548.0+549):536.7

ВАРИАНТНОСТЬ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ СОСТОЯНИЕ ГРАННОЙ СИСТЕМЫ КРИСТАЛЛА

© 2023 г. Л. А. Адмакин¹, А. Л. Адмакин^{1,*}¹ООО “Международная ассоциация последипломного образования”, Санкт-Петербург, Россия* E-mail: admakin.leonid@yandex.ru

Поступила в редакцию 19.05.2022 г.

После доработки 05.07.2022 г.

Принята к публикации 29.07.2022 г.

Термодинамическими элементами гранной системы кристалла являются ретикулярные грани, разделенные на две однородные группы: базисные — систематические в гранной системе, и дополнительные, которые при росте кристалла сокращаются и исчезают. Дан анализ существующих методов оценки равновесия гранной системы и граней кристалла. Показано, что условие равновесия Гиббса для гранной системы, состоящей из базисных и дополнительных граней, не выполняется, оно справедливо лишь в случае базисного кристалла. Функциями интенсивных параметров гранной системы являются свободные координационные связи и температура. Давление не влияет на образование ретикулярных граней. Химические потенциалы компонентов кристалла инвариантны. Экстенсивными параметрами являются площади ретикулярных граней и энтропия. Выведена функция вариантности гранной системы. Разложением внутренних интенсивных параметров по выделенным группам граней получена расширенная форма условия Гиббса и показано, что базисные грани не влияют на равновесие кристалла, они инвариантны. Равновесие гранной системы определяется дополнительными гранями. Приведен пример расчета вариантности двух форм кристаллов циркона.

DOI: 10.31857/S0023476123020029, EDN: BPREJA

ВВЕДЕНИЕ

Равновесие — особое состояние физико-химической системы, при котором функция интенсивных параметров обращается в ноль. В фазовой системе такой функцией является правило фаз Гиббса. Гранная система также является физико-химической системой. Она посредством своих граней участвует в химических реакциях, может расти и приходиться в состояние равновесия. Но эта система — особенная [1]. В ней химические потенциалы компонентов инвариантны, так как грани имеют идентичный состав, а функции внутренних интенсивных параметров выполняют свободные координационные связи. Однако для гранной системы, представленной совокупностью ретикулярных граней, не получено функции, подобной правилу фаз. Поэтому равновесие кристалла оценивается различными методами: методом Гиббса, геометрическим методом Кюри—Вульфа, молекулярно-кинетическим методом и методом “цепей сильных связей”. В этих методах используются различные параметры, хотя равновесие конкретного кристалла при заданных термодинамических параметрах единственное. Состояния равновесия гранной системы констатируются качественно, оценки являются точечными, тогда как кристалл может расти и из-

менять свою форму. Все это подтверждает несовершенство упомянутых методов оценки равновесия. В настоящей работе анализируются перечисленные выше методы и выводится правило вариантности как термодинамический метод, количественно характеризующий состояния гранной системы.

СТРУКТУРНЫЕ ТИПЫ ГРАНЕЙ

Равновесие кристалла есть равновесие его ретикулярных граней. Это диктует их всесторонний анализ. Первое в кристаллографии разделение граней кристалла на типы было предложено Р.Ж. Гаюи [2]. Грани, которые появляются и исчезают одновременно в огранке кристалла, названы им *идентичными*. О. Браве [3] называл эти грани “*гранями одного рода*” и считал законом симметрии обязательность образования всех граней одного рода. Грани, различающиеся порядком узлов в кристаллической сетке, названы им *ретикулярными*. Браве, предвосхитив рентгеноструктурный анализ кристаллической структуры минералов, интуитивно ввел понятие *ретикулярной плотности*, характеризующее число узлов в единице поверхности грани,

положенное им в основу четырнадцати решеток, носящих его имя [4].

Бинарная систематика граней Браве однородная, так как ретикулярные грани различаются лишь ретикулярными плотностями и ориентировкой в координатных осях. Эта систематика вполне удовлетворяла потребности геометрической кристаллографии в терминологии гранных форм и сохранилась до настоящего времени. Разделял ретикулярные грани Дж.В. Гиббс [5], в его условии равновесия ($\sum \sigma_i F_i = \min$ при $v = 0$) площади F_i различных ретикулярных граней помечены индексом i . Последующий анализ равновесия и стабильности граней кристалла с точки зрения молекулярно-кинетической теории потребовал иного разделения граней на однородные группы. Так, И.Н. Странский [6, 7] различал грани по степени их гладкости и связывал этот признак с разными структурными направлениями в кристаллической сетке, а его ученик Б. Хонигман [8] выделил три группы граней: *G-грани*, или повторимо растущие с зеркально гладкой поверхностью, *W-грани*, или повторимо растущие с более или менее ясно выраженной шероховатостью, *V-грани*, или неправильно огрубленные, несовершенные.

Затем П. Хартман и У.Дж. Пердок [9] предложили свою систематику граней. С учетом анализа кристаллических сеток они приняли за основу то, что огранка кристалла определяется цепями сильных связей. Эффективный вектор такой цепи был назван “вектором цепи связи”, или *PBC*-вектором. Грани кристалла ими разделены на три группы: *F-грани*, параллельные двум *PBC*-векторам; *S-грани*, параллельные лишь одному *PBC*-вектору, и *K-грани*, не параллельные ни одному *PBC*-вектору. Недостатком обоих способов разделения граней является то, что они основаны на морфологических и геометрических понятиях, что делает невозможным придать таким граням термодинамический смысл и рассматривать их площади в качестве экстенсивных термодинамических параметров гранной системы.

Основным требованием к систематике должна быть легкая диагностика типов граней и они должны характеризоваться собственными парциальными свободными энергиями.

Принятая систематика ретикулярных граней. В гранных системах равномерными являются две группы ретикулярных граней:

- базисные ретикулярные грани (*b-грани*),
- дополнительные ретикулярные грани (*s-грани*).

Дополнительные ретикулярные грани, в свою очередь, распадаются на две подгруппы:

- реберные ретикулярные грани;
- вершинные ретикулярные грани.

Реберные грани проходят по системам параллельных узловых рядов одинаковых индексов, образованных отступающими (по Гаюи) рядами элементарных ячеек, вершинные – по системам вершин элементарных ячеек. Такое разделение ретикулярных граней имеет важное значение, так как отчасти раскрывает термодинамическую информацию богатого содержания.

Базисные ретикулярные грани (b-грани) – систематические элементы гранной системы, образованные соответствующими гранями элементарной ячейки {100} и имеющие те же миллеровские индексы, что делает эту группу инвариантной в границах устойчивости кристалла. Эти грани характеризуются наибольшими ретикулярными плотностями. Число *b*-граней в гранной системе определяется сингонией. Простая гранная система кристалла кубической сингонии характеризуется одной ретикулярной гранью, хотя в гранной форме возможны несколько идентичных граней, например в некоторых кристаллах алмаза [10]. Такая гранная форма растет по трансляционно-переносному механизму.

Базисная форма кристалла стабильна в границах устойчивости кристалла, характеризуется трансляционной симметрией и растет с сохранением индексов граней, т.е. выполняется перспективно-аффинное преобразование. Термодинамические свойства этих граней, из числа которых основными являются наибольшие ретикулярные плотности и, соответственно, наименьшие величины парциальной свободной энергии, делают базисные гранные системы устойчивыми в границах стабильности кристалла. В соответствии с кинетическим уравнением Аррениуса, определяющим зависимость коэффициента скорости химической реакции от температуры и аррениусовской энергии активации, эти ретикулярные грани характеризуются наименьшими в гранной системе скоростями роста.

Дополнительные ретикулярные грани (s-грани). Это обширная группа ретикулярных граней, имеющих индексы простых форм $\{hk0\}$ и $\{hkl\}$, плоскости которых ориентированы под различными углами к базисным ретикулярным граням. Дополнительные ретикулярные грани численно *перемежные* в гранной системе. В процессе роста кристалла их площади сокращаются и исчезают. В.Н. Лодочников писал: “при росте кристаллов более важные грани пожирают в процессе роста менее важные, вследствие чего на крупных кристаллах наблюдается меньшее число граней” ([11], стр. 744). Дополнительные ретикулярные грани характеризуются меньшими относительно базисных граней ретикулярными плотностями и, соответственно, большими величинами парциальной свободной энергии. Поэтому согласно с тем же уравнением Аррениуса эти грани характе-

ризируются относительно базисных граней наибольшими коэффициентами скоростей роста. Важнейшим свойством этих граней является способность сокращаться и исчезать при росте кристалла, что делает ретикулярные грани этой группы *переменными элементами* гранной системы. В результате гранная система, состоящая из базисных и дополнительных ретикулярных граней, при росте кристалла освобождается от дополнительных граней и превращается в базисную гранную систему. Следовательно, площади дополнительных ретикулярных граней являются *независимыми термодинамическими параметрами*.

Дополнительные ретикулярные грани ассоциируют с базисными гранями, и такие гранные системы являются гетерогенными, *bs*-гранными системами. Отметим, что *bs*-гранная система представлена двумя структурно различными ретикулярными гранями, из которых *b*-ретикулярные грани базисные, соответственно меньшими аррениусовскими энергиями активации и скоростями роста, чем определяется неравновесное состояние гетерогенной гранной системы кристалла.

Ретикулярные грани каждой из этих групп ведут себя однородно при росте кристалла, именно базисные ретикулярные грани могут только расти или находиться в равновесии. Дополнительные ретикулярные грани лишь сокращаются и исчезают. С исчезновением дополнительных ретикулярных граней остается *b*-кристалл.

Растворение разрушает гранную систему. Структурно однородные грани превращаются в однородную ксеноморфную поверхность с собственной величиной поверхностного натяжения. Кристалл исчезает, превратившись в кристаллическое тело с произвольной поверхностью, в котором визуально могут различаться прежние ретикулярные грани как реликтовые формы гранной поверхности.

ПРИНЯТЫЕ В ГЕОМЕТРИЧЕСКОЙ КРИСТАЛЛОГРАФИИ МЕТОДЫ ОЦЕНКИ РАВНОВЕСИЯ КРИСТАЛЛОВ

В теории химических реакций равновесие — основополагающее понятие состояния системы. Не много можно сказать о состоянии физико-химической системы, не определив ее равновесия. Теория равновесия гетерогенных фазовых систем начинается свою историю с классической работы Дж. В. Гиббса “О равновесии гетерогенных веществ” (1876–1878 гг.) [5] и основывается на введенных им понятиях химических потенциалов компонентов и выведенном правиле фаз, известном как правило фаз Гиббса. Правило фаз определяет вариантность фазовой системы и имеет вид

$$f = k + 2 - r, \quad (1)$$

где f — число степеней свободы, k — число компонентов в системе (внутренние интенсивные параметры), 2 — число внешних интенсивных параметров ($T + p$), r — число действительных фаз (внутренние интенсивные параметры), T — абсолютная температура, p — давление.

В функции (1) интенсивные параметры — независимые термодинамические переменные, легко определяемые, что делает количественное установление вариантности фазовой системы простым в приложении к конкретным системам.

Кристалл — иное образование. Это однородное кристаллическое вещество, ограниченное системой ретикулярных граней, характеризующихся собственными ретикулярными плотностями и, соответственно, собственными величинами парциальных свободных энергий. Совокупность ретикулярных граней представляет собой гранную систему, в которой нет элементов симметрии, кроме трансляционной/переносной симметрии. Гранная система характеризуется набором собственных термодинамических параметров [1]. В химических реакциях кристалл взаимодействует со средой своими ретикулярными гранями. Таким образом, ретикулярные грани являются аналогами фаз фазовой системы, а гранная система — аналогом фазовой системы. Предложено несколько методов оценки равновесия гранной системы. Рассмотрим эти методы.

Метод Гиббса — наиболее широко используемый метод определения равновесия кристаллов. Создав теорию гетерогенных фазовых систем, Дж. В. Гиббс [5] в рамках этой теории не мог оставить без рассмотрения проблему равновесия кристаллов. Он осознавал, что кристалл, являясь однородным кристаллическим веществом, не представляет собой фазу, но является особой системой, термодинамическими экстенсивными параметрами которой являются площади граней. Поэтому равновесие кристалла Гиббс [5] рассмотрел в рамках капиллярной теории и вывел условие равновесия кристалла, отличное от фазового равновесия:

$$\sum \sigma_i F_i = \min \quad \text{при} \quad V = \text{const}, \quad (2)$$

где σ_i — поверхностное натяжение грани, F_i — площадь грани, V — объем кристалла.

Поверхностное натяжение является константой каждой ретикулярной грани. Однако ретикулярные грани, площади которых учитываются как экстенсивные параметры в условии равновесия, записываются как формы одного рода. Совокупность ретикулярных граней гранной системы представляется, таким образом, однородной. Поэтому Гиббсом не было получено функции вариантности кристалла, подобной его знаменитому правилу фаз. Он указал лишь условие минимума свободной поверхностной энергии как точечного

равновесного состояния гранной системы. Однако гранная система при заданных условиях взаимодействует с окружающей средой, при этом одни ретикулярные грани могут лишь расти или находиться в равновесии, другие — сокращаться и исчезать. Разное термодинамическое поведение ретикулярных граней гранной системы характеризует ее как неоднородную/гетерогенную, и эта особенность Гиббсом не учитывалась. Чтобы выяснить причину и влияние этой особенности на равновесие гранной системы, проведем тщательный анализ выделенных групп ретикулярных граней.

В гранной системе все ретикулярные грани имеют идентичный химический состав, но различаются кристаллическими сетками, т.е. структурно различны. Это позволяет рассматривать ретикулярные грани разной ретикулярной плотности как аналоги полиморфных фаз [12], а их площади — как экстенсивные параметры гранной системы. Продолжая аналогии, нетрудно прийти к заключению, что термодинамическими аналогами компонентов фазовой системы являются *ненасыщенные координационные связи* ретикулярных граней, каждая из которых характеризуется собственной величиной парциальной свободной энергии или поверхностным натяжением. Следовательно, в гранной системе столько ненасыщенных координационных связей, сколько в ней ретикулярных граней, и в условии равновесия Гиббса ничто не противоречит однородности гранной системы. Однородными представляются ретикулярные грани в систематике О. Браве [3].

В действительности гранная система неоднородна (кроме кубических кристаллов), в ней ретикулярные грани разделяются на базисные и дополнительные. Грани каждой из этих групп однородны. Гранная система, состоящая из совокупности таких граней, гетерогенная, в ней базисные ретикулярные грани инвариантны, стабильны в границах устойчивости кристалла и имеют наименьшие скорости роста. Являясь систематическими, базисные грани появляются первыми при образовании кристалла, т.е. являются *первичными*. Они обусловлены гранями элементарной ячейки, соответствующей трансляционной/переносной симметрии.

Дополнительные грани имеют иные миллеровские индексы $\{0hk\}$, $\{hkl\}$, характеризуются наименьшими ретикулярными плотностями и, соответственно, наибольшими парциальными свободными энергиями и скоростями роста; при росте кристалла они сокращаются и исчезают. Поскольку наиболее устойчива система с наименьшей величиной свободной энергии, любой процесс, идущий с сокращением поверхности, будет самопроизвольным [13], необратимым. Таким образом, эти грани являются *вариантными*

элементами гранной системы, в которой могут наступать, подобно фазовой системе, нон-, моно- и дивариантные равновесия [14]. Эта важная особенность гранной системы не вытекает из условия равновесия Гиббса.

Разложим условие Гиббса (1) по группам ретикулярных граней:

$$\sum \sigma_b F_b + \sum \sigma_s F_s = \min \quad \text{при} \quad V = \text{const}, \quad (3)$$

где b и s — индексы базисных и дополнительных граней соответственно.

В этой форме функция минимума свободной энергии Гиббса представлена в виде суммы поверхностных энергий базисных и дополнительных ретикулярных граней:

— $\sum \sigma_b F_b$ — свободная энергия базисных ретикулярных граней;

— $\sum \sigma_s F_s$ — свободная энергия дополнительных ретикулярных граней.

В условии (3) базисные и дополнительные грани полярны в том отношении, что при росте кристалла первые только растут или находятся в равновесии, а вторые сокращаются и исчезают. Скорости изменения площадей запишутся как

$$dF_b/dt = v_b,$$

$$dF_s/dt = v_s.$$

Так как базисные грани характеризуются наибольшими ретикулярными плотностями относительно дополнительных граней и, соответственно, наименьшими значениями парциальной свободной энергии, для bs -гранной системы всегда выполняется условие

$$v_s > v_b, \quad (4)$$

или в другой записи

$$v_s/v_b > 1. \quad (4a)$$

Неравенство (4), как и его аналог (4a), является критерием необратимости самопроизвольного изменения bs -гранной системы при росте кристалла.

Пусть имеем кристалл с площадью базисных граней F_b и площадями F_{s1} , F_{s2} , F_{s3} , F_{s4} дополнительных ретикулярных граней (рис. 1). Примем, что в однородной среде площади изменяются по линейному закону. Тогда

— для базисных граней

$$F_{bj} = F_{bj}^0 + t \operatorname{tg} \varphi_{bj}; \quad (5)$$

— для дополнительных граней

$$F_{si} = F_{si}^0 - t \operatorname{tg} \varphi_{si}, \quad (6)$$

где F_{bj}^0 и F_{si}^0 — соответственно площади базисных и дополнительных граней в исходный момент вре-

мени. Из функций (5) и (6) дифференцированием определяются скорости изменения площадей:

— для базисных граней

$$dF_{bj}/dt = v_{bj} = \operatorname{tg} \varphi_{bj}, \quad (5a)$$

— для дополнительных граней

$$dF_{si}/dt = v_{si} = -\operatorname{tg} \varphi_{si}. \quad (6a)$$

Соотношение (5a) показывает, что площади базисных граней растут со скоростью $\operatorname{tg} \varphi_{bj}$ во времени, так как $\operatorname{tg} \varphi_{bj}$ положителен в первом тригонометрическом квадранте. В соотношении (6a) имеем иное. Здесь дополнительные грани изменяются со скоростью $-\operatorname{tg} \varphi_{si}$. Это означает, что $(-\operatorname{tg} \varphi_{si})$ — функция тригонометрическая, а не просто число и находится во втором квадранте, о чем свидетельствует знак минус. Наклон дополнительных граней в этом квадранте полярный относительно наклона базисных граней. Следовательно, если базисные грани, находясь в первом квадранте, могут расти со временем, то дополнительные грани второго квадранта могут лишь сокращаться в координате времени, при этом значение угла φ_{si} остается неизменно положительным. Знаки “+” или “−” перед тангенсом указывают, что треки изменения площадей b - и s -граней ориентированы противоположно друг относительно друга. В данном случае это означает, что, если грань с положительным тангенсом растет, то другая грань с отрицательным тангенсом должна сокращаться, что демонстрирует рис. 1. Величины скоростей остаются постоянными, поэтому отношение (4a) всегда выполняется.

Треки, отражающие изменения площадей базисных и дополнительных граней во времени, вследствие их полярности пересекаются, и это осуществляется для разных дополнительных граней в разные моменты времени (рис. 1). Стили изменения площадей этих граней определяются разными знаками: базисных как систематически растущих (знаки в (5a) положительны), дополнительных как систематически сокращающихся и исчезающих при росте (знаки в (6a) отрицательны), причем всегда выполняется условие $v_b < v_s$, поэтому bs -гранная система с исчезновением s -граней самопроизвольно и необратимо превращается в b -гранную систему.

При точечной оценке по методу Гиббса (2) функция $\sum \sigma_i F_i = \min$ при $V = \text{const}$ проявляется как однородная, так как нет разделения граней на группы. Кроме того, при $V = \text{const}$ площади ретикулярных и дополнительных граней как функции (5) и (6) изменяются полярно. Одновременный независимый рост b -граней и сокращение s -граней делают bs -гранную систему неравновесной, и минимума свободной энергии гранной системы нет — условие равновесия Гиббса (2) не вы-

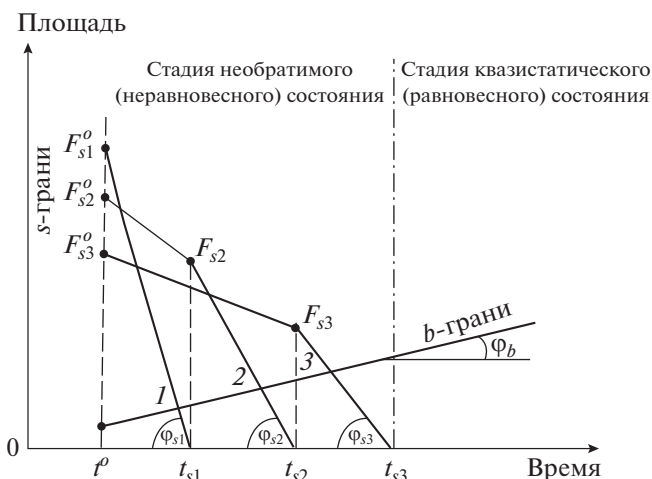


Рис. 1. Схема изменения площадей базисных и дополнительных ретикулярных граней при росте кристалла: F_{si}^0 — исходные площади дополнительных граней; F_{si} — текущие площади дополнительных граней; (1, 2, 3) — точки равных площадей базисных и дополнительных граней; $F_{si}^0 - t_{si}$ — треки изменения площадей дополнительных граней со временем; $F_{si}^0 - F_{si}$ — треки дополнительных площадей до исчезновения предшествующей грани; $F_{si} - t_{si}$ — треки дополнительных площадей до исчезновения каждой грани; штрихпунктирная линия — граница между гетерогенными bs -гранными системами необратимого (неравновесного) состояния и b -гранными системами квазистатического (равновесного) состояния; $\operatorname{tg} \varphi_{si}$ — и $\operatorname{tg} \varphi_b$ — модули скорости сокращения дополнительных граней и модуль скорости роста базисных граней соответственно.

полняется. На это впервые обратил внимание Н.Н. Шефтал [15], отметивший, что “уравнение относится к равновесию, а кристалл в равновесной форме все же вырастает” (стр. 36), но не дал объяснения этому явлению. Теперь оно получено.

Число базисных граней в кристалле постоянное. Как инвариант гранной системы эти грани сохраняют миллеровские индексы при росте кристалла, т.е. характеризуются трансляционной/переносной симметрией. Число дополнительных граней, наоборот, переменное. Эти грани сокращаются и исчезают при росте кристалла, который в итоге принимает базисную форму. Таким образом, bs -гранная система, состоящая из базисных и дополнительных граней, неравновесная. При росте кристалла она самопроизвольно и необратимо преобразуется в b -гранную систему. Из условия равновесия Гиббса (2) это не следует.

Если bs -гранная система эволюционирует необратимо в направлении b -гранной системы, то b -гранная система развивается иначе. Так как

миллеровские индексы базисных граней инвариантны, b -гранная система однородная и характеризуется трансляционной/переносной симметрией, оставаясь стабильной в границах устойчивости кристалла. В этом единственном случае условие равновесия Гиббса выполняется:

$$\sum \sigma_{bi} F_{bi} = \min \quad \text{при} \quad V_b = \text{const.} \quad (7)$$

Равновесие b -гранной системы особенное. Состояние, описываемое условием (7), обратимое, *квазистатическое*, а соответствующее ему равновесие называется *квазистатическим равновесием* [16]. Находясь в квазистатическом состоянии, такой кристалл может обратимо расти до крупных размеров, примером являются известные гигантские призматически-пирамидальные кристаллы кварца [17]. Лишь для базисной гранной системы, которая однородна, метод Гиббса справедлив.

Геометрический метод. П. Кюри [18] рассматривал равновесие кристалла по существу методом Гиббса. Аналогичным путем шел Г.В. Вульф [19], придав этому методу известную геометрическую интерпретацию, получившую практическое применение и дальнейшее развитие [20, 21]. Идея Вульфа состояла в простом представлении парциальной свободной энергии граней векторами, опущенными нормально к граням и исходящими из одной точки внутри кристалла. Образуется многогранник, который рассматривается равновесным. Модифицированным способом выбирается так называемая *примитивная ячейка Вигнера–Зейтца* [22], имеющая наименьший объем. Равновесными являются лишь примитивные ячейки, состоящие из базисных ретикулярных граней. Если таким же путем построить многогранник bs -гранной системы, этот многогранник будет неравновесным, а его форма – изменчивой при росте. Таким образом, геометрический метод не решает проблему равновесия, если кристалл содержит базисные и дополнительные ретикулярные грани.

Молекулярно-кинетический метод. Проблема равновесия кристалла может решаться также на молекулярно-атомном уровне, в котором рассматривается взаимодействие отдельной частицы (атома, молекулы) среды с поверхностью грани кристалла. Такой способ близок к первым статистическим исследованиям, на узость которых указывал Дж.В. Гиббс [5]. Молекулярно-кинетический метод был впервые изложен в работах В. Коссея [23] и И.Н. Странского [6], исследовавших равновесие грани расчетом энергии отрыва частицы от ее поверхности. Авторы полагали, что, если свободная энергия частицы меньше энергии отрыва, она прикрепляется к поверхности грани, занимая узел сетки ионного кристалла, а если энергия больше энергии отрыва, частица

возвращается в свою среду. Авторы разрабатывали этот способ на примере лишь кубического кристалла NaCl. Вместе с тем сложность применения метода возрастает с понижением симметрии и с возрастанием сложности химического состава кристалла. К таким кристаллам, особенно к силикатам, он практически неприменим. Б. Хонигман [8], учитывая это, подчеркивал, что проблеме роста и равновесия кристалла следует сводить к условию равновесия Гиббса, которое, как показано выше, выполняется лишь в b -кристалле, что является тривиальным, так как простые базисные кристаллы всегда равновесны.

Метод цепей сильных связей. Предложен П. Хартманом и У. Дж. Пердоком [9]. Авторы приняли за основу, что гранная форма кристалла определяется *цепями сильных связей*, а эффективный период каждого вида цепи связи рассматривается в качестве *вектора цепи связи*, или *PBC-вектора*. Несмотря на сложности применения этого метода к сложным кристаллам, ими сделан шаг вперед в разделении ретикулярных граней на типы с помощью PBC-векторов. Выделяются три группы граней кристалла:

- F -грани, или плоские грани, проходящие параллельно двум PBC-векторам;
- S -грани, или ступенчатые грани, плоскости которых параллельны только одному PBC-вектору;
- K -грани, или вершинные грани, плоскости которых проходят по вершинам углов элементарных ячеек и не параллельны ни одному PBC-вектору.

Присутствие этих граней в гранной системе зависит от сингонии кристалла. Например, в кристалле кубической сингонии имеются лишь F -грани, в кристаллах средней категории добавляются S -грани, в кристаллах низшей сингонии участвуют все три группы граней. Эта систематика граней однородна, так как она не предполагает разделения ретикулярных граней на однородные группы, поэтому невозможно охарактеризовать состояние гранной системы сложных кристаллов. Этот метод не решает противоречия, отмеченного Н.Н. Шефталем [15].

ВАРИАНТНОСТЬ ГРАННОЙ СИСТЕМЫ КРИСТАЛЛА

Вариантность – термодинамическое понятие, количественно характеризующее равновесие и термодинамическую степень свободы физико-химической системы. Для гранной системы вариантность представляет собой функцию равновесия ретикулярных граней и гранной системы в целом в зависимости от соотношения интенсивных параметров. При заданном соотношении интенсивных параметров определяется конкретный вид гранного равновесия. В основе метода вари-

антности лежит понятие гранной системы, термодинамическими элементами которой являются ретикулярные грани. При этом идентичные грани являются образцами соответствующих ретикулярных граней.

Внутренними интенсивными элементами гранной системы являются некомпенсированные координационные связи, которые определяют поверхностные потенциалы ретикулярных граней гранной системы. Мерой потенциалов ретикулярных граней является парциальная свободная поверхностная энергия. Каждая ретикулярная грань характеризуется собственной величиной парциальной свободной энергии. Разложением гранной системы на базисные и дополнительные ретикулярные грани констатируется инвариантность химических потенциалов компонентов, которые не влияют на равновесие кристалла. Внешним интенсивным параметром в гранной системе является температура, давление не влияет на образование граней. Внутренними экстенсивными параметрами являются площади ретикулярных граней. Экстенсивным параметром является также энтропия ретикулярных граней. Эти параметры определяют стиль изменения граней разных групп: базисные грани растут или находятся в состоянии равновесия, дополнительные, напротив, сокращаются и исчезают. Обратимся к выводу и анализу вариантности гранной системы.

Гранная система любого кристалла характеризуется собственным максимальным числом ретикулярных граней (ψ), являющимся ее константой. Такой многогранник назовем *максимальным многогранником*. Число действительных ретикулярных граней кристалла F_i — величина переменная. Эти грани образуют *действительный многогранник*. Полная площадь поверхности гранной системы кристалла

$$\sum_{i=1}^{\psi} F_i = F$$

или в относительных величинах

$$\sum_{i=1}^{\psi} \frac{F_i}{F} = \sum_{i=1}^{\psi} g_i = 1, \quad (8)$$

где F_i — площадь ретикулярной грани, F — площадь гранной системы, g_i — доля площади ретикулярной грани i в общей площади максимального многогранника.

Из того факта, что $\psi = \text{const}$, для одной ретикулярной грани может быть задано $(\psi - 1)$ значений величины g_i , так как равенство (8) — тождество. Соответственно, для всей гранной системы, состоящей из χ ретикулярных граней, получаем $(\psi - 1)\chi$. Однако не все из этих параметров могут изменяться произвольно, так как в состоянии равновесия часть граней связана между собой

уравнениями, которые задаются вполне определенными соотношениями ретикулярных площадей F_i/F_j . Для попарно связанных ретикулярных граней может быть составлено $(\chi - 1)$ независимых уравнений. Число таких уравнений для гранной системы составит $(\chi - 1)\psi$. Тогда число независимых переменных определится как

$$(\psi - 1)\chi - (\chi - 1)\psi = \psi - \chi.$$

Обозначив левую часть этого выражения индексом v , получим

$$v = \psi - \chi. \quad (9)$$

Уравнение (9) содержит независимые переменные, обусловленные внутренними интенсивными (ψ) параметрами гранной системы. Так как внешние параметры в это уравнение не входят, гранная система в этом состоянии является закрытой. Чтобы придать (9) общую форму, необходимо учесть внешние интенсивные параметры. Для гранной системы внешним параметром является температура, давление не влияет на образование граней. Тогда полное число независимых переменных гранной системы определится как

$$v = \psi + 1 - \chi. \quad (10)$$

В соотношении (10) содержится $\psi + 1$ внешних и внутренних интенсивных параметров гранной системы и χ интенсивных параметров действительной гранной системы. Параметр ψ обусловлен вариациями внутренних интенсивных параметров. 1 — число независимых внешних интенсивных параметров, представленных в гранной системе температурой, изменение которой обуславливает появление одной дополнительной ретикулярной грани. В любой гранной системе такая грань единственная, и она может быть названа термической. Так как давление не влияет на образование ретикулярных граней, оно в функции вариантности (10) не учитывается. Этим функция (10) формально отличается от функции правила фаз Гиббса (1), и это вполне очевидно, поскольку в гранной системе ретикулярные грани являются аналогами фаз фазовой системы при инвариантности давления. Например, в кристалле кубической сингонии ретикулярная грань куба влечет один интенсивный внутренний параметр. Но допускается притупление вершин с образованием октаэдрической ретикулярной грани. Последняя появляется не случайно, но обусловлена вариацией температуры. Эта грань термическая, дополнительная в гранной системе. Она сообщает кубическому кристаллу дополнительно одну степень свободы, и ее интенсивные параметры должны учитываться в ψ и χ . Это показывает, что в отличие от простого содержания функции правила фаз Гиббса, в гранной системе функция вариантности несколько осложняется. Это естественно, так как гранная система специфическая, не тождественная фазовой системе.

Функция (10) определяет число независимых интенсивных параметров, или степеней свободы гранной системы, и может быть названа *правилом вариантности гранной системы кристалла*, а символ v — *вариантность*. Тогда при равновесии $v = 0$, из (10) следует

$$\chi_{\max} = \psi + 1, \quad (11)$$

$$\text{при } T = \text{const} \quad \chi'_{\max} = \psi. \quad (12)$$

Равенство (11) учитывает вариацию внешнего интенсивного параметра — температуры T . Так, например, в кубическом кристалле $\psi = 1$. При вариации температуры происходит притупление вершин куба октаэдрической гранью. Гранная система становится кубо-октаэдрической с $\chi_{\max} = 2$.

Равенство (12) определяет ψ как максимально возможное в гранной системе данного кристалла число ретикулярных граней, базисных и дополнительных, при условии замкнутости гранной системы ($T = \text{const}$), в закрытой системе к гранной системе добавляется термическая грань согласно (11). Так как каждая ретикулярная грань несет один интенсивный параметр, следовательно, любая гранная система характеризуется собственным максимальным числом (ψ) независимых интенсивных параметров и, соответственно, таким же числом ретикулярных граней. Это число является термодинамической константой кристалла. Подчеркнем, что каждый интенсивный параметр, входящий в уравнение (10), имеет собственного носителя, каковым является индивидуальная ретикулярная грань. Поэтому каково в гранной системе максимальное число ретикулярных граней ψ , столько же в ней внутренних интенсивных параметров — парциальных свободных энергий. Соответственно, сколько в кристалле ретикулярных граней, столько в действительной гранной системе интенсивных внутренних параметров. И это очевидно, так как каждая ретикулярная грань является носителем собственного интенсивного параметра. Не является исключением и температура, вариация которой порождает образование термической ретикулярной грани. Скажем конкретнее, что каждый интенсивный параметр гранной системы, а это ретикулярные грани, несет интенсивный параметр собственной величины, и никакого иного понимания быть не должно.

Функция (10) неоднородна, так как содержит в качестве независимых переменных внутренние интенсивные параметры, связанные с базисными и дополнительными ретикулярными гранями, ведущими себя диаметрально противоположно при росте кристалла, что в явном виде не отражено. Дж.В. Гиббсом [5] этот факт не учитывался, тем самым допущена в предложенном им условии равновесия неточность. Покажем это. Для этого представим гетерогенную функцию (10) в виде

однородных составляющих по независимым интенсивным параметрам базисных и дополнительных ретикулярных граней, соответственно, получаем

$$v = (\psi_b + \psi_s) + 1 - (\chi_b + \chi_s), \quad (13)$$

$$\text{при } T = \text{const} \quad n = (\psi_b + \psi_s) - (\chi_b + \chi_s). \quad (14)$$

Функция (14) — источник обширного термодинамического содержания, чем не является уравнение (10). Особый интерес представляет случай, когда в гранной системе исчезают дополнительные ретикулярные грани, т.е. $\chi_s = \psi_s = 0$. Тогда из (14) получаем

$$v = \psi_b - \chi_b. \quad (15)$$

Так как базисные грани инвариантны, т.е. $\psi_b - \chi_b = 0$, из (15) следует

$$v = 0. \quad (16)$$

Таким образом, гранная система, состоящая из базисных ретикулярных граней, равновесна независимо от типа кристалла и его сингонии. Такие кристаллы устойчивы в границах стабильности кристалла, следовательно, могут встречаться в разных обстановках. Теперь понятно, почему в кубической форме гранной системы появляется одна степень свободы, обусловленная дополнительной октаэдрической ретикулярной гранью, так как всегда $\psi_b = \chi_b$.

Базисные грани не влияют на вариантность гранной системы, их можно назвать *индифферентными*. В этом случае функция (13) принимает вид:

$$v_s = \psi_s + 1 - \chi_s, \quad (16)$$

$$\text{при } T = \text{const} \quad v_s = \psi_s - \chi_s. \quad (17)$$

Дополнительные грани при росте кристалла исчезают, поэтому bs -гранная система превращается в инвариантную b -гранную систему, существование которой квазистатическое, обратимое. Такая гранная система равновесна и содержит систематическое число ретикулярных граней, стабильных в границах устойчивости кристалла.

В качестве примера рассмотрим кристалл циркона ZrSiO_4 . Циркон — аксессуарный минерал магматических и метаморфических пород. Сингония тетрагональная, вид симметрии дитетрагонально-дипирамидальный: $L^4 4L^2 5PC$. Распределение ретикулярных граней:

— базисные грани: $\{100\}$ тетрагональной призмы, $\{111\}$ тетрагональной дипирамиды;

— дополнительные грани: $\{110\}$ тетрагональной призмы, $\{331\}$ тетрагональной дипирамиды, $\{311\}$ дитетрагональной дипирамиды.

Для определения вариантности воспользуемся соотношениями (13) и (14). Имеем $\psi = \psi_b + \psi_s = (2+3) = 5$. Наиболее обычные кристаллы циркона представлены в двух формах:

– {100}, {111} и {110},

вариантность $v = (2 + 3) + 1 - (2 + 1) = 3$,

при $T = \text{const}$ $v' = (2 + 3) - (2 + 1) = 2$.

– {100} и {111},

вариантность $v = (2 + 3) + 1 - (2 + 0) = 4$,

при $T = \text{const}$ $v' = (2 + 3) - (2 + 0) = 3$.

Кристалл второй формы характеризуется более высокой вариантностью. Оба кристалла неравновесные, и эта неравновесность определяется дополнительными гранями. Если дополнительные грани исчезают, то для первого кристалла $v = 1$, $v' = 0$, для второго – $v = 1$, $v' = 0$, что и следовало ожидать.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Кристалл участвует в химических реакциях совокупностью своих граней, может расти и приходиться в состоянии химического равновесия. Однако гранная система специфическая, ее состояние отличается от состояния фазовой системы, но в геометрической кристаллографии функции, подобной правилу фаз Гиббса, ранее не было получено. Критически проанализированы применяемые для оценки равновесия кристалла методы, основанные на разных принципах, которые, однако, не удовлетворяют условиям равновесия. Выведена функция вариантности, связывающая внутренние и внешние интенсивные параметры гранной системы. В основу ее анализа положено разложение внутренних интенсивных параметров по группам базисных и дополнительных ретикулярных граней. Эти группы граней в отношении свойств гетерогенны и полярны, но каждая из групп однородная. Это определяет их стиль изменения гранной системы при росте кристалла. Базисные грани – систематические в гранной системе любого кристалла. Они могут расти или находиться в равновесии при росте кристалла и являются инвариантными в гранной системе. Дополнительные грани, напротив, переменные; они сокращаются и исчезают. Гранная система, состоящая из базисных и дополнительных граней, неравновесная, процессы ее изменения необратимы. При росте кристалла она последовательно освобождается от дополнительных граней и становится базисной гранной системой. Получен критерий необратимости ($v_s/v_b > 1$) bs -гранной системы кристалла. Базисная гранная система характеризуется квазистатическим состоянием и

равновесна при разных условиях в границах устойчивости кристалла.

Создан термодинамический метод оценки и анализа состояния и равновесия гранной системы кристалла. Теперь геометрическая кристаллография оснащена функцией термодинамической вариантности и вправе рассматриваться как физическая дисциплина.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Адмакин Л.А., Трубочёв А.И. // Кулагинские чтения: техника и технология производственных процессов: Материалы XXI Междунар. науч.-практ. конф. Чита: ЗабГУ, 2012. С. 87.
2. Гаюи Р.Ж. Структура кристаллов. М.: Изд-во АН СССР. 1962. 176 с.
3. Браве О. // Избр. науч. тр. Л.: Наука, 1974. С. 139–270.
4. Мильбурн Г. Рентгеновская кристаллография. М.: Мир, 1975. 256 с.
5. Гиббс Дж.В. Термодинамика и статистическая механика. М.: Наука, 1982. 584 с.
6. Stranski I.N. Zur // Theorie des Kristallwachstums. B. 136A. 1928. S. 259.
7. Stranski I.N. Forms of equilibrium of crystals // Diss. Far. Soc. 1949. V. 5. № 13. P. 13.
8. Хонигман Б. Рост и форма кристаллов. М.: ИЛ, 1961. 210 с.
9. Hartman P., Perdok W.G. // I–III. Acta Crist. 1955. V. 8. P. 49; 521.
10. Ферсман А.Е. Кристаллография алмаза. М.: Изд-во АН СССР, 1955. 566 с.
11. Лодочников В.Н. // Универсальный столбик Е.С. Федорова. М.: Изд-во АН СССР, 1953. С. 743.
12. Верма А., Кришна П. Полиморфизм и политипизм в кристаллах. М.: Мир, 1969. 275 с.
13. Скрейнмакерс Ф.А. Нонвариантные, моновариантные и дивариантные равновесия. Л.: ИЛ, 1948. 214 с.
14. Свелин Р.А. Термодинамика твердого состояния. М.: Металлургия, 1968. 315 с.
15. Шефталъ Н.Н. // Процессы реального кристаллообразования. М.: Наука, 1977. С. 31.
16. Леонтович М.А. Введение в термодинамику. Статистическая физика. М.: Наука, 1983. 416 с.
17. Минералы. Т. 2. Вып. 2. Простые окислы. М.: Наука, 1965. 342 с.
18. Кюри П. Избранные труды. М.: Наука, 1955. С. 114.
19. Вульф Ю.В. Избранные труды по кристаллофизике и кристаллографии. М.: Гостехиздат, 1952. 344 с.
20. Herring C. // Phys. Rev. 1951. V. 82. № 1. P. 87.
21. Wolff G.A., Guatieri J.G. // Am. Mineral. 1962. V. 47. № 3. P. 562.
22. Куммель Ч. Введение в физику твердого тела. М.: Наука, 1978. 792 с.
23. Kossel W. // Zur Theorie die Kristallwachstums. Berlin: Nach. Ges. Wiss. Göttingen, 1927. S. 136.