

СОДЕРЖАНИЕ

Том 67, номер 4, 2022

ОБЗОРЫ

- Кристаллохимия минералов группы лабунцовита
Р. К. Расцветаева, Н. В. Чуканов 507
- Особенности электрических свойств различных материалов
В. М. Фридкин, Т. Г. Головина, А. Ф. Константинова, Е. А. Евдищенко 532

КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКАЯ СИММЕТРИЯ

- Информационная сложность порождающего подмножества кристаллографических групп
А. М. Банару, Д. А. Банару, С. М. Аксенов 561

СТРУКТУРА НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

- Синтез и кристаллическая структура нового представителя семейства водных дифосфатов – $(\text{NH}_4)_2[\text{Mg}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$
А. И. Евдокимов, А. М. Антипин, О. А. Гурбанова, А. С. Волков, О. В. Димитрова 571
- Синтез и структура монокристаллов $\text{Sc}_{2-x}\text{Tm}_x(\text{VO}_3)_2$
А. М. Антипин, Е. А. Волкова, В. Н. Ковалев, Е. Ю. Боровикова, В. О. Япаскурт 578
- Новый микропористый дифосфат хлорид меди в ряду гомеотипных соединений: гидротермальный синтез, кристаллическая структура и особенности кристаллохимии
Г. В. Кирюхина, О. В. Якубович, О. В. Димитрова, А. С. Волков 586

СТРУКТУРА ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

- Структура, состав и свойства образцов хлопкового пуха в зависимости от методов карбонизации
В. Е. Асадчиков, И. Г. Дьячкова, Д. А. Золотов, А. С. Кумсков, А. Л. Васильев, В. В. Берестов 597
- Строение и физико-химические свойства трех структурных форм органического люминофора 2-((2-бензо[d]тиазол-2-ил)фенил)карбомаил)бензойной кислоты
Л. Г. Кузьмина, С. И. Беззубов, С. В. Кулагин, Б. М. Болотин 608
- Структурные особенности комплекса $\text{Cu}(\text{II})$ с 5-фенилтетразолат анионом и 4,4'-диметил-2,2'-бипиридином
К. С. Смирнова, Ю. А. Голубева, Е. В. Лидер 617

СТРУКТУРА МАКРОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

- Предварительные рентгеноструктурные исследования оболочечного белка E вируса клещевого энцефалита дальневосточного подтипа штамма Софьин
К. М. Дубова, А. В. Власкина, Д. А. Корженевский, Ю. К. Агапова, Т. В. Ракитина, В. Р. Самыгина 623
- Кристаллизация и предварительное рентгеновское исследование рекомбинантной фосфорибозилпирофосфатсинтетазы I из *Thermus thermophilus* HB27
Ю. А. Абрамчик, В. И. Тимофеев, Н. Е. Жухлистова, М. Б. Шевцов, И. В. Фатеев, М. А. Костромина, Е. А. Заяц, И. П. Куранова, Р. С. Есипов 628

Моделирование взаимодействия цитохрома С с липидным бислоем
*П. Д. Короткова, А. А. Юрченко, В. И. Тимофеев, Д. Д. Подшивалов,
А. Р. Гусельникова, А. Б. Шумм, Ю. А. Владимиров*

632

ПОВЕРХНОСТЬ, ТОНКИЕ ПЛЕНКИ

Определение модуля Юнга в кристаллах триглицидсульфата
с послойным распределением примеси

*Р. В. Гайнутдинов, А. К. Лашкова, Д. А. Золотов, В. Е. Асадчиков,
А. А. Ширяев, А. Г. Иванова, Б. С. Роцин, В. Н. Шут, И. Ф. Кашиевич,
С. Е. Мозжаров, А. Л. Толстихина*

636

Исследование фазового состояния поверхностных слоев быстрорежущих сталей
на основе Fe–W–C после азотирования

Б. Е. Винтайкин, А. Е. Смирнов, Я. В. Черенков

645

РОСТ КРИСТАЛЛОВ

Рост кристаллов линейных аценов и определение их энтальпии сублимации
в условиях парового физического транспорта

В. А. Постников, А. А. Кулишов, Г. А. Юрасик, П. В. Лебедев-Степанов

652

КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ В ГУМАНИТАРНЫХ НАУКАХ

Краснолаковая античная керамика: методика комплексных исследований

*Е. Ю. Терещенко, А. М. Антипин, В. Б. Кварталов, А. В. Мандрыкина,
П. Б. Гурьева, А. В. Смокотина, Д. В. Журавлев, О. А. Алексеева, Е. Б. Яцишина*

660

УДК 548.736.6

КРИСТАЛЛОХИМИЯ МИНЕРАЛОВ ГРУППЫ ЛАБУНЦОВИТА© 2022 г. Р. К. Расцветаева^{1,*}, Н. В. Чуканов²¹Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН, Москва, Россия²Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия

*E-mail: rast@crys.ras.ru

Поступила в редакцию 12.11.2021 г.

После доработки 24.12.2021 г.

Принята к публикации 27.12.2021 г.

Минералы группы лабунцовита привлекают внимание исследователей не только разнообразием химического состава и вариациями структурных типов, но и физическими свойствами, которые могут иметь практический интерес. В обзоре описаны химический состав и структуры природных титано- и ниобосиликатов группы лабунцовита. Обсуждается связь кристаллохимических особенностей этих минералов с их свойствами, а также закономерностями изоморфизма и генезиса. Изучение минералов группы лабунцовита и их синтетических аналогов является предпосылкой для получения микропористых материалов с различными свойствами.

DOI: 10.31857/S0023476122040142

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение

1. Общая характеристика минералов группы лабунцовита

1.1. Топология, плотность и устойчивость смешанного каркаса

1.2. Симметрия, параметры ячейки и конфигурация каркаса

1.3. Химический состав и силовые характеристики катионов

1.4. Цеолитные полости

1.5. Систематика и номенклатура

2. Структуры минералов

3. Кристаллохимические особенности минералов группы лабунцовита

ВВЕДЕНИЕ

Минералы группы лабунцовита (МГЛ) вызывают интерес как прототипы микропористых материалов с широкими вариациями химического состава и разнообразием структурных типов. Эти минералы известны в 14 щелочных комплексах, из которых семь находятся на территории России (включая Хибинский и Ловозерский аггаитовые комплексы, где описана большая часть МГЛ), а также в Гренландии, Норвегии, США, Канаде и ЮАР. Зачастую МГЛ являются главными концентраторами Nb, Ti, Ba и Zn в гидротермально измененных щелочных горных породах [1].

Лабунцовит и родственные ему минералы обладают микропористыми структурами на основе каркасов гетерополиэдрического строения и подобно цеолитам могут использоваться в качестве сорбентов, материалов с ионообменными свойствами, носителей для катализаторов, а также в связи с их возможным использованием в качестве адсорбентов радионуклидов (таких как ⁹⁰Sr) из водных растворов [2, 3]. В зависимости от условий кристаллизации МГЛ могут характеризоваться как разупорядочением внекаркасных катионов, так и высокой степенью их упорядочения, что является важной предпосылкой для высокой селективности в ионообменных процессах. Например, минералы со структурным типом гутковаита благодаря наличию большого числа позиций и большого числа внекаркасных катионов, которые занимают собственные позиции, являются “сверхэффективными сепараторами” щелочных и щелочноземельных катионов.

На протяжении последних десятилетий предпринимаются попытки синтеза мезо- и микропористых материалов с различными свойствами — как на основе данного топологического типа [2–7], так и ряда других микропористых титано- и ниобосиликатов [8]. В патенте [9] ненадkevичит представлен как материал, который может быть использован в качестве сорбента катионов радиоактивных изотопов ряда металлов (Cs, Sr, Co).

Первый синтез аналога МГЛ был осуществлен в 1996 г. в гидротермальных условиях [2, 3] и дал серию образцов со структурой ненадkevичита и

отношением Ti: Nb от 0.8 до 12.3, а также безниобиевую фазу, отвечающую коробицыниту с составом конечного титанового члена этого ряда. По порошковым дифрактограммам и физическим свойствам, а также по химическому составу (внекаркасный катион – натрий) полученные материалы аналогичны природным минералам подгруппы ненадкевичита (пр. гр. *Pbam*, $a = 7.41$, $b = 14.20$, $c = 7.15$ Å). Впоследствии аналоги МГЛ были синтезированы в ряде других работ [2–7]. Синтетическое соединение $K_2(NbO)_2Si_4O_{12}$ [4, 10], имеющее с МГЛ ряд общих кристаллохимических особенностей, привлекает внимание своими свойствами. Это соединение инертно, термически стабильно и не растворяется в неорганических кислотах, кроме HF. Этот материал плавится при температуре 1180°C, не претерпевая при нагреве полиморфных превращений. Он проявляет нелинейно-оптические свойства и характеризуется более эффективной, чем у кварца, генерацией второй гармоники. Кроме того, это соединение является ферроэлектрическим материалом с низкими диэлектрическими параметрами.

С одной стороны, по разнообразию и совершенству кристаллов МГЛ значительно превосходят синтетические аналоги, поэтому структура и свойства именно природных МГЛ вызывает сегодня основной практический интерес. С другой стороны, химический состав и особенности структуры этих минералов являются важными типоморфными признаками, отражающими условия минералообразования в щелочных пегматитах и гидротермалитах.

До 1998 г. на основании данных о химическом составе, оптических и рентгенографических характеристиках было принято различать два лабунцовитоподобных минеральных вида: собственно лабунцовит (моноклинный, с преимущественным содержанием Ti по сравнению с Nb и высоким содержанием двухвалентных катионов Mg^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+}) и ненадкевичит – минерал с преимущественным содержанием Nb по сравнению с Ti и низким содержанием двухвалентных катионов, представленный двумя разновидностями (моноклинной и ромбической). Такое положение долгое время сохранялось, несмотря на ряд публикаций [11–15]. Множество новых находок, сделанных в последующие годы, и массовое применение электронно-зондового метода определения катионного состава привели к пониманию того, что кристаллохимия и минералогия “лабунцовитов” и “ненадкевичитов” значительно сложнее, чем это представлялось ранее. Возникла необходимость в проведении новых структурных исследований, в результате которых был открыт ряд новых минеральных видов, родственных лабунцовиту и различающихся симметрией, химическим составом и характером упорядочения

внекаркасных катионов. В 1998 г. был открыт и официально утвержден третий минерал с лабунцовитоподобной структурой – вуориярвит [16]. Затем были открыты лемлейнит – высококалорийный аналог лабунцовита, не содержащий двухвалентных катионов [17], и коробицынит – титановый аналог ненадкевичита [18]. После этого утверждение новых МГЛ было приостановлено из-за отсутствия четких критериев выделения минеральных видов в пределах этой группы.

На основе новых данных была разработана номенклатура этих минералов, основанная на их кристаллохимической систематике [19], после чего Комиссией по новым минералам и названиям минералов Международной минералогической ассоциации (КНМНК ММА) был утвержден ряд новых МГЛ, данные о которых обобщены в монографии [20]. Однако за время, прошедшее с момента выхода монографии, накопился значительный объем новых данных о кристаллохимии и свойствах МГЛ и был открыт ряд новых минералов этой группы, что послужило причиной написания настоящего обзора.

Минералы группы лабунцовита характеризуются чрезвычайно широкими вариациями конфигурации каркаса, симметрии, катионного упорядочения и химического состава. К настоящему времени известны 30 минералов этой группы, прошедших апробацию в Комиссии по новым минералам, номенклатуре и классификации Международной минералогической ассоциации (КНМНК), а также ряд потенциально новых минеральных видов и большое число кристаллохимических разновидностей.

В предлагаемом обзоре собраны данные о кристаллических структурах, кристаллохимических особенностях и некоторых свойствах МГЛ.

1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА МИНЕРАЛОВ ГРУППЫ ЛАБУНЦОВИТА

1.1. Топология, плотность и устойчивость смешанного каркаса

Лабунцовитоподобные минералы обладают уникальной структурой, в основе которой лежит каркас смешанного типа, включающий в себя бесконечные цепочки связанных вершинами MO_6 -октаэдров ($O = O, OH$), преимущественно занятых атомами титана или ниобия (иногда с примесью Fe^{3+}), и четырехчленные кольца кремнекислородных тетраэдров (рис. 1). Связь между тетраэдрами SiO_4 и MO_6 -октаэдрами осуществляется через общие O-вершины, а между MO_6 -октаэдрами – через общие (O,OH)-вершины. Каркас этого топологического типа известен только у МГЛ. В структуре риппита $K_2(NbO)_2Si_4O_{12}$ [21] и его синтетического аналога [4, 10] цепочки связанных вершинами октаэдров NbO_6 также соеди-

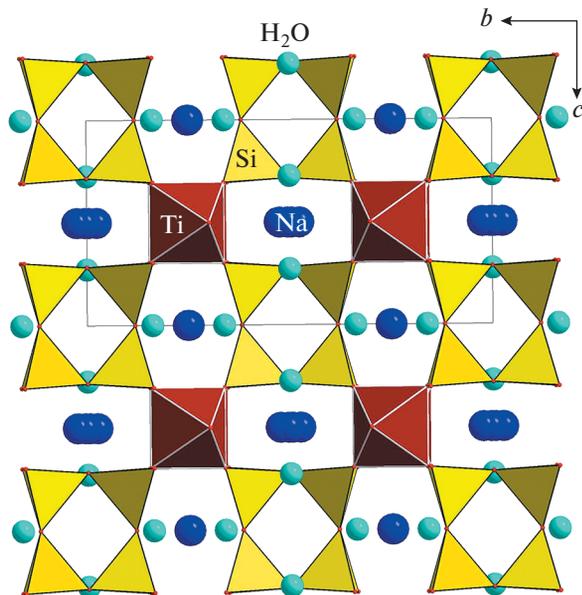


Рис. 1. Объединение цепочек Ti-центрированных октаэдров четырехчленными кольцами кремнекислородных тетраэдров.

няются через кольца Si_4O_{12} , однако октаэдрические цепочки развернуты друг относительно друга так, что кольца, объединяя восемь общих атомов кислорода с соседними октаэдрами, параллельны октаэдрическим цепочкам, а их плоскости располагаются перпендикулярно друг другу.

В структурах некоторых моноклинных представителей группы лабунцовита присутствуют дополнительные DO_6 -октаэдры ($O = O, H_2O$), “сшивающие” цепочки октаэдров MO_6 и связанные с ними через общие ребра $O-O$, в результате образуется гетерополиэдрический квазикаркас — наиболее устойчивая часть структуры, не участвующая в ионообменных реакциях (рис. 2).

В большинстве моноклинных МГЛ DO_6 -октаэдр заселен двухвалентными катионами Mn^{2+} , Fe^{2+} , Mg^{2+} и Zn^{2+} , входящими в структуру в виде комплекса $[R(H_2O)_2]^{2+}$, в котором молекулы воды занимают соседнюю внекаркасную позицию C . Однако это возможно лишь в том случае, когда позиция C не занята катионом. Одновременное вхождение $K(Ba)$ в C и, соответственно, R^{2+} в D привело бы к слишком короткому расстоянию $K(Ba)-R^{2+}$, равному около 2.1 \AA , что нереально из-за кулоновского отталкивания. Таким образом, в структуре лабунцовита сталкиваемся с интересным случаем альтернативного изоморфизма:



Непрерывный изоморфизм по этой схеме в лабунцовитах реализуется во всем диапазоне заполнения катионами позиций C и D . Эта особен-

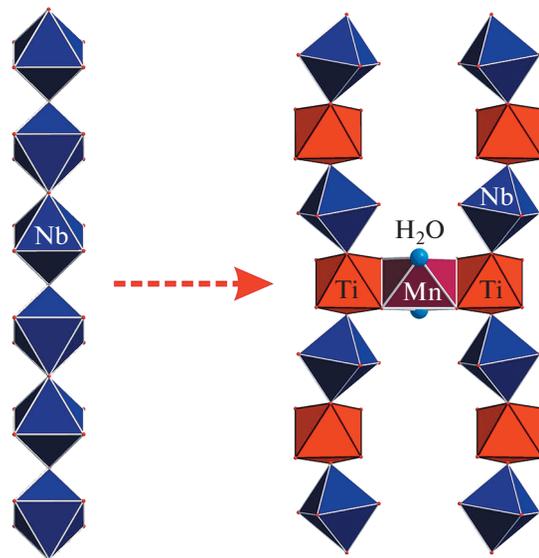


Рис. 2. Трансформация цепочек MO_6 -октаэдров ($M = Nb$) при переходе от ромбической структуры к моноклинной в результате объединения соседних цепочек дополнительным октаэдром.

ность, а также возможность широких взаимных замещений катионов в позициях C и D определяют значительную вариативность состава лабунцовитов и изоструктурных с ними МГЛ. Аналоги лабунцовитов с преимущественно вакантной D -позицией образуют подгруппу леммлейнита. В их структурах внекаркасные катионы также упорядочены. В случае вхождения в позицию D более крупных катионов (Ca или Sr) ее координационное число может увеличиваться до 7 или 8. В позиции D двух МГЛ (вуориярвите- K и гьердингените- Na) доминирует натрий.

В неупорядоченных МГЛ (членах подгрупп вуориярвита, цепинита и парацепинита) катионы Mn^{2+} , Fe^{2+} , Mg^{2+} и Zn^{2+} отсутствуют или присутствуют в незначительных количествах, тогда как катионы щелочных и щелочноземельных элементов и молекулы воды занимают множественные не полностью заселенные внекаркасные позиции.

По аналогии с цеолитами плотность каркаса может быть рассчитана как количество позиций $Si + (Ti, Nb)$ на 1000 \AA^3 . Эта величина составляет для лабунцовитов около 17, а с учетом “сшивающих” октаэдрических позиций — около 18–19. Эти значения сопоставимы с плотностями алюмосиликатных каркасов в цеолитах, которые составляют от 12 до 22 атомов на 1000 \AA^3 и позволяют рассматривать МГЛ как минералы с микропористыми структурами.

Главное структурное отличие микропористых титано- и ниобосиликатов (в том числе МГЛ) от

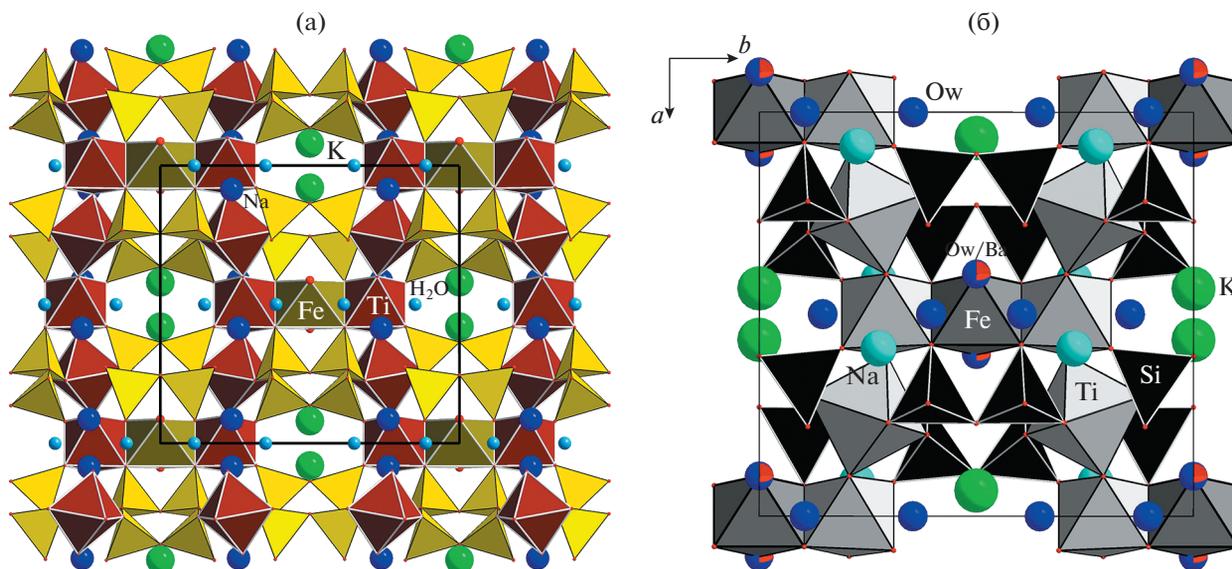


Рис. 3. Структура лабунцовита-Fe при нормальном давлении (а) и 22.5 ГПа (б).

цеолитов заключается в том, что в формировании их гетерополиэдрических каркасов наряду с кремнием участвует не алюминий, а октаэдрически координированные атомы переходных элементов, в первую очередь Ti и Nb.

Чтобы установить пределы устойчивости каркаса и механизм деформации при высоких давлениях, было проведено исследование лабунцовита-Fe с параметрами ячейки $a = 14.2584(4)$, $b = 13.7541(6)$, $c = 7.7770(2)$ Å, $\beta = 116.893(3)^\circ$, $V = 1360.22(9)$ Å³ в камере с алмазными наковальнями с применением методов рентгенографии монокристаллов и спектроскопии комбинационного рассеяния света [22]. Было установлено, что гетерополиэдрический цеолитоподобный каркас лабунцовита-Fe (рис. 3) в этих условиях стабилен во всем диапазоне давлений (вплоть до 22.5 ГПа): топология каркаса сохранялась, фазовые переходы не наблюдались, а плотность увеличилась от 3.0578 до 3.6315 г/см³. Установлено также, что с увеличением давления параметры ячейки изменяются вдоль оси c больше, чем в двух других направлениях, и при 22.5 ГПа они принимают значения $a = 13.3417$, $b = 13.0162$, $c = 7.0497$ Å, $\beta = 115.6806^\circ$, $V = 1103.313$ Å³. Колонки из Ti-центрированных октаэдров сохраняют устойчивость несмотря на то, что угол $M2-M1-M2$ с увеличением давления уменьшается от 170.0° до 165.1° и искривление колонок увеличивается. С ростом давления наблюдается также существенное увеличение угла $M1-O_h-M2$. При этом кремнекислородные кольца сильно искажаются. Четырехугольник, образованный атомами кремния кольца Si₄O₁₂, становится не плоским. Три неэквивалентных угла Si-O-Si уменьшаются в разной сте-

пени: от 128.5° до 117.3° , от 142.1° до 128.1° и от 132.6° до 120.6° . Однако при деформации каркаса положение внекаркасных катионов остается относительно стабильным.

Термическая стабильность каркаса лабунцовитового типа в температурном интервале 25–375°C изучена на примере леммлейнита-Ba – аналога лабунцовита с преимущественно вакантной позицией D и преобладанием бария над калием в позиции C [23]. При нагревании этого минерала до температуры 275°C наблюдалось термическое расширение кристалла, при котором объем элементарной ячейки линейно возрастал с ростом температуры по закону $V = 1349.87 + 42 \times 10^{-3}T$ [Å³]. Термическое расширение сопровождалось увеличением угла β элементарной ячейки и происходило в основном в плоскости моноклинности, тогда как в направлении $[010]$ (вдоль оси b располагаются цеолитные каналы) наблюдалось лишь незначительное расширение. При дальнейшем нагревании (в диапазоне температур 275–375°C) вследствие дегидратации наблюдалось сжатие каркаса (в основном за счет параметра b).

Подобное поведение при нагревании наблюдали и в случае лабунцовита-Mg [23]. В обоих случаях каркас проявлял высокую степень эластичности и сохранял свою целостность при нагревании, в том числе на стадии дегидратации.

1.2. Симметрия, параметры ячейки и конфигурация каркаса

По симметрии среди минералов группы лабунцовита выделяются ромбические и моноклинные члены.

Ромбические члены представлены ненадквечитом и его Ti-аналогом – коробицынитом. Структура ромбических минералов характеризуется отсутствием “сшивающих” DO_6 -октаэдров и наличием двух однотипных внекаркасных позиций *A*, заселенных преимущественно натрием (иногда с примесью кальция). Общая формула этих минералов $A_6(Nb, Ti)_4(O, OH)_4[Si_4O_{12}]_2 \cdot nH_2O$, ($Z = 1$), где $n \approx 8$. Атомы Na образуют восьми- и девятивершинники с наименьшим расстоянием Na–O, равным 2.2 Å, что является препятствием для вхождения таких крупных катионов, как K или Ba, в структуры ромбических членов группы лабунцовита.

Моноклинные МГЛ по размеру элементарной ячейки подразделяются на минералы с параметром $c \sim 7$ Å (подгруппы лабунцовита, леммлейнита, кузьменкоита, вуориярвита и гутковаита), пр. гр. $C2/m$ или Cm , и минералы с параметром $c \sim 15$ Å (подгруппы паралабунцовита, парацепинита и органоваита), пр. гр. $C2/m$ или $I2/m$. Появление дополнительных “сшивающих” октаэдров и/или крупных внекаркасных катионов (например, калия или бария) приводит к удвоению параметра вдоль оси цепочки и к моноклинному искажению структуры. Соотношение элементарных ячеек (основные типы структур) в МГЛ может быть записано следующим образом: $a_{орг} = a_{лаб} = 2a_{нен}$, $b_{орг} = b_{лаб} = 2c_{нен}$, $c_{орг} = 2c_{лаб} = a_{нен} + b_{нен}$ (индексы орг, лаб, нен обозначают органоваит, лабунцовит и ненадквечит соответственно). В минералах подгрупп паралабунцовита и парацепинита (пр. гр. $I2/m$) удвоение параметра c может быть связано с упорядочением катионов и вакансий в позиции *D* и, соответственно, упорядочением молекул воды и катионов в позиции *C* [24, 25].

Иной механизм удвоения параметра c выявлен в членах подгруппы органоваита (пр. гр. $C2/m$) [26, 27]. В этих минералах вдоль оси c чередуются два неэквивалентных слоя, образованных катионами в октаэдрической координации. В органоваите-Mn и органоваите-Zn это приводит к расщеплению K-доминантной позиции на две подпозиции, в одной из которых калий частично замещен на комплекс $[Zn(H_2O)_2]^{2+}$ с коротким расстоянием H₂O–Zn, равным 1.7 Å.

Каркас состава $[M_8(O, OH)_8(Si_4O_{12})_4]$ характеризуется отрицательным зарядом, величина которого зависит от соотношений Ti/Nb и O/OH в MO_6 -октаэдрах. Цепочки из связанных вершинами октаэдров вытянуты вдоль оси x и имеют зигзагообразную форму в плоскости (010). Для всех МГЛ угол Ti–O–Ti находится в пределах 134°–138°. В кольце $[Si_4O_{12}]$ все четыре атома Si лежат практически в одной плоскости, параллельной (100). Углы Si–O–Si в кремнекислородных кольцах моноклинных МГЛ составляют от 135° до 148°. В ромбических МГЛ (членах подгруппы не-

надквечита) в кремнекислородном кольце две пары неэквивалентных углов Si–O–Si равны ~150° и ~172°. Это позволяет различать моноклинные и ромбические МГЛ по ИК-спектрам, так как частота валентных колебаний мостика Si–O–Si коррелирует с величиной угла Si–O–Si [28].

1.3. Химический состав и силовые характеристики катионов

Щелочные и щелочноземельные водные титано- и ниобосиликаты группы лабунцовита характеризуются чрезвычайно широким разнообразием химического состава: Na₂O 0.2–13.9, K₂O 0–14.9, CaO 0–7.3, SrO 0–8.2, BaO 0–16.9, MgO 0–2.3, MnO 0–7.4, FeO 0–5.0, ZnO 0–7.1, TiO₂ 0.8–27.1, Nb₂O₅ 0.1–38.9, Al₂O₃, 0–0.72, SiO₂ 37.4–45.8 мас. %. Общая кристаллохимическая формула упорядоченных по катионам моноклинных МГЛ (членов подгрупп лабунцовита, паралабунцовита, кузьменкоита, паракузьменкоита и леммлейнита) имеет вид: $A_4B_4C_{4-2x}[D_x(H_2O)_{2x}][M_8(O, OH)_8][Si_4O_{12}]_4 \cdot nH_2O$, где $n \approx 8$; $x = 0-2$; $A = Na, (Ca), \square$; $B = K, Na, (H_3O), \square$; $C = K, Ba, (H_3O), \square$; $D = Mn^{2+}, Fe^{2+}, Mg^{2+}, Zn^{2+}, Ca, Sr, \square$; $M = Ti, Nb, (Fe^{3+})$ (здесь \square – вакансия, в скобках указаны второстепенные компоненты). Упрощенная формула: $A_2B_2C_2DM_4[Si_4O_{12}]_2(O, OH)_4 \cdot (4-7)H_2O$ [19, 29]. Таким образом, широкие вариации химического состава упорядоченных по катионам моноклинных МГЛ связаны как с изоморфизмом Ti и Nb в MO_6 -октаэдрах, так и с составом внекаркасных позиций *A*, *B*, *C* и *D*. В неупорядоченных МГЛ (подгруппа вуориярвита) многочисленными, как правило, частично вакантными и смешанными внекаркасными позициями заселены различными крупными катионами (Na, K, Ca, Sr, Ba), относительное содержание которых в этих минералах варьируется в широких пределах, а также молекулами воды. Минералы подгруппы гутковаита занимают промежуточное положение между упорядоченными по катионам и неупорядоченными моноклинными МГЛ и являются аналогами МГЛ, в которых позиция *A* разделена на две неэквивалентные и по-разному заселенные позиции.

Атомы, центрирующие координационные полиэдры в структурах МГЛ, можно разделить на четыре категории в соответствии с их силовыми характеристиками и, соответственно, частотами валентных колебаний ν , проявляющимися в ИК-спектрах. Наиболее высокие силовые параметры имеют атомы кремния, заселяющие тетраэдры четырехчленных колец (координационное число $n = 4$, $\nu = 900-100$ см⁻¹). Соответствующие позиции стабильны и не проявляют склонности к изоморфизму, расщеплению и вакансионности. В *M*-позициях ($n = 6$, $\nu = 600-720$ см⁻¹) наблюдаются изоморфные замещения с участием Nb⁵⁺,

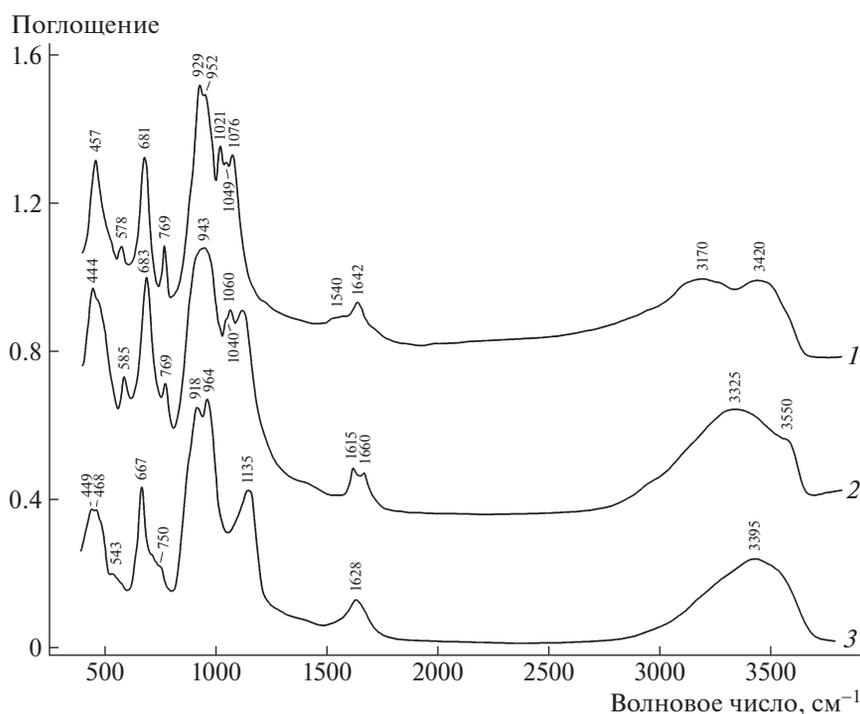


Рис. 4. ИК-спектры лабунцовита-Fe (1), вуориярвита-К (2) и ненадкевичита (3).

Ti^{4+} и частично Fe^{3+} , но они также не расщепляются и полностью заселены. D -позиции ($n = 6$, $\nu = 400\text{--}500\text{ см}^{-1}$), обычно заселенные двухвалентными катионами Mg^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Zn^{2+} , реже Ca^{2+} , демонстрируют широкий изоморфизм и могут быть частично или полностью вакантными, но не склонны к расщеплению. Наконец, катионы щелочных и щелочноземельных элементов, заселяющие позиции A , B и C ($n > 6$, $\nu < 400\text{ см}^{-1}$), характеризуются высокой подвижностью, проявляющейся в способности к ионному обмену, изоморфизму, переменной заселенности и расщеплению этих позиций. Типичные ИК-спектры МГЛ приведены на рис. 4.

В высокочастотной ИК-области в спектрах МГЛ присутствуют полосы деформационных ($1540\text{--}1660\text{ см}^{-1}$) и валентных ($3100\text{--}3600\text{ см}^{-1}$) колебаний молекул воды, причем область $3400\text{--}3600\text{ см}^{-1}$ характерна для молекул H_2O в позиции C , которые образуют относительно слабые водородные связи, а в области $3100\text{--}3400\text{ см}^{-1}$ проявляются полосы молекул H_2O в каналах, образующих прочные водородные связи вода–вода, а также $O\text{--}H$ -валентные колебания групп $TiOH$.

Положение полосы валентных колебаний (Ti, Nb)– O (диапазон $660\text{--}700\text{ см}^{-1}$) зависит от заселенности позиции D . В общем случае $D = (Fe, Mg, Mn, Zn)_x Ca_y Na_z \square_{1-x-y-z}$, волновое число этой полосы может быть вычислено по формуле

$\nu [\text{см}^{-1}] = 667 + 27.02x + 18.32y + 8.60z$, где коэффициенты перед x , y и z отражают силовые характеристики соответствующих катионов [30].

1.4. Цеолитные полости

Различия в конфигурации каркасов ромбических и моноклинных МГЛ влияют на характер заполнения цеолитоподобных полостей. В структуре ромбических членов содержатся полости относительно малого размера, в которых натрий преобладает над другими катионами. Возможность входящих более крупных, чем Na^+ , катионов (K^+ , Ba^{2+} и других) ограничена из-за стерических затруднений.

В упорядоченных по катионам моноклинных МГЛ присутствуют крупные полости разной формы и размеров. Они заполняются наряду с натрием ионами K и Ba , которые распределяются по трем позициям A , B , C (рис. 5): в позиции A находится Na , в позиции B — K , в позиции C — Ba и K . В результате близкие по своим свойствам щелочные и щелочноземельные катионы разделены по разным структурным позициям. В неупорядоченных моноклинных МГЛ относительное содержание ионов Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Sr^{2+} и Ba^{2+} , а также их распределение по внекаркасным позициям варьируются в широких пределах.

Как отмечалось выше, цеолитные свойства МГЛ обусловлены различиями силовых характе-

ристик составляющих их катионов. Катионы *T*, *M* и, как правило, *D*, обладая высокими силовыми характеристиками, играют ключевую роль в структурах большинства этих соединений, образуя трехмерные каркасы или квазикаркасы, в то время как *A*-катионы с низкими силовыми характеристиками вместе с молекулами воды заполняют полости каркаса и при отсутствии стерических препятствий могут вовлекаться в процессы ионного обмена.

В [1, 31] изучен катионный обмен при нормальных условиях для монокристаллических зерен семи МГЛ (коробицынита, лабунцовита-Мп, леммлейнита-К, кузьменкоита-Мп, органовайта-Мп, вуориярвита-К и цепинита-На) в водных растворах различных солей (NaCl, Na₂CO₃, K₂CO₃, CaCl₂, SrCl₂, BaCl₂, CsCl). Ромбические фазы, а также минералы подгрупп лабунцовита и леммлейнита с максимальным упорядочением внекаркасных катионов и высокой заселенностью их позиций не проявляют катионообменных свойств в мягких условиях. Катионообменные свойства представителей подгрупп кузьменкоита, органовайта и вуориярвита, для которых характерны относительно невысокая заселенность катионных позиций в цеолитных полостях и низкий порядок размещения катионов в них, проявляются в заметной степени. Минералы подгрупп вуориярвита обладают наиболее сильными катионообменными свойствами в силу сочетания сразу нескольких факторов: низкой насыщенности внекаркасными (цеолитными) катионами, максимально неупорядоченного размещения этих катионов, почти полного отсутствия *D*-катионов, “перерезающих” часть цеолитных каналов, слабых водородных связей между молекулами воды в каналах и высокой концентрации протяженных структурных нарушений, связанных с микродвойникованием. В каждом зерне процесс идет по всему объему, причем интенсивность насыщения зависит от локальных неоднородностей кристалла, а не от удаленности того или иного участка от границы с раствором. Иначе говоря, лимитирующей стадией процесса является преодоление ионом энергетического барьера на межфазной границе кристалл–раствор, а не диффузия в объеме кристалла. Это позволяет предположить, что процесс ионного обмена можно ускорить путем соответствующей модификации поверхности твердых частиц [8].

Цеолитные свойства МГЛ, как и многих других микропористых титано- и ниобосиликатов, проявляются также в их способности катализировать химические реакции с участием органических соединений. Так, в [32] было показано, что природный кузьменкоит-Мп катализирует полимеризацию алифатического углеводорода и его трансформацию в ароматические углеводороды.

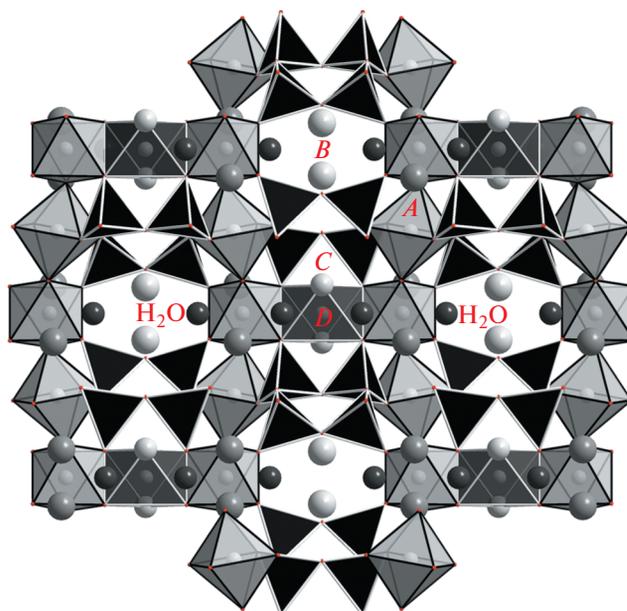


Рис. 5. Каркас в структуре минералов группы лабунцовита. Буквами обозначены ключевые позиции катионов.

1.5. Систематика и номенклатура

Группа лабунцовита и номенклатура входящих в нее минералов были утверждены решением КНМНК ММА 5 июня 2000 г. [19]. Согласно принятому определению к МГЛ относятся природные кристаллические вещества, основу структуры которых составляют цепочки связанных вершинами октаэдров (Ti,Nb)(O,OH)₆, соединенные кольцами [Si₄O₁₂] в каркас, содержащий открытые полости или каналы с молекулами воды и внекаркасными катионами, которые могут быть вовлечены в ионообменные процессы [33]. В моноклинных МГЛ цепочки октаэдров (Ti,Nb)(OH,O)₆ могут дополнительно соединяться октаэдрами *DO*₆, где *D* – двухвалентный катион (обычно Mg, Fe²⁺, Mn²⁺ или Zn). Для МГЛ характерно наличие вакансий во внекаркасных позициях *A*, *B* и *C* и в *D*-позициях.

Ромбические представители группы характеризуются единым структурным типом, а вариации химического состава этих минералов сводятся в основном к изоморфным замещениям Ti ↔ Nb и, соответственно, OH ↔ O. В соответствии с этим к подгруппе ненадкевичита относятся два утвержденных КНМНК ММА минеральных вида: титан-доминантный коробицынит и ниобий-доминантный ненадкевичит. Однако было показано [34], что в ромбических МГЛ возможно упорядочение натрия и кальция с доминированием кальция в одной из внекаркасных позиций, что приводит к возникновению потенциально нового

Таблица 1. Характеристики структурно изученных минералов группы лабунцовита с общей формулой $A_2B_2C_2DM_4(Si_4O_{12})_2(O,OH)_4 \cdot nH_2O$

Минерал	Позиции					Z	Пр. гр.	Родоначальник подгруппы МГЛ
	A	B	C	D	M			
Доминирующий катион								
Коробицынит	Na (для A + B + C)			–	Ti	1	<i>Pbam</i>	Ненадкевичит
Ненадкевичит	Na (для A + B + C)			–	Nb	1	<i>Pbam</i>	
<i>Коробицынит-Са</i>	Са/Na/Na			–	Ti	1	<i>P2₁2₁2</i>	
Цепинит-Na	Na (для A + B + C)			□	Ti	2	<i>Cm</i>	Вуориярвит
Цепинит-K	K (для A + B + C)			□	Ti	2	<i>Cm</i>	
Цепинит-Са	Са (для A + B + C)			□	Ti	2	<i>Cm</i>	
Цепинит-Sr	Sr (для A + B + C)			□	Ti	2	<i>Cm</i>	
Вуориярвит-K	K (для A + B + C)			□	Nb	2	<i>Cm</i>	
Парацепинит-Na	Na (для A + B + C)			□	Ti	4	<i>C2/m</i>	Парацепинит
Парацепинит-Ва	Ва (для A + B + C)			□	Ti	4	<i>C2/m</i>	
Леммлейнит-K	Na	K	K	□	Ti	2	<i>C2/m</i>	Леммлейнит
Леммлейнит-Ва	Na	K	Ва	□	Ti	2	<i>C2/m</i>	
Лабунцовит-Mg	Na	K	□	Mg	Ti	2	<i>C2/m</i>	Лабунцовит
Лабунцовит-Mn	Na	K	□	Mn	Ti	2	<i>C2/m</i>	
Лабунцовит-Fe	Na	K	□	Fe	Ti	2	<i>C2/m</i>	
<i>Лабунцовит-□</i>	Na	K	□	□	Ti	2	<i>C2/m</i>	
Паралабунцовит-Mg	Na	K	□	Mg	Ti	4	<i>I2/m</i>	Паралабунцовит
<i>Паралабунцовит-Fe</i>	Na	K	□	Fe	Ti	4	<i>I2/m</i>	
<i>Паралабунцовит-□</i>	Na	K	□	□	Ti	4	<i>I2/m</i>	
Кузьменкоит-Mn	□	K	□	Mn	Ti	2	<i>Cm</i>	Кузьменкоит
Кузьменкоит -Zn	□	K	□	Zn	Ti	2	<i>Cm</i>	
<i>Лепхенельмит-Mn</i>	□	Ва	□	Mn	Ti	2	<i>Cm</i>	
<i>Лепхенельмит-Zn</i>	□	Ва	□	Zn	Ti	2	<i>Cm</i>	
Буроваит-Са	Na	K	□	Са	Ti	2	<i>C2/m</i>	
Карупмеллерит-Са	□	Na	□	Са	Nb	2	<i>C2/m</i>	
Гьердингенит-Na	□	K	□	Na	Nb	2	<i>C2/m</i>	
Гьердингенит-Са	□	K	□	Са	Nb	2	<i>C2/m</i>	
Гьердингенит-Mn	□	K	□	Mn	Nb	2	<i>C2/m</i>	
Гьердингенит-Fe	□	K	□	Fe	Nb	2	<i>C2/m</i>	
Органоваит-Mn	□	K	□	Mn	Nb	4	<i>C2/m</i>	Органоваит
Органоваит-Zn	□	K	□	Zn	Nb	4	<i>C2/m</i>	
Паракузьменкоит-Fe	□	K	□	Fe	Ti	4	<i>C2/m</i>	
Гутковаит-Mn	Ca + □	K	□	Mn	Ti	2	<i>Cm</i>	Гутковаит
Алсахаровит-Zn	Na + Sr	K	□	Zn	Ti	2	<i>Cm</i>	
Нескевараит-Fe	Na + K	K	□	Fe	Ti	2	<i>Cm</i>	

Примечание. Состав позиций указан в соответствии с преобладающими катионами или вакансиями; в скобки взяты катионы в преимущественно вакантных позициях. Курсивом обозначены минералы, не прошедшие утверждение КНМНК ММА.

минерального вида (“коробицынита-Са”), относящегося к подгруппе ненадкевичита (табл. 1).

В принятой номенклатуре [19] кроме общих требований ко всем минералам (в соответствии с рекомендациями КНМНК ММА [35]) сформули-

рованы дополнительные требования конкретно для МГЛ, а именно:

– МГЛ с преобладанием в октаэдрических цепочках разных катионов (титана и ниобия) рассматриваются как разные минеральные виды;

– если для Ti-доминантных минералов катионная позиция заселена более чем на 50%, то катион, преобладающий в этой позиции, рассматривается как видообразующий и учитывается в названии минерала в виде суффикса-модификатора (во внекаркасных позициях, включая *C*, принимаются во внимание только катионы, но не молекулы воды);

– для Nb-доминантных аналогов титановых МГЛ должны использоваться другие “корневые” названия;

– для минералов со структурой лабунцовита–леммлейнита учитывается заселенность позиции *D*: если она меньше 50%, то соседняя позиция *C* может быть заполнена более чем на 50% и доминирующий катион в позиции *C* является видообразующим;

– для минерала со структурой лабунцовита, в которой обе позиции (*C* и *D*) вакантны, предлагается название “лабунцовит-□”;

– для минералов со структурой лабунцовита–леммлейнита учитывается заселенность позиций *A* или *B* разными катионами;

– в структурах вуориярвитов и цепинитов внекаркасные катионы расщеплены по нескольким расщепленным позициям с низкой заселенностью, и минеральные виды со структурой типа вуориярвита различаются преобладающим внекаркасным катионом независимо от того, какие позиции в структуре минерала он занимает;

– в названиях минералов с удвоенным параметром *c* элементарной ячейки используется приставка “пара-”.

В табл. 1 приведены данные для МГЛ в соответствии с их классификацией и номенклатурой. Помимо минералов, перечисленных в таблице, известен недавно открытый минерал риппит $K_2(Nb_{1.93}Ti_{0.05}Zr_{0.02})[Si_4O_{12}]O(O_{0.93}F_{0.07})$ [21] – аналог синтетического соединения $K_2(NbO)_2Si_4O_{12}$ [4, 10], гетерополиэдрический каркас которого также построен в результате объединения цепочек связанных вершинами октаэдров NbO_6 через кольца Si_4O_{12} . Риппит тетрагональный: пр. гр. $P4bm$, $a = 8.73885(16)$, $c = 8.1277(2)$ Å, $V = 620.69(2)$ Å³. Этот минерал имеет стехиометрию, близкую к стехиометрии вуориярвита-К, отличаясь от него отсутствием воды. Риппит не входит в группу лабунцовита и в данном обзоре не рассматривается: как отмечалось выше, его каркас относится к иному, чем у МГЛ, топологическому типу.

2. СТРУКТУРЫ МИНЕРАЛОВ

В отличие от алюмосиликатных цеолитов, для которых известны несколько десятков топологических типов каркасов, члены группы лабунцовита представлены всего двумя топологическими

типами: *D*-заполненными и *D*-вакансионными. Как было показано ранее, группа лабунцовита включает в себя моноклинные и ромбические члены. Благодаря описанным выше особенностям МГЛ достаточно разнообразны в структурном отношении, в первую очередь вследствие реализации различных механизмов катионного упорядочения. В пределах группы лабунцовита известны девять структурных типов, каждому из которых соответствует конкретная подгруппа минералов (табл. 1). Ниже приводится описание структур конкретных минеральных видов в соответствии с выделенными структурными типами.

Подгруппа ненадкевичита

Эту подгруппу составляют ромбические члены с общей формулой $A_6(Nb,Ti)_4(O,OH)_4[Si_4O_{12}]_2 \cdot nH_2O$ ($Z = 1$), где $n \approx 8$; $A = Na, \square, (K, Ca)$. Для них характерно наличие двух однотипных внекаркасных позиций, заполненных преимущественно натрием. Расшифровка структур лабунцовита и ненадкевичита опровергла предположение о существовании изоморфного ряда лабунцовит–ненадкевичит [11]. Оказалось, что при сходном (Si–Ti,Nb–O)-каркасе структуры лабунцовит является моноклинным, а ненадкевичит – ромбическим, существуют также различия в заполнении внекаркасных катионных позиций этих двух минералов [20].

Кристаллическая структура минералов подгруппы ненадкевичита принципиально отличается от структур моноклинных представителей группы лабунцовита (рис. 6). В основе этого структурного типа лежат вытянутые вдоль направления *a* цепочки Ti(Nb)-центрированных октаэдров, соединенных между собой общими вершинами. Цепочки зигзагообразно изогнуты в плоскости (001) и выпрямлены в плоскости (010) в отличие от лабунцовита и других моноклинных представителей данной группы, где они зигзагообразно изогнуты в плоскости (010) и сильно, волнообразно искривлены в плоскости (001). Вдоль двух других направлений цепочки связаны плоскими четырехчленными кольцами SiO_4 -тетраэдров, образуя отрицательно заряженный каркас состава $[(Nb,Ti)_4(O,OH)_4(Si_4O_{12})_2]$ ($Z = 1$).

В структурах минералов подгруппы ненадкевичита содержатся каналы трех типов. Два из них идут между октаэдрами цепочек и тетраэдрами четырехчленных колец $[Si_4O_{12}]$. Они имеют в сечении овальную форму и относительно малые размеры поперечных сечений ($\sim 3 \times 5$ Å). Каналы третьего типа более широкие и простираются перпендикулярно узким каналам вдоль оси *c* и в сечении имеют округлую форму восьмичленного кольца размером $\sim 4.5 \times 7$ Å (рис. 7). В канале первого типа и на пересечении каналов второго и

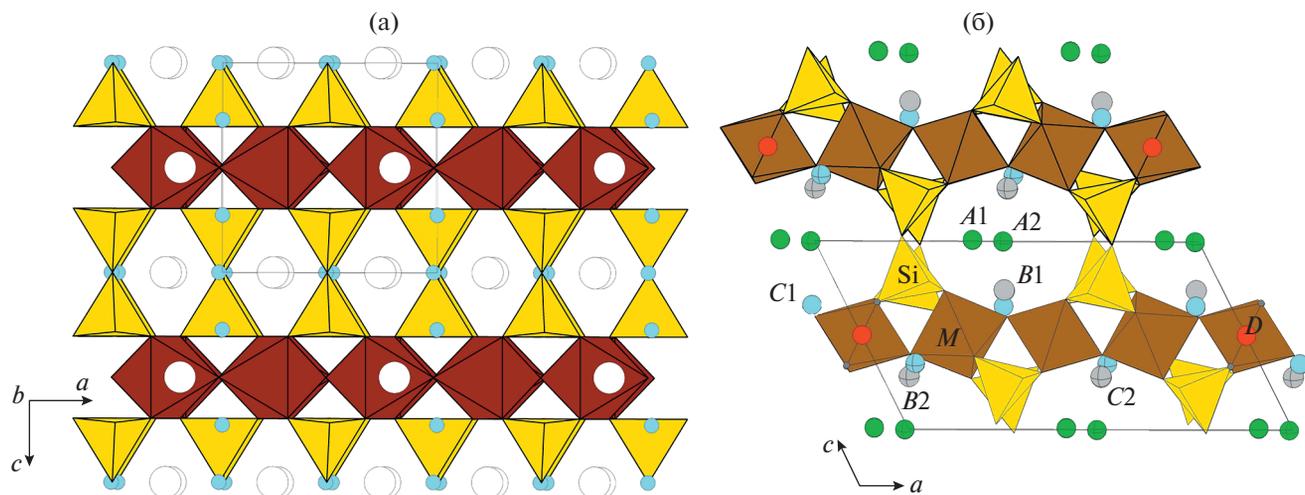


Рис. 6. Каркас в ромбических (а) и моноклинных (б) представителях группы лабунцовита.

третьего типов находятся атомы натрия и молекулы воды. Позиции Na образуют восьми- и девяти-вершинники с наименьшим расстоянием Na–O 2.2 Å, что является препятствием для вхождения таких крупных катионов, как K или Ba, в структуры ромбических членов группы лабунцовита.

В подгруппу входят два изоструктурных минерала – ниобиевый ненадкевичит ($\text{Na}_{3.76}\text{K}_{0.24}\text{Ca}_{0.11}\text{Mn}_{0.03}[\text{Nb}_{2.76}\text{Ti}_{1.18}][\text{O}_{2.8}(\text{OH})_{1.2}][\text{Si}_8\text{O}_{24}] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ [36] и его титановый аналог коробицынит $\text{Na}_{4.4}[\text{Ti}_{2.80}\text{Nb}_{1.2}][\text{O}_{2.4}(\text{OH})_{1.6}][\text{Si}_8\text{O}_{24}] \cdot 7.4\text{H}_2\text{O}$ [18]. Оба найдены в гидротермальных зонах пегматитовых тел (соответственно на горах Карнасурт и Аллуайв) в Ловозерском щелочном массиве на Кольском полуострове. Оба минерала характеризуются пр. гр. *Pbam* с близкими параметрами ром-

бических ячеек: для ненадкевичита $a = 7.408$, $b = 14.198$, $c = 7.148$ Å, $V = 751.8$ Å³ [37], для коробицынита $a = 7.350$, $b = 14.153$, $c = 7.124$ Å, $V = 741.1$ Å³ [38]. Впервые уточнение координат атомов и факторов заселенности позиций в структуре ненадкевичита было проведено в [37]. При уточнении структуры коробицынита [38] удалось установить расщепление одной из Na-позиций и локализовать атомы водорода.

Третий ромбический член группы – “коробицынит-Са” – найден в фонолитовом массиве Арис (Aris) близ города Виндхук (Windhoek) в Намибии в составе поздней гидротермальной ассоциации, включающей в себя натролит, эгирин, манганонептунит и лабунцовит-Мн. Название этого минерала условное, так как “коробицынит-Са” не прошел апробацию в КНМНК ММА из-за недостаточного количества материала (изучены лишь его химический состав и кристаллическая структура). В отличие от других членов подгруппы ненадкевичита этот минерал характеризуется высоким содержанием кальция. Хотя параметры ромбической ячейки соответствуют предыдущим параметрам: $a = 7.354(1)$, $b = 14.169(1)$, $c = 7.115(1)$ Å, анализ погасаний выявил в наборе дифракционных данных большое количество значимых по интенсивности рефлексов $0kl$ с $k = 2n + 1$ и $h0l$ с $h = 2n + 1$, что послужило основанием для понижения симметрии от *Pbam* до $P2_12_12$ [34].

Состав и структура Са-аналога коробицынита отражены в его кристаллохимической формуле ($Z = 1$): $(\text{Ca}_{1.8}\text{Mn}_{0.3}\text{Sr}_{0.1})(\text{Na}_{2.05}\text{K}_{0.25})[\text{Ti}_{2.1}\text{Nb}_{1.7}\text{Fe}_{0.2}]\text{O}_4[\text{Si}_8\text{O}_{24}] \cdot 7.4\text{H}_2\text{O}$, где скобками выделены составы каналов и октаэдрических колонок. Идеализированная формула минерала ($Z = 1$): $(\text{Ca}, \square)_4(\text{Na}, \square)_4(\text{Ti}, \text{Nb})_4(\text{Si}_4\text{O}_{12})_2\text{O}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Особенности исследованного минерала, отличающими его от коро-

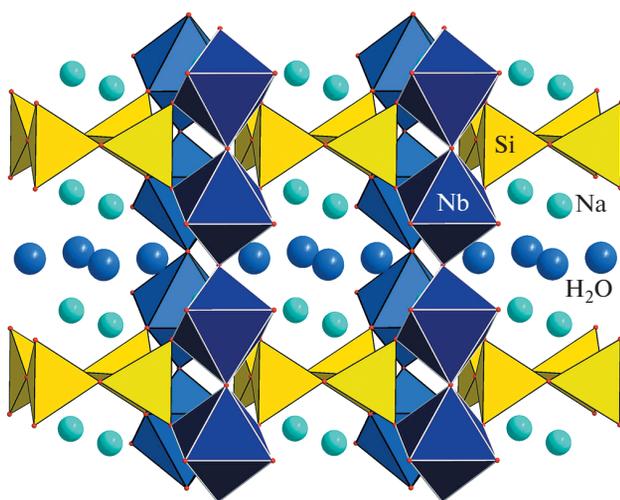


Рис. 7. Широкие каналы в каркасе ромбических минералов.

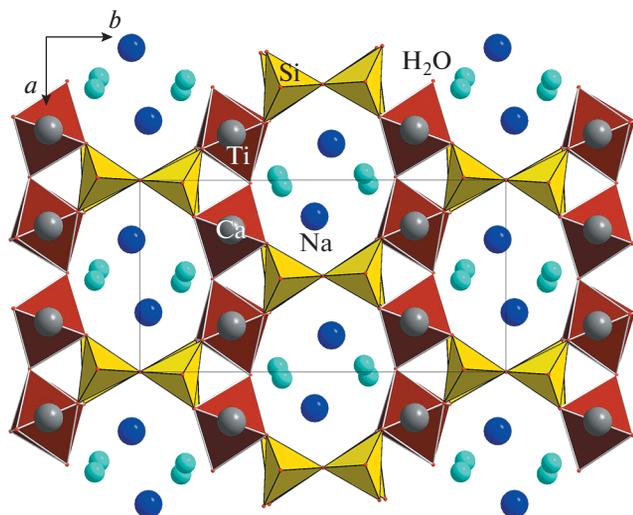


Рис. 8. Упорядочение Ca и Na в структуре коробцынита-Ca.

бицынита, являются упорядочение и изоморфные замещения катионов Ca и Na, сопровождающиеся перестройкой системы водородных связей. Атомы кальция заняли узкие каналы первого типа между двумя трансляционно идентичными колонками октаэдров (рис. 8). Их полиэдрами являются восьмивершинники со средним расстоянием 2.67 Å (в отличие от коробцынита, где Na находится в девятивершиннике с минимальным расстоянием 2.22 Å), что позволяет в них разместиться и крупным атомам калия.

Учитывая, что на поздних стадиях эволюции щелочных комплексов нередко имеет место максимум активности кальция [39], можно предположить, что “коробцынит-Ca” мог образоваться путем трансформации коробцынита в результате частичного ионного обмена натрия на кальций, а также (в меньшей степени) – на калий.

Подгруппа лабунцовита

К этой подгруппе отнесены моноклинные минералы со следующей общей кристаллохимической формулой ($Z = 1$):

$A_4B_4C_{4-2x}[D_x(H_2O)_{2x}][M_8(O,OH)_8][Si_4O_{12}]_4 \cdot nH_2O$, где $n \approx 8$; $x = 0-2$; $A = Na, (Ca), \square$; $B = K, Na, (H_3O), \square$; $C = K, Ba, (H_3O), \square$; $D = Mn^{2+}, Fe^{2+}, Mg, Zn, \square$; $M = Ti, Nb, (Fe^{3+})$; \square – вакансия.

Уже в первой структурной работе [40] были выявлены основные кристаллохимические особенности лабунцовита, отличающие его от ромбических членов группы – ненадквечита и его титанового аналога коробцынита. В структурах моноклинных МГЛ октаэдры в цепочках повернуты друг относительно друга, в результате зигзагообразные цепочки становятся еще и волнооб-

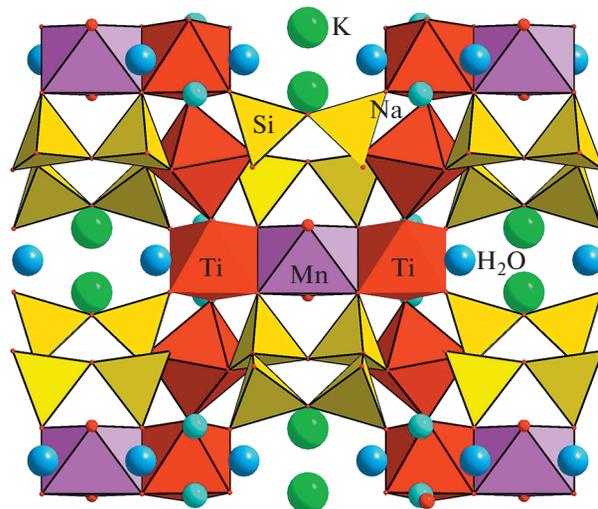


Рис. 9. Кристаллическая структура лабунцовита-Mn.

разно изогнутыми, а кремнекислородные кольца – неплоскими. В местах сближения цепочки сшиваются дополнительными DO_6 -октаэдрами по общим ребрам O–O. Микропористая структура содержит каналы – широкий (I-канал) с восьми-членным сечением (ограничен четырьмя тетраэдрами и четырьмя октаэдрами), идущий вдоль [010], и более узкий (II-канал), ограниченный четырьмя тетраэдрами и двумя октаэдрами и идущий вдоль направления [100]. Третий (III-канал) направлен вдоль [001] и пересекает два других канала.

Как правило, D -позиция смешанная и может содержать двухвалентные катионы Fe, Mn, Mg и Zn и до 60 ат. % вакансий. Возможность широких взаимных замещений катионов в позициях C и D предопределяет непостоянство состава членов подгруппы лабунцовита. Из D -заполненных (и, следовательно, C -вакантных) минералов со структурой лабунцовита к настоящему времени описаны лабунцовит-Mn (г. Куфтньюн, Ловозеро) $Na_4K_4Mn_2Ti_8(Si_4O_{12})_4(O,OH)_8 \cdot nH_2O$ (рис. 9), лабунцовит-Fe (г. Кукисвумчорр, Хибины) $Na_4K_4Fe_2Ti_8(Si_4O_{12})_4(O,OH)_8 \cdot nH_2O$ и лабунцовит-Mg (Ковдор, Кольский п-ов) $Na_4K_4Mg_2Ti_8(Si_4O_{12})_4(O,OH)_8 \cdot nH_2O$ [36, 41–43], где $n = 10-12$ (в скобках указаны места находок голотипных образцов). Впоследствии эти три минерала были найдены в гидротермальных зонах многих других щелочных пегматитов и карбонатитов.

Установленные в результате структурных исследований пространственные группы всех минералов $C2/m$. Общее содержание катионов в D -позиции членов подгруппы лабунцовита варьируется от 0.8 до 2.0 на формулу ($Z = 1$), а максимальные значения формульных коэффициентов составляют 1.73 для Mg, 1.46 для Mn и

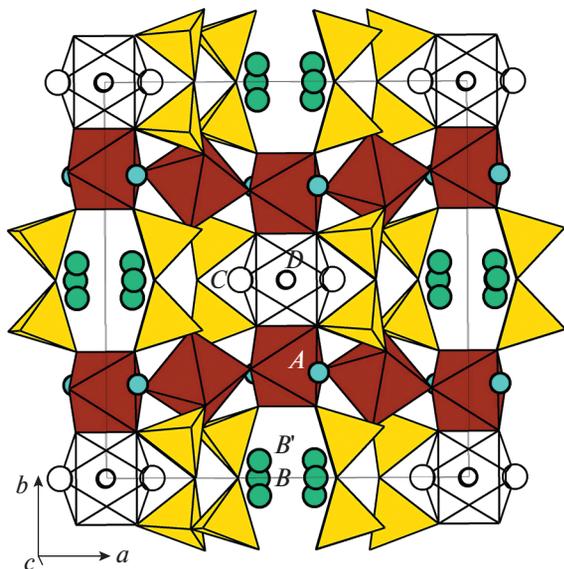


Рис. 10. Кристаллическая структура лабунцовита-□.

1.18 для Fe [20]. Параметры моноклинных ячеек лабунцовитов лишь в незначительной степени зависят от их химического состава: для лабунцовита-Fe $a = 14.29$, $b = 13.85$, $c = 7.78$ Å, $\beta = 116.8^\circ$; для лабунцовита-Mn $a = 14.25$, $b = 13.79$, $c = 7.78$ Å, $\beta = 116.8^\circ$; для лабунцовита-Mg $a = 14.29$, $b = 13.75$, $c = 7.79$ Å, $\beta = 117.0^\circ$.

Все три минерала изоструктурны, их строение можно рассмотреть на примере лабунцовита-Fe. Титановые колонки лабунцовита-Fe объединяются четырехчленными кольцами $[\text{Si}_4\text{O}_{12}]$ с образованием гетерополиэдрического каркаса $\{M_4(\text{O},\text{OH})_4[\text{Si}_4\text{O}_{12}]_2\}$. Искажение октаэдров вызывает деформацию колец: углы Si–O–Si составляют 138.4° , 143.5° и 134.8° соответственно. Колонки объединяются также дополнительными (с 35% вакансий) $D\text{O}_6$ -октаэдрами состава $[\text{Fe}_{0.5}\text{Ti}_{0.1}\text{Mg}_{0.05}]\text{O}_{2.6}(\text{H}_2\text{O})_{1.3}$ с расстояниями $D\text{--O} = 2.067(1)$ Å и $D\text{--H}_2\text{O} = 2.074(1)$ Å. Молекулы воды, окружающие D -позицию (а именно в позиции C), образуют комплекс $[D(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ и статистически замещаются атомами Ва, образующими одиннадцативершинник со средним расстоянием Ва–O = 2.974 Å. Таким образом, позиция C смешанная: $\text{Ba}_{0.35}(\text{H}_2\text{O})_{0.65}$.

Внекаркасные катионы в структуре лабунцовита-Fe представлены Na, K и Ва. Атомы Na занимают статистически A -позиции с коротким расстоянием $A\text{--}A = 2.549(4)$ Å. Они формируют девятивершинники с расстоянием $\langle A\text{--O} \rangle \sim 2.537$ Å. Позиция B занята атомами K, которые образуют в каналах третьего типа семивершинники со средним расстоянием $B\text{--O} = 3.101$ Å. Широкий 1-канал занят молекулами воды с расщепленными и частично заселенными позициями.

Лабунцовит-□ – минерал со структурой лабунцовита, в которой обе позиции (C и D) преимущественно вакантны. Структура этого минерала изучена на образце, найденном в долине Гакмана на г. Юкспор (Хибинский массив, Колышский п-ов) [44]. Кристаллохимическая формула изученного образца следующая ($Z = 1$): $\text{Na}_{3.5}\text{K}_4[\text{Ba}_{1.5}][(\text{Mn},\text{Fe})_{0.9}(\text{H}_2\text{O})_{1.8}][\text{Ti}_{7.8}\text{Nb}_{0.2}(\text{O}_{4.5}\text{OH}_{3.5})_8][\text{Si}_4\text{O}_{12}]_4 \cdot 5.4\text{H}_2\text{O}$. Параметры ячейки: $a = 14.298(7)$, $b = 13.816(7)$, $c = 7.792(3)$ Å, $\beta = 116.85(5)^\circ$, $V = 1373.3$ Å³, пр. гр. $C2/m$. В структуре лабунцовита-□ (рис. 10) ключевые позиции заселены следующим образом: $M1 = \text{Ti}$; $M2 = \text{Ti}_{0.95} + \text{Nb}_{0.05}$, $D = (\text{Mn},\text{Fe})_{0.45}$; $A = \text{Na}$; $B1 = B1' = \text{K}$; $C = \text{Ba}_{0.45} + (\text{H}_2\text{O})_{0.55}$. Позиция D занята на 47% Mn + Fe, а позиция C смешанная и заселена на 37% Ва и на 47% молекулами воды, координирующими Mn, таким образом, в обеих позициях доминируют вакансии. Идеализированная формула лабунцовита-□: $\text{Na}_2\text{K}_2(\square,\text{Ba})_2(\square,\text{Mn})\text{Ti}_4[\text{Si}_4\text{O}_{12}]_2(\text{OH},\text{O})_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Известно, что титановые МГЛ с низким суммарным содержанием внекаркасных катионов обычно принадлежат подгруппам вуориярвита и кузьменкоита (табл. 1), а среди членов подгруппы лабунцовита встречаются редко. Это означает, что для таких минералов структурный тип лабунцовита неустойчив. В данном минерале, несмотря на то, что позиция D заполнена менее чем на 50%, сохраняется структура собственно лабунцовита. Таким образом, минералы с одинаковым дефицитом катионов могут иметь структуру как вуориярвита или кузьменкоита, так и лабунцовита, т.е. поля химических составов титановых минералов подгрупп вуориярвита и лабунцовита перекрываются.

Подгруппа паралабунцовита

Структурный тип паралабунцовита отличается от структурного типа лабунцовита только удвоением параметра c в результате упорядочения катионов и молекул воды в позициях C и упорядочения катионов и вакансий в позиции D [19].

Паралабунцовит-Mg первоначально был найден в низкотемпературной ассоциации минералов из щелочно-карбонатной формации Грин Ривер (Green River Formation) в штате Вайоминг (США) и описан как моноклинный лабунцовитовый минерал с удвоенной ячейкой и параметрами $a = 14.24$, $b = 13.74$, $c = 15.57$ Å, $\beta = 116.55^\circ$ и пр. гр. $I2/m$ [45], но его кристаллическая структура не была изучена. Структура паралабунцовита-Mg решена на образце из пород Хибинского массива [46]. Параметры ячейки изученного образца: $a = 14.278(1)$, $b = 13.778(1)$, $c = 15.592(2)$ Å, $\beta = 116.76(1)^\circ$, $V = 2738.96$ Å³. Заселенность ключевых позиций следующая: $C1 = \text{Ba}_{0.68}(\text{H}_2\text{O})_{0.24}\text{K}_{0.08}$, $C2 = (\text{H}_2\text{O})_{0.60}\text{Ba}_{0.21}\text{K}_{0.19}$, $D1 = \text{Mn}_{0.16}\text{Mg}_{0.08}$ и

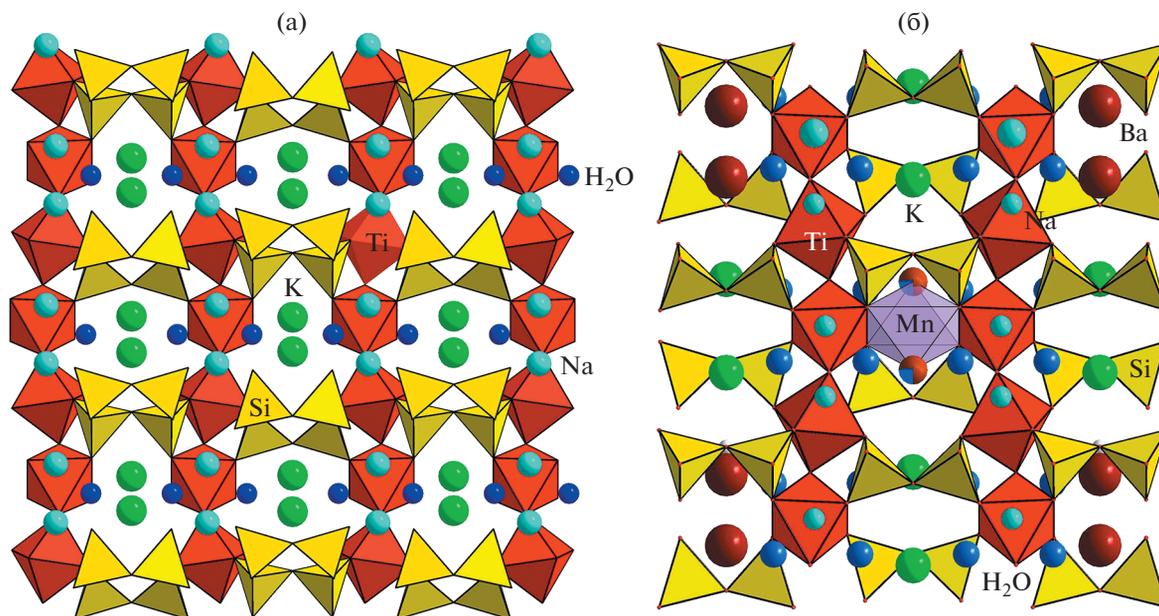


Рис. 11. Кристаллическая структура леммлейнита-К (а) и леммлейнита-Ва (б).

$D2 = \text{Mn}_{0.48}\text{Mg}_{0.12}$. Таким образом, Ba^{2+} доминирует в позиции $C1$, что определяет преобладающую вакансию в позиции $D1$, в то время как позиция $C2$ занята молекулами воды благодаря доминированию Mn^{2+} в позиции $D2$. Согласно [25, 46] катионное упорядочение в позициях $C-D$ МГЛ может быть представлено как последовательное чередование в структуре элементарных ячеек леммлейнита-Ва и лабунцовита-Мн. Оно обусловлено термодинамическим режимом их образования и может быть использовано при реконструкции условий $P-T$ гидротермального минералообразования.

Параметры и пространственные группы элементарных ячеек паралабунцовита- $\square \text{Na}_2\text{K}_2(\square, \text{Ba})(\square, \text{Fe})(\text{Ti}, \text{Nb})_4(\text{Si}_4\text{O}_{12})_2(\text{O}, \text{OH})_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ из щелочной формации Турий Мыс [29] и паралабунцовита-Fe $\text{Na}_2\text{K}_2(\text{Fe}, \text{Mg})(\text{Ti}, \text{Nb})_4(\text{Si}_4\text{O}_{12})_2(\text{O}, \text{OH})_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (гидротермального минерала из карбонатов массива Вуориярви в Сев. Карелии) соответственно: $a = 14.24$, $b = 13.77$, $c = 15.57 \text{ \AA}$, $\beta = 116.8^\circ$, пр. гр. $I2/m$ [12]; $a = 14.429(2)$, $b = 13.894(2)$, $c = 15.660(2) \text{ \AA}$, $\beta = 117.37(1)^\circ$, пр. гр. $C2/m$. Паралабунцовит-Fe является аналогом лабунцовита-Fe с удвоенным параметром. Состав ключевых позиций его структуры следующий: $A = \text{Na}_{3.4}\square_{0.6}$, $B = \text{K}_{3.8}\text{Ba}_{0.2}$, $C = (\text{H}_2\text{O})_{2.6}\text{K}_{0.7}\text{Ba}_{0.4}\square_{0.3}$, $D = \text{Fe}_{0.7}\text{Mg}_{0.6}\square_{0.7}$.

Подгруппа леммлейнита

В отличие от лабунцовитов в минералах леммлейнитового типа позиции D вакантные и, соответственно, C – заполненные. В подгруппе ла-

бунцовита и леммлейнита существуют минералы с промежуточными вариантами заполнения позиций C и D , и отнесение их к лабунцовитам или леммлейнитам зависит от преобладания катионов в D - или C -позиции.

Среди минералов со структурой лабунцовита особое место занимает леммлейнит-К $\text{Na}_2\text{K}_2\text{K}_2(\text{Ti}, \text{Nb})_4(\text{Si}_4\text{O}_{12})_2(\text{O}, \text{OH})_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [41]. Это предельно калиевый член изоморфного семейства, он не содержит двухвалентных катионов в позиции D (рис. 11а). Анализ дифракционной картины этого минерала выявил специфические “двойниковые” погасания, удовлетворяющие условиям $h + k = 2n$ при $l = 2n$, $h = 2n + 1$, $k = 2n + 1$, что приводит к кажущемуся удвоению параметра c . Микродвойникование является следствием кристаллизации голотипного леммлейнита-К с горы Коашва (Хибинский массив) как ромбического минерала при относительно высокой температуре и последующей трансформации ромбической структуры в моноклинную в результате понижения температуры. Этим объясняется отсутствие в составе данной разновидности леммлейнита-К таких элементов, как Mg, Mn, Fe и Zn. Леммлейнит-К и близкие к нему высококалиевые минералы со структурой лабунцовита и преобладанием калия над барием в позиции C характеризуются повышенным содержанием ниобия [47].

Леммлейнит-Ва $\text{Na}_4\text{K}_4\text{Ba}_2\text{Ti}_8(\text{Si}_4\text{O}_{12})_4\text{O}_4(\text{OH})_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (г. Кукисвумчорр, Хибинь) [48, 49] характеризуется высокой степенью упорядочения Na, K и Ba в позициях A , B и C соответственно. Кристаллохимическая формула голотипного лемм-

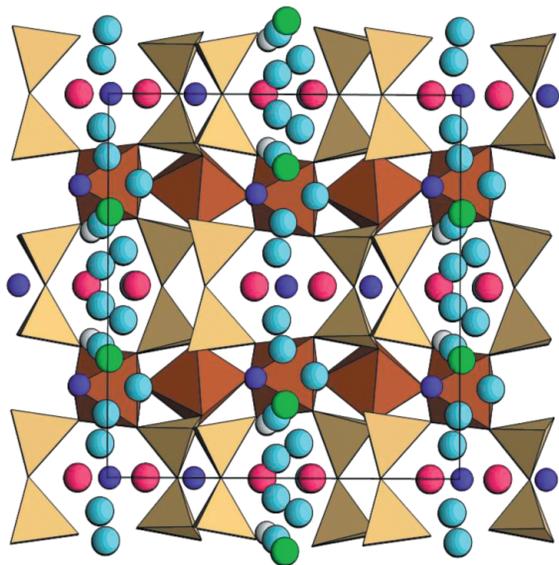


Рис. 12. Структурный тип вуориярвита.

лейнита-Ва: $\text{Na}_{4.0}(\text{K}_{3.7}\text{Na}_{0.3})[(\text{Ba}_{2.1}(\text{H}_2\text{O}_{1.9}))](\square_{1.1}\text{Mn}_{0.6}\text{Mg}_{0.2}\text{Fe}_{0.1})[(\text{Ti}_{7.9}\text{Nb}_{0.1})(\text{O},\text{OH})_8][\text{Si}_4\text{O}_{12}]_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ [48].

Параметры ячейки леммлейнита-К и леммлейнита-Ва (пр. гр. $C2/m$) равны соответственно: $a = 14.33$, $b = 13.83$, $c = 7.79$ Å, $\beta = 117.1^\circ$ [41] и $a = 14.22$, $b = 13.75$, $c = 7.77$ Å, $\beta = 116.7^\circ$ [49]. Оба минерала по химическому составу и структуре близки к другим МГЛ, однако имеются и отличия. В низкокалийевых (содержание калия не более четырех атомов на ячейку) лабунцовитах весь калий находится в позиции В. Избыточный (сверх четырех атомов на ячейку) калий входит в позицию С, “конкурируя” там с барием и молекулами воды, причем, если калий практически обобществляет свою позицию с H_2O -вершинами $D\text{O}_6$ -октаэдра, то тяжелый атом бария фиксируется на расстоянии 0.3 Å от H_2O [41] (рис. 11б).

Подгруппа вуориярвита

Среди моноклинных членов группы лабунцовита наиболее разупорядоченными и “рыхлыми” структурами характеризуются члены подгруппы вуориярвита [16, 20, 50–53]. Различаются собственно вуориярвиты (Nb-доминантные, среди которых только вуориярвит-К утвержден в качестве самостоятельного минерального вида) и цепиниты (Ti-доминантные).

Экспериментально установлено, что члены подгруппы вуориярвита, особенно титановые (цепиниты), обладают наиболее выраженными среди всех МГЛ катионообменными свойствами [31]. Представляется, что это обусловлено сочетанием нескольких особенностей: низкой насыщенностью внекаркасными катионами; максимально

неупорядоченным размещением этих катионов; отсутствием D -катионов, “перерезающих” часть цеолитных каналов (рис. 12).

Основу структуры вуориярвита-К $(\text{K},\text{Na})_{12-x}\text{Nb}_8(\text{Si}_4\text{O}_{12})_4\text{O}_8 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($x = 0-6$, $n = 12-16$) из гидротермально измененных карбонатитов массива Вуориярви (Сев. Карелия, Кольский п-ов) [16, 50], как и других представителей группы лабунцовита, составляет смешанный каркас, образованный цепочками (Nb,Ti)-центрированных октаэдров и кольцами $[\text{Si}_4\text{O}_{12}]$. Ряд особенностей строения этого каркаса сближает вуориярвит с ромбическими минералами – ненадквечитом и коробицынитом. К числу этих особенностей относится отсутствие дополнительных сшивающих (Mn,Fe,Mg,Zn) O_6 -октаэдров, а также сильное смещение центрального катиона в (Nb,Ti) O_6 -октаэдрах из плоскости квадратного основания в сторону одной из мостиковых вершин. Для одного из двух неэквивалентных атомов ниобия соответствующие расстояния (Nb,Ti)–(O,OH) равны 1.73 и 2.18 Å. Искажения октаэдрических цепочек проявляются и в том, что все связи (Nb,Ti)–O в каждом октаэдре неэквивалентны. По этим признакам вуориярвит-К отличается от лабунцовита. Кроме того, вуориярвит характеризуется взаимными разворотами соседних (Nb,Ti) O_6 -октаэдров вокруг оси цепочки (подобно тому, как это имеет место в структуре лабунцовита), в результате образуются крупные полости, которые могут заполняться ионами калия, бария и оксония.

Характерной особенностью структуры вуориярвита-К, отличающей его от большинства других МГЛ, является большое количество внекаркасных позиций, многие из которых сближены до расстояний, исключающих их одновременное заполнение, в результате в большинстве внекаркасных позиций преобладают вакансии.

Позиция Na1 может быть сопоставлена с позицией D в структуре лабунцовита и может рассматриваться как “сшивка” между двумя соседними (Nb,Ti)-цепочками, хотя и более слабая, чем $D\text{O}_6$ -октаэдр в структуре лабунцовита. С некоторой долей условности Na1-полиэдр может быть построен до октаэдра, если включить в его ближайшее окружение атомы O кремнекислородных циклов с расстояниями Na1–O 2.88 и 3.05 Å.

Таким образом, вуориярвит-К самый неупорядоченный из структурно изученных МГЛ. Его разупорядочение проявляется в неэквивалентности всех четырех тетраэдров в кремнекислородном цикле и всех связей (Nb,Ti)–O в каждом октаэдре, несимметричном расщеплении и частичной вакансионности внекаркасных позиций и, как следствие, отсутствию центра симметрии (рис. 13а).

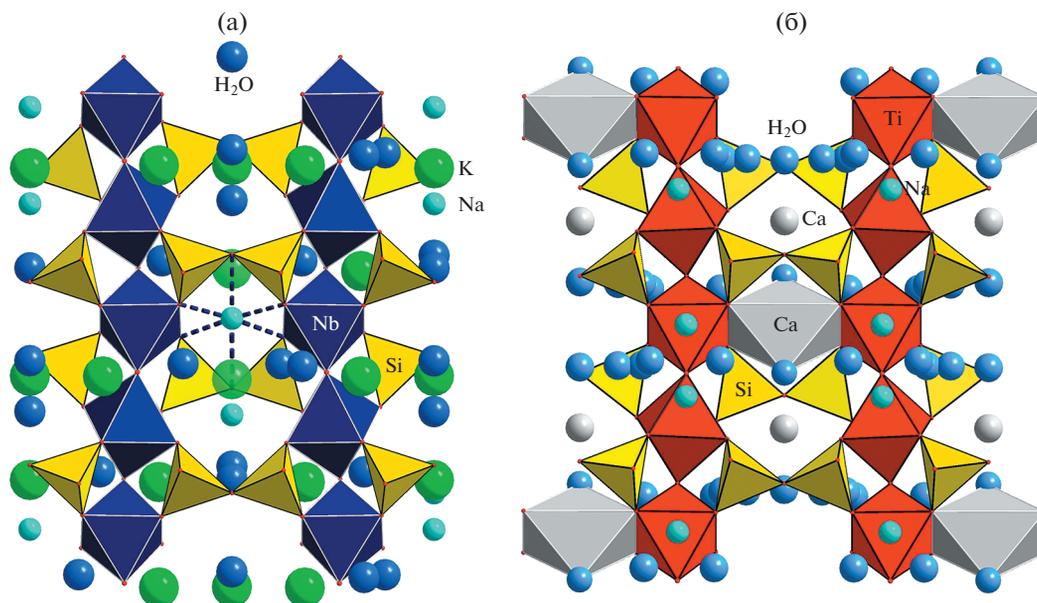


Рис. 13. Кристаллическая структура вуориярвита-К (а) и цепинита-Са (б).

Наблюдаемая ромбическая элементарная ячейка $a = 14.692$, $b = 14.164$, $c = 27.79$ Å вуориярвита-К [50] является в действительности псевдо-ячейкой, возникающей вследствие микродвойникования, о чем говорят характерные “двойниковые погасания”: в массиве отражений присутствуют только те, что удовлетворяют условиям $h + l = 4n$ при $k = 2n$. Параметры истинной элементарной ячейки вуориярвита-К равны: $a = 14.692$, $b = 14.164$, $c = 7.859$ Å, $\beta = 117.87^\circ$, $V = 1445.75$ Å³, пр. гр. *Cm* [50].

К вуориярвиту-К структурно близок его (Na,Ti)-аналог — цепинит-На из Хибинского массива [53, 54]. Упрощенная формула цепинита-На ($Z = 4$): $(\text{Na}, \text{H}_3\text{O}, \text{K}, \text{Sr}, \text{Ba})_2(\text{Ti}, \text{Nb})_2[\text{Si}_4\text{O}_{12}] (\text{OH}, \text{O})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ [53]. Параметры ромбической псевдо-ячейки цепинита-На составляют: $a = 14.604(7)$, $b = 14.274(8)$, $c = 28.17(2)$ Å; параметры истинной моноклинной ячейки: $a = 14.604(7)$, $b = 14.274(8)$, $c = 7.933(2)$ Å, $\beta = 117.40(3)^\circ$, $V = 1468.17$ Å³; пр. гр. *Cm* [54].

Хотя голотипный образец цепинита-На в целом является Ti-доминантным минералом, параметры заселенности двух октаэдрических позиций в его структуре различны: в одном независимом октаэдре преобладает Ti, а в другом — Nb. Другая особенность цепинита-На состоит в том, что в его структуре присутствуют восемь внекаркасных позиций, содержащих крупные катионы (Na, K, Ba, Sr, Ca, H₃O). Таким образом, по симметрии, параметрам ячейки, катионному разупорядочению при заполнении внутрикаркасных полостей и отсутствию существенных примесей D-катионов, а также по типу микродвойникования

цепинит-На ближе всего к вуориярвиту-К и отличается от него главным образом замещением большей части атомов К на группы H₃O и частично Na на Sr.

К цепиниту-На близок нецентросимметричный МГЛ с преобладанием вакансий в позиции D, обнаруженный в одном из пегматитов Ловозерского массива г. Карнасурт в Ловозерском щелочном массиве [20]. От цепинита-На этот минерал отличается преобладанием калия среди внекаркасных катионов и, согласно принятой номенклатуре [19], получил название цепинит-К. Упрощенная формула этого минерала — $(\text{K}, \text{Na}, \text{Ba})_4(\text{Ti}, \text{Nb})_4[\text{Si}_4\text{O}_{12}]_2(\text{OH}, \text{O})_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Позиция D в этом минерале преимущественно вакантна. Цепинит-К и лабунцовит-□, несмотря на очень близкий химический состав, различаются по многим признакам: по оптическим свойствам, морфологии кристаллов, дифрактограммам порошков. Эти минералы относятся к разным структурным типам. Их структуры различаются симметрией и упорядочением внекаркасных компонентов и, таким образом, являются полиморфами.

Кристаллохимическая формула цепинита-К [51]: $[\text{Na}_{1.9}][\text{K}_{2.6}(\text{H}_3\text{O})_{1.4}][\text{Ba}_{1.5}\text{K}_{0.9}][\text{Mn}_{0.3}\text{Zn}_{0.2}(\text{H}_2\text{O})_{1.5}][\text{Ti}_{6.6}\text{Nb}_{1.4}(\text{O}_{5.2}\text{OH}_{2.8})][\text{Si}_4\text{O}_{12}]_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ($Z = 1$). Параметры ячейки: $a = 14.3265(3)$, $b = 13.802(2)$, $c = 7.783(1)$ Å, $\beta = 116.949(3)^\circ$. Цепинит-К характеризуется пониженной симметрией *Cm* вследствие избирательного заселения атомами Na только одной позиции A1, что сближает этот минерал с членами подгруппы гутковаита. Однако в [55] структура цепинита-К решена в пр. гр. *C2/m*.

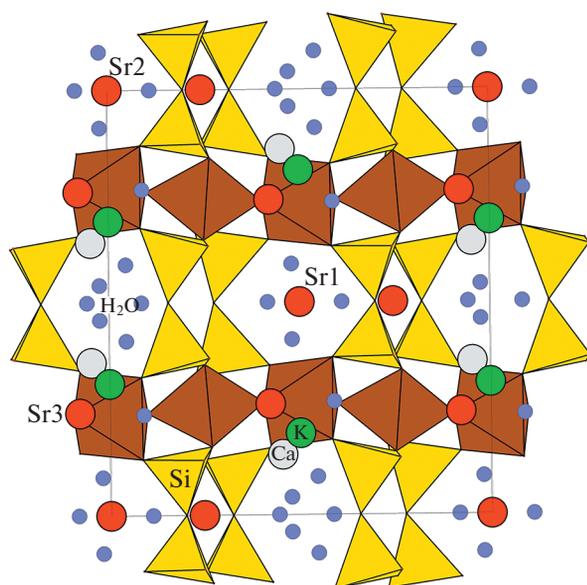


Рис. 14. Кристаллическая структура цепинита-Sr.

Цепинит-К характеризуется также неодинаковым заполнением позиций *C1* и *C2*: в позиции *C1* преобладает Ba, а позиция *C2* содержит равные количества Ba и K. Позиция *B* в структуре цепинита-К расщеплена на три подпозиции, заселенные K и H₂O. Позиция *D* на 75% вакантна. Цепинит-К интересен тем, что сочетает элементы различных структур МГЛ (минералов подгрупп гутковаита, леммлейнита, кузьменкоита и вуориярвита), обладая “комбинированным” структурным типом и может в целом рассматриваться как K-доминантный аналог цепинита-Na.

Цепинит-Ca (Ca,K,Na,□)₂(Ti,Nb)₂(Si₄O₁₂)(OH, O)₂ · 4H₂O впервые описан как Ca-доминантный аналог цепинита-Na и цепинита-K из гидротермально измененных пегматитовых пород горы Юкспор Хибинского массива [56]. Параметры его моноклинной ячейки (пр. гр. *C2/m*): $a = 14.484(4)$, $b = 14.191(4)$, $c = 7.907(2)$ Å, $\beta = 117.26(2)^\circ$. В структуре цепинита-Ca (рис. 13б) ключевые позиции заселены следующим образом: $A = [\text{Na}_{1.40}\text{K}_{1.11}(\text{H}_2\text{O})_{0.35}\square_{1.14}]_{\Sigma 4}$; $A' = [\text{Ba}_{0.35}(\text{H}_2\text{O})_{3.65}]_{\Sigma 4}$; $B = [\text{Ca}_{0.52}\text{Sr}_{0.40}(\text{H}_2\text{O})_{2.6}\square_{0.48}]_{\Sigma 4}$; $B' = [\text{Ba}_{0.19}(\text{H}_2\text{O})_{3.81}]_{\Sigma 4}$; $C = [\text{Sr}_{0.28}(\text{H}_2\text{O})_{3.72}]_{\Sigma 4}$; $C' = (\text{Ca}_{0.84}\square_{3.16})_{\Sigma 4}$; $D = (\text{Ca}_{0.85}\text{Mn}_{0.05}\text{Fe}_{0.01}\text{Zn}_{0.03}\square_{1.06})_{\Sigma 2}$; $M1 + M2 = (\text{Ti}_{6.40}\text{Nb}_{1.60})_{\Sigma 8}$.

Цепинит-Sr (Sr,Ba,K)(Ti,Nb)₂(Si₄O₁₂)(OH, O)₂ · 3H₂O – один из наиболее редких МГЛ – установлен в составе гидротермального парагенезиса в полостях нефелин-сиенитового пегматита на г. Эвеслогчорр в Хибинском щелочном массиве [57]. Характерной особенностью этого пегматита является разнообразие позднегидротермальных МГЛ, представленных членами структурных ти-

пов с низким упорядочением внекаркасных катионов – вуориярвита, парацепинита и кузьменкоита. Здесь впервые за пределами Ловозерского массива обнаружен цинковый представитель группы лабунцовита – кузьменкоит-Zn [58] и найдены цепинит-Na, цепинит-K, цепинит-Ca, цепинит-Sr, парацепинит-Ba, а также вуориярвит-K. Цепинит-Sr обнаружен еще в двух пегматитовых телах Хибино-Ловозерского комплекса, отличающихся разнообразием членов группы лабунцовита [20, 53].

Цепинит-Sr – второй после алсахаровита-Zn [57] член группы лабунцовита, в котором стронций играет видообразующую роль. В цепините-Sr с г. Хибинпахкчорр установлено самое высокое содержание стронция в минералах данной группы: 8.6 мас. % SrO. Отметим, что Sr, так же как и Ca, наиболее типичен для членов подгрупп вуориярвита и гутковаита, в качестве примеси обычен в минералах подгрупп парацепинита, органиваита и кузьменкоита и совершенно нехарактерен для представителей подгрупп собственно лабунцовита, паралабунцовита и леммлейнита с упорядоченным распределением внекаркасных катионов.

Кристаллохимическая формула цепинита-Sr ($Z = 1$): $[\text{Sr}_{0.9}\text{K}_{0.8}\text{Na}_{0.4}\text{Ca}_{0.4}\text{Ba}_{0.3}][\text{Sr}_{0.4}(\text{H}_2\text{O})_{0.8}][\text{Ti}_{5.6}\text{Nb}_{2.4}(\text{OH}, \text{O})_8(\text{Si}_4\text{O}_{12})_4] \cdot 8.3\text{H}_2\text{O}$. Параметры элементарной ячейки: $a = 14.490(3)$, $b = 14.23(1)$, $c = 7.881(3)$ Å, $\beta = 117.28(2)^\circ$ (пр. гр. *Cm*) [59]. В каналах, параллельных координатным осям, находятся атомы Sr, K, Ca, Na, Ba и молекулы воды, которые статистически с заселенностью менее 0.5 занимают 15 позиций, в каждой из которых преобладают вакансии. Это самое большое число внекаркасных позиций среди всех представителей группы лабунцовита (за исключением алсахаровита-Zn) (рис. 14). Позиция *D* на 80% вакантна. Во всех внекаркасных позициях преобладают вакансии, что типично для представителей подгруппы вуориярвита. Большое число расщепленных позиций и особенности распределения катионов в них приводят к понижению симметрии от *C2/m* до *Cm*. Цепинит-Sr можно рассматривать как наиболее разупорядоченный по катионам член подгруппы вуориярвита. От цепинита-Na он отличается не только преобладанием стронция среди внекаркасных катионов, но и его распределением [59].

Подгруппа парацепинита

К этой подгруппе относятся два минерала с удвоенным *c*-параметром и пр. гр. *C2/m*, различающиеся распределением катионов по позициям (рис. 15). Эти гидротермальные минералы образуются в результате трансформационных процессов при их охлаждении.

Кристаллы парацепинита-Na (Na, Sr, K, Ca, Ba)₁₀(Ti, Nb)₁₆[Si₄O₁₂]₈ · 12H₂O образуют эпитаксиальные сростки с кристаллами лабунцовита в пегматитовых породах Хибинского массива (гора Хибинпахкчорр). Параметры ячейки: $a = 14.596(2)$, $b = 14.249(2)$, $c = 15.952(3)$ Å, $\beta = 117.270(3)^\circ$, пр. гр. $C2/m$ [60].

Парацепинит-Ba (Ba, Na, K)_{24-x}(Ti, Nb)₁₆[Si₄O₁₂]₈(OH, O)₁₆ · n H₂O ($x = 0-12$, $n = 24-32$) с г. Лепхенельм, Ловозеро [61], характеризуется параметрами ячейки: $a = 14.55$, $b = 14.00$, $c = 15.70$ Å, $\beta = 117.6^\circ$, пр. гр. $C2/m$. Это D -дефицитный аналог органоваитов и паракузьменкоита-Fe с преобладанием бария во внекаркасных позициях.

Подгруппа кузьменкоита

В минералах подгруппы кузьменкоита позиция A вакантна, что главным образом отличает их от лабунцовитов, где эта позиция преимущественно заселена натрием [52]. Эта подгруппа характеризуется наибольшим химическим разнообразием и объединяет 10 минеральных видов, включая потенциально новый минерал лепхенельмит-Mn (табл. 1).

Кузьменкоит-Mn $K_4[(H_2O)_4Mn_2][(Ti, Nb)_8(O, OH)_8][Si_4O_{12}]_8 \cdot 8H_2O$ найден в гидротермально измененных мурманитовых луювритах г. Сэлсурт и г. Кедыкверпахк в Ловозерском массиве и содержит менее 1% Na₂O [43, 62, 63]. Смешанный каркас в структуре кузьменкоита-Mn аналогичен каркасам минералов со структурой лабунцовита [43, 52, 63]. Различия заключаются лишь в углах поворота и наклона соседних полиэдров. В частности, углы Si-O-Si в кремнекислородных кольцах кузьменкоита-Mn близки между собой и отклоняются от среднего значения 141.7° не более чем на 3° . Позиция D занята практически полностью (с преобладанием марганца), в результате позиция C занята преимущественно молекулами воды. Главной особенностью структуры кузьменкоита является вакантность позиции A из-за низкого содержания натрия. В реальных образцах кузьменкоита небольшая часть калия в позиции B замещена натрием, а позиция D кроме марганца содержит изоморфные примеси железа и магния, а также вакансии. В последнем случае в вершинах DO_6 -октаэдра возможно замещение H₂O на Ba и K.

Первоначально структура кузьменкоита была изучена в рамках пр. гр. $C2/m$ [62]. Она характеризуется параметрами элементарной ячейки, близкими к параметрам лабунцовита: $a = 14.369$, $b = 13.906$, $c = 7.812$ Å, $\beta = 117.09^\circ$. Исследование структуры кузьменкоита-Mn в рамках пр. гр. Cm [52] позволило найти две дополнительные расщепленные внекаркасные позиции с низкой заселенностью, а также уточнить заселенность ряда позиций с учетом смешанных кривых атомного

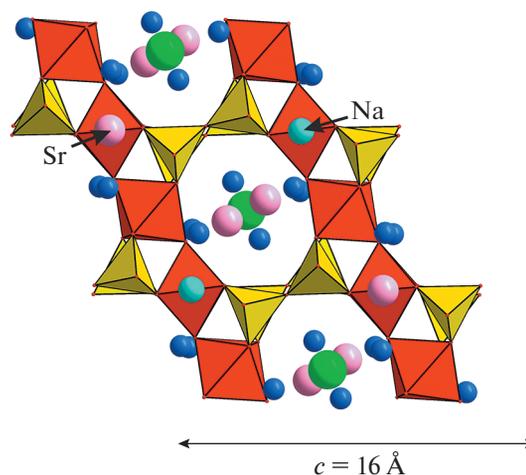


Рис. 15. Удвоение c -параметра в структуре парацепинита-Na из-за упорядочения Na-Sr.

рассеяния. Пониженная симметрия кузьменкоита-Mn обусловлена различиями в заполнении позиций, связанных псевдоосью второго порядка.

Кузьменкоит-Zn $K_2Zn(Ti, Nb)_4(Si_4O_{12})_2(OH, O)_4 \cdot (6-8)H_2O$ — аналог кузьменкоита-Mn с существенным преобладанием Zn над Mn — установлен в гидротермально переработанной зоне трех пегматитовых тел на горе Лепхенельм (Ловозерский щелочной массив) [43]. Из других МГЛ здесь наиболее распространен цепинит-Na $(Na, H_3O, Sr, Ba, K)_2(Ti, Nb)_2(Si_4O_{12})(OH, O)_2 \cdot nH_2O$ [53], с которым кузьменкоит-Zn иногда находится в тесных сростаниях. Кузьменкоит-Zn моноклинный, пр. гр. Cm , уточненные по порошковой дифрактограмме параметры элементарной ячейки: $a = 14.40(1)$, $b = 13.851(4)$, $c = 7.781(9)$ Å, $\beta = 117.33(8)^\circ$. Источником цинка для кузьменкоита-Zn послужил сфалерит ZnS, который и разложился в постмагматических гидротермальных условиях.

Лепхенельмит-Zn $Ba_2Zn(Ti, Nb)_4(Si_4O_{12})_2(O, OH)_4 \cdot 7H_2O$ установлен в агпаитовом пегматите на г. Лепхенельм в Ловозерском щелочном массиве [58], где он ассоциирует с другими МГЛ (кузьменкоитом-Zn, цепинитом-Na, парацепинитом-Ba и другими минералами). Параметры элементарной ячейки этого минерала: $a = 14.381(3)$, $b = 13.889(3)$, $c = 7.793(2)$ Å, $\beta = 117.52(3)^\circ$, пр. гр. Cm .

Лепхенельмит-Zn — четвертый цинковый представитель группы лабунцовита после органоваита-Zn, алсахаровита-Zn, а также кузьменкоита-Zn, с которым он образует изоморфный ряд. В то же время он третий бариевый член подгруппы кузьменкоита после леммлейнита-Ba и парацепинита-Ba. Такое разнообразие ярко подчеркивает сильное сродство лабунцовитоподобных структур к катионам Zn и Ba, а лепхенельмит-Zn —

первое природное соединение, в котором барий и цинк одновременно являются видообразующими компонентами. К формированию минерала со столь необычным для природных соединений сочетанием катионов привело локальное обогащение гидротермального раствора одновременно барием и цинком, высвобождающимися при растворении содержащих их ранних минералов. Важным условием представляется окислительная обстановка, не позволяющая цинку с большим сродством к S^{2-} принять сульфидную форму.

Атомное отношение Ti:Nb в двух неэквивалентных MO_6 -октаэдрах лепхенельмита-Zn практически одинаково и составляет 3:1, а каркасные полиэдры, включая тетраэдры SiO_4 , сильно искажены из-за вхождения в каналы большого количества очень крупного катиона Ba^{2+} . *D*-позиция заполнена на 60% ионами Zn, Mn, Fe и Mg с преобладанием цинка. Внекаркасные катионы, среди которых доминирует барий, а также молекулы воды, занимают в цеолитных полостях большое число позиций, нередко расщепленных и, как правило, с большим количеством вакансий. В структуре этого минерала обнаружены 10 (без учета расщеплений) позиций щелочноземельных и щелочных катионов *A* и пять позиций молекул воды, которые находятся в вершинах DO_6 -октаэдра. Лепхенельмит-Mn – недостаточно изученный минерал. В некоторых кристаллах лепхенельмита-Zn образуются Mn-доминантные зоны.

К подгруппе кузьменкоита относится и карупмеллерит-Са $(Na, K, Ca)_4Ca_2(Nb, Ti)_8(Si_4O_{12})_4(OH, O)_8 \cdot nH_2O$ из гидротермально измененного пегматита в южной части щелочного комплекса Илимаусак, Гренландия [64]. Как отмечалось выше, содержание кальция в собственно лабунцовитах не превышает 0.1 атома на элементарную ячейку. Вместе с тем известны МГЛ с существенным содержанием кальция в составе. Из более 300 анализов химического состава этих минералов [20] 31 соответствует содержанию Са более одного атома на $(Si, Al)_{16}$, а в ряде случаев формульный коэффициент Са превышает 2. В то же время практически отсутствуют составы с $Ca_{0.9-1.3}$. Этот факт может свидетельствовать о разрыве смесимости минералов группы лабунцовита при варьировании содержания кальция и о возможных структурных различиях между высоко- и низкокальциевыми членами этой группы.

Кристаллическая структура карупмеллерита-Са с преимущественным содержанием Са по сравнению с Na, K, Ba, Sr и преимущественным содержанием Nb по сравнению с Ti изучена методом Ритвельда [65]. В этой структуре в DO_6 -октаэдрах (заполненных на 70% катионами Са и Mg) преобладает Са. В этих октаэдрах расстояния катион–кислород (2.48–2.56 Å при среднем 2.53 Å) больше, чем средние расстояния *D*–O в леммлей-

ните-Ва и кузьменкоите-Mn (2.16 и 2.17 Å соответственно). Особенность карупмеллерита-Са заключается также в заполнении *C*-позиции катионами Са и Na, а не Ва и К, как в большинстве остальных членов группы лабунцовита. Таким образом, кальций в этой структуре играет двойную роль – как часть квазикаркаса (в позиции *D*) и как внекаркасный катион (в позиции *C*). Крупные щелочные катионы К и Na, а также молекулы воды заполняют пустоты каркаса. Как и в структуре кузьменкоита, позиция *A* остается вакантной. Позиция *B* статистически заполнена К и Na с небольшим преобладанием К: расстояния катион–анион находятся в пределах 2.81(6)–3.58(4) Å (среднее 3.20 Å), координационный полиэдр – девятивершинник. По распределению молекул воды по трем независимым позициям карупмеллерит схож с леммлейнитом-Ва. Развернутая структурная формула минерала ($Z = 1$): $\square_4(K_{1.03}Na_{0.87})(Ca_{0.57}Na_{0.30}Ba_{0.02})(Ca_{1.39}Mn_{0.02})(Nb_{2.71}Ti_{1.20}Fe_{0.05})(Nb_{2.63}Ti_{1.28}Fe_{0.05})[Si_4O_{12}]_4(O, OH)_8 \cdot 11H_2O$.

Таким образом, в структуре карупмеллерита-Са при общем сходстве со структурой кузьменкоита-Mn отмечается значительный дефицит внекаркасных катионов (2.8 из теоретически возможных 12) при одновременном повышенном содержании H_2O . Замещение Ti на более крупный Nb, Mn – на Са и повышенное содержание H_2O приводят к некоторому увеличению параметров элементарной ячейки по сравнению с кузьменкоитом-Mn: $a = 14.641(1)$, $b = 14.214(1)$, $c = 7.9148(2)$ Å, $\beta = 117.36(1)^\circ$, пр. гр. $C2/m$ [65].

Помимо кузьменкоитов и карупмеллерита-Са к подгруппе кузьменкоита относятся их Nb-доминантные аналоги – члены гьердингеновой системы твердых растворов, различающиеся доминирующим катионом в *D*-позиции. Первые представители этой изоморфной серии – гьердингенит-Fe $K_4Fe_2Nb_8(Si_4O_{12})_4O_8 \cdot nH_2O$ ($n = 10-12$) [66] и гьердингенит-Mn $K_4Mn_2Ti_8(Si_4O_{12})_4(OH)_8 \cdot nH_2O$ ($n = 10-12$) [67] – открыты в минеральных ассоциациях гидротермального генезиса из щелочных гранитов комплекса Гьердинген, Норвегия. В их структурах *D* = Fe и Mn соответственно.

Гьердингенит-Na $(K, Na)_2Na(Nb, Ti)_4(Si_4O_{12})_2(OH, O)_4 \cdot 5H_2O$ и гьердингенит-Са $K_2Ca(Nb, Ti)_4(Si_4O_{12})_2(O, OH)_4 \cdot 6H_2O$ – аналоги гьердингенита-Fe и гьердингенита-Mn с доминированием Na и Са в позиции *D* соответственно. Они являются продуктами изменения гетерофиллосиликата вуоннемита $Na_{11}Nb_2Ti(Si_2O_7)_2(PO_4)_2O_3F$ под воздействием щелочных гидротермальных растворов. Гьердингенит-Na найден в щелочном массиве Сент-Илер (Mont Saint-Hilaire, Квебек, Канада) в ассоциации с цеолитами в виде псевдоморфоз по кристаллам вуоннемита размером до

12 см. Водный гетерофиллосиликат эпистолит $\text{Na}_4\text{Nb}_2\text{Ti}(\text{Si}_2\text{O}_7)_2\text{O}_2(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, также присутствующий в этой ассоциации, является промежуточным членом трансформационного ряда вуоннемит \rightarrow эпистолит \rightarrow гьердингенит-Na.

Гьердингенит-Sa найден на горе Карнасурт Ловозерского массива Кольского полуострова в виде псевдоморфоз по хорошо ограненным кристаллам вуоннемита в ассоциации с натролитом, органоваитом-Mn, органоваитом-Zn, бериллитом, эпидидимитом и йофортьеритом.

Первоначально гьердингенит-Na был описан как ромбический минерал [68] с параметрами ячейки типа ненадквичита $a = 7.34$, $b = 14.0$, $c = 7.15$ Å, поскольку не было учтено микродвойникование моноклинного кристалла, при котором ромбическая симметрия является псевдосимметрией, и оба минерала относятся к подгруппе кузьменкоита. Из-за плохого качества кристаллов структуры гьердингенита-Na и гьердингенита-Sa решены методом Ритвельда [69].

В структуре гьердингенита-Sa $D0_6$ -октаэдр заполнен на 65% главным образом Са, соответственно, соседняя позиция С заселена меньше чем на 50%. Позиция А вакантна, в то время как заселенность позиции В $\text{K}_{0.46}\text{Na}_{0.21}\square_{0.33}$. Гьердингенит-Sa — это второй после карупмеллерита-Sa член группы лабунцовита с доминированием кальция в позиции D. В гьердингените-Na позиция D полностью занята Na с небольшой примесью Са. Позиции А и С вакантны, а позиция В занята полностью: ее состав $\text{K}_{0.50}\text{Na}_{0.38}\text{Ca}_{0.12}$.

Оба минерала моноклинные (пр. гр. $C2/m$) с параметрами ячейки гьердингенита-Na и гьердингенита-Sa соответственно: $a = 14.626(2)$, $b = 14.160(1)$, $c = 7.910(1)$ Å, $\beta = 117.43(2)^\circ$ и $a = 14.6365(6)$, $b = 14.2049(5)$, $c = 7.8919(4)$ Å, $\beta = 117.467(5)^\circ$. Присутствие катиона Ca^{2+} , больше по размеру, чем Fe^{2+} и Mn^{2+} , приводит к большему параметрам ячейки по сравнению с параметрами гьердингенита-Fe и гьердингенита-Mn, сравнимыми с параметрами карупмеллерита-Sa.

Таким образом, оба минерала, гьердингенит-Na и гьердингенит-Sa, изоструктурны гьердингенитам-Fe и Mn и демонстрируют двоякую роль катионов Na и Са с низкими силовыми характеристиками [70] в отличие от более крупных катионов K, Ba, которые всегда занимают только внекаркасные позиции.

Буроваит-Sa $(\text{Na}, \text{K}, \text{Sr}, \text{Ba})_5\text{Ca}_2(\text{Ti}, \text{Nb})_8[\text{Si}_4\text{O}_{12}]_4(\text{OH}, \text{O})_8 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ происходит из гидротермальной зоны эгирин-микроклинового пегматита Хибинского массива (г. Хибинпахчорр). Минерал образует кристаллы до 0.5–2 мм в ассоциации с рядом МГЛ (лабунцовитом-Mn, цепинитом-Na, параципинитом-Na), цеолитами (анальцимом, натро-

литом) и рядом других водных минералов гидротермального генезиса [71].

Параметры ячейки буроваита-Sa: $a = 14.529(3)$, $b = 14.203(3)$, $c = 7.899(1)$ Å, $\beta = 117.37(1)^\circ$, пр. гр. $C2/m$. Позиция D имеет октаэдрическую координацию и занята атомами Са на 65%. Внекаркасные катионы Na, K, Ca, Sr, Ba и молекулы воды находятся в позициях трех сортов. Позиция А наполовину заполнена главным образом ионами натрия $(\text{Na}_{0.41}\text{Ca}_{0.06}\text{Sr}_{0.01})$. Позиция В занята только атомами калия $(\text{K}_{0.48})$. Позиция С заселена молекулами воды и ионами калия с небольшой примесью бария $[(\text{H}_2\text{O})_{0.64}\text{K}_{0.19}\text{Ba}_{0.01}]$. Буроваит-Sa изоструктурен гьердингериту-Sa [69], а также карупмеллериту-Sa [64] и отличается от него преимущественно составом двух независимых октаэдров цепочек $(\text{Ti}_{0.67}\text{Nb}_{0.33}$ и $\text{Ti}_{0.77}\text{Nb}_{0.23})$ и частичным заселением позиции А атомами Na.

Подгруппа органоваита

К структурному типу органоваита относятся минералы, кристаллизующиеся в пр. гр. $C2/m$ с удвоенным по сравнению с лабунцовитами параметром c . В этих минералах позиции D заполнены, А — вакантные. Представляется важным, что в случае минералов, относящихся к структурному типу органоваита, удвоение параметра c имеет иную природу, чем в паралабунцовитах с пр. гр. $I2/m$ [12]. Оно обусловлено не только упорядочением D-катионов, но и тем, что соседние октаэдрические слои в их структурах трансляционно неэквивалентны.

К подгруппе органоваита относятся изоструктурные Nb-доминантные минералы органоваит-Mn $\text{K}_2\text{Mn}(\text{Nb}, \text{Ti})_4(\text{Si}_4\text{O}_{12})_2(\text{O}, \text{OH})_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [72], органоваит-Zn $\text{K}_2\text{Zn}(\text{Nb}, \text{Ti})_4(\text{Si}_4\text{O}_{12})_2(\text{O}, \text{OH})_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [73] и их (Ti, Fe)-аналог паракузьменкоит-Fe $(\text{K}, \text{Ba})_2\text{Fe}(\text{Ti}, \text{Nb})_4[\text{Si}_4\text{O}_{12}]_2(\text{O}, \text{OH})_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ [74]. Органоваит-Mn и органоваит-Zn образуют непрерывный изоморфный ряд. Содержание других D-катионов (Mg и Fe) в этих минералах невысоко. Интересно отметить, что избыточные по отношению к идеализированной формуле органоваита атомы цинка могут входить в позиции кальция в виде комплекса $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ [72–74].

Для органоваитов характерно полное или почти полное заселение позиции D малыми двухвалентными катионами (Mn, Zn, Fe); в обеих позициях внекаркасных катионов присутствуют главным образом крупные катионы K и Ba, а позиция А, которая обычно заселена натрием, вакантна. Эти особенности, а также конфигурация каркаса сближают подгруппу органоваита с подгруппой кузьменкоита. Все структурно изученные образцы минералов подгруппы органоваита являются полисинтетическими двойниками. Параметры ячеек органоваита-Mn и органоваита-Zn равны

Таблица 2. Распределение различных компонентов по позициям в минералах подгруппы гутковаита

Минерал	A1	A2	B1	B2	C1	C2	D
Гутковаит-Mn	Ca _{1,2} □ _{0,8}	H ₂ O	K _{0,5}	K _{2,4}	K _{0,2}	Ba _{0,2}	(Mn,Fe) _{1,8}
Нескевараит-Fe	Na _{2,4}	K _{1,6}	K _{1,4}	K _{0,8}	Ba _{0,5}	K _{0,7}	Fe _{0,7} Mg _{0,4}
Алсахаровит-Zn	Na _{0,7} Ca _{0,7}	Sr _{0,7} Na _{0,3}	(H ₂ O) _{0,9}	K _{1,0}	Ba _{0,2}	(H ₂ O) _{1,8}	Zn _{1,6} (Mn,Fe) _{0,2}

соответственно: $a = 14.55$, $b = 14.00$, $c = 15.70$ Å, $\beta = 117.6^\circ$ и $a = 14.535$, $b = 13.93$, $c = 15.665$ Å, $\beta = 117.6^\circ$.

Органоваит-Mn и органоваит-Zn найдены в гидротермально переработанной пегматоидной породе на горе Карнасурт (Ловозерский массив). Подобно гьердингениту-Na и гьердингениту-Sa органоваит-Mn и органоваит-Zn образуют псевдоморфозы по кристаллам вуоннемита, реже – самостоятельные мелкие кристаллы. Источником марганца и цинка для этих минералов послужили соответственно серандит $\text{HNaMn}_2\text{Si}_3\text{O}_9$ и сфалерит ZnS , разложившиеся под воздействием щелочных гидротермальных растворов.

Паракузьменкоит-Fe $(\text{K,Ba})_2\text{Fe}(\text{Ti,Nb})_4[\text{Si}_4\text{O}_{12}]_2(\text{O,OH})_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ из щелочного пегматита г. Кедык-верпах, Ловозеро, характеризуется параметрами элементарной ячейки [73]: $a = 14.41$, $b = 13.88$, $c = 15.59$ Å, $\beta = 117.5^\circ$, пр. гр. $C2/m$. Избыток D-катионов (Fe, Mn, Zn, Mg) в паракузьменкоите-Fe, составляющий 0.2 атома на формулу, может быть связан, как и в случае органоваитов, с вхождением части цинка и/или марганца во внекаркасную позицию в виде комплекса $[M(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$.

Подгруппа гутковаита

Структурный тип гутковаита по заполнению позиций A, B и C аналогичен структурному типу лабунцовита. Однако если для centrosymmetричных структур минералов подгруппы лабунцовита и лемлейнита характерны две A-позиции, связанные осью симметрии второго порядка, то в структуре минералов данной подгруппы эти две A-позиции не эквивалентны и либо заселяются разными катионами, либо одна из них вакантна. Такое упорядоченное заселение разнотипных A-позиций (в меньшей степени C- и B-позиций) определяет понижение симметрии от $C2/m$ до Cm (табл. 2). Кроме того, в структурах гутковаита и его аналогов наблюдается избирательное вхождение ионов бария только в одну из позиций в вершинах $D\text{O}_6$ -октаэдра, занятых преимущественно молекулами H_2O , что также является одной из причин понижения симметрии. Эти особенности делают минералы подгруппы гутковаита наиболее эффективными “разделителями” щелочных и щелочноземельных катионов.

Первым структурно изученным представителем подгруппы гутковаита является гутковаит-Mn $\text{CaK}_2\text{Mn}(\text{Ti,Nb})_4(\text{Si}_4\text{O}_{12})_2(\text{O,OH})_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ – низконатриевый и одновременно Ca-содержащий представитель группы лабунцовита [75], обнаруженный на горе Малый Маннепах Хибинского щелочного массива. Кристалл гутковаита-Mn оказался микросдвойникованным по плоскостям (001) и $(\bar{4}01)$ истинной моноклинной решетки, что вызывало ложное повышение симметрии до ромбической с учетверением параметра c ($c_{\text{ромб}} = 28.17$ Å). Параметры истинной моноклинной ячейки: $a = 14.30(2)$, $b = 13.889(7)$, $c = 7.760(10)$ Å, $\beta = 117.51^\circ$. Уточненные массовые коэффициенты компонент двойника составляют 0.6 и 0.4.

В структуре гутковаита-Mn реализуется принципиально иное, чем в других МГЛ, распределение внекаркасных катионов, в том числе кальция [76, 77]. Кристаллохимическая формула гутковаита-Mn: $[(\text{Ca}_{1,2}\square_{0,8})\square_2][\text{K}_3(\text{H}_2\text{O})][(\text{K}_{0,2}\text{Ba}_{0,2}(\text{H}_2\text{O})_{3,6})\text{Mn}_{1,7}\text{Fe}_{0,1}](\text{Ti}_{7,8}\text{Nb}_{0,2})(\text{OH},\text{O})_8[\text{Si}_4\text{O}_{12}]_4 \cdot 5.1\text{H}_2\text{O}$, где первыми тремя квадратными скобками выделены составы групп позиций A, B и C в структуре лабунцовита.

Каркас структуры гутковаита-Mn, состоящий из волнообразно изогнутых цепочек $(\text{Ti,Nb})\text{O}_6$ -октаэдров, дополнительных MnO_6 -октаэдров и колец $(\text{Si}_4\text{O}_{12})$, практически идентичен каркасу структуры лабунцовита-Mn [12, 38]. Позиция A распадается на две подпозиции A1 и A2, одна из которых занята преимущественно Ca, другая остается вакантной. Позиции B и C также разделены на две при разном их заселении катионами: обе B-позиции заселены атомами калия в разной пропорции, а C – атомами K и Ba (позиции C1 и C2 соответственно). Понижение симметрии от $C2/m$ у лабунцовита до Cm у гутковаита привело к появлению дополнительных позиций внекаркасных катионов и их частичной заселенности, которая была уточнена с использованием смешанных кривых атомного рассеяния. Ca-центрированный полиэдр в гутковаите-Mn редуцирован до семивершинника со средним расстоянием Ca–O = 2.48 Å [75].

К структурному типу гутковаита относятся также алсахаровит-Zn $\text{NaSrKZn}(\text{Ti,Nb})_4[\text{Si}_4\text{O}_{12}]_2(\text{OH},\text{O})_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и нескевараит-Fe $(\text{Na}_2\text{K}_2)\text{K}_4\text{Fe}_2\text{Ti}_8(\text{Si}_4\text{O}_{12})_4(\text{O,OH})_8 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n \approx 12$).

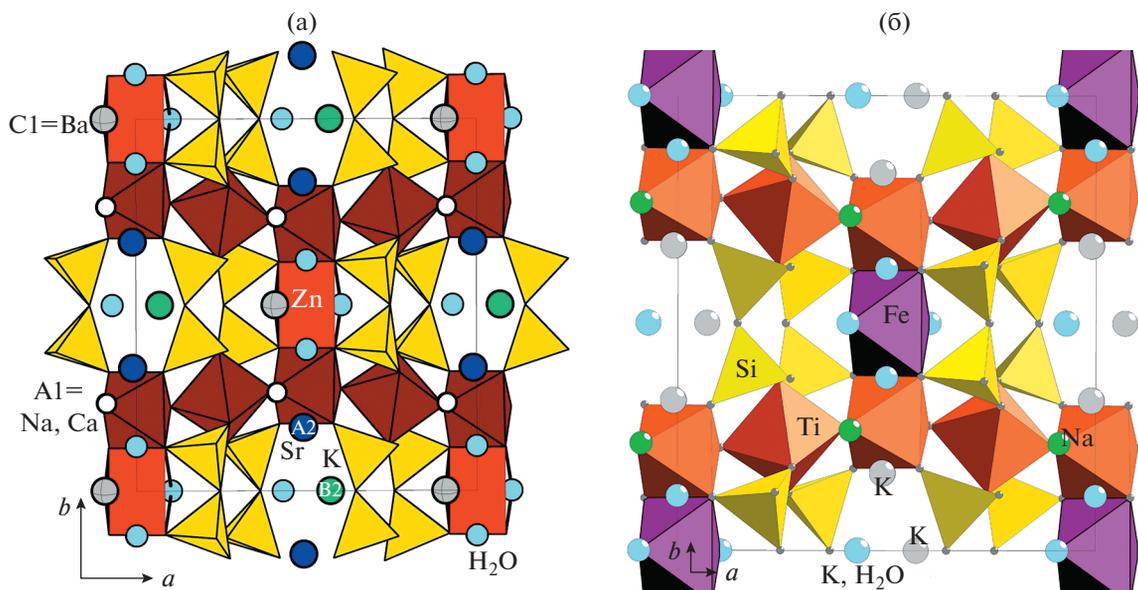


Рис. 16. Кристаллическая структура алсахаровита-Zn (а) и нескеварита-Fe (б).

Алсахаровит-Zn – цинк-доминантный минерал с горы Лепхе-Нельм, Ловозерский массив [76]. Полученные для него параметры ромбической псевдоячейки с учетверенным периодом $c = 27.73 \text{ \AA}$ указывали на двойникование кристалла по типу вуориярвита с матрицей перехода от экспериментальной ромбической ячейки к истинной моноклинной: $[-1 \ 0 \ 0 \ / \ 0 \ -1 \ 0 \ / \ 0.25 \ 0 \ 0.25]$ и $[1 \ 0 \ 0 \ / \ 0 \ 1 \ 0 \ / \ -0.25 \ 0 \ 0.25]$. Параметры истинной элементарной ячейки: $a = 14.491(6)$, $b = 13.911(6)$, $c = 7.822(4) \text{ \AA}$, $\beta = 117.59(1)^\circ$, пр. гр. Cm . Уточненные массовые коэффициенты компонент двойника составляют 0.59 и 0.41 (рис. 16).

Первоначально структуру алсахаровита-Zn исследовали в рамках обычной для лабунцовитов центросимметричной пр. гр. $C2/m$, однако данные химического анализа недостаточно полно соответствовали полученной в результате структурного анализа модели. Повторное исследование с понижением симметрии до пр. гр. Cm позволило найти дополнительные позиции с частичной заселенностью, а также уточнить их с учетом смешанных кривых атомного рассеяния.

Кристаллохимическая формула алсахаровита-Zn ($Z = 1$): $[(\text{Na}_{0.7}\text{Ca}_{0.7}\square_{0.6})(\square_{1.0}\text{Sr}_{0.7}\text{Na}_{0.3})][\square_{2.98}\text{K}_{1.02}][\text{Ba}_{0.2}(\text{H}_2\text{O})_{3.64}\square_{0.16}][\text{Zn}_{1.64}(\text{Mn}, \text{Fe})_{0.18}][\text{Ti}_{5.68}\text{Nb}_{2.32}(\text{OH}_{4.82}\text{O}_{3.18})][\text{Si}_4\text{O}_{12}]_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, где \square – вакансия; первыми четырьмя квадратными скобками выделены составы ключевых позиций $A1 + A2$, B , $C1 + C2$ и D . Алсахаровит-Zn обладает смешанным составом катионов и содержит в значительных количествах Na, Ca, K, Ba, Sr и Zn, а пять щелочных и щелочноземельных катионов распределены по четырем позициям. В позиции $A1$ находятся весь

кальций и часть натрия, в позиции $A2$ – весь стронций и остальная часть натрия; позиция B заселена только калием, в позиции $C1$ находится весь барий, а позиция $C2$ содержит только молекулы воды. Таким образом, алсахаровит-Zn демонстрирует уникальный случай “структурной сепарации” химических элементов. Особенностью алсахаровита-Zn является также почти полная заселенность позиции D средними по размеру катионами (с доминированием Zn). Отметим, что в алсахаровите-Zn впервые для группы лабунцовита установлена видообразующая роль стронция. Еще один представитель, в котором также стронций играет видообразующую роль, – цепинит-Sr.

Нескеварит-Fe, обнаруженный в керне скважины на участке Нескевара в массиве Вуориярви (Сев. Карелия) в полостях гидротермально измененных карбонатитов, характеризуется преобладанием железа в позиции D [77]. Наблюдаемый удвоенный период ячейки c указывал на двойникование по типу лемлейнита. Параметры истинной элементарной ячейки: $a = 14.450(6)$, $b = 13.910(6)$, $c = 7.836(4) \text{ \AA}$, $\beta = 117.420(5)^\circ$, пр. гр. Cm . Кристаллохимическая формула нескеварита-Fe ($Z = 1$): $[\text{Na}_{2.0}(\text{K}_{1.6}\text{Na}_{0.4})][\text{K}_{2.2}\square_{1.0}(\text{H}_3\text{O})_{0.8}][\text{K}_{0.72}\text{Ba}_{0.48}(\text{H}_2\text{O})_{2.2}\square_{0.6}][\text{Fe}_{0.66}\text{Mg}_{0.44}][\text{Ti}_{4.8}\text{Nb}_{3.2}(\text{OH}_{5.27}\text{O}_{2.73})][\text{Si}_4\text{O}_{12}]_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, где квадратными скобками выделены составы ключевых групп позиций A , B , C и D (рис. 16). Особенностью нескеварита-Fe является упорядоченное распределение атомов Nb по разным октаэдрическим позициям: в одной преобладает титан, в другой содержится равное количество титана и ниобия.

По симметрии, параметрам элементарной ячейки, разделению позиций *A*, *B* и *C* и упорядоченному распределению катионов по ним нескарвайт-Fe схож с алсахаровитом-Zn и отличается от него доминированием Fe в позиции *D* при более низкой ее заселенности, высокой заселенностью позиций *A* и *B* и упорядоченным распределением Ti и Nb по двум октаэдрическим позициям (рис. 16).

Особенности строения делают эти минералы (включая леммлейнит-Ba) наиболее эффективными “разделителями” щелочных и щелочноземельных катионов не только среди членов группы лабунцовита, но и, вероятно, среди природных соединений вообще, что может иметь важное практическое значение.

3. КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ МИНЕРАЛОВ ГРУППЫ ЛАБУНЦОВИТА

Завершая обзор структур МГЛ, сформулируем общие выводы, вытекающие из сопоставления результатов структурных исследований разных образцов.

Заполнение каркасных и внекаркасных позиций, упорядочение катионов, симметрия и параметры элементарной ячейки у МГЛ различны, в связи с чем выделяется большое число структурных типов.

По симметрии среди МГЛ выделяются ромбические и моноклинные члены.

Структура ромбических минералов характеризуется отсутствием “сшивающих” DO_6 -октаэдров и наличием двух однотипных внекаркасных позиций *A*, заполненных преимущественно натрием, так как небольшой размер полостей является препятствием для вхождения таких крупных катионов, как K или Ba.

Среди моноклиновых членов группы лабунцовита наиболее простой и упорядоченной структурой характеризуются лабунцовиты и их аналоги леммлейниты с вакансиями в *D*-позициях. В моноклиновых МГЛ с упорядоченными катионами (пр. гр. $C2/m$ или $I2/m$) одно- и двухвалентные катионы распределены по четырем позициям (*A*, *B*, *C* и *D*). Остальные структурные типы в рамках этой группы могут быть выведены из этих простейших структур путем смещения, расщепления и различного заполнения внекаркасных позиций.

Позиция *A* заселяется преимущественно атомами натрия. Кратность этой позиции равна 8, но максимально возможно ее заполнению в лабунцовите отвечают четыре атома Na на формулу с $Z = 1$, так как при большей заселенности позиции *A* атомы натрия оказались бы попарно сближены до недопустимо короткого расстояния 2.5 Å. Таким образом, заселенность *A*-позиции в

центросимметричных лабунцовитовых структурах носит статистический характер.

В минералах подгруппы кузьменкоита вследствие низкого содержания натрия позиция *A* вакантна, что является главным отличием кузьменкоита от лабунцовита. Позиция *A* в структурно изученных высококальциевых МГЛ в значительной степени вакантна. Несмотря на низкое содержание натрия, вхождения кальция в эту позицию не наблюдается. Позиция *A* остается вакантной и в структуре карупмеллерита-Ca, где содержание кальция в целом преобладает над содержанием натрия.

Принципиально иное распределение катионов в позиции *A* реализуется в минералах подгруппы гутковаита, где заселяется только одна из двух связанных осью симметрии второго порядка *A*-позиций либо обе, но разными компонентами. Упорядочение заселения разнотипных *A*-, *B*- и *C*-позиций делает минералы подгруппы гутковаита наиболее эффективными “разделителями” щелочных и щелочноземельных катионов не только среди членов группы лабунцовита, но и, вероятно, среди природных соединений вообще. Это свойство может иметь важное практическое значение.

Позиция *B* в моноклиновых МГЛ с упорядоченными катионами обычно занята калием. В низкокальциевых (менее четырех атомов на ячейку) лабунцовитах весь калий находится именно в этой позиции. Позиция *B* также может расщепляться на группу подпозиций с частичной заселенностью. Характерной особенностью структуры вуориярвита-K и некоторых других неупорядоченных моноклиновых МГЛ подгруппы вуориярвита, отличающей его от большинства других МГЛ, является большое число преимущественно вакантных внекаркасных позиций, близко расположенных, в том числе, в окрестности аналога *B*-позиции.

Позиция *D* в структурах большинства моноклиновых МГЛ подгрупп леммлейнита и вуориярвита преимущественно вакантна. В вуориярвите-K она заполнена ионами натрия. Необычна позиция, занимаемая стронцием с заселенностью 0.22, в цепините-Na. Она может трактоваться как октаэдрическая (аналог позиции *D*), однако по сравнению с обычными “сшивающими” катионами стронций смещен из центра квадрата, образуемого атомами кислорода MO_6 -октаэдров цепочек.

Позиция *C* (при условии вакантности позиции *D*) в МГЛ заполнена атомами Ba и K. Леммлейнит-K является членом группы лабунцовита с наиболее высокой концентрацией калия и не содержит двухвалентных катионов в позиции *D*, а *B*-позиция основная для калия. Избыточный (сверх четырех атомов на ячейку) калий входит также в позицию *C*, “конкурируя” там с барием и

молекулами воды. Если калий практически обобществляет свою позицию с H_2O -вершинами DO_6 -октаэдра, то тяжелый атом Ва фиксируется более жестко на расстоянии 0.3 \AA от позиции H_2O . У леммлейнита-Ва с содержанием бария более двух атомов на формулу происходит полное упорядочение Na, K и Ва соответственно в позициях A, B и C при доминировании Ва в C-позиции.

С точки зрения генезиса и кристаллохимии принципиально различаются две разновидности леммлейнита-К. Разновидность первого типа, к которой относится и голотип этого минерала, первоначально кристаллизовалась как ромбический минерал, но при понижении температуры трансформировалась в моноклинную фазу полисинтетического двойника. Эта разновидность практически не содержит двухвалентных катионов, а концентрация калия в ней достигает 7.64 атомов на формулу.

Разновидность второго типа изначально кристаллизовалась как моноклинный минерал. Она характеризуется переменным содержанием Ва, Mg, Mn и Fe и образует непрерывные изоморфные ряды с леммлейнитом-Ва и членами подгруппы лабунцовита.

В отличие от большинства МГЛ в карупмеллерите-Са позиция C содержит в основном катионы Са и Na (с общей заселенностью 23%), а не Ва и К. Эти катионы статистически чередуются с D-катионами, среди которых преобладает кальций. Заселенность позиции D в карупмеллерите-Са составляет 70%.

Роль кальция и стронция в МГЛ двоякая. Эти катионы могут входить как в позицию D (или ее аналог) и участвовать в формировании квазикаркаса, так и заполнять полости как типичные внекаркасные катионы (при координационных числах более 6). Средняя длина связи Са—O (2.53 \AA) значительно выше средних длин связей в DO_6 -октаэдрах лабунцовитов (около 2.1 \AA). Высококальциевые члены группы лабунцовита отличаются от собственно лабунцовита также углами взаимного разворота полиэдров, составляющих смешанный каркас.

С одной стороны, существование карупмеллерита-Са с преобладанием кальция в D-позиции и общим преобладанием натрия среди внекаркасных катионов говорит о том, что D-позиция больше подходит для кальция, чем для натрия. С другой стороны, эта позиция имеет наибольшее сродство к двухвалентным катионам с более высокими, чем у Са, силовыми характеристиками, таким как Mg, Mn, Fe и Zn. По-видимому, нужна специфичная геохимическая обстановка для кристаллизации МГЛ с Са, и особенно с Na, в позиции D, такая как высокая насыщенность гидротермальных растворов следующими парами катионов: Na + Са, Са + К или Na + К. В последнем

случае активность Na должна быть выше, чем К. Низкотемпературные гидротермальные растворы в щелочных комплексах Сент-Илер и Илимаусак были в большей степени насыщены натрием и кальцием или обеднены Mg, Mn, Fe и Zn по сравнению с гидротермалитами Кольского полуострова, таких как Ловозеро, Хибини и Ковдор, что послужило причиной наблюдаемых различий в кристаллохимии значительной части найденных там МГЛ.

Подгруппы МГЛ могут быть выстроены в ряд, в котором четко проявляется тенденция к закономерному изменению физико-химических свойств минералов, включая параметры ИК-спектра и способность к ионному обмену: подгруппы лабунцовита, паралабунцовита и леммлейнита → подгруппа гутковаита → подгруппы кузьменкоита и органиовита → подгруппы вуориярвита и парацепинита → ромбические члены (подгруппа ненадкевичита). В большинстве случаев этому ряду соответствует и последовательность образования: расположенные ближе к концу ряда минералы кристаллизуются позже, что особенно хорошо видно в сростках различных МГЛ. В поздних минералах наблюдаются относительно более слабые водородные связи, образуемые молекулами воды, и более низкие температуры дегидратации, что тоже косвенно свидетельствует о более низких температурах образования.

Обращает на себя внимание, что в начале ряда находятся в основном минералы с заполненной позицией D в их структуре, а в конце — с дефицитом катионов в ней или не содержащие в своей структуре позиции D (подгруппы вуориярвита, парацепинита, ненадкевичита). Исключением являются леммлейниты, которые в отличие от других моноклинных D-дефицитных представителей всей группы характеризуются высокой степенью катионного упорядочения, что сближает их с лабунцовитами. Сходство леммлейнитов с лабунцовитами проявляется также в существовании непрерывных изоморфных рядов между членами этих подгрупп. В то же время между представителями других подгрупп смесимость во многих случаях ограничена. Это подтверждается, в частности, наличием резких фазовых границ между срастающимися индивидами, принадлежащими разным подгруппам.

Генезис МГЛ тесно связан с гидротермальной стадией формирования щелочных пегматитов, на которой происходит массовая кристаллизация цеолитов [78]. Образование того или иного минерального вида зависит от конкретных условий (температурного режима, активности различных элементов). Находки новых лабунцовитоподобных минералов продолжают, что открывает перспективу для дальнейшего минералогического и структурного изучения этой разнообразной и

интересной, в том числе в практическом отношении, группы.

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (проект RFMEFI62119X0035) в рамках госзадания ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН в части обобщения данных о кристаллохимии минералов группы лабунцовита и в соответствии с темой госзадания (номер государственного учета АААА-А19-119092390076-7) в части литературного поиска (частично), написания и дополнения отдельных разделов обзора, включая данные об ИК-спектроскопии и генезисе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Pekov I.V., Chukanov N.V.* // Rev. Mineral. Geochem. 2005. V. 57. P. 145.
2. *Rocha J., Brandao P., Lin Z. et al.* // J. Phys. Chem. 1996. V. 100. № 36. P. 14978.
3. *Rocha J., Brandao P., Lin Z. et al.* // Chem. Commun. 1996. V. 5. P. 669.
4. *Crosnier M.P., Guyomard D., Verbaere A.* // Ferroelectrics. 1991. V. 124. P. 61.
5. *Philippou A., Anderson M.W.* // Zeolites. 1996. V. 16. № 2–3. P. 98.
6. *Cruciani G., Deluca P., Nastro A., Pattison P.* // Micropor. Mesopor. Mater. 1998. V. 21. № 1–3. P. 143.
7. *Bortun A.I., Bortun L.N., Khainakov S.A. et al.* // Solvent Extraction and Ion Exchange. 1999. V. 17. № 3. P. 649.
8. *Чуканов Н.В., Пеков И.В., Расцветаетева Р.К.* // Успехи химии. 2004. Т. 73. № 3. С. 227.
9. *Baussy G., Garuba R., Baumer A., Turco G.* // Bull. Soc. Franc. Miner. Crist. 1974. V. 97. № 6. P. 433.
10. *Foster M.C., Arbogast D.J., Photinos P. et al.* // J. Appl. Cryst. 1999. V. 32. P. 421.
11. *Органова Н.И., Шлюкова З.В., Забавникова Н.И. и др.* // Изв. АН СССР. Сер. геол. 1976. № 2. С. 98.
12. *Органова Н.И., Архипенко Д.К., Диков Ю.П. и др.* // Минерал. журн. 1981. Т. 3. № 2. С. 49.
13. *Karup-Moeller S.* // N. Jb. Miner. Mh. 1986. B. H2. S. 49.
14. *Mandarino J.A., Anderson V.* Monteregian Treasures. The Minerals of Mont Saint-Hilaire, Quebec—Cambridge, 1989. 281 p.
15. *Horvath L., Gault R.A.* // Mineral. Record. 1990. V. 21. № 4. P. 284.
16. *Субботин В.В., Волошин А.В., Пахомовский Я.А. и др.* // Докл. РАН. 1998. Т. 358. № 4. С. 517.
17. *Хомяков А.П., Нечелюстов Г.Н., Расцветаетева Р.К., Дорохова Г.И.* // Записки ВМО. 1999. Ч. 128. № 5. С. 54.
18. *Пеков И.В., Чуканов Н.В., Хомяков А.П. и др.* // Записки ВМО. 1999. Ч. 128. № 3. С. 72.
19. *Chukanov N.V., Pekov I.V., Khomyakov A.P.* // Eur. J. Mineral. 2002. V. 14. P. 165.
20. *Чуканов Н.В., Пеков И.В., Задов А.Е. и др.* Минералы группы лабунцовита (кристаллохимия, систематика, свойства и генезис). М.: Наука, 2003. 320 с.
21. *Sharygin V.V., Doroshkevich A.G., Seryotkin Y.V. et al.* // Minerals. 2020. V. 10. P. 1102.
22. *Aksenov S.M., Bykova E.A., Rastsvetaeva R.K. et al.* // Acta Cryst. B. 2018. V. 74. P. 1.
23. *Золотарев А.А., Кривовичев С.В.* // Записки РМО. 2003. № 3. С. 101.
24. *Золотарев А.А., Кривовичев С.В.* // Вестн. Санкт-Петербург. ун-та. Сер. 7. 2006. Вып. 3. С. 57.
25. *Organova N.I., Krivovichev S.V., Zolotarev A.A., Shlyukova Z.V.* // Minerals as Advanced Materials. Berlin: Springer-Verlag, 2008. P. 95.
26. *Чуканов Н.В., Пеков И.В., Задов А.Е. и др.* // Записки ВМО. 2001. Ч. 130. № 2. С. 46.
27. *Пеков И.В., Чуканов Н.В., Задов А.Е. и др.* // Записки ВМО. 2002. Ч. 131. № 1. С. 28.
28. *Chukanov N.V.* Infrared Spectra of Mineral Species: Extended Library. Dordrecht; Heidelberg; New York; London: Springer-Verlag GmbH, 2014. 1716 p.
29. *Chukanov N.V., Pekov I.V., Rastsvetaeva R.K., Nekrasov A.N.* // Can. Mineral. 1999. V. 37. P. 901.
30. *Pekov I.V., Chukanov N.V., Yamnova N.A. et al.* // Can. Mineral. 2007. V. 45. P. 529.
31. *Пеков И.В., Турчкова А.Г., Кононкова Н.Н., Чуканов Н.В.* // Тр. Всерос. семинара “Щелочной магматизм Земли”. Москва, 2002. С. 76.
32. *Golowin R., Holzheid A., Sönnichsen F.D., Chukanov N.V.* // Chemie der Erde – Geochem. 2014. V. 74. № 3. P. 343.
33. *Coombs D.S., Alberti A., Armbruster Th. et al.* // Can. Mineral. 1997. V. 35. P. 1571.
34. *Расцветаетева Р.К., Аксенов С.М., Чуканов Н.В., Треммель Г.* // Докл. РАН. 2013. Т. 452. № 5. С. 525.
35. *Nickel E.H., Grice J.D.* // Can. Mineral. 1998. V. 36. P. 913.
36. *Кузьменко М.В., Казакова М.Е.* // Докл. АН СССР. 1955. Т. 100. № 6. С. 1159.
37. *Perrault G., Boucher C., Vicat J. et al.* // Am. Mineral. 1973. V. 58. P. 1102.
38. *Расцветаетева Р.К., Чуканов Н.В., Пеков И.В.* // Докл. РАН. 1997. Т. 357. № 3. С. 364.
39. *Моисеев М.М., Чуканов Н.В.* // Новые данные о минералах. 2006. Т. 41. С. 56.
40. *Головастикова Н.И.* // Кристаллография. 1973. Т. 18. № 5. С. 950.
41. *Расцветаетева Р.К., Чуканов Н.В., Пеков И.В. и др.* // Кристаллография. 1998. Т. 43. № 5. С. 874.
42. *Хомяков А.П., Нечелюстов Г.Н., Феррарис Дж. и др.* // Записки ВМО. 2001. Ч. 130. № 4. С. 36.
43. *Чуканов Н.В., Пеков И.В., Задов А.Е. и др.* // Записки ВМО. 2002. Ч. 131. № 2. С. 45.
44. *Розенберг К.А., Расцветаетева Р.К., Пеков И.В., Чуканов Н.В.* // Кристаллография. 2002. Т. 47. № 2. С. 265.
45. *Milton Ch., Mrose M.E., Fahey J.J., Chao E.C.T.* // Geol. Soc. Am. Bull. 1958. V. 69. P. 1614.
46. *Золотарев А.А., Кривовичев С.В., Яковенчук В.Н. и др.* // Докл. РАН. 2006. Т. 410. № 1. С. 86.

47. *Armbruster T., Krivovichev S.V., Weber T. et al.* // *Am. Mineral.* 2004. V. 89. P. 1655.
48. *Чуканов Н.В., Пеков И.В., Расцветаева Р.К. и др.* // *Записки ВМО.* 2001. Ч. 130. № 3. С. 36.
49. *Расцветаева Р.К., Чуканов Н.В., Пеков И.В.* // *Докл. РАН.* 1997. Т. 357. № 1. С. 64.
50. *Rastsvetaeva R.K., Tamazyan R.A., Pushcharovsky D.Y., Nadezhina T.N.* // *Eur. J. Mineral.* 1994. V. 6. P. 503.
51. *Розенберг К.А., Расцветаева Р.К., Чуканов Н.В., Пеков И.В.* // *Докл. РАН.* 2002. Т. 386. № 3. С. 345.
52. *Расцветаева Р.К., Чуканов Н.В., Пеков И.В.* // *Кристаллография.* 2000. Т. 45. № 5. С. 830.
53. *Шлюкова З.В., Чуканов Н.В., Пеков И.В. и др.* // *Записки ВМО.* 2001. Т. 130. № 3. С. 43.
54. *Расцветаева Р.К., Органова Н.И., Рождественская И.В. и др.* // *Докл. РАН.* 2000. Т. 371. № 3. С. 336.
55. *Золотарев А.А., Кривовичев С.В.* // *Записки РМО.* 2008. Т. 137. № 1. С. 61.
56. *Pečov I.V., Chukanov N.V., Ferraris G. et al.* // *N. Jb. Miner. Mh.* 2003. № 10. P. 461.
57. *Пеков И.В., Чуканов Н.В., Задов А.Е. и др.* // *Записки ВМО.* 2003. № 1. С. 52.
58. *Пеков И.В., Чуканов Н.В., Шилов Г.В. и др.* // *Записки ВМО.* 2004. № 1. С. 49.
59. *Розенберг К.А., Расцветаева Р.К., Пеков И.В. и др.* // *Докл. РАН.* 2003. Т. 393. С. 784.
60. *Органова Н.И., Кривовичев С.В., Шлюкова З.В., Задов А.Е.* // *Кристаллография.* 2004. Т. 49. № 6. С. 1042.
61. *Чуканов Н.В., Пеков И.В., Задов А.Е. и др.* // *Записки ВМО.* 2003. № 1. С. 38.
62. *Головина Н.И., Шилов Г.В., Чуканов Н.В., Пеков И.В.* // *Докл. РАН.* 1998. Т. 362. № 3. С. 350.
63. *Чуканов Н.В., Пеков И.В., Головина Н.И. и др.* // *Записки ВМО.* 1999. Ч. 128. № 4. С. 42.
64. *Pečov I.V., Chukanov N.V., Petersen O.V. et al.* // *N. Jb. Miner. Mh.* 2002. № 10. P. 433.
65. *Ямнова Н.А., Пеков И.В., Кабалов Ю.К. и др.* // *Докл. РАН.* 2000. Т. 375. № 4. С. 487.
66. *Raade G., Ferraris G., Gula A., Ivaldi G.* // *Can. Mineral.* 2002. V. 40. P. 1629.
67. *Raade G., Chukanov N.V., Kolitsch U. et al.* // *Eur. J. Mineral.* 2004. V. 16. P. 979.
68. *Perrault G., Vicat J., Sang N.* // *Can. Mineral.* 1969. V. 10. P. 143.
69. *Pečov I.V., Chukanov N.V., Yamnova N.A. et al.* // *Can. Mineral.* 2007. V. 45. P. 529.
70. *Chukanov N.V., Pečov I.V.* // *Rev. Mineral.Geochem.* 2005. V. 57. P. 105.
71. *Азарова Ю.В., Шлюкова З.В., Золотарев А.А., Органова Н.И.* // *Записки ВМО.* 2009. Ч. СХХХVIII. № 2. С. 40.
72. *Чуканов Н.В., Пеков И.В., Задов А.Е. и др.* // *Записки ВМО.* 2001. Ч. 130. № 2. С. 46.
73. *Чуканов Н.В., Пеков И.В., Семенов Е.И. и др.* // *Записки ВМО.* 2001. Ч. 130. № 6. С. 63.
74. *Пеков И.В., Чуканов Н.В., Задов А.Е. и др.* // *Записки ВМО.* 2002. Ч. 131. № 1. С. 28.
75. *Расцветаева Р.К., Пеков И.В., Некрасов Ю.В.* // *Кристаллография.* 2001. Т. 46. № 3. С. 415.
76. *Розенберг К.А., Расцветаева Р.К., Пеков И.В., Чуканов Н.В.* // *Докл. РАН.* 2002. Т. 383. № 5. С. 657.
77. *Розенберг К.А., Расцветаева Р.К., Чуканов Н.В., Субботин В.В.* // *Кристаллография.* 2002. Т. 47. № 3. С. 453.
78. *Пеков И.В., Турчикова А.Г., Ловская Е.В., Чуканов Н.В.* *Цеолиты щелочных массивов.* М.: Экост, 2004. 168 с.

ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ РАЗЛИЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ

© 2022 г. В. М. Фридкин¹, Т. Г. Головина^{1,*}, А. Ф. Константинова¹, Е. А. Евдищенко¹

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

*E-mail: tatgolovina@mail.ru

Поступила в редакцию 01.02.2022 г.

После доработки 15.02.2022 г.

Принята к публикации 18.02.2022 г.

Приведены примеры электрических свойств различных кристаллических материалов, диэлектриков и полупроводников, жидких кристаллов, пленок и наноструктур. Среди кристаллов особое внимание уделено пьезоэлектрикам, пироэлектрикам и сегнетоэлектрикам, диэлектрические свойства которых сильно зависят от внешнего электрического поля и температуры. Рассмотрены электрооптические свойства этих материалов, а также фотовольтаический эффект и фоторефракция. Отдельно рассмотрены жидкие кристаллы, оптические свойства которых сильно зависят от приложенного электрического поля. Электрические свойства материалов широко применяются в самых разных областях науки и техники.

DOI: 10.31857/S0023476122040087

ОГЛАВЛЕНИЕ

- Введение
- 1. Диэлектрики и полупроводники в электрическом поле
- 2. Электрооптические эффекты
 - 2.1. Линейный электрооптический эффект (эффект Погеля)
 - 2.2. Квадратичный электрооптический эффект (эффект Керра)
- 3. Особенности электрических свойств различных кристаллов
 - 3.1. Пьезоэлектрики
 - 3.2. Пироэлектрики
 - 3.3. Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики
 - 3.3.1. Примеры сегнетоэлектрических кристаллов
 - 3.3.2. Примеры сегнетоэлектрических пленок
- 4. Объемный фотовольтаический эффект
- 5. Эффект фоторефракции
- 6. Электрооптические эффекты в полупроводниках
 - 6.1. Эффект Франца–Келдыша
 - 6.2. Квантово-размерный эффект Штарка
- 7. Электрогирация
 - 7.1. Примеры проявления электрогирации в различных кристаллах
 - 7.2. Электрогирация в метаматериалах
- 8. Жидкие кристаллы

- 8.1. Нематические жидкие кристаллы в электрическом поле
- 8.2. Холестерические жидкие кристаллы в электрическом поле
- Заключение

ВВЕДЕНИЕ

В рамках макроскопической теории металлы, полупроводники и диэлектрики рассматриваются как сплошная среда. Различие их свойств объясняется тем, что в металлах концентрация свободных электронов сопоставима с концентрацией атомов, а в диэлектриках и полупроводниках свободных электронов значительно меньше. С точки зрения микроскопической теории такое различие обусловлено разной природой химических связей.

Любая связь атомов, молекул или ионов представляет собой электрическое взаимодействие между ядрами атомов и электронами. В квантовом представлении движение электронов в твердом теле описывается зонной теорией [1]. Согласно постулатам Бора, в изолированном атоме энергия электрона может принимать строго дискретные значения (т.е. электрон находится на одной из орбиталей). В макроскопическом кристалле число электронов очень велико, и энергетические уровни расщепляются до практически непрерывных дискретных наборов — энергетических зон. Существуют две группы энергетических

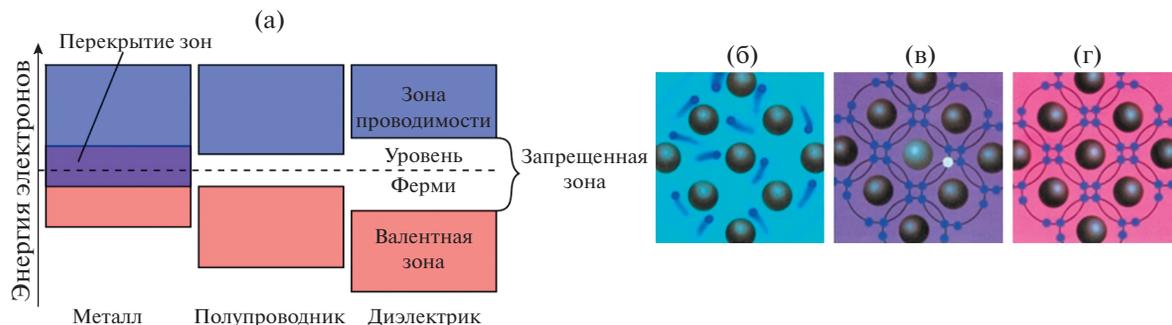


Рис. 1. Упрощенная зонная диаграмма (а) и схематическое изображение взаимного расположения ядер атомов и электронов для проводников (б), полупроводников (в) и диэлектриков (г) [2].

уровней — зона проводимости и валентная зона. В зависимости от симметрии кристаллической решетки и типа атомов, из которых состоит кристалл, эти зоны могут пересекаться или располагаться на расстоянии друг от друга. В последнем случае возникает энергетический разрыв — запрещенная зона [2] (рис. 1).

В отличие от проводников, имеющих много свободных электронов, и диэлектриков, практически их не имеющих, полупроводники содержат небольшое количество свободных электронов и дырки (белый кружок) — вакантные места, оставленные свободными электронами (рис. 1в).

С точки зрения зонной теории полупроводники принципиально отличаются от металлов наличием запрещенной зоны, в то время как между полупроводниками и диэлектриками есть только количественное различие в ширине этой зоны [3, 4].

Из 118 элементов таблицы Менделеева 93 являются металлами, 25 — неметаллами, из которых 13 химических элементов обладают полупроводниковыми свойствами и 12 — диэлектрическими.

Диэлектриками и полупроводниками могут быть многие оксиды, а также неорганические и органические, твердые, жидкие или аморфные вещества.

Отметим, что во многих случаях следует не разделять вещества на диэлектрики и полупроводники, а различать полупроводниковые и диэлектрические свойства кристаллов, обладающих различной зоной проводимости в спектре электронных состояний.

В настоящей работе приведены примеры влияния внешнего электрического поля или освещения на свойства различных диэлектриков и полупроводников: кристаллов, жидких кристаллов, пленок и наноструктур. Рассмотрены электрооптические эффекты, фотовольтаический эффект, фоторефракция. Особое внимание уделено свойствам пьезоэлектриков, пироэлектриков и сегне-

тоэлектриков, а также электрооптическим эффектам в жидких кристаллах.

1. ДИЭЛЕКТРИКИ И ПОЛУПРОВОДНИКИ В ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ПОЛЕ

При внесении диэлектрика во внешнее электрическое поле \mathbf{E} в нем возникает некоторое перераспределение зарядов, входящих в состав атомов или молекул. В результате такого перераспределения на поверхности диэлектрического образца появляются избыточные, нескомпенсированные связанные заряды. Все заряженные частицы, образующие макроскопические связанные заряды, по-прежнему входят в состав своих атомов. Связанные заряды создают электрическое поле \mathbf{E}' , которое внутри диэлектрика направлено противоположно вектору напряженности внешнего поля \mathbf{E} . Этот процесс называется поляризацией диэлектрика.

На рис. 2 [4, 5] приведена диаграмма, иллюстрирующая взаимодействие между внешними силами (электрическим полем \mathbf{E} , магнитным полем \mathbf{H} и внешним напряжением σ) и свойствами материала (электрической поляризацией \mathbf{P} , намагниченностью \mathbf{M} , деформацией ϵ). Также показаны соответствующие коэффициенты связи, например электрическая восприимчивость (χ_E), магнитная восприимчивость (χ_M) и тензор упругой податливости S .

Вследствие поляризации диэлектрик приобретает удельный электрический момент, называемый также поляризованностью. Напряженность электрического поля внутри диэлектрика определяется его поляризацией \mathbf{P} [3, 4]:

$$\mathbf{P} = \chi \mathbf{E}, \quad \mathbf{D} = \mathbf{E} + 4\pi \mathbf{P}, \quad \mathbf{D} = \epsilon \mathbf{E}, \quad \epsilon = 1 + 4\pi \chi, \quad (1)$$

где χ — диэлектрическая восприимчивость (поляризуемость) диэлектрика, ϵ — его диэлектрическая проницаемость. В кристаллах величины χ и ϵ являются полярными тензорами второго ранга.

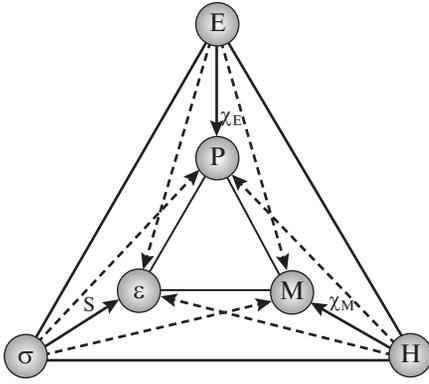


Рис. 2. Диаграмма, иллюстрирующая основные взаимодействия между внешними силами и свойствами материала [2].

В случае нелинейной зависимости от электрического поля поляризацию можно представить в виде [6, 7]:

$$P = \chi^{(1)}E + \chi^{(2)}E^2 + \chi^{(3)}E^3 + \dots, \quad (2)$$

где $\chi^{(1)}$ – линейная восприимчивость, $\chi^{(2)}, \chi^{(3)}, \dots$ – нелинейные восприимчивости второго, третьего и т.д. порядков.

Явление поляризации относится к обратимым явлениям – после выключения поля в диэлектрике обычно восстанавливается неполяризованное состояние. В сильных электрических полях пропорциональность между **P** и **E** нарушается (рис. 3а) вследствие диэлектрической нелинейности, которая описывается выражением (2) [4].

В отсутствие электрического поля в полупроводнике и при одинаковой концентрации носителей заряда в его объеме электроны и дырки на-

ходятся в непрерывном тепловом движении. Ввиду хаотического характера движения носителей заряда ток в кристалле равен нулю, и носители заряда находятся в термодинамическом равновесии с решеткой. При приложении электрического поля **E** растет скорость передачи энергии всех свободных электронов решетке. Если разогрев электронов мал, электроны называются “теплыми”. Термином “горячие электроны” называют носители зарядов, у которых средняя энергия превышает равновесную [8, 9].

Основной эффект, в котором проявляется разогрев носителей заряда в полупроводниках в сильных электрических полях, – изменение электропроводности и отклонение вольт-амперной характеристики полупроводников от линейной (от закона Ома) (рис. 3б). Первые исследования свойств в области горячих электронов (1930-е гг.) были посвящены именно этому явлению. В последующем было обнаружено и исследовано множество других эффектов, в том числе приводящих к изменению оптических свойств кристаллов в сильном электрическом поле [9].

Если электрическое поле невелико, то плотность возникающего в диэлектрике или полупроводнике тока пропорциональна полю $j_n = \sigma_{nm}E_m$, где σ_{nm} – тензор удельной объемной проводимости (или просто проводимости). Электропроводность относится к явлениям переноса. В сильных электрических полях закон Ома нарушается (рис. 3б), так что $\sigma_{nm} = \sigma_{nm}(E_m)$.

На рис. 3д приведено сравнение температурного хода проводимости σ диэлектриков и металлов. Эти зависимости противоположны: в то время как в диэлектриках величина σ растет с температурой по экспоненциальному закону (поскольку тепловое движение генерирует но-

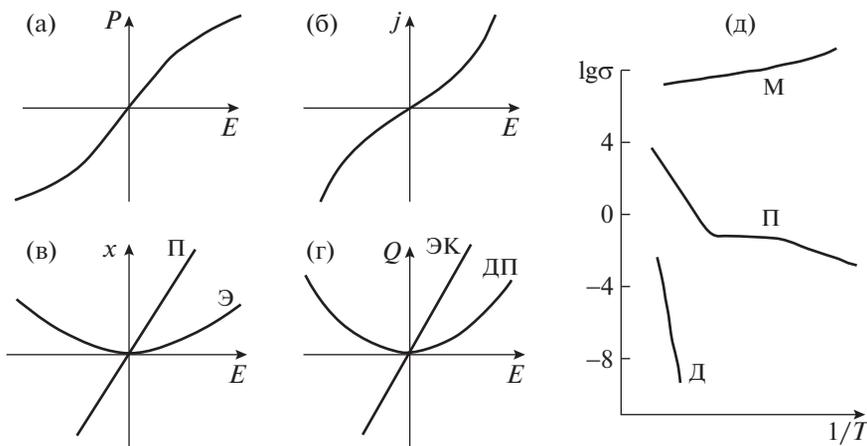


Рис. 3. Линейные и нелинейные отклики диэлектрика или полупроводника на электрическое воздействие: а – поляризация, б – электропроводность, в – пьезоэффект (П) и электрострикция (Э), г – диэлектрические потери (ДП) и электрокалорический эффект (ЭК); д – температурный ход проводимости σ (См/м) диэлектриков (Д), металлов (М) и полупроводников (П) [4].

вые носители заряда), в металлах σ изменяется примерно как T^{-1} ввиду рассеяния носителей заряда на тепловых колебаниях кристаллической решетки. При низких температурах проводимость металлов резко возрастает, обращаясь в случае сверхпроводимости в бесконечность. В диэлектриках, напротив, при низких температурах проводимость стремится к нулю, так как в отсутствие теплового движения и радиационных воздействий свободные носители заряда не генерируются [4].

Совокупность явлений, так или иначе связанных с электрической поляризацией, называют электрическими свойствами кристаллов. В некоторых случаях эта поляризация является самопроизвольной (спонтанной), т.е. не обусловленной внешними воздействиями. В других случаях она может быть вызвана нагреванием кристалла, приложением электрического поля, механической нагрузкой и др.

2. ЭЛЕКТРООПТИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ

Под действием электрического поля кристаллы изменяют свои оптические свойства, в частности показатели преломления. Электрооптические эффекты, связанные с изменением показателей преломления, подразделяются на линейный (эффект Поккельса) и квадратичный (эффект Керра). Эффект, состоящий в изменении (или появлении) оптической активности в кристалле под действием электрического поля, называется электрогирацией.

2.1. Линейный электрооптический эффект (эффект Поккельса)

Электрооптический эффект Поккельса, также известный как линейный электрооптический эффект, открыт Поккельсом в 1893 г. Он состоит в том, что двойное лучепреломление в оптической среде изменяется (или появляется) под действием внешнего электрического поля. При этом индуцированное двулучепреломление пропорционально электрическому полю. Эффект Поккельса существует в тех же 20 классах симметрии, что и пьезоэлектрический эффект.

Оптические свойства анизотропных сред можно описать эллипсоидом показателей преломления (оптической индикатрисой), определяемым в главной системе координат уравнением [6, 10, 11]:

$$\frac{x^2}{n_1^2} + \frac{y^2}{n_2^2} + \frac{z^2}{n_3^2} = a_{11}^0 x^2 + a_{22}^0 y^2 + a_{33}^0 z^2 = 1, \quad (3)$$

где n_1, n_2, n_3 — главные показатели преломления.

Коэффициенты a_{ii}^0 называются поляризационными константами.

После наложения электрического поля эллипсоид изменяется, в общем случае его новые главные оси не будут совпадать со старыми. Также изменяются поляризационные константы: $a_{ij} = a_{ij}^0 + \Delta a_{ij}$. В случае линейного электрооптического эффекта (эффекта Поккельса) величины Δa_{ij} рассчитываются по формулам

$$\Delta a_{ij} = r_{ijk} E_k, \quad \Delta a_{ij} = m_{ijk} P_k, \quad (4)$$

где r_{ijk} и m_{ijk} — коэффициенты линейного электрооптического эффекта (полярные тензоры третьего ранга), E_k и P_k — напряженность электрического поля и поляризация соответственно.

Матрицы r_{ijk} и m_{ijk} по виду аналогичны матрицам пьезоэлектрических коэффициентов [6, 11]. Отсюда следует, что все кристаллы пьезоэлектриков должны обладать линейным электрооптическим эффектом. Эффект Поккельса может быть продольным и поперечным в зависимости от симметрии кристалла и направления приложенного электрического поля.

Так же как и матрицы пьезокоэффициентов, матрицы r_{ijk} и m_{ijk} чаще записывают с двумя индексами [6, 11].

Электрооптические свойства сегнетоэлектриков существенно зависят от того, электрически закорочен ($E = \text{const}$) или разомкнут ($D = \text{const}$) кристалл в процессе измерения. Коэффициент r_{ij} определяется в условиях постоянства напряженности электрического поля, а коэффициент m_{ij} — в условиях постоянства электрической индукции.

Так как линейный электрооптический эффект возможен только в кристаллах пьезоэлектриков, этот эффект сосуществует с обратным пьезоэффектом. Поэтому при описании электрооптического эффекта необходимо учитывать пьезооптический эффект — изменение оптических констант за счет деформаций, вызванных обратным пьезоэлектрическим эффектом.

Линейный электрооптический эффект позволяет осуществлять пространственную, поляризационную, фазовую и амплитудную модуляцию излучения. Этот эффект используется в различных электронных устройствах, в устройствах интегральной оптики, волноводах и др.

2.2. Квадратичный электрооптический эффект (эффект Керра)

Эффект Керра, или квадратичный электрооптический эффект, — явление изменения показателей преломления оптического материала, пропорционального квадрату напряженности приложенного электрического поля. Эффект Керра может наблюдаться во всех веществах, однако некоторые жидкости проявляют его сильнее других

веществ. Открыт в 1875 г. шотландским физиком Керром.

Для эффекта Керра изменения поляризационных констант записываются в виде [6, 11]:

$$\Delta a_{ij} = L_{ijkl} E_k E_l, \quad \Delta a_{ij} = M_{ijkl} P_k P_l, \quad (5)$$

где L_{ijkl} и M_{ijkl} — коэффициенты квадратичного электрооптического эффекта. Они часто записываются с двумя индексами согласно [6, 11]. Матрицы L и M являются тензорами четвертого ранга и изменяются аналогично матрицам коэффициентов электрострикции.

Для изотропного (в отсутствие поля) вещества при направлении электрического поля, перпендикулярном направлению распространения света, связанное с эффектом Керра двупреломление равно [6]:

$$\Delta n = \frac{1}{2} n^3 (L_{12} - L_{11}) E_3^2 = -n^3 L_{44} E_3^2. \quad (6)$$

Коэффициенты L_{ij} титаната бария и других сегнетоэлектрических твердых тел на несколько порядков больше, чем у жидкостей.

Основным недостатком квадратичного электрооптического эффекта является необходимость использования высокого управляющего напряжения — до 20 кВ. В настоящее время квадратичный электрооптический эффект Керра используется редко. Однако в сильном световом поле возникает оптический или электронный эффект Керра, обладающий быстродействием до 10^{-13} с. Данный эффект и его разновидности широко используются при создании быстродействующих оптических переключателей, но для его возникновения требуется высокая интенсивность излучения. Оптический эффект Керра относится к нелинейно-оптическим процессам [7].

3. ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ РАЗЛИЧНЫХ КРИСТАЛЛОВ

3.1. Пьезоэлектрики

Пьезоэлектрический эффект открыт братьями Кюри в 1880–1881 гг. Прямой пьезоэлектрический эффект состоит в том, что под действием механического напряжения (деформации) в кристалле возникает электрическая поляризация [3, 6]:

$$P_i = d_{ikl} \sigma_{kl}. \quad (7)$$

Здесь σ_{kl} — механическое напряжение, d_{ikl} — компоненты тензора пьезомодулей, $i, k, l = 1, 2, 3$. Величины d_{ikl} обычно принято записывать с двумя индексами в виде d_{ik} , тогда $i = 1, 2, 3, k = 1, 2, \dots, 6$. Пьезоэлектрический эффект наблюдается в 20 классах симметрии.

Существует также обратный пьезоэлектрический эффект, когда при приложении к кристаллу электрического поля в нем появляется механическая деформация [3, 6]:

$$\varepsilon_{ik} = d_{ikl} E_l, \quad (8)$$

где ε_{ik} — компоненты тензора деформации.

Наиболее изученным и широко употребляемым кристаллом-пьезоэлектриком является кварц SiO_2 . Кварц — один из первых кристаллов, на котором был измерен линейный электрооптический эффект [11]. Несмотря на то что электрооптические коэффициенты кварца относительно невелики, его электрооптические свойства представляют интерес в связи с наличием в кварце естественной оптической активности.

В [12] исследовано электрооптическое изменение двупреломления в кристалле кварца при разных углах между волновой нормалью и оптической осью. Ось z параллельна направлению оптической оси, оси x и y — направлениям $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ и $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ соответственно. Пучок света от He–Ne-лазера ($\lambda = 632.8$ нм) пропускали через прямоугольную кварцевую призму в плоскости zy под разными углами к оптической оси. Электрическое поле было направлено вдоль оси x , $E_x = 11.25$ кВ/см. На рис. 4 представлена зависимость электрооптического приращения двупреломления от угла θ , отсчитываемого вправо (кривая 1) и влево (кривая 2) от оптической оси. Экспериментальные точки образуют своеобразный угловой гистерезис электрооптического эффекта, что свидетельствует об асимметрии изменения двупреломления. В направлениях, близких к оптической оси, наблюдается резкое уменьшение изменения двупреломления, обусловленное сильным влиянием оптической активности на электрооптический эффект.

В настоящее время активно исследуются кристаллы семейства лангасита $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$, являющиеся перспективными пьезоэлектриками, по ряду параметров превосходящими кварц [13].

Пьезоэлектрики широко используются в технике. Например, пьезоэлектрические преобразователи служат для генерации, трансформации и фильтрации электрических сигналов. Плоскопараллельную пластинку вырезают из кристалла кварца (или другого пьезоэлектрика), прикрепляют электроды — получают резонатор. Частота и добротность резонатора зависят от угла к кристаллографическим осям, под которым вырезали пластинку [14].

Традиционные методы исследования пьезоэффекта схожи в том, что в них кристалл рассматривается как сплошная среда и измеряется макроскопическая деформация всего образца как единого целого. Существенно иным подходом

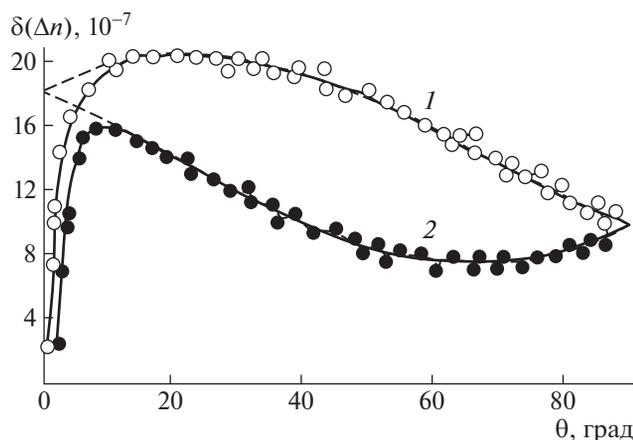


Рис. 4. Зависимость электрооптического приращения двупреломления в кристаллах кварца ($E_x = 11.25$ кВ/см) от направления волновой нормали: 1 — вправо от оптической оси, 2 — влево. Пунктирная линия — результаты расчета без учета оптической активности [12].

обладают рентгеновские методы исследования структуры кристалла. Благодаря соразмерности длины волны рентгеновского излучения и межатомного расстояния в кристалле они позволяют рассматривать деформацию на уровне элементарной ячейки. Одним из очевидных преимуществ рентгеновских методов является то, что их использование дает возможность локально определять деформации при воздействии электрического поля в различных точках исследуемых кристаллов. Следовательно, с их помощью можно с высокой точностью получить распределение пьезомодулей по объему пьезоэлектриков [15].

3.2. Пироэлектрики

Пироэлектриками называют кристаллические диэлектрики, обладающие спонтанной (самопроизвольной) поляризацией, т.е. поляризацией в отсутствие внешних воздействий. Пироэлектрическими свойствами обладают кристаллы десяти полярных классов: 1, 2, 3, 4, 6, m , $mm2$, $3m$, $4mm$, $6mm$ [3].

Пироэлектричество — явление возникновения электрического поля в кристаллах при изменении их температуры, например при нагревании, трении, облучении или даже примитивном натирании. Пироэлектричество известно с глубокой древности, но его связь с другими электрическими явлениями впервые показана в 1757 г.

Обычно спонтанная поляризация пироэлектриков незаметна, так как электрическое поле, создаваемое ею, компенсируется полем свободных электрических зарядов, которые «натекают» на поверхность из объема кристалла и окружающего воздуха. При изменении температуры вели-

чина спонтанной поляризации изменяется, что вызывает появление электрического поля, которое можно наблюдать, пока свободные заряды не успеют его скомпенсировать. Это явление называется пироэлектрическим эффектом.

Существует также эффект, обратный пироэлектрическому, который называется электрокалорическим и заключается в изменении температуры кристалла при приложении к нему электрического поля.

Одним из ярких представителей пироэлектриков является турмалин.

Пироэлектрики находят применение в тепловидении (инфракрасном или радиационном), имеющем большое значение в медицине и технике. Они используются в качестве сенсорных устройств различного назначения, детекторов и приемников излучений, датчиков теплотрических приборов. Используется главным образом их основное свойство — любой вид излучения, попадающий на пироэлектрический образец, вызывает изменение его температуры и соответствующее изменение поляризации.

3.3. Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики

Сегнетоэлектрики. Пироэлектрики, у которых направление спонтанной поляризации можно изменить внешним электрическим полем, выделяют в особый класс — сегнетоэлектриков. Сегнетова соль $KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$ была первым кристаллом, в котором Валашек в 1920 г. открыл сегнетоэлектричество [16]. Русский физик И.В. Курчатов создал в 1930-х гг. первую теорию сегнетоэлектричества, а также ввел термины *сегнетоэлектрик* и *сегнетоэлектричество*. В 1945 г. Б.М. Вул и И.М. Гольдман открыли сегнетоэлектрические свойства титаната бария [17]. В том же 1945 г. В.Л. Гинзбург, а также несколько позже Девоншир развили на основе теории фазовых переходов второго рода Ландау [18] феноменологическую теорию сегнетоэлектричества (теорию среднего поля) [19]. Теория Ландау—Гинзбурга—Девоншира объяснила все основные свойства сегнетоэлектрических кристаллов и пленок с фазовыми переходами второго и первого рода (в области критической точки), включая петлю гистерезиса, т.е. процесс переключения. Однако механизм переключения оставался неясным, так как данная теория предсказывала коэрцитивные поля на 2—3 порядка больше, чем измеренные как в сегнетовой соли, так и в титанате бария.

Это противоречие оставалось невыясненным в течение нескольких лет и было снято открытием доменов сначала в сегнетовой соли в Институте кристаллографии РАН [20, 21], а позднее в титанате бария [22], триглицинсульфате [23, 24] и других сегнетоэлектриках. При этом теория Ландау—

Гинзбурга–Девоншира рассматривала бесконечную однородную среду, что и объясняет расхождение между теоретическим (собственным) и экспериментальным (несобственным) значениями коэрцитивного поля.

Доменами называются области, внутри которых векторы спонтанной поляризации отдельных частиц имеют одинаковое направление, так что домен в целом поляризован однородно. В отсутствие внешнего электрического поля домены взаимно ориентированы так, что в целом кристалл оказывается электрически нейтральным. Причиной образования доменов являются обменные силы, возникающие в результате обобществления электронов, принадлежащих соседним атомам. Эти силы действуют на межатомных расстояниях, т.е. являются силами ближнего действия [3].

Переключение поляризации сегнетоэлектрика во внешнем поле связано с движением доменов, а кинетика переключения определяется размерностью и формой доменов, их распределением по размеру и вероятностью зародышеобразования. Для описания этого процесса в настоящее время используется теория Колмогорова–Аврами–Исибаси [25–27].

Главной отличительной особенностью сегнетоэлектриков является наличие фазового перехода первого или второго рода из неупорядоченного в упорядоченное поляризованное состояние. Температура, при которой происходит фазовый переход, называется температурой Кюри T_C . Благодаря спонтанной поляризации сегнетоэлектрики обладают более или менее выраженными аномалиями электрических и других свойств по сравнению с обычными ионными кристаллами. Изучение сегнетоэлектрических явлений дает непосредственные сведения о природе кристаллов [28–30].

Сегнетоэлектрики относятся к нелинейным диэлектрикам, для которых характерна нелинейная зависимость поляризации \mathbf{P} от напряженности электрического поля \mathbf{E} . Это приводит в переменных электрических полях к диэлектрическому гистерезису, т.е. несовпадению по фазе поляризации \mathbf{P} и электрического поля \mathbf{E} [3]. Для монокристаллического мономономенного сегнетоэлектрика петля гистерезиса имеет прямоугольную форму.

Одна из характерных особенностей сегнетоэлектриков состоит в том, что значения диэлектрической проницаемости $\epsilon = 1 + 4\pi\chi$ в полярной фазе аномально велики. В слабых полях поляризация сегнетоэлектрика определяется выражением $\mathbf{P} = \mathbf{P}_s + \chi\mathbf{E}$, где \mathbf{P} – полная поляризация, \mathbf{P}_s – спонтанная поляризация, не зависящая от электрического поля. В сильных полях зависимость $\mathbf{P}(\mathbf{E})$ нелинейна. Поляризуемость χ вблизи точки Кюри изменяется по закону Кюри–Вейса:

$\chi = \frac{C}{T - T_0}$, где C – константа, T_0 – температура Кюри–Вейса, которая обычно мало отличается от температуры Кюри T_C . Для сегнетовой соли в максимуме $\epsilon \approx 10000$, для титаната бария $\epsilon \approx 6000-7000$ [31].

Сегнетоэлектрики используются для изготовления конденсаторов большой емкости и малых размеров, которые имеют существенное значение для уменьшения веса и габаритов радиотехнических устройств. На основе сегнетоэлектриков создают пленочные конденсаторы, которые применяются в электронно-счетных машинах как “ячейки памяти”. Нелинейная зависимость $\epsilon = f(E)$ для сегнетоэлектриков позволяет использовать их в радиотехнике и автоматике для настройки колебательных контуров в качестве частотных модуляторов для автоматической перестройки частоты в генераторах. Титанат бария и сегнетова соль широко применяются в качестве генераторов и приемников ультразвуковых волн [32].

Антисегнетоэлектрики. В некоторых кристаллах в определенной области температур рядом стоящие ионы одинакового типа самопроизвольно ориентируются не параллельно друг другу, а антипараллельно. Такие кристаллы называют антисегнетоэлектрическими [33]. Антисегнетоэлектрик можно представить себе в виде вставленных друг в друга подрешеток. В одной подрешетке все дипольные моменты ионов параллельно ориентированы в одном, а в другой – в противоположном направлении, так что дипольный момент всего кристалла равен нулю. Переход от упорядоченного расположения ионов к неупорядоченному происходит в антисегнетоэлектрической точке Кюри. Поскольку в отсутствие электрического поля спонтанная поляризация отсутствует, в слабых полях зависимость $\mathbf{P}(\mathbf{E})$ практически линейна. Однако, если поле достаточно сильное, антисегнетоэлектрик может перейти в сегнетоэлектрическое состояние. При таких “вынужденных” фазовых переходах в сильных полях наблюдаются двойные петли гистерезиса [11, 31, 34]. Сегнето- и антисегнетоэлектрики являются электрическими аналогами ферро- и антиферромагнетиков соответственно (рис. 5).

Наиболее известными и часто используемыми антисегнетоэлектриками являются цирконат свинца PbZrO_3 и гафнат свинца PbHfO_3 . Эти соединения используются при производстве электрических конденсаторов в качестве диэлектриков.

3.3.1. Примеры сегнетоэлектрических кристаллов

Сегнетова соль. Рассмотрим кристалл сегнетовой соли – первый кристалл, в котором открыли

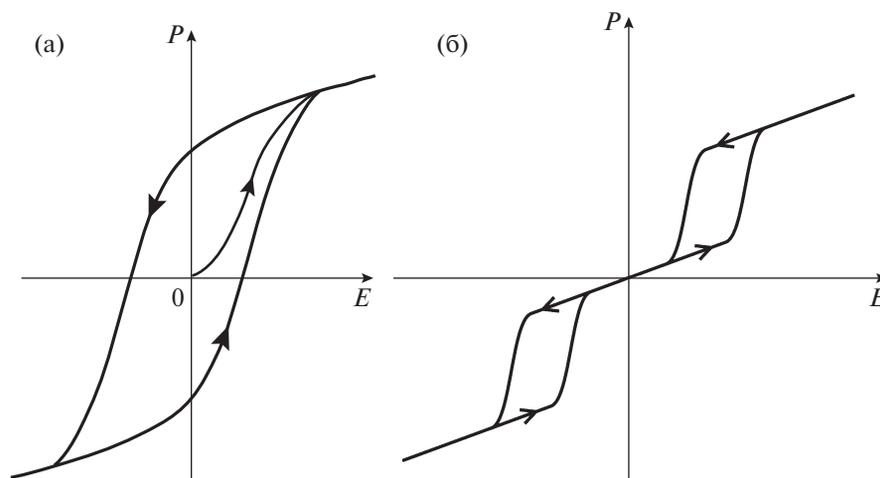


Рис. 5. Типичная петля гистерезиса в сегнетоэлектрике (а) [3], двойная петля гистерезиса в антисегнетоэлектрике (б) [31].

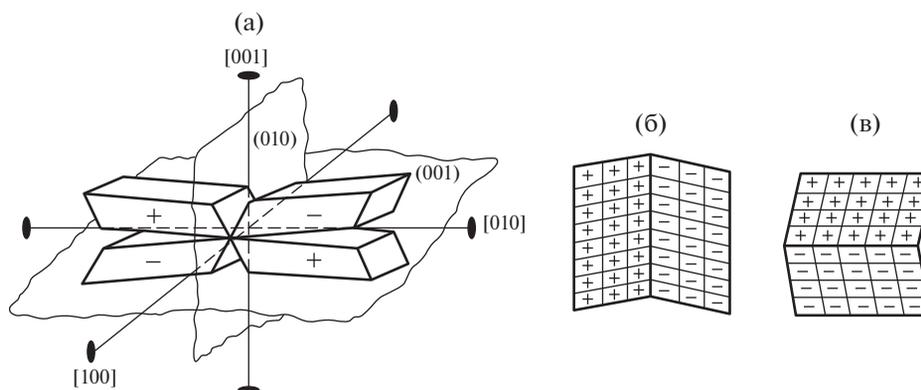


Рис. 6. Домены в сегнетовой соли $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$: а – доменный двойник симметрии 222, симметрия каждого домена 2; б, в – дипольные узоры на плоскости (100) с границами между доменами по плоскости (010) и (001) соответственно [3].

сегнетоэлектричество и сегнетоэлектрические домены [20, 21]. На рис. 6 показано доменное строение сегнетовой соли. Кристаллы имеют две точки Кюри при температурах приблизительно $+24$ и -18°C , в интервале между которыми они обладают спонтанной поляризацией. В сегнетоэлектрической фазе кристаллы сегнетовой соли принадлежат классу симметрии 2, в параэлектрических фазах – классу 222. Исходная ромбическая ячейка после фазового перехода в результате возникновения спонтанной поляризации вдоль оси a становится моноклинной. Домены с противоположной ориентацией \mathbf{P}_s имеют один и тот же знак энантиоморфизма. Исходная точечная симметрия кристалла (класс 222) может быть получена в результате сочетания моноклинных доменов класса 2 (рис. 6а). Их попарные сочетания могут привести к двум ориентациям границ между доменами: по плоскости (001) или (010). На рис. 6б,

6в приведены два типа сочетаний из четырех возможных.

На рис. 7 приведено приращение относительного изменения разности показателей n_x и n_y в сегнетовой соли под действием электрического поля E_x в сегнетоэлектрической области, ниже верхней точки Кюри ($+24^\circ\text{C}$) [10]. Из рисунка видно, что указанная разность квадратично зависит от поля. Эта “квадратичность” может быть объяснена следующим образом. В сегнетовой соли ниже точки Кюри имеет место и линейный электрооптический эффект (домены с симметрией C_2 имеют отличные от нуля электрооптические коэффициенты r_{11} и r_{21}), и квадратичный. Именно благодаря наличию квадратичного эффекта связь между величиной $\delta(n_x - n_y)/\lambda$ и полем отклоняется от линейной зависимости. Вклад квадратичного эффекта, как и следует из его определения, не должен меняться с изменением

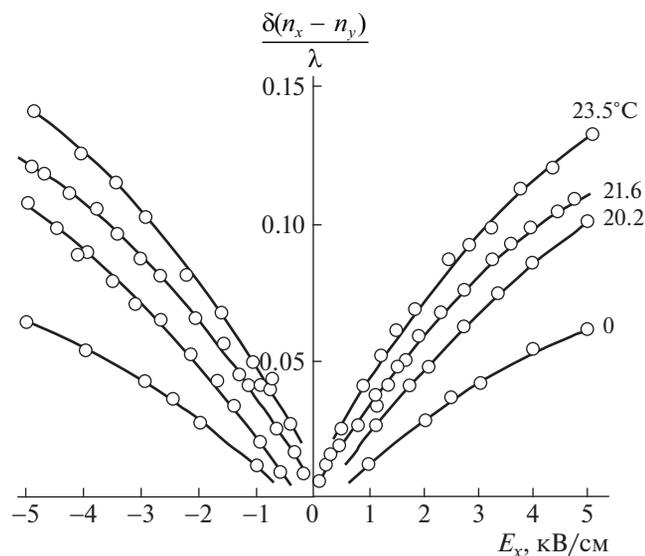
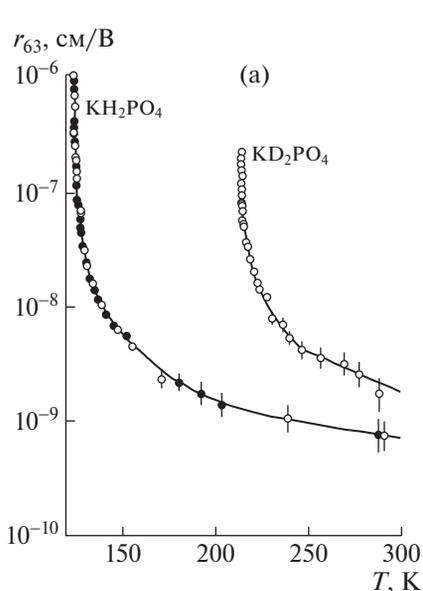


Рис. 7. Относительное изменение дупреломления сегнетовой соли в зависимости от напряженности электрического поля E_x при разных температурах в сегнетоэлектрической модификации [10].

направления поля на противоположное. Вклад линейного эффекта выглядит как вклад квадратичного эффекта за счет того, что при изменении направления внешнего поля домены переориентируются и характер искажения оптической индикатрисы под действием поля остается тем же самым. Это особенность линейного эффекта, связанная с переориентацией доменов.



Кристаллы группы KH_2PO_4 . Кристаллы KH_2PO_4 (KDP) и $NH_4H_2PO_4$ (ADP) представляют собой хорошие примеры сегнетоэлектрика и антисегнетоэлектрика с водородными связями. Такие кристаллы могут быть выращены из водного раствора. ADP почти изоморфен KDP, но имеет другой порядок протонов. Симметрия KDP изменяется при фазовом переходе с $\bar{4}2m$ на $mm2$, ADP – с $\bar{4}2m$ на 222 .

На рис. 8а показаны зависимости электрооптического коэффициента r_{63} от температуры для сегнетоэлектриков KDP и KD_2PO_4 (DKDP). Видно, что величина r_{63} выше точки Кюри подчиняется закону Кюри–Вейса и имеет anomalously большое значение в точке фазового перехода [10]. На рис. 8б показано изменение дупреломления кристалла KDP, вызванное продольным электрооптическим эффектом (электрическое поле и свет направлены параллельно оптической оси), при разных температурах. Выражение для дупреломления при этом записывается в виде [10]:

$$n_x - n_y \approx n_1^3 r_{63} E_3.$$

Из рис. 8б видно, что дупреломление, связанное с электрооптическим эффектом, резко уменьшается при удалении от точки фазового перехода.

При наложении статического электрического поля по сегнетоэлектрической оси (ось, параллельная направлению спонтанной поляризации, для KDP и DKDP это ось c) и распространении света по $[110]$ измеренное индуцированное дупреломление в кристаллах KDP, DKDP описыва-

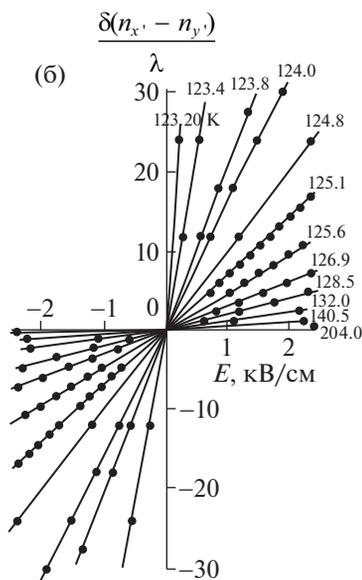


Рис. 8. Зависимости электрооптического коэффициента r_{63} от температуры для сегнетоэлектрических кристаллов KDP, DKDP (а). Зависимость относительного изменения дупреломления кристалла KDP от напряженности электрического поля E_z при разных температурах выше точки Кюри (б) [10].

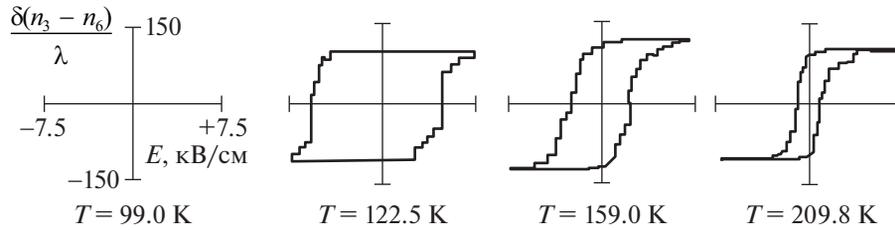


Рис. 9. Петли электрооптического гистерезиса кристаллов DKDP при разных температурах. Индуцированное двупреломление измерено на длине волны 0.54 мкм при распространении света вдоль направления [110] [11, 35].

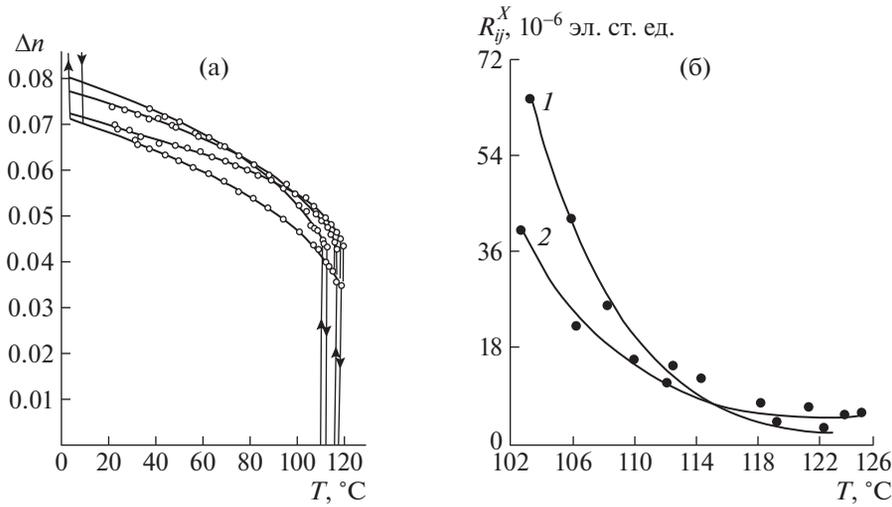


Рис. 10. Двупреломление четырех различных кристаллов тетрагонального BaTiO₃ в зависимости от температуры (а) [10]. Зависимость коэффициентов квадратичного электрооптического эффекта свободного кристалла BaTiO₃ от температуры на длине волны 0.5 мкм: 1 – $n_0^3(R_{11}^X - R_{12}^X)$, 2 – $n_0^3 R_{44}^X$ (б) [11].

ется петлей электрооптического гистерезиса. На рис. 9 приведены примеры таких петель для кристалла DKDP при разных температурах [11, 35]. Ступенчатый ход изменения двупреломления обусловлен, согласно [35], скачками Баркгаузена при переполяризации [36].

Кристалл BaTiO₃. Титанат бария является первым открытым сегнетоэлектриком-полупроводником с не очень широкой запрещенной зоной ($E_g \approx 3$ эВ), в котором оказалось возможным исследовать электронную проводимость и другие явления переноса, механизм рассеяния носителей, неравновесную проводимость и люминесценцию, собственное и примесное оптическое поглощение, зонную структуру и другие полупроводниковые свойства [37].

При охлаждении от высокой температуры кристаллическая структура BaTiO₃ подвергается трем сегнетоэлектрическим фазовым переходам первого рода. В точке Кюри, равной 130°C, симметрия изменяется от кубической точечной группы $m\bar{3}m$ до тетрагональной $4mm$. Тетрагональное

состояние, характеризующееся самопроизвольной поляризацией вдоль направления [001], сохраняется до 0°C. Далее оно преобразуется в ромбическое (класс симметрии $mm2$), вектор P_s при этом смещается к направлению [110]. При дальнейшем охлаждении (около –90°C) ромбическое состояние преобразуется в ромбоэдрическое (точечная группа $3m$).

Спонтанный электрооптический эффект в BaTiO₃ можно оценить, используя зависимость спонтанной поляризации и показателей преломления (рис. 10а) от температуры [10].

В тетрагональной модификации, которая обладает линейным электрооптическим эффектом, приращению поляризации в 8×10^{-6} Кл/см² соответствует появление двупреломления, равного 0.03.

В [11] исследован квадратичный электрооптический эффект в свободных кристаллах BaTiO₃. Было выявлено, что электрооптические коэффициенты $n_0^3(R_{11}^X - R_{12}^X)$ и $n_0^3 R_{44}^X$ возрастают с понижением температуры (рис. 10б).

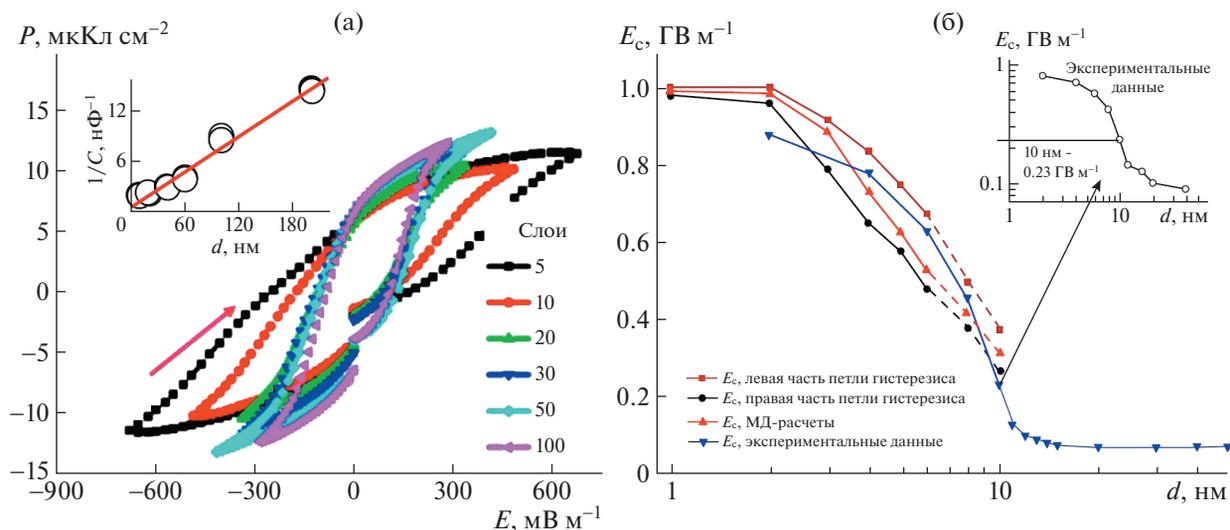


Рис. 11. Петли гистерезиса пленок P(VDF-TrFE), выращенных методом Ленгмюра–Блоджетт, с различным числом монослоев (один монослой ~ 0.5 нм); вставка показывает линейность величины $1/C$, обратной емкости C , в зависимости от толщины пленки (а). Экспериментальные и теоретические зависимости величины коэрцитивного поля E_c от толщины пленки (б) [44].

3.3.2. Примеры сегнетоэлектрических пленок

До начала 1990-х гг. было доступно исследование кристаллов и сегнетоэлектрических пленок толщиной ~ 1 мкм, которые могли рассматриваться как объемные среды, толщина которых на много порядков превосходила размер критического зародыша домена (~ 10 нм). Между тем еще в 1940-х гг. теоретически предсказано существование двумерного сегнетоэлектрика [38]. Экспериментальное наблюдение таких сегнетоэлектриков было осуществлено более чем через 50 лет для пленок сегнетоэлектрического полимера поливинилиденфторида-трифторэтилена (P(VDF-TrFE)) толщиной один–два монослоя (0.5–1.0 нм), выращенных методом Ленгмюра–Блоджетт [39]. Первый этап этой работы выполнялся В.М. Фридкиным, С. Дюшармом и С.П. Палто и соавт. [40–42]. Двумерные сегнетоэлектрики обнаруживали петли гистерезиса и собственное коэрцитивное поле, на несколько порядков превышающее несобственное коэрцитивное поле в кристаллах.

Кинетика переключения поляризации двумерных сегнетоэлектриков принципиально отличается от кинетики доменного переключения в объемных кристаллах и описана, например, в [43].

На рис. 11а приведены петли гистерезиса для пленок P(VDF-TrFE) разной толщины [44], выращенных методом Ленгмюра–Блоджетт, на рис. 11б – зависимость коэрцитивного поля от толщины пленки. Показано, что при малых толщинах (2–6 нм) коэрцитивное поле E_c является собственным и практически не изменяется, в области толщин более 8 нм наблюдается переходная зона, а при толщинах более 10–12 нм коэрцитив-

ное поле E_c становится несобственным и определяется доменным механизмом.

В последние годы однородное переключение поляризации в тонких сегнетоэлектрических пленках исследуется с помощью расчетов из первых принципов [44]. Для расчета коэрцитивных полей применяются два основных подхода: расчеты по петлям гистерезиса и расчеты методами молекулярной динамики (МД). На рис. 11б приведены расчетные зависимости величины коэрцитивного поля от толщины пленки P(VDF-TrFE), полученные разными методами. Данные результаты хорошо согласуются с экспериментально установленной зависимостью в пределах толщин пленок до 10–12 нм.

На рис. 12 показаны петли гистерезиса, полученные для пленок BaTiO₃ толщиной 3, 8 и 40 нм, выращенных методом лазерной эпитаксии в наноразмерной области, а также зависимость коэрцитивного поля от толщины пленки [41]. В диапазоне от 3 до 10 нм коэрцитивное поле слабо зависит от толщины, и его величина $E_c \approx 10^8$ В/м хорошо совпадает со значением, определяемым теорией Ландау–Гинзбурга–Девоншира. При большей толщине наблюдается уменьшение коэрцитивного поля (рис. 12г).

4. ОБЪЕМНЫЙ ФОТОВОЛЬТАИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ

Фотовольтаический (или фотогальванический) эффект характеризуется возникновением напряжения или электрического тока в веществе

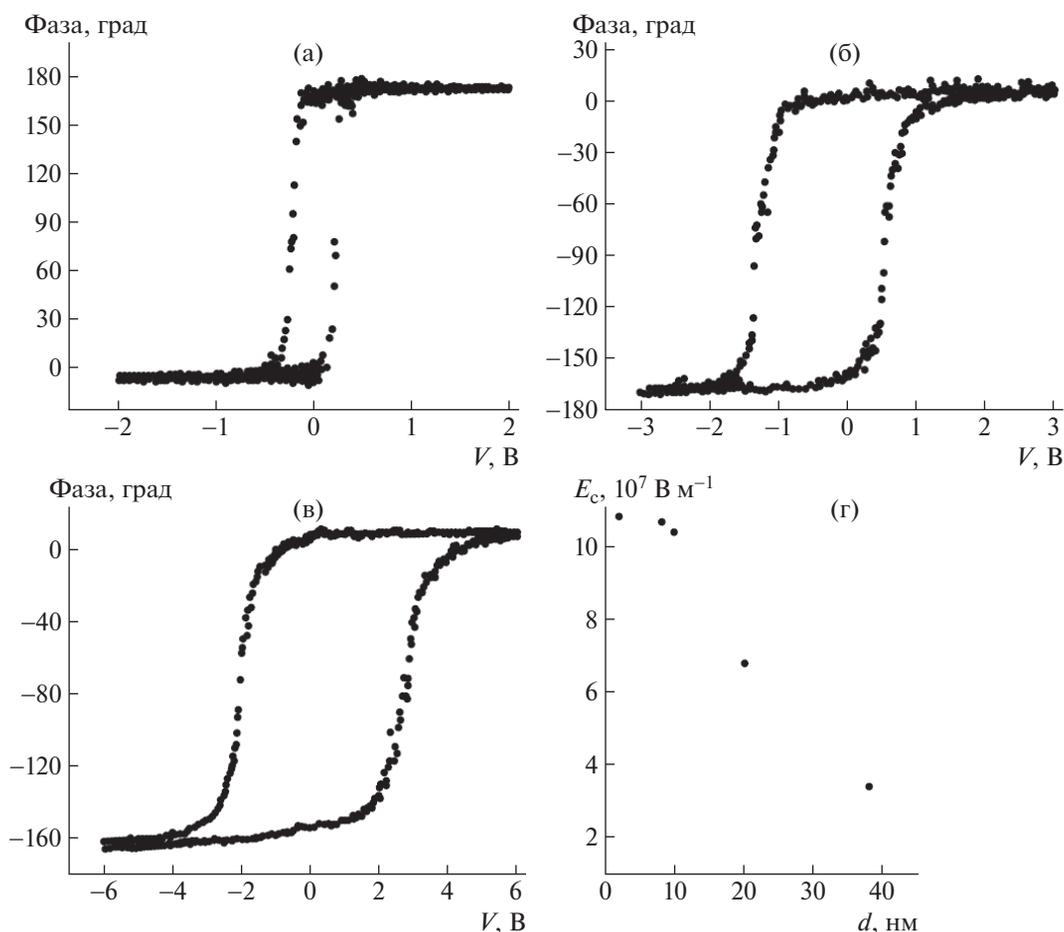


Рис. 12. Петли гистерезиса в пленках BaTiO_3 толщиной 3 (а), 8 (б), 40 нм (в) и зависимость коэрцитивного поля от толщины пленки (г) [41].

под воздействием света. Впервые его наблюдал французский физик Беккерель в 1839 г.

До 1970-х гг. были известны два типа фотовольтаического эффекта. Первый, эффект Дембера, вызван неоднородным освещением кристалла и сильным поглощением света [45]. Этот эффект связан с диффузией неравновесных носителей и разницей в подвижности дырок и электронов. Второй тип фотовольтаического эффекта связан с разделением неравновесных носителей на неоднородностях кристалла. Примером подобного эффекта является фотовольтаический эффект на $p-n$ -переходах [46], который используется в солнечных батареях. Оба явления имеют общее свойство: фотонапряжение, генерируемое в кристалле (или на отдельном $p-n$ -переходе), не превышает ширины запрещенной зоны кристалла.

В начале 1970-х гг. В.М. Фридкин открыл новый фотовольтаический эффект, названный объемным [47, 48]. Этот эффект возникает при однородном освещении однородного кристалла без центра симметрии. Объемный фотовольтаический эффект имеет две характерные черты:

объемный фотовольтаический ток зависит от поляризации света, а фотонапряжение в кристалле с разомкнутыми контактами может превышать ширину запрещенной зоны на несколько порядков.

Объемный фотовольтаический эффект связан с возбуждением в кристалле нетермализованных электронов (дырок). Рисунок 13а иллюстрирует собственное возбуждение центросимметричного кристалла. Видно, что распределение электронов в зоне симметрично и ток отсутствует. Возбуждение нецентросимметричного кристалла (рис. 13б) приводит к асимметричному распределению импульса нетермализованных носителей (показано стрелкой). Фотовозбужденные нетермализованные носители теряют свою энергию, опускаясь на дно зоны проводимости, что приводит к их сдвигу l_0 и создает объемный фотовольтаический ток [41, 49].

В случае однородного освещения однородного кристалла без центра симметрии выраже-

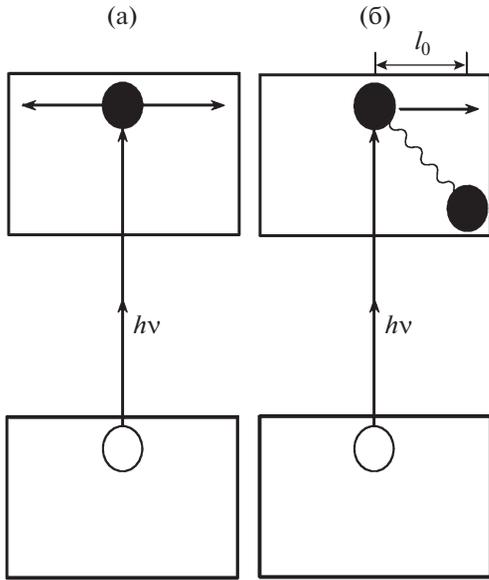


Рис. 13. Симметричное распределение неравновесных носителей в центросимметричном кристалле (а), несимметричное распределение неравновесных носителей в кристалле без центра симметрии (б) [41, 49].

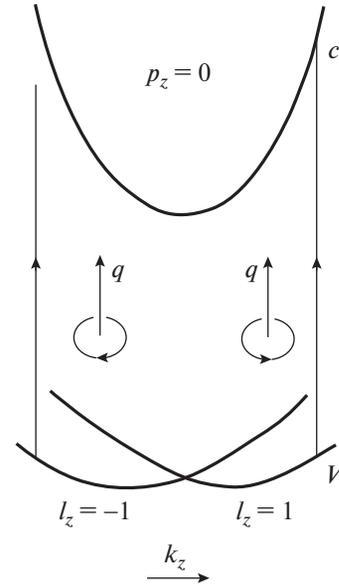


Рис. 14. Формирование объемного фотовольтаического эффекта в гиротропных кристаллах [49].

ние для объемного фотовольтаического тока J_i имеет вид [47]:

$$J_i = G_{ijk} E_j E_k^* + i\gamma_{ij}(EE^*)_j, \quad (9)$$

где E_j и E_k – компоненты вектора электрического поля падающего света, $i(EE^*)_j$ определяет степень циркулярной поляризации света, тензор третьего ранга G_{ijk} описывает линейный фотовольтаический эффект, а гиротропный тензор второго ранга γ_{ij} – циркулярный. Тензор G_{ijk} отличен от нуля для 20 точечных групп симметрии (пьезоэлектриков), тензор γ_{ij} – для 18 точечных групп оптически активных (гиротропных) кристаллов.

На рис. 14 представлена схема объемного фотовольтаического эффекта в гиротропных кристаллах [47, 49]. Спин-орбитальное расщепление валентной зоны приводит к возбуждению электронов с импульсом $k_z < 0$ для света с круговой поляризацией по часовой стрелке ($l_z = -1$), тогда как свет с круговой поляризацией против часовой стрелки ($l_z = 1$) возбуждает электроны с импульсом $k_z > 0$. Таким образом, изменяя знак круговой поляризации света, можно изменить направление объемного фотовольтаического тока. Это было впервые экспериментально продемонстрировано для кристаллов теллура [47] и справедливо для всех гиротропных кристаллов.

Приведем несколько примеров проявления объемного фотовольтаического эффекта. На рис. 15а приведены вольт-амперные характеристики для KNbO_3 при разных интенсивностях освеще-

щения [50]. На рис. 15б показаны зависимости фотовольтаического тока в направлении оси x от поляризации света, падающего параллельно оси u , для трех различных образцов природного кварца – обычного, отожденного и облученного электронами [47, 49]. На рис. 15в [51] показаны дисперсионные зависимости фотовольтаического тока в кристалле BaTiO_3 , протекающего в направлении оси c . Обычно при данном направлении протекания тока не наблюдается заметной зависимости от поляризации падающего света, но BaTiO_3 является исключением, для которого при поляризациях $\mathbf{e} \parallel c$ и $\mathbf{e} \perp c$ ток имеет разные знаки (протекает в противоположных направлениях).

В [52] исследован объемный фотовольтаический эффект в кристалле $\text{Er}(\text{HCOO})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ класса симметрии 222. Измерения проводились на пластинке, вырезанной перпендикулярно одной из оптических осей. Линейный фотовольтаический ток J измеряли в направлении оптической оси z' и в двух перпендикулярных направлениях x и y' (рис. 16). Кристалл освещали линейно поляризованным светом, падающим параллельно z' . На рис. 16 показаны зависимости фотовольтаического тока J_z и J_x , измеренного в направлениях z' и x , от поляризации падающего излучения β . Для тока в направлении y' получаемая зависимость аналогична наблюдаемой в направлении z' .

5. ЭФФЕКТ ФОТОРЕФРАКЦИИ

В 1966 г. Ашкин и соавт. [53] открыли эффект, при котором наблюдалось искажение волнового фронта светового пучка, проходяще-

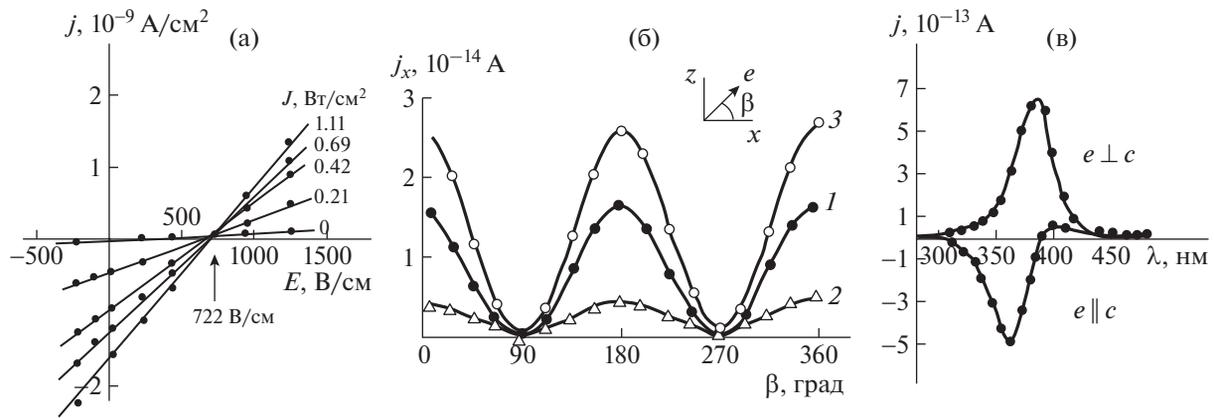


Рис. 15. Вольт-амперные характеристики для KNbO_3 при различных интенсивностях освещения [50] (а). Зависимость фотовольтаического тока j_x в кварце от поляризации падающего света при освещении вдоль оси y (x, y, z – кристаллографические направления): 1 – обычный образец, 2 – отожженный, 3 – облученный электронами [47, 49] (б). Дисперсионная зависимость фотовольтаического тока в кристалле BaTiO_3 при разных поляризациях падающего света [51] (в).

го через электрооптические кристаллы ниобата лития (LiNbO_3) и танталата лития (LiTaO_3). Искажение было обусловлено изменением показателей преломления кристалла под воздействием света. Это изменение является обратимым; наиболее заметно изменяется показатель преломления необыкновенного луча. Первоначально эффект рассматривался как нежелательный и вредный, поскольку приводил к ограничению мощности света, пропускаемого электрооптическими модуляторами, построенными на основе этих кристаллов, и получил название

optical damage – “оптическое повреждение”. Впоследствии, когда была продемонстрирована возможность использования данного эффекта для записи фазовых голографических решеток [54], более распространенным стал термин “эффект фоторефракции”.

Научная интерпретация эффекта фоторефракции была дана только после открытия объемного фотовольтаического эффекта [48, 54]. Освещение пьезоэлектрического или сегнетоэлектрического кристалла с отключенными электродами генерирует объемный фотовольтаический ток и электрическое поле. Из-за линейного электрооптического эффекта это поле изменяет двупреломление. Фоторефрактивный эффект стабилен, поскольку поле индуцируется зарядом носителей, захваченных глубокими ловушками.

Эффект фоторефракции заложил основу для фоторефрактивной оптики и трехмерной голографии. В настоящее время фоторефрактивная оптика является самостоятельной научной дисциплиной [54]. Однако не следует забывать, что объемный фотовольтаический эффект является лишь одним из возможных механизмов фоторефракции. В некоторых фоторефрактивных кристаллах возможны другие механизмы переноса заряда, такие как фотопроводимость во внешних полях и диффузия.

Наиболее распространенными фоторефрактивными материалами являются кислородно-октаэдрические сегнетоэлектрики, обладающие высокими значениями электрооптических коэффициентов. Величина изменения двупреломления достигает 10^{-4} – 10^{-3} (LiNbO_3 , LiTaO_3), время памяти эффекта колеблется в широких пределах от миллисекунд для BaTiO_3 до месяцев для LiNbO_3 .

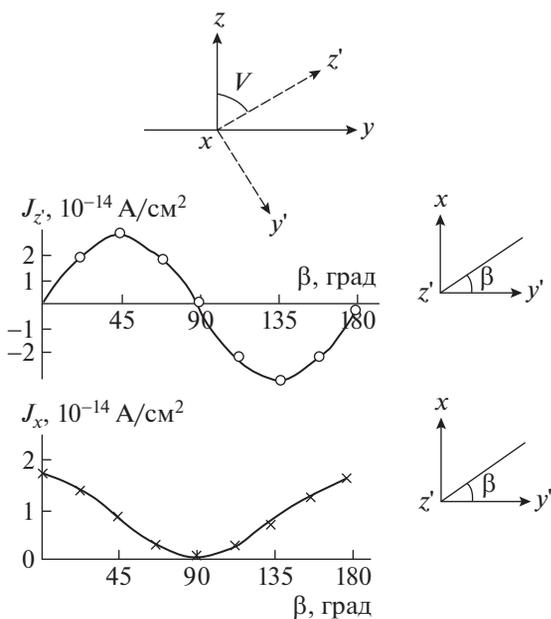


Рис. 16. Угловые зависимости линейного фотовольтаического тока $J_z(\beta)$, $J_x(\beta)$ в $\text{Er}(\text{HCOO})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($T = 300 \text{ K}$, длина волны излучения $\lambda = 313 \text{ нм}$) [52].

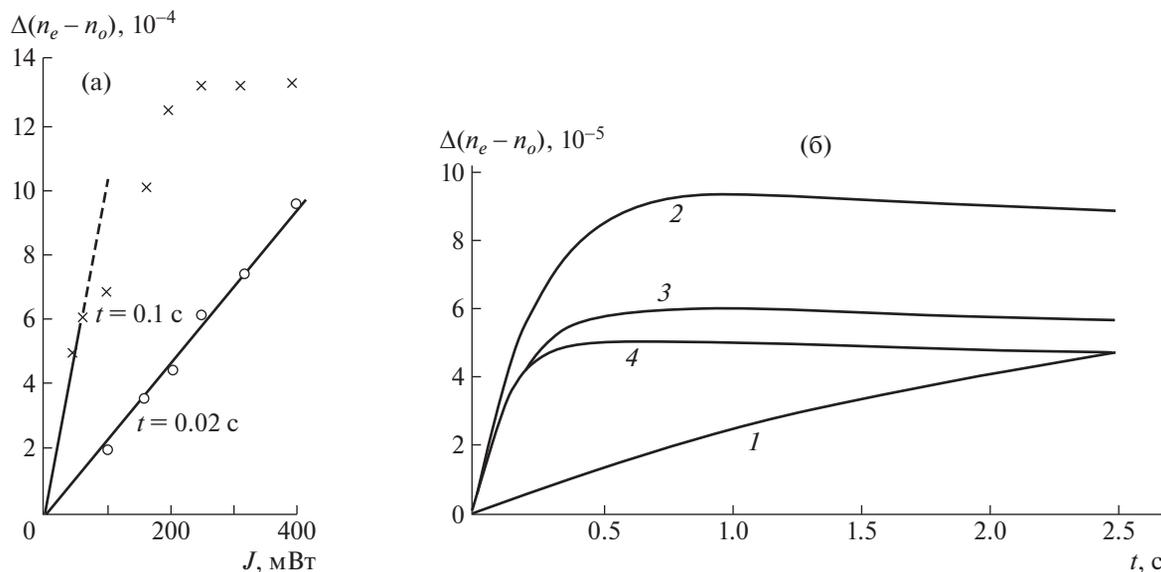


Рис. 17. Зависимость изменения дупреломления в LiNbO_3 от интенсивности освещения для экспозиций 0.02 и 0.1 с, диаметр луча лазера 10^{-2} см [37] (а). Кинетика записи фоторефракции в $\text{LiNbO}_3 : \text{Zn}$: 1 – чистый LiNbO_3 , 2 – 2% Zn, 3 – 4% Zn, 4 – 5% Zn. Интенсивность освещения $I = 30$ Вт/см² [57] (б).

Ниобат лития LiNbO_3 является одним из наиболее востребованных оксидных сегнетоэлектрических материалов, нашедших широкое практическое применение [55, 56]. Низкотемпературная сегнетоэлектрическая фаза $R3c$ получается из параэлектрической фазы $R\bar{3}c$ путем смещения катионов вдоль оси [111]; это нарушает зеркальную симметрию и приводит к ненулевой спонтанной поляризации. Для LiNbO_3 переход между параэлектрической и сегнетоэлектрической фазами происходит при 1483 К, а спонтанная поляризация при комнатной температуре равна 71 мкКл/см². Аналогичные по структуре кристаллы LiTaO_3 имеют более низкие температуры Кюри (838 К) и спонтанную поляризацию (50 мкКл/см²) [29].

Благодаря высоким электрооптическим свойствам и фоточувствительности, а также низкой темновой проводимости LiNbO_3 является одним из самых эффективных фоторефрактивных кристаллов. Для увеличения фоторефракции используются примеси. Например, примесь железа повышает фоторефракцию ниобата лития более чем на порядок.

На рис. 17а показана зависимость изменения дупреломления в LiNbO_3 от интенсивности освещения [37]. При малых экспозициях ~ 0.01 с данная зависимость является линейной. При длительных экспозициях ~ 1 мин зависимость имеет вид $\Delta(n_e - n_o) \sim \sqrt{I}$, насыщение достигается при интенсивностях ~ 20 мВт.

На рис. 17б [57] показана зависимость фотоиндуцированного изменения дупреломления от времени экспозиции в чистом LiNbO_3 и в LiNbO_3 с примесью Zn. Наибольшее изменение дупреломления наблюдалось в $\text{LiNbO}_3 : 2\% \text{ Zn}$.

На рис. 18 представлена схема эффекта фоторефракции в кристалле LiTaO_3 в зависимости от времени экспозиции и диаметра лазерного пучка. Эффект значителен только тогда, когда освещение проводится перпендикулярно сегнетоэлектрической оси кристалла c . Величина локального изменения дупреломления в освещенной области определяется формулой [37]:

$$\Delta(n_e - n_o) = \frac{1}{2}(n_o^3 r_{13}^3 - n_e^3 r_{33}^3) \mathcal{E}_s, \quad (10)$$

где \mathcal{E}_s – поле пространственного заряда, r_{13} , r_{33} – электрооптические коэффициенты.

6. ЭЛЕКТРООПТИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ В ПОЛУПРОВОДНИКАХ

Как упоминалось выше, полупроводники отличаются от диэлектриков в первую очередь шириной запрещенной зоны ΔW . У кристаллических полупроводников величина ΔW может варьироваться в пределах $\Delta W = 0.1 - 4$ эВ. При $\Delta W > 4$ эВ кристалл относят к диэлектрикам. Обычно в оптическом диапазоне волн диэлектрики прозрачны, а область прозрачности полупроводников зависит от ширины их запрещенной зоны. Узкозонные полупроводники (InSb , HgCdTe) прозрачны в среднем ИК-диапазоне. Полупроводники со

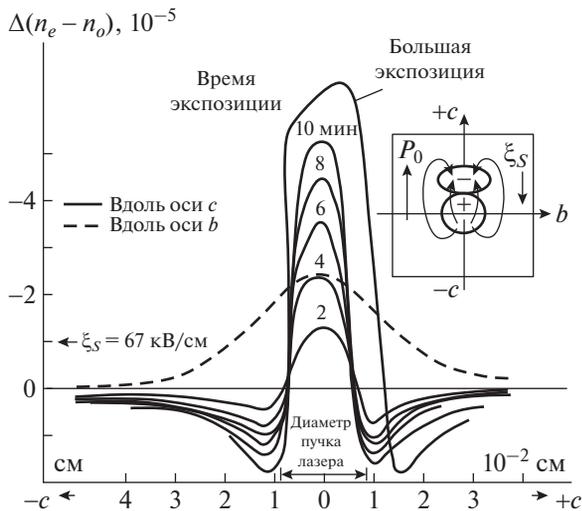


Рис. 18. Эффект фоторефракции в LiTaO_3 , на вставке – распределение поля пространственного заряда ξ_s , вызывающего этот эффект [37].

средней шириной запрещенной зоны (Si, Ge, GaAs) прозрачны в ближнем и среднем ИК-диапазонах. Широкозонные полупроводники (ZnO, TiO_2 , GaP, CuCl) прозрачны в видимой области спектра и ближнем ИК-диапазоне.

Полупроводники, в которых свободные электроны и дырки появляются в процессе ионизации атомов, из которых построен весь кристалл, называют полупроводниками с собственной проводимостью. Для получения кристалла с определенным удельным сопротивлением в него вводят примеси, содержащие атомы пятивалентного или трехвалентного химического элемента. В результате получают электронные (n -тип) или дырочные полупроводники (p -тип). Полупроводники p - и n -типа называются примесными. Подробно физические свойства полупроводников рассмотрены, например, в [3, 8, 9, 37, 58].

Полупроводники широко применяются в технике для создания различных приборов – полупроводниковых диодов, транзисторов, лазеров, а также датчиков давлений, температур, излучений. Использование полупроводников вызвало коренные преобразования в радиотехнике, кибернетике, автоматике, электронике, в авиа- и космической технике. Полупроводники необходимы для работы холодильников, телевизоров, компьютеров, мобильных телефонов.

Приведем несколько примеров проявления электрооптических эффектов в полупроводниках, в том числе в сильных электрических полях.

Кристалл AgGaS_2 . Полупроводниковые кристаллы со структурой халькопирита, в частности AgGaS_2 (класс $\bar{4}2m$) и CdGa_2S_4 (класс $\bar{4}$), обладают рядом свойств, важных для оптоэлектроники.

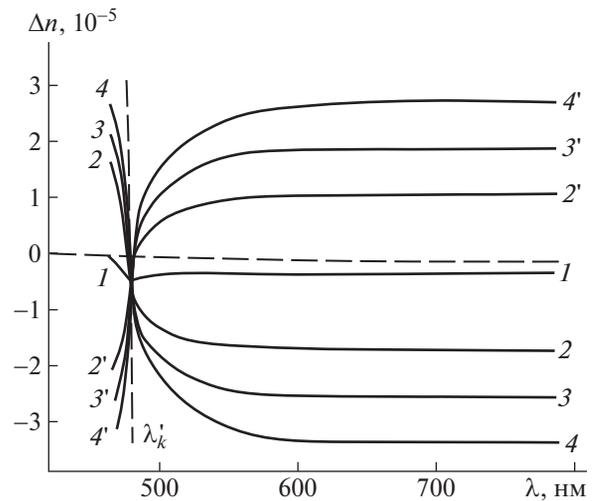


Рис. 19. Дисперсия индуцированного электрическим полем двупреломления в кристалле AgGaS_2 : 1, 2, 3, 4 и 2', 3', 4' – для напряжений $U_z = 0, \pm 3, \pm 5, \pm 7$ кВ. Толщина кристалла 9.77 мм [12].

Одним из таких свойств является наличие оптической активности и изотропной точки по двупреломлению, когда при некоторой длине волны света показатели преломления кристалла совпадают. Это позволяет использовать данные кристаллы для создания различных узкополосных светофильтров, пропускающих излучение в узкой спектральной области в окрестности изотропной точки [59].

В изотропной точке электрооптический эффект имеет ряд особенностей. На рис. 19 показаны дисперсионные зависимости электрооптического изменения двупреломления вдоль оптической оси в кристалле AgGaS_2 [12]. Из рисунка видно, что индуцированное электрическим полем двупреломление меняет знак в окрестности изотропной точки. Также отметим, что при действии электрического поля E_x поворот оптической индикатрисы θ , описываемый соотношением $\text{tg } 2\theta = r_{41} E_x n^3 / (n_e - n_o)$, стремится к 45° при $n_e \rightarrow n_o$. Этот поворот наблюдается даже при отсутствии внешнего поля, что, по-видимому, связано с существованием внутренних полей, создающих некоторое “остаточное” двупреломление, в частности вдоль оптической оси (рис. 19, кривая 1).

Кристаллы n -Ge и p -Ge. При включении постоянного электрического поля $\mathbf{E} \parallel \langle 111 \rangle$ кубический кристалл становится оптически одноосным с оптической осью вдоль направления $\langle 111 \rangle$. Результаты экспериментального исследования индуцированного двупреломления в n -Ge показаны на рис. 20а [9]. В случае n -Ge микроскопический механизм этого эффекта связан с неравномерным разогревом электронов в разных на-

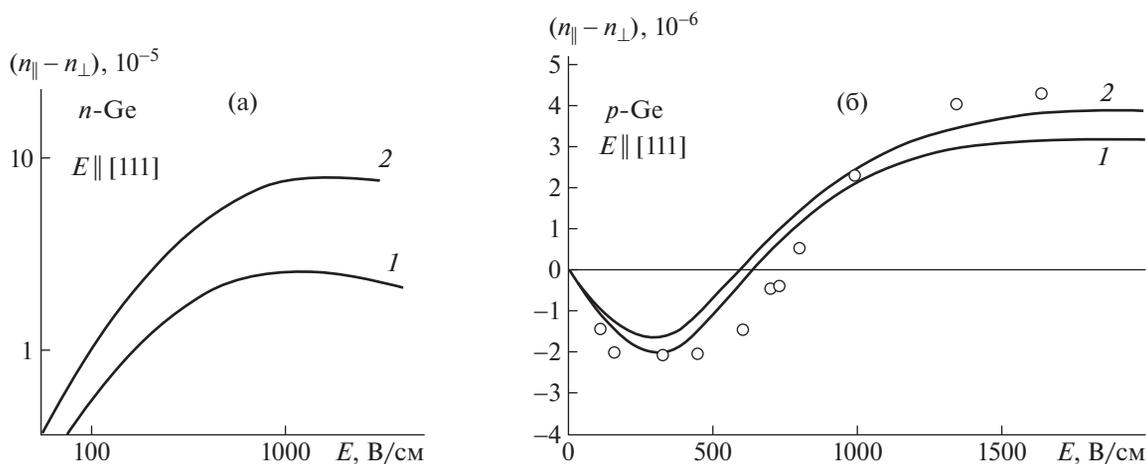


Рис. 20. Зависимости линейного дупреломления в n -Ge и p -Ge: а – n -Ge, кривые 1 и 2 соответствуют концентрациям свободных электронов 5×10^{14} и $1.6 \times 10^{15} \text{ см}^{-3}$, $\lambda = 10.6 \text{ мкм}$, $T = 85 \text{ К}$; б – p -Ge, точки – эксперимент, кривая 1 – расчет с учетом вклада в показатель преломления только прямых межподзонных переходов горячих дырок, кривая 2 учитывает дополнительно не прямые внутриводзонные переходы [9].

правлениях. В определенном диапазоне величин электрического поля зависимость дупреломления от поля является квадратичной, поэтому этот эффект называют эффектом Керра на горячих электронах.

В p -Ge оптические свойства при $\hbar\omega < \Delta W$ определяются переходами дырок между ветвями валентной зоны. На рис. 20б показаны экспериментальная и расчетная зависимости дупреломления p -Ge от приложенного электрического поля на длине волны излучения CO_2 -лазера. Сопоставление экспериментальных и расчетных данных позволяет сделать вывод о преобладающей роли прямых межподзонных переходов по сравнению с непрямыми внутриводзонными [9].

Кристалл n -InSb. В [60] методом интерференционной модуляции излучения CO_2 -лазера исследовано изменение показателя преломления на свободных электронах в электрическом поле $\Delta n(E)$ в n -InSb с концентрацией электронов $7.4 \times 10^{14} - 1.2 \times 10^{16} \text{ см}^{-3}$ при $T = 100 \text{ К}$. В отсутствие поля этот кристалл является кубическим. Изучено влияние на показатель преломления разогрева и дрейфа электронов с учетом межзонных переходов. Экспериментальное исследование показателя преломления полупроводника в сильных электрических полях позволяет определить такую важную характеристику электронного газа, как средняя энергия носителей заряда в зависимости от различных параметров полупроводника и внешних условий.

На рис. 21 представлены экспериментальные зависимости изменения показателя преломления кристалла n -InSb в электрическом поле для двух поляризаций света $\mathbf{e}_\omega \parallel \mathbf{E}$, $\mathbf{e}_\omega \perp \mathbf{E}$ [60]. Данные для продольной поляризации приведены только для

образца 1. Из рисунка видно, что чем больше концентрация свободных электронов в образце, тем больше изменение показателя преломления в электрическом поле.

6.1. Эффект Франца–Келдыша

Оптический отклик среды на электрическое поле может проявляться в изменении коэффициента поглощения. Примером такого электрооп-

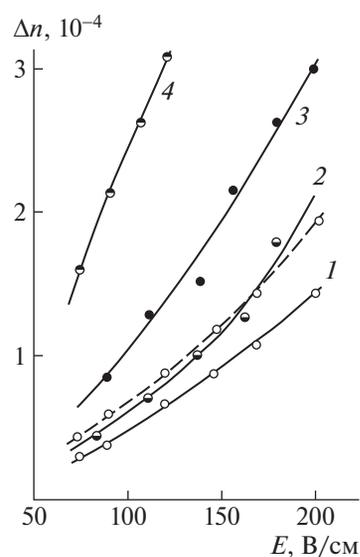


Рис. 21. Зависимость изменения показателя преломления n -InSb от электрического поля: пунктир – $\mathbf{e}_\omega \perp \mathbf{E}$, сплошные линии – $\mathbf{e}_\omega \parallel \mathbf{E}$, образцы с разной концентрацией электронов: 1 – 7.4×10^{14} , 2 – 2.0×10^{15} , 3 – 5.4×10^{15} , 4 – $1.2 \times 10^{16} \text{ см}^{-3}$ [60].

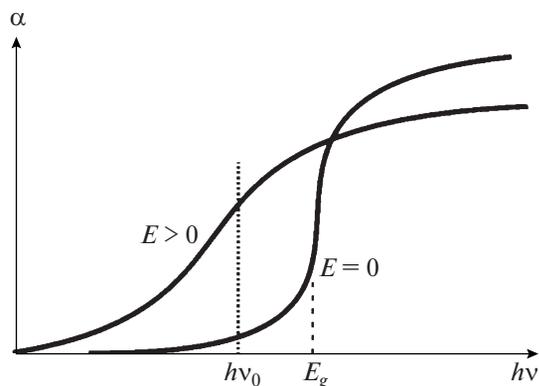


Рис. 22. Сдвиг фундаментальной полосы поглощения в результате эффекта Франца–Келдыша в полупроводнике [7].

тического эффекта является эффект Франца–Келдыша (электро-абсорбционный эффект) в полупроводниках [7, 61].

Данный эффект обусловлен искривлением энергетических зон монокристаллического полупроводника в присутствии внешнего электрического поля. При отсутствии внешнего электрического поля фотон с энергией $h\nu > E_g$ (E_g – ширина запрещенной зоны полупроводника) может поглотиться электроном валентной зоны, что приведет к переходу этого электрона в зону проводимости и образованию электронно-дырочной пары. Такой процесс приводит к появлению фундаментальной полосы поглощения на спектре поглощения полупроводника. Искривление энергетических зон полупроводника в присутствии электрического поля приводит к тому, что возникает возможность межзонных переходов при поглощении фотонов с энергией $h\nu < E_g$.

На рис. 22 показан спектр поглощения полупроводника вблизи края фундаментальной полосы поглощения в отсутствие и при наличии электрического поля [7]. Из рисунка видно, что для фиксированной энергии фотона $h\nu_0$ ($h\nu_0 < E_g$) увеличение электрического поля приводит к увеличению поглощения.

Таким образом, электрооптический эффект Франца–Келдыша приводит к амплитудной модуляции излучения. Данный эффект является практически безынерционным, что позволяет использовать его в быстродействующих оптических переключателях. Времена переключения оптического сигнала в таких устройствах определяются быстродействием управляющей электроники и могут составлять 10^{-10} с. Для обеспечения сильной модуляции оптического сигнала напряженность электрического поля в полупроводнике должна достигать 10^5 В/см. Однако в планарных волноводах благодаря их малой толщине управля-

ющее напряжение может составлять всего 5–10 В. Основным недостатком оптических переключателей на основе эффекта Франца–Келдыша является узкая спектральная область их функционирования – вблизи края фундаментальной полосы поглощения полупроводникового материала.

6.2. Квантово-размерный эффект Штарка

В полупроводниковых наноструктурах наблюдается еще один электрооптический эффект, сопровождающийся увеличением коэффициента поглощения – квантово-размерный эффект Штарка [61]. Квантово-размерные эффекты возникают при размерах кристалла полупроводника, не превышающих боровского радиуса экситона, который для большинства полупроводников лежит в интервале 1–10 нм. При таких размерах полупроводниковых кристаллов в них возникают дополнительные расщепление энергетических уровней, увеличение ширины запрещенной зоны, а также “голубой” спектральный сдвиг экситонных полос поглощения.

Эффект Штарка широко используется в оптических устройствах на основе полупроводниковых наноструктур с квантовыми ямами. Данный эффект, как и эффект Франца–Келдыша, является безынерционным, поэтому он может использоваться в быстродействующих оптических переключателях с временами переключения до 10^{-10} с. Преимуществом эффекта Штарка в квантовых ямах по сравнению с эффектом Франца–Келдыша является возможность варьирования рабочей спектральной области в широких пределах путем изменения ширины квантовой ямы [7].

7. ЭЛЕКТРОГИРАЦИЯ

Электрогирация – эффект пространственной дисперсии, состоящий в возникновении или изменении оптической активности (гирации) в кристаллах под действием постоянного или переменного электрического поля. Этот эффект предсказан одновременно К. Айзу и И.С. Желудевым в 1963–1964 гг. [62, 63] и обнаружен экспериментально в кристаллах кварца О.Г. Влохом в 1969 г. [64].

Электрогирация отличается от эффекта Фарадея поведением приращения оптической активности при изменении знака волнового вектора, т.е. при электрогирационном эффекте приращение оптической активности изменяет знак при изменении знака волнового вектора, а при эффекте Фарадея – нет.

Аналитически явление электрогирации записывается в виде разложения тензора гирации по степеням электрического поля [12]:

$$g_{ij} = g_{ij}^0 + \gamma_{ijk} E_k + \beta_{ijkl} E_k E_l, \quad (11)$$

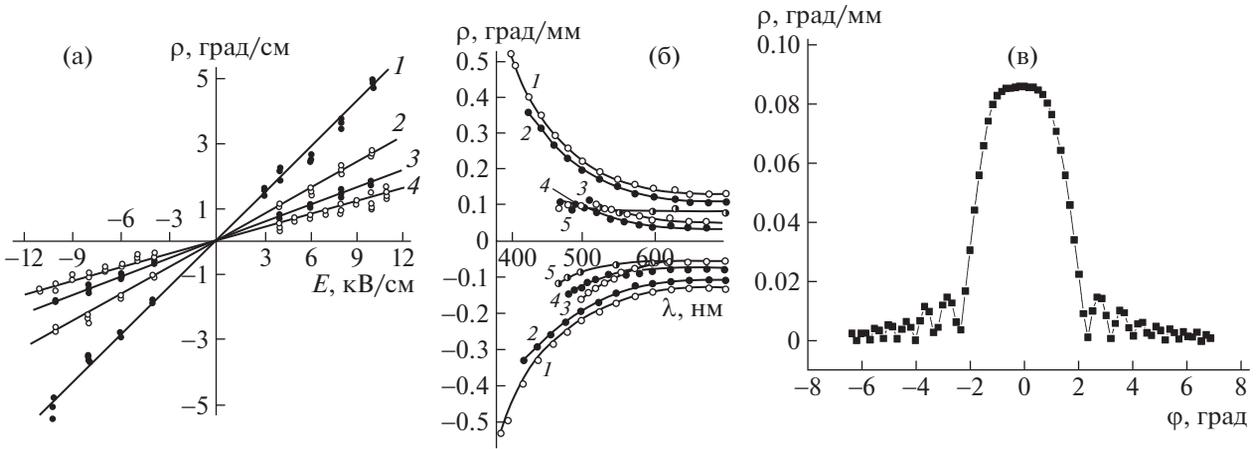


Рис. 23. Зависимости удельного вращения плоскости поляризации света ρ , связанного с электрогирацией, для кристалла PbMoO_4 от величины статического электрического поля E_z при разных длинах волн: 1 – 400, 2 – 450, 3 – 500, 4 – 632.8 нм (а) [12, 67]. Дисперсионные зависимости электрогирации при $E_z = \pm 10$ кВ/см и $\lambda = 632.8$ нм для различных центросимметричных кристаллов: 1 – PbMoO_4 (класс симметрии $4/m$), 2 – $\text{NaBi}(\text{MoO}_4)_2$ ($4/m$), 3 – $\text{Pb}_5\text{SiO}_4(\text{VO}_4)_2$ ($6/m$), 4 – $\text{Pb}_5\text{SeO}_4(\text{VO}_4)_2$ ($6/m$), 5 – $\text{Pb}_5\text{GeO}_4(\text{VO}_4)_2$ ($6/m$) (б) [12]. Изменение электрогирации в кристалле PbWO_4 при отклонении направления распространения света от оптической оси ($E_z = 10$ кВ/см) (в). Электрическое поле везде направлено вдоль оптической оси кристалла.

где g_{ij}^0 – тензор гирации в отсутствие поля, γ_{ijk} и β_{ijkl} – соответственно аксиальные тензоры третьего и четвертого рангов, описывающие линейный и квадратичный эффекты электрогирации. Линейный электрогирационный эффект имеет место во всех классах симметрии кристаллов, кроме $m\bar{3}m$, $\bar{4}3m$ и 432 . Квадратичная электрогирация возможна только в кристаллах без центра симметрии.

Удельное вращение плоскости поляризации света ρ записывается в виде (при отсутствии дву-преломления) [65, 66]:

$$\rho = \frac{\pi}{\lambda n} g_{ij} l_i l_j = \frac{\pi}{\lambda n} G, \quad (12)$$

где n – средний показатель преломления, λ – длина волны, l_i, l_j – направляющие косинусы волнового вектора падающего света, G – скалярный параметр гирации.

Электрогирационный эффект также может индуцироваться спонтанной поляризацией при сегнетоэлектрических фазовых переходах. Тогда

$$\Delta g_{ij} = \tilde{\gamma}_{ijk} P_k^s + \tilde{\beta}_{ijkl} P_k^s P_l^s. \quad (13)$$

Энантиоморфизм сегнетоэлектрических доменов проявляется именно благодаря электрогирационному эффекту, индуцированному спонтанной поляризацией [12].

7.1. Примеры проявления электрогирации в различных кристаллах

Центросимметричные кристаллы. Наибольшее внимания заслуживают опыты по изучению

вынужденной электрогирации в кристаллах, не обладающих естественной оптической активностью.

В [67] рассмотрена электрогирация в кристалле PbMoO_4 . Симметрия этого кристалла (класс $4/m$) дает возможность наблюдать эффект линейной электрогирации без влияния сопутствующих явлений (пьезоэффекта и эффекта Поккельса). Удельное вращение в практически легко достижимых полях (~ 10 кВ/см) в PbMoO_4 имеет значительную величину. Величина поворота плоскости поляризации ρ увеличивается линейно с ростом поля (рис. 23а). При этом изменение направления поля приводит к изменению направления поворота плоскости поляризации на противоположное (рис. 23б, кривые 1), а изменение направления распространения света при неизменном направлении поля не изменяет направления указанного поворота.

Эффект электрогирации в кристалле PbMoO_4 описывается соотношением [67]:

$$\rho = \frac{\pi}{\lambda n_o} \gamma_{33} E_z. \quad (14)$$

Из измеренных результатов для длины волны $\lambda = 517$ нм получено значение $\gamma_{33} = (1.23 \pm 0.12) \times 10^{-12}$ м/В.

Также была обнаружена и исследована электрогирация в других кристаллах типа шеелита [67, 69] (класс $4/m$) и апатита (класс $6/m$) [12]. Среди рассмотренных кристаллов наибольший эффект наблюдается в PbMoO_4 .

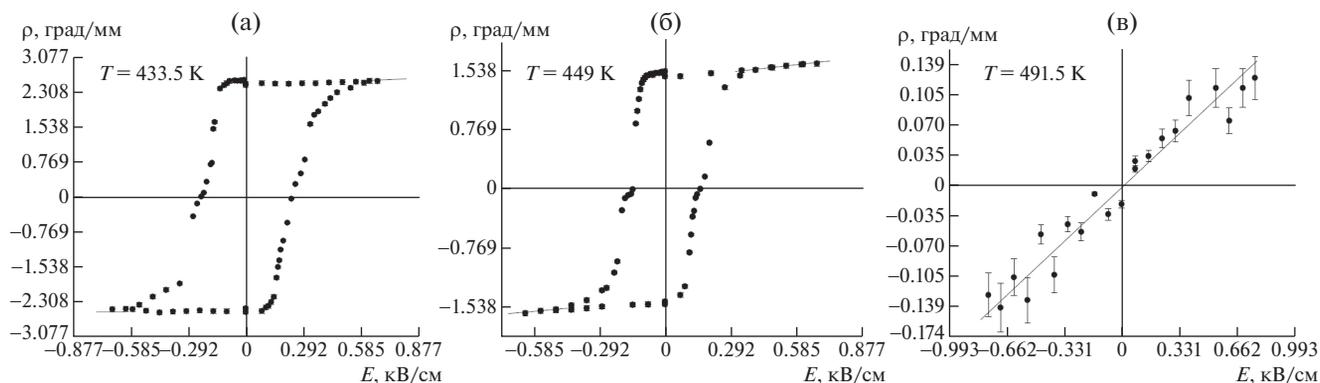


Рис. 24. Зависимости вращения плоскости поляризации света для кристалла $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11} : \text{Cr}$ от величины электрического поля E_z при разных температурах, $\lambda = 632.8$ нм. Электрическое поле прикладывали вдоль оптической оси [71].

В [70] проведено исследование электрогирации в кристалле PbWO_4 (класс симметрии $4/m$). На рис. 23в показана угловая зависимость эффекта электрогирации при отклонении направления распространения света от оптической оси. В [70] рассматривается возможность создания на основе кристалла PbWO_4 электрогирационных дистанционных оптоволоконных приборов для высоковольтных электросетей. Отсутствие обратного пьезоэффекта позволяет использовать такие приборы для диагностики быстропротекающих процессов в электросетях при ударах молнии и оперативных переключениях, что очень трудно сделать с помощью электросенсоров на основе эффекта Поккельса из-за акустических резонансов, связанных с обратным пьезоэффектом.

Германат свинца $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$. Достаточно большая величина поворота плоскости поляризации света вследствие электрогирации наблюдалась в кристаллах германата свинца $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$ вблизи температуры Кюри. Эффект настолько велик, что его можно наблюдать по изменению коноскопической картины [12]. Аналогичное поведение электрогирации наблюдали в твердых растворах $\text{Pb}_5\text{Ge}_{3-x}\text{Si}_{3(1-x)}\text{O}_{11}$, $(\text{Pb}_{1-x}\text{Bi}_x)_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$ и $(\text{Pb}_{1-x}\text{Ba}_x)_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$ [12, 71].

Чистые кристаллы германата свинца претерпевают фазовый переход второго рода с изменением точечной группы симметрии $\bar{6} \leftrightarrow 3$. В [71] исследована электрогирация в кристаллах $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$, допированных 0.8 мас. % Cr. В случае $\mathbf{k} \parallel \mathbf{E} \parallel z$ величина оптического вращения за счет электрогирации определяется выражением (14).

Поскольку при фазовом переходе с изменением симметрии $\bar{6} \rightarrow 3$ теряются операции симметрии второго порядка, домены в сегнетоэлектрической фазе должны быть энантиоморфными. Это должно приводить к обращению естественной оптической активности всякий раз, когда доменная структура переключается с помощью

электрического поля E_z . В то же время кристаллы $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$ не должны обладать естественной оптической активностью в параэлектрической фазе из-за общих ограничений симметрии.

Петли гистерезиса вращения плоскости поляризации света, полученные при различных температурах, близких к точке Кюри, показаны на рис. 24а, 24б [71]. Видно, что петли гистерезиса сужаются при приближении к T_C из-за уменьшения коэрцитивного поля. На рис. 24в показана линейная зависимость электрогирации от приложенного электрического поля в параэлектрической фазе.

7.2. Электрогирация в метаматериалах

Эффект электрогирации, наблюдаемый в кристаллах, невелик. Но в искусственных хиральных метаматериалах можно добиться значительного увеличения эффекта. В [72] демонстрируется наноструктурированный фотонный метаматериал, который проявляет квадратичную электрогирацию, пропорциональную квадрату приложенного электрического поля, на шесть порядков более сильную, чем в любой естественной среде.

Метаматериал содержит периодический массив узорчатых нанопроволок, изготовленных на отдельно стоящей мембране из нитрида кремния толщиной 100 нм, покрытой золотом толщиной 50 нм. Мембрана подвешена над стеклянной платой с покрытием ИТО (рис. 25а). Происхождение перестраиваемой хиральности метаматериала показано на рис. 25б, 25в [72].

Структура ахиральна, когда все ее элементы лежат в одной плоскости. При взаимном смещении элементов возникает либо правосторонняя, либо левосторонняя хиральность в зависимости от направления указанного смещения, так как расположение полукруглых выемок в структуре образует упрощенную спиралевидную геометрию.

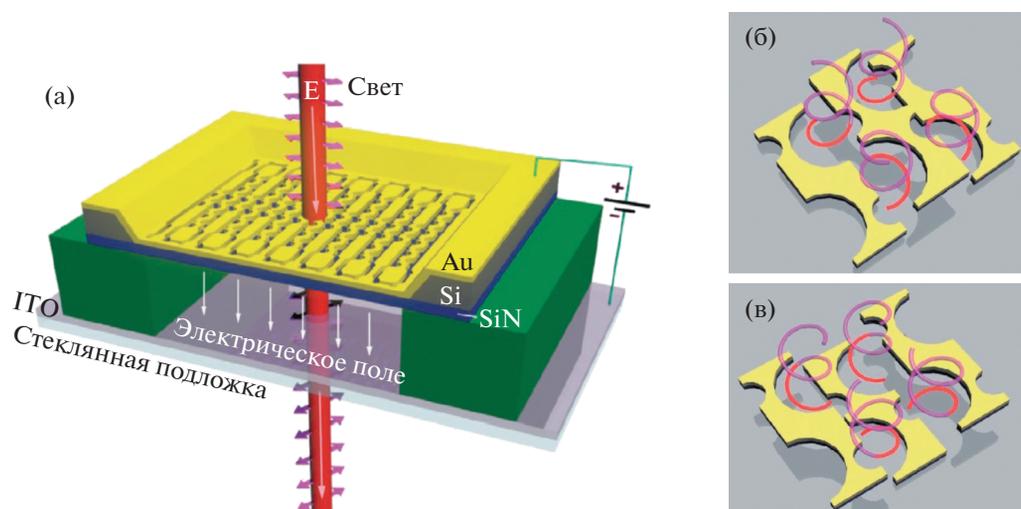


Рис. 25. Схематическое изображение метаматериала на подложке (а) и его хиральных элементов с правосторонней (б) и левосторонней (в) хиральностью [72].

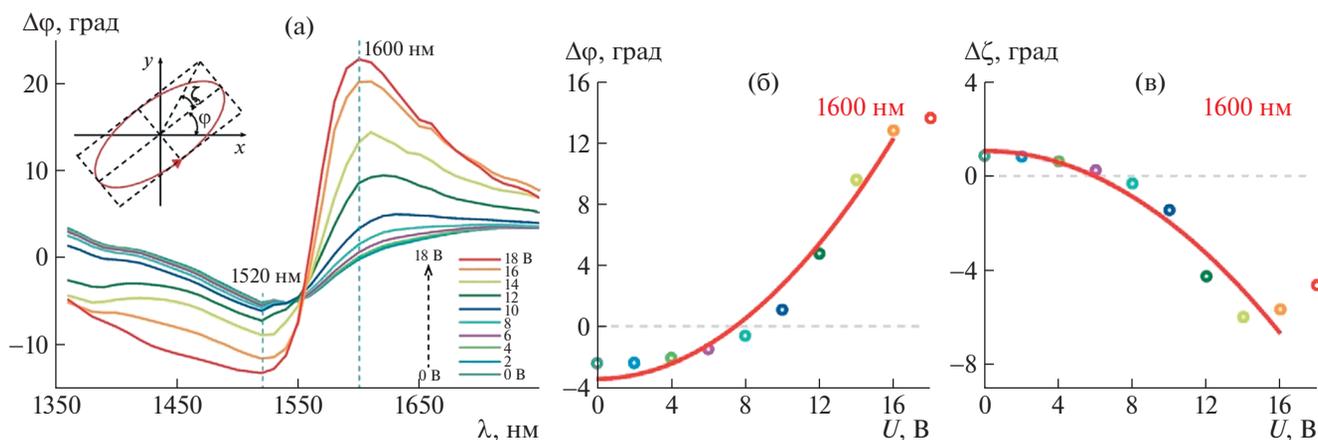


Рис. 26. Зависимости изменения азимута поляризации света, прошедшего через метаматериал, от длины волны при разных значениях приложенного напряжения (а); зависимости изменения азимута поляризации (б) и эллиптичности (в) прошедшего света от приложенного напряжения [72].

При распространении через хиральную среду волна с первоначально линейной поляризацией становится эллиптически поляризованной, а азимут ее поляризации поворачивается. На рис. 26а показаны экспериментальные дисперсионные зависимости азимута поляризации прошедшего света при разных величинах напряжения, а на рис. 26б, 26в – зависимости азимута поляризации и эллиптичности прошедшего света от напряжения при длине волны 1600 нм.

В отсутствие приложенного поля метаматериал демонстрирует умеренное вращение азимута поляризации света, так как не является идеально плоским и, следовательно, ахиральным. При $U = 18$ В поворот азимута поляризации достигает максимальных значений -13.3° и $+22.7^\circ$ при длинах волн 1520 и 1600 нм соответственно. Зависи-

мости изменения азимута поляризации и эллиптичности прошедшего света от напряжения нелинейны и близки к квадратичным при низком напряжении (рис. 26б, 26в), но стремятся к насыщению по мере приближения приложенного напряжения 18 В. При $U = 8$ В изменения азимута и эллиптичности стремятся к нулю – при этом значении напряжения компенсируется изначальная хиральность метаматериала.

Подобный метаматериал позволяет контролировать оптическую активность электрическим полем. Большая величина эффекта открывает возможности для его практического применения. Наномеханические модуляторы хиральности из метаматериалов могут использоваться в интегрированных фотонных чипах, компактных дихро-

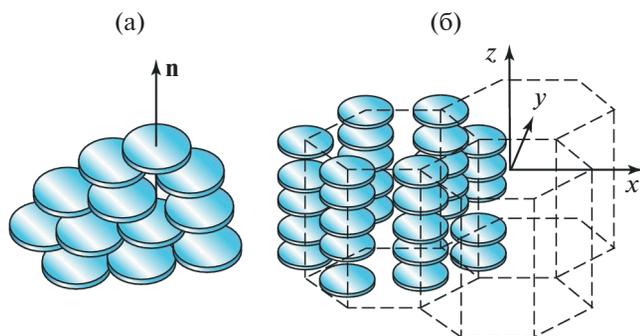


Рис. 27. Нематическая (а) и колончатая (б) фазы ЖК с дискообразными молекулами [81].

ичных спектрометрах и других нанофотонных устройствах.

8. ЖИДКИЕ КРИСТАЛЛЫ

Жидкокристаллическим (или мезоморфным) называют состояние вещества, промежуточное между твердым кристаллом и изотропной жидкостью. Жидкие кристаллы (ЖК) открыл в 1888 г. австрийский ботаник Рейнитцер [73]. Название “жидкие кристаллы” придумал немецкий ученый Леманн в 1904 г. Фундаментальный вклад в физику ЖК внес советский ученый В.К. Фредерикс в 1920–1930 гг. [74]. Исследованию ЖК посвящено большое количество работ, в том числе много книг, например [75–81].

Жидкие кристаллы разделяют на термотропные и лиотропные. В прикладной оптике используются преимущественно термотропные ЖК. Их разделяют на нематические, смектические и холестерические. Для характеристики упорядоченности молекул ЖК вводят понятие директора \mathbf{n} — единичного вектора, характеризующего ориентацию длинных осей молекул.

Смектические ЖК образуют наиболее упорядоченные мезофазы: длинные оси молекул ориентированы приблизительно параллельно друг другу, и их центры масс располагаются в пределах одного слоя. Слои могут перемещаться друг относительно друга.

В нематических ЖК длинные оси молекул также приблизительно параллельны друг другу, но их центры масс расположены хаотично. Нематические фазы встречаются только в таких веществах, у молекул которых нет различия между правой и левой формами.

В холестерических ЖК (ХЖК) длинные оси молекул в каждом слое ориентированы параллельно, но слои повернуты друг относительно друга. Как следствие, ХЖК имеют спиральную структуру. Холестерическая фаза существует только у веществ, молекулы которых не обладают

зеркальной симметрией. Холестерики ярко окрашены, и малейшее изменение температуры (до тысячных долей градуса) приводит к изменению шага спирали и, соответственно, изменению окраски ЖК.

Помимо ЖК с вытянутыми молекулами, существуют другие, например с дискообразными молекулами. Они имеют нематические и колончатые фазы (рис. 27) [81]. В колончатой фазе дискообразные молекулы расположены слоями друг на друге в виде многослойных колонн с параллельными оптическими осями (рис. 27б). Часто их называют “жидкими нитями”, вдоль которых молекулы обладают трансляционными степенями свободы. Этот класс соединений был предсказан академиком Л.Д. Ландау, а открыт лишь в 1977 г. Чандрасекаром.

Наиболее характерным свойством ЖК является их способность изменять ориентацию молекул (направление директора \mathbf{n}) под воздействием электрических или магнитных полей, что открывает широкие возможности для применения ЖК в промышленности. Переход из конфигурации с однородным директором в конфигурацию с деформированным директором при приложении достаточно сильного электрического или магнитного поля называется переходом Фредерикса (открыт В.К. Фредериксом в 1927 г.) [74].

Из-за ориентационного упорядочения палочкообразных молекул нематические и смектические ЖК одноосно симметричны с осью симметрии, направленной параллельно директору \mathbf{n} . Как результат симметрии, главные значения тензора диэлектрической проницаемости различаются для направлений вдоль выделенной оси (ϵ_{\parallel}) и перпендикулярно к ней (ϵ_{\perp}). Диэлектрическая анизотропия ЖК определяется как $\Delta\epsilon = \epsilon_{\parallel} - \epsilon_{\perp}$.

8.1. Нематические жидкие кристаллы в электрическом поле

При приложении электрического поля к слою ЖК директор ЖК стремится переориентироваться вдоль (если $\Delta\epsilon > 0$) или поперек (если $\Delta\epsilon < 0$) направления поля. Амплитуда диэлектрической проницаемости определяет скорость переориентации директора [81].

На рис. 28 показано изменение ориентации молекул ЖК в случае простейшего электрооптического эффекта в планарной ЖК-ячейке, которая состоит из двух стекол с прозрачными электродами и слоя ЖК с отрицательной диэлектрической анизотропией между ними [82].

Время, за которое происходит переориентация локальной оптической оси или директора \mathbf{n} в слое ЖК, называют временем переключения. При этом полное время переключения есть сумма вре-

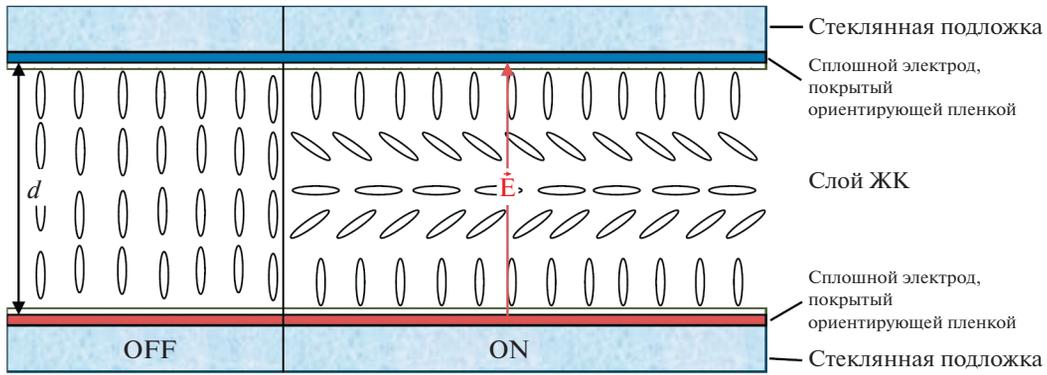


Рис. 28. ЖК-ячейка с плоскопараллельными электродами: OFF – исходная однородная гомеотропная структура в отсутствие электрического поля, ON – деформированная электрическим полем структура ЖК ($\Delta\epsilon < 0$) при приложении к электродам внешнего напряжения [82].

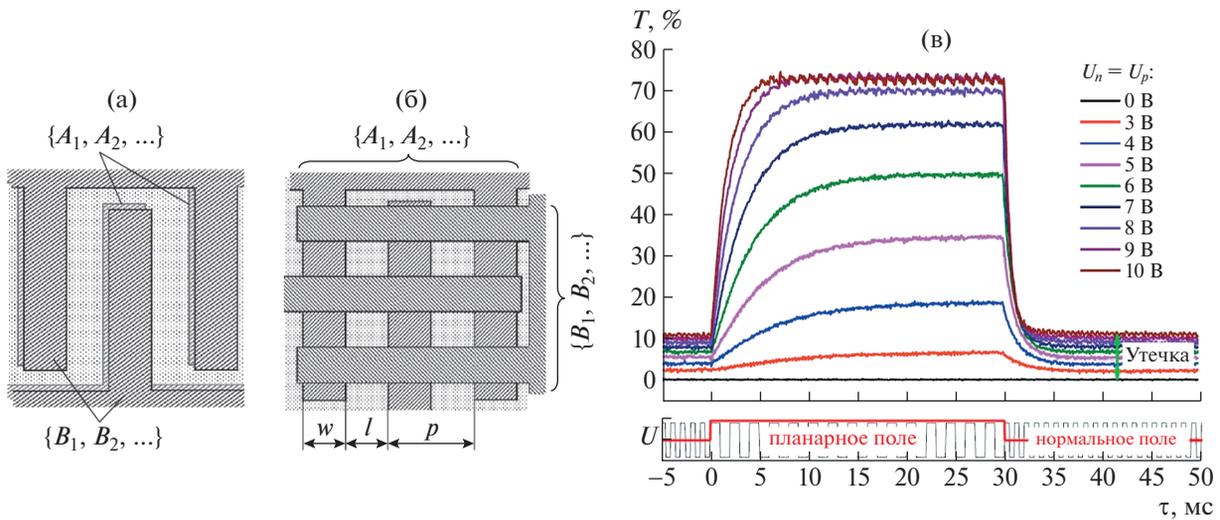


Рис. 29. Схема ячейки ЖК с параллельными (а) и скрещенными (б) встречно-штыревыми электродами с периодом p (вид сверху) [83]. Электрооптический отклик ЖК-ячейки с параллельными электродами ($w = 5$ мкм, $l = 10$ мкм, $d = 8.8$ мкм): пропускание ячейки в скрещенных поляризаторах при $U_n = U_p = 0, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9$ и 10 В (снизу вверх). На нижнем графике приведены осциллограммы управляющего напряжения (в) [82].

мени включения $\tau_{вкл}$, необходимого для переориентации директора ЖК после приложения электрического поля, и времени выключения $\tau_{выкл}$, требуемого для релаксации директора ЖК после выключения внешнего поля.

Приведем пример изменения пропускания света ячейкой ЖК под действием электрического поля [82, 83].

Схема экспериментальной ЖК-ячейки показана на рис. 29 [83]. Слой нематического ЖК помещен между двумя стеклянными подложками с непрозрачными встречно-штыревыми электродами (ВШЭ) из хрома на внутренних поверхностях. Нижние ($A_1, A_2, \dots A_n$) и верхние ($B_1, B_2, \dots B_n$) электроды ориентированы параллельно (рис. 29а) либо перпендикулярно (рис. 29б) друг другу. Ши-

рина w ВШЭ и зазор l между соседними электродами варьировались. Для задания гомеотропной ориентации ЖК поверх электродов наносились ориентирующие слои из хромолана.

Осциллограммы оптического отклика ЖК-ячейки с параллельными электродами в режиме двунаправленного переключения при равных амплитудах переключающих полей приведены на рис. 29в [82]. Поляризаторы скрещены, поэтому при отсутствии поля пропускание отсутствует. Импульсы напряжения U_p ($f = 500$ Гц) для создания поля вдоль слоя (планарного) и U_n ($f = 1000$ Гц) для создания поля перпендикулярно слою (нормального) представляют собой пакеты знакопеременного напряжения прямоугольной формы длительностью 30 мс. Из рисунка видно, что при росте напряжения пропускание увеличивается.

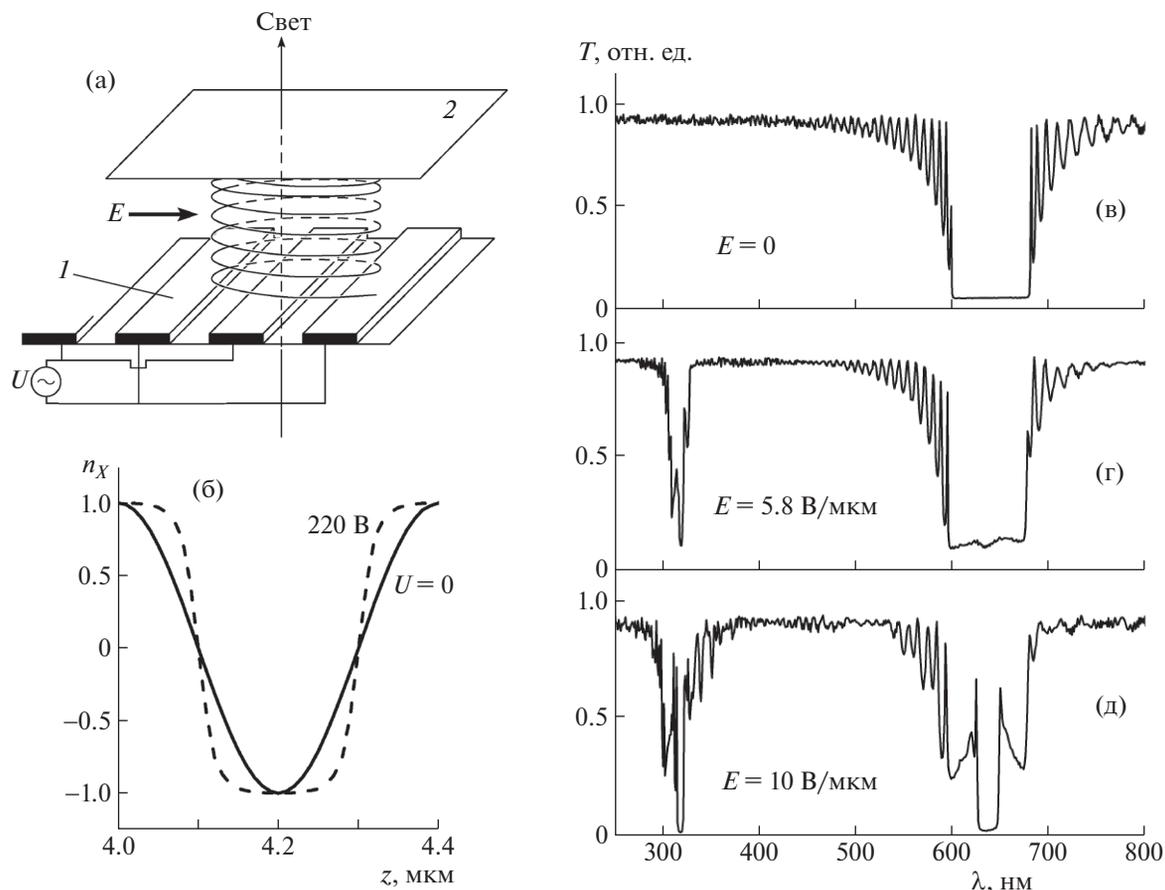


Рис. 30. Спиральная структура ХЖК, ограниченная двумя стеклами, с электродами на одной границе (а). Зависимость x -компоненты директора $n_x(z)$ без поля (сплошная линия) и при наличии поля (пунктир) (б). Расчетные спектры пропускания циркулярно поляризованного света, распространяющегося вдоль оси спирали в структуре на рис. а, в зависимости от напряженности электрического поля (в, г, д) [84].

Для увеличения контраста между переключаемыми оптическими состояниями возникающее дополнительное пропускание, составляющее 10% (“утечка”), может быть устранено при уменьшении длительности импульса нормального поля.

8.2. Холестерические жидкие кристаллы в электрическом поле

Приведем некоторые примеры использования электрооптических эффектов в ХЖК.

В случае бесконечного ХЖК, помещенного в электрическое поле, перпендикулярное оси спирали, при положительной диэлектрической анизотропии спираль раскручивается (шаг спирали увеличивается). Но в пространственно ограниченном слое такое не всегда возможно.

Рассмотрим ЖК-ячейку с ХЖК, ограниченную двумя стеклами, и изменение пропускания света при приложении электрического поля (рис. 30) [84].

Схема ячейки показана на рис. 30а. На нижнюю подложку нанесены металлические электродные полоски (1). Электроды покрыты слоем полиимида, натертым для ориентации молекул вдоль направления поля. Верхнее стекло (2) также покрыто полиимидом, но не натерто; U – источник напряжения. В отсутствие поля z -зависимость x -компоненты $n_x(z)$ директора является синусоидальной (рис. 30б, сплошная линия). В сильных полях эта зависимость искажается и представляет собой меандр (рис. 30б, пунктир). Это происходит потому, что, хотя период структуры практически не меняется, молекулы ЖК выстраиваются преимущественно вдоль поля E_x или противоположно ему.

Меандр (рис. 30б) может быть разложен на гармоники. Появление высших гармоник открывает новые возможности для повышения быстродействия электрооптических устройств. Комбинация первой и третьей гармоник приводит к появлению новой полосы брэгговского отражения на удвоенной частоте, которая может быть ис-

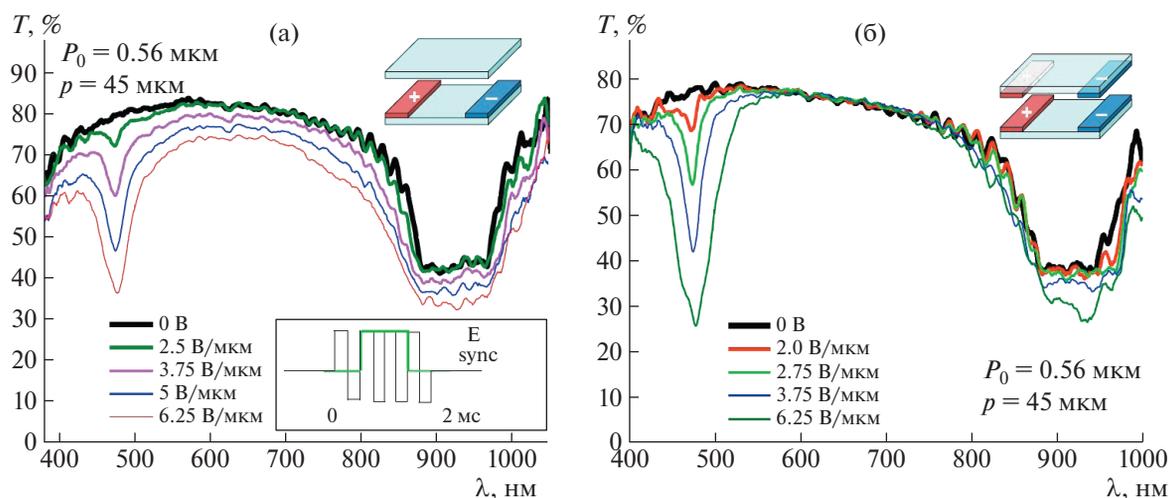


Рис. 31. Спектры пропускания ХЖК (E7 + 14.1% DL) с шагом спирали $P_0 = 0.56$ мкм в ячейке с одним ВШЭ (а) и с двумя ВШЭ (б), период ВШЭ 45 мкм. На вставке к рис. а показан управляющий импульс и синхроимпульс для спектрометра [82].

пользована в лазерной технике для генерации излучения. На рис. 30в–30д видно, что при повышении напряжения постепенно нарастает вторая стоп-полоса на длине волны, соответствующей удвоенной частоте излучения. При этом структура основной стоп-полосы сильно меняется, что также может быть использовано для управления лазерной генерацией или другими оптическими свойствами ЖК.

В ячейке с двумя ВШЭ-решетками, расположенными на обоих подложках параллельно друг другу, электрическое поле более однородно по толщине, чем в ячейке с одной ВШЭ-решеткой. Кроме того, в этом случае электрическое поле глубже проникает в объем ЖК.

На рис. 31 приведены примеры спектров пропускания при разных величинах электрического поля для ячеек с одной и двумя ВШЭ-решетками [82].

Спектры для ячейки с одной парой электродов приведены на рис. 31а. Уровень пропускания ЖК-ячейки вне полосы селективного отражения в отсутствие поля составляет 80% и обусловлен отражением от хромовых электродов. С увеличением напряженности поля общий уровень пропускания уменьшается и при напряженности $E = 6.25$ В/мкм достигает 74%. Это связано с неоднородностью распределения электрического поля над ВШЭ в такой ячейке. В окрестности длины волны, в 2 раза меньшей центральной длины волны основной полосы селективного отражения, возникает полоса селективного отражения второго порядка, что приводит к падению пропускания до 37% при напряженности межэлектродного электрического поля $E = 6.25$ В/мкм.

Добавление второй пары электродов понижает амплитуду электрического поля, при котором возникают зоны селективного отражения высших порядков (рис. 31б) [82]. Так, полоса селективного отражения второго порядка становится заметной уже при напряженности поля $E = 2$ В/мкм. При $E = 6.25$ В/мкм спектральная ширина индуцированной зоны уширяется и проявляется трехзонная структура. Кроме того, в центре основной полосы селективного отражения возникает дополнительный пик отражения. Вне полос селективного отражения пропускание не уменьшается с ростом электрического поля, как в случае ячейки с одной парой электродов.

ХЖК могут применяться для создания микролазеров. Впервые лазерная генерация в ХЖК экспериментально получена в 1980 г. [85]. Спустя 20 лет появилась серия работ, в которой физика лазерной генерации в ХЖК была увязана со свойствами фотонных кристаллов в терминах плотности фотонных состояний [86]. Именно эти работы резко увеличили интерес к проблеме и привели к повсеместному развитию исследований ЖК-микролазеров [87].

На рис. 32 показаны спектры пропускания, отражения и излучения в ХЖК, иллюстрирующие возникновение лазерной генерации. Наиболее узкая спектральная мода в спектре пропускания (T) и отражения (R) на краях стоп-зоны (рис. 32а) характеризуется максимальным значением плотности состояний и минимальным значением порогового показателя усиления α_g , необходимым для возбуждения генерации [88]. На рис. 32б, 32в показаны вычисленные спектры возбуждения лазерной генерации для хиральных структур с различным знаком анизотропии показателя усиления

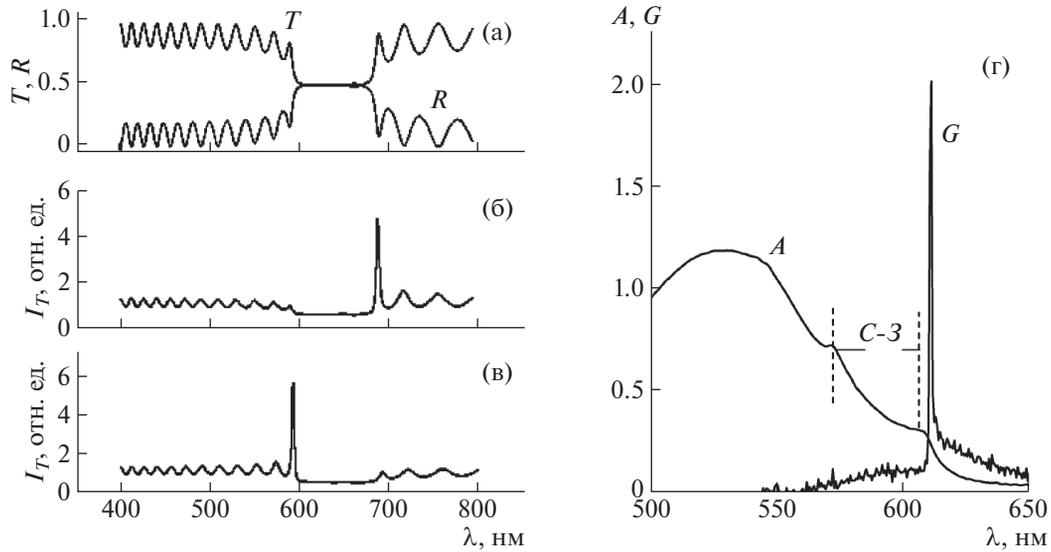


Рис. 32. Рассчитанные спектры пропускания T и отражения R (а), а также излучения I (б, в), демонстрирующие возникновение лазерной генерации в ХЖК ($P = 0.4$ мкм, $n_{\perp} = 1.5$, $n_{\parallel} = 1.7$); г – экспериментальный спектр поглощения A , перекрывающий стоп-зону (С-3), и спектр генерации излучения G на коротковолновом краю стоп-зоны (масштаб на левой оси произволен) [84].

ния α ($\alpha_{\parallel} > \alpha_{\perp}$ для рис. 32б, $\alpha_{\parallel} < \alpha_{\perp}$ для рис. 32в, индексы \parallel и \perp относятся соответственно к направлениям вдоль и перпендикулярно директору). На рис. 32г приведены характерные экспериментальные спектры для слоя ХЖК ($L = 30$ мкм), допированного красителем Оксазин-17 [89].

В [90] описана гибридная ячейка, состоящая из двух генерирующих слоев ХЖК и прозрачного (без красителя) слоя нематического ЖК между

ними. Слой нематика играет роль управляемой электрическим полем фазовой пластинки: свет, проходя через слой, меняет свое состояние поляризации в зависимости от напряженности электрического поля. Это в свою очередь приводит к изменению спектральных свойств в области стоп-зоны и, как следствие, изменению глубины обратной связи, ответственной за возбуждение лазерной генерации. Интересно, что холестерическая структура, управляемая фазовой пластинкой, может блокировать свет любой поляризации. Возможность управления интенсивностью при широкоапертурной накачке открывает перспективы для создания информационных лазерных панелей, в которых излучение может быть коррелировано по фазе на большой площади, но при этом модулировано по интенсивности в отдельных пикселях панели в соответствии с ее информационным содержанием. Это то, что требуется, например, для голографических дисплеев.

Ключевым этапом развития технологии ЖК-дисплеев явилось создание активной системы управления, позволяющей независимо управлять отдельными пикселями ЖК-дисплея [91]. Типичная структура пикселя активной ЖК-матрицы показана на рис. 33. На первой стеклянной подложке методами литографии создаются системы узких управляющих электродов (из меди), которые подключены через транзистор к прозрачному электроду (из ИТО). На противоположной подложке сформирован цветной фильтр, причем обрамляющая фильтр черная маска скрывает управляющие электроды и транзистор. Поверх цветного фильтра нанесен прозрачный электрод (из

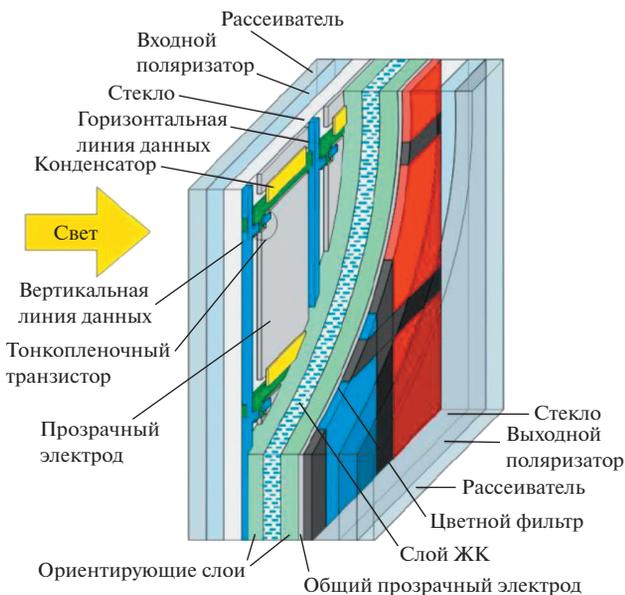


Рис. 33. Структура ЖК-элемента в модуляторе света или матричном пикселе [82].

ИТО). На внутренние поверхности подложек поверх электродов нанесены ориентирующие полимерные слои, между которыми располагается слой ЖК. На наружных поверхностях подложек находятся различные оптические пленки – фазовые пластинки, поляризаторы, антиотражательные и защитные покрытия. Характерный размер пикселя составляет от 25 до 100 мкм.

Среди десятков тысяч синтезированных к настоящему времени ЖК-соединений нет такого, который, как отдельное вещество, обладал бы всем необходимым набором физических свойств для практического применения в электрооптических устройствах. Основные свойства ЖК, определяющие их практическое применение, это температурный диапазон ЖК-фазы, значения диэлектрической и оптической анизотропии, вязкость, коэффициенты упругости. Поэтому все без исключения ЖК-материалы, которые используются в дисплейных технологиях и различного рода электрооптических устройствах, являются многокомпонентными смесями соединений различных химических классов. Количество компонент может быть более десяти.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Приведены примеры электрических свойств различных материалов – диэлектриков и полупроводников. Особое внимание уделено электрооптическим эффектам, в том числе эффектам Поккельса, Керра и электрогирации, а также электрооптическим свойствам жидких кристаллов. Отдельно рассмотрены электрические свойства пьезоэлектриков, пирозлектриков, сегнетоэлектриков, фотовольтаический эффект, фоторефракция. Существенный вклад в исследование этих эффектов внесли сотрудники Института кристаллографии РАН.

Электрооптические эффекты Поккельса и Керра используются для создания высокоскоростных электрооптических модуляторов света и в качестве оптических затворов в лазерах. Оба эффекта практически безынерционные и позволяют добиться быстродействия $\sim 10^{-10} - 10^{-13}$ с. Важное преимущество эффекта Поккельса перед эффектом Керра – значительно меньшая напряженность электрического поля для получения той же величины двойного лучепреломления.

Эффект электрогирации используется для создания электрооптических измерительных преобразователей переменного и импульсного напряжения.

В кристаллах эффект электрогирации обычно достаточно мал. Достижение большого эффекта возможно в метаматериалах. Наномеханические модуляторы хиральности из метаматериалов мо-

гут использоваться в различных нанопотонных устройствах.

Пьезоэлектрики используются в технике для изготовления пьезоэлектрических стабилизаторов и фильтров, датчиков вибрации и давления, звукоснимателей, микрофонов, телефонов, излучателей ультразвука.

Пирозлектрики используются в медицине и технике в качестве различных датчиков, детекторов и приемников излучений.

Сегнетоэлектрики широко применяются в технике, например, для изготовления малогабаритных низкочастотных конденсаторов с большой удельной емкостью, диэлектрических усилителей, модуляторов и других управляемых устройств, пьезо- и пирозлектрических преобразователей; в счетно-вычислительной технике в качестве ячеек памяти; для модуляции и преобразования лазерного излучения.

Объемный фотовольтаический эффект нашел широкое применение в фоторефрактивной оптике из-за генерации высоких фотовольтаических напряжений (в основном в $\text{LiNbO}_3 : \text{Fe}$). Эффект фоторефракции применяется в голографии, для оптических систем записи, хранения и обработки информации.

Полупроводники широко применяются в технике для создания диодов, транзисторов и интегрированных микросхем, необходимых для большинства электронных устройств.

Отдельно рассмотрены электрооптические эффекты в жидких кристаллах, которые являются основой для создания ЖК-дисплеев. Также на основе ЖК могут быть созданы управляемые полем фотонные структуры, в том числе для микролазеров с возможностью получения генерации практически на любой заранее заданной длине волны УФ-, видимого и ближнего ИК-диапазонов.

Таким образом, видно, что электрические свойства кристаллов находят широкое применение во многих областях науки, техники, медицины.

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. *Вайнштейн Б.К., Фридкин В.М., Инденбом В.Л.* Современная кристаллография. Т. 2. Структура кристаллов / Под ред. Вайнштейна Б.К. и др. М.: Наука, 1979. 360 с.
2. <https://slide-share.ru/ehlektrichestvo-i-magnetizm-lekciya-3-potencial-rabota-ehlektricheskogo-polya-184838>
3. *Шувалов Л.А., Урусовская А.А., Желудев И.С. и др.* Современная кристаллография. Т. 4. Физические

- свойства кристаллов / Под ред. Вайнштейна Б.К. и др. М.: Наука, 1981. 496 с.
4. *Рез И.С., Поплавко Ю.М.* Диэлектрики. Основные свойства и применения в электронике. М.: Радио и связь, 1989. 288 с.
 5. *Izumskaya N., Alivov Ya, Morkoc H.* // Crit. Rev. Solid State Mater. Sci. 2009. V. 34. P. 89. <https://doi.org/10.1080/10408430903368401>
 6. *Ньюнхем Р.Э.* Свойства материалов. Анизотропия, симметрия, структура. М.; Ижевск: НИЦ “Регулярная и хаотическая динамика”, Институт компьютерных исследований, 2007. 652 с.
 7. *Сидоров А.И.* Основы фотоники: физические принципы и методы преобразования оптических сигналов в устройствах фотоники. С-Пб.: ИТМО, 2014. 148 с.
 8. *Конуэлл Э.* Кинетические свойства полупроводников в сильных электрических полях / Под ред. Левинсона И.Б., Пожелы Ю.К. М.: Мир, 1970. 384 с.
 9. *Воробьев Л.Е., Данилов С.Н., Ивченко Е.Л. и др.* Кинетические и оптические явления в сильных электрических полях в полупроводниках и наноструктурах / Под ред. Ильина В.И., Шика А.Я. СПб.: Наука, 2000. 160 с.
 10. *Желудев И.С.* // Успехи физ. наук. 1966. Т. 88. Вып. 2. С. 253. <https://doi.org/10.3367/UFNr.0088.196602b.0253>
 11. *Сонин А.С., Василевская А.С.* Электрооптические кристаллы. М.: Атомиздат, 1971. 326 с.
 12. *Влах О.Г.* Явления пространственной дисперсии в параметрической кристаллооптике. Львов: Изд-во при Львовском ГУ, 1984. 156 с.
 13. *Bohm J., Chilla E., Flannery C. et al.* // J. Cryst. Growth. 2000. V. 216. P. 293. [https://doi.org/10.1016/S0022-0248\(00\)00440-1](https://doi.org/10.1016/S0022-0248(00)00440-1)
 14. *Глюкман Л.И.* Пьезоэлектрические кварцевые резонаторы. 3-е изд. М.: Радио и связь, 1981. 232 с.
 15. *Марченко Н.В.* Дисс. “Рентгенодифракционные исследования пьезоэлектрических кристаллов при воздействии внешних электрических полей”... канд. физ.-мат. наук. М.: ИК РАН, 2014. 122 с.
 16. *Valasek J.* // Phys. Rev. 1920. V. 15. P. 537.
 17. *Вул Б.М., Гольдман И.М.* // Докл. АН СССР. 1945. Т. 46. С. 154.
 18. *Landau L.D.* // Phys. Z. Sowjun. 1937. В. 11. S. 545.
 19. *Гинзбург В.Л.* // ЖЭТФ. 1945. Т. 15. С. 739.
 20. *Классен-Неклюдова М.В., Чернышева М.А., Штенберг А.А.* // Докл. АН СССР. 1948. Т. 18. С. 527.
 21. *Инденбом В.Л., Чернышева М.А.* // Докл. АН СССР. 1956. Т. 111. С. 596.
 22. *Merz W.J.* // Phys. Rev. 1953. V. 91. P. 513. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.91.513>
 23. *Константинова В.П.* // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1960. Т. 24. С. 1324.
 24. *Юрин В.А., Белузина Н.В., Мелешина В.А. и др.* // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1971. Т. 35. С. 1927.
 25. *Ishibashi I.* // Jpn. J. Appl. Phys. 1992. V. 31. P. 2822. <https://doi.org/10.1143/JJAP.31.2822>
 26. *Колмогоров А.* // Изв. АН СССР. Сер. мат. 1937. Т. 3. С. 355.
 27. *Avrami M.* // J. Chem. Phys. 1940. V. 8. P. 212. <https://doi.org/10.1063/1.1750631>
 28. *Ионе Ф., Ширане Д.* Сегнетоэлектрические кристаллы. М.: Мир, 1965. 555 с.
 29. *Смоленский Г.А.* Физика сегнетоэлектрических явлений. Учебник. Л.: Наука, 1985. 396 с.
 30. *Физика сегнетоэлектриков. Современный взгляд.* 3-е изд. / Под ред. Рабе К.М. и др. М.: Бином. Лаборатория знаний, 2015. 440 с.
 31. *Сивухин Д.В.* Общий курс физики. Т. III. Электричество. М.: Наука, 1977. 704 с.
 32. *Петренко С.И., Савчук Г.К., Юркевич Н.П.* Сегнетоэлектрики и их свойства. Минск: БНТУ, 2007. 24 с.
 33. *Смоленский Г.А., Боков В.А., Исупов В.А. и др.* Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики. Л.: Наука, 1971. 476 с.
 34. *Иванов Н.Р., Шувалов Л.А.* // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1967. Т. 31. С. 1148.
 35. *Zwicker B., Scherrer P.* // Helv. Phys. Acta. 1944. V. 17. P. 346.
 36. *Barkhausen H.* // Phys. Z. 1919. № 17. S. 20.
 37. *Фридкин В.М.* Сегнетоэлектрики-полупроводники. М.: Наука, 1976. 408 с.
 38. *Onsager L.* // Phys. Rev. 1944. V. 65. P. 117. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.65.117>
 39. *Bune A.V., Fridkin V.M., Ducharme S.* // Nature. 1998. V. 391. P. 874. <https://doi.org/10.1038/36069>
 40. *Fridkin V.M., Ducharme S.* Ferroelectricity at the nanoscale. Basic and Application. New York; London: Springer, 2014. 122 p. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-41007-9>
 41. *Фридкин В.М., Дюшарм С.* // Успехи физ. наук. 2014. Т. 184. № 6. С. 645. <https://doi.org/10.3367/UFNr.0184.201406d.0645>
 42. *Блинов Л.М., Фридкин В.М., Палто С.П. и др.* // Успехи физ. наук. 2000. Т. 170. № 3. С. 247. <https://doi.org/10.3367/UFNr.0170.200003b.0247>
 43. *Ievlev A., Verkhovskaya K., Fridkin V.* // Ferroelectr. Lett. 2006. V. 33. P. 147. <https://doi.org/10.1080/07315170601015031>
 44. *Быстров В.С., Фридкин В.М.* // Успехи физ. наук. 2020. Т. 190. № 11. С. 1217. <https://doi.org/10.3367/UFNr.2020.09.038841>
 45. *Рывкин С.М.* Фотоэлектрические явления в полупроводниках. М.: Физматгиз, 1963. 496 с.
 46. *Yang S.Y., Seidel J., Byrnes S.J. et al.* // Nat. Nanotechnol. 2010. V. 5. P. 143. <https://doi.org/10.1038/nnano.2009.451>
 47. *Grekov A.A., Malitskaya M.A., Spitsina V.D., Fridkin V.M.* // Soviet Physics Crystallography. 1970. V. 15. P. 423.
 48. *Sturman B.I., Fridkin V.M.* The Photovoltaic and Photo-refractive Effects in Noncentrosymmetric Materials. Philadelphia: Gordon and Breach Sci. Publ., 1992. 238 p.
 49. *Fridkin V.M.* // IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Frequency Control. 2013. V. 60. № 8. P. 1551. <https://doi.org/10.1109/TUFFC.2013.2734>
 50. *Günter P.* // Ferroelectrics. 1978. V. 22. P. 761.

51. Koch W.T.N., Munser R., Ruppel W., Wurfel P. // Solid State Commun. 1975. V. 17. P. 847.
[https://doi.org/10.1016/0038-1098\(75\)90735-8](https://doi.org/10.1016/0038-1098(75)90735-8)
52. Fridkin V.M., Batirov T.M., Konstantinova A.F. et al. // Ferroelectr. Lett. 1982. V. 44. P. 27.
<https://doi.org/10.1080/00150198208260640>
53. Ashkin A. Optical Trapping and Manipulation of Neutral Particles Using Lasers. Singapore: World Scientific Publishing, 2006. 915 p.
54. Photorefractive Materials and Their Applications. V. 1. / Eds. Gunter P., Huignard J.-P. New York: Springer, 2006. 426 p.
<https://doi.org/10.1007/b106782>
55. Сидоров Н.В., Волк Т.Р., Маврин Б.Н., Калинин В.Т. Ниобат лития: дефекты, фоторефракция, колебательный спектр, поляритоны. М.: Наука, 2003. 255 с.
56. Volk T., Wöhlecke M. Lithium Niobate: Defects, Photorefractive and Ferroelectric Switching. Springer, 2008. 247 p.
57. Волк Т.Р. Дис. “Фотоэлектрические явления в фоторефрактивных сегнетоэлектриках” ... докт. физ.-мат. наук. М.: ИК РАН, 1995. 318 с.
58. Шалимова К.В. Физика полупроводников. Учебник. СПб: Лань, 2010. 400 с.
59. Сусликов Л.М., Сливка В.Ю., Лисица М.П. Твердотельные оптические фильтры на гиротропных кристаллах. Киев: Интерпрес ЛТД, 1998. 294 с.
60. Воробьев Л.Е., Стафеев В.И., Фирсов Д.А. // Физика и техника полупроводников. 1984. Т. 18. Вып. 3. С. 513.
61. Розеншер Э., Винтер Б. Оптоэлектроника. М.: Техносфера, 2004. 592 с.
62. Aizu K. // Phys. Rev. 1964. V. 133. P. A1584.
<https://doi.org/10.1103/PhysRev.133.A1584>
63. Желудев И.С. // Кристаллография. 1964. Т. 9. Вып. 4. С. 501.
64. Влох О.Г. // Укр. физ. журн. 1970. Т. 15. С. 759.
65. Федоров Ф.И. Теория гиротропии. Минск: Наука и техника, 1976. 456 с.
66. Шубников А.В. Основы оптической кристаллографии. М.: Изд-во АН СССР, 1958. 207 с.
67. Влох О.Г., Желудев И.С., Климов И.М. // Докл. АН СССР. 1975. Т. 223. № 6. С. 1391.
68. Белогуров Д.А., Окроаивили Т.Г., Сивоконь Т.А., Шалдин Ю.В. // ФТТ. 1979. Т. 21. С. 2524.
69. Kostov M.K., Ivanchev N.P., Dudnik E.F. // Phys. Status Solidi. A. 1979. V. 53. P. K47.
<https://doi.org/10.1002/pssa.2210530164>
70. Новиков М.А., Степанов А.А., Хышов А.А. // Письма в ЖТФ. 2017. Т. 43. Вып. 8. С. 17.
<https://doi.org/10.21883/PJTF.2017.08.44530.16496>
71. Adamenko D., Klymiv I., Duda V.M. et al. // Ukr. J. Phys. Opt. 2007. V. 8. P. 42.
<https://doi.org/10.3116/16091833/8/1/42/2007>
72. Zhang Q., Plum E., Ou J.-Y. et al. // Adv. Opt. Mater. 2020. P. 2001826.
<https://doi.org/10.1002/adom.202001826>
73. Reinitzer F. // Monatshefte für Chemie und verwandte Teile anderer Wissenschaften. 1888. B. 9. № 1. S. 421.
74. Fréedericksz V., Zolina V. // Trans. Faraday Soc. 1933. V. 29. № 140. P. 919.
<https://doi.org/10.1039/TF9332900919>
75. Вистинь Л.К., Чистяков И.Г. Жидкие кристаллы. М.: Знание, 1975. 64 с.
76. Капустин А.П. Экспериментальные исследования жидких кристаллов. М.: Наука, 1978. 368 с.
77. Капустин А.П., Капустина О.А. Акустика жидких кристаллов. М.: Наука, 1986. 248 с.
78. Belyakov V.A. Diffraction Optics of Complex Structured Periodic Media. New York: Springer Verlag, 1992. 253 p.
79. Беляков В.А., Сонин А.С. Оптика холестерических жидких кристаллов. М.: Наука, 1982. 360 с.
80. Пикин С.А., Блинов Л.М. Жидкие кристаллы. М.: Наука, 1982. 208 с.
81. Блинов Л.М. Жидкие кристаллы: Структура и свойства. М.: Книжный дом “Либроком”, 2013. 480 с.
82. Симдянкин И.В. Дис. “Переключение жидких кристаллов в пространственно-периодическом электрическом поле” ... канд. физ.-мат. наук. М.: ИК РАН, 2020. 134 с.
83. Гейвандов А.Р., Барник М.И., Палто В.С. и др. // Кристаллография. 2018. Т. 63. № 6. С. 928.
<https://doi.org/10.1134/S0023476118050132>
84. Палто С.П., Блинов Л.М., Барник М.И. и др. // Кристаллография. 2011. Т. 56. № 4. С. 667.
85. Ильчишин И.П., Тихонов Е.А., Тищенко В.Г., Шпак М.Т. // Письма в ЖЭТФ. 1980. Т. 32. С. 27.
86. Kopp V.I., Fan B., Vithana H.K.M., Genack A.Z. // Opt. Lett. 1998. V. 23. P. 1707.
<https://doi.org/10.1364/OL.23.001707>
87. Liquid Crystal Microlasers / Eds. Blinov L.M., Bartolino R. Transworld Research Network, 2010. 270 p.
88. Палто С.П. // Успехи физ. наук. 2005. Т. 175. Вып. 7. С. 784.
<https://doi.org/10.3367/UFN.0175.200507i.0784>
89. Блинов Л.М. // Письма в ЖЭТФ. 2009. Т. 90. № 3. С. 184.
90. Barnik M.I., Blinov L.M., Lazarev V.V. et al. // J. Appl. Phys. 2008. V. 103. P. 123113.
<https://doi.org/10.1063/1.2948937>
91. Yang D.-K., Wu S.-T. Fundamentals of liquid crystal devices. John Wiley & Sons, 2014. 591 p.

ИНФОРМАЦИОННАЯ СЛОЖНОСТЬ ПОРОЖДАЮЩЕГО
ПОДМНОЖЕСТВА КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКИХ ГРУПП© 2022 г. А. М. Банару^{1,2,*}, Д. А. Банару³, С. М. Аксенов^{2,**}¹ Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия² Кольский научный центр РАН, Апатиты, Россия³ Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва, Россия

*E-mail: banaru@phys.chem.msu.ru

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

Поступила в редакцию 16.09.2021 г.

После доработки 10.11.2021 г.

Принята к публикации 15.11.2021 г.

По аналогии с шэнноновской сложностью графов вводится сложность минимальных порождающих подмножеств конечно-порожденных дискретных групп, включая кристаллографические. Введенная величина может быть полезна при анализе молекулярных и иных структур с нечеткими структурообразующими контактами. Разработан алгоритм и приведены результаты расчета для некоторых конечных групп, в том числе кристаллических классов.

DOI: 10.31857/S0023476122030043

ВВЕДЕНИЕ

Теория информации представляет собой развитую область математики, заложенную в конце 40-х годов Клодом Шэнноном [1]. Наиболее широко используемым в современности способом оценки количества информации, содержащейся в каком-либо символьном сообщении, является расчет так называемой информационной энтропии по Шэннону [2]. Этот функционал имеет вид

$$H = \sum_{i=1}^k L(p_i), \quad (1)$$

где

$$L(p_i) = \begin{cases} 0 & (p_i = 0), \\ -p_i \log_2 p_i & (p_i > 0). \end{cases} \quad (2)$$

Под p_i понимается вероятность, с которой в сообщении появляется символ i -го сорта.

Расчет количества информации еще с начала 1950-х годов стал применяться к молекулярным графам, чему посвящен большой обзор Бончева [3]. Символами молекулярного графа выступают атомы (вершины графа), а сообщением — сам молекулярный граф. Эквивалентными (i -го сорта), как правило, считаются вершины, на которых группа автоморфизмов графа действует транзитивно.

Более чем десять лет такая оценка количества информации применяется к кристаллам. Соглас-

но [4] количество структурной информации, приходящейся в кристалле на один атом, равно

$$I_G^{\text{str}} = -\sum_{i=1}^k p_i \log_2 p_i \text{ (бит/атом)}, \quad (3)$$

$$p_i = m_i/v, \quad (4)$$

где m_i — кратность i -й занятой кристаллографической орбиты в расчете на приведенную элементарную ячейку кристалла, v — общее число атомов в приведенной элементарной ячейке, k — число занятых атомами орбит. По сути, I_G^{str} характеризует сложность фактор-графа кристаллической структуры, т.е. конечного графа с v вершинами, в котором степень вершины равна валентности атома в кристалле, все ребра отвечают связанным между собой атомам, а ребра, соединяющие трансляционно-эквивалентные атомы, изображаются петлями [5]. Общее количество информации в расчете на приведенную элементарную ячейку составляет

$$I_{G,\text{tot}}^{\text{str}} = -v \sum_{i=1}^k p_i \log_2 p_i \text{ (бит/эл. яч.)}. \quad (5)$$

По значению $I_{G,\text{tot}}^{\text{str}}$ кристаллические структуры неорганических веществ условно разделяют на очень простые (<20), простые (20–100), средней сложности (100–500), сложные (500–1000) и очень сложные (>1000) [6]. К очень сложным относятся,

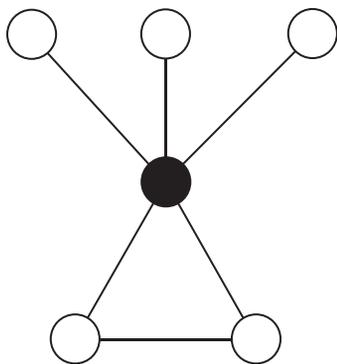


Рис. 1. Граф циклов групп C_{3v} и D_3 .

в первую очередь, структуры цеолитов и микропористых каркасных материалов. Самым сложным на сегодня среди минералов считается юингит $Mg_8Ca_8[(UO_2)_{24}(CO_3)_{30}O_4(OH)_{12}(H_2O)_8](H_2O)_{130}$ ($I_{G, tot}^{str} = 23477.5$ бит/эл. яч.) [7]. По мере усложнения кристаллической структуры количество информации о ней увеличивается, а конфигурационная энтропия кристалла уменьшается на пропорциональную величину [8]. Недавно было предложено дополнить информационную сложность кристаллической структуры так называемой координационной сложностью, учитывающей число степеней свободы атома в зависимости от симметрии позиции [9].

С помощью функционала по Шэннону также было предложено [10] оценивать количество химической информации, проистекающей из состава минерала: $E_{c_1}^{(1)} E_{c_2}^{(2)} \dots E_{c_k}^{(k)}$, где $E^{(i)}$ – i -й химический элемент, c_i – индекс в простейшей формуле вещества. Функционал (1) при этом рассчитывается для $p_i = c_i/e$, где e – общее число атомов в простейшей формуле вещества. В 2020 г. с помощью статистического анализа 5349 минералов, утвержденных Международной минералогической ассоциацией (ИМА), был подтвержден эмпирический закон Федорова–Грота, согласно которому более сложному химическому составу обычно отвечает более низкая симметрия кристалла. Химическая сложность продемонстрировала убывающую зависимость от порядка кристаллического класса [11].

Как показано в [12], часть элементарной ячейки, в которой содержится информация о кристалле, рассчитывается как $V^* = V_0/M$, где V_0 – объем элементарной ячейки, M – порядок группы симметрии, а V^* представляет собой фундаментальный объем. Заметим, что в данном случае речь идет о приведенной элементарной ячейке, а под группой симметрии понимается кристаллический класс. В пределах фундаментального объема некоторые атомы могут свободно менять свое ме-

стоположение (три степени свободы), в то время как другие могут сдвигаться только вдоль поворотной оси или плоскости зеркального отражения (одна и две степени свободы соответственно), а у третьих позиции фиксированы (нонвариантны). Согласно [12] отношение n_s/n_p (где n_s – число “оставшихся” поступательных степеней свободы, n_p – общее число атомов в приведенной элементарной ячейке), а также V^* характеризуют стабильность кристаллической структуры. При этом, как правило, далеко не весь фундаментальный объем доступен атомам из-за того, что закрытые элементы симметрии создают вокруг себя запрещенные области (таковых нет только в существенно асимметричных пространственных группах без стационарных орбит) [13, 14]. На взаимосвязь симметрии атомных позиций и стабильности структуры также обращали внимание при анализе редких федоровских групп в структурной минералогии [15, 16].

Помимо сложности, создаваемой расположением атомов в кристалле, каждая пространственная группа характеризуется своей собственной информационной сложностью [17]. Некоторые позиции Уайкова могут трансформироваться друг в друга под действием нормализатора пространственной группы, их относят к одному набору Уайкова. Если под p_i понимать вероятность наугад выбранной позиции Уайкова принадлежать i -му набору Уайкова, то результатом расчета по формулам (1) и (2) становится позиционная сложность пространственной группы. Определенной сложностью обладают и кристаллографические точечные группы (кристаллические классы) [18]. Элементы точечной группы могут быть эквивалентны по действию группы автоморфизмов точечной группы, что хорошо видно на графе циклов группы и позволяет рассчитать p_i . Например, у групп C_{3v} и D_3 (рис. 1) есть два элемента третьего порядка (C_3^1 и C_3^2), входящие в один класс эквивалентности, и три элемента второго порядка, тоже друг другу эквивалентные. Тожественное преобразование (черный кружок на рис. 1) всегда составляет отдельный класс эквивалентности. Таким образом, шесть элементов группы разбиваются на классы: {1, 2, 3}. Следовательно, согласно (1) и (2), $H = -1/6 \log_2 1/6 - 2/6 \log_2 2/6 - 3/6 \log_2 3/6 = 1.459$ бит/элемент, или 8.755 бит/группа. Результаты аналогичного расчета для других кристаллических классов приведены в табл. 1.

В [19] применялись формулы (1), (2) к распределениям минералов по сингониям и кристаллическим классам. Например, литосфера Земли в целом характеризуется следующей ранговой формулой: $M_{30.3}-P_{21.7}-K_{14.4}-TRIG_{10.2}-TETR_{9.4}-G_{7.2}-TRIK_{6.8}$ (в процентах от общего числа минералов), где M – минералы моноклинной, P – ром-

Таблица 1. Кристаллические классы, разбиение элементов на классы эквивалентности по группе автоморфизмов точечной группы и сложность класса в порядке увеличения H_{tot}

Класс (по Шенфлису)	Класс (по Геману–Могену)	Абстрактный класс	Порядок	Разбиение элементов группы	H , бит/элемент	H_{tot} , бит/группа
C_1	1	Z_1	1	{1}	0	0
C_2, C_i, C_s	2, $\bar{1}, m$	Z_2	2	{1, 1}	1.000	2.000
C_3	3	Z_3	3	{1, 2}	0.918	2.755
C_{2h}, C_{2v}, D_2	$2/m, mm2, 222$	Dih_2	4	{1, 3}	0.811	3.245
D_{2h}	mmm	$Dih_2 \times Z_2$	8	{1, 7}	0.544	4.349
C_4, S_4	4, $\bar{4}$	Z_4	4	{1, 1, 2}	1.500	6.000
C_{3v}, D_3	$3m, 32$	Dih_3	6	{1, 2, 3}	1.459	8.755
C_6, S_6, C_{3h}	6, $\bar{3}, \bar{6}$	Z_6	6	{1, 1, 2, 2}	1.918	11.510
C_{4h}	$4/m$	$Z_4 \times Z_2$	8	{1, 1, 2, 4}	1.750	14.000
C_{3v}, D_4, D_{2d}	$4mm, 422, \bar{4}2m$	Dih_4	8	{1, 1, 2, 4}	1.750	14.000
T	23	A_4	12	{1, 3, 8}	1.189	14.265
C_{6h}	$6/m$	$Z_4 \times Z_2$	12	{1, 2, 3, 6}	1.730	20.755
$C_{6v}, D_6, D_{3d}, D_{3h}$	$6mm, 622, \bar{3}m, \bar{6}m2$	Dih_6	12	{1, 1, 2, 2, 6}	1.959	23.510
D_{4h}	$4/mmm$	$Dih_4 \times Z_2$	16	{1, 1, 2, 4, 8}	1.875	30.000
D_{6h}	$6/mmm$	$Dih_6 \times Z_2$	24	{1, 2, 3, 6, 12}	1.865	44.755
T_h	$m\bar{3}$	$A_4 \times Z_2$	24	{1, 1, 6, 8, 8}	1.939	46.529
T_d, O	$\bar{4}3m, 432$	S_4	24	{1, 3, 6, 6, 8}	2.094	50.265
O_h	$m\bar{3}m$	$S_4 \times Z_2$	48	{1, 1, 3, 8, 8, 12, 15}	2.369	113.700

бической, К – кубической, ТРИГ – тригональной, Г – гексагональной, ТЕТР – тетрагональной, ТРИК – триклинной сингоний. Этой формуле отвечает $H = 2.56$ бит/минерал. Подобные информационные параметры можно использовать для выяснения глобальных тенденций изменения кристалло-симметричной структуры сложных минеральных систем [19].

Итак, (1), (2) можно использовать для оценки сложности любого источника информации, если известно отношение эквивалентности на множестве символов, позволяющее рассчитать величины p_i . В данной работе этот подход применяется к оценке сложности порождающих наборов кристаллографических групп. Несмотря на разнообразие таких групп [20], включая группы в пространствах высокой размерности, они все являются конечно-порожденными, а число минимальных комбинаторно-различных подмножеств порождающих элементов у них тоже является конечным.

Некоторый набор элементов (подмножество) U группы G называется *порождающим* (или образующим), если наименьшей подгруппой G , содержащей U и обозначаемой $\langle U \rangle$, является сама G , т.е. $\langle U \rangle = G$. Порождающее множество U называ-

ется *минимальным*, если оно не содержит никакого порождающего множества G , кроме себя самого [21]. Сравнительно недавно программные алгоритмы были применены к кристаллографическим точечным группам [22], для которых выведены все возможные минимальные наборы порождающих. К сожалению, из определения минимального порождающего подмножества U не следует, что мощность $|U|$ одинакова у всех минимальных подмножеств группы G . Некоторые порождающие подмножества кристаллографических групп не обладают наименьшей возможной мощностью $\min|U|$, поскольку в них изначально отсутствует некоторый элемент, включение которого позволило бы еще больше минимизировать U . Например, $\langle C_6^1 \rangle = C_6 \supset C_6^2$, но $\langle C_6^2 \rangle = C_3 \neq C_6$ и $\langle C_6^3 \rangle = C_2 \neq C_6$. Однако если $U = \{C_6^2, C_6^3\}$, то $\langle U \rangle = C_6$. Такое U называется несущественно минимальным [23]. Далее в тексте под минимальным порождающим подмножеством по умолчанию понимается существенно минимальное.

У трехмерных точечных групп G_0^3 в существенно минимальном порождающем подмножестве два или три элемента [24], у двумерных простран-

ственных (плоских) групп G_2^2 — от двух до четырех [25], у трехмерных пространственных (федоровских) групп G_3^3 — от двух до шести [26]. Часто эту величину называют рангом группы. Существенно минимальный набор порождающих элементов может быть выбран большим числом способов, у конечных групп оно конечно, у плоских и федоровских — бесконечно. Однако даже у последних число комбинаторно-различных вариантов выбора ограничено.

Над вероятностью порождения группы случайно выбранными элементами задумывались еще полвека назад. В [27] исследована вероятность того, что наугад выбранная пара перестановок длины n порождает группу перестановок A_n , и показано, что при $n \rightarrow \infty$ эта вероятность стремится к единице. В связи с вероятностным характером порождения любой минимальный набор образующих элементов группы можно трактовать как нечеткий [22, 28–30]. Это имеет прямое отношение к молекулярным кристаллическим структурам, где, как правило, невозможно четко выявить опорные (структурообразующие) межмолекулярные контакты, порождающие конкретную пространственную группу [31–33]. В последнее время наметилась тенденция к анализу порождающих симметрических операций и у ковалентных каркасов [34], поскольку от них зависят возможные искажения каркаса и направления фазовых превращений. Кратко напомним [35]: что если U — множество элементов u_i и $\mu_V : U \rightarrow [0, 1]$, то нечетким подмножеством V в U называется множество вида $\{(u, \mu_V(u)) : u \in U\}$, а $\mu_V(u)$ называют степенью принадлежности u к V . Сумму $\sum_{i=1}^n \mu_V(u_i)$, где $n = |U|$, называют массой нечеткого подмножества V . Масса нечеткого минимального порождающего подмножества группы совпадает с ее рангом [22]. Для оценки степени нечеткости множества используют функционалы, аналогичные (2), в частности энтропию S (не имеет ничего общего с термодинамической энтропией) [36]:

$$S(V) = \sum_{i=1}^n (-\mu_i \ln \mu_i - (1 - \mu_i) \ln(1 - \mu_i)), \quad (6)$$

и другие функционалы с похожими свойствами [37, 38].

Цели настоящей работы — разработка методики, позволяющей рассчитать информационную энтропию порождающих подмножеств всякой конечно-порожденной дискретной группы; разработка программного алгоритма, реализующего данную методику для конечных групп, включая кристаллографические.

МЕТОДИКА РАСЧЕТА

Пусть конечно-порожденная дискретная группа ранга r имеет m минимальных порождающих подмножеств, а число элементов группы, встречающихся хотя бы в одном из этих подмножеств, равно s . Взаимно обратные элементы для порождающего подмножества считаются одинаковыми [22]. Обозначим за N_i число одинаковых элементов i -го сорта среди всех $N = rm$ элементов в m подмножествах, $\sum_{i=1}^k N_i = N$. Тогда $p_i = N_i/N$ — вероятность того, что наугад выбранный порождающий элемент из любого минимального порождающего подмножества окажется i -го сорта. При подстановке p_i в (1) и (2) получается величина H , отвечающая информационной сложности минимального порождающего подмножества в расчете на один элемент. А величина $H_{\text{tot}} = sH$ отвечает общей информационной сложности минимального порождающего подмножества в расчете на группу.

Можно сказать, что множеством, на котором вводится отношение эквивалентности для расчета p_i , является множество комбинаторно-различимых графов Кэли для данной группы, а эквивалентность устанавливается по наличию у графов Кэли одинаковых ребер. У периодических групп можно рассматривать фактор-граф периодического графа Кэли [23].

Нетрудно показать взаимосвязь (1), (2) и (6). Так как степень принадлежности μ_i совпадает с вероятностью того, что в наугад выбранном минимальном порождающем наборе содержится элемент i -го сорта, то $p_i = \mu_i/r$. При переходе от двоичного к натуральному логарифму единица измерения количества информации также меняется с бит на нат.

В качестве примера снова рассмотрим кристаллические классы C_{3v} и D_3 (абстрактный класс Dih_3 — диэдральная группа шестого порядка и второго ранга) с определяющими соотношениями $a^3 = b^2 = (ab)^2 = e$. Порождающими являются элементы a, b, ab и aba^{-1} в любом парном сочетании (всего шесть подмножеств). Тогда $N = 2 \times 6 = 12$, $p_i = 3/12 = 1/4$ (для всех i). Следовательно, $H = 4(-1/4 \log_2(-1/4)) = 2$ бит/элемент, $H_{\text{tot}} = 4 \times 2 = 8$ бит/элемент.

В качестве еще одного примера рассмотрим федоровскую группу $P2_12_12_1$ второго ранга [39]. Минимальное порождающее подмножество содержит любую пару винтовых поворотов a и b вокруг осей 2_1 (например, вдоль X и Y) на ближайшем друг от друга расстоянии (рис. 2), $ba^2b^{-1}a^2 = ab^2a^{-1}b^2 = e$. Третий винтовой поворот ab тоже может входить в порождающий набор. В итоге получаем три комбинаторно-различимых набора:

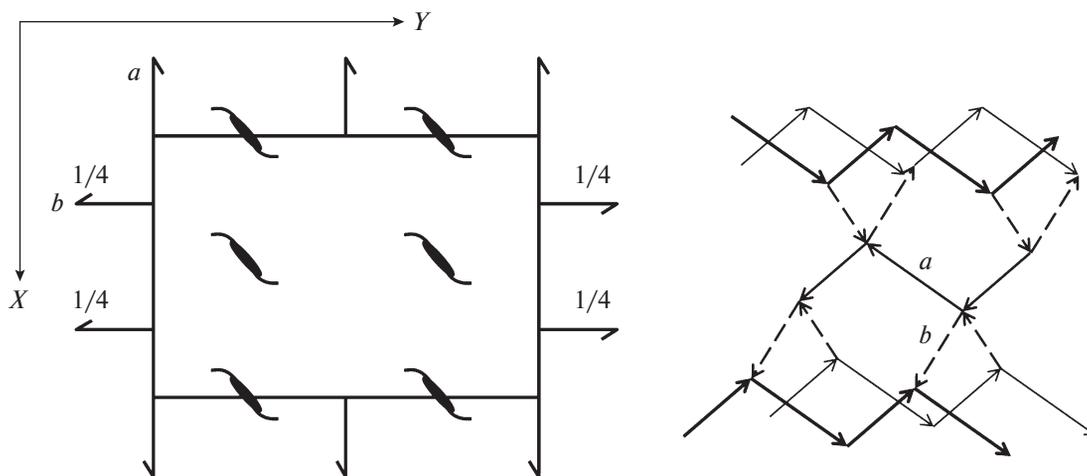


Рис. 2. График группы $P2_12_1$ и ее минимальный граф Кэли.

$\{a, b\}, \{a, ab\}, \{b, ba\}$. Следовательно, $N = 6$, $p_i = 2/6 = 1/3$ (для всех i), $H = 3(-1/3 \log_2(-1/3)) = 1.585$ бит/элемент, $H_{\text{tot}} = 3 \times 1.585 = 4.755$ бит/группа.

АЛГОРИТМ ДЛЯ КОНЕЧНЫХ ГРУПП

Алгоритм реализован в среде Mathematica 11.0 [40]. В нем используется изоморфизм всякой конечной группы некоторой группе перестановок (теорема Кэли [41]). На первом этапе задаются исходные порождающие перестановки, число которых равно r . При помощи перемножения выводятся все остальные перестановки в группе, за исключением e (тождественное преобразование не может входить в минимальный порождающий набор). Затем составляются все парные произведения перестановок. Если среди этих произведений оказался элемент e , одна из перестановок из соответствующей пары выбрасывается. Из списка оставшихся перестановок формируются всевозможные наборы по r в каждом. Из каждого такого набора порождается группа перестановок, и ее порядок сравнивается с порядком исходной группы. Если эти порядки равны, то данный набор является порождающим и при этом минимальным. Затем все порождающие перестановки записываются в виде слов через исходные перестановки и рассчитывается их частотность в уже найденных порождающих наборах. На последнем этапе по формулам (1), (2) рассчитывается информационная сложность. Порождающие перестановки некоторых групп были взяты из баз данных ATLAS [42] и GroupNames [43]. Всем желающим по запросу авторы предоставят программный код.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 2 представлены результаты расчета информационной сложности минимального порождающего подмножества у кристаллических классов. С ростом числа элементов, способных быть порождающими, H и H_{tot} тоже растут.

У циклических групп Z_n один элемент в порождающем подмножестве, но число таких элементов в общем случае не равно одному. В [44] все порождающие элементы группы Z_n названы “атомом”. Если $\langle a \rangle = Z_n$, то порождающими будут все a^k , где $1 \leq k \leq n-1$, где k и n – взаимно простые числа. Число таких k в теории групп называют функцией Эйлера $\phi(k)$. Например, у некристаллографической группы C_5 из-за того, что числа 2 и 5 взаимно простые, два порождающих подмножества с точностью до обратного элемента – это $\{C_5^1\}$ и $\{C_5^2\}$, следовательно, $H = 1$ бит/элемент и $H_{\text{tot}} = 2$ бит/группа. У кристаллографических групп $n = 1, 2, 3, 4$ и 6 , и порождающий элемент единственный, поэтому у восьми классов, изоморфных Z_n , $H_{\text{tot}} = H = 0$.

Наибольшая сложность у классов D_{6h} и O_h , не являющихся подгруппами других классов. У первой порождающие подмножества кодируются 74 битами, у второй – 95 битами информации. Увеличение количества информации в порождающих наборах не вполне соответствует увеличению сложности самих классов (табл. 1). В первую очередь обращает на себя внимание группа D_{2h} , занимающая всего лишь 9 место по первому из значений, но 5 – по второму, а среди других групп подъем еще более значительный – с 26 на 9 место. Ключом к пониманию этого может являться сравнительно большой ранг группы D_{2h} при небольшом порядке. Также примечательно, что всего у семи классов сложность порождающего под-

Таблица 2. Сложность порождающих подмножеств кристаллических классов в порядке увеличения H_{tot}

Классы	Ранг	Порождающих элементов*	Порождающих подмножеств	H , бит/элемент	H_{tot} , бит/группа
C_1	0	0	0	0	0
$C_2, C_i, C_s, C_3, C_4, S_4, C_6, S_6, C_{3h}$	1	1	1	0	0
C_{2h}, C_{2v}, D_2	2	3	3	1.585	4.755
C_{4h}	2	4	5	1.971	7.884
C_{3v}, D_3	2	4	6	2.000	8.000
C_{4v}, D_4, D_{2d}	2	5	8	2.311	11.556
C_{6h}	2	6	9	2.503	15.020
$C_{6v}, D_6, D_{3d}, D_{3h}$	2	7	12	2.750	19.250
T	2	7	18	2.780	19.460
D_{2h}	3	7	28	2.807	19.651
D_{4h}	3	12	136	3.581	42.967
T_d, O	2	13	39	3.597	46.761
T_h	2	14	54	3.698	51.775
D_{6h}	3	18	384	4.151	74.716
O_h	2	22	78	4.289	94.364

* Элементы a и a^{-1} считаются как один.

множества по значению H_{tot} превышает сложность самой группы: C_{2h}, C_{2v}, D_2 (группа диэдра Dih_2), D_{4h}, D_{6h}, T и T_h .

Дополнительно проанализированы серии самых известных групп, среди которых есть некристаллографические (рис. 3). По времени расчет на обычном персональном компьютере занял от не-

скольких секунд до нескольких минут. Группа S_6 порядка $6! = 720$ обсчитывалась около 10 мин, она имеет 397 порождающих элементов и 30420 порождающих подмножеств. Ее сложность наибольшая среди всех рассмотренных групп: $H = 8.426$ бит/элемент и $H_{\text{tot}} = 3345.2$ бит/группа, что по сложности практически сопоставимо с та-

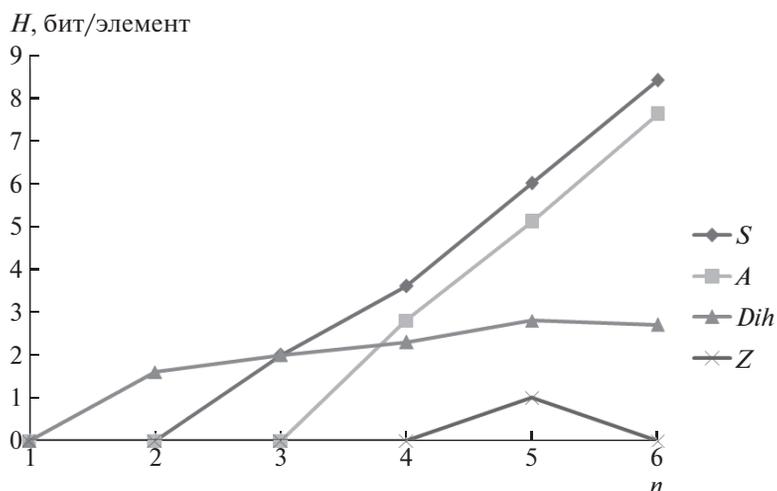


Рис. 3. Информационная сложность симметрических групп S_n , групп перестановок A_n , диэдральных групп Dih_n , циклических групп Z_n до $n = 6$.

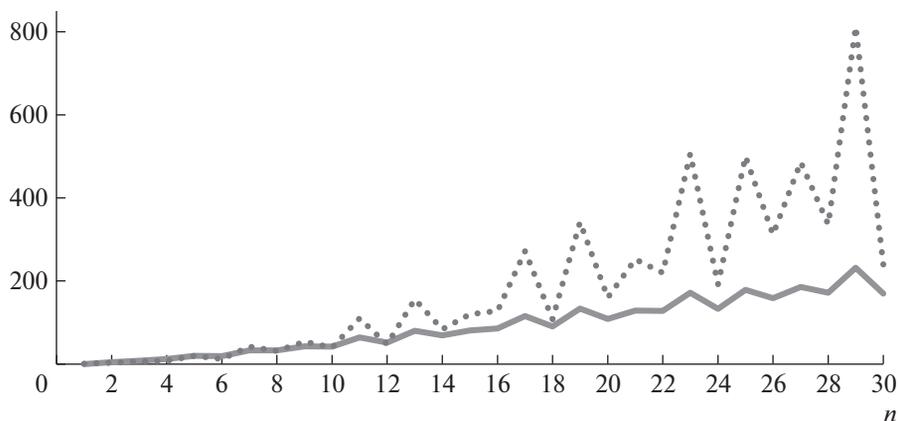


Рис. 4. Информационная сложность H_{tot} , бит/группа (сплошная линия) и число минимальных порождающих наборов m (пунктирная линия) у диэдральных групп до $n = 30$.

ким сложным минералом, как $Ba_{12}(SiO_3)_6(CO_3)_5Cl_2$ ($I_{G,tot}^{str} = 3913.7$ бит/эл. яч.) [6]. Сложность порождающих подмножеств симметрических групп S_n и групп перестановок A_n быстро возрастает, начиная с $n = 2$ и 3 соответственно ($S_1 \sim A_1 \sim A_2 \sim Z_1$). У диэдральных групп Dih_n рост начинается раньше ($Dih_1 \sim Z_2$, $Dih_3 \sim S_3$), но он более медленный и, начиная с $n = 5$, перестает быть монотонным. Такой же немонотонный рост, зависящий от функции Эйлера, характерен для Z_n . При построении зависимости m (числа минимальных порождающих подмножеств) от n в полулогарифмических координатах получается картина, практически идентичная рис. 3.

На рис. 4 представлены результаты расчета сложности диэдральных групп Dih_n с немонотонным ростом. Из-за отсутствия делителей у простых n сложность соответствующих групп довольно большая, что хорошо видно на графике $m(n)$. Точно так же при четных n сложность, как правило, меньше, чем при близких нечетных, и есть всего одно исключение из этого правила при $n \leq 30$: $H_{tot} = 80.6$ и 86.2 соответственно у Dih_{15} и Dih_{16} .

Существуют некристаллографические группы, отображающие симметрии прототипных структур в пространствах, отличающихся от трехмерного евклидова. Эти группы определяют симметрично-возможные кристаллографические и некристаллографические структуры в E^3 . К таковым, например, можно отнести политоп $\{240\}$ с группой автоморфизмов порядка 2880, подробно рассматриваемой в [45, 46]. Еще одним примером является строительный тетраблок для широкого круга структур, которые можно аппроксимировать цепями тетраэдров со смежными гранями [47]. Тетраблок представляет собой семивершинное объединение по граням четырех правильных тетраэдров. Линейному и плоскому вариантам

тетраблока соответствуют проективная специальная линейная группа $PSL(2, 7)$ и проективная общая линейная группа $PGL(2, 7)$ [48], причем первая для второй является подгруппой индекса 2. У группы $PSL(2, 7)$ порядка 168 (рис. 5а) с порождающими перестановками $a = (2, 3)(3, 5)$, $b = (1, 2, 3)(5, 6, 7)$ [42] всего 94 порождающих элемента, 2814 порождающих подмножеств, $H = 6.496$ бит/элемент, $H_{tot} = 610.6$ бит/группа. У группы $PGL(2, 7)$ порядка 336 (рис. 5б) с порождающими перестановками $a = (1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8)$, $b = (1, 8, 2, 7, 4, 6, 5)$ [43] всего 192 порождающих элемента, 10626 порождающих подмножеств, $H = 7.475$ бит/элемент, $H_{tot} = 1435.2$ бит/группа. Весьма близкие значения у группы A_6 ($H = 7.559$ бит/элемент, $H_{tot} = 1526.9$ бит/группа).

Оценка сложности порождающих наборов групп может иметь практический интерес не только в кристаллографии. Известно, что n независимых биполярных психологических признаков (интроверсия—экстраверсия и т.п.) порождают прямое произведение $(Z_2)^n$ [49], например в трехфакторной модели Г. Айзенка $n = 3$ и соответствующая группа $(Z_2)^n \sim D_{2h}$. При $n = 4$ порождающих подмножеств 840, т.е. в четырехфакторной модели личности можно сконструировать 840 равноправных базисов из четырех независимых биполярных признаков. Добавление четвертого фактора увеличивает H с 2.807 до 3.907 бит/элемент и H_{tot} — с 19.7 до 58.6 бит/группа, т.е. почти в 3 раза.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложена методика расчета информационной энтропии порождающих подмножеств всякой конечно-порожденной дискретной группы.

Методика успешно апробирована для конечных групп, включая кристаллографические.

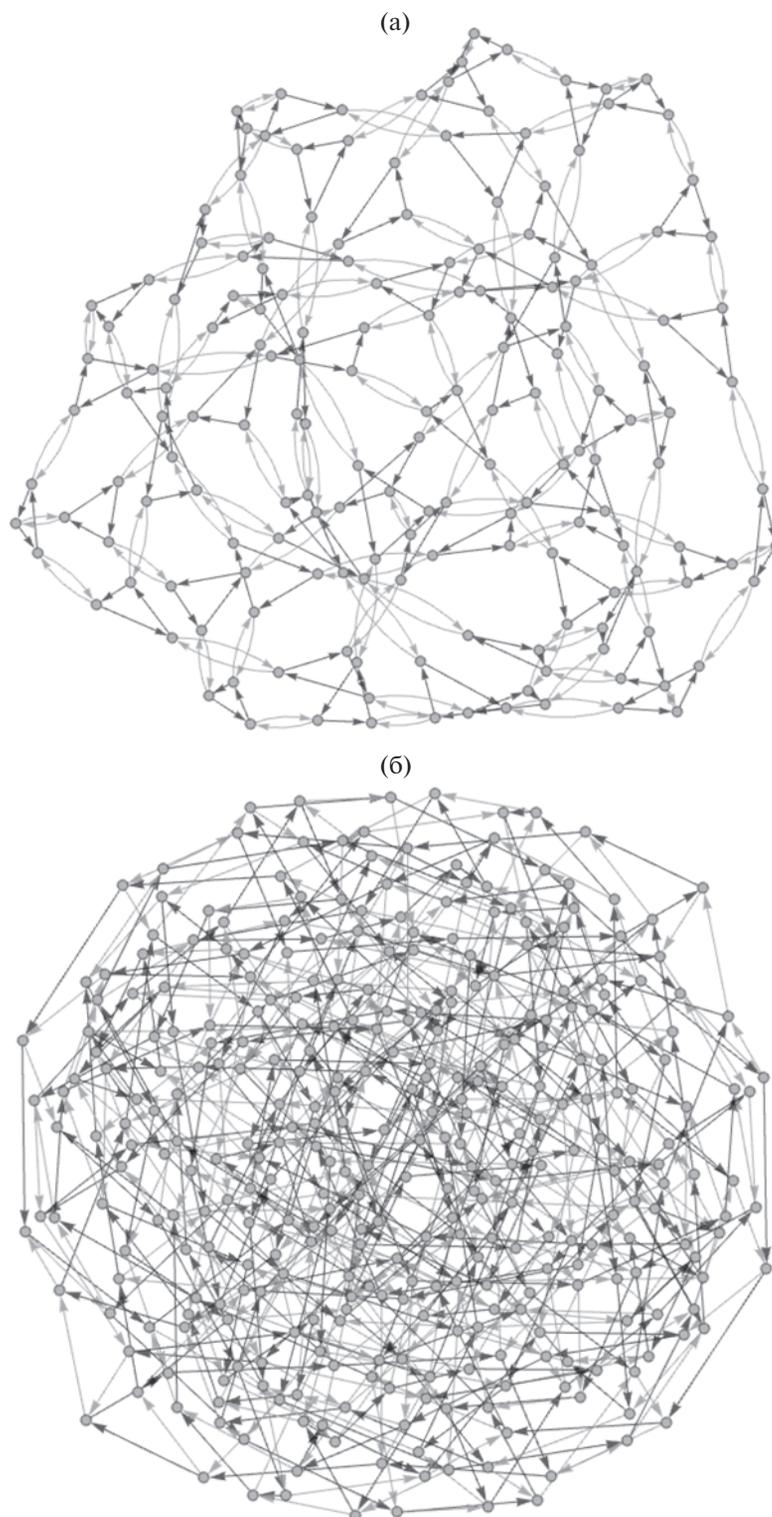


Рис. 5. Графы Кэли групп $PSL(2, 7)$ (а) и $PGL(2, 7)$ (б).

Для рассматриваемых групп установлены значения информационной сложности H и общей информационной сложности минимального порождающего подмножества в расчете на группу H_{tot} ,

что позволило выявить соответствующую статистику.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 20-77-10065). Рас-

четы информационных индексов проведены Д.А. Банару в рамках госбюджетной темы № 0137-2019-0014.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Braverman M.* // Jpn. J. Math. 2019. V. 14. № 1. P. 27. <https://doi.org/10.1007/s11537-018-1727-9>
2. *Shannon C.E.* // Bell Syst. Tech. J. 1948. V. 27. № 3. P. 379. <https://doi.org/10.1002/j.1538-7305.1948.tb01338.x>
3. *Bonchev D.* // Complexity: Introduction and Fundamentals. London: CRC Press, 2003. P. 157.
4. *Krivovichev S.* // Acta Cryst. A. 2012. V. 68. P. 393. <https://doi.org/10.1107/S0108767312012044>
5. *Klee W.E.* // Cryst. Res. Technol. 2004. V. 39. № 11. P. 959. <https://doi.org/10.1002/crat.200410281>
6. *Krivovichev S. V.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2014. V. 53. № 3. P. 654. <https://doi.org/10.1002/anie.201304374>
7. *Krivovichev S.V.* // Acta Cryst. B. 2020. V. 76. № 4. P. 618. <https://doi.org/10.1107/S2052520620007131>
8. *Krivovichev S.V.* // Acta Cryst. B. 2016. V. 72. № 2. P. 274. <https://doi.org/10.1107/s205252061501906x>
9. *Hornfeck W.* // Acta Cryst. A. 2020. V. 76. P. 534. <https://doi.org/10.1107/S2053273320006634>
10. *Siidra O.I., Zenko D.S., Krivovichev S. V.* // Am. Mineral. 2014. V. 99. P. 817. <https://doi.org/10.2138/am.2014.4723>
11. *Krivovichev S.V., Krivovichev V.G.* // Acta Cryst. A. 2020. V. 76. P. 429. <https://doi.org/10.1107/S2053273320004209>
12. *Borisov S.V., Magarill S.A., Pervukhina N.V.* // J. Struct. Chem. 2019. V. 60. № 8. P. 1191. <https://doi.org/10.1134/S0022476619080018>
13. *Somov N.V., Chuprunov E.V.* // Crystallography Reports. 2018. V. 63. № 3. P. 314. <https://doi.org/10.1134/S1063774518030264>
14. *Somov N.V., Chuprunov E.V.* // Crystallography Reports. 2021. V. 66. № 3. P. 361. <https://doi.org/10.1134/S106377452103024X>
15. *Urusov V.S., Nadezhina T.N.* // J. Struct. Chem. 2009. V. 50. P. 22. <https://doi.org/10.1007/s10947-009-0186-9>
16. *Shablovsky Ya.O.* // Mineralogy. 2019. V. 5. № 2. P. 3. <https://doi.org/10.35597/2313-545X-2019-5-2-3-9>
17. *Banaru A.M.* // Ural. Geol. J. 2018. № 3. P. 84.
18. *Banaru A.M., Aksenov S.M., Krivovichev S. V.* // Symmetry (Basel). 2021. V. 13. № 8. P. 1399. <https://doi.org/10.3390/sym13081399>
19. *Юшкин Н.П., Шафрановский И.И., Янулов К.П.* Законы симметрии в минералогии. Л.: Наука, 1987. 335 с.
20. *Farkas D.R.* // Rocky Mt. J. Math. 1981. V. 11. № 4. P. 511. <https://doi.org/10.1216/RMJ-1981-11-4-511>
21. *Halbeisen L., Hamilton M., Růžička P.* // Quaest. Math. 2007. V. 30. № 3. P. 355. <https://doi.org/10.2989/16073600709486205>
22. *Banaru A.M.* // Crystallography Reports. 2018. V. 63. № 7. P. 1077. <https://doi.org/10.1134/S1063774518070052>
23. *Banaru A.M.* // Crystallography Reports. 2019. V. 64. № 6. P. 847. <https://doi.org/10.1134/S1063774519050043>
24. *Галуцлин Р.В.* Кристаллографическая геометрия. М.: КомКнига, 2005. 136 с.
25. *Коксетер Г.С.М., Мозер У.О.Д.* Порождающие элементы и определяющие соотношения дискретных групп. М.: Наука, 1980. 240 с.
26. *Банару А.М.* // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 2009. Т. 50. № 2. С. 100. <https://doi.org/10.3103/S0027131409020023>
27. *Dixon J.D.* // Math. Z. 1969. B. 110. S. 199. <https://doi.org/10.1007/BF01110210>
28. *Banaru A.M.* // Crystallography Reports. 2018. V. 63. № 7. P. 1071. <https://doi.org/10.1134/S1063774518070040>
29. *Banaru A.M., Shiroky V.R.* // Crystallography Reports. 2019. V. 64. № 2. P. 201. <https://doi.org/10.1134/S1063774519020044>
30. *Banaru A.M., Shiroky V.R.* // Crystallography Reports. 2020. V. 65. № 3. P. 417. <https://doi.org/10.1134/S1063774520030050>
31. *Банару А.М., Гридин Д.М.* // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 2019. Т. 60. № 6. С. 351. <https://doi.org/10.3103/S0027131419060051>
32. *Банару А.М., Гридин Д.М.* // Журн. структур. химии. 2019. Т. 60. № 12. С. 1968. <https://doi.org/10.1134/S0022476619120047>
33. *Гридин Д.М., Банару А.М.* // Журн. структур. химии. 2020. Т. 61. № 5. С. 784. <https://doi.org/10.1134/S0022476620050108>
34. *Eon J.-G.* // Acta Cryst. A. 2016. V. 72. № 3. P. 268. <https://doi.org/10.1107/s2053273315022950>
35. *Zadeh L.A.* // Inf. Control. 1965. V. 8. № 3. P. 338. [https://doi.org/10.1016/S0019-9958\(65\)90241-X](https://doi.org/10.1016/S0019-9958(65)90241-X)
36. *De Luca A., Termini S.* // Inf. Control. 1972. V. 20. № 4. P. 301. [https://doi.org/10.1016/S0019-9958\(72\)90199-4](https://doi.org/10.1016/S0019-9958(72)90199-4)
37. *Dumitrescu D.* // J. Math. Anal. Appl. 1993. V. 176. P. 359. <https://doi.org/10.1006/jmaa.1993.1220>
38. *Bhandari D., Pal N.R.* // Inf. Sci. (Ny). 1993. V. 67. № 3. P. 209. [https://doi.org/10.1016/0020-0255\(93\)90073-U](https://doi.org/10.1016/0020-0255(93)90073-U)
39. *Lord E.A., Banaru A.M.* // Moscow Univ. Chem. Bull. 2012. V. 67. № 2. P. 50. <https://doi.org/10.3103/S0027131412020034>
40. Wolfram Research, Inc. Mathematica 11.0, 2016.

41. *Куров А.Г.* Теория групп. М.: Наука, 1967. 648 с.
42. *Wilson R., Walsh P., Tripp J. et al.* ATLAS of Finite Group Representations – Version 3.
<http://brauer.maths.qmul.ac.uk/Atlas/v3/>
43. *Dokchitser T.* GroupNames.org. <https://people.maths.bris.ac.uk/~matyd/GroupNames/index.html>
44. *Sander J.W., Sander T.* // J. Number Theory. 2013. V. 133. № 2. P. 705.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jnt.2012.08.021>
45. *Talis A.L., Rabinovich A.L.* // Crystallography Reports. 2020. V. 65. № 5. P. 687.
<https://doi.org/10.1134/S1063774520050235>
46. *Talis A.L., Rabinovich A.L.* // Crystallography Reports. 2021. V. 66. № 3. P. 367.
<https://doi.org/10.1134/S1063774521030275>
47. *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>
48. *Talis A.L., Rabinovich A.L.* // Crystallography Reports. 2019. V. 64. № 3. P. 367.
<https://doi.org/10.1134/S106377451903026X>
49. *Рейнин Г.* Тайны типа. Модели. Группы. Признаки. М.: Черная белка, 2010. 295 с.

СТРУКТУРА НЕОРГАНИЧЕСКИХ
СОЕДИНЕНИЙ

УДК 548.736

СИНТЕЗ И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА НОВОГО ПРЕДСТАВИТЕЛЯ
СЕМЕЙСТВА ВОДНЫХ ДИФОСФАТОВ – $(\text{NH}_4)_2[\text{Mg}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ © 2022 г. А. И. Евдокимов^{1,2,*}, А. М. Антипин², О. А. Гурбанова¹, А. С. Волков¹, О. В. Димитрова¹¹Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия²Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН, Москва, Россия

*E-mail: andrewevd17@gmail.com

Поступила в редакцию 26.11.2021 г.

После доработки 08.02.2022 г.

Принята к публикации 08.02.2022 г.

Впервые методом гидротермального синтеза при $T = 553$ К и $P = 7$ МПа получены монокристаллы нового соединения $(\text{NH}_4)_2[\text{Mg}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$, относящегося к семейству водных дифосфатов с общей формулой $A_2M_3[\text{P}_2\text{O}_7]_2(\text{H}_2\text{O})_2$, где $A = \text{K}, \text{NH}_4, \text{Rb}, \text{Na}$, $M = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$. Новое соединение имеет параметры элементарной ячейки $a = 9.3047(2)$, $b = 8.0843(2)$, $c = 9.3655(3)$ Å, $\beta = 100.225(1)^\circ$. Модель кристаллической структуры определена в рамках пр. гр. $P2_1/c$ с точностью до $R = 0.0235$. Впервые для соединений этого структурного типа получены спектры комбинационного рассеяния, подтверждены вхождение молекулы воды в структуру $(\text{NH}_4)_2[\text{Mg}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ и образование сложных фосфатных групп P_2O_7 .

DOI: 10.31857/S0023476122040075

ВВЕДЕНИЕ

Долгое время считали, что в природе могут образовываться только ортофосфаты, однако эксперименты по синтезу полифосфатов в условиях, соответствующих природным гидротермам [1], а также открытия гипергенных минералов – канафита $\text{Na}_2\text{CaP}_2\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [2], вулдриджита $\text{Na}_2\text{CaCu}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ [3], канонервита $\text{MnNa}_3\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ [4] и хилброунита $\text{MgNa}_3\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ [5] – продемонстрировали возможность образования сложных фосфатов.

Впервые структурный тип, к которому относится новое соединение $(\text{NH}_4)_2[\text{Mg}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$, был описан в 1990 г. [1]. Он включает в себя дифосфаты с общей формулой $A_2M_3[\text{P}_2\text{O}_7]_2(\text{H}_2\text{O})_2$, где $A = \text{K}, \text{NH}_4, \text{Rb}, \text{Na}$, $M = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$. Катионы M имеют октаэдрическое окружение и вместе с группировками P_2O_7 и молекулами воды формируют слои. Межслоевое пространство занимает щелочной катион A . Известно, что соединения этого структурного типа могут обладать функциональными свойствами. Так, в работе [6], посвященной исследованию аммоний-марганцевого члена данного семейства, показано, что при температуре выше 30 К магнитная восприимчивость соединения отвечает уравнению Кюри–Вейса с $\mu_{\text{эф}} = 5.74(1)\mu_{\text{B}}$ и $\theta = -21.3$ К, что согласуется с наличием высокоспиновых ионов Mn^{2+} и антиферромагнитных взаимодействий.

Таким образом, синтез, исследование строения и физических свойств новых дифосфатов представляют значительный интерес и могут помочь в изучении минералообразования фосфатов в природных гидротермальных обстановках. В настоящей работе представлены результаты синтеза и комплексных исследований нового магниевого представителя данного семейства кристаллов методами рентгеноспектрального, рентгеноструктурного анализов и спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Новый гидратированный дифосфат магния-аммония $(\text{NH}_4)_2[\text{Mg}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ получен в гидротермальных условиях в системе $\text{MgCl}_2 : \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ при массовом соотношении компонентов 1 : 1, что соответствует 1 г (10.503 ммоль) MgCl_2 и 1 г (8.69 ммоль) $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$. Эксперимент проведен в течение 14 дней в стальных автоклавах объемом 6 мл, футерованных фторопластом, при $T = 553$ К и $P = 7$ МПа, степень заполнения автоклава водой составляла 80%. После выключения печи кристаллы были промыты теплой дистиллированной водой, просушены и отобраны для дальнейших исследований с использованием бинокулярного микроскопа. Монокристаллы новой фазы представляют собой моноклинные бесцветные прозрачные призмы длиной до 0.2 мм.

Таблица 1. Кристаллографические характеристики, данные эксперимента и результаты уточнения структуры $(\text{NH}_4)_2[\text{Mg}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$

Химическая формула	$(\text{NH}_4)_2[\text{Mg}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$
Сингония, пр. гр., Z	Моноклинная, $P2_1/c$, 2
$a, b, c, \text{Å}$	9.3047(2), 8.0843(2), 9.3655(3)
β , град	100.225(1)
$V, \text{Å}^3$	693.30(1)
D , г/см ³	2.3611
ρ , мм ⁻¹	0.779
Излучение λ , Å	MoK α , 0.71073
T , К	295
Размер образца, мм	0.1 × 0.06 × 0.025
Дифрактометр	Xcalibur Eos S2
Тип сканирования	ω
$\theta_{\text{мин}} - \theta_{\text{макс}}$, град	3.35–53.6
Пределы h, k, l	–21 ≤ h ≤ 21, –18 ≤ k ≤ 18, –20 ≤ l ≤ 20
Число отражений: измеренных/независимых, $R_{\text{int}}/I > 3\sigma(I)$	58981/2172, 0.069/1872
Метод уточнения	МНК по F^2
Число уточняемых параметров	120
Экстинкция, k	0.17 (тип II, изотропная [10])
R_1/wR_2	0.0235/0.0537
S	1.05
$\Delta\rho_{\text{мин}}/\Delta\rho_{\text{макс}}$, э/Å ³	–0.28/0.26
Программы	CrysAlisPro [7], Jana2006 [9], VESTA [11]

Качественный химический анализ проведен с помощью электронного микроскопа Jeol JSM-6480LV, оснащенного энергодисперсионным рентгеновским спектрометром INCA Energy-350. Показано, что в состав фазы входят атомы N, Mg, P и O.

Рентгеноструктурные исследования монокристалла проведены на дифрактометре Xcalibur Eos S2 (MoK α , $\lambda = 0.71073 \text{ Å}$) при комнатной температуре. Для проведения рентгенодифракционного эксперимента были отобраны монокристаллы, линейные размеры которых не превышали 0.1 мм. Об-

разцы подвергали первичному рентгеноструктурному исследованию, в результате которого был выбран кристалл с наилучшими профилями дифракционных пиков и сходимостью интенсивностей эквивалентных по симметрии дифракционных отражений. По результатам предварительных экспериментов составлено задание для проведения полного дифракционного эксперимента. Обработка экспериментальных данных, поиск и интегрирование пиков, введение поправок на фактор Лоренца, поляризацию и поглощение (по форме образца) проведены с помощью пакета программ CrysAlisPro [7]. Модель кристаллической структуры определена и уточнена с применением метода charge flipping (переброски заряда) [8] с помощью программного комплекса Jana2006 [9]. Данные эксперимента, кристаллографические характеристики и результаты уточнения структуры представлены в табл. 1. Информация об исследованной структуре депонирована в Банк данных неорганических структур: ICSD/CCDC № 2150548.

Спектры КРС получены на спектрометре LabRam HR800 Evolution, оснащенный конфокальным микроскопом Olympus BX-FM. Съемку образца проводили при комнатной температуре с использованием Ar-лазера ($\lambda L = 488 \text{ нм}$) и дифракционной решетки с разрешением 1800 штр/мм при пятидесятикратном увеличении.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Рентгеноструктурный анализ. Структура соединения определена в рамках пр. гр. $P2_1/c$. Наиболее тяжелые атомы структуры – Mg и P – локализованы с помощью утилиты Superflip [8]. Кислородное окружение атомов магния и фосфора определено исходя из положений максимумов электронной плотности на картах разностных синтезов Фурье, расположенных на расстояниях 2.00–2.20 и 1.50–1.64 Å соответственно. При дальнейшем анализе карт разностных синтезов Фурье в полости, образованной восемью атомами кислорода, на расстоянии 3.54 Å от позиции P1 выявлен максимум электронной плотности. Положение данного пика соответствует позиции щелочного металла в структуре $\text{K}_2\text{Co}_3[\text{P}_2\text{O}_7]_2(\text{H}_2\text{O})_2$ [1] или позиции азота в катионе NH_4^+ в структуре $(\text{NH}_4)_2\text{Mn}_3[\text{P}_2\text{O}_7]_2(\text{H}_2\text{O})_2$ [6]. Исходя из этого и данных химического анализа в настоящей работе сделано предположение, что обнаруженный максимум соответствует позиции азота в ионе NH_4^+ . Атомы водорода локализованы геометрически как вершины тетраэдра с атомом N1 в центре. Учет этих позиций привел к существенному снижению факторов расходимости и величин остаточной электронной плотности. Согласно [1, 6] в кристаллах данного структурного типа атом O2,

Таблица 2. Координаты атомов, значения заселенности позиций (q) и параметры атомных смещений ($U_{\text{экв}}$) атомов в структуре $(\text{NH}_4)_2[\text{Mg}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$

Атом	Позиция Уайкова	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{экв}}, \text{Å}^2$
P1	4e	0.208(1)	0.436(1)	0.261(1)	0.008(1)
P2	4e	0.403(1)	0.699(1)	0.209(2)	0.007(1)
Mg2	4e	0.372(1)	0.359(1)	0.001(1)	0.009(1)
Mg1	2b	0.5	0.5	0.5	0.009(1)
O1	4e	0.056(1)	0.445(1)	0.294(1)	0.015(1)
O2	4e	0.767(1)	0.518(1)	0.164(1)	0.018(1)
O3	4e	0.213(1)	0.347(1)	0.119(1)	0.012(1)
O4	4e	0.322(1)	0.376(1)	0.388(1)	0.012(1)
O5	4e	0.247(1)	0.629(1)	0.233(1)	0.011(1)
O6	4e	0.461(1)	0.577(1)	0.110(1)	0.010(1)
O7	4e	0.493(1)	0.702(1)	0.363(1)	0.010(1)
O8	4e	0.371(1)	0.866(1)	0.139(1)	0.011(1)
N1	4e	0.942(1)	0.219(1)	0.019(1)	0.023(1)
H1n1	4e	0.931(1)	0.141(1)	0.080(1)	0.033(1)
H2n1	4e	1.021	0.275	0.052	0.027
H3n1	4e	0.950	0.176	-0.065	0.027
H4n1	4e	0.867	0.284	0.008	0.027
H1o2	4e	0.718	0.467	0.232	0.045
H2o2	4e	0.860	0.540	0.216	0.036

Примечание. Параметры заселенности всех позиций равны единице.

участвующий в окружении Mg2, образует молекулу воды. В настоящей работе положения атомов водорода, участвующих в образовании молекулы воды, рассчитаны геометрически. Введение молекулы воды в модель структуры сделало итоговую формулу соединения электронейтральной – $(\text{NH}_4)_2[\text{Mg}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$. На заключительном этапе уточнения структурной модели введена поправка на вторичную экстинкцию согласно формализму Беккера–Коппенса [10]. Координаты базисных атомов, эквивалентные параметры атомных смещений структуры даны в табл. 2. Значения межатомных расстояний приведены в табл. 3.

Новое соединение $(\text{NH}_4)_2[\text{Mg}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ является членом семейства дифосфатов с общей формулой $A_2M_3[\text{P}_2\text{O}_7]_2(\text{H}_2\text{O})_2$, где $A = \text{K}, \text{NH}_4, \text{Rb}, \text{Na}$, $M = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mg}$. В [12] представлена зависимость изменения параметров a и b от типа катиона в позициях A и M . Параметр a элементарной ячейки зависит от сорта одновалентного катиона, занимающего межслоевое пространство. Для соединений с аммонием характерен больший параметр a , для соединений с калием – меньший. Кроме того, прослеживается зависимость параметра b элементарной ячейки от величины ионного радиуса катиона M . С увеличением ионного

Таблица 3. Межатомные расстояния в структуре $(\text{NH}_4)_2[\text{Mg}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$

Связь	Длина, Å	Связь	Длина, Å
Mg1O ₆ -октаэдр		Mg2O ₆ -октаэдр	
Mg1–O4	2.055(1) × 2	Mg2–O2	2.076(1)
Mg1–O7	2.072(1) × 2	Mg2–O3	2.000(1)
Mg1–O8	2.199(1) × 2	Mg2–O4	2.186(1)
⟨Mg1–O⟩	2.109 × 2	Mg2–O6	2.126(1)
P1O ₄ -тетраэдр		Mg2–O6	2.079(1)
P1–O1	1.502(1)	Mg2–O7	2.065(1)
P1–O3	1.518(1)	⟨Mg2–O⟩	2.089
P1–O4	1.529(1)	H ₂ O (∠H–O–H = 104.02°)	
P1–O5	1.630(1)	O2–H1o2	0.945(1)
⟨P1–O⟩	1.545	O2–H2o2	0.934(1)
P2O ₄ -тетраэдр		NH ₄ -тетраэдр (∠N–H = 109.47°)	
P2–O5	1.636(1)	N1–H1n1	0.813
P2–O5	1.523(1)	N1–H2n1	0.87
P2–O5	1.528(1)	N1–H3n1	0.87
P2–O5	1.511(1)	N1–H4n1	0.87
⟨P2–O⟩	1.545	⟨N1–H⟩	0.856

Таблица 4. Кристаллографические характеристики соединений $A_2M_3 [P_2O_7]_2(H_2O)_2$

Соединение	$a, b, c, \text{Å}; \beta$, град	$\langle M-O \rangle$, Å	r_M/r_A , Å	Ссылка
$(NH_4)_2[Ni_3(P_2O_7)_2(H_2O)_2]$	9.408(7), 7.985(9), 9.235(3); 100.26(1)	2.064	0.69/1.55	[13]
$(NH_4)_2[Mg_3(P_2O_7)_2(H_2O)_2]$	9.304(7), 8.084(3), 9.365(5); 100.22(5)	2.099	0.72/1.55	Настоящая работа
$K_2[Co_3(P_2O_7)_2(H_2O)_2]$	9.122(4), 8.110(1), 9.229(2); 99.31(4)	2.110	0.74/1.51	[1]
$K_2Fe_3(P_2O_7)_2(H_2O)_2$	9.152(2), 8.174(2), 9.315(2); 98.86(3)	2.140	0.78/1.51	[14]
$(NH_4)_2Fe_3(P_2O_7)_2(H_2O)_2$	9.413(1), 8.194(1), 9.399(1); 99.65(1)	2.147	0.78/1.55	[15]
$(NH_4)_2[Mn_3(P_2O_7)_2(H_2O)_2]$	9.477(1), 8.356(6), 9.461(1); 99.91(9)	2.194	0.83/1.55	[6]
$Rb_2[Mn_3(P_2O_7)_2(H_2O)_2]$	9.374(1), 8.367(1), 9.437(1); 99.12(1)	2.193	0.83/1.61	[16]

Примечание. Оригинальные данные [1] преобразованы в соответствии со стандартной установкой пр. гр. $P2_1/c, Z = 2$.

Таблица 5. Частота сдвига и интенсивность спиральных линий $(NH_4)_2[Mg_3(P_2O_7)_2(H_2O)_2]$ по результатам спектроскопии комбинационного рассеяния света

Сдвиг КРС, cm^{-1}	Интенсивность	Отнесение
55	Очень слабый	τ -колебания, внешние колебания
85	Очень слабый	
105	Средний	
122	Слабый	
234	Слабый	
310	Очень слабый	
330	Слабый	δ POP
344	Слабый	
380	Очень слабый	ρ POP
393	Очень слабый	
723	Очень сильный	
734	Сильный	ν_{as} POP
758	Очень сильный	ν_s POP
772	Сильный	
786	Очень сильный	
802	Очень сильный	
821	Слабый	
2637	Слабый	ν NH_4
3722	Слабый	ν H_2O

Примечание. τ – крутильные колебания, δ – деформационные колебания, ρ – маятниковые колебания.

радиуса в ряду $Ni^{2+}-Mg^{2+}-Co^{2+}-Fe^{2+}-Mn^{2+}$ увеличивается параметр b в структурах от 7.98 Å в дифосфатах никеля до 8.36 Å в дифосфатах марган-

ца. Таким образом, новый магниевый дифосфат, изученный в настоящей работе, хорошо укладывается в эту закономерность (табл. 4).

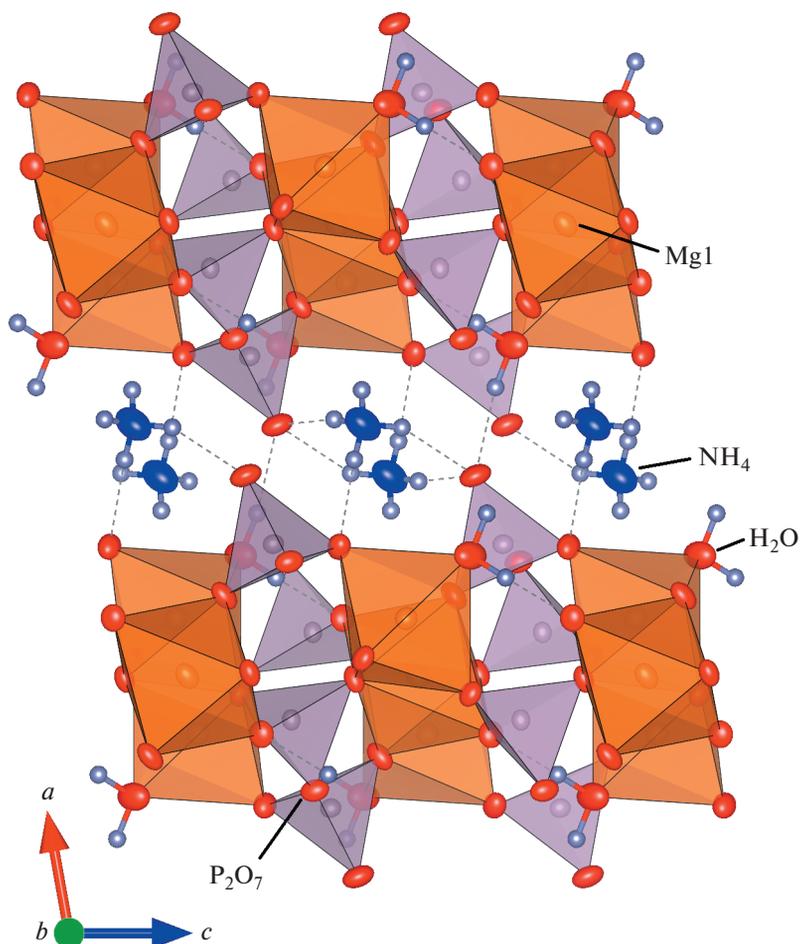


Рис. 1. Проекция кристаллической структуры $(\text{NH}_4)_2[\text{Mg}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ на плоскость ac .

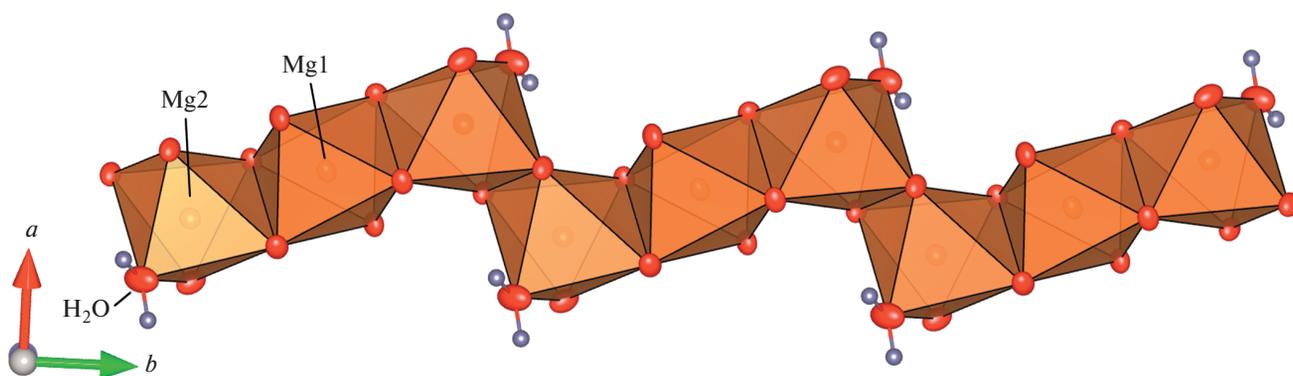


Рис. 2. Октаэдры MgO_6 двух типов в структуре $(\text{NH}_4)_2[\text{Mg}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$.

Модель кристаллической структуры дифосфата магния состоит из слоев $[\text{Mg}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$, параллельных плоскости bc , и катионов NH_4^+ , занимающих полости межслоевого пространства. Отметим, что в [1] выбрана нестандартная установка $P2_1/a$, что приводит к несоответствию ори-

ентации слоев относительно осей a, b, c в настоящей работе и в [1]. Слои сложены направленными вдоль оси b зигзагообразными цепочками, состоящими из MgO_6 -октаэдров двух типов. Атом Mg1 расположен в центре инверсии, а Mg2 — в общей позиции. Кислородные октаэдры Mg_2O_6

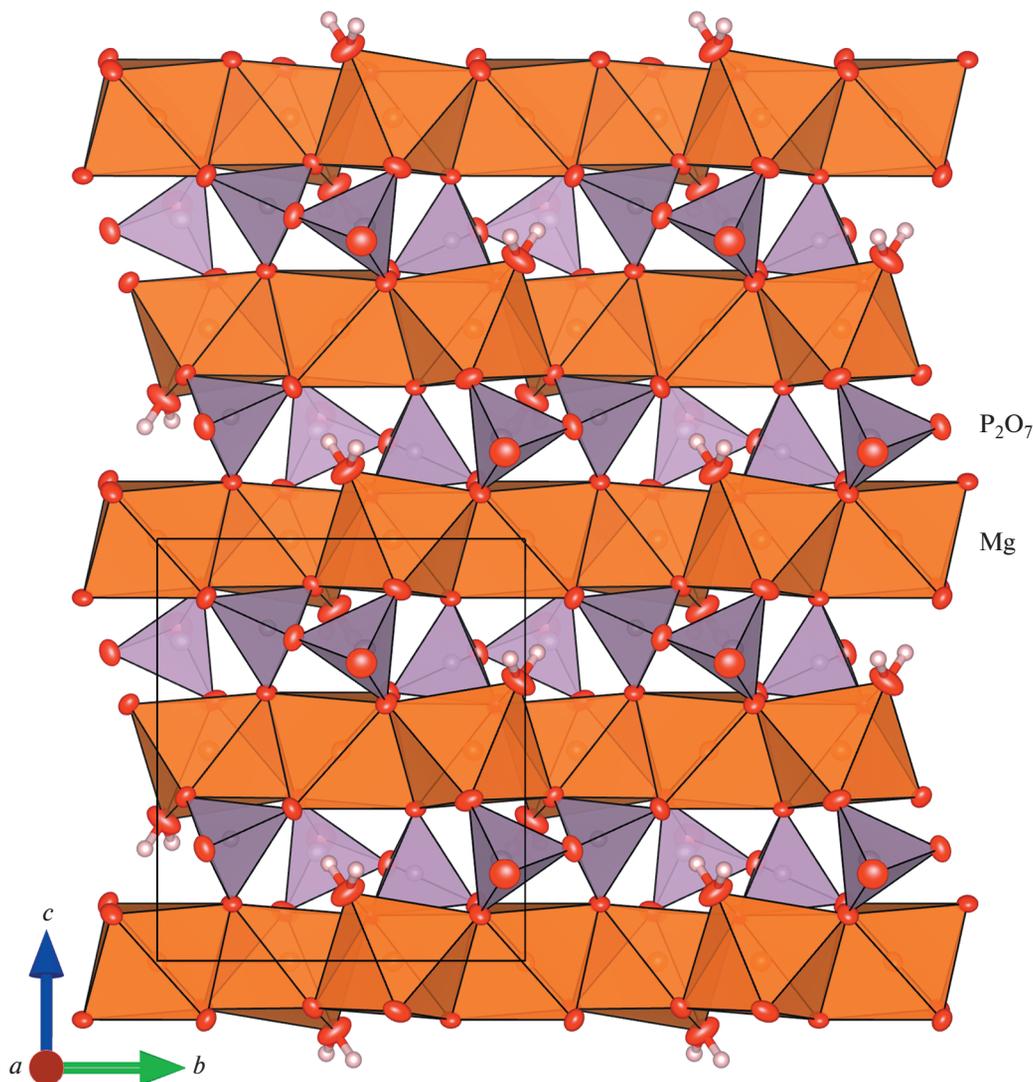


Рис. 3. Слой $[\text{Mg}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$ с диортогруппами P_2O_7 и зигзагообразными цепочками из MgO_6 в проекции bc .

более искаженные (рис. 2, табл. 3). Октаэдры двух типов соединяются друг с другом по ребрам (рис. 2), а сами цепочки соединяются по вершинам с диортогруппами P_2O_7 , в которой фосфор занимает две разные общие позиции (рис. 3). Атомы водорода, входящие в катион NH_4^+ , образуют водородные связи с атомами кислорода – вершинами фосфорных тетраэдров, а также с атомами кислорода, соединяющими полиэдры MgO_6 и PO_4 (рис. 1). Атомы водорода молекулы воды связаны со “свободными” вершинами PO_4 -тетраэдров и с общими вершинами MgO_6 -октаэдров и PO_4 -тетраэдров. Таким образом осуществляется связывание слоев.

Спектроскопия комбинационного рассеяния света. Для нового соединения $(\text{NH}_4)_2[\text{Mg}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ в пределах волновых чисел от 0 до 4000 см^{-1} полу-

чен спектр КРС (рис. 4). Обработка экспериментального спектра проведена по программе Spectragryph [17]. В литературе не обнаружено спектров КРС, относящихся к данному структурному типу. В связи с этим интерпретация пиков возможна только на основе данных рентгенодифракционных экспериментов и спектров КРС других дифосфатов. Наиболее интенсивные пики находятся в диапазоне частоты сдвига КРС $720\text{--}820\text{ см}^{-1}$ (табл. 5). Линии 734 и 758 см^{-1} относятся соответственно к асимметричным (ν_{as}) и симметричным (ν_s) растяжениям мостиковых связей $\text{P}\text{--}\text{O}\text{--}\text{P}$ [18, 19]. Пики, лежащие в интервале до 350 см^{-1} , скорее всего связаны с внешними, торсионными и деформационными колебаниями [19], а пик при 3722 см^{-1} связан с колебаниями связи $\text{O}\text{--}\text{H}$ в молекулах воды [20, 21].

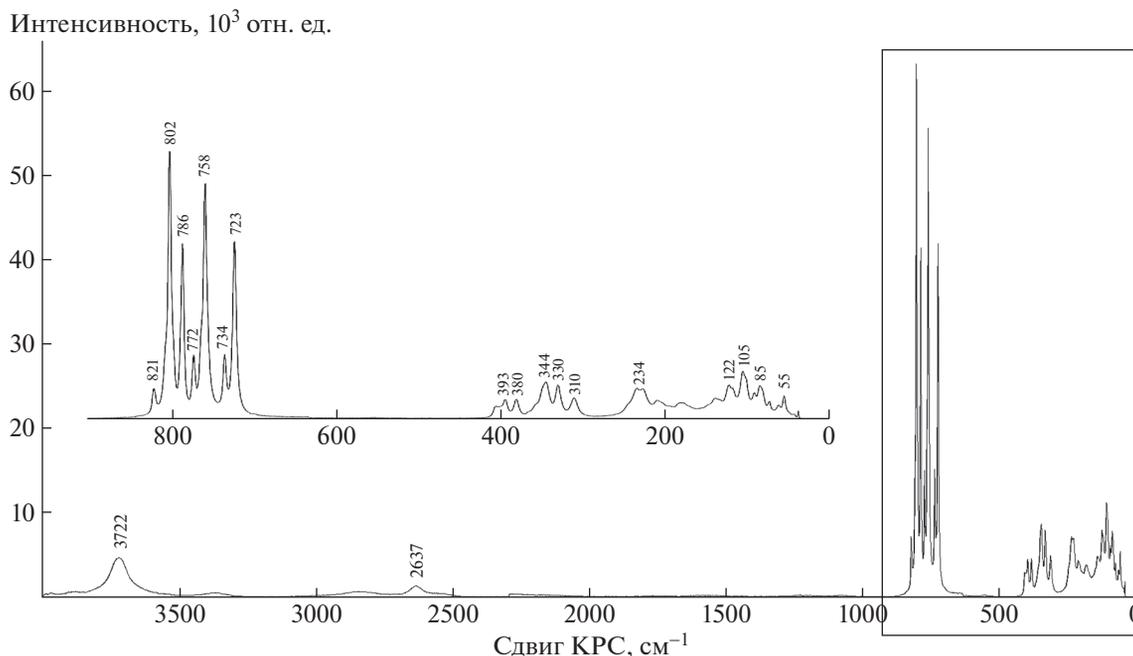


Рис. 4. Спектр КРС $(\text{NH}_4)_2[\text{Mg}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$. На вставке – увеличенная область, выделенная прямоугольником.

Таким образом, в работе впервые синтезировано новое магниевое соединение из группы $A_2M_3[P_2O_7]_2(H_2O)_2$, изучены его химический состав и структура. Показано, что модель кристаллической структуры состоит из слоев, сложенных октаэдрами MgO_6 и группировками P_2O_7 и разделенных крупными катионами NH_4^+ . Впервые методом спектроскопии КРС получены данные о соединении структурного семейства, к которому относится новая фаза $(\text{NH}_4)_2[\text{Mg}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$, подтверждающие вхождение молекулы воды в структуру, а также наличие группировки P_2O_7 . В дальнейшем представляет интерес продолжить изучение фазообразования полимеризованных фосфатов в различных системах.

Рентгеноструктурные исследования выполнены с использованием оборудования ЦКП ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках госзадания ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lightfoot P., Cheatham A.K., Sleight A.W. // J. Solid State Chem. 1990. V. 85 (2). P. 275.
2. Rouse R.C., Peacor D.R., Freed R.L. // Am. Mineral. 1988. V. 73. P. 168.
3. Cooper M.A., Hawthorne F.C. // Can. Mineral. 1999. V. 37. P. 73.
4. Popova V.I., Popov V.A., Sokolova E.V. et al. // N. Jb. Miner. Mh. 2002. V. 3. P. 117.
5. Elliott P., Brugger J., Caradoc-Davies T., Pring A. // Mineral. Mag. 2013. V. 77. № 3. P. 385.
6. Chippindale A.M., Gaslain F.O.M., Bond A.D., Powell A.V. // J. Mat. Chem. 2003. V. 13. № 8. P. 1950.
7. Agilent Technologies. CrysAlisPro Software System, Version 41_64.119a. Agilent Technologies Limited. Oxford. England.
8. Palatinus L. // Acta Cryst. A. 2004. V. 60. P. 604.
9. Petricek V., Dusek M., Palatinus L. // Z. Krist. 2014. B. 229. № 5. S. 345.
10. Becker P.J., Coppens P. // Acta Cryst. A. 1974. V. 30. P. 129.
11. Momma K., Izumi F. // J. Appl. Cryst. 2011. V. 44. P. 1272.
12. Кирюхина Г.В. Кристаллические структуры ряда синтетических аналогов минералов с амфотерными металлами: Дис. ... канд. геол.-мин. наук. М.: МГУ, 2016.
13. Wei Y., Gies H., Tian Zh. et al. // Inorg. Chem. Commun. 2010. V. 13. P. 1357.
14. Yang J., Zhang X., Liu B. et al. // Acta Cryst. E. 2012. V. 68. P. 47.
15. Liu B., Zhang X., Wen L., Huang Y.-X. // Acta Cryst. E. 2012. V. 68. P. 5.
16. Кирюхина Г.В., Якубович О.В., Димитрова О.В., Волков А.С. // Кристаллография. 2016. Т. 61. № 5. С. 774.
17. Menges F. Spectragryph – Optical Spectroscopy Software. Version 1.2.15. 2020. <http://www.effemm2.de/spectragryph>
18. Parajón-Costa B.S., Mercader R.C., Baran E.J. // J. Phys. Chem. Solids. 2013. V. 74. № 2. P. 354.
19. Harcharras M., Ennaciri A., Capitelli F., Mattei G. // Vib. Spectr. 2003. V. 33. № 1. P. 189.
20. Raman Data and Analysis. Raman Spectroscopy for Analysis and Monitoring. Horiba Limited. Japan.
21. Stefov V., Soptrajanov B., Kuzmanovski I. et al. // J. Mol. Struct. 2005. V. 752. P. 60.

СТРУКТУРА НЕОРГАНИЧЕСКИХ
СОЕДИНЕНИЙ

УДК 548.736

СИНТЕЗ И СТРУКТУРА МОНОКРИСТАЛЛОВ $Sc_{2-x}Tm_x(VO_3)_2$ © 2022 г. А. М. Антипин^{1,*}, Е. А. Волкова², В. Н. Ковалев², Е. Ю. Боровикова^{2,3}, В. О. Япаскурт²¹Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН, Москва, Россия²Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия³Лаборатория природоподобных технологий и техносферной безопасности Арктики, Кольский научный центр РАН, Апатиты, Россия

*E-mail: antipin@physics.msu.ru

Поступила в редакцию 12.12.2021 г.

После доработки 10.01.2022 г.

Принята к публикации 10.01.2022 г.

Впервые методом спонтанной кристаллизации из раствора в расплаве в тройной системе Tm_2O_3 – Sc_2O_3 – VO_3 получены пластинчатые монокристаллы $Sc_{2-x}Tm_x(VO_3)_2$. Их химический состав и структурные особенности изучены методами энергодисперсионного анализа, ИК-спектроскопии и рентгеноструктурного анализа. Установлено, что структурным прообразом соединений является доломит, однако в структуре обнаружены две дополнительные низкокзаселенные позиции атомов скандия и дефицит атомов бора.

DOI: 10.31857/S0023476122040038

ВВЕДЕНИЕ

Синтез и комплексные исследования новых кристаллических материалов сложного химического состава – актуальная научная задача. Подобные материалы могут обладать полифункциональными свойствами, необходимыми для создания новейших высокоэффективных технических устройств. Так, использование полифункциональных материалов является одним из способов миниатюризации устройств лазерной магнитоэлектронной техники. К перспективным объектам, обладающим полифункциональными опто- и магнитоэлектронными свойствами, относятся бораты редкоземельных элементов, в частности хантитоподобные ортобораты с химической формулой $RM_3(VO_3)_4$, где ($R^{3+} = Y, La-Lu, M^{3+} = Al, Fe, Cr, Ga, Sc$) [1–5]. Однако фазообразование скандиевых боратов системы R_2O_3 – Sc_2O_3 – VO_3 недостаточно изучено.

В [6] методом твердофазного синтеза получена серия скандиевых боратов $LnSc(VO_3)_2$ для $Ln = Y, Ho, Er, Tm, Yb, Lu$. В результате рентгенодифракционных исследований поликристаллических образцов показано, что структура соединений соответствует структурному типу кальцита (пр. гр. $R\bar{3}c$), в которой атомы скандия и редкоземельного катиона окружены шестью атомами кислорода, формирующими октаэдры LnO_6 и ScO_6 . Структуру $LnSc(VO_3)_2$ можно описать как трехмерный каркас, состоящий из связанных вершинами ок-

таэдров LnO_6 и ScO_6 . Каждый атом кислорода участвует в образовании планарных VO_3 -треугольников, которые отделяют друг от друга Ln - и Sc -полиэдры в плоскости ab . Было указано, что катионы редкоземельных элементов и скандия занимают одну и ту же кристаллографическую позицию. Однако достоверно определить соотношение в ней металлов не удалось. Также в работе были изучены зависимости обратной магнитной восприимчивости соединений $LnSc(VO_3)_2$ в диапазоне 100–300 К. Показано, что соединения являются парамагнетиками. В связи с этим синтез и комплексное исследование монокристаллов поликомпонентных систем “(R_2O_3 – Sc_2O_3 – VO_3)–растворитель” представляет интерес. Поиск и исследование структурных особенностей и физических характеристик новых соединений этой системы необходимы для совершенствования методики направленного синтеза материалов с заданными физическими свойствами.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Кристаллы $Sc_{2-x}Tm_x(VO_3)_2$ получены методом спонтанной кристаллизации из раствора-расплава в интервале температур 990–850°C. Кристаллообразующими компонентами служили оксиды тулия, скандия и бора в соотношении $Tm_2O_3 : Sc_2O_3 : V_2O_5 = 1 : 3 : 4$. В качестве растворителя брали вольфрамат лития Li_2WO_4 , содержание которого в исходной шихте составляло

Таблица 1. Кристаллографические характеристики, данные эксперимента и результаты уточнения структуры $\text{TmSc}(\text{BO}_3)_2$

Химическая формула	$\text{Sc}_{1.95}\text{Tm}_{0.25}\text{B}_{1.80}\text{O}_6$
Пр. гр., Z	$R\bar{3}, 3$
$a, c, \text{Å}$	4.782(1), 15.472(2)
$V, \text{Å}^3$	1353.3(2)
$D, \text{г/см}^3$	4.020(1)
Излучение; $\lambda, \text{Å}$	$\text{MoK}\alpha$; 0.71069
$\mu, \text{мм}^{-1}$	8.67(1)
$T, \text{К}$	295
Размер образца, мм	$0.28 \times 0.24 \times 0.21$
Дифрактометр	XCalibur Eos S2
Тип сканирования	ω
Учет поглощения; $T_{\text{мин}}, T_{\text{макс}}$	0.84222/1.0000
$\theta_{\text{макс}}, \text{град}$	45.29
Пределы h, k, l	$-9 \leq h \leq 9, -9 \leq k \leq 9,$ $-30 \leq l \leq 30$
Число отражений: измеренных/независимых/ $I > 3\sigma(I)$	7432/528/447
Метод уточнения	МНК по F^2
Число уточняемых параметров	29
Учет экстинкции, k	0.12 (тип 1 Лоренц, изотропная [10])
$R/R_w, \%$	1.78/6.20
S	1.00
$\Delta\rho_{\text{мин}}/\Delta\rho_{\text{макс}}, \text{э/Å}^3$	-0.56/0.50
Программы	CrysAlis [7], Jana2006 [9]

50 мас. %. При синтезе использовали оксиды Tm_2O_3 и Sc_2O_3 чистотой 99.996%, все остальные реактивы соответствовали стандарту ХЧ.

Химический состав монокристалла изучали в Лаборатории локальных методов исследования вещества Геологического факультета при помощи энергодисперсионного спектрометра X-Maxⁿ-50 (Oxford Instruments Ltd., GB), установленного на базе растрового электронного микроскопа JSM-IT500 (Jeol Ltd., Japan) с вольфрамовым термоэмиссионным катодом (приобретен в рамках “Программы развития МГУ”). Полированный срез кристалла фиксировали в таблетке из эпоксидной смолы и покрывали пленкой углерода толщиной ~25 нм. Анализ состава проведен при ускоряющем напряжении 20 кВ и силе тока электронного зонда 0.7 нА (прямое измерение с применением цилиндра Фарадея). Время накопления спектра (live time) составляло 100 с, “мертвое” время измерительной системы (dead time) — около 25%. В качестве стандартов использовали:

LaB_6 ($B - K\alpha$), Al_2O_3 ($O - K\alpha$), ScPO_4 ($\text{Sc} - K\alpha$), TmPO_4 ($\text{Tm} - L\alpha$). Измерение стандартов проводили в тех же условиях, что и анализ исследуемого вещества. В качестве стандарта сравнения использовали металлический Co. Результаты обрабатывали с применением коррекционной поправки по модели ХРР-коррекции при помощи программы INCZ, версия 21b (Oxford Instruments Ltd., GB).

Рентгеноструктурные исследования монокристалла проведены на дифрактометре Xcalibur Eos S2 ($\text{MoK}\alpha, \lambda = 0.71073 \text{ Å}$) при комнатной температуре. Для эксперимента были отобраны несколько изометричных монокристаллов без видимых включений и дефектов, линейные размеры которых не превышали 0.3 мм. Образцы подвергались первичному рентгеновскому анализу, в результате которого был выбран кристалл с наилучшими профилями дифракционных пиков и сходимостью интенсивностей эквивалентных по симметрии дифракционных отражений. По результатам предварительных экспериментов составлено задание для полного дифракционного эксперимента в диапазоне $\theta 3.95^\circ - 45.29^\circ$. Обработку экспериментальных данных, поиск и интегрирование пиков, введение поправок на фактор Лоренца, поляризацию и поглощение (по форме образца) проводили с помощью пакета программ CrysAlisPro [7]. Для исследованного образца определена тригональная элементарная ячейка с параметрами $a = 4.7817(1), b = 4.7817(1), c = 15.4747(6) \text{ Å}, \gamma = 120^\circ$, в рамках которой проиндексировано более 87% всех зарегистрированных отражений, что свидетельствует о достаточно высоком качестве монокристалла. В ходе анализа двумерных сечений обратного пространства сверхструктурные рефлексии не выявлены. Модель кристаллической структуры определена методом charge flipping (переброски заряда) [8] и уточнена по программе Jana2006 [9]. Данные эксперимента, кристаллографические характеристики и результаты уточнения структуры представлены в табл. 1. Информация об исследованной структуре депонирована в Банк данных неорганических структур: ICSD/CCDC № 2128030.

ИК-спектр образца $\text{Sc}_{2-x}\text{Tm}_x(\text{BO}_3)_2$, приготовленного методом тонкодисперсных пленок на подложке КВг, получен на ИК-фурье-спектрометре ФСП-1201 в диапазоне частот 4000–400 см^{-1} со спектральным разрешением ~2 см^{-1} . Область 1450–4000 см^{-1} не содержит полос поглощения, что свидетельствует об отсутствии молекул воды или ионов гидроксила в структуре исследуемого соединения.

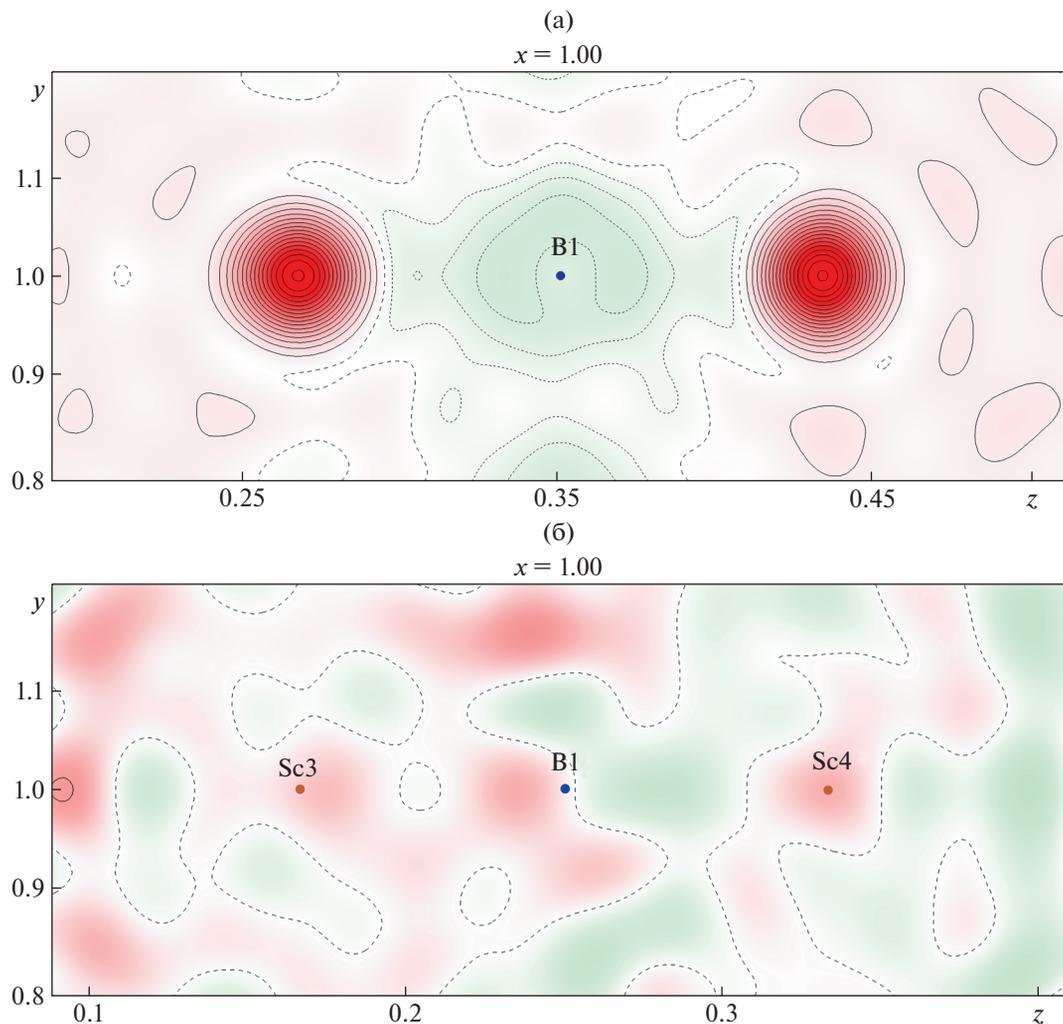


Рис. 1. Карты разностной электронной плотности, построенные в окрестности позиции атома бора: а – на начальном этапе уточнения, шаг изолинии $0.5 \text{ e}/\text{Å}^3$; б – на заключительном этапе уточнения, шаг изолинии $0.3 \text{ e}/\text{Å}^3$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Из раствора-расплава получены прозрачные пластинчатые монокристаллы тулий-скандиевого бората размером до 2 мм. При анализе их состава была рассчитана усредненная химическая формула $\text{Sc}_{1.78(2)}\text{Tm}_{0.34(2)}\text{B}_{1.82(4)}\text{O}_6$ (расчет на шесть атомов O).

Базовая модель кристаллической структуры, включающая в себя две позиции атомов скандия, позицию атома бора и позицию атома кислорода, найдена с помощью утилиты Superflip [8] и соответствует структурному типу доломита [11]. Уточнение координат атомов и их тепловых параметров в анизотропном приближении привело к значениям факторов расходимости $R = 8.96\%$, $R_w = 22.99\%$, $S = 3.63$ и величинам остаточной электронной плотности $\Delta\rho_{\text{мин}} = -2.56$ и $\Delta\rho_{\text{макс}} = 11.89 \text{ e}/\text{Å}^3$. Наибольшие пики остаточной электронной плотности обнаружены в позициях Sc1 и

Sc2. Уточнение заселенности этих позиций привело к значениям 1.43 и 1.42 для Sc1 и Sc2 соответственно, что свидетельствует о присутствии более тяжелого катиона в обеих позициях атомов скандия. Исходя из близости ионных радиусов $r(\text{Sc}^{3+}) = 0.745$ и $r(\text{Tm}) = 0.88 \text{ Å}$ было сделано предложение, что атомы тулия располагаются в позициях скандия. Их учет привел к снижению значений факторов расходимости и величин остаточной электронной плотности вблизи смешанных позиций Sc1/Tm1 и Sc2/Tm2. Полученная на данном этапе уточнения модель кристаллической структуры согласуется с моделью [6] для соединения $\text{TmCr}(\text{VO}_3)_2$. В ходе дальнейшего анализа распределения электронной плотности были выявлены два наиболее значимых пика 7.64 и $7.35 \text{ e}/\text{Å}^3$, соответствующих частным положениям (рис. 1а). Эти же пики были обнаружены на картах электронной плотности, построенных по

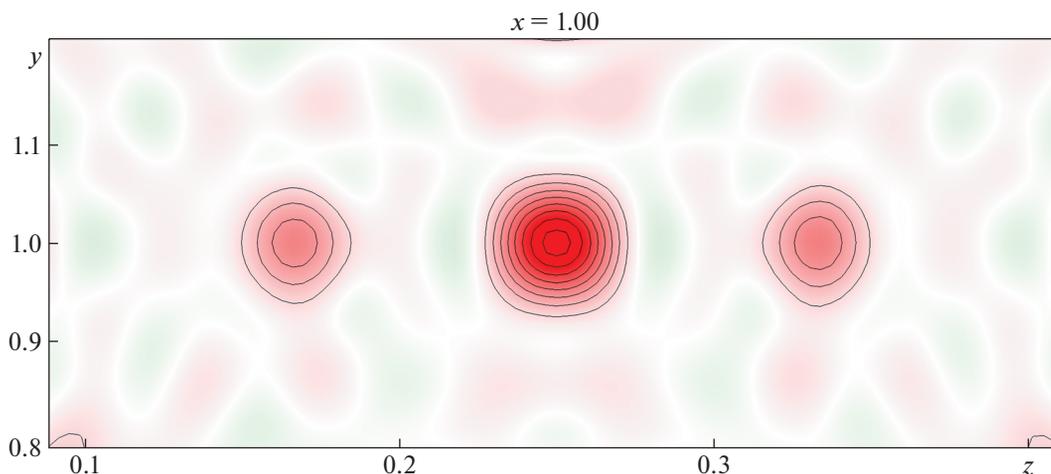


Рис. 2. Карты электронной плотности, построенные по экспериментальным структурным факторам вблизи позиции атома бора, шаг изолинии 3 э/Å^3 .

экспериментальным структурным факторам, что дополнительно свидетельствует об отсутствии наведенных ошибок и наличии материи в этой позиции (рис. 2). Кроме того, в позиции атома бора В1, находящейся между максимумами, выявлен минимум электронной плотности -1.93 э/Å^3 (рис. 1а). Каждый из обнаруженных максимумов окружен шестью атомами кислорода на расстояниях $\sim 1.90 \text{ Å}$ (три расстояния) и $\sim 2.14 \text{ Å}$ (три расстояния). Попытка локализовать в этой позиции атомы тулия не увенчалась успехом. В то же время подобное кислородное окружение часто встречается у атомов скандия [12–14], что позволяет предположить наличие дополнительных позиций скандия в структуре. Учет двух скандиевых позиций Sc3 и Sc4 в анизотропном приближении параметров атомных смещений привел к существенному снижению факторов расходимости и уменьшению пиков остаточной электронной плотности (рис. 1б). Факторы заселенности вновь обнаруженных катионных позиций, вычисленные методом наи-

меньших квадратов (МНК), близки и составили около 5%. Введение в модель кристаллической структуры дополнительных позиций атомов скандия привело к нарушению электронейтральности химической формулы соединения, поэтому следующим шагом стало одновременное уточнение параметров заселенности всех атомных позиций. Суммарная заселенность двух смешанных позиций Sc1/Tm1 и Sc2/Tm2 равна единице, а их соотношение практически не изменилось, как и заселенность позиции атома кислорода O1 (табл. 2). Был выявлен дефицит атомов бора — заселенность их позиций составила 90%. Таким образом, суммарная заселенность трех катионных позиций В1, Sc3 и Sc4, рассчитанная МНК без ввода дополнительных условий и ограничений, равна единице (табл. 2). Выявленный дефицит атомов B^{3+} компенсирует присутствие дополнительных катионов Sc^{3+} и делает химическую формулу изученного кристалла электронейтральной. В соответствии с параметрами заселенности атомных позиций рассчитана итоговая химическая формула исследованного монокристалла $\text{Sc}_{1.95(2)}\text{Tm}_{0.25(1)}\text{B}_{1.80(2)}\text{O}_6$. Дефицит атомов бора и избыток атомов скандия в структуре хорошо согласуются с данными, полученными в результате химического анализа образцов. Итоговые параметры уточнения представлены в табл. 1, координаты атомов, их тепловые параметры и факторы заселенности позиций — в табл. 2.

В изученной структуре атомы скандия и тулия окружены шестью атомами кислорода, а атомы бора находятся в кислородном треугольнике (табл. 3). Модель кристаллической структуры удобно представить в виде налагающихся решеток основной матрицы $\text{Tm}_x\text{Sc}_{2-x}(\text{BO}_3)_2$, соответствующей структурному типу доломита, и решеток, в которых отсутствуют атомы бора, а пустоты

Таблица 2. Координаты атомов, значения заселенности позиций (q) и эквивалентные тепловые параметры ($U_{\text{экв}}$) атомов в структуре $\text{Sc}_{1.95}\text{Tm}_{0.25}\text{B}_{1.80}\text{O}_6$

Атом	x/a	y/b	z/c	q	$U_{\text{экв}}, \text{Å}^2$
Sc1	0.3333	0.6667	0.1667	0.868(4)	0.008(1)
Tm1	0.3333	0.6667	0.1667	0.132(4)	0.008(1)
Sm2	0.6667	0.3333	0.3333	0.869(4)	0.008(1)
Tm2	0.6667	0.3333	0.3333	0.131(4)	0.008(1)
Sc3	1	1	0.3333(4)	0.05(1)	0.007(1)
Sc4	1	1	0.3333(4)	0.05(1)	0.007(1)
B1	1	1	0.2499(1)	0.90(1)	0.008(1)
O1	0.7106(1)	0.7106(1)	0.2498(1)	1	0.011(1)

между основными позициями Sc1/Tm1 и Sc2/Tm2 заняты полиэдрами ScO₆ (рис. 3). Расстояние между позицией атома бора и позициями атомов скандия Sc3 и Sc4 составляет всего ~1.6 Å, и в соответствии со значениями заселенности этих позиций атомы бора и скандия распределены в структуре статистически (рис. 4). В решетках основной матрицы скандиевые полиэдры соединяются вершинами в соответствии с расположением полиэдров в структуре доломита. Интересно, что в решетках с избытком скандия полиэдры соединяются друг с другом гранями. Такое расположение катионных полиэдров встречается редко и для атомов скандия обнаружено впервые. В соответствии с третьим правилом Полинга соединение полиэдров по граням снижает устойчивость структуры, однако в изученном кристалле количество таких решеток невелико.

В ИК-спектре образца Sc_{1.95}Tm_{0.25}B_{1.80}O₆ представлены полосы внутренних колебаний треугольников BO₃. Их анализ для структур ScBO₃ (пр. гр. $R\bar{3}c$, фактор-группа D_{3d} , симметрия позиции атома бора D_3) и Sc_{1.95}Tm_{0.25}B_{1.80}O₆ (пр. гр. $R\bar{3}$, фактор-группа C_{3i} , симметрия позиции атома бора C_3) приведен в табл. 4. Таким образом, в ИК-спектре Sc_{1.95}Tm_{0.25}B_{1.80}O₆ должны наблюдаться четыре полосы колебаний: $2A_u(\nu_1, \nu_2) + 2E_u(\nu_3, \nu_4)$, а в спектре ScBO₃ в области валентных симметричных колебаний ν_1 фактор-групповой анализ не предсказывает активных колебаний. В экспериментальном ИК-спектре присутствуют одиночные полосы валентных симметричных ν_1 (935 см⁻¹) и деформационных асимметричных ν_4 (637 см⁻¹) колебаний и заметно расщепление полос валентных асимметричных ν_3 (1262, 1202 см⁻¹) и деформационных симметричных ν_2 (775, 746 см⁻¹) колебаний (рис. 5). Расщепление полос колебаний ν_2 также наблюдалось ранее в спектрах ортоборатов со структурным типом кальцита (пр. гр. $R\bar{3}c$), в том числе в спектре ScBO₃ [15], а расщепление одновременно полос колебаний ν_2 и ν_3 – в ИК-спектре минерала норденшельдина CaSn(BO₃)₂, изоструктурного доломиту (пр. гр. $R\bar{3}$) [16]. Это явление было объяснено влиянием разных изотопов бора, содержащихся в естественной смеси (~19.8% B¹⁰ и ~80.2% B¹¹), и доказано экспериментально с помощью варьирования изотопного состава бора в кристаллах синтезированных ортоборатов [15]. В области валентных симметричных колебаний наблюдается слабая полоса 935 см⁻¹, появление которой предсказано фактор-групповым анализом при понижении симметрии структуры от $R\bar{3}c$ до $R\bar{3}$. Также характерной особенностью ИК-спектра Sc_{1.95}Tm_{0.25}B_{1.80}O₆ является сдвиг наиболее интенсивной полосы колебаний

Таблица 3. Межатомные расстояния в структуре Sc_{1.95}Tm_{0.25}B_{1.80}O₆

Атомы	Расстояние, Å
Sc1/Tm1–O1	2.136(1) × 6
Sc2/Tm2–O1	2.143(1) × 6
B1–O1	1.384(1) × 3
B1–Sc3	1.292(6)
B1–Sc4	1.287(6)
Sc3–O1	1.894(4) × 3
Sc3–O1	2.143(4) × 3
Среднее	2.0185
Sc4–O1	1.889(4) × 3
Sc4–O1	2.138(4) × 3
Среднее	2.0135

Таблица 4. Анализ внутренних колебаний треугольных групп BO₃ в структуре Sc_{1.95}Tm_{0.25}B_{1.80}O₆

Тип колебаний	Группа идеального треугольника BO ₃ D_{3h}	Симметрия треугольной группы BO ₃ C_3	Фактор группы C_{3i}
ν_1	A'_1	A	$A_g + A_u$
ν_2	A''_1	A	$A_g + A_u$
ν_3	E'	E	$E_g + E_u$
ν_4	E'	E	$E_g + E_u$

ν_3 в область меньших волновых чисел по сравнению со спектром ScBO₃. Изменение волнового числа валентных колебаний ионов в треугольниках BO₃ определяется силовыми постоянными связей B–O, которые пропорциональны валентным усилиям связи и, следовательно, обратно пропорциональны длине валентной связи B–O [17–20]. Таким образом, уменьшение частоты валентных колебаний отражает увеличение расстояний B–O в борном треугольнике, что соответствует экспериментальным данным: расстояние B–O в структуре ScBO₃ – 1.3752(5) Å [19], в синтезированном Sc_{1.95}Tm_{0.25}B_{1.80}O₆ – 1.384(1) Å.

В [6] методом порошковой рентгеновской дифракции была изучена серия хромовых и скандиевых боратов с различными редкоземельными металлами. В работе сообщалось, что прообразом

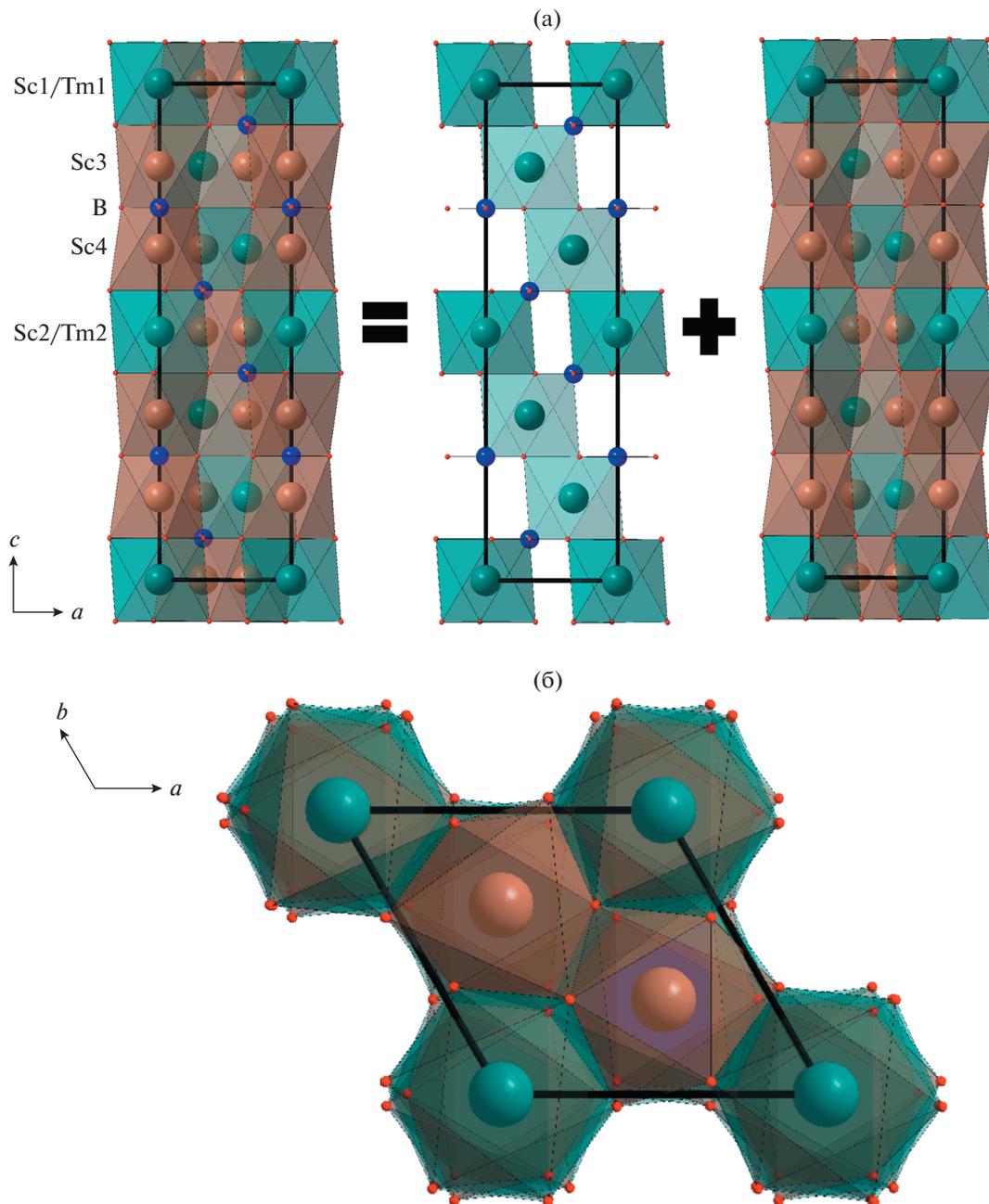


Рис. 3. Проекция модели кристаллической структуры на плоскость: а – ac , б – ab .

хромовых боратов $LnCr(BO_3)_2$ ($Ln = Y, Ho, Er, Tm, Yb, Lu$) является доломит, а скандиевых $LnSc(BO_3)_2$ ($Ln = Y, Ho, Er, Tm, Yb, Lu$) – кальцит. Полученная в настоящей работе модель кристаллической структуры $Sc_{1.95}Tm_{0.25}V_{1.80}O_6$ отличается от модели структуры [6]. В первую очередь различия связаны с размерами элементарных ячеек изученных кристаллов и определением структурного прообраза. Кроме того, в настоящей работе локализованы дополнительные позиции атомов скандия и

выявлен дефицит атомов бора. В [6] была определена пр. гр. $R\bar{3}c$, однако полученные в настоящей работе монокристаллы соответствуют пр. гр. $R\bar{3}$. Существенные различия в описанных моделях кристаллических структур позволяют предположить наличие полиморфизма в этих кристаллах, однако этот вопрос требует дальнейшего изучения.

Эксперименты по синтезу и анализ структурных особенностей выполнены при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант

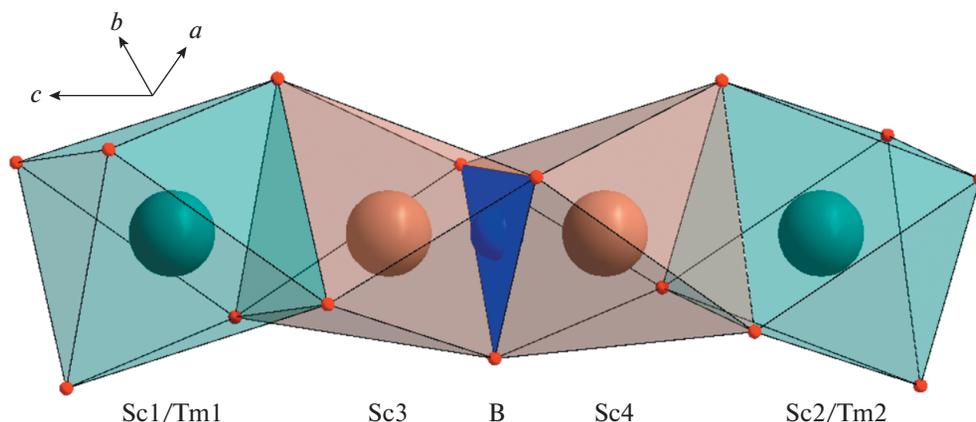


Рис. 4. Расположение кислородных полиэдров Sc1/Tm1, Sc2/Tm2, Sc3, Sc4 и B.

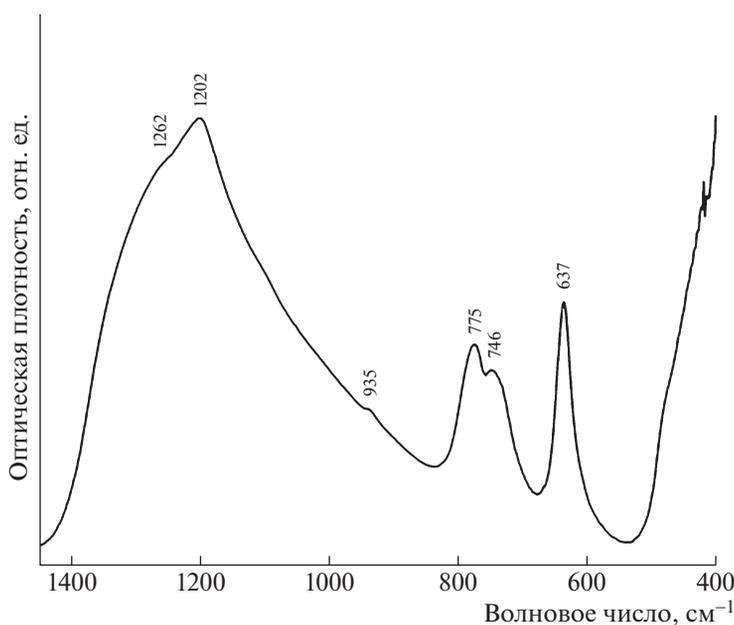


Рис. 5. ИК-спектр $\text{Sc}_{1.95}\text{Tm}_{0.25}\text{B}_{1.80}\text{O}_6$.

№ 19-12-00235), как и спектроскопические исследования (грант № 20-77-10065). Рентгеноструктурные исследования выполнены с использованием оборудования ЦКП ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках госзадания ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Leonyuk N.* // Prog. Cryst. Growth Charact. Mater. 1995. V. 31. P. 279.
2. *Kuz'Micheva G.M., Kaurova I., Rybakov V.B., Pod-bel'Skiy V.V.* // Crystals. 2019. V. 9. P. 100.
3. *Leonyuk N.I., Maltsev V.V., Volkova E.A. et al.* Ytterbium and Erbium Co-doped Rare-Earth Aluminum Borate Crystals as New Materials for Eye-Safe Lasers: Flux Growth and Characterization // Handbook of Ecomaterials. / Eds. Martínez L.M.T. et al. Springer Int. Publ., 2018. https://doi.org/10.1007/978-3-319-48281-1_118-1
4. *Demesh M., Gorbachenya K., Kisel V. et al.* // OSA Continuum. 2021 V. 4. P. 822.
5. *Kuzmin N.N., Maltsev V.V., Volkova E.A. et al.* // Inorg. Mater. 2020. V. 56. P. 828.
6. *Doin Yo., Satou T., Hinatsu Yu.* // J. Solid State Chem. 2013. V. 206. P. 151.
7. Rigaku Oxford Diffraction, CrysAlis Pro Software System, Version 41_64.119a Rigaku Corporation, Oxford, UK, 2018.

8. *Palatinus L.* // *Acta Cryst. A.* 2004. V. 60. P. 604.
9. *Petricek V., Dusek M., Palatinus L.* // *Z. Kristallogr.* 2014. B. 229. S. 345.
10. *Becker P.J., Coppens P.* // *Acta Cryst. A.* 1974. V. 30. P. 129.
11. *Vicat J., Aléonard S.* // *Mater. Res. Bull.* 1968. V. 3. P. 611.
[https://doi.org/10.1016/0025-5408\(68\)90093-7](https://doi.org/10.1016/0025-5408(68)90093-7)
12. *Thompson P.D., Huang J.-F., Smith R.W., Keszler D.A.* // *J. Solid State Chem.* 1991. V. 95. P. 126.
13. *Dismukes J.P., White J.G.* // *Inorg. Chem.* 1964. V. 3. P. 1220.
14. *Горюнов А.В., Кузьмичева Г.М., Мухин Б.В. и др.* // *Журн. неорган. химии.* 1996. Т. 41. № 10. С. 1605.
15. *Steele W.C., Decius J.C.* // *J. Chem. Phys.* 1956. V. 25. P. 1184.
16. *Li D., Peng M., Bancroft G.M.* // *Can. Mineral.* 1994. V. 32. P. 81.
17. *Kraka E., Larsson J.A., Creme D.* Generalization of the Badger Rule Based on the Use of Adiabatic Vibrational Modes // *Computational Spectroscopy: Methods, Experiments and Applications* / Ed. Grunenberg J. Wiley–VCH Verlag, 2010. Ch. 4. P. 105.
<https://doi.org/10.1002/9783527633272.ch4>
18. *Hardcastle F., Wachs I.* // *Solid State Ionics.* 1991. V. 45. P. 201.
[https://doi.org/10.1016/0167-2738\(91\)90153-3](https://doi.org/10.1016/0167-2738(91)90153-3)
19. *Zhang Y., Hanson D.M.* // *J. Chem. Phys.* 1987. V. 86. P. 666.
<https://doi.org/10.1063/1.452267>
20. *Keszler D.A., Sun H.* // *Acta Cryst. C.* 1988. V. 44. P. 1505.
<https://doi.org/10.1107/s0108270188005086>

СТРУКТУРА НЕОРГАНИЧЕСКИХ
СОЕДИНЕНИЙ

УДК 548.736.6

НОВЫЙ МИКРОПОРИСТЫЙ ДИФОСФАТ ХЛОРИД МЕДИ В РЯДУ
ГОМЕОТИПНЫХ СОЕДИНЕНИЙ: ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЙ СИНТЕЗ,
КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И ОСОБЕННОСТИ
КРИСТАЛЛОХИМИИ© 2022 г. Г. В. Кирюхина^{1,2,*}, О. В. Якубович¹, О. В. Димитрова¹, А. С. Волков¹¹Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия²Институт экспериментальной минералогии РАН, Черноголовка, Россия

*E-mail: g-biralo@yandex.ru

Поступила в редакцию 22.02.2022 г.

После доработки 24.02.2022 г.

Принята к публикации 24.02.2022 г.

Методом дифракции рентгеновских лучей с использованием синхротронного излучения ($\lambda = 0.64066 \text{ \AA}$) при $T = 100 \text{ К}$ изучена кристаллическая структура ($R = 0.052$) нового цеолитоподобного дифосфата хлорида меди $[(\text{NH}_4)_5(\text{H}_2\text{O})_9\text{CaVCl}_3(\text{OH})][(\text{Cu}_6(\text{P}_2\text{O}_7)_4\text{Cl}_3)]$, полученного в виде монокристаллов методом гидротермального синтеза: $a = 17.9357(5)$, $c = 13.5377(4) \text{ \AA}$, пр. гр. $I4/mcm$, $Z = 4$, $\rho_{\text{выч}} = 2.541 \text{ г/см}^3$. Основная структурная единица – тетрамеры меди, образованные четырьмя пирамидами CuO_4Cl , делящими общую вершину – атом Cl. Кластеры состава $\text{Cu}_4\text{O}_{12}\text{Cl}$ объединяются через дифосфатные группы и дополнительные центрированные атомами Cu полиэдры с образованием открытого каркаса смешанного типа. Внутри крупных каналов каркаса распределены катионы NH_4^+ , V^{4+} , Ca^{2+} , анионы $(\text{OH})^-$, Cl^- и молекулы H_2O . Подобные сложные ионные включения характерны для ряда гомеотипных дифосфатов хлоридов меди, проявляющих ионообменные свойства.

DOI: 10.31857/S0023476122040117

ВВЕДЕНИЕ

Кристаллохимическое многообразие фосфатов меди обусловлено ее переменной валентностью, а также способностью ян-теллеровских ионов Cu^{2+} (d^9) в окружении атомов кислорода формировать различные координационные полиэдры: тетрагональные пирамиды и бипирамиды, плоские четырехугольники, тетраэдры и другие многогранники. Оксокомплексы меди, проявляющие свойство амфотерности, могут выполнять кристаллохимическую функцию как катиона (например, в структурах $\text{RbCu}[\text{Al}(\text{PO}_4)_2]$ и $\text{KCu}[\text{Al}(\text{PO}_4)_2]$), центрируя каналы алюмофосфатного паракаркаса совместно с атомами щелочного металла [1, 2]), так и анионообразователя, участвуя в формировании анионных построек смешанного типа [3] вместе с фосфатными тетраэдрами [4, 5]. Большинство известных природных и синтетических оксоослей меди характеризуется достаточно высокой плотностью. Однако среди пористых материалов [6] известны три цеолита – это $[\text{Rb}_4][\text{Cu}_4\text{P}_4\text{O}_{16}]$ с анионным каркасом АВW из медных и фосфатных тетраэдров [7], CuAPO-5 с

медно-алюмофосфатным каркасом типа АFI [8] и CuAPO-31 с “классическим” алюмофосфатным каркасом типа АТО и микропримесью катионов меди [9]. Типы каркасов АВW, АFI, АТО соответствуют классификации атласа цеолитных структур [10]. Сложность получения открытых и пористых каркасных построек на основе меди и фосфора связана с достаточно большим ионным радиусом Cu^{2+} (0.71 \AA) по сравнению с Al^{3+} (0.52 \AA) и P^{5+} (0.31 \AA) [11] и обусловленной этим фактором довольно редкой тетраэдрической координацией катиона Cu^{2+} . Обычно для синтеза цеолитоподобных соединений в качестве темплатов используют либо органические добавки, либо расплавы солей крупных щелочных или щелочноземельных катионов. В настоящей работе представлены результаты гидротермального синтеза монокристаллов каркасного дифосфата хлорида меди с крупными открытыми каналами, заполненными положительно и отрицательно заряженными ионами-включениями NH_4^+ , V^{4+} , Ca^{2+} , $(\text{OH})^-$, Cl^- и молекулами воды.

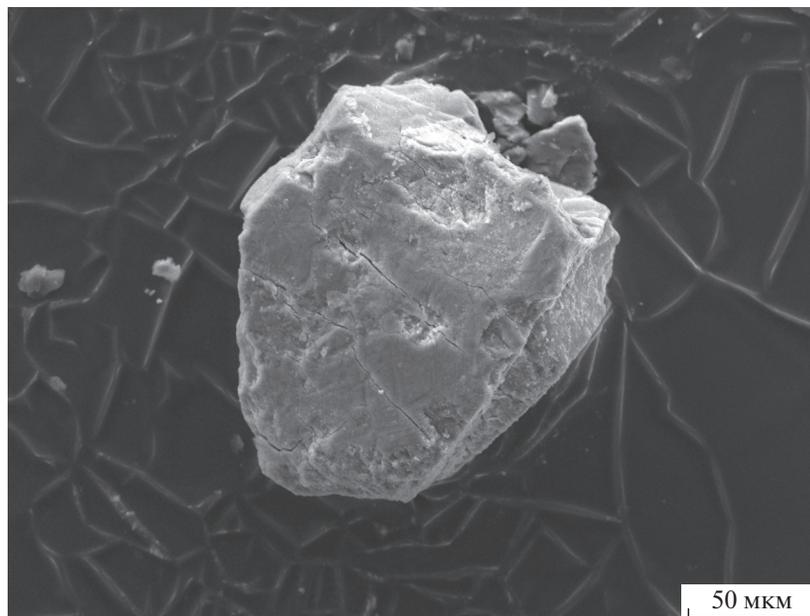


Рис. 1. Изображение кристалла, полученное в режиме детектирования обратно рассеянных электронов в растровом электронном микроскопе.

СИНТЕЗ КРИСТАЛЛОВ, РЕНТГЕНОВСКИЙ ЭКСПЕРИМЕНТ И РАСШИФРОВКА КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ

Смесь реагентов CuCl_2 (1 г, 7.4 ммоль), $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (1 г, 7.6 ммоль), VO_2 (0.5 г, 6 ммоль), CaCl_2 (0.3 г, 2.7 ммоль) была тщательно перемешана в агатовой ступке и засыпана в стандартный автоклав из нержавеющей стали с тефлоновым покрытием объемом 6 мл. Объем заполнения автоклава дистиллированной водой составил 83%. Печь с автоклавом нагревали до 250°C ; эту температуру поддерживали неизменной в течение 20 сут с целью завершения реакций гидротермальной кристаллизации. Охлаждение до комнатной температуры происходило естественным путем в течение суток. Продукты фазообразования были промыты горячей дистиллированной водой и высушены при комнатной температуре. Под бинокулярным микроскопом выделены ограненные, изометричные очень мелкие монокристаллы зеленого цвета (рис. 1). По данным качественного рентгеноспектрального анализа, выполненного на энергодисперсионном спектрометре JEOL JSM-6480LV Oxford X-Max^N в Лаборатории локальных методов исследования вещества кафедры петрологии геологического факультета МГУ, в состав кристаллов входят атомы Cu, V, Ca, Cl, P, N и O.

Рентгеновские экспериментальные данные, необходимые для расшифровки кристаллической структуры, собраны с помощью источника синхротронного излучения ($\lambda = 0.64066 \text{ \AA}$) на многофункциональном дифрактометре PILATUS@SNBL

[12] с детектором PILATUS2M на станции BM01 (SNBL) Европейского центра синхротронного излучения (ESRF, Гренобль). Набор интенсивностей получен при 100 К с использованием охлаждающей приставки Oxford Cryostream 700+. Дифракционные данные обработаны с учетом коррекции фона, поглощения, эффектов Лоренца и поляризации в программе Crystals Pro [13]. Кристаллическая структура решена прямыми методами и уточнена с помощью комплекса программ SHELX [14, 15] в рамках программной среды WinGX [16]. На первом этапе расшифровки структуры были локализованы атомы Cu, P, Cl и O, формирующие упорядоченный каркас смешанного типа. При последующем анализе карт разностного распределения электронной плотности внутри крупных полостей каркаса найдены многочисленные пики, интерпретацию которых проводили на основе их координационного окружения, величин межатомных расстояний, химического состава и баланса валентных усилий. В результате выявленные максимумы электронной плотности были успешно идентифицированы как атомы азота ионов аммония, атомы кислорода молекул воды, а также как катионы Ca^{2+} и V^{4+} , статистически заселяющие позиции в окружении дополнительных дефектных позиций атомов O и Cl. Благодаря использованию низкотемпературных экспериментальных рентгеновских данных, полученных на синхротроне, оказалось возможным локализовать часть атомов водорода в составе групп NH_4^+ и H_2O . Структурные позиции атомов меди, формирующих каркас, оказа-

лись расщепленными и расположенными на расстояниях 0.71(2) и 0.43(2) Å от дополнительных атомов ванадия, которые образуют ванадилльные связи с добавочными атомами кислорода. Кристаллическая структура уточнена в анизотропном приближении тепловых колебаний большинства атомов до $R = 5.2\%$.

Кристаллографические данные, детали рентгеновского эксперимента и результаты уточнения структуры представлены в табл. 1, координаты атомов и параметры тепловых смещений — в табл. 2. Данные о структуре депонированы в банк данных CCDC/FIZ Karlsruhe под номером 2119351. Установленной структуре отвечает следующая кристаллохимическая формула: $(\text{NH}_4)_5(\text{H}_2\text{O})_9\text{Ca}_{1.1}\text{V}_{1.2}\text{Cl}_{3.3}(\text{H}_2\text{O}, \text{OH})_{6.4}[(\text{Cu}_{5.2}(\text{VO})_{0.8})(\text{P}_2\text{O}_7)_4\text{Cl}_3]$, при написании которой квадратными скобками выделена каркасная часть, а прямыми — состав внекаркасной, “гостевой” составляющей в открытых каналах. Идеализированная формула может быть записана как $(\text{NH}_4)_5(\text{H}_2\text{O})_9\text{CaVCl}_3(\text{OH})^{7+}[(\text{Cu}_6(\text{P}_2\text{O}_7)_4\text{Cl}_3)^{7-}]$, $Z = 4$.

АНАЛИЗ МЕЖАТОМНЫХ РАССТОЯНИЙ И ОПИСАНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ

Две симметрично независимые тетрагональные пирамиды CuO_4Cl и тетраэдр PO_4 диортофосфатной группы являются строительными блоками каркаса — основы кристаллической структуры (рис. 2). Атом $\text{Cu}1$ находится в позиции с симметрией 2 и окружен четырьмя кислородными лигандами в общих положениях на расстояниях 1.939(3) Å \times 2 и 1.954(20) Å \times 2 и атомом хлора в высокосимметричной позиции 422, удаленной на 2.750(1) Å (табл. 3). Атом $\text{Cu}2$ с более высокой позиционной симметрией $m2m$ координирован четырьмя атомами O на равных расстояниях 1.944(2) Å по квадрату и атомом Cl на расстоянии 2.756(5) Å, достраивающим полиэдр до тетрагональной пирамиды. Позиции $\text{Cu}1$ и $\text{Cu}2$ статистически расщеплены: на коротких расстояниях 0.71(2) и 0.43(2) Å расположены примесные атомы ванадия (рис. 2). Атомы V1 и V2 образуют сильные ванадилльные связи $\text{V}-\text{O} = 1.61(9)$ и $1.65(3)$ Å с дополнительными кислородными лигандами O10 и O7. Длины связей в фосфатном тетраэдре типичны для пирофосфатов: три из них незначительно варьируются от 1.514(3) до 1.524(2) Å, тогда как существенно увеличенное расстояние 1.619(2) Å отвечает вершинно-мостиковому контакту дифосфатной группы $\text{P}-\text{O}-\text{P}$.

Размноженные осью четвертого порядка пирамиды $\text{Cu}1\text{O}_4\text{Cl}$ образуют тетрамеры $(\text{CuO}_4)_4\text{Cl}$ с общей вершиной — атомом Cl (рис. 3). В направлении [001] такие кластеры связаны между собой дифосфатными группами с формированием лент, вытянутых вдоль оси z (рис. 4). Тетрагональные

Таблица 1. Кристаллографические характеристики, данные эксперимента и уточнения структуры $(\text{NH}_4)_5(\text{H}_2\text{O})_9\text{CaVCl}_3(\text{OH})[(\text{Cu}_6(\text{P}_2\text{O}_7)_4\text{Cl}_3)]$

<i>M</i>	1661.95
Сингония, пр. гр., <i>Z</i>	Тетрагональная, <i>I4/mcm</i> , 4
<i>a</i> , <i>c</i> , Å	17.9357(5), 13.5377(4)
<i>V</i> , Å ³	4354.9(3)
ρ , г/см ³	2.541
Излучение; λ , Å	Синхротрон; 0.64066
Размер кристалла, мм	0.07 \times 0.06 \times 0.05
μ , мм ⁻¹	2.80
<i>T</i> , К	100
Дифрактометр	PILATUS@SNBL
$\theta_{\text{макс}}$, град	27.492
Пределы <i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i>	$-25 \leq h \leq 25$, $-25 \leq k \leq 25$, $-15 \leq l \leq 15$
Число отражений: измеренных/ $R_{\text{вн}}$; R_{σ} ; независимых (N_1)/ $c I > 2\sigma(I)$ (N_2)	18 289/0.0348, 0.0174; 1731/1623
Метод уточнения	МНК по F^2
Число уточняемых параметров	156
Весовая схема	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.057P)^2 + 36.370P]$, $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
$R_1/\omega R_1$ по N_1	0.0572/0.1305
$R_2/\omega R_2$ по N_2	0.0523/0.1274
<i>S</i>	1.217
$\Delta\rho_{\text{мин}}/\Delta\rho_{\text{макс}}$, э/Å ³	-1.62/1.00

пирамиды $\text{Cu}2\text{O}_4\text{Cl}$ объединяют ленточные конструкции в анионный каркас смешанного типа $[\text{Cu}_{5.2}(\text{VO})_{0.8}(\text{P}_2\text{O}_7)_4\text{Cl}_3]^{7-}$ (рис. 3, 4).

Дифосфатная группа P_2O_7 замкнута на ребре центрированного $\text{Cu}2$ полиэдра, параллельном оси z , ребра фосфатных тетраэдров фиксируют расстояния между соседними в кластере $\text{Cu}1\text{O}_4\text{Cl}$ пирамидами в плоскости xy . Такой тип гетерополиэдрического каркаса устойчив при нагреве и обменных реакциях, что экспериментально показано для ряда гомеотипных соединений [17, 18].

Анионный каркас $[\text{Cu}_{5.2}(\text{VO})_{0.8}(\text{P}_2\text{O}_7)_4\text{Cl}_3]^{7-}$ пронизан сетью туннелей, наиболее крупные из которых вытянуты вдоль оси z ; они ограничены открытыми шестнадцатичленными окнами из пирамид CuO_4Cl и тетраэдров PO_4 (рис. 3, 5a). Эффективные диаметры канала составляют 5.0×5.0 Å (если ионный радиус кислорода 1.35 Å [10]), что позволяет классифицировать синтезированную фазу как микропористый материал [19]. Каналы меньшего размера параллельны осям x (y),

Таблица 2. Координаты базисных атомов и параметры тепловых атомных смещений в структуре $[(\text{NH}_4)_5(\text{H}_2\text{O})_9\text{CaVCl}_3(\text{OH})][(\text{Cu}_6(\text{P}_2\text{O}_7)_4\text{Cl}_3]$

Атом	x/a	y/b	z/c	$U^*/U_{\text{экв}}, \text{Å}^2$	Заселенность позиции
Cu1	0.34668(5)	0.5	0.75	0.0150(2)	0.940(3)
V1	0.3073(13)	0.5	0.75	0.0150(2)	0.060(3)
Cu2	0.26610(17)	0.23390(17)	0.5	0.0096(6)	0.720(13)
V2	0.2830(4)	0.2170(4)	0.5	0.0096(6)	0.280(13)
P1	0.36172(4)	0.35796(4)	0.60828(7)	0.0087(2)	1
N1	0.500000	0.5	0.5	0.0225(19)	1
N2	0.2323(3)	0.5026(3)	0.5	0.0268(11)	1
O1	0.35392(19)	0.39551(18)	0.5	0.0114(6)	1
O2	0.44515(14)	0.35225(16)	0.62681(18)	0.0160(5)	1
O3	0.31984(14)	0.41026(13)	0.67634(19)	0.0140(5)	1
O4	0.32358(15)	0.28208(14)	0.60364(19)	0.0144(5)	1
O5	0.17936(19)	0.32064(19)	0.7315(3)	0.0255(9)	1
Cl1	0.5	0.5	0.75	0.0244(6)	1
Cl2	0.15745(13)	0.34255(13)	0.5	0.0383(6)	1
H1	0.207(5)	0.465(3)	0.5	0.06(3)*	1
H2	0.267(2)	0.504(4)	0.461(3)	0.05(2)*	1
H3	0.194(5)	0.527(8)	0.5	0.09(4)*	1
H4	0.164(4)	0.3636(4)	0.724(6)	0.01(2)*	0.5
Cl3	0.1524(4)	0.4999(5)	0.7723(5)	0.064(3)	0.409(9)
V3	0	0.5	0.2295(14)	0.014(8)*	0.075(12)
Ca1	0.4487(15)	0.0513(15)	0.337(3)	0.090(13)*	0.12(2)
Ca2	0	0.457(3)	0.25	0.089(15)*	0.095(12)
V4	0.0530(9)	0.4470(9)	0.3526(17)	0.040(6)*	0.095(8)
V5	0.117(2)	0.5	0.75	0.010(11)*	0.032(9)
V6	0.4047(18)	0.0953(18)	0.459(3)	0.043(12)*	0.041(7)
V7	0.4290(17)	0.0710(17)	0.379(3)	0.067(15)*	0.067(13)
Ca3	0	0.5	0.168(13)	0.05(5)*	0.021(14)
Ca4	0.473(3)	0.027(3)	0.448(6)	0.07(3)*	0.038(10)
V8	0.438(3)	0.062(3)	0.463(5)	0.04(2)*	0.024(8)
O6	0.3818(8)	0.1182(8)	0.5	0.058(3)	0.668(13)
O7	0.3482(13)	0.1518(13)	0.5	0.058(3)	0.332(13)
O8	0.0694(4)	0.4306(4)	0.3847(9)	0.0303(15)	0.568(12)
O9	0.0498(4)	0.4502(4)	0.3042(14)	0.0303(15)	0.432(12)
O10	0.218(5)	0.5	0.75	0.032(16)*	0.06(2)
O11	0.4898(6)	0.0102(6)	0.4806(15)	0.021(5)*	0.208(8)
O12	0.5	0	0.418(7)	0.021(5)*	0.083(16)

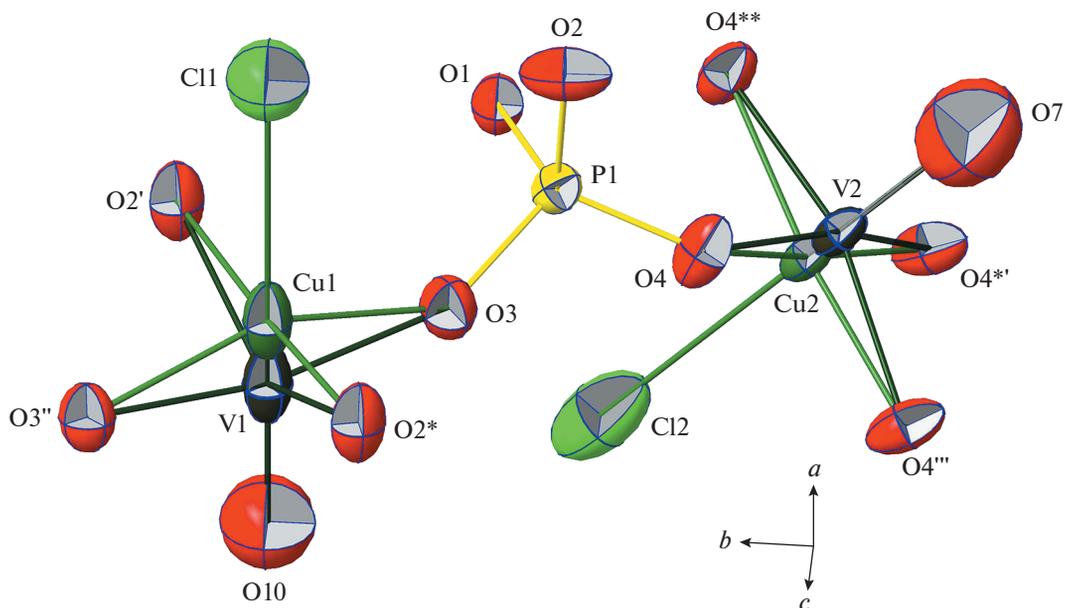


Рис. 2. Независимый фрагмент изученной кристаллической структуры, эллипсоиды тепловых колебаний атомов показаны с вероятностью 90%. Операции симметрии: (') $y, 1-x, z$; (') $x, 1-y, 1.5-z$; (*) $y, x, 1.5-z$; (***) $x, y, 1-z$; (') $1/2-y, 1/2-x, z$; (*) $1/2-y, 1/2-x, 1-z$.

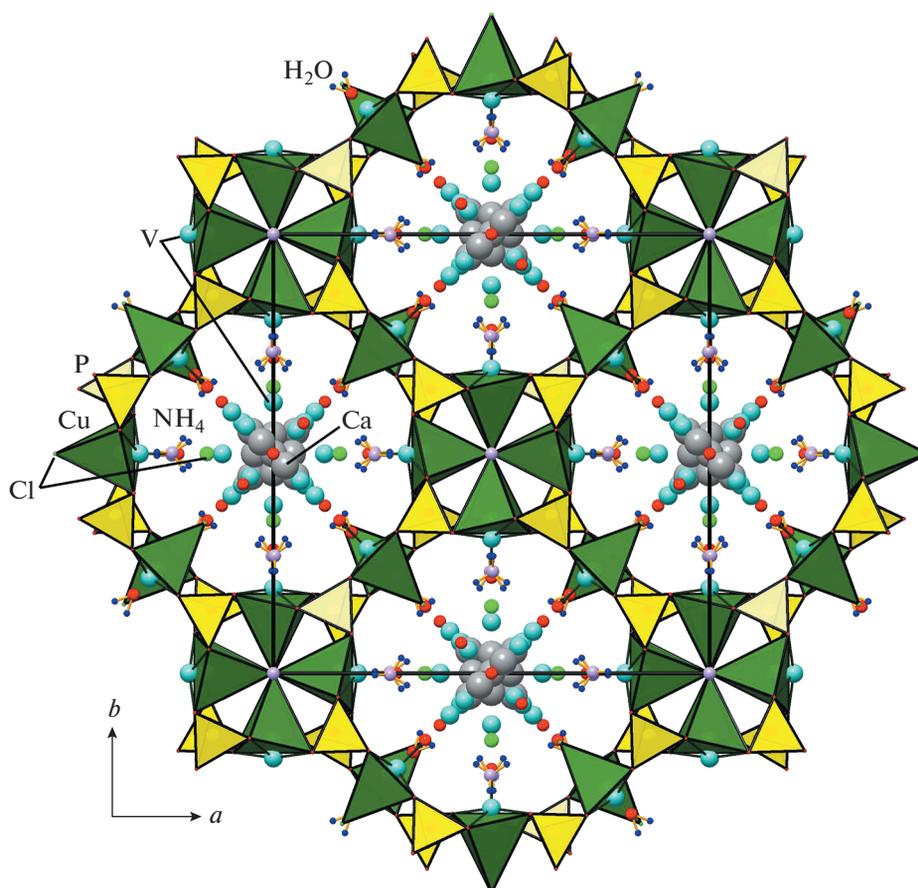


Рис. 3. Проекция каркасной кристаллической постройки $[(\text{NH}_4)_5(\text{H}_2\text{O})_9\text{CaVCl}_3(\text{OH})]^{7+}[(\text{Cu}_{5.2}(\text{VO})_{0.8})(\text{P}_2\text{O}_7)_4\text{Cl}_3]^{7-}$ с крупными каналами, ограниченными шестнадцатичленными окнами, на плоскость xy .

Таблица 3. Межатомные расстояния* (Å) в кристаллической структуре $[(\text{NH}_4)_5(\text{H}_2\text{O})_9\text{CaVCl}_3(\text{OH})][(\text{Cu}_6(\text{P}_2\text{O}_7)_4\text{Cl}_3)]$

Cu1-пирамида		V1-пирамида	
Cu1–O2	$1.939(3) \times 2$	V1–O10	1.61(9)
Cu1–O3	$1.954(2) \times 2$	V1–O3	$1.907(4) \times 2$
Cu1–Cl1	2.750(1)	V1–O2	$2.098(10) \times 2$
(Cu1–O10)**	2.31(9)		
Тетрагональная Cu2-пирамида		Тетрагональная V2-пирамида	
Cu2–O4	$1.944(2) \times 4$	V2–O7	1.65(3)
Cu2–Cl2	2.756(5)	V2–O4	$1.965(3) \times 4$
(Cu2–O7)**	2.08(3)		
P1-тетраэдр		V3-тетраэдр	
P1–O3	1.514(3)	V3–O9	$1.62(2) \times 2$
P1–O2	1.521(3)	V3–O8	$2.34(2) \times 2$
P1–O4	1.524(2)		
P1–O1	1.619(2)		
V7-тетраэдр		Ca3-семивершинник	
V7–O12	1.88(4)	Ca3–O9	2.24(15)
V7–O6	2.03(4)	Ca3–O11	$2.55(18) \times 2$
V7–Cl3	$2.42(4) \times 2$	Ca3–Cl3	$3.08(8) \times 4$
Ca4-пирамида		N2H ₄ ⁺ -девятивершинник	
Ca4–O6	2.42(6)	N2–O1	2.907(6)
Ca4–O9	$2.42(7) \times 2$	N2–O2	$2.908(5) \times 2$
Ca4–O8	$2.95(7) \times 2$	N2–O6	2.91(2)
Искаженный N1H ₄ ⁺ -тетрагексаэдр		N2–Cl2	3.169(6)
N1–O1	$3.221(3) \times 4$	N2–O3	$3.303(5) \times 2$
N1–O2	$3.307(3) \times 8$	N2–Cl3	$3.40(1) \times 2$
N1–Cl1	$3.384(1) \times 2$		

* Приведены для полиэдров, формирующих каркас кристаллической структуры, а также для части межузельных катионов, центрирующих координационные многогранники.

** Расстояния до атомов кислорода молекул воды в полостях каркаса с низкой заселенностью позиций.

Таблица 4. Характеристики водородных связей в кристаллической структуре $[(\text{NH}_4)_5(\text{H}_2\text{O})_9\text{CaVCl}_3(\text{OH})][(\text{Cu}_6(\text{P}_2\text{O}_7)_4\text{Cl}_3)]$

$D-H \cdots A$	$D-H$, Å	$H \cdots A$, Å	$D \cdots A$, Å	$\angle D-H \cdots A$, град
N2–H1 ⁱ ⋯Cl2	0.82(1)	2.38(3)	3.178(6)	166(9)
N2–H2 ⁱ ⋯O2 ⁱ	0.82(1)	2.14(3)	2.907(5)	157(6)
N2–H3 ⁱⁱ ⋯O6 ⁱⁱ	0.82(1)	2.16(6)	2.924(6)	155(13)
N2–H3 ⁱⁱ ⋯O7 ⁱⁱ	0.82(1)	2.39(10)	3.024(9)	135(12)
O5–H4 ^{vi} ⋯Cl3 ^{vi}	0.82(1)	2.53(3)	3.305(10)	158(7)
O5–H4 ^{iv} ⋯O8 ^{iv}	0.82(1)	2.60(6)	3.217(9)	133(7)
O5–H4 ^{vi} ⋯O10 ^{vi}	0.82(1)	2.63(6)	3.304(18)	140(7)

Операции симметрии: ^{iv} $x, y, -z + 1$; ^{vi} $-y + 1/2, -x + 1/2, z$; ⁱ $-x + 1/2, y + 1/2, z$; ⁱⁱ $y, -x + 1, -z + 1$.

их свободные диаметры эллиптического сечения имеют размеры 0.73×1.86 Å (рис. 4). Каркас также содержит поры с топологией $[3^8 4^2 6^4]$, ограниченные треугольными, квадратными и шестиугольными окнами (рис. 5б). Плотность каркаса, рассчитанная по формуле, обобщенной для построения из полиэдров различного типа [20],

$$d_f = 1000 \sum_i n(A_i^{\text{fr}}) / V_{\text{uc}},$$

составляет 12.86. Здесь d_f – плотность каркаса, $\sum_i n(A_i^{\text{fr}})$ – количество катионов, участвующих в формировании каркасной постройки, V_{uc} – объем элементарной ячейки. Согласно [21] плотность каркаса в диапазоне 12.5–20.2 свойственна микропористым цеолитам и цеолитоподобным материалам.

Заметим, что анионный “каркас-хозяин”, образованный медными пирамидами и дифосфатными тетраэдрами, в основном упорядочен. Напротив, его каналы заполнены преимущественно статистически разупорядоченными “гостевыми” ионными включениями, как правило, с низкой заселенностью. Только ионы аммония NH_4^+ в частных положениях 4с и 16k и молекула воды O5 целиком заселяют свои структурные позиции. В результате локализации атомов водорода и уточнения их позиций в структуре установлено, что атомы N2 и O5 формируют слабые нелинейные водородные связи с выступающими в роли акцепторов анионами кислорода и хлора (табл. 4). Ионы аммония центрируют крупные пустоты, образуемые атомами кислорода и хлора на расстояниях $2.907(6)–3.40(1)$ Å (табл. 3).

Атомы Ca и V в полостях каркаса статистически заселяют позиции на близких расстояниях; они окружены дополнительными атомами Cl3 и O6–O12. Все катионы ванадия V1–V8 в структуре образуют сильные ванадилевые связи длиной от 1.53(4) до 1.88(4) Å. Расстояния в полиэдрах кальция варьируются от 2.24(15) до 2.95(7) Å (табл. 3). Атомы Cl3 статистически, с вероятностью 41%, занимающие позиции общего типа, формируют первую координационную сферу большинства слабозаселенных “гостевых” катионов совместно с атомами кислорода молекул воды O6–O12.

Таким образом, отмеченные выше особенности кристаллической структуры с высоким уровнем статистического беспорядка среди “атомов-гостей”, захваченных упорядоченным “каркасом-хозяином”, дают основания предполагать каталитические и сорбционные свойства нового фосфата и его потенциальную востребованность в качестве материала для катализа, обмена, распознавания и разделения ионов, а также переработки радиоактивных отходов.

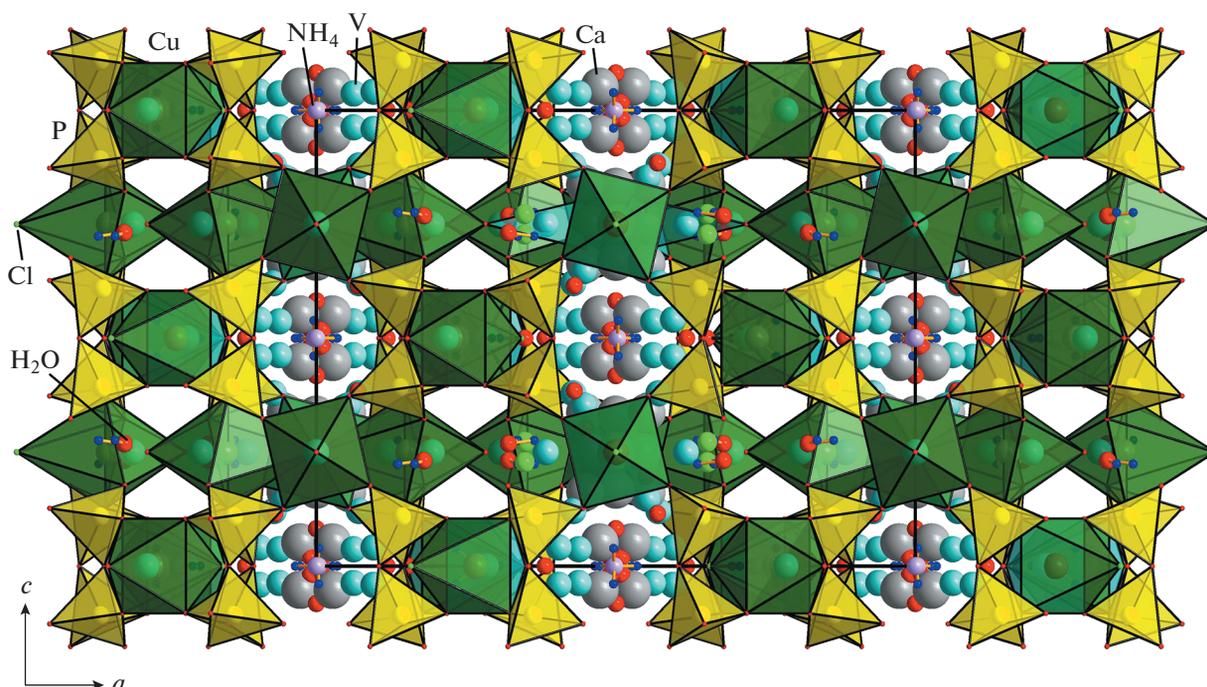


Рис. 4. Проекция кристаллической структуры дифосфата хлорида меди на плоскость xz .

ОСОБЕННОСТИ КРИСТАЛЛОХИМИИ РЯДА ГОМЕОТИПНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

В настоящий момент известны несколько соединений, полученных в гидротермальных условиях и в расплаве солей [17, 18], основой кристаллических структур которых также являются анионные каркасы смешанного типа $M_6(X_2O_7)_4Cl_3$ ($M = Cu, Mn, X = P, As$) из кислотных диортогрупп и оксокомплексов, центрированных атомами переходного металла. Заметим, что замещение Cu на Mn и P на As в этом ряду не приводит к изменению топологии каркасной постройки, и такая группа соединений образует гомеотипный ряд совместно с изученным дифосфат-хлоридом меди (табл. 5). Содержание крупных каналов, способных накапливать как отдельные ионы и молекулы, так и комплексные группы, существенно различается. Так, плоские квадраты меди или золота TCl_4 ($T = Cu, Pt, Pd, Au$), ортофосфатные тетраэдры $P(O/OH/F)_4$ или молекулы соли ACl ($A = Cs, Rb, K, NH_4$) оказываются захваченными структурной матрицей аналогично инкапсулированным ионам Cu^{2+} , V^{4+} , Cl^- и OH^- в структуре изученной фазы.

Внутреннее содержимое каналов (вне зависимости от конкретного состава) закономерно характеризуется высоким уровнем разупорядоченности для всех соединений ряда. Более того, как показано в [17, 18], состав включений может меняться в ходе обменных реакций в воде или солевых растворах. Это означает, что рассматриваемый

тип открытого каркаса может быть использован в качестве анионообменного материала. Широкий диапазон температур синтеза кристаллических фаз от 280 до 850°C согласно данным термогравиметрического анализа обеспечивает их высокую термическую стабильность вплоть до 650°C [17, 18].

Несколько структурно родственных дифосфат-хлоридов меди были также синтезированы гидротермально, в солевом расплаве или в ходе высокотемпературных реакций солевых включений [22–24]. Их каркасы построены из тех же структурных единиц – оксохлоридных пирамид меди и дифосфатных групп, отличие заключается в форме каналов. Изометричные шестнадцатичленные окна, окаймляющие крупные туннели в кристаллической структуре изученной фазы $[(NH_4)_5(H_2O)_9CaVCl_3(OH)][(Cu_6(P_2O_7)_4Cl_3)]$ (пр. гр. $I4/mcm$), сменяются окнами в форме эллипса или параллелограмма в структурах $Na_2Cs_2Cu_3[P_2O_7]_2Cl_2$ (пр. гр. $P4_2/mnm$) и $Cs_2Cu_7[P_2O_7]_4 \cdot 6CsCl$ (пр. гр. $P2_12_12_1$) либо каналами с окнами в форме сердца в ромбических ацентричных кристаллических постройках $Cs_2Cu_5[P_2O_7]_3 \cdot 3CsCl$ и $Cs_2Cu_{1.1}(VO)_{1.9}[P_2O_7]_2$ (пр. гр. $Pna2_1$). В процессе роста кристаллов атомы Cs или ионные включения солей $[CsCl]$ и $[Na_2CsCl]^{2+}$, центрирующие туннели различной формы, выступают в качестве темплатов при образовании открытых каркасов. Интересно, что два дифосфата меди, $[(NH_4)_5(H_2O)_9CaVCl_3(OH)][(Cu_{5.2}(VO)_{0.8})(P_2O_7)_4Cl_3]$ и $Cs_2Cu_{1.1}(VO)_{1.9}[P_2O_7]_2$ де-

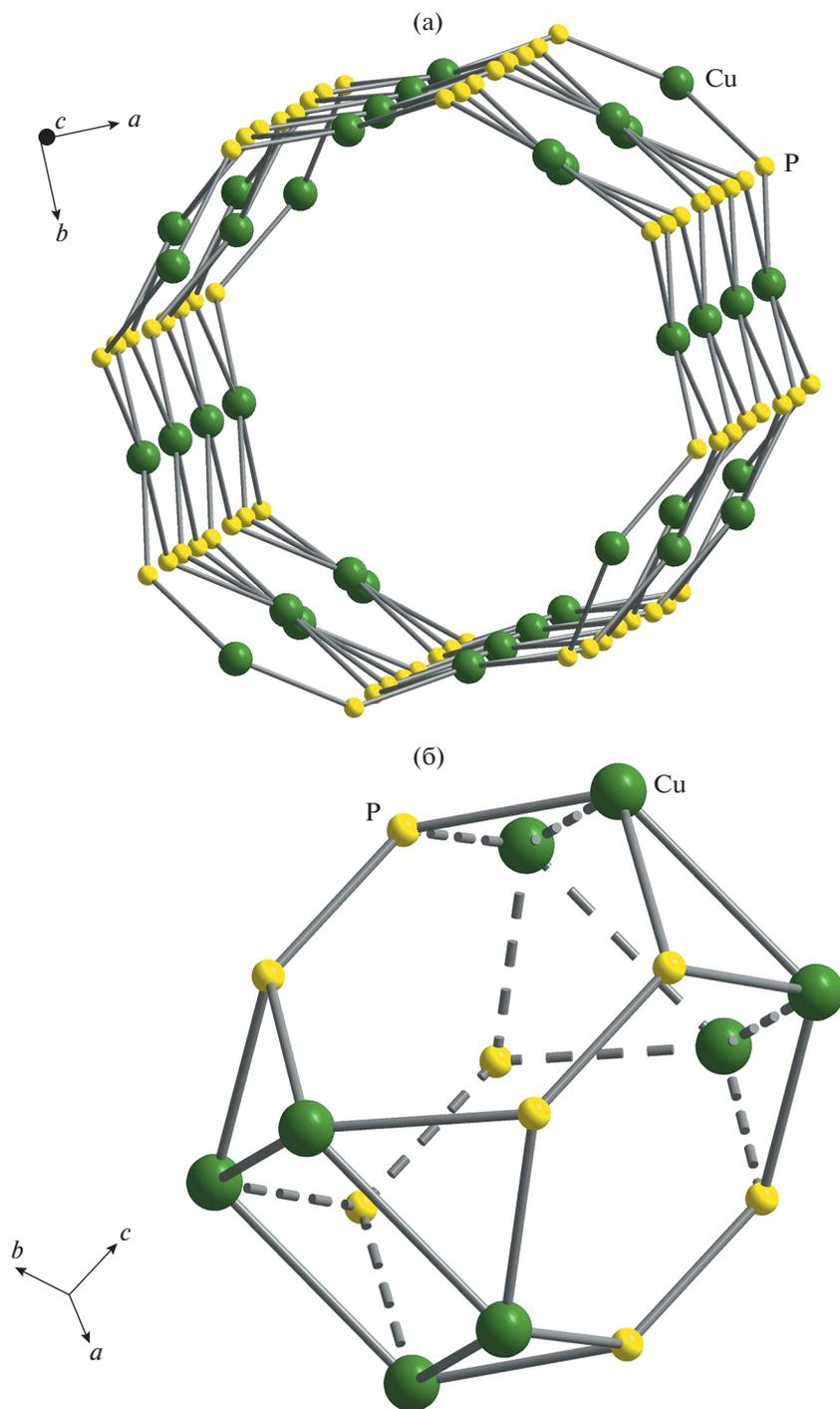


Рис. 5. Фрагменты катионной подрешетки медно-фосфатного каркаса: туннели вдоль [001], ограниченные шестнадцатичленными окнами (а), и фонари с топологией [3⁸4²6⁴] (б).

монстрируют редкий тип изоморфизма $\text{Cu}^{2+}-\text{VO}^{2+}$. Замена Cu^{2+} на V^{4+} — довольно редкое явление, ранее установленное лишь для сверхпроводников на основе купратов [25, 26].

В недавнем обзоре природных и синтетических хлор-оксосолей меди выделены 26 типов по-

лиэдров CuO_mCl_n различной стереометрии [27]. Тетрагональная пирамида CuO_4Cl представляет собой типичный пример координации ян-теллеровского катиона Cu^{2+} и участвует в формировании кристаллических структур нескольких редких минералов из различных химических клас-

Таблица 5. Некоторые представители ряда гомеотипных соединений с открытыми каркасными постройками*

Соединение	Пр. гр.	<i>a, b, c, Å</i>	<i>R</i> -фактор	Условия синтеза	Измеренные свойства	Литература
$\{(NH_4)_5(H_2O)_4(Cu_{5.2}(VO)_{0.8}[P_2O_7]_4Cl_3) \cdot \{CaVCl_3(H_2O, OH)_6\}$	<i>I4/mcm</i>	17.9007(3) 13.5442(5)	0.052	Гидротермальный метод, 280°C		Настоящая работа
$K_9Cu_6(P_2O_7)_4Cl [P(O, OH)_4]Cl_2$	<i>I4/mcm</i>	17.4776(4) 13.3510(4)	0.069	Гидротермальный метод, 280°C	Термостойкость вплоть до 470°C	[18]
$Rb_9Cu_6(P_2O_7)_4Cl [CuCl_4]Cl_2^{**}$	<i>I4/mcm</i>	17.8432(2) 13.4932(3)	0.045		Ионообменные свойства в растворе	
$K_{7.62}Cs_{2.88}Cu_6(P_2O_7)_4Cl_{6.5}$	<i>I4/nbm</i>	17.741(2) 13.337(2)	0.031	В расплаве соли, 800°C	Термостойкость вплоть до 650°C	[17]
$Cs_{8.3}Rb_{2.3}Cu_6(As_2O_7)_4Cl_{6.4}$	<i>I4/mcm</i>	17.928(3) 13.555(3)	0.037		Ионообменные свойства в растворе Топотактические реакции деинтеркаляции – интеркаляции	
$Na_4Cs_4Cu_6(P_2O_7)_4Cl_4$	<i>P4₂/mnm</i>	15.868(2) 13.238(2)	0.032	В расплаве соли, 800°C	Отсутствие ионообменных свойств из-за эллиптической формы канала	[22]
$Cs_2Cu_7(P_2O_7)_4 \cdot 6CsCl$	<i>P2₁2₁2₁</i>	9.942(1), 13.810(2) 30.703(4)	0.060	Высокотемпературная реакция вхождения солей, 700°C		[23]
$Cs_2Cu_5(P_2O_7)_3 \cdot 3CsCl$	<i>Pna2₁</i>	13.9425(3) 20.429(1) 9.8366(5)	0.059			
$Cs_4Cu_{2.2}(VO)_{3.8}(P_2O_7)_4$	<i>Pna2₁</i>	13.7364(2) 9.2666(2) 11.5678(2)	0.030	Спонтанная кристаллизация из расплава, 850°C	Магнитная аномалия при $T = 22$ К	[24]

* Химические формулы соединений приведены единообразно.

** Представлены две фазы; другие примеры – в [18].

сов, например ильинскита $NaCu_5O_2(SeO_3)_2Cl_3$ [27], набокоита $KCu_7TeO_4(SO_4)_5Cl$ [28] и бобкин-гита $Cu_5Cl_2(OH)_8(H_2O)_2$ [29]. Если принять во внимание значительное увеличение разнообразия кристаллических построек природных оксохлоридов меди за счет недавно открытых новых минералов фумарол [27, 30–35], то можно сказать, что структурная единица из четырех медных пирамид, объединенных общей хлорной вершиной (рис. 6а), встречается редко. Такие кластеры состава $[Cu_4O_{16}Cl]$ формируют каркас $\{(Cu_{5.2}(VO)_{0.8}[P_2O_7]_4Cl_3)$ изученного соединения и родственных ему фаз. Схожие кластеры $[Cu_4O_{12}Cl]$ (рис. 6б) описаны в структурах членов меро-плезиотипной полисоматической серии лавендулана, включающей в себя природные арсенаты и фосфаты меди и их синтетические разновидности [36]. Совместно с ортофосфатными тетраэдрами такие кластеры формируют струк-

турные фрагменты $\{Cu_4[PO_4]_4Cl\}$, лежащие в основе тетрагональных (и псевдотетрагональных) кристаллических построек в этом полисоматическом ряду. Как видно из рис. 6, различие между двумя типами тетрамеров заключается в способе сочленения пирамид меди – по вершинам либо по ребрам.

Отметим, что в многокомпонентной гидротермальной системе была получена минералоподобная фаза $Na_6Cu_7BiO_4(PO_4)_4[Cl, (OH)]_3$ с кристаллической структурой, также образованной кластерами $[Cu_4O_{12}Cl]$ (рис. 6б). В композитной кристаллической постройке медно-висмутевого хлорид-фосфата натрия катионная подрешетка медных кластеров характеризуется топологией квадратных сеток кагоме, наличие которой обуславливает редкие магнитные свойства спиновой жидкости в кристаллах [37].

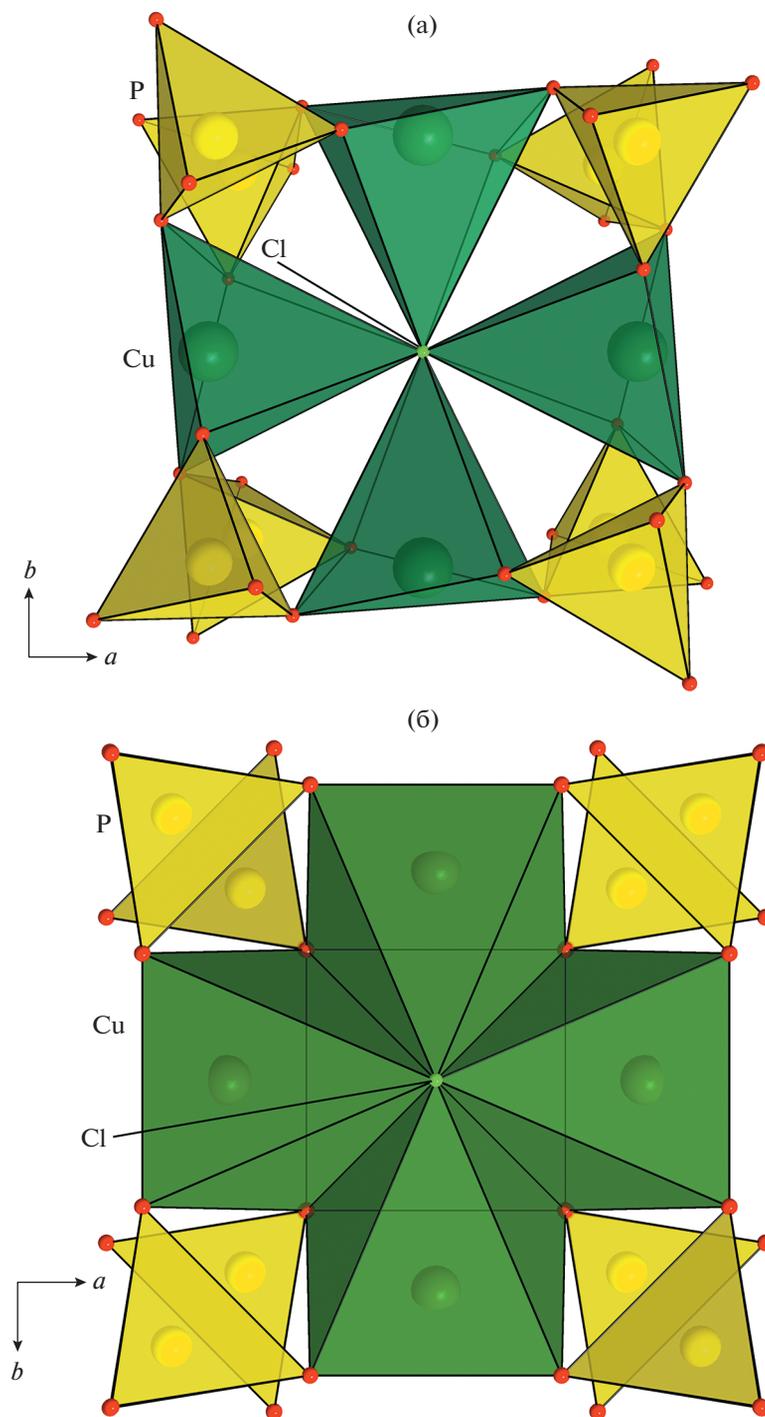


Рис. 6. Структурные фрагменты из пирамид меди и фосфатных тетраэдров в кристаллических постройках изученной фазы (а) и синтетических аналогов минералов группы лавендулана (б).

ВЫВОДЫ

В среднетемпературных гидротермальных условиях синтезированы кристаллы водного дифосфата хлорида меди. Исследование монокристаллов методом рентгеновской дифракции на синхротронном источнике излучения при температуре 100 К

позволило установить весьма сложную микропористую цеолитоподобную кристаллическую структуру $[(\text{NH}_4)_5(\text{H}_2\text{O})_9\text{CaVCl}_3(\text{OH})][(\text{Cu}_6(\text{P}_2\text{O}_7)_4\text{Cl}_3)]$ с сильно разупорядоченной “гостевой” частью внутри каналов каркаса. Ее открытый медно-дифосфатный каркас содержит крупные туннели с эффективным диаметром 5 Å и крупные пустоты с топо-

логией [3⁸4²6⁴], заполненные ионами аммония, молекулами воды, а также целым набором катионов и анионов со статистическим характером распределения атомов в соответствующих слабозаполненных позициях. Установлено место новой фазы в ряду гомеотипных разновидностей. Особенности кристаллической структуры характеризуют новое соединение как потенциальный материал для катализа, ионного обмена и переработки отходов.

Авторы выражают благодарность В.О. Япаскурту за рентгеноспектральный анализ химического состава кристаллов.

Исследование выполнено в рамках гранта Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых – кандидатов наук № МК-1613.2021.1.5.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Yakubovich O.V., Kiriukhina G.V., Dimitrova O.V. et al. // Dalton Trans.* 2016. V. 45. P. 2598.
2. *Yakubovich O.V., Kiriukhina G.V., Shvanskaya L.V. et al. // Acta Cryst. B.* 2020. V. 76. P. 483.
3. *Сандомирский П.А., Белов Н.В.* Кристаллохимия смешанных анионных радикалов. М.: Наука, 1984.
4. *Yakubovich O.V., Steele I.M., Kiriukhina G.V. et al. // Z. Krist.* 2015. V. 230. № 5. P. 337.
5. *Kiriukhina G., Yakubovich O., Shvanskaya L. et al. // Materials.* 2022. V. 15. № 4. P. 1411.
6. *Baerlocher C., McCusker L.B.* Database of Zeolite Structures. <http://www.iza-structure.org/databases/>
7. *Henry P.F., Hughes R.W., Ward S.C. et al. // Chem. Commun.* 2000. V. 19. P. 1959.
8. *Muñoz T.Jr., Prakash A.M., Kevan L. et al. // J. Phys. Chem. B.* 1998. V. 102. P. 1379.
9. *Finger G., Kornatowski J., Jancke K. et al. // Micropor. Mesopor. Mater.* 1999. V. 33. P. 127.
10. *Baerlocher C., McCusker L.B., Olson D.H.* Atlas of Zeolite Framework Types. Elsevier, 2007.
11. *Shannon R.D. // Acta Cryst. A.* 1976. V. 32. P. 751.
12. *Dyadkin V., Pattison Ph., Dmitriev V. et al. // J. Synchron. Rad.* 2016. V. 23. P. 825.
13. Agilent. 2011. CrysAlis PRO. Agilent Technologies Ltd, Yarnton, Oxfordshire.
14. *Sheldrick G.M. // Acta Cryst. A.* 2015. V. 71. P. 3.
15. *Sheldrick G.M. // Acta Cryst. C.* 2015. V. 71. P. 8.
16. *Farrugia L.J. // J. Appl. Cryst.* 2012. V. 45. P. 849.
17. *Huang Q., Ulutagay M., Michener P.A. et al. // J. Am. Chem. Soc.* 1999. V. 121. P. 10323.
18. *Williams E.R., Leithall R.M., Rajab R. et al. // Chem. Commun.* 2013. V. 49. P. 249.
19. *Rouquerol J., Avnir D., Fairbridge C.W. et al. // Pure Appl. Chem.* 1994. V. 66. № 8. P. 1739.
20. *Liebau F., Küppers H. // Acta Cryst. B.* 2002. V. 58. P. 457.
21. *Brunner G.O., Meier W.M. // Nature.* 1989. V. 337 (6203). P. 146.
22. *Huang Q., Hwu Sh.-J., Mo X. // Ang. Chem. Int. Ed.* 2001. V. 40. № 9. P. 1690.
23. *Huang Q., Hwu Sh.-J. // Inorg. Chem.* 2003. V. 42. P. 655.
24. *Shvanskaya L., Yakubovich O., Bychkov A et al. // J. Solid State Chem.* 2015. V. 222. P. 44.
25. *Liu L., Che G., Liu G. et al. // Physics C.* 2003. V. 384. P. 75.
26. *Kurmaev E.Z., Moewes A., Woods G.T. et al. // J. Solid State Chem.* 2003. V. 170. P. 188.
27. *Krivovichev S.V., Filatov S.K., Vergasova L.P. // Miner Petrol.* 2013. V. 107. P. 235.
28. *Pertlik F., Zemann J. // Mineral. Petrol.* 1988. V. 38. P. 291.
29. *Hawthorne F.C., Cooper M.A., Grice J.D. et al. // Mineral. Mag.* 2002. V. 66. P. 301.
30. *Pekov I.V., Zubkova N.V., Zelenski M.E. et al. // Mineral. Mag.* 2018. V. 77. P. 107.
31. *Badrtdinov D.I., Kuznetsova E.S., Verchenko V.Yu. et al. // Sci. Rep.* 2018. V. 8. P. 2379.
32. *Constable E., Raymond S., Petit S. et al. // Phys. Rev. B.* 2017. V. 96. P. 014413.
33. *Kornyakov I.V., Vladimirova V.A., Siidra O.I. et al. // Molecules.* 2021. V. 26. № 7. P. 1833.
34. *Siidra O.I., Nazarchuk E.V., Agakhanov A.A. et al. // Mineral. Mag.* 2019. V. 83. P. 847.
35. *Пеков И.В., Брутвин С.Н., Япаскурт В.О. и др. // Записки РМО.* 2020. Т. 149. № 3. С. 1.
36. *Yakubovich O.V., Kiriukhina G.V. // Minerals.* 2021. V. 11. № 3. P. 273.
37. *Yakubovich O.V., Shvanskaya L.V., Kiriukhina G.V. et al. // Inorg. Chem.* 2021. V. 60. P. 11450.

**СТРУКТУРА ОРГАНИЧЕСКИХ
СОЕДИНЕНИЙ**

УДК 539.264, 539.213.27, 539.219.1, 539.25

**СТРУКТУРА, СОСТАВ И СВОЙСТВА ОБРАЗЦОВ ХЛОПКОВОГО ПУХА
В ЗАВИСИМОСТИ ОТ МЕТОДОВ КАРБОНИЗАЦИИ**© 2022 г. В. Е. Асадчиков¹, И. Г. Дьячкова^{1,*}, Д. А. Золотов¹, А. С. Кумсков¹,
А. Л. Васильев^{1,2}, В. В. Берестов³¹Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН, Москва, Россия²Национальный исследовательский центр “Курчатовский институт”, Москва, Россия³НИИ Перспективных материалов и технологий, Москва, Россия

*E-mail: dyahkova.i@crys.ras.ru

Поступила в редакцию 21.12.2021 г.

После доработки 21.12.2021 г.

Принята к публикации 29.12.2021 г.

Представлены результаты исследований структуры, элементного и фазового состава, адсорбционной активности образцов хлопкового пуха, подвергнутых СВЧ- и термической карбонизации. Установлено, что в процессе СВЧ-карбонизации примеси неравномерно осаждаются на волокнах поверхностных слоев, практически не загрязняя фибриллы. При СВЧ-нагреве происходит более активное развитие пористой структуры волокна. В термически карбонизированном образце содержание аморфной фазы больше. Идентифицированы наиболее вероятные кристаллические фазы, образовавшиеся в образцах в процессе карбонизации, — фазы графита с гексагональной и углерода с тетрагональной решетками. Адсорбционная активность СВЧ-карбонизированного образца почти в 3 раза выше, чем термически карбонизированного, при значительно меньшем времени нагрева и большем выходе готового материала. Полученные результаты продемонстрировали перспективность СВЧ-метода карбонизации.

DOI: 10.31857/S002347612204004X

ВВЕДЕНИЕ

Технологии получения и хранения энергии являются самыми перспективными в энергетической отрасли во всем мире. Одно из активно развивающихся направлений — системы накопления энергии на основе суперконденсаторов. Суперконденсаторы используют электростатическую адсорбцию ионов на двухслойных поверхностях электролита/электрода [1, 2]. Благодаря высокой удельной поверхности (более 3000 м²/г) и настраиваемой текстуре поверхности активированные углеродные материалы стали важным классом пористых материалов, применяемых в качестве электродов для суперконденсаторов [3–5]. Суперконденсаторы характеризуются практически неограниченной циклическостью (более 100 000 циклов), слабой температурной зависимостью и, что особенно важно, чрезвычайно высокой электрической мощностью и плотностью энергии [1]. В то же время для повышения конкурентоспособности суперконденсатора по сравнению с батареями нужно оптимизировать технологию получения материала электродов. Это необходимо для повышения плотности энергии, а также увеличения как гравиметрической, так и объемной

характеристик суперконденсаторов. Поскольку в качестве сырья для активированных углеродных материалов можно использовать различные естественные материалы — ископаемый уголь, растительную биомассу (скорлупу орехов, древесину и ее компоненты, торф и т.д.), а также недорогие полимеры [6, 7], важно преобразовывать эти материалы для получения оптимальных функциональных физических и химических свойств.

Таким образом, актуальная задача — исследование влияния параметров формирования активированных углеродных материалов на их структуру и функциональные характеристики, а также параллельный поиск новых дешевых углеродсодержащих материалов и изучение их свойств.

Анализ проводимых в данной области исследований [8–10] показал, что наиболее перспективным сырьем для активированных углеродных материалов является хлопковый пух, получаемый из отходов текстильной промышленности. Важными критериями такого выбора послужили низкая стоимость и доступность хлопкового волокна.

Технологический процесс получения активированных углеродных материалов включает в себя несколько этапов. Основными из них являются

ся карбонизация исходного сырья для получения углеродного материала и активация, направленная на развитие его пористой структуры [11]. Для карбонизации углеродсодержащих материалов обычно используют термический нагрев [12, 13]. В последнее время предложен новый метод — сверхвысокочастотный (СВЧ) нагрев [3]. Отметим, что оба метода имеют ряд преимуществ и недостатков [9]. Несмотря на то что карбонизация — это начальный этап получения активированных углеродных материалов, свойства получаемых карбонизированных образцов в значительной степени влияют на конечные свойства активированного углерода. В свою очередь процесс карбонизации зависит от ряда факторов: природы и агрегатного состояния углеродного сырья, методов и условий карбонизации. В настоящее время достаточно хорошо изучено влияние различных видов исходного сырья, получаемых из отходов сельскохозяйственного производства, на физико-химические свойства углеродных материалов. Однако практически отсутствуют данные об исследованиях структуры и свойств материалов при использовании разных методов на этапе карбонизации.

Целью настоящей работы было изучение структуры, морфологии поверхности, элементного и фазового состава, а также адсорбционной активности образцов карбонизированного хлопкового пуха, сравнительный анализ влияния термического и СВЧ-метода карбонизации на структуру и свойства получаемых образцов. Проведенные исследования помогут установить корреляцию между структурными и функциональными характеристиками карбонизированных образцов и методами карбонизации. Это, в свою очередь, позволит оценить перспективность предложенного СВЧ-метода карбонизации для оптимизации технологического процесса получения активированных углеродных материалов.

ОБРАЗЦЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Материал, методы и режимы карбонизации были выбраны исходя из анализа имеющейся на данный момент литературы и результатов собственных предварительных исследований.

Описание исследуемых образцов. В качестве исходного для процесса карбонизации материала использовали хлопковый пух, представляющий собой отходы текстильного производства с длиной волокон, не превышающей 15 мм. Для более интенсивной карбонизации сырья образцы пропитывали раствором ортофосфорной кислоты H_3PO_4 концентрацией 5% в течение 1 ч. В этом случае дегидратирующий агент (H_3PO_4), взаимодействуя с хлопковым пухом, катализирует реакции конденсации и дегидратации, уменьшая тем

самым содержание кислорода и увеличивая выход карбонизированного материала [14].

Далее перед проведением термической карбонизации пропитанные образцы высушивали в сушильном шкафу в течение суток, а перед СВЧ-карбонизацией выдерживали во влажном состоянии 24 ч, затем отжимали до массы ~ 10 г. Карбонизацию образцов стандартным методом [12] осуществляли в термической печи при температуре $670^\circ C$ в течение 120 мин. СВЧ-карбонизацию образца хлопкового пуха массой 3 г проводили в СВЧ-камере размером $0.6 \times 0.6 \times 0.6$ м при мощности ~ 500 Вт в среде инертного газа Ar в течение 10 мин. После процесса карбонизации все образцы взвешивали на лабораторных весах II класса точности. Отметим, что в результате карбонизации образцы приобретали темно-графитовый цвет с сохранением исходной формы и потерей массы $\sim 75\%$ относительно исходной при СВЧ-карбонизации и $\sim 80\%$ при термической.

Оптическая микроскопия. Образцы хлопкового пуха исследованы в оптическом микроскопе Биолам М-1 (ЛОМО, Россия) в проходящем и отраженном свете при освещении в режиме светлого и темного поля. Разрешение прибора близко к 0.05 мкм. Увеличение объективов планхроматической коррекции составляло 10, 40 и 100 крат. Для фиксации изображений использовали камеру ТС-1000 (ЛОМО, Россия) с чувствительным элементом 10 Мп, 1/2" CMOS и максимальным разрешением 3664×2748 .

Рентгеновская томография. Томографические исследования образцов хлопкового пуха проводили на рентгеновском микротомографе (ФНИЦ "КиФ" РАН, Россия) [15]. В конструкции микротомографа в качестве кристалла-монокроматора использован пиролитический графит (поле зрения около 1×2 см), что позволяет проводить измерения коэффициента линейного ослабления рентгеновского излучения μ . Измерения проводили при 8.04 кэВ (характеристическая линия $CuK_{\alpha 1}$), так как при этой энергии исследуемые образцы, с одной стороны, прозрачны для сохранения высокого соотношения сигнал/шум на изображениях, а с другой — достаточно поглощают излучение, чтобы наблюдать контраст структуры. Геометрия проведенных экспериментов следующая: расстояние источник—образец 1200 мм, расстояние образец—детектор 10 мм. Условия зондирования: ускоряющее напряжение 40 кВ, ток 40 мА. При проведении томографических исследований образцы вращали относительно фиксированной оси (вертикальной), измеряли 400 проекций с шагом 0.5° и экспозицией 3.5 с на кадр. Для регистрации изображений использовали высокоразрешающий рентгеновский детектор XIMEA-xiRay11 (XIMEA, Словакия), позволяющий получать изображения с разрешением 9 мкм

при поле зрения 36×24 мм. Обработку томографических данных проводили алгебраическим методом реконструкции.

Рентгенофлуоресцентный анализ. Элементный состав карбонизированных образцов хлопкового пуха определяли методом рентгенофлуоресцентного анализа (РФЛА) на рентгеновском дифрактометре с использованием детектора-спектрометра X-123SDD (Amptek, США) [16]. Преимуществом метода РФЛА является его неразрушающий характер. Относительная простота метода позволяет оперативно получать качественную информацию об элементном составе образцов.

В качестве источника излучения использована рентгеновская трубка с медным анодом, в качестве монохроматора – высокосовременный кристалл Si(111). После отражения от кристалла-монохроматора пучок рентгеновских лучей был сколлимирован до размеров пятна на образце ~ 150 мкм по вертикали и ~ 5 мм по горизонтали. Энергия излучения $\text{CuK}_{\alpha 1}$ составляла 8.04 кэВ. Рентгеновские лучи, попадая на образец, вызывают вторичное флуоресцентное излучение, соответствующее атомам образца, максимальная энергия которого ниже энергии возбуждающего излучения. Однако линия, соответствующая энергии зондирующего излучения (в данном случае $\text{CuK}_{\alpha 1}$), также, как правило, проявляется. Нижний предел измерений ~ 1 кэВ ограничен параметрами чувствительного элемента детектора. Энергетическое разрешение спектров РФЛА исследуемых образцов составило ~ 130 эВ.

Электронная микроскопия. Структура отдельных волокон и одиночных фибрилл карбонизированных образцов хлопкового пуха была исследована методом электронной микроскопии в растровом электронно-ионном микроскопе (РЭИМ) Scios (Thermo Fisher Scientific, США) и в просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ) Tecnai Osiris (Thermo Fisher Scientific, США) при ускоряющем напряжении 200 кВ.

Рентгенофазовый анализ. Для определения фазового состава, а также оценки соотношения кристаллической и аморфной фаз карбонизированные образцы хлопкового пуха исследовали на рентгеновском дифрактометре Rigaku MiniFlex 600 (Rigaku, Япония). Источником излучения служила рентгеновская трубка с медным анодом (CuK_{α} , $\lambda = 1.54$ нм) при ускоряющем напряжении 40 кВ и токе 15 мА. Измерения проводили в геометрии Брэгга–Брентано в режиме θ – 2θ -сканирования. Интервал углов 2θ составлял 5° – 60° , шаг 0.01° , экспозиция 1 с на шаг. Для идентификации фаз применяли базу данных ICDD PDF-4 [17]. Дополнительно были проведены исследования на дифрактометре X'PERT PRO (PANalytical B.V., Нидерланды) при ускоряющем напряжении 40 кВ и токе 40 мА (излучение CuK_{α} ,

$\lambda = 1.54$ нм). Образцы предварительно истерли в порошок. Для идентификации фаз применяли базу данных ICSD [18].

Исследование адсорбционной активности. Адсорбционную активность образцов хлопкового пуха после карбонизации определяли по индикатору – метиленовому синему (МС) [19]. Навеску 0.1 г предварительно высушенного исследуемого материала помещали в колбу с 25 мл раствора индикатора, закрывали и взбалтывали в течение 20 мин со скоростью 1200 об./мин. Далее суспензию центрифугировали в течение 15 мин, отбирали около 1 мл осветленного раствора, отстаивали в течение 15 мин и разбавляли водой до 10 мл. Разбавленный раствор заливали в кювету (толщина поглощающего слоя 1 мм) и снимали спектр пропускания в диапазоне от 400 до 800 нм. Оптическую плотность исследуемого раствора определяли по формуле

$$D = \lg \frac{I_0}{I}, \quad (1)$$

где I_0 – интенсивность проходящего светового потока в дистиллированной воде, I – интенсивность потока в исследуемом разбавленном растворе; длина волны 665 нм.

Адсорбционную активность исследуемых образцов по индикатору вычисляли по формуле

$$X = \frac{(C_1 - C_2 K) 0.025}{m} \text{ [мг/г]}, \quad (2)$$

где C_1 – массовая концентрация исходного раствора индикатора [мг/л]; C_2 – массовая концентрация раствора после контактирования с образцом [мг/л]; K – коэффициент разбавления раствора (в данном случае $K = 10$); m – масса навески образца [г]; 0.025 – объем раствора индикатора, взятого для осветления [л].

Остаточную массовую концентрацию индикатора в осветленном растворе определяли по полученному значению оптической плотности раствора с использованием градуировочного графика зависимости оптической плотности от массовой концентрации растворов сравнения:

$$C = \frac{D - b}{k}, \quad (3)$$

где b и k – коэффициенты линейной функции $y = kx + b$, полученные линеаризацией градуировочного графика.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Структурные исследования. На изображениях исследуемых образцов, полученных в оптическом микроскопе (рис. 1), отчетливо проявляются отдельные волокна хлопкового пуха толщиной 5–20 мкм и длиной 10–15 мм. Анализ изображений позволил сделать следующие заключения.

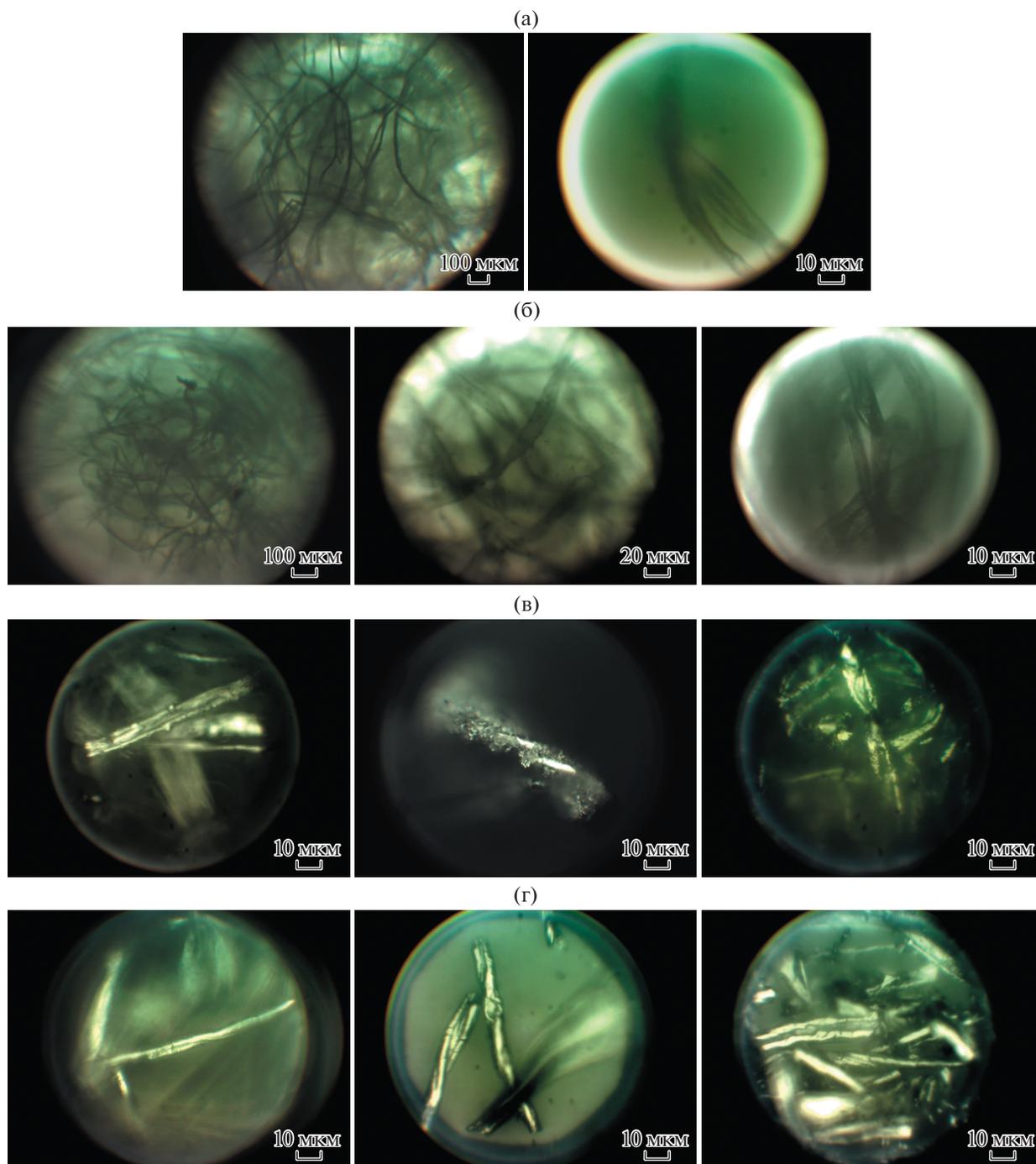


Рис. 1. Изображения образцов хлопкового пуха в оптическом микроскопе: а – исходное волокно; б – пропитанный 5%-ным раствором ортофосфорной кислоты H_3PO_4 ; в – карбонизированный СВЧ-методом; г – карбонизированный термическим методом.

Исходный образец (рис. 1а) и образец, пропитанный раствором ортофосфорной кислоты (рис. 1б), состоят из однородных волокон с загрязнениями в виде микрочастиц на их поверхностях в незначительной концентрации. Отметим, что наличие различных микроэлементов и минеральных веществ характерно для сырого хлопка. Хорошо

видна фибриллярная структура некоторых волокон (рис. 1б).

Состояние отдельного волокна в СВЧ-карбонизированном образце (рис. 1в) изменяется, на нем появляются мелкогабаритные наросты или налет относительно большой концентрации. Выявлены также и крупные наросты меньшей кон-

центрации. Обнаружены нарушения структуры части волокон, вздутия, что, вероятно, обусловлено некоторым увеличением диаметра волокна на отдельных участках. В этих местах образуются поперечные изломы и разрушаются стенки волокон, что приводит к появлению пор размером порядка единиц микрон. По-видимому, при резком росте температуры образца в ходе СВЧ-нагрева также резко растет давление в каналах волокон, вызванное образованием летучих соединений, что и приводит к подобной деградации хлопкового волокна.

После термической карбонизации (рис. 1г) структура волокна более однородна. Однако наблюдаются волокна с ярко выраженными продольными и поперечными трещинами разного размера. Видимых наростов и налетов загрязнений на поверхности волокон не наблюдается.

Результаты рентгеномографических исследований образцов хлопкового пуха представлены на рис. 2. Из анализа томограммы исходного образца (рис. 2а) можно заключить, что его структура относительно однородна. В целом образец достаточно рыхлый. Максимальное значение коэффициента поглощения ($\mu = 0.33 \text{ мм}^{-1}$) наблюдается в наиболее загрязненной области образца. Из анализа представленных томографических реконструкций можно заключить, что волокно, пропитанное ортофосфорной кислотой (рис. 2б), более плотное и имеет больший коэффициент поглощения $\mu = 0.56 \text{ мм}^{-1}$, чем исходное (рис. 2а), что, возможно, связано со слипанием материала.

Структура образца, карбонизированного СВЧ-методом (рис. 2в), менее однородна, волокнистость и рыхлость выражены не так явно, как в исходных образцах. В целом преобладает объем области с большим, чем у исходного образца, коэффициентом поглощения. Более плотные по поглощению области размером до нескольких миллиметров неравномерно распределены по объему исследуемого образца. Возможно, это спекшееся волокно и мелкие поглощающие включения примесной фазы, образовавшиеся в результате возрастания температуры образца в процессе относительно быстрого СВЧ-нагрева. Максимальное значение коэффициента поглощения $\mu = 0.98 \text{ мм}^{-1}$.

Анализ томографического изображения образца, карбонизированного термическим методом (рис. 2г), показал, что его структура однородна и наиболее близка к исходному образцу (рис. 2а). Можно отметить увеличение по сравнению с исходным образцом концентрации мелких включений примесной фазы (точки) во всем объеме. Однако концентрация таких включений ниже, чем в СВЧ-карбонизированном образце (рис. 2в). Образец, карбонизированный термическим ме-

тодом, характеризуется максимальным значением $\mu = 0.27 \text{ мм}^{-1}$ – самым низким среди других образцов. Это можно объяснить усыханием самого волокна (потеря массы $\sim 80\%$ относительно исходной по данным взвешивания на лабораторных весах), а также удалением большей части загрязнения в процессе термической обработки.

РЭИМ-исследования СВЧ- и термически карбонизированных образцов показали, что структуры их отдельных волокон и фибрилл схожи (рис. 3). Образцы представляют собой закручивающиеся к центру волокна (рис. 3а, 3д), диаметр волокон 10–20 мкм (рис. 3б). На поверхности некоторых волокон хорошо просматривается фибриллярная структура (рис. 3е). Фибриллы расположены параллельно друг другу и винтообразно закручиваются под углом относительно оси волокна (рис. 3в, 3д). Диаметр фибрилл составляет 300–500 нм (рис. 3г).

ПЭМ отдельных фибрилл показала, что они в основном однородны, имеют вытянутую форму и проявляют контраст, характерный для аморфных объектов. Диаметр фибрилл СВЧ-карбонизированного волокна составил 60–300 нм (рис. 4а), термически карбонизированного – 30–300 нм (рис. 4б). Контраст на ПЭМ-изображениях фибрилл, отчетливее выраженный в случае СВЧ-карбонизированного образца, указывает на возможное присутствие нанопор (рис. 4). Можно полагать, что уже на стадии карбонизации раскрытие закупоренных пор и развитие пористой структуры материала более активно происходит при СВЧ-нагреве. В фибриллах волокон, карбонизированных термическим методом, обнаружены также включения, в целом однородно распределенные по объему (рис. 4б). По-видимому, при термическом нагреве успевают проходить диффузия части примеси, находящейся на поверхности и в межволоконном пространстве, непосредственно в волокно, в то время как при быстром СВЧ-нагреве этого не происходит. В последнем случае часть загрязняющей волокно примеси коагулирует в конгломераты, неоднородно расположенные в межволоконном пространстве. Это предположение подтверждается результатами рентгеновской томографии (рис. 2в, 2г).

Исследования элементного и фазового составов. Результаты исследования элементного состава образцов хлопкового пуха методом РФЛА представлены на рис. 5 (спектры разнесены по оси интенсивности для наглядности). Отметим, что пики Ag (воздух), Fe (паразитный пик) и Cu (падающее излучение) являются инструментальными и не подлежат учету. Поскольку нижний предел измерений по энергии составляет $\sim 1 \text{ кэВ}$, легкие элементы, такие как C, O, зарегистрировать не удастся.

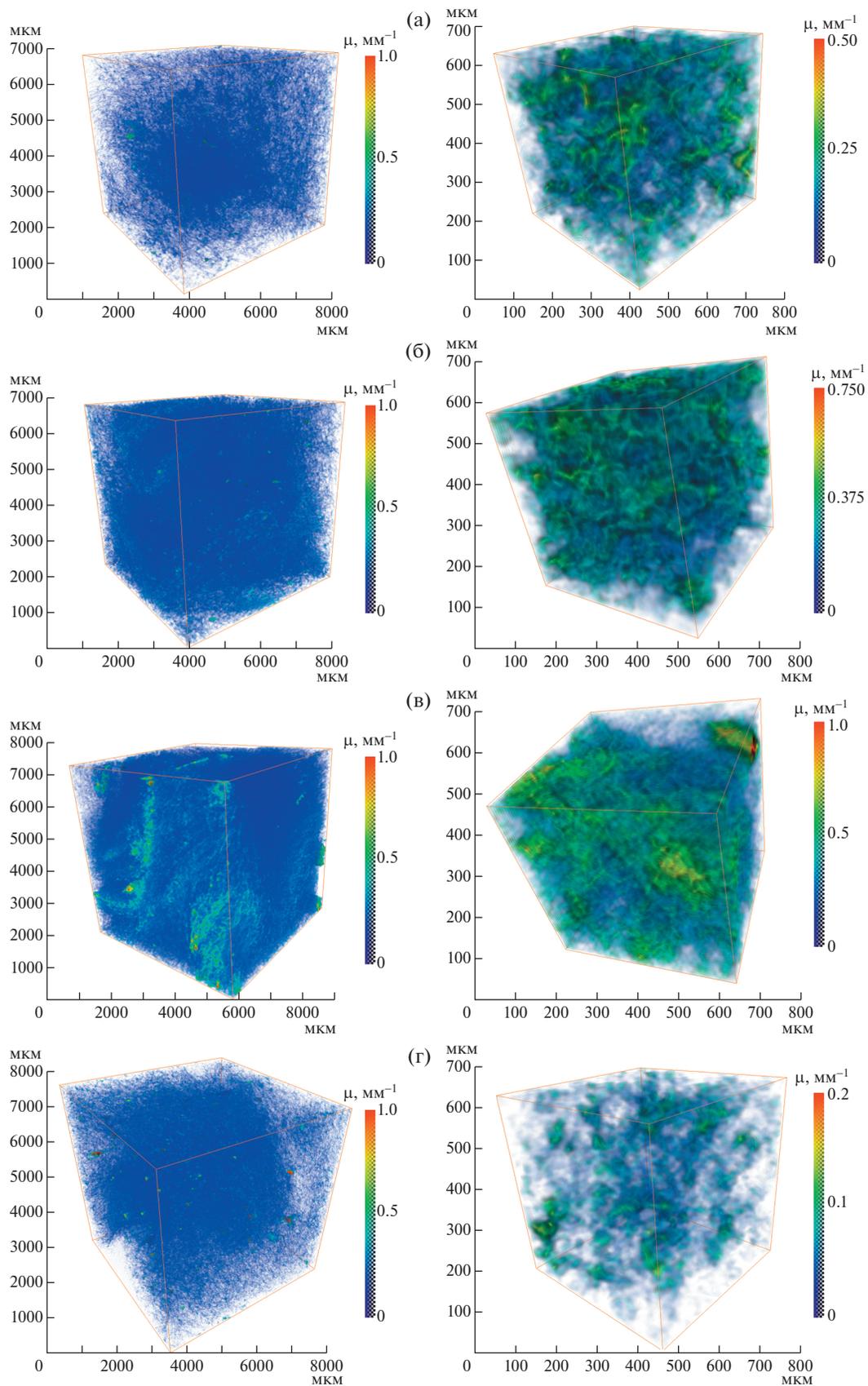


Рис. 2. Результаты трехмерной томографической реконструкции для образцов хлопкового пуха: а – исходное волокно; б – пропитанный 5%-ным раствором ортофосфорной кислоты H_3PO_4 ; в – карбонизированный СВЧ-методом; г – карбонизированный термическим методом.

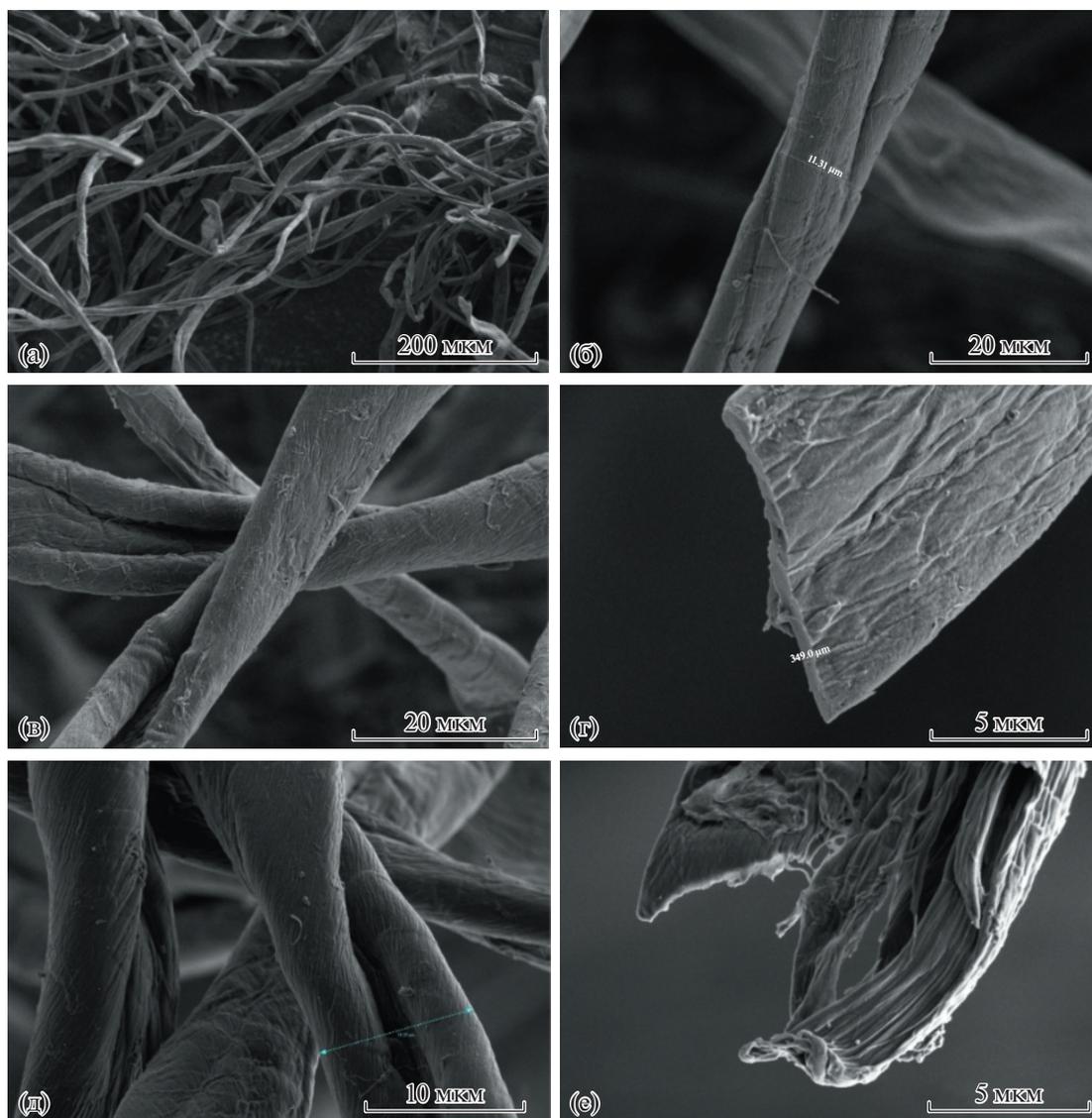


Рис. 3. РЭИМ-изображение волокон образцов, карбонизированных СВЧ- (а–г) и термическим (д, е) методами: а – общий вид; б – единичное волокно шириной 11.31 мкм; в – фибриллярная структура; г – изображение кромки волокна толщиной 349 нм; д – фибриллярная структура; е – изображение края волокна.

Расшифровка полученных спектров выявила наличие во всех исследуемых образцах следующих элементов: Р, К, Са. В образце, карбонизированном СВЧ-методом, также обнаружены Mg, Cl и Сг, а в образце, карбонизированном термическим методом, – Cl. Анализ полученных спектров позволяет отметить следующее. Распределение найденных элементов по объему исследуемых образцов неравномерное, о чем свидетельствуют разные интенсивности пиков спектров 2–1 и 2–2, полученных от разных областей одного и того же образца, а также пик Сг, выявленный только в спектре 2–2. Кроме того, максимальная концентрация фосфора обнаружена в образце, карбонизированном СВЧ-методом, а кальция – в термически карбонизированном образце.

На следующем этапе работы с целью оценки соотношения аморфной и кристаллической фаз в образцах хлопкового пуха, карбонизированных двумя методами, и их сравнительного анализа были проведены рентгенофазовые исследования. Полученные дифрактограммы образцов хлопкового пуха двух типов представлены на рис. 6. Проявляются широкий (размытый) пик аморфной фазы ($2\theta = 15^\circ\text{--}30^\circ$) и слабоинтенсивные пики кристаллических фаз. По базе данных ICDD PDF-4 были определены наиболее вероятные кристаллические фазы, образовавшиеся в образцах в процессе СВЧ- и термической карбонизации. На дифрактограммах (рис. 6а) отчетливо видны пики 0002 и 10 $\bar{1}0$ графита с гексагональной

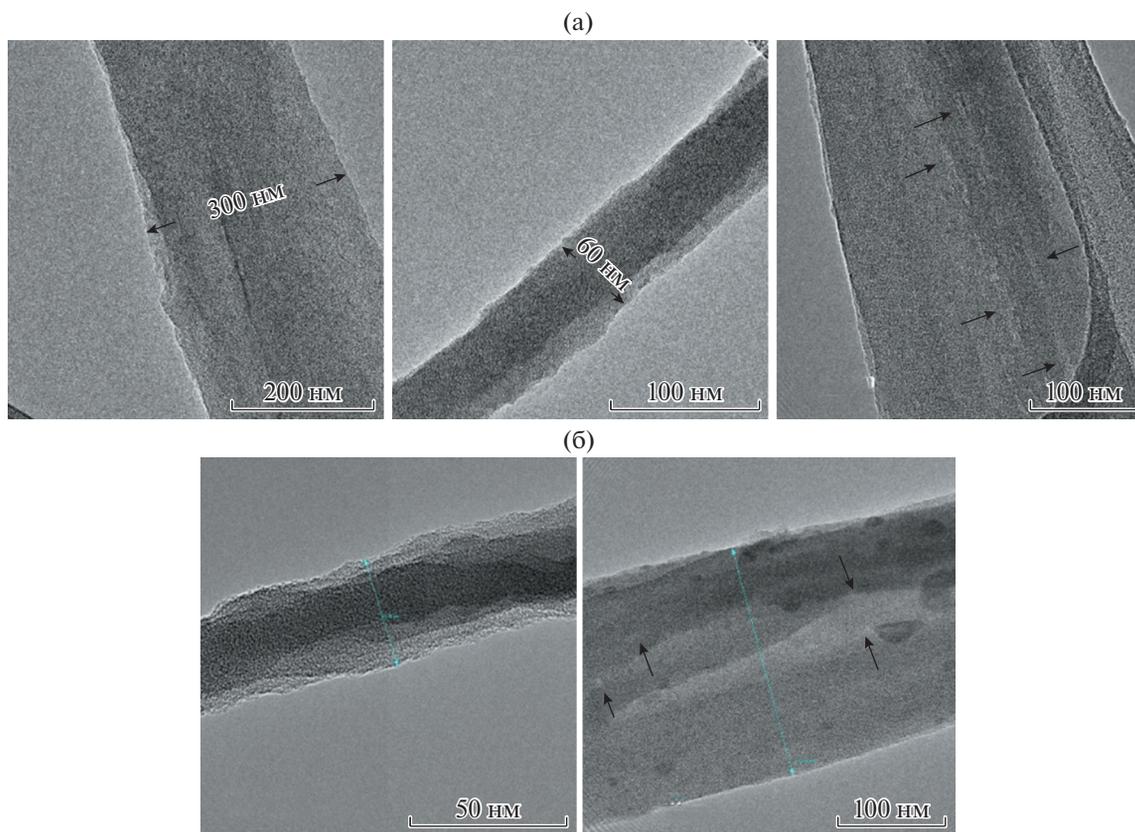


Рис. 4. ПЭМ-изображение одиночных фибрилл в образце, карбонизированном: а – СВЧ-методом; б – термическим методом (стрелками показаны нанопоры).

кристаллической решеткой (PDF 01-077-7164) [20] и пики 110 и 020 углерода с тетрагональной кристаллической решеткой (PDF 00-054-0501) [21], которые были также обнаружены в [22].

На рис. 6б представлены дифрактограммы порошкообразных образцов после СВЧ- и термической карбонизации. Хорошо различимы пики, характеризующие матрицу аморфного вещества. Однако пики углерода не обнаружены. Был выявлен наиболее вероятный состав аморфных фаз: гидрат дигидроортофосфата кальция $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (PDF 01-075-1521) в случае СВЧ-карбонизации и дигидропирофосфат кальция $\text{CaH}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (PDF 00-003-0421) в случае термической карбонизации. Наличие этих фаз хорошо согласуется с результатами РФЛА, показавшего присутствие кальция и фосфора в относительно высокой концентрации. Отличие лишь в гидрофильной части, возможно, указывает на различия в обработке исходного волокна СВЧ- и термическим методами.

Сравнивая дифрактограммы (рис. 6а, 6б), можно заключить, что в образце, карбонизированном термическим методом, аморфной фазы больше, чем в образце, карбонизированном СВЧ-методом. Результаты исследований образцов в виде волокон заметно отличаются от результатов

порошкообразных образцов. Это можно объяснить тем, что графит, по всей видимости, присутствует внутри самого волокна либо в виде его покрытия. В случае порошкообразных образцов графит равномерно распределен по объему порошка, в результате его пики не заметны на фоне спектра аморфной матрицы. Собственно матрица идентифицируется лучше ввиду отсутствия локализованного графита.

Кроме того, в процессе карбонизации в обоих образцах произошло формирование графитоподобных микрокристаллитов, о чем свидетельствуют обнаруженные кристаллические фазы. Согласно [11], размер и ориентация графитовых кристаллитов определяют текстуру, пористость, удельную поверхность (при последующей активации), емкость и электропроводность электродного материала.

Адсорбционная активность (емкость). На рис. 7 представлены спектры пропускания светового потока в диапазоне длин волн от 400 до 800 нм для чистой дистиллированной воды (кривая 1) и растворов МС, осветленных образцами, карбонизированными СВЧ- (кривая 2) и термическим методом (кривая 3). Интенсивность светового потока, проходящего через дистиллированную воду на

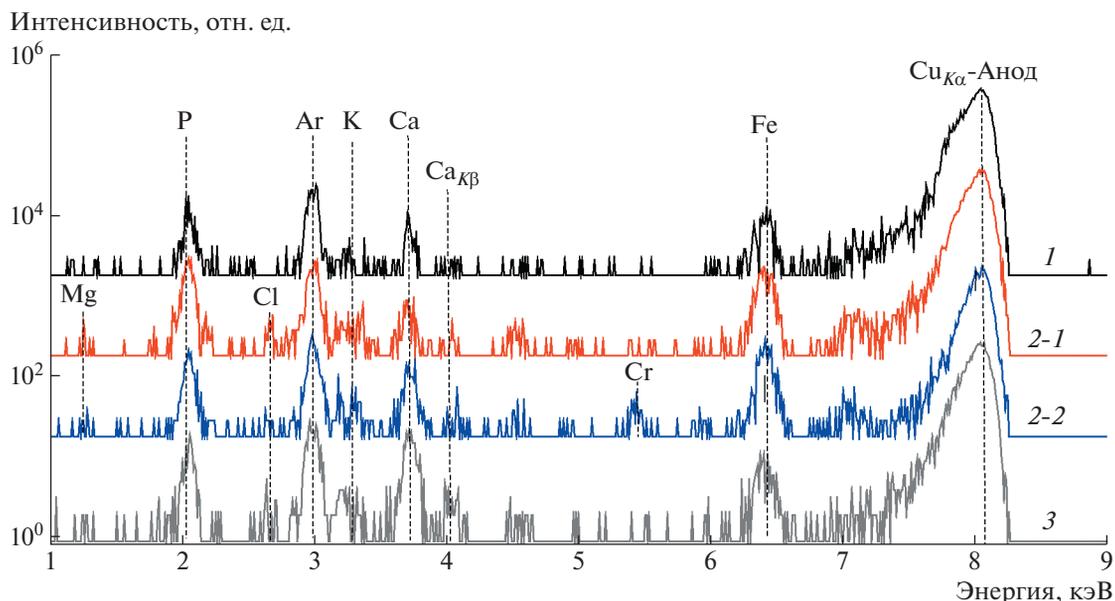


Рис. 5. Рентгенофлуоресцентные спектры образцов: 1 – пропитанного 5%-ным раствором ортофосфорной кислоты H_3PO_4 ; 2-1, 2-2 – карбонизированного СВЧ-методом (1, 2 – разные области образца); 3 – карбонизированного термическим методом.

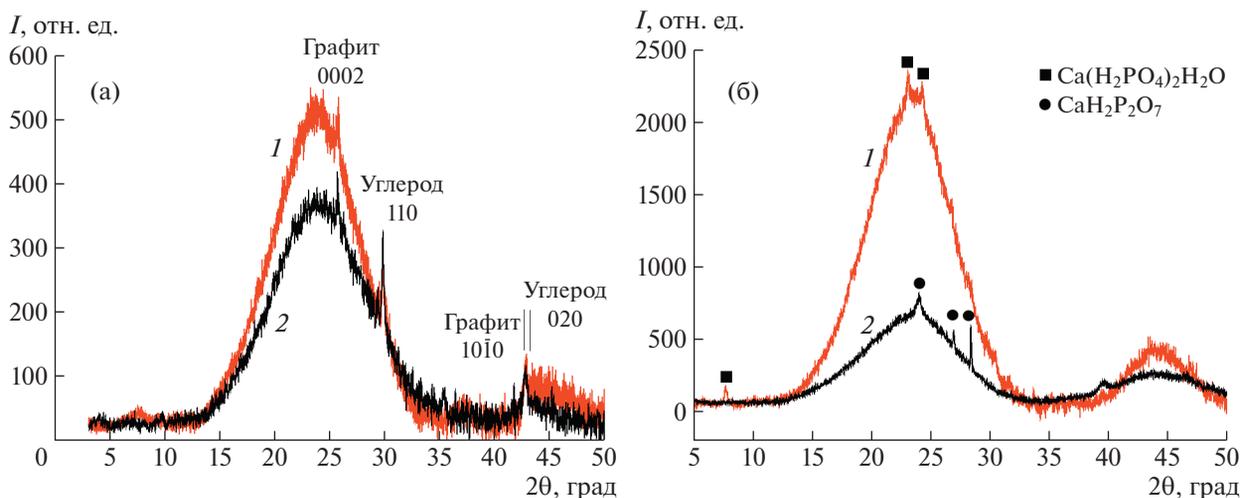


Рис. 6. Дифрактограммы образцов волокон (а) и порошков (б) хлопкового пуха, карбонизированных: 1 – СВЧ-методом; 2 – термическим методом.

длине волны 665 нм, определяли для расчета оптической плотности D исследуемых растворов по формуле (1).

При сравнении спектров пропускания 2 и 3 на длине волны 665 нм, соответствующей максимальному поглощению проходящего светового потока раствором МС, видно, что раствор МС, осветленный СВЧ-карбонизированным образцом, характеризуется большим пропусканием,

чем раствор, осветленный образцом, карбонизированным термическим методом (спектр 3).

Значения адсорбционной активности X СВЧ- и термически карбонизированных образцов, рассчитанные по формуле (2) по полученным значениям оптической плотности D осветленных растворов, составили 126 и 47 мг/г соответственно. Таким образом установлено, что адсорбционная активность СВЧ-карбонизированного образца

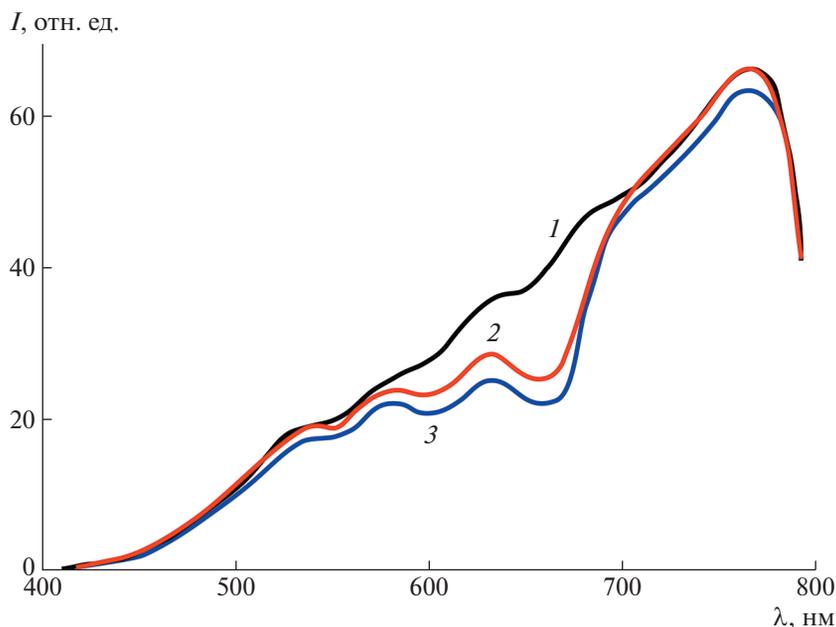


Рис. 7. Спектры пропускания: 1 – дистиллированной воды; 2 – раствора МС, осветленного образцом, карбонизированным СВЧ-методом; 3 – раствора МС, осветленного образцом, карбонизированным термическим методом.

почти в 3 раза превосходит адсорбционную активность термически карбонизированного образца.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследованы образцы хлопкового пуха, пропитанного раствором ортофосфорной кислоты H_3PO_4 , и проведен сравнительный анализ влияния СВЧ- и термического методов карбонизации на их структуру, морфологию поверхности, элементный и фазовый составы, а также адсорбционную активность.

Установлено, что в результате СВЧ-воздействия, т.е. быстрого нагрева, часть примеси коагулирует в конгломераты, неравномерно расположенные на поверхности волокон в виде наростов фосфорсодержащих (максимальная концентрация фосфора) продуктов пиролиза. В результате повышается среднее по всему волокну значение μ , но не происходит загрязнения самого волокна, в частности фибрилл. После термического нагрева образец имеет самое низкое из максимальных значений $\mu = 0.27 \text{ мм}^{-1}$, что связано как с усыханием самого волокна (потеря массы $\sim 80\%$ относительно исходной по данным взвешивания на лабораторных весах), так и с отсутствием крупных примесных скоплений продуктов пиролиза в межволоконном пространстве. Однако, по всей видимости, происходит диффузия части примеси, находящейся на поверхности и в межволоконном пространстве, непосредственно в волокно, в результате чего формируются нановключения

в фибриллах термически карбонизированного образца.

Результаты ПЭМ-исследований дают основание считать, что более активно раскрытие закупоренных пор и развитие пористой структуры материала уже на стадии карбонизации происходит при СВЧ-нагреве.

Идентифицирован наиболее вероятный состав аморфных фаз: гидрат дигидроортофосфата кальция $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$ в случае СВЧ-карбонизации и дигидропирофосфат кальция $CaH_2P_2O_7$ в случае термической карбонизации. Оценки соотношения аморфной и кристаллической фаз показали, что в образце, карбонизированном термическим методом, аморфной фазы больше, чем в образце, карбонизированном СВЧ-методом. Обнаружено, что в процессе карбонизации в обоих образцах произошла локализация графитоподобных микрорешетчатых структур с гексагональной решеткой, а также образовалась тетрагональная фаза углерода.

Наблюдается меньшая адсорбционная активность термически карбонизированного образца. Это, видимо, обусловлено его менее развитой пористой структурой в сочетании с большей аморфностью и наличием включений в фибриллах. Хотя в этом случае степень загрязнения межволоконного пространства меньше, чем при СВЧ-обработке. Установлено, что адсорбционная активность такого образца почти в 3 раза меньше, чем СВЧ-карбонизированного образца. Время карбонизации образцов СВЧ-методом составило 10 мин с выходом материала $\sim 25 \text{ мас. } \%$, а терми-

ческим методом – 120 мин с незначительно меньшим выходом материала (~20 мас. %).

Проведенные сравнительные исследования двух методов карбонизации углеродных материалов дают основание считать СВЧ-метод весьма перспективным и требующим дальнейшего изучения.

Авторы выражают благодарность И.С. Волчкову за помощь в проведении рентгеноструктурных исследований и В.В. Артемову за помощь в проведении РЭИМ-исследований.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования в рамках задания ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН в части оптических и рентгеновских исследований, в рамках задания Минобрнауки России FNER-2021-0001 в части получения карбонизированных углеродных образцов и исследования адсорбционной активности. Электронно-микроскопические исследования и рентгенофазовый анализ выполнены на оборудовании ЦКП ФНИЦ “Кристаллография и фотоника РАН”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Chmiola J., Yushin G., Dash R., Gogotsi Y.* // *J. Power Sources*. 2006. V. 158. P. 765.
2. *Barbieri O., Hahn M., Herzog A., Kötz R.* // *Carbon*. 2005. V. 43. P. 1303.
3. *Kumar S., Grekov D., Pré P., Alappat B.J.* // *Renew. Sust. En. Rev.* 2020. V. 124. P. 109743.
4. *Wang L., Schnepf Z., Titirici M.M.* // *J. Mater. Chem.* 2013. V. 1. P. 5269.
5. *Elzbieta F., Francois B.* // *Carbon*. 2001. V. 39. P. 937.
6. *Simon P., Gogotsi Y.* // *Nature. Mater.* 2008. V. 7. P. 845.
7. *Lipka S.M., Swartz C.R.* // *Energieia*. 2007. V. 18. P. 1.
8. *Villota E.M., Lei H., Qian M. et al.* // *ACS Sust. Chem. Eng.* 2018. V. 6. P. 1318.
9. *Ao W., Fu J., Mao X. et al.* // *Ren. Sust. En. Rev.* 2018. V. 92. P. 958.
10. *Singh G., Lakhi K.S., Sil S. et al.* // *Carbon*. 2019. V. 148. P. 164.
11. *Шорникова О.Н., Максимова Н.В., Авдеев В.В.* Связующие для полимерных композиционных материалов. М.: МГУ, 2010. 52 с.
12. *Saliha G., Soffer A., Eliad L. et al.* // *J. Electrochem. Soc.* 2000. V. 147. P. 2486.
13. *Li Z., Guo D., Liu Y. et al.* // *Chem. Eng. J.* 2020. V. 397. P. 125418.
14. *Вервикишко Д.Е.* Корреляция между нанопористой структурой углеродных материалов и функциональными характеристиками суперконденсаторов на их основе. Дис. ... канд. физ.-мат. наук. М.: ОИВТ РАН, 2014.
15. *Бузмаков А.В., Асадчиков В.Е., Золотов Д.А. и др.* // *Кристаллография*. 2018. Т. 63. С. 1007. <https://doi.org/10.1134/S0023476118060073>
16. *Гайнутдинов Р.В., Толстихина А.Л., Белугина Н.В. и др.* // *Кристаллография*. 2018. Т. 63. С. 766. <https://doi.org/10.1134/S0023476118050119>
17. *Gates-Rector S., Blanton T.* // *Powder Diffr.* 2019. V. 34. № 4. P. 352.
18. *Bergerhoff G., Brown I.D., Allen F.* // *International Union of Crystallography*. Chester. 1987. V. 360. P. 77.
19. ГОСТ 4453-74. Уголь активный осветляющий древесный порошкообразный. Технические условия. Дата введения 1 января 1976 г.
20. *Gamlen P.H., White J.W.* // *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 1976. V. 72. P. 446.
21. *Badding J.V., Scheidemantel T.J.* // *Solid State Commun.* 2002. V. 122. № 9. P. 473.
22. *Abdelkader A., Hussien B.M., Fawzy E.M., Ibrahim A.A.* // *Appl. Petrochem. Res.* 2021. V. 11. № 2. P. 137.

СТРУКТУРА ОРГАНИЧЕСКИХ
СОЕДИНЕНИЙ

УДК 548.737

СТРОЕНИЕ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
ТРЕХ СТРУКТУРНЫХ ФОРМ ОРГАНИЧЕСКОГО ЛЮМИНОФОРА
2-((2-БЕНЗО[*d*]ТИАЗОЛ-2-ИЛ)ФЕНИЛ)КАРБОМАИЛБЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ© 2022 г. Л. Г. Кузьмина^{1,*}, С. И. Беззубов¹, С. В. Кулагин², Б. М. Болотин^{2,3,**}¹ Институт общей и неорганической химии РАН им. Н.С. Курнакова, Москва, Россия² ООО Фирма “ОЛБО”, Москва, Россия³ Национальный исследовательский центр “Курчатовский институт” – ИРЕА, Москва, Россия

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

**E-mail: bolotin70@yandex.ru

Поступила в редакцию 03.08.2021 г.

После доработки 28.09.2021 г.

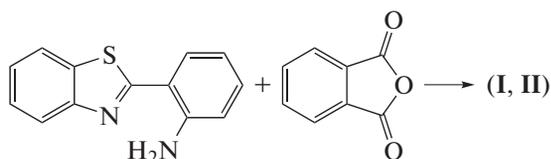
Принята к публикации 28.09.2021 г.

По результатам исследований методами рентгеноструктурного анализа монокристаллов, дифференциально-сканирующей калориметрии и люминесцентной спектроскопии установлено, что причиной цветовых различий флуоресценции люминофора 2-((2-(бензо[*d*]тиазол-2-ил)фенил)карбамоил)бензойной кислоты (**I**) является его существование в трех структурных формах, две из которых представляют разные кристаллические модификации, а одна – аморфную. При облучении соединения УФ-светом появляется зеленое, желтое и оранжевое свечение. Переход от формы с зеленым свечением к форме с желтым свечением, равно как и от формы с желтым к форме с оранжевым свечением, не является фазовым переходом типа кристалл–кристалл, а реализуется как переход типа твердое вещество1–расплав–кристалл2. В кристаллических структурах наблюдается ослабление внутримолекулярной водородной связи под влиянием межмолекулярной водородной связи. Оно тем сильнее, чем прочнее образовавшаяся связь. Ослабление внутримолекулярной водородной связи коррелирует со степенью смещения люминофорной полосы в длинноволновую область.

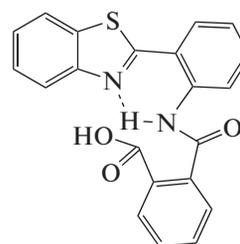
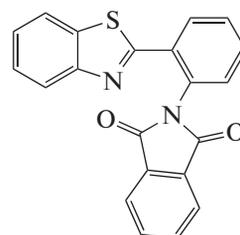
DOI: 10.31857/S0023476122030134

ВВЕДЕНИЕ

Настоящая работа является продолжением исследования структуры и свойств соединений, проявляющих флуоресценцию с аномально большим сдвигом Стокса [1]. Ранее установлено, что возникновение внутримолекулярной водородной связи N–H…N в стерически напряженных ортоарилзамещенных бензоксазинонах, хиназолинонах или бензтиазолах может приводить к получению соответствующего флуоресцентного соединения [2]. В частности, таким соединением может быть 2-((2-(бензо[*d*]тиазол-2-ил)фенил)карбамоил)бензойная кислота (**I**). Для его получения проведена реакция взаимодействия 2-(2-аминофенил)бензтиазола с фталевым ангидридом:



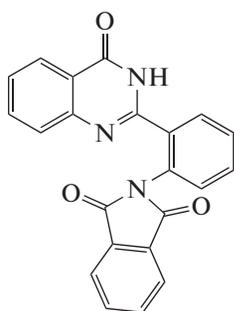
В результате этой реакции можно ожидать образования двух соединений (**I** и **II**):

2-((2-(бензо[*d*]тиазол-2-ил)фенил)карбамоил)бензойная кислота (**I**)(2-(бензо[*d*]тиазол-2-ил)фенил)изоиндолин-1,3-дион (**II**)

Соединение **I** может обладать внутримолекулярной водородной связью с участием экзо- и эндо-

циклических атомов азота, что должно приводить к возникновению флуоресценции с аномально большим сдвигом Стокса. У соединения **II** такой водородной связи быть не может, и ожидать в этом случае подобной флуоресценции нельзя. Аналогичным образом в *o*-аминоарилзамещенных бензоксазинонах и хиназолинонах может образовываться соответствующий фталимид (**II**_{бенз} и **II**_{хин}). Действительно, проведя упомянутый выше синтез в ледяной уксусной кислоте, получили бесцветное соединение с интенсивной флуоресценцией. Это свойство, а также элементный анализ свидетельствуют о том, что получившееся соединение является соединением **I**.

При облучении УФ-светом соединение **I** флуоресцирует, давая свечение трех разных цветов — оранжевое, желтое и зеленое. Объяснением эффекта цветовых различий флуоресценции может быть существование соединения **I** в трех разных структурных формах. Возможно, они представляют разные кристаллические модификации **I**. Также можно предположить образование сольватированных кристаллических форм, включающих в себя малые молекулы растворителя в качестве дополнительного строительного блока кристаллической структуры. Эти молекулы могут встраиваться в систему водородных связей, создавая новые варианты супрамолекулярной архитектуры. Для выяснения истинной причины рассматриваемого явления проведено комплексное изучение полученного соединения разными методами, включая рентгеноструктурный анализ (РСА) монокристаллов, дифференциально-сканирующую калориметрию (ДСК) и люминесцентно-спектроскопическое исследование выделенных форм соединения **I**. Для сравнительного анализа геометрии проведено рентгеноструктурное исследование соответствующего фталимидного производного **II** для хиназолинонового аналога



2-(2-(4-оксо-3,4-дигидрохиназолин-2-ил)фенил)изоиндолин-1,3-дион

(**II**_{хин}), который в отличие от **II** и **II**_{бенз} удалось получить в виде качественных монокристаллов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез. Бесцветное соединение **I** получено при взаимодействии 2-(2-аминофенил)бензотиазола с фталевым ангидридом в ледяной уксусной кислоте при 50°C в присутствии сульфаминовой кислоты. Элементный анализ выполнен на приборе CHNS Eurovector EuroEA 3000. Найдено: С 67.22, 67.49; Н 3.71, 3.75; N 7.46, 7.51; S 9.02, 8.79 мас. %. Химическая формула C₂₁H₁₄N₂O₃S. Вычислено: С 67.37, Н 3.77, N 7.48, S 8.56 мас. %.

Бесцветное соединение **II**_{хин} получено длительным кипячением с обратным холодильником соответствующего **I**_{хин} в ледяной уксусной кислоте.

ДСК-исследование проводили на сканирующем калориметре DSC-60 Plus (Shimadzu, Japan) в токе аргона при скорости нагрева 5°C/мин.

Микроскопия. Визуально монокристалл наблюдали, используя оптическую систему ДСК (Linkam DSC600), оснащенную микроскопом Olympus BX43, при его нагревании до 200°C со скоростью 5°C/мин.

Люминесцентный анализ. Спектры испускания твердых образцов регистрировали при температуре 5°C на люминесцентном спектрометре Perkin Elmer LS55.

Рентгеноструктурный анализ. Монокристалл каждого из соединений **I**_о и **I**_ж, а также **II**_{хин}, пригодный для РСА, помещали на дифрактометр CCD D8 Venture (MoK_α-излучение, графитовый монохроматор, ω-сканирование) и выдерживали под потоком охлажденного азота. Первичную обработку экспериментальных данных проводили с помощью программы SAINT [3].

Структуры расшифрованы прямыми методами и уточнены методом наименьших квадратов в анизотропном приближении смещений всех атомов, кроме водорода. Положения атомов водорода рассчитаны геометрически. Их уточнение проводили по модели наездника. Кристаллографические параметры, данные эксперимента и результаты уточнения структуры приведены в табл. 1. Все расчеты выполнены по программе OLEX-2 [4, 5].

Кристаллографические данные депонированы в Кембриджский банк структурных данных, CCDC: 2098844 (**I**_о), 2098855 (**I**_ж), 2098856 (**II**_{хин}). Рентгенодифракционные исследования проведены в ЦКП ИОНХ РАН.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Кристаллизация **I** из разных растворителей во всех случаях приводит к получению смеси мелких (средний размер ~0.1 мм) пластинчатых кристаллов, бесформенных кристаллических сrostков (средний размер ~0.3 мм) и рентгеноаморфного порошка. Все компоненты смеси флуоресцируют

Таблица 1. Кристаллографические параметры, данные эксперимента и результаты уточнения структур I_o и $I_{ж}$

Формула, соединение	$C_{21}H_{14}N_2O_3S, I_o$	$C_{21}H_{14}N_2O_3S, I_{ж}$
Сингония, пр. гр., Z	Моноклинная, $P2_1/n, 4$	Ромбическая, $Pna2_1, 8$
$a, b, c, \text{Å}$	11.936(2), 7.0878(13), 20.017(4)	14.1665(6), 6.2036(3), 38.9018(18)
β , град	91.359(6)	90.00
$V, \text{Å}^3$	1693.0(5)	3418.8(3)
D_x , г/см ³	1.469	1.443
Излучение; $\lambda, \text{Å}$		MoK α ; 0.71073
μ , см ⁻¹	0.217	0.215
T , К		150
Размер образца, мм	0.16 × 0.12 × 0.08	0.10 × 0.04 × 0.02
Дифрактометр		Bruker Venture D8
Учет поглощения; T_{\min}, T_{\max}	SADABS; 0.811, 0.971	SADABS; 0.824, 0.970
$2\theta_{\max}$, град	53.34	54.34
Пределы h, k, l	$-14 \leq h \leq 15, -8 \leq k \leq 8, -25 \leq l \leq 25$	$-18 \leq h \leq 18, -7 \leq k \leq 7, -49 \leq l \leq 49$
Число отражений: измеренных/независимых (N_1), $R_{\text{int}}/c I > 2\sigma(I)$ (N_2)	19708/3546, 0.0492/2947	40236/3832, 0.0547/3610
Метод уточнения		МНК по F^2
Число параметров	248	489
R_1/wR_2 по N_1	0.0571/0.1023	0.1003/0.1855
R_1/wR_2 по N_2	0.0454/0.0969	0.0742/0.1720
S	1.054	1.154
$\Delta\rho_{\min}/\Delta\rho_{\max}, \text{э.Å}^{-3}$	-0.29/0.26	-0.33/0.83
Параметр Флэка	—	0.12(14)
Программы		SAINT [3], Olex-2 [4, 5]

при УФ-облучении, давая разное свечение — оранжевое (581 нм), желтое (568 нм) и зеленое (540 нм) (формы I_o , $I_{ж}$ и I_3 соответственно). Части вещества, дающие оранжевое и желтое свечение, представлены кристаллическими формами. Часть вещества, дающая зеленое свечение, находится в рентгеноаморфном состоянии (не гаснет в поляризованном свете микроскопа и не дает рентгеновской дифракционной картины). Многочисленные попытки вырастить кристаллы “зеленой” формы соединения методом диффузной кристаллизации при использовании большого набора растворителей оказались безрезультатными. Во всех случаях получались смеси кристаллов только “желтой” и “оранжевой” форм и аморфной “зеленой” формы. Логично предположить, что кристаллов, дающих зеленое свечение, не существует; зеленое свечение характерно исключительно для аморфной формы соединения.

Поскольку люминесценция — это свойство молекул, а не вещества как совокупности взаимодействующих между собой молекул, зеленое свечение обусловлено особенностями строения самих молекул, поскольку в аморфном состоянии не создается надмолекулярной структуры, спо-

собной воздействовать на электронные эффекты, определяющие спектральные характеристики соединения. Поэтому зеленая полоса в спектре люминесценции I является тем репером, в сравнении с которым можно судить о степени воздействия молекулярного окружения на электронные эффекты в молекуле. Более существенный сдвиг этой полосы люминесценции в оранжевой форме I_o по сравнению с ее положением в желтой форме $I_{ж}$ должен свидетельствовать о более значительном ослаблении в ней внутримолекулярной водородной связи, ответственной за возникновение флуоресценции, которое обусловлено межмолекулярными водородными связями в кристалле.

Формы вещества I_o , $I_{ж}$ и I_3 присутствуют в разных соотношениях во всех образцах, кристаллизованных в разных растворителях. Каждый из образцов, содержащий кристаллизат с небольшим количеством растворителя, после хранения в холодильнике (при 6°C) и при комнатной температуре (22°C) дает как разное соотношение указанных форм, так и их разное распределение по объему сосуда. Это свидетельствует о том, что в растворе осуществляется динамическое равновесие форм, поло-

Таблица 2. Кристаллографические параметры, данные эксперимента и результаты уточнения структуры $\Pi_{\text{хин}}$

Формула, соединение	$C_{24}H_{17}N_3O_5$, $\Pi_{\text{хин}}$
Сингония, пр. гр., Z	Триклинная, $P\bar{1}$, 2
a, b, c , Å	7.4667(10), 10.1602(12), 13.8284(17)
α, β, γ , град	75.043(4), 80,996(4), 85.821(4)
V , Å ³	1000.5(2)
D_x , г/см ³	1.419
Излучение; λ , Å	MoK α ; 0.71073
μ , см ⁻¹	0.102
T , К	100
Размер образца, мм	0.28 × 0.22 × 0.18
Дифрактометр	Bruker Venture D8
Учет поглощения;	SADABS; 0.801, 0.971
T_{min} , T_{max}	
$2\theta_{\text{max}}$, град	56.62
Пределы h, k, l	$-9 \leq h \leq 9$, $-13 \leq k \leq 13$, $-18 \leq l \leq 18$
Число отражений: измеренных/независимых (N_1), $R_{\text{int}}/c I > 2\sigma(I)$ (N_2)	12669/4951, 0.0363/4160
Метод уточнения	МНК по F^2
Число параметров	291
R_1/wR_2 по N_1	0.0504/0.1129
R_1/wR_2 по N_2	0.0416/0.1076
S	1.046
$\Delta\rho_{\text{min}}/\Delta\rho_{\text{max}}$, э Å ⁻³	-0.32/0.35
Программы	SAINT [3], Olex-2 [4, 5]

жение которого зависит от внешних условий (температуры и природы растворителя).

Визуальное наблюдение под микроскопом процесса нагрева монокристалла формы $I_{\text{ж}}$ на нагревательном столике при УФ-освещении показывает, что ниже температуры 173°C с кристаллом ничего не происходит. При температуре выше 173°C кристалл начинает менять цветовой тон флуоресценции, превращаясь из кристалла желтого свечения в кристалл оранжевого свечения (рис. 1).

Этот процесс мог бы быть похож на фазовый переход кристалл–кристалл, если бы не следующее наблюдение. Изменение цвета свечения происходит в изолированных, но быстро разрастающихся областях кристалла, в которых наблюдается локальное плавление. Почти одновременно с плавлением формы $I_{\text{ж}}$ в этих областях происходит кристаллизация формы I_0 , которая более тугоплавкая, чем форма $I_{\text{ж}}$. Таким образом, переход

от формы $I_{\text{ж}}$ к форме I_0 не является фазовым переходом типа кристалл–кристалл, а осуществляется как переход кристалл($I_{\text{ж}}$)–расплав–кристалл(I_0). Кристаллизация оранжевой формы из расплава желтой формы происходит стремительно и в изолированных областях, так что внешняя форма исходного кристаллического образца не успевает измениться. Представляло интерес исследовать термическое поведение всех трех форм соединения.

На рис. 2 показана кривая ДСК формы I_0 . На ней наблюдается один пик, отвечающий плавлению формы I_0 при температуре 183.35°C. Небольшое дальнейшее повышение температуры (на ~1–2°) сопровождается разложением вещества; оно утрачивает способность люминесцировать, превращаясь в соединение Π с отщеплением воды.

Более сложный вид имеет ДСК-кривая формы I_3 (рис. 3). На ней выделяются два пика при температуре 163.22 и 173.53°C. Первый пик соответствует плавлению зеленой формы, затем из полученного расплава кристаллизуется новая форма, которая плавится при более высокой температуре 173.53°C. Эта температура соответствует описанному выше, наблюдавшемуся плавлению монокристалла желтой формы (рис. 1). Поэтому можно предположить, что из расплава зеленой формы кристаллизуется желтая форма с последующим ее плавлением. Таким образом, данная термограмма отвечает фазовым переходам твердое вещество(I_3)–расплав–кристалл($I_{\text{ж}}$).

Основная масса желтой формы присутствует в образцах в виде мелкокристаллической пыли, покрывающей кристаллы оранжевой формы. Удалось отыскать лишь несколько очень мелких кристаллов $I_{\text{ж}}$, что позволило провести РСА и визуально изучить монокристалл на нагревательном столике под микроскопом, но такого количества недостаточно для проведения ДСК-исследования.

Рентгеноструктурный анализ. Строение молекул и нумерация атомов в молекулах оранжевой и желтой форм показаны на рис. 4 и 5. В независимой части кристаллической ячейки $I_{\text{ж}}$ присутствуют две кристаллографически независимые молекулы. Нумерация соответствующих атомов во всех молекулах одинакова; во второй независимой молекуле в кристаллах $I_{\text{ж}}$ к номеру добавлен суффикс А.

Кристаллы обеих модификаций построены только из молекул I и не включают в себя дополнительный строительный блок в виде сольватной молекулы растворителя. Молекулы имеют неплоское строение, но степень их непланарности различна, причем не только в разных кристаллах, но и в кристаллографически независимых молекулах кристалла $I_{\text{ж}}$. Кембриджская база структур-

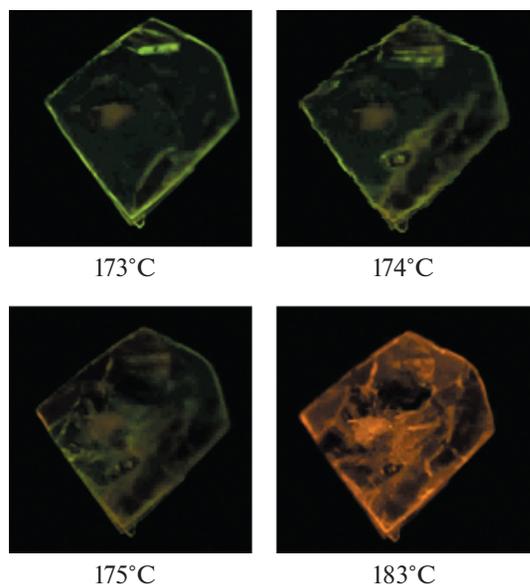


Рис. 1. Изменение свечения монокристалла размером ~0.15 мм при повышении температуры в ходе его УФ-облучения.

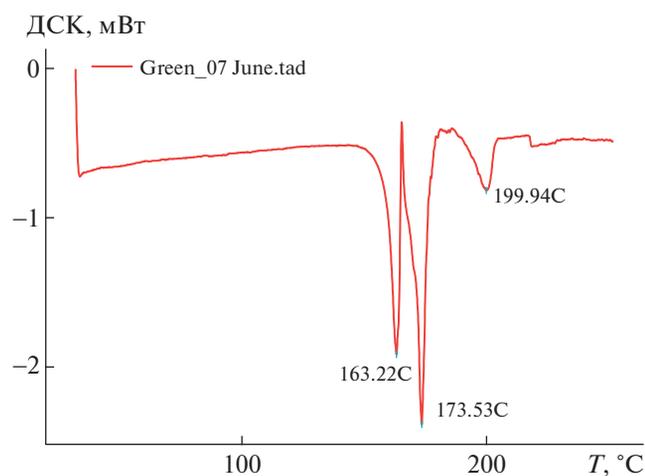
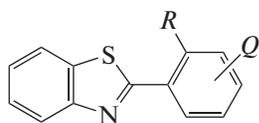


Рис. 3. Кривая ДСК формы I₃.

ных данных [6] содержит 603 входа для арилзамещенных бензотиазолов, не являющихся составной частью координационного соединения (*R* – орто-заместитель, *Q* – любой заместитель в мета- и пара-положениях):



Во всех случаях, когда арильная группа не содержит орто-заместителей (*R* = H), она располагает-

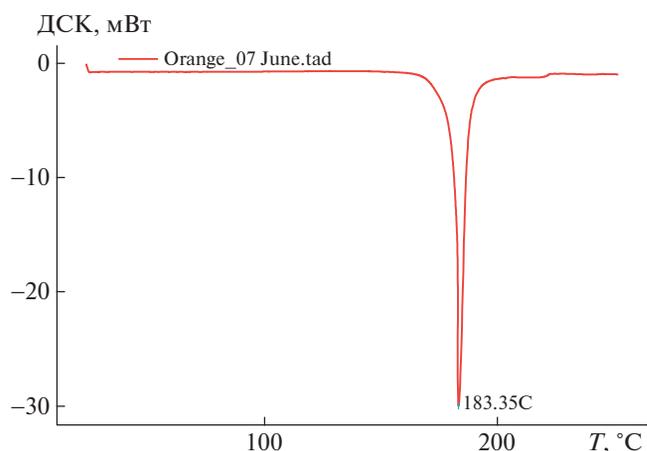


Рис. 2. Кривая ДСК формы I₀.

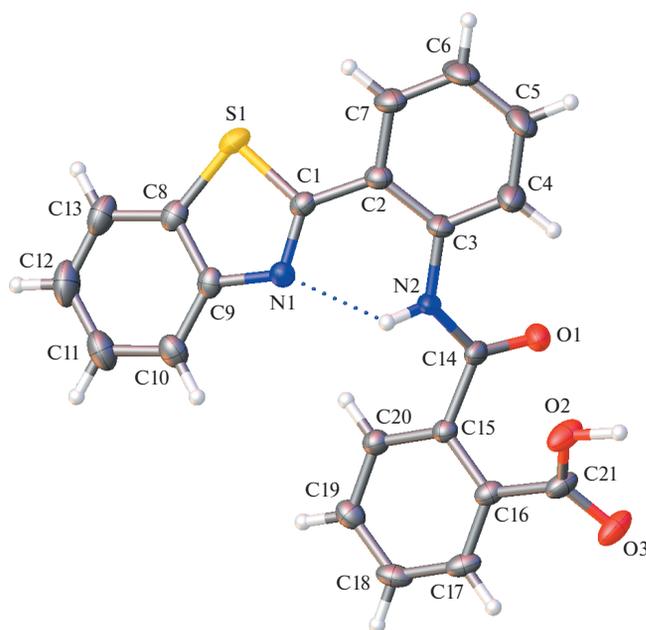


Рис. 4. Строение молекулы в кристаллах I₀, эллипсоиды среднеквадратичных отклонений атомов приведены на уровне вероятности 50%.

ся в той же плоскости, что и бензотиазольный фрагмент. Если в арильной группе имеется один орто-заместитель – функциональная группа $R = \text{OH}$, NH , то этот заместитель сближен с атомом азота тиазольного цикла и образует с ним водородную связь $\text{N}\cdots\text{H}-\text{O}$ [7–14] или $\text{N}\cdots\text{H}-\text{N}$ [15–18]. Во всех цитированных структурах арилзамещенный бензотиазол плоский. Однако в Кембриджской базе структурных данных представлены случаи, когда арильный и бензотиазольный фрагменты почти перпендикулярны. Во всех таких случаях

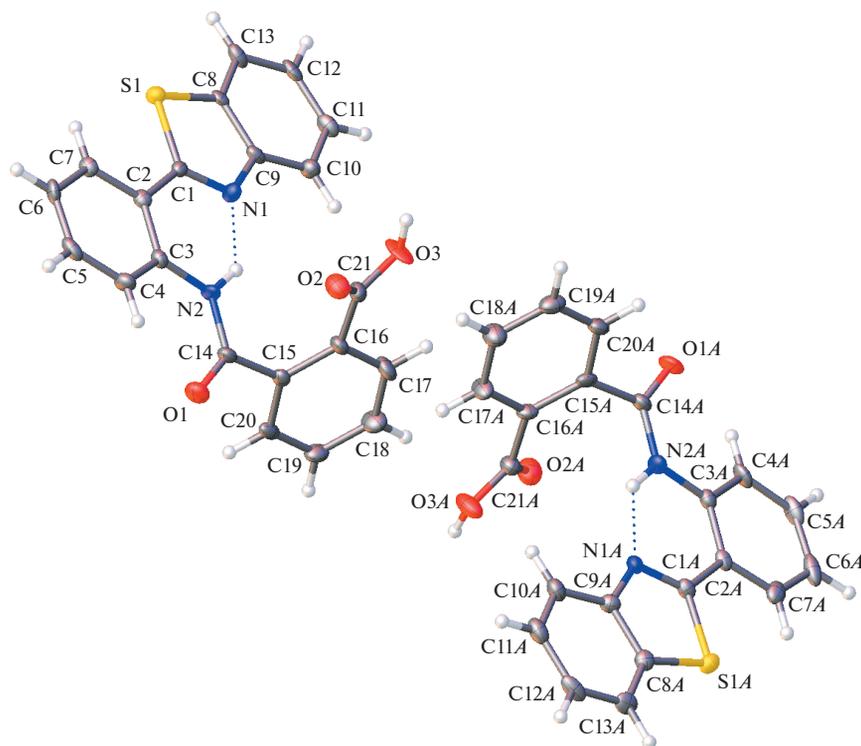


Рис. 5. Строение двух кристаллографически независимых молекул в кристаллах $I_{ж}$, эллипсоиды среднеквадратичных отклонений атомов приведены на уровне вероятности 50%.

в одном *орто*-положении арила или в обоих оказывается объемистый заместитель [19, 20].

Отметим, что из двух возможностей минимизировать стерические взаимодействия в рассматриваемых молекулах — за счет разворота объемистого *орто*-заместителя из плоскости арила или за счет поворота самого арильного фрагмента из плоскости бензотиазола — всегда реализуется первая. Это свидетельствует о сильной тенденции к сопряжению между арильным и бензотиазольным фрагментами.

В молекулах обоих изученных кристаллов I_0 и $I_{ж}$ арильный заместитель немного повернут относительно плоскости бензотиазола. В $I_{ж}$ двугранный угол между плоскостями бензотиазола и бензольного кольца C2...C7 в независимых молекулах мал и составляет $3.7(2)^\circ$ и $2.8(2)^\circ$. В кристаллах I_0 этот угол больше — $10.71(9)^\circ$. При такой геометрии в молекулах обоих кристаллических форм возникает внутримолекулярная водородная связь N2—H...N1. В кристаллической форме I_0 межатомные расстояния N...N1 и H...N1 составляют $2.682(2)$ и 2.10 Å. В двух независимых молекулах формы $I_{ж}$ эти расстояния равны $2.667(7)/2.655(7)$ и $1.94/1.93$ Å. Они свидетельствуют о том, что в кристаллах $I_{ж}$ внутримолекулярная водородная связь прочнее, чем в кристаллах I_0 . Найденное различие является следствием не только разной

степени копланарности бензотиазольного и арильного остатков, но главным образом разного поворота амидной группы из плоскости арильной группы вокруг связи C3—N(2). Действительно, в независимых молекулах $I_{ж}$ соответствующие двугранные углы составляют $14.6(2)^\circ$ и $16.0(2)^\circ$, тогда как в I_0 величина достигает $31.82(9)^\circ$.

Вывод о том, что внутримолекулярная водородная связь N—H...N в кристаллах $I_{ж}$ прочнее, чем в кристаллах I_0 , вполне коррелирует с меньшим смещением в них полосы люминесценции в длинноволновую область относительно ее реперного значения в I_3 . Это может быть только следствием влияния электронных эффектов, создаваемых слабыми направленными взаимодействиями, и главным образом межмолекулярными водородными связями, структура которых в I_0 и $I_{ж}$ существенно различна.

Рассмотрим кристаллическую упаковку соединений. В кристаллах формы I_0 молекулы образуют типичную для карбоновых кислот систему водородных связей, а именно centrosymmetric димер, сформированный за счет пары водородных связей O—H...O (рис. 6). Димер такого типа наиболее распространен и стабилен в кристаллах арилкарбоновых кислот, поскольку в нем достигается самая оптимальная геометрия взаимодействующих фрагментов. Параметры этой па-

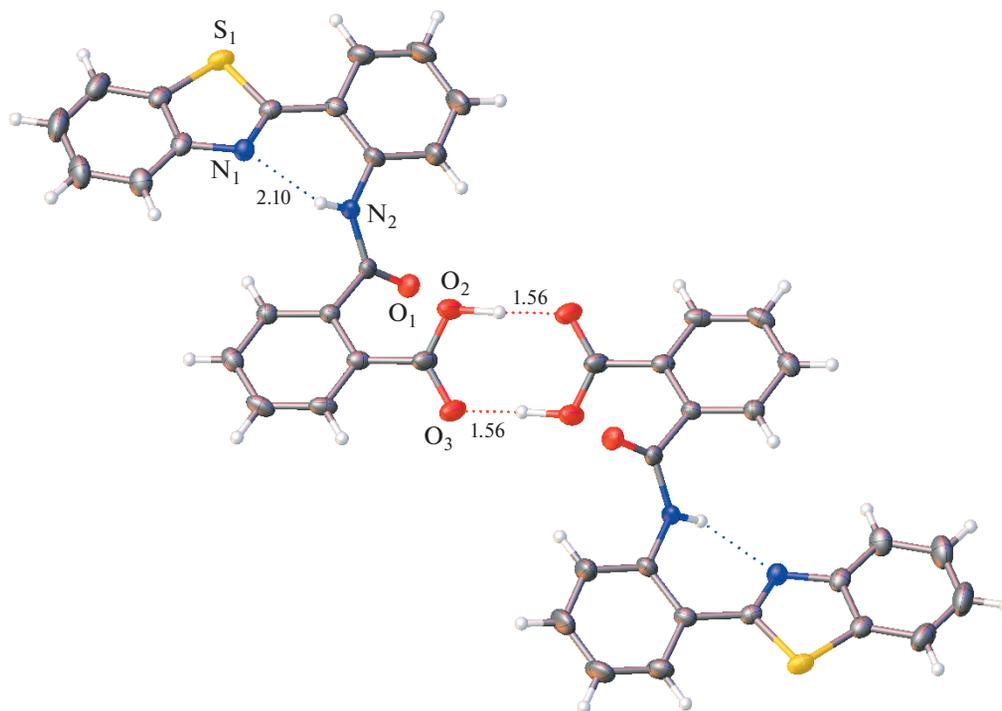
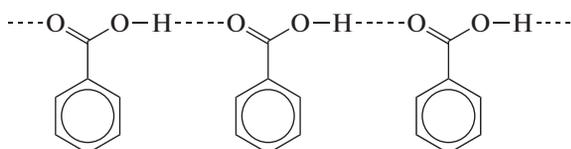


Рис. 6. Межмолекулярные водородные связи в структуре I_0 .

ры водородных связей (расстояния $O \dots O$ 2.668(2) и $H \dots O$ 1.56 Å) отвечают довольно прочному взаимодействию. Амидная группа находится в *орто*-положении к карбоксильной группе, вовлеченной в пару водородных связей, и значительно влияет как акцептор электронов на амидный атом азота. По-видимому, следствием этого является меньшая вовлеченность атома водорода при атоме N_2 во внутримолекулярную водородную связь.

В кристаллах $I_{ж}$ реализуется совершенно иной тип водородного связывания. Можно было бы предположить, что в данной кристаллической упаковке возникает менее распространенный тип водородного связывания, а именно цепочечная структура:



Однако в действительности в данной структуре обнаружен иной, не типичный для карбоновых кислот способ водородного связывания: образуются бесконечные цепи молекул, объединенных водородными связями, но совершенно другого вида. Фрагмент OH карбоксильной группы образует водородную связь не с карбонильным фрагментом карбоксильной группы соседней молекулы, а с кето-группой амидного фрагмента. Каж-

дая кристаллографически независимая молекула формирует свою цепь (рис. 7). Длины водородных связей в цепочках $O_3-H \dots O_2$ кристалла $I_{ж}$ ($H \dots O$ 1.85 и 1.83 Å) значительно больше, чем межмолекулярных водородных связей в структуре I_0 ($H \dots O$ 1.56 Å) и, по-видимому, они меньше влияют на внутримолекулярную водородную связь $N-H \dots N$.

Таким образом, сдвиг полосы люминесценции в длинноволновую область обусловлен ослаблением внутримолекулярной водородной связи в результате воздействия межмолекулярных водородных связей на распределение электронов в молекулах. Этот сдвиг более значителен в кристаллах I_0 , где возникает centrosymmetric пара прочных водородных связей.

В исследованных соединениях I структура молекул уплощенная главным образом вследствие замыкания внутримолекулярной водородной связи. И это оказывается существенным для передачи влияния на распределение электронов в молекуле в целом, поскольку оно должно осуществляться по механизму сопряжения. Как только пропадут условия для стягивающего действия внутримолекулярной водородной связи, очертания молекул будут определяться исключительно стерическими эффектами, и молекулы должны будут утратить свою планарность. Этот факт отмечался выше для структур с объемистыми *орто*-заместителями арильной группы [19,

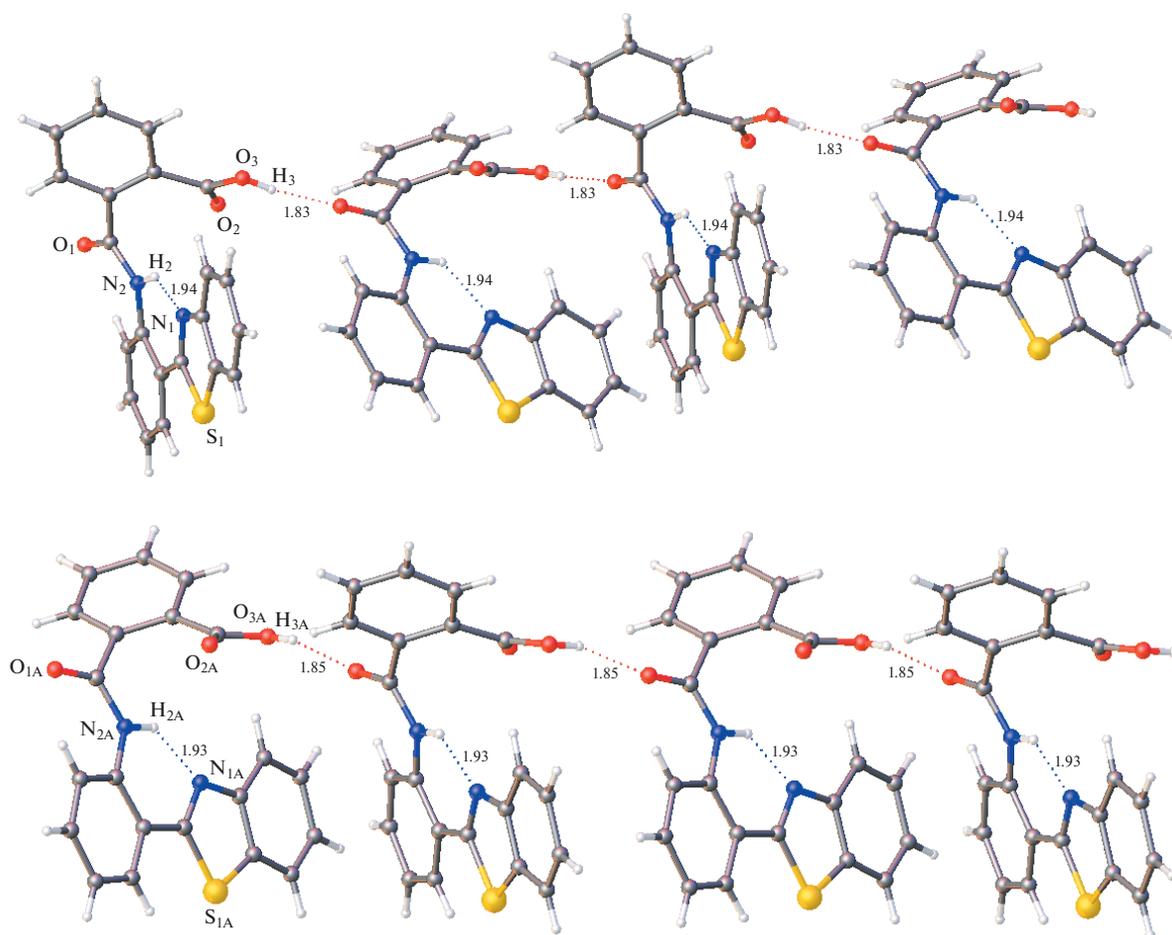


Рис. 7. Бесконечные цепочки молекул, объединенные водородными связями; расстояния приведены в Å.

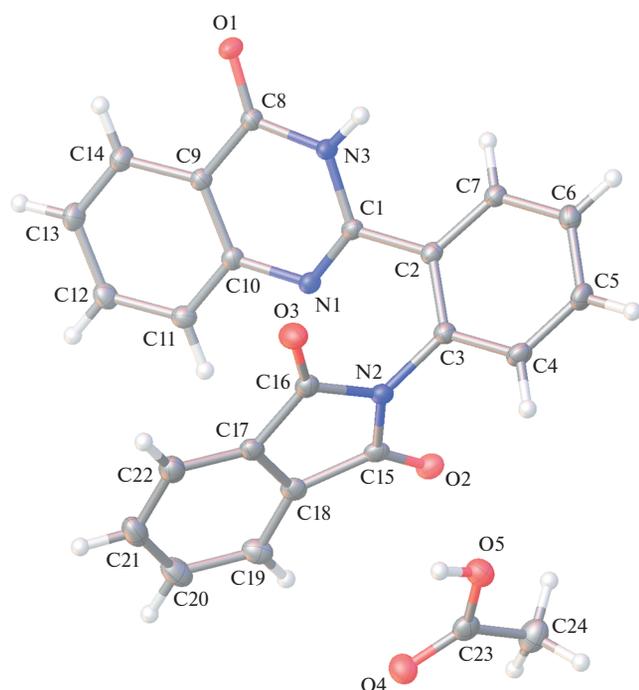


Рис. 8. Строение формульных единиц $\text{II}_{\text{хин}}$; эллипсоиды среднеквадратичных отклонений атомов приведены на уровне вероятности 50%.

20], в которых арил и бензотиазол почти перпендикулярны. Эта особенность должна воспроизводиться и в структуре соответствующего фталимида **II**. Однако удалось получить монокристалл, пригодный для РСА, только для фталимидного производного 2-(2-аминофенил)хиназолинона $\text{II}_{\text{хин}}$. Кристалл получен в виде сольвата с этанолом. Строение формульных единиц кристалла показано на рис. 8.

Сольватная молекула этанола образует centrosymmetric димер, объединенный парой водородных связей $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ ($\text{H}\cdots\text{O}$ 1.81 Å). Молекула фталимидного производного действительно имеет существенно неплоское строение. Бензольное кольцо $\text{C}2\cdots\text{C}7$ повернуто из плоскости гетероцикла хиназолинона вокруг связи $\text{C}1-\text{C}2$ на угол $34.59(4)^\circ$, а фталимидный фрагмент повернут из плоскости бензольного кольца $\text{C}2\cdots\text{C}7$ вокруг связи $\text{C}3-\text{N}2$ на угол $74.45(4)^\circ$.

В кристалле молекулы $\text{II}_{\text{хин}}$ объединены в centrosymmetric димеры за счет пары водородных связей (рис. 9). Это лишний раз свидетельствует об особой выгоде такого типа centrosymmetric структурных мотивов.

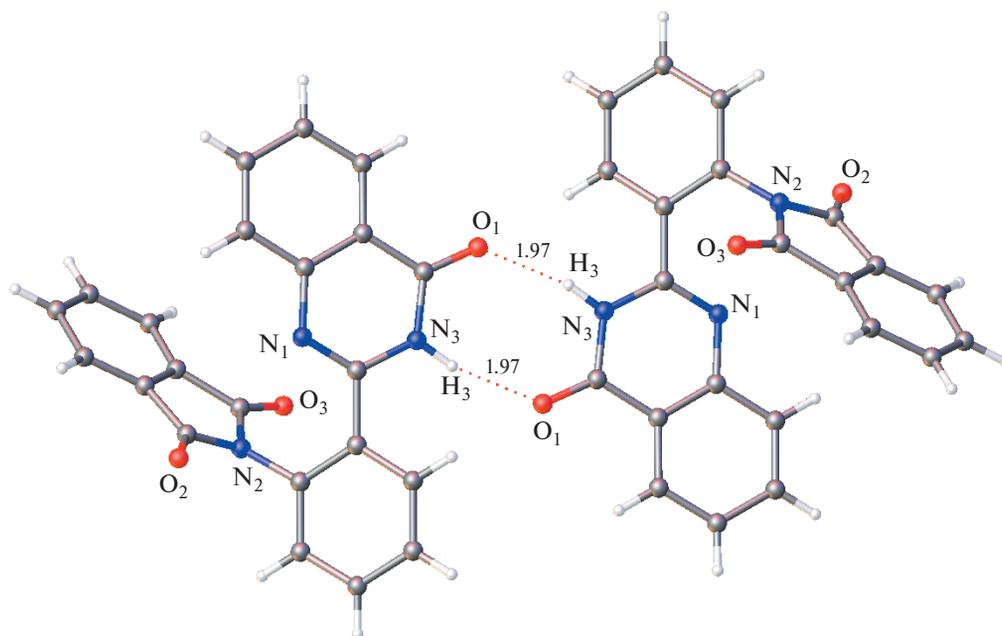


Рис. 9. Центросимметричные, связанные водородными связями димеры в структуре $\text{II}_{\text{хин}}$, расстояния даны в Å.

ВЫВОДЫ

Проведено люминесцентно-спектроскопическое, термографическое и рентгеноструктурное исследование трех форм соединения **I**, обнаруживающих три разных цветовых тона свечения в УФ-свете, а также рентгеноструктурное исследование фталимида $\text{II}_{\text{хин}}$.

Установлено, что две из трех цветовых форм соединения **I** ($\text{I}_{\text{ж}}$ и $\text{I}_{\text{о}}$) соответствуют разным кристаллическим модификациям соединения, а третья ($\text{I}_{\text{з}}$) находится в аморфном состоянии.

В системе обнаружены необычные фазовые переходы, при которых локальное плавление вещества происходит одновременно с кристаллизацией иной более тугоплавкой модификации: аморфное вещество ($\text{I}_{\text{з}}$)—расплав—кристалл ($\text{I}_{\text{ж}}$) и кристалл ($\text{I}_{\text{ж}}$)—расплав—кристалл ($\text{I}_{\text{о}}$).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кузьмина Л.Г., Салькин С.Ю., Кулагин С.В. и др. // Кристаллография. 2021. Т. 3. № 3. С. 417. <https://doi.org/10.31857/S0023476121030139>
2. Krasovitskii V.M., Bolotin B.M. Organic Luminescent-Materials. Weinheim: VCH Publishers, 1989. 351 p.
3. Bruker (2008). APEX2, SADABS and SAINT. Bruker AXS Inc. Madison, Wisconsin, USA.
4. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al. // J. Appl. Cryst. 2009. V. 42. P. 339.
5. Bourhis L.J., Dolomanov O.V., Gildea R.J. et al. // Acta Cryst. A. 2015. V. 71. P. 59. <https://doi.org/10.1107/S2053273314027685>
6. Groon C.R., Allen F.H. // Angew. Chem. 2014. V. 53. P. 662.
7. Gobel D., Rusch P., Duvinage D. et al. // Chem. Commun. 2020. V. 56. P. 15430. DOI: . 57 <https://doi.org/10.1039/DOCC05780K>
8. Bakthadoss M., Selvakumar R. // J. Org. Chem. 2016. V. 81. P. 3391.
9. Lakshmanan D., Raj R.M., Selvakumar R. et al. // Acta Cryst. E. 2011. V. 67. P. o2259. <https://doi.org/10.1107/S160053681103114X>
10. Kargar H., Kia R., Sharafi Z. et al. // Acta Cryst. E. 2012. V. 68. P. o2628. <https://doi.org/10.1107/S1600536812033879>
11. Tanimura M., Watanabe N., Ijuin H.K., Matsumoto M. // J. Org. Chem. 2012. V. 77. P. 4725. <https://doi.org/10.1021/jo300417e>
12. Thekkeppat N.P., Lakshmi pathi M., Jalilov A.S. et al. // Cryst. Growth Des. 2020. V. 20. № 6. P. 3937.
13. Wang R., Ding J., Zhang Y. // New J. Chem. 2019. V. 43. P. 9152. <https://doi.org/10.1039/c9nj01685f>
14. Venkatachalam T.K., Pierens G.K., Bernhardt P.V., Reutens D.C. // Magn. Reson. Chem. 2015. V. 53. P. 448. <https://doi.org/10.1002/mrc.4228>
15. Chen Y., Fang Y., Gu H. et al. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2020. V. 12. P. 55094. <https://doi.org/10.2147/NDT.S308360>
16. Singh M., Vaishali, Paul A.K., Singh V. // Org. Biomol. Chem. 2020. V. 18. P. 4459.
17. Liu D., Ding Q., Y. Fu, Zh. Song, Y. Peng // Org Lett. 2019. V. 21. № 8. P. 2523. <https://doi.org/10.1021/acs.orglett.9b00115>
18. Al-Amiery A.A., Al-Temimi A.A., Kadhum A.A.H. et al. // Zh. Strukt Khim. (Russ). 2013. V. 54 P. 593.
19. Tanimura M., Watanabe N., Ijuin H.K., Matsumoto M. // J. Org. Chem. 2012. V. 77. P. 4725. <https://doi.org/10.1021/jo300417e>
20. Goswami S., Das A.K., Manna A. et al. // Tetrahedron Lett. 2014. V. 55. P. 2633.

СТРУКТУРА ОРГАНИЧЕСКИХ
СОЕДИНЕНИЙ

УДК 548.314

СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ КОМПЛЕКСА Cu(II)
С 5-ФЕНИЛТЕТРАЗОЛАТ АНИОНОМ
И 4,4'-ДИМЕТИЛ-2,2'-БИПИРИДИНОМ© 2022 г. К. С. Смирнова¹, Ю. А. Голубева¹, Е. В. Лидер^{1,*}¹Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия

*E-mail: lidalider@ngs.ru

Поступила в редакцию 23.12.2021 г.

После доработки 23.12.2021 г.

Принята к публикации 09.02.2022 г.

Определена кристаллическая структура биядерного комплекса Cu(II) с 5-фенилтетразолом и 4,4'-диметил-2,2'-бипиридином (*dmbipy*) – [Cu₂(*dmbipy*)₂L₄]. Комплекс кристаллизуется в моноклинной пр. гр. *P2₁/c*. Искаженное квадратно-пирамидальное окружение атомов Cu(II) образовано пятью атомами азота, принадлежащих трем 5-фенилтетразолат анионам и одной молекуле *dmbipy*. Благодаря наличию межмолекулярных взаимодействий π··π и C–H··π биядерные фрагменты соединяются в супрамолекулярную слоистую структуру. Энергия связи рассчитана в рамках теории функционала плотности для двух моделей комплекса [Cu₂(*dmbipy*)₂L₄] с различными способами координации мостикового 5-фенилтетразола.

DOI: 10.31857/S0023476122040154

ВВЕДЕНИЕ

Азотсодержащие гетероциклы широко используются в качестве строительных блоков при синтезе потенциальных лекарственных средств, поскольку атомы азота способны легко образовывать водородные связи с различными биологическими мишенями [1, 2]. В частности, большой интерес вызывает возможное использование тетразолов и их комплексов в медицине [3, 4]. Известно более 20 различных видов биологической активности соединений, в состав которых входит тетразольный цикл [5]. Однако до недавнего времени тетразол и комплексы на его основе редко изучали в качестве противоопухолевых агентов. Одной из возможных причин является склонность тетразолов к образованию практически нерастворимых координационных полимеров, что ограничивает их использование в медицине.

Удалось частично решить проблему растворимости координационных соединений на основе тетразола за счет синтеза разнолигандных комплексов с производными тетразола и пиридина. В частности, получена серия цитотоксичных комплексов Cu(II) на основе тетразола, 5-фенилтетразола, 5-метилтетразола, 5-бензилтетразола и 2,2'-бипиридина/1,10-фенантролина [6–9]. Синтез комплекса Cu(II) с 5-фенилтетразолом и 4,4'-диметил-2,2'-бипиридином описан в [9], однако комплекс не был структурно охарактеризован. Чтобы прогнозировать количественные характе-

ристики биологической активности, необходимо знать структурные особенности соединений. В связи с этим в настоящей работе определена кристаллическая структура биядерного комплекса Cu(II) с 5-фенилтетразолом и 4,4'-диметил-2,2'-бипиридином (*dmbipy*) – координационного соединения [Cu₂(*dmbipy*)₂L₄] – и проведен анализ его структурных особенностей.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Комплекс [Cu₂(*dmbipy*)₂L₄] синтезирован по методике, описанной в [9]. После отделения осадка комплекса через неделю из водно-этанольного маточного раствора удалось получить монокристаллы [Cu₂(*dmbipy*)₂L₄], пригодные для рентгеноструктурного анализа (РСА).

Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили на дифрактометре Shimadzu XRD-7000 (CuK_α-излучение, Ni-фильтр, диапазон 2θ 5°–50°, шаг 0.03°, накопление 1 с). Поликристаллы для РФА истирали в агатовой ступке в присутствии гептана. Полученную суспензию наносили на полированную сторону стандартной кварцевой кюветы. После высыхания гептана образец представлял собой тонкий ровный слой (толщина ~100 мкм).

Дифрактометр Bruker D8 Venture (излучение MoK_α, λ = 0.71073 Å, графитовый монохроматор) применяли для сбора данных РСА. Поправки на

Таблица 1. Кристаллографические характеристики, данные эксперимента и результаты уточнения структуры $[\text{Cu}_2(\text{dmbipy})_2\text{L}_4]$

Брутто-формула	$\text{C}_{52}\text{H}_{44}\text{Cu}_2\text{N}_{20}$
Молярная масса	1076.15
T , К	100.0
Сингония, пр. гр., Z	Моноклинная, $P2_1/c$, 2
a , b , c , Å	13.8324(6), 10.2228(4), 16.9577(8)
β , град	95.503(2)
V , Å ³	2386.87(18)
$\rho_{\text{выч}}$, г/см ³	1.497
μ , мм ⁻¹	0.953
Размер кристалла, мм	$0.162 \times 0.04 \times 0.018$
2θ , град	4.66–61.11
Пределы h , k , l	$-19 \leq h \leq 19$, $-14 \leq k \leq 14$, $-24 \leq l \leq 24$
Общее число отражений	95250
Число независимых отражений	7297 [$R_{\text{int}} = 0.0526$, $R_{\sigma} = 0.0232$]
Число уточняемых параметров/ограничений	336/0
G_{ooF} по F^2	1.042
R_1/wR_2 [$I > 2\sigma(I)$]	0.0309/0.0749
R_1/wR_2 [все данные]	0.0397/0.0794
$\Delta\rho_{\text{min}}/\Delta\rho_{\text{max}}$, э/Å ³	-0.45/0.42

поглощение вводили с использованием программы SADABS [10]. Кристаллическая структура комплекса Cu(II) была расшифрована и уточнена с помощью программного обеспечения OLEX2 [11], SHELXT [12] и SHELXL [13]. Параметры смещений всех атомов, кроме водорода, уточнены в анизотропном приближении. Положения атомов водорода были рассчитаны в соответствии с их геометрическими позициями и уточнены с использованием модели “наездника”. Кристаллографические данные и информация об уточненной структуре приведены в табл. 1. Они депонированы в Кембриджскую базу структурных данных (CCDC № 2110408) и могут быть получены у авторов или по адресу: <https://www.ccdc.cam.ac.uk/structures/>.

Квантово-химические расчеты проведены на вычислительном кластере ИХХ СО РАН с помощью программы Amsterdam Density Functional (ADF) в рамках теории функционала плотности (Density Functional Theory – DFT) [14]. В расчетах использовали обобщенно-градиентное приближение (Generalized Gradient Approximation – GGA), функционал плотности Perdew–Burke–Ernzerhof (PBE) [15] в комбинации с полноэлек-

тронным базисным набором TZ2P [16]. Анализ поверхности Хиршфельда для комплекса Cu(II) был проведен с помощью программы CrystalExplorer17 [17], и получена 2D-развертка этой поверхности.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Комплекс Cu(II) с 5-фенилтетразолом и 4,4'-диметил-2,2'-бипиридином $[\text{Cu}(\text{dmbipy})\text{L}_2]$ был получен ранее в результате взаимодействия водного раствора ацетата Cu(II) с *dmbipy*, растворенным в этаноле, и последующим добавлением этанольного раствора фенилтетразола [9]. Комплекс не был структурно охарактеризован, однако на основании данных электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) было сделано предположение, что он является моноядерным ввиду отсутствия расщепления в нулевом поле и разрешенного по g -тензору ЭПР-спектра, что характерно для моноядерных комплексов Cu(II). В настоящей работе для получения комплекса использована методика [9], в результате чего после отделения осадка из водно-этанольного маточного раствора удалось выделить монокристаллы $[\text{Cu}_2(\text{dmbipy})_2\text{L}_4]$, пригодные для РСА. Сравнение дифрактограммы комплекса, полученного по приведенной выше методике, и теоретической дифрактограммы, построенной на основе данных РСА (рис. 1), доказывает, что поликристаллическая фаза соответствует биядерному комплексу $[\text{Cu}_2(\text{dmbipy})_2\text{L}_4]$, а не моноядерному, как предполагалось ранее.

Соединение $[\text{Cu}_2(\text{dmbipy})_2\text{L}_4]$ кристаллизуется в моноклинной пр. гр. $P2_1/c$. Катионы меди окружены пятью атомами азота, которые образуют вокруг центрального атома немного искаженную квадратную пирамиду. 5-Фенилтетразолат анион проявляет два способа координации: монодентатный (атомом азота N2 тетразольного цикла) и бидентатно-мостиковый (атомами N1 и N2 тетразольного цикла). Молекула 4,4'-диметил-2,2'-бипиридина хелатирует центральный атом двумя атомами азота (рис. 2а). Таким образом, наличие мостиковой координации у 5-фенилтетразолат приводит к образованию биядерного соединения. Благодаря наличию межмолекулярных взаимодействий $\pi \cdots \pi$ и $\text{C} \cdots \text{H} \cdots \pi$ биядерные фрагменты соединяются в супрамолекулярную слоистую структуру. Похожие биядерные соединения Cu(II) с различной координацией мостикового тетразолат аниона уже установлены и описаны для $[\text{Cu}_2(\text{phen})_2(\text{тетразолат})_4]$ [8], $[\text{Cu}_2(\text{bipy}/\text{phen})_2(5-(4\text{-хлорфенил})\text{тетразолат})_4]$ [18], $[\text{Cu}_2(\text{phen})_2\text{L}_4]$ [19], $[\text{Cu}_2(\text{bipy})_2\text{L}_4]$ [20], $[\text{Cu}_2(\text{bipy})_2(5\text{-бензилтетразолат})_4]$ и $[\text{Cu}_2(\text{dmbipy})_2(5\text{-бензилтетразолат})_4]$ [6].

Анализ поверхности Хиршфельда для кристаллической структуры комплекса Cu(II) был

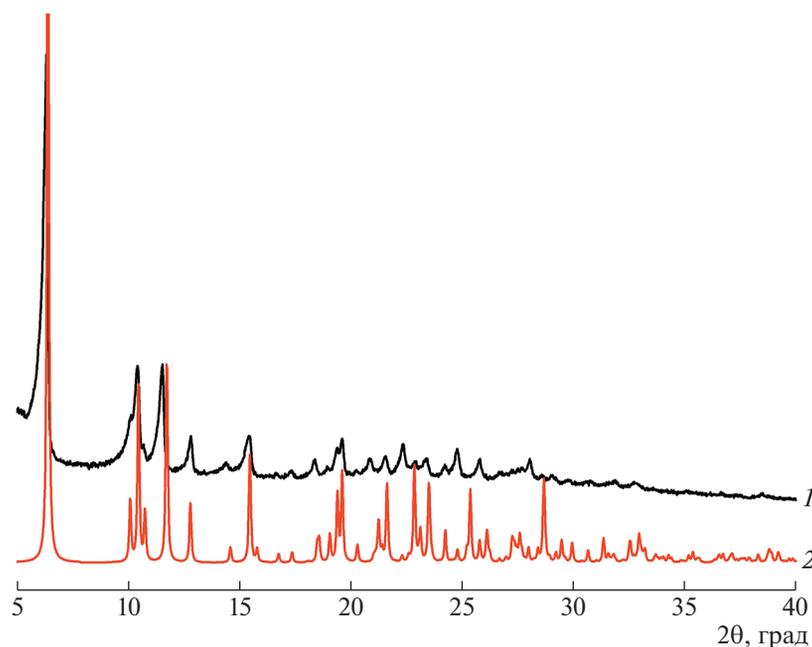


Рис. 1. Дифрактограммы комплекса $[\text{Cu}_2(\text{dmbipy})_2\text{L}_4]$: 1 – экспериментальные, 2 – теоретический расчет.

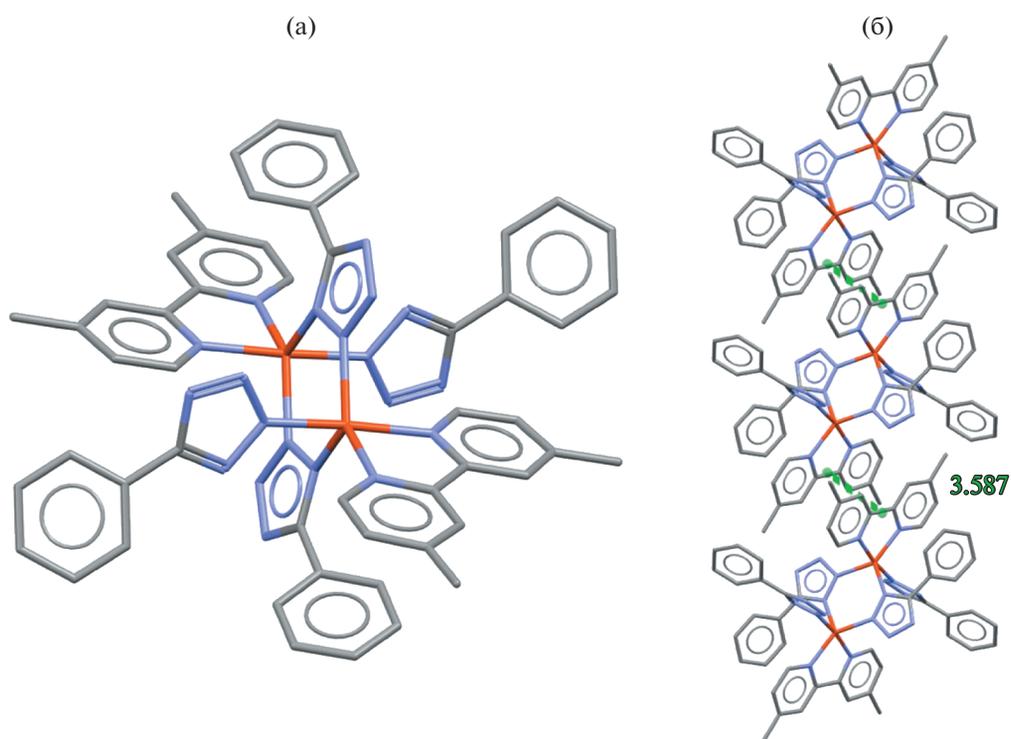


Рис. 2. Структура комплекса $[\text{Cu}_2(\text{dmbipy})_2\text{L}_4]$ (а) и межмолекулярный $\pi\cdots\pi$ -стэкинг (б). Атомы водорода не показаны.

проведен с целью исследовать межатомные контакты и их вклад в кристаллическую упаковку. На поверхности нормированных контактов d_{norm} (рис. 3) имеются несколько областей, которые показывают наличие донора и акцептора (атомы

азота и водорода), образующих межмолекулярные взаимодействия [21]. По данным 2D-развертки поверхности Хиршфельда вклад межмолекулярных контактов $\text{N}\cdots\text{H}$ составляет 27.1%, $\text{H}\cdots\text{H}$ – 45%, $\text{C}\cdots\text{H}$ – 22.2%, $\text{C}\cdots\text{C}$ – 3.6%, $\text{N}\cdots\text{C}$ – 1.8% и

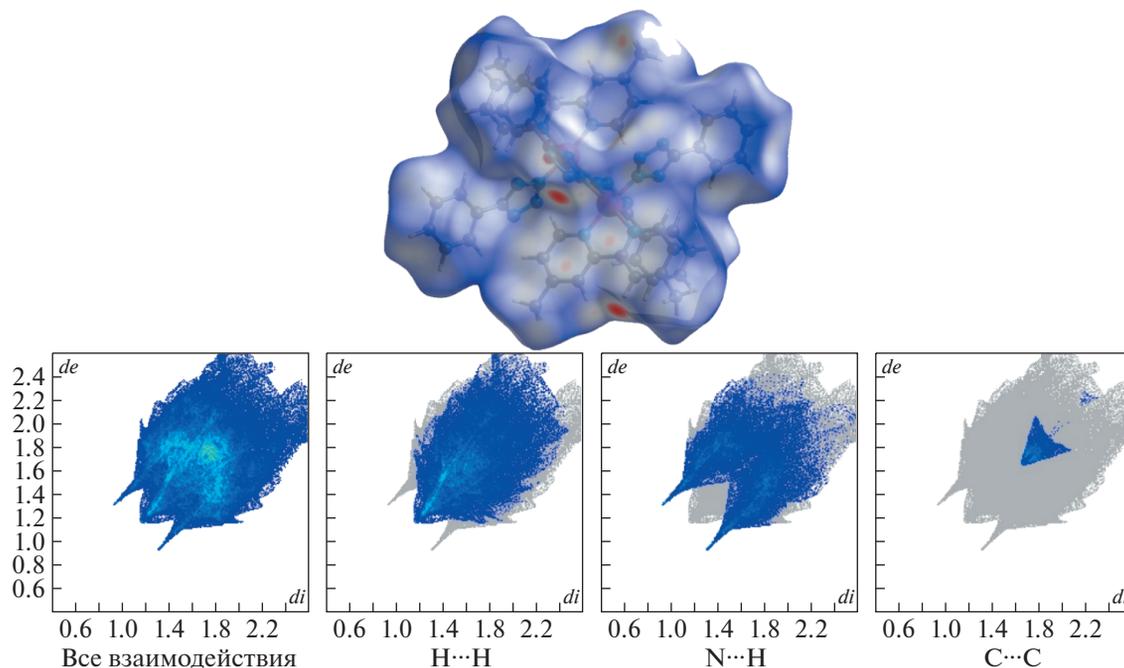


Рис. 3. Поверхность Хиршфельда, отображенная в виде d_{norm} (сверху) и 2D-развертка поверхности, показывающая все межмолекулярные взаимодействия, контакты H...H, N...H и C...C (снизу).

Cu...H – 0.3% (рис. 3). Область при $d_e = d_i \approx 1.8 \text{ \AA}$ на 2D-развертке контактов C...C демонстрирует наличие π - π -стэкинга ($\sim 3.6 \text{ \AA}$) между соседними молекулами 4,4'-диметил-2,2'-бипиридина, что также продемонстрировано на рис. 2б [22].

Помимо межмолекулярного π - π -взаимодействия в комплексе наблюдается внутримолекулярное взаимодействие между 4,4'-диметил-2,2'-бипиридином и бензольным циклом 5-фенилтетразолат аниона (рис. 4а). Этот π -стэкинг (3.691 \AA) возникает при повороте бензольного цикла вокруг оси, проходящей вдоль 5-фенилтетразола. В результате двугранный угол между плоскостями, проходящими через фрагменты мостикового лиганда (тетразольный и бензольный циклы), равен 60.21° . В Кембриджской базе структурных данных имеется структура похожего соединения $[\text{Cu}_2(\text{bipy})_2\text{L}_4]$, содержащего вместо 4,4'-диметил-2,2'-бипиридина молекулу 2,2'-бипиридина [20]. В отличие от комплекса $[\text{Cu}_2(\text{dmbipy})_2\text{L}_4]$ лиганд L

в соединении $[\text{Cu}_2(\text{bipy})_2\text{L}_4]$ координируется атомами N2 и N3 (рис. 4б). Таким образом, бензольный цикл находится достаточно далеко для образования π - π -взаимодействия с 2,2'-бипиридином, а двугранный угол равен 15.57° , что намного меньше, чем в случае комплекса $[\text{Cu}_2(\text{dmbipy})_2\text{L}_4]$. Для монодентатно координированного 5-фенилтетразолат также наблюдается поворот бензольного цикла: двугранный угол равен 33.13° для комплекса $[\text{Cu}_2(\text{dmbipy})_2\text{L}_4]$ и 4.17° для $[\text{Cu}_2(\text{bipy})_2\text{L}_4]$. Таким образом, наблюдаются заметные различия в строении похожих систем (табл. 2).

Расчеты методом DFT проводили для оценки относительной устойчивости комплексов $[\text{Cu}_2(\text{dmbipy})_2\text{L}_4]$ и $[\text{Cu}_2(\text{bipy})_2\text{L}_4]$, в частности получены значения энергии связи. Энергию связи рассчитывают как разность между энергией молекулы и суммой значений энергии атомов [23, 24]. Были спроектированы две модели для каждого соединения: экспериментально полученная по

Таблица 2. Различия в строении комплексов $[\text{Cu}_2(\text{dmbipy})_2\text{L}_4]$ и $[\text{Cu}_2(\text{bipy})_2\text{L}_4]$

Параметр	$[\text{Cu}_2(\text{dmbipy})_2\text{L}_4]$	$[\text{Cu}_2(\text{bipy})_2\text{L}_4]$
Тип мостиковой координации L^-	Атомы N1 и N2	Атомы N2 и N3
Двугранный угол (монодентатный лиганд), град	33.13	4.17
Двугранный угол (мостиковый лиганд), град	60.21	15.57
Энергия связи при координации N1 и N2, эВ	-793.51	-726.70
Энергия связи при координации N2 и N3, эВ	-793.87	-727.13

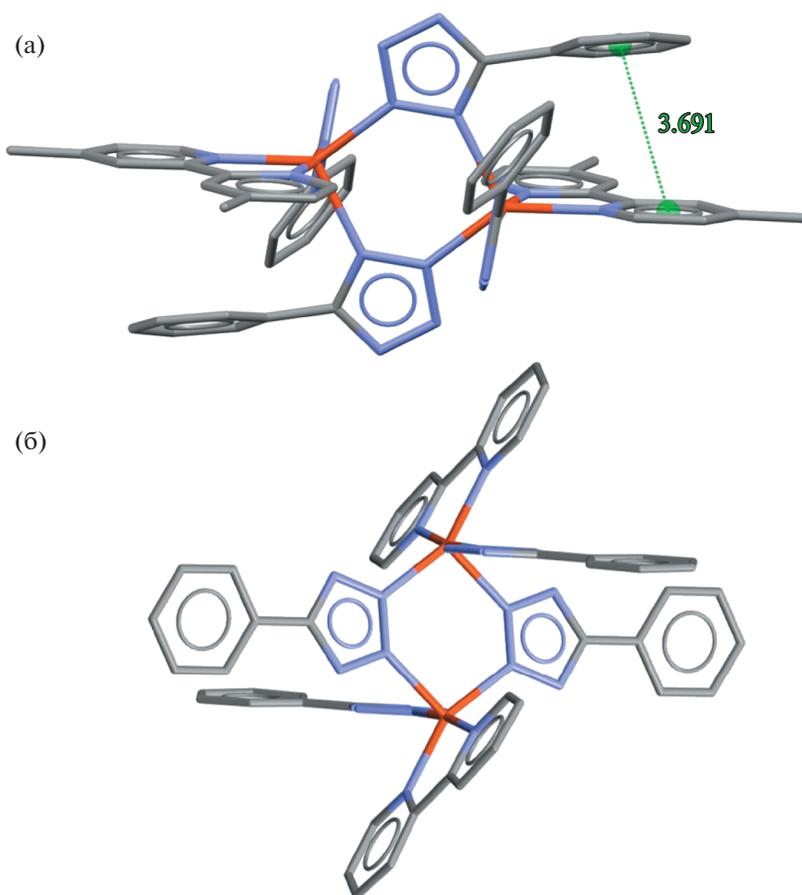


Рис. 4. Внутримолекулярный π -стэкинг в комплексе $[\text{Cu}_2(\text{dmbipy})_2\text{L}_4]$ (а) и строение $[\text{Cu}_2(\text{bipy})_2\text{L}_4]$ (б). Атомы водорода не показаны.

результатам РСА и модель с другой координацией мостикового лиганда (табл. 2). Таким образом, для $[\text{Cu}_2(\text{dmbipy})_2\text{L}_4]$ и $[\text{Cu}_2(\text{bipy})_2\text{L}_4]$ рассмотрены четыре системы с различной координацией ионов меди – атомами N1 и N2 или N2 и N3. Из данных табл. 2 видно, что соединение $[\text{Cu}_2(\text{bipy})_2\text{L}_4]$ с координацией N1 и N2 примерно на 0.43 эВ (41.5 кДж/моль) менее стабильно по сравнению с соединением с координацией лигандов по N2- и N3-положениям. Из-за разницы в энергии образование комплекса $[\text{Cu}_2(\text{bipy})_2\text{L}_4]$ с координацией лиганда по N1 и N2 менее выгодно и маловероятно. В случае комплекса $[\text{Cu}_2(\text{dmbipy})_2\text{L}_4]$ наблюдается аналогичный результат: энергетически более выгодно образование соединений с мостиковой координацией лигандов атомами N2 и N3, разница в энергии связи при разных типах координации составляет 0.36 эВ (34.7 кДж/моль). Следовательно, образование изомера с координацией лигандов атомами N1 и N2, по-видимому, обусловлено стерическими факторами, возникающими при упаковке молекул в кристаллах.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Получены монокристаллы биядерного комплекса меди $[\text{Cu}_2(\text{dmbipy})_2\text{L}_4]$. Согласно рентгеноструктурному анализу 5-фенилтетразолат анион проявляет как бидентатно-мостиковую, так и монодентатную координацию. Анализ поверхности Хиршфельда показал наличие донорно-акцепторных межмолекулярных взаимодействий $\text{N}\cdots\text{H}$, а также π - π -стэкинга между соседними молекулами 4,4'-диметил-2,2'-бипиридина. В результате мостиковой координации L^- атомами N1 и N2 наблюдается поворот бензольного цикла вокруг оси, проходящей вдоль 5-фенилтетразолата. С помощью квантово-химических расчетов показано, что в биядерных комплексах меди на основе бипиридина и L^- энергетически более предпочтительна координация мостикового лиганда L^- атомами N2 и N3. Однако при упаковке молекул в кристаллах могут возникать стерические затруднения, приводящие к образованию изомеров с другим типом координации мостикового лиганда.

Авторы выражают благодарность Т. Сухих за предоставление рентгенодифракционных дан-

ных, полученных в ЦКП ИНХ СО РАН, и А. Матвеевой за выполнение рентгенофазового анализа.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 20-73-10207) и Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект № 121031700321-3).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kerru N., Gummidi L., Maddila S. et al.* // *Molecules*. 2020. V. 25. № 8. <https://doi.org/10.3390/molecules25081909>
2. *Heravi M.M., Zadsirjan V.* // *RSC Adv*. 2020. V. 10. № 72. P. 44247. <https://doi.org/10.1039/D0RA09198G>
3. *Popova E.A., Trifonov R.E., Ostrovskii V.A.* // *Russ. Chem. Rev*. 2019. V. 88. № 6. P. 644. <https://doi.org/10.1070/RCR4864>
4. *Popova E.A., Protas A.V., Trifonov R.E.* // *Anti-Cancer Agents Med. Chem*. 2017. V. 17. № 14. P. 1856. <https://doi.org/10.2174/1871520617666170327143148>
5. *Kaushik N., Kumar N., Kumar A., Singh U.K.* // *Immunol., Endocr. Metab. Agents Med. Chem*. 2018. V. 18. № 1. P. 3. <https://doi.org/10.2174/1871522218666180525100850>
6. *Eremina J.A., Smirnova K.S., Klyushova L.S. et al.* // *J. Mol. Struct*. 2021. V. 1245. P. 131024. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2021.131024>
7. *Eremina J.A., Lider E.V., Kuratieva N.V. et al.* // *Inorg. Chim. Acta*. 2021. V. 516. P. 120169. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2020.120169>
8. *Eremina J.A., Lider E.V., Samsonenko D.G. et al.* // *Inorg. Chim. Acta*. 2019. V. 487. P. 138. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2018.12.011>
9. *Eremina J.A., Ermakova E.A., Smirnova K.S. et al.* // *Polyhedron*. 2021. V. 206. P. 115352. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2021.115352>
10. Bruker Apex3 Software Suite: Apex3, SADABS-2016/2 and SAINT, version 2018.7-2; Bruker AXS Inc.: Madison, WI, 2017.
11. *Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al.* // *J. Appl. Cryst*. 2009. V. 42. № 2. P. 339. <https://doi.org/10.1107/S0021889808042726>
12. *Sheldrick G.M.* // *Acta Cryst. A*. 2015. V. 71. № 1. P. 3. <https://doi.org/10.1107/S2053273314026370>
13. *Sheldrick G.M.* // *Acta Cryst. C*. 2015. V. 71. P. 3. <https://doi.org/10.1107/S2053229614024218>
14. ADF2013, Software for Chemistry and Materials, Theoretical Chemistry, Vrije Universiteit, Amsterdam (The Netherlands), 2013.
15. *Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M.* // *Phys. Rev. Lett*. 1996. V. 77. № 18. P. 3865. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865>
16. *Van Lenthe E., Baerends E.J.* // *J. Comput. Chem*. 2003. V. 24. № 9. P. 1142. <https://doi.org/10.1002/jcc.10255>
17. *Turner M.J., McKinnon J.J., Wolff S.K. et al.* *Crystal Explorer17*. University of Western Australia, 2017. <http://hirshfeldsurface.net>
18. *Kumari J., Mobin S.M., Mukhopadhyay S. et al.* // *Inorg. Chem. Commun*. 2019. V. 105. P. 217. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2019.05.006>
19. *Saha M., Vyas K.M., Martins L.M.D.R.S. et al.* // *Polyhedron*. 2017. V. 132. P. 53. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2017.04.016>
20. *Shao Z.-H., Luo J., Cai R.-F. et al.* // *Acta Cryst. E*. 2004. V. 60. № 2. P. m225. <https://doi.org/10.1107/S1600536804001345>
21. *McKinnon J.J., Jayatilaka D., Spackman M.A.* // *Chem. Commun*. 2007. № 37. P. 3814. <https://doi.org/10.1039/B704980C>
22. *Spackman M.A., McKinnon J.J.* // *CrystEngCommun*. 2002. V. 4. № 66. P. 378. <https://doi.org/10.1039/b203191b>
23. *Te Velde G., Bickelhaupt F.M., Baerends E.J. et al.* // *J. Comput. Chem*. 2001. V. 22. № 9. P. 931. <https://doi.org/10.1002/jcc.1056>
24. *Bickelhaupt F.M., Baerends E.J.* // *Rev. Comput. Chem*. 2000. V. 15. P. 1. <https://doi.org/10.1002/9780470125922.ch1>

**СТРУКТУРА МАКРОМОЛЕКУЛЯРНЫХ
СОЕДИНЕНИЙ**

УДК 548.73

**ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫЕ РЕНТГЕНОСТРУКТУРНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ
ОБОЛОЧЕЧНОГО БЕЛКА Е ВИРУСА КЛЕЩЕВОГО ЭНЦЕФАЛИТА
ДАЛЬНЕВОСТОЧНОГО ПОДТИПА ШТАММА СОФЬИН**© 2022 г. К. М. Дубова¹, А. В. Власкина², Д. А. Корженевский³, Ю. К. Агапова²,
Т. В. Ракитина², В. Р. Самыгина^{1,2,*}¹Институт кристаллографии А.В. Шубникова ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН, Москва, Россия²Национальный исследовательский центр “Курчатовский институт”, Москва, Россия³Федеральный центр мозга и нейротехнологий ФМБА России, Москва, Россия

*E-mail: lera@crys.ras.ru

Поступила в редакцию 21.02.2022 г.

После доработки 21.02.2022 г.

Принята к публикации 22.02.2022 г.

Оболочечный белок Е флавивирусов является привлекательной мишенью для разработки противовирусных препаратов, поскольку играет важную роль в процессе формирования вирусных частиц, а также инвазии вируса в клетку хозяина. Специфических противовирусных препаратов от клещевого энцефалита не существует. Работа посвящена изучению кристаллической структуры эктодомена оболочечного белка Е вируса клещевого энцефалита дальневосточного подтипа штамма Софьин. Знание пространственной структуры может быть основой для разработки специфических ингибиторов конформационных перестроек белка Е, являющихся существенными для первых этапов инфицирования.

DOI: 10.31857/S0023476122040063

ВВЕДЕНИЕ

Флавивирусы относятся к семейству *Flaviviridae* и могут быть разделены на три группы по типу переносчика инфекции: клещевые, комариные и флавивирусы с неизвестным переносчиком [1]. Известные патогены, поражающие человека, такие как вирус Зика, вирус Денге, вирус Западного Нила, переносятся комарами. Вирус клещевого энцефалита и вирус шотландского энцефалита овец относятся к флавивирусам, переносимым клещами. Они могут вызывать энцефалиты или менингоэнцефалиты центральной нервной системы. Вирус шотландского энцефаломиелита овец (ВШЭО) в основном поражает небольших животных, таких как овцы и красные тетерева. Изредка может поразить человека. Более широко распространенный вирус клещевого энцефалита (ВКЭ), напротив, в основном поражает людей, хотя может поражать и грызунов. Вирус клещевого энцефалита распространен на евразийском континенте, в год регистрируется 10000–14000 случаев [2, 3]. Несмотря на наличие вакцин, уровень заражения ВКЭ остается довольно высоким из-за низкого процента вакцинации. Специфических лекарств от ВКЭ не существует. Одним из современных способов разработки лекарств является

так называемый “драг дизайн”, который основан на знании пространственной структуры мишени [4, 5]. В случае ВКЭ мишенью является оболочечный белок Е. Этот белок образует наружную поверхность вириона, обеспечивает стабильность вирусной частицы и определяет первые этапы инфекции – связывание с клеточными рецепторами, проникновение вируса в клетку, раздевание вирусной РНК [2].

Существуют три основных подтипа ВКЭ: центрально-европейский, сибирский и дальневосточный. На территории России распространены сибирский и дальневосточный подтипы. Каждый подтип содержит множество штаммов, имеющих небольшие различия в аминокислотной последовательности белков.

Целью работы было получить кристаллы эктодомена белка Е вируса клещевого энцефалита дальневосточного подтипа штамма Софьин, аминокислотная последовательность которого представлена на рис. 1, для дальнейшего анализа структуры апоформы белка, а также для детального структурного исследования взаимодействия белка с прототипами ингибиторов.

содержал дополнительно 20% глицерина. Затем кристаллы в петле помещали в металлическую кассету, совместимую с автоматической системой смены образцов и находящуюся в жидком азоте. Сбор дифракционных данных проводили при 100 К на станции синхротронного излучения ID30В синхротрона ESRF (Гренобль, Франция) с использованием детектора PILATUS3 6М (Dectris). Данные обрабатывали с использованием программ XDS и XSCALE [7]. Статистика дифракционных наборов приведена в табл. 1, набор собран до разрешения 3.2 Å. Структура решена методом молекулярного замещения по программе MOLREP [8] с использованием структуры эктодомена белка E ВШЭО (Louping ill virus), уточненной до разрешения 3.6 Å (pdb код 6J5C) [1], в качестве стартовой модели. Полученная модель была уточнена до промежуточного R-фактора 22.6% по программе Refmac [9]. Структуру анализировали с использованием программ Coot [10], PyMol [11] и комплекса программ CCP4 [12].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Первоначальный поиск условий кристаллизации проведен методом диффузии паров растворителя в сидячей капле с использованием коммерческих кристаллизационных наборов фирмы Hampton Research. Найденные условия оптимизировали для получения кристаллов размером 0.1–0.15 мм, которые удовлетворяют требованиям, предъявляемым к кристаллам, пригодным для рентгеноструктурного анализа (рис. 2). Для этого концентрацию сульфата аммония понизили на 0.2–0.4 М по сравнению с исходной, изменили pH и добавили МПД, что позволило сократить количество кристаллов, образующихся в капле, и получить монокристаллы большего размера. Поскольку белок не обладает высокой растворимостью, концентрацию белка не меняли. Наилучшие кристаллы выращены в 1.6–1.8 М сульфате аммония с 2%-ным МПД в 0.1 М цитратном буфере, pH 4.5. Кристаллы выросли до 0.1–0.15 мм в течение двух–трех дней (рис. 2б).

Дифракционные наборы от замороженных кристаллов были собраны при 100 К на источнике синхротронного излучения ESRF. Обработка данных показала, что наивысшее пространственное разрешение составляет 3.2 Å. Кристаллы принадлежат кубической пр. гр. $P4_132$ с параметрами элементарной ячейки $a = b = c = 165.061$ Å, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$. Независимая часть элементарной ячейки кристалла содержит одну молекулу. Ход полипептидной цепи сходен с ходом полипептидной цепи в структуре эктодомена белка E ВКЭ центрально-европейского подтипа, штамм Ньюдорфф (код pdb 1SVB) [13], а также эктодомена белка E ВШЭО (pdb код 6J5C) (рис. 3). Причем конформация эктодомена белка E ВШЭО, кри-

Таблица 1. Статистические характеристики дифракционных данных

Пр. гр.	$P4_132$
$a = b = c$, Å	165.06
$\alpha = \beta = \gamma$, град	90
Длина волны, Å	0.899990
Расстояние детектор–кристалл, см	590
Шаг сканирования, град	0.1
Угол сканирования, град	360
Мозаичность, град	0.073
Область разрешения, Å	50.00–3.2 (3.42–3.2)*
Количество рефлексов	1285978
Количество уникальных рефлексов	50365
Полнота набора, %	100 (100)
$I/\sigma(I)$	32.5 (3.6)
Повторяемость	75.9 (65.4)
R_{pim}	0.023 (0.221)
R_{merge}	0.145 (1.775)

* В скобках приведены значения для слоя наивысшего разрешения.

сталлы для исследования структуры которого получены в похожих кристаллизационных условиях, имеет меньше различий с конформацией изучаемой структуры, несмотря на меньшую гомологию [1], особенно в области домена III. При наложении молекулы полученной структуры по Cα-атомам на молекулу структуры 6J5C среднеквадратичное отклонение (rmsd) составляет 0.546 Å, а при наложении на молекулу структуры 1SVB – 1.519 Å. Отметим, что структура 1SVB получена из эктодомена белка E ВКЭ западного подтипа (штамм Ньюдорфф), “срезанного” с поверхности вирусных частиц трипсином. В данной работе получена структура рекомбинантного белка, экспрессированного в бактериальной системе экспрессии. Тем не менее схожесть конформаций рекомбинантного белка и природного показывает, что растворимая часть белка E, экспрессированная в *E. coli*, подходит для детального структурного исследования взаимодействия белка с ингибиторами. В настоящее время структура уточняется.

Работа показала, что, несмотря на выбор бактериальной системы экспрессии для получения

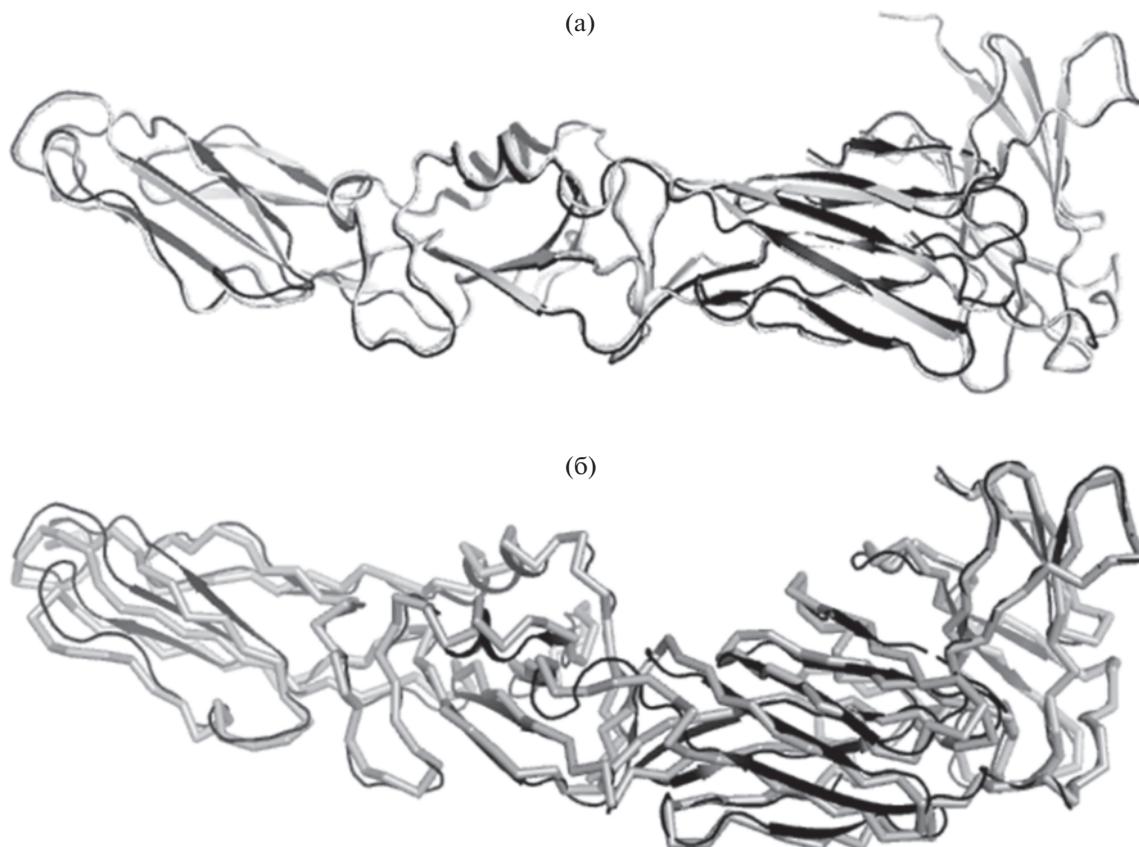


Рис. 3. Совмещение структуры sE, полученной в настоящей работе, со структурами 6J5C (а) и 1SVB (б). Структуры 6J5C и 1SVB показаны темным цветом.

рекомбинантного белка E, конформация молекулы близка к наблюдаемой в частице вируса, поэтому кристаллы такого белка могут быть использованы для рентгеноструктурного анализа комплексов с прототипами ингибиторов белка E. Однако, поскольку из-за низкой растворимости ингибиторов наиболее часто используемый метод получения кристаллов с целью использования их для исследования кристаллических структур таких комплексов – настаивание, при котором, как правило, ухудшается пространственное разрешение кристаллов, найденные условия кристаллизации не являются оптимальными. Разрешение, при котором можно провести достоверный анализ деталей связывания ингибиторов с белком, составляет не менее 2.5 Å [5]. Разрешение кристаллов в процессе настаивания, вероятно, понизится, поэтому полученные кристаллы с разрешением 3.2 Å не дадут возможности получить кристаллические комплексы, обеспечивающие требуемую высокую детальность.

В связи с этим проводится поиск условий кристаллизации белка sE, позволяющих получить структуру с разрешением около 2 Å.

Авторы выражают благодарность ESRF за обеспечение эксперимента по сбору дифракционных данных на синхротроне.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 18-02-40026), в рамках темплана НИЦ “Курчатовский институт” и при поддержке Министерства науки и высшего образования в рамках выполнения работ по Государственному заданию ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Xu Yang, Jianxun Qi, Ruchao Peng et al.* // *J. Virology*. 2019. V. 93. № 8. P. e02132. <https://doi.org/10.1128/JVI.02132-18>
2. *Fuzik T., Formanova P., Růžek D. et al.* // *Nature Commun.* 2018. V. 9. P. 436. <https://doi.org/10.1038/s41467-018-02882-0>
3. *Gritsun T.S., Lashkevich V.A., Gould E.A.* // *Antiviral Res.* 2003. V. 57. P. 129. <https://doi.org/10.1128/JVI.77.1.25-36.2003>

4. *Jaeyoung Ha, Hankum Park, Jongmin Park, Seung Bum Park* // Cell Chem. Biol. 2021. V. 28. № 3. P. 394.
<https://doi.org/10.1016/j.chembiol.2020.12.001>
5. *Bradley A.R., Echaliier A., Fairhead M. et al.* // Essays Biochem. 2017. V. 61. № 5. P. 495.
<https://doi.org/10.1042/EBC20170051>
6. *Lianpan Dai, Jian Song, Xishan Lu et al.* // Cell Host. Microbe. 2016. V. 19. P. 696.
<https://doi.org/10.1016/j.chom.2016.04.013>
7. *Kabsch W.* // Acta Cryst. D. 2010. V. 66. P. 125.
<https://doi.org/10.1107/S0907444909047337>
8. *Vagin A.A., Teplyakov A.* // J. Appl. Cryst. 1997. V. 30. P. 1022.
<https://doi.org/10.1107/S0021889897006766>
9. *Murshudov G.N., Skubák P., Lebedev A.A. et al.* // Acta. Cryst. D. 2011. V. 67. P. 355.
<https://doi.org/10.1107/S0907444911001314>
10. *Emsley P., Lohkamp B., Scott W. et al.* // Acta. Cryst. D. 2010. V. 66. P. 486.
<https://doi.org/10.1107/S0907444910007493>
11. *DeLano W.L., Lam J.W.* // Abstr. Papers Am. Chem. Soc. 2005. V. 230. P. 1371.
12. Collaborative Computational Project Number 4 // Acta Cryst. D. 1994. V. 50. P. 760.
<https://doi.org/10.1107/S0907444994003112>
13. *Rey F.A., Heinz F.X., Mandl C. et al.* // Nature. 1995. V. 375. P. 291.

СТРУКТУРА МАКРОМОЛЕКУЛЯРНЫХ
СОЕДИНЕНИЙ

УДК 548.73

КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ И ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЕ РЕНТГЕНОВСКОЕ
ИССЛЕДОВАНИЕ РЕКОМБИНАНТНОЙ
ФОСФОРИБОЗИЛПИРОФОСФАТСИНТЕТАЗЫ I
ИЗ *Thermus thermophilus* HB27© 2022 г. Ю. А. Абрамчик^{1,2}, В. И. Тимофеев^{1,2,3,**}, Н. Е. Жухлистова², М. Б. Шевцов⁴,
И. В. Фатеев¹, М. А. Костромина¹, Е. А. Заяц¹, И. П. Куранова^{2,3,*}, Р. С. Есипов¹¹Институт биоорганической химии им. академиков М.М. Шемякина и Ю.А. Овчинникова РАН, Москва, Россия²Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН, Москва, Россия³Национальный исследовательский центр “Курчатовский институт”, Москва, Россия⁴Московский физико-технический институт, Долгопрудный, Россия

*E-mail: inna@crys.ras.ru

**E-mail: tostars@mail.ru

Поступила в редакцию 22.11.2021 г.

После доработки 01.12.2021 г.

Принята к публикации 04.12.2021 г.

Кристаллы фосфорибозилпирофосфатсинтеазы из термофильной бактерии *Thermus thermophilus* (Tth PRPPS1 HB27), использованные для получения дифракционного набора, выращены методом висячей капли. Для сбора дифракционных данных кристаллы переносили в криоразтвор и замораживали в парах жидкого азота. От выращенных кристаллов на синхротроне ESRF (Франция, станция ID23-1) при температуре 100 К собран дифракционный набор до разрешения 2.6 Å, пригодный для рентгеновского исследования пространственной структуры фермента.

DOI: 10.31857/S0023476122040026

ВВЕДЕНИЕ

Фосфорибозилпирофосфатсинтеазы (PRPPS, КФ 2.7.6.1) широко распространены в прокариотических и эукариотических организмах, участвуют в ряде важных биохимических процессов, приводящих к биосинтезу пуриновых и пиримидиновых оснований [1, 2]. Эти ферменты катализируют перенос β, γ-пирофосфатной группы аденозинтрифосфата (АТФ) на гликозильный гидроксил рибоза-5-фосфата (Rib-5P), что приводит к образованию 5-фосфорибозилпирофосфата (PRPP) и аденозинмонофосфата (АМФ) [3].

Образующийся в результате реакции PRPP является промежуточным соединением при биосинтезе пуриновых и пиримидиновых нуклеотидов, аминокислот – гистидина и триптофана, а также кофермента NAD [2]. PRPP участвует не только в основном (*de novo*), но и в запасном путях биосинтеза пуриновых и пиримидиновых нуклеотидов и выступает регулятором обоих процессов [4–6]. Поэтому PRPP относится к метаболитам, постоянно востребованным клеткой, а PRPPS – к ключевым ферментам, необходимым для жизни организма.

PRPP-синтеазы относят к одному из трех классов в зависимости от типа четвертичной структуры, механизма регуляции активности и от специфичности к донору пирофосфатного остатка [7–9]. Между тремя классами PRPPS степень идентичности аминокислотных остатков довольно низкая. К первому классу относятся ряд бактериальных ферментов и ферменты млекопитающих, в том числе человека [10–12]. Среди ферментов первого класса сравнение аминокислотных последовательностей PRPPS показывает высокую степень гомологии [13]. Степень идентичности между ферментами из *E. coli* и *B. subtilis* достигает 49.53% (сходство 84.76%), между *E. coli* и PRPP-синтеазой человека идентичность 47.50% (сходство 80.32%). PRPPS, относящиеся к первому классу, имеют гексамерную четвертичную структуру, обладают строгой избирательностью по отношению к донору пирофосфатного остатка, а также к природе углеводного фрагмента, их активность зависит от ионов фосфата и регулируется аллостерически за счет связывания молекулы АДФ или гуанозиндифосфата (ГДФ) в аллостерическом центре. В качестве донора пирофосфата они используют только АТФ.

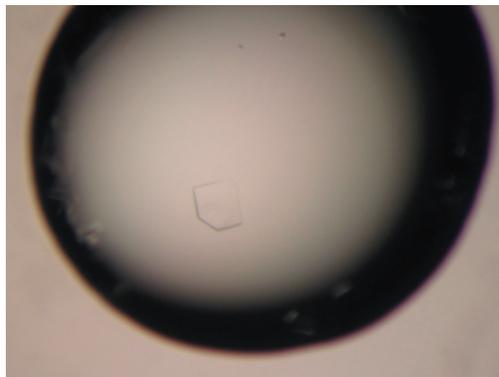


Рис. 1. Кристалл фосфорибозилпирофосфатсинтетазы *Thermus thermophilus* Tth PRPPS1.

Перспективы биотехнологического применения термофильных PRPPS вызывают интерес к изучению их пространственных структур. Ранее из термофильного штамма *Thermus thermophilus* HB27 были выделены две фосфорибозилпирофосфатсинтетазы, PRPPS1 и PRPPS2, кодируемые соответственно генами TT_C1184 и TT_C1274. Оба фермента, относящиеся к первому классу, различаются по аминокислотной последовательности и по ряду свойств [14].

Пространственная структура фосфорибозилпирофосфатсинтетазы из термофильной бактерии *Thermus thermophilus* (Tth PRPPS2 HB27) установлена с разрешением 1.85 Å (PDB_ID: 7AWO) при использовании дифракционного набора, собранного от ромбоэдрических кристаллов (пр. гр. $R32$), выращенных с применением в составе осадителя сульфата лития [15], и с разрешением 2.2 Å (PDB_ID: 5T3O) по дифракционным наборам от тетрагональных кристаллов (пр. гр. $P4_12_1$), выращенных с применением сульфата аммония в составе осадителя [16].

В настоящей работе описаны условия получения кристаллов Tth PRPPS1 HB27, от которых со-

бран дифракционный набор до разрешения 2.6 Å, пригодный для решения пространственной структуры.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Фосфорибозилпирофосфатсинтетаза из термофильной бактерии *Thermus thermophilus* (Tth PRPPS1 HB27) получена, как описано ранее [14].

Кристаллизация. Кристаллы TthPRPPS1 HB27, использованные для получения дифракционного набора, выращены методом висючей капли (рис. 1) из раствора белка с концентрацией 12.3 мг/мл. Белковый раствор содержал 20 мМ Трис, pH 8.5, 1 мМ АТФ, 1 мМ $MgCl_2$, 5% glycerol, 0.04% NaN_3 . Состав осадителя: 5% PEG 1500, 0.45 М KCl, 0.1 М citric acid, pH 5.0, 5 мМ $MgCl_2$, 0.04% NaN_3 . Кристаллы достигали максимального размера в течение недели. Для сбора дифракционных данных кристаллы переносили в криораствор, содержащий: 20% glycerol, 5% PEG 1500, 0.45 М KCl, 0.1 М citric acid, pH 5.0, 5 мМ $MgCl_2$, 0.04% NaN_3 , и замораживали в парах жидкого азота.

Сбор и обработка дифракционных данных. Дифракционный набор до разрешения 2.6 Å собран на синхротроне ESRF (Франция, станция ID23-1) при температуре 100 К. В качестве детектора использовали Pilatus6MF. Дифракционные данные получали от одного кристалла методом вращения при расстоянии между кристаллом и детектором 400 мм и длине волны 0.96772 Å; углы качания и вращения 0.1° и 360° соответственно. Обработку набора экспериментальных интенсивностей проводили с помощью программы iMosflm [17]. Статистические характеристики дифракционных данных приведены в табл. 1. Кристаллы относятся к пр. гр. $P3_121$. В независимой части ячейки содержится шесть субъединиц гексамерной молекулы фермента.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Термофильные фосфорибозилпирофосфатсинтетазы *Thermus thermophilus* HB27, Tth PRPPS1 и Tth PRPPS2, относятся к классу 1 фосфорибозилпирофосфатсинтетаз, молекулы которых имеют гомогексамерную четвертичную структуру, а их активность регулируется не только в активном, но и в аллостерическом центрах [14]. Разработаны методики выделения термофильных фосфорибозилпирофосфатсинтетаз Tth PRPPS1 и Tth PRPPS2, и исследована зависимость активности ферментов от концентрации ионов металла, неорганического фосфата и температуры [14]. Синтетазы Tth PRPPS1 и Tth PRPPS2 различаются и по первичной структуре, и по своим свойствам [14], хотя аминокислотные последовательности обоих белков имеют высокую степень

Таблица 1. Статистические характеристики дифракционного набора

Параметры обработки данных	
Пространственная группа	$P3_121$
a, c , Å	110.2, 343.1
α, γ , град	90, 120
Разрешение, Å	2.6
Количество независимых рефлексов	70267
Полнота набора, %	93.52
$I/\sigma(I)$	2.643
R _{merge} -F, %	18.8

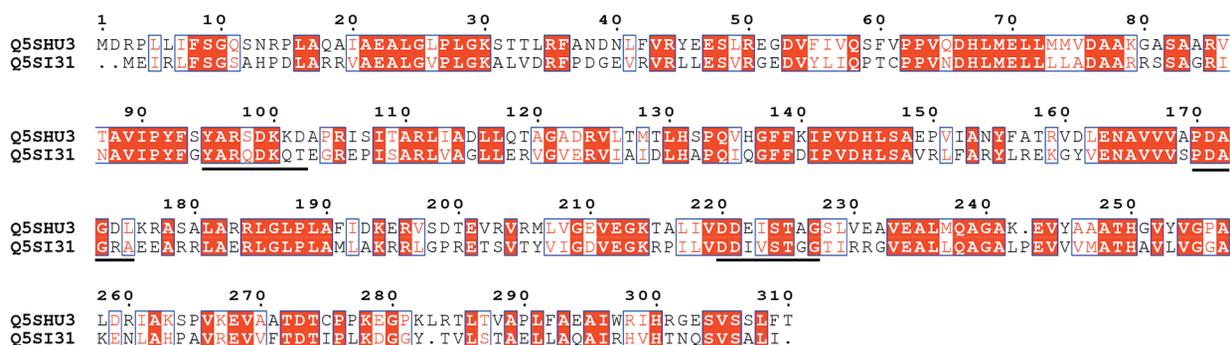


Рис. 2. Сравнение аминокислотных последовательностей ферментов Tth PRPPS2 (Q5SHU3) и Tth PRPPS1 (Q5SI31). Черными линиями подчеркнуты каталитически значимые участки молекулы.

гомологии, несколько различаясь по длине полипептидной цепи. Полипептидная цепь Tth PRPPS1 включает в себя 307, а Tth PRPPS2 – 310 аминокислотных остатков (а.о.); 152 а.о. идентичны в обеих последовательностях, степень идентичности 48.875% (рис. 2).

Ранее было идентифицировано несколько сегментов полипептидной цепи, которые необходимы для функции синтетазы PRPP. Они в основном расположены в гибких частях полипептидной цепи; это пирофосфатсвязывающая петля (петля PP₁, а. о. 170–175, здесь и далее номера соответствуют последовательности Tth PRPPS2), рибоза-5-фосфатсвязывающая петля (петля R5P, а.о. 220–227) и гибкая петля (а.о. 95–102) [18, 19]. В синтетазах PRPP, относящихся к классу 1, активный центр расположен в щели между N- и C-концевыми доменами. В N-концевом домене он ограничен а. о. гибкой петли, а в C-концевом домене – остатками из петли PP₁ и петли R5P. А. о. гибкой петли участвуют в связывании субстрата АТФ в активном сайте и ингибитора АДФ в регуляторном сайте соседней субъединицы. А. о. петли R5P взаимодействуют с ионом фосфата (сульфата в Tth PRPPS2, PDB_ID: 7AWO). Еще одна петля, каталитическая гибкая петля, содержит а. о., необходимые для каталитической активности фермента.

Сравнение аминокислотных последовательностей ферментов Tth PRPPS2 и Tth PRPPS1 после их выравнивания (рис. 2) показало, что во всех четырех сегментах полипептидной цепи, необходимых для функции синтетазы PRPP, последовательности а. о. различаются. Аминокислоты часто разделяют на группы в соответствии с гидрофобностью или гидрофильностью их боковых радикалов, их зарядностью. Если следовать такой классификации, то большинство различий в четырех сравниваемых фрагментах аминокислотных последовательностей Tth PRPPS2 и Tth PRPPS1 касается аминокислот с гидрофобным незаряженным радикалом. Например, наблюдаются за-

мены: Ile – Val, Ala – Gly, Ile – Leu, Phe – Met, Pro – Gly, Leu – Ala. Но есть и другие несоответствия. В петле R5P и каталитической гибкой петле а. о. Glu222 (петля R5P) и Asp193, Asp199 (каталитическая петля) фермента Tth PRPPS2 с отрицательно заряженными боковыми радикалами заменены в Tth PRPPS1 остатками с гидрофобными незаряженными радикалами (Glu222, Asp193, Asp199 соответственно на Ile220, Ala191, Pro197). В гибкой петле 95–104 Tth PRPPS2 Ala103 заменен на Glu101 (Tth PRPPS1) с заряженным боковым радикалом. В каталитических петлях сравниваемых ферментов можно отметить замены аминокислот с гидрофильным незаряженным радикалом на аминокислоту с заряженным радикалом. Например, Thr200 (Tth PRPPS2) на Arg198 (Tth PRPPS1) или Ser201, Thr203 (Tth PRPPS1) на Arg203, Arg205 (Tth PRPPS2).

Два а. о. из гибкой петли (Arg97 и Lys100, Tth PRPPS2), участвующие в связывании субстрата (АТФ) в активном центре, инвариантны в обеих последовательностях. Остатки Ser224, Thr225, Gly227 петли R5P, координирующие ион сульфата в Tth PRPPS2, также инвариантны. Инвариантны Asp170 (Asp168 в Tth PRPPS1) из пирофосфатсвязывающей петли и Asp220 (Asp218 в Tth PRPPS1) из рибоза-5-фосфатсвязывающей петли, участвующие в связывании иона металла. В каталитических петлях остатки лизина и аргинина (Lys194 и Arg196 в Tth PRPPS2; Lys192 и Arg194 в Tth PRPPS1), необходимые для протекания реакции [13], также сохраняются.

Как показали исследования [14], ферменты Tth PRPPS1 и Tth PRPPS2 отличаются друг от друга как по величине ферментативной активности, так и по температурной зависимости активности. Оказалось, что белки Tth PRPPS1 и Tth PRPPS2 заметно различаются по максимальной скорости реакции образования АМФ и фосфорибозилпирофосфата. При одинаковой температуре (75°C) скорость катализа Tth PRPPS2 в среднем в 26 раз выше, чем для Tth PRPPS1. Ферментативная ак-

тивность Tth PRPPS1 сильно возрастает с ростом температуры. Максимальная скорость ферментативной реакции наблюдается при 75°C. Активность белка Tth PRPPS2 также возрастает с температурой, достигая максимального значения при 85°C (в 16 раз выше, чем при 36°C), а при 92°C падает почти в 2 раза [14].

Tth PRPPS2, имеющая высокий температурный максимум, содержит большое число остатков аланина (43 остатка, 13.9%), что характерно, как показано в [20], для белков термофильных организмов. Синтетазы Tth PRPPS1 и Tth PRPPS2 различаются по числу остатков аланина в полипептидной цепи, число остатков аланина в полипептидной цепи Tth PRPPS1 несколько ниже (36 остатков, 11.7%). Для сравнения в мезофильных штаммах *E. coli* PRPPS – 33 остатка аланина (10.48%) и в *B. subtilis* – 28 (8.83%).

Известно, что PRPP-синтетазы, относящиеся к классу 1, активируются ионами магния и фосфата. Предполагается, что MgATФ является истинным субстратом фермента. Кроме того, ионы магния непосредственно связываются с ферментом в аллостерическом центре. Механизм связывания ионов магния и фосфата был изучен для PRPP-синтетазы из *E. coli* [21, 22].

Показана разная зависимость активности обоих ферментов от концентрации ионов магния. Для фермента Tth PRPPS1 активность достигает максимального значения при концентрации ионов магния 0.5 мМ; при дальнейшем повышении концентрации ионов магния активность уменьшается. Максимум активности для Tth PRPPS1 наблюдался при двукратном недостатке магния по отношению к АТФ. Для Tth PRPPS2 скорость значительно возрастает при избытке магния, достигая максимального значения при концентрации Mg²⁺, равной 5 мМ [14].

Изучение зависимости активности Tth PRPPS1 и Tth PRPPS2 от концентрации фосфата также показало значительные различия между обоими белками [14]. Для Tth PRPPS2 максимальная активность наблюдалась при концентрации фосфата 20 мМ, после чего происходило ингибирование активности фермента избытком фосфата. Максимальную активность для Tth PRPPS1 наблюдали при концентрации фосфата 100 мМ.

Таким образом, оба фермента – Tth PRPPS1 и Tth PRPPS2, принадлежащие первому классу фосфорибозилпирофосфатсинтетаз, характеризуются высоким температурным максимумом активности. Исследование пространственной струк-

туры позволит проследить особенности строения молекулы Tth PRPPS1.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 21-13-00429) и Министерства науки и высшего образования в рамках Государственного задания ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН в организации сбора данных рентгеновской дифракции.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Switzer R.L. // J. Biol. Chem. 1969. V. 244. P. 2854.
2. Becker M.A., Raivio K.O., Bakay B. et al. // J. Clin. Invest. 1980. V. 65. P. 109.
3. Khorana H.G., Fernandes J.F., Kornberg A. // J. Biol. Chem. 1958. V. 230. P. 941.
4. Hove-Jensen B. // J. Bacteriol. 1988. V. 170. P. 1148.
5. Hove-Jensen B. // Mol. Microbiol. 1989. V. 3. P. 1487.
6. Hove-Jensen B., Nygaard P. // Eur. J. Biochem. 1982. V. 126. P. 327.
7. Krath B.N., Hove-Jensen B. // Protein Sci. 2001. V. 10. P. 2317.
8. Li S., Lu Y., Peng B., Ding J. // Biochem. J. 2007. V. 401. P. 39.
9. Kadziola A., Jepsen C.H., Johansson E. et al. // J. Mol. Biol. 2005. V. 354. P. 815.
10. Cherney M.M., Cherney L.T., Garen C.R., James M.N. // J. Mol. Biol. 2011. V. 413. P. 844.
11. Willemoes M., Hove-Jensen B., Larsen S. // J. Biol. Chem. 2000. V. 275. P. 35408.
12. Hilden I., Hove-Jensen B., Harlow K.W. // J. Biol. Chem. 1995. V. 270. P. 20730.
13. Hove-Jensen B., Bentsen A.K., Harlow K.W. // FEBS J. 2005. V. 272. P. 3631.
14. Есупов Р.С., Абрамчик Ю.А., Фатеев И.В. и др. // Биоорган. химия. 2016 Т. 42. № 5. С. 567.
15. Abramchik Yu., Zayats E., Kostromina M. et al. // Crystals. 2021. V. 11. P. 1128. <https://doi.org/10.3390/cryst11091128>
16. Timofeev V.I., Sinitsyna E.V., Kostromina M.A. et al. // Acta Cryst. F. 2017. V. 73. P. 369.
17. Battye T.G., Kontogiannis L., Johnson O. et al. // Acta Cryst. D. 2011. V. 67. № 4. P. 271. <https://doi.org/10.1107/S0907444910048675>
18. Eriksen T.A., Kadziola A., Bentsen A.K. et al. // Nature Struct. Biol. 2000. V. 7. P. 303.
19. Smith J.L. // Curr. Opin. Struct. Biol. 1995. V. 5. P. 752.
20. Hove-Jensen B., McGuire J.N. // Eur. J. Biochem. 2004. V. 271. P. 4526.
21. Cherney M.M., Cherney L.T., Garen C.R., James M.N. // J. Mol. Biol. 2011. V. 413. P. 844.
22. Willemoes M., Hove-Jensen B. // Biochemistry. 1997. V. 36. P. 5078.

**СТРУКТУРА МАКРОМОЛЕКУЛЯРНЫХ
СОЕДИНЕНИЙ**

УДК 538.911

**МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЦИТОХРОМА С
С ЛИПИДНЫМ БИСЛОЕМ**© 2022 г. П. Д. Короткова^{1,*}, А. А. Юрченко², В. И. Тимофеев^{3,4}, Д. Д. Подшивалов^{1,4},
А. Р. Гусельникова², А. Б. Шумм^{1,5}, Ю. А. Владимиров^{1,2,3}¹ *Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия*² *Российский национальный исследовательский медицинский университет им. Н.И. Пирогова Министерства здравоохранения Российской Федерации, Москва, Россия*³ *Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН, Москва, Россия*⁴ *КК НБИКС-природоподобных технологий, Национальный исследовательский центр “Курчатовский институт”, Москва, Россия*⁵ *Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН, Москва, Россия*

*E-mail: korotkovapol@gmail.com

Поступила в редакцию 22.08.2021 г.

После доработки 17.09.2021 г.

Принята к публикации 17.09.2021 г.

Методом молекулярной динамики промоделировано взаимодействие цитохрома С (Цит с) из сердца лошади с липидным бислоем, состоящим из молекул тетраолеилкардиолипина. Показано, что молекула Цит с способна проникать внутрь такого липидного бислоя. Описаны стадии данного процесса, а также конформационные изменения, которые претерпевает молекула Цит с при взаимодействии с бислоем. Полученные данные помогут понять молекулярный механизм апоптоза.

DOI: 10.31857/S0023476122030110

ВВЕДЕНИЕ

Структура комплекса цитохрома С (Цит с) с липидным бислоем изучается давно вследствие ее важности для понимания механизмов апоптоза. Первая гипотеза о структуре такого комплекса была высказана в 1977 г. [1] и заключалась в том, что комплекс представляет собой молекулу Цит с и прилегающий участок липидного бислоя мембраны. Эта гипотеза в дальнейшем развивалась и использовалась в ряде работ [2–5]. Вначале Цит с присоединяется к отрицательным фосфатным группам на поверхности мембраны, содержащей кардиолипин, благодаря электростатическому взаимодействию с лизиновыми аминокислотными остатками [1, 5–8]. Существуют три сайта на поверхности Цит с, в основном представленные аминокислотными остатками лизина [8–11]. Эти сайты получили названия А, С и L. Сайт А включает в себя остатки Lys72, Lys73, Lys86 и Lys87, сайт С состоит из одного остатка аминокислоты — Asn52, а сайт L включает в себя аминокислотные остатки Lys22, Lys25, Lys27, His26 и His33. Сайты А и L взаимодействуют с липидными структурами в основном через электростатические взаимодействия, в то время как сайт С делает это через водородные связи [2].

До последнего времени многие авторы, рассматривающие свойства комплекса Цит с с кардиолипином, считали, что белок не проникает в глубину липидного бислоя мембран, а в лучшем случае лишь прогибает мембрану, а прочность связи обусловлена [1] “заякорением” белка путем проникновения в его толщу одной или двух жирнокислотных цепей. При этом изменения конформации все же должны происходить, так как иначе не появится ферментативная активность. Согласно [12] изменения конформации значительнее: Цит с расплывается на поверхности липидного слоя мембраны.

В [13] на основании данных, полученных с помощью исследования методом малоуглового рассеяния осадка, состоящего из комплекса Цит с с кардиолипином, предложили совершенно другую схему строения комплекса, в соответствии с которой молекула Цит с в состоянии расплавленной глобулы находится в центре наносферы и окружена монослоем из молекул кардиолипина. Предложенная структура наносферы подразумевает возможность ее проникновения в липидный бислой клеточных и митохондриальных мембран благодаря своей гидрофобной поверхности, образуя “вздутие” на мембране [14]. Предположение сделано на основании данных, полученных на

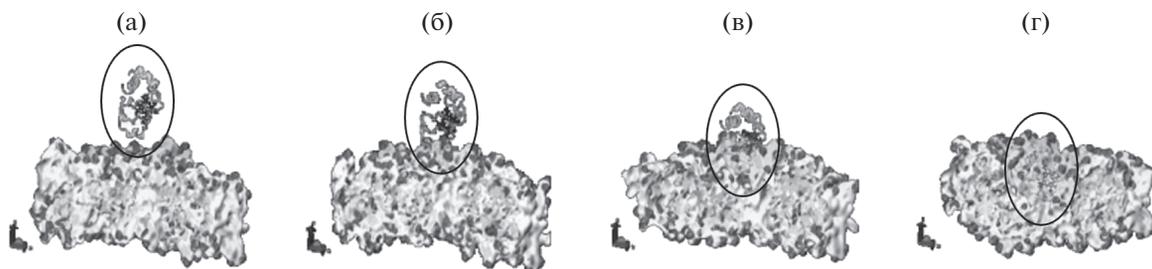


Рис. 1. Стадии погружения молекулы Цит *c* из сердца лошади в бислою, состоящий из тетраолеилкардиолипина. Над бислоем изображена вторичная структура молекулы Цит *c*, она выделена овалом.

модельных системах кристаллических осадков и ленгмюровских монослоев комплекса Цит *c* и кардиолипина [14].

В настоящей работе методом молекулярной динамики (МД) получена модель процесса формирования наносферы на молекулярном уровне.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Построение начальной системы. Начальная модель системы, включающая в себя липидный бислой и молекулу Цит *c*, была построена с использованием программных пакетов PackMol [15] и AmberTools19 [16], после чего преобразована в формат GROMACS [17] с использованием программы АСРУРЕ [18]. Для построения топологии гема применяли параметры, полученные в [19]. Для моделирования использовали силовое поле amber14sb [20]. В качестве молекул липидов были взяты 256 молекул тетраолеилкардиолипина.

МД-моделирование. Моделирование проводили с помощью программы GROMACS 2020.3 [17]. В качестве силового поля выбрано поле ff14SB [20], так как в нем существенно улучшена точность моделирования боковых цепей аминокислотных остатков по сравнению с ff99SB [20]. В качестве модели воды выбрана модель TIP3P, как наиболее подходящая для использования с силовым полем ff14SB. Ячейку заполняли молекулами воды. Кроме того, в систему добавляли 0.15 М KCl, а также несколько ионов K для уравнивания заряда системы. На первом этапе проводили минимизацию энергии с шагом 1 фс до максимальной силы 1000.0 кДж/моль⁻¹ нм⁻¹. Далее система была уравновешена при температуре 310 К и давлении 1 атм путем моделирования в NVT и NTP (100 пс в каждом) соответственно. Температуру и давление в системе контролировали с использованием модифицированного термостата Берендсена [21] и баростата Паринелло–Рахмана [22] с временными константами $\tau_{t,t} = 0.1$ пс и $\tau_{p,p} = 2$ пс соответственно. Расчет продуктивной МД проводили в изотермо-изобарическом ансамбле с шагом в 2 фс. Алгоритм LINCS [23] использовали для ограничения связей с участием атомов водо-

рода. Дальнедействующие электростатические взаимодействия рассчитывали с использованием схемы суммирования по Эвальду [24]. Радиусы действия сил Ван-дер-Ваальса и кулоновских взаимодействий были усечены до 1.4 нм, что является наиболее оптимальным для используемого силового поля [20].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Получена динамическая модель взаимодействия Цит *c* из сердца лошади и бислоя, состоящего из молекул тетраолеилкардиолипина (рис. 1). Первая стадия (рис. 1а) заключается в приближении глобулы Цит *c* к данному бислою. Вторая стадия (рис. 1б) представляет собой присоединение посредством электростатических взаимодействий одного из лизиновых кластеров Цит *c* к бислою. Далее (рис. 1в) происходит погружение молекулы Цит *c* в бислой из тетраолеилкардиолипина, что сопровождается конформационными изменениями как в молекуле Цит *c*, так и в бислое. На рис. 1г изображен комплекс Цит *c* с тетраолеилкардиолипином в равновесном состоянии. Отметим, что после приближения молекулы Цит *c* к бислою на расстояние ~ 4 Å весь дальнейший процесс погружения происходит относительно быстро и занимает ~ 11 нс.

Молекула Цит *c* при взаимодействии с бислоем тетраолеилкардиолипина претерпевает конформационные изменения: происходит разрыв координационной связи между метионином-80 и железом гема (рис. 2). По-видимому, произошел переход молекулы Цит *c* в состояние “растопленной глобулы” [25].

Полученные результаты позволяют окончательно завершить затянувшуюся дискуссию о структуре данного комплекса, является он мембрано-связанным Цит *c* или наносферой, встроенной в липидный бислой, в пользу последнего предположения [13, 25–27]. Однако оно было существенно конкретизировано и в известной степени изменено. В данной гипотезе предполагалось, что заранее сформированная наносфера Цит *c*–кардиолипин не совсем понятным обра-

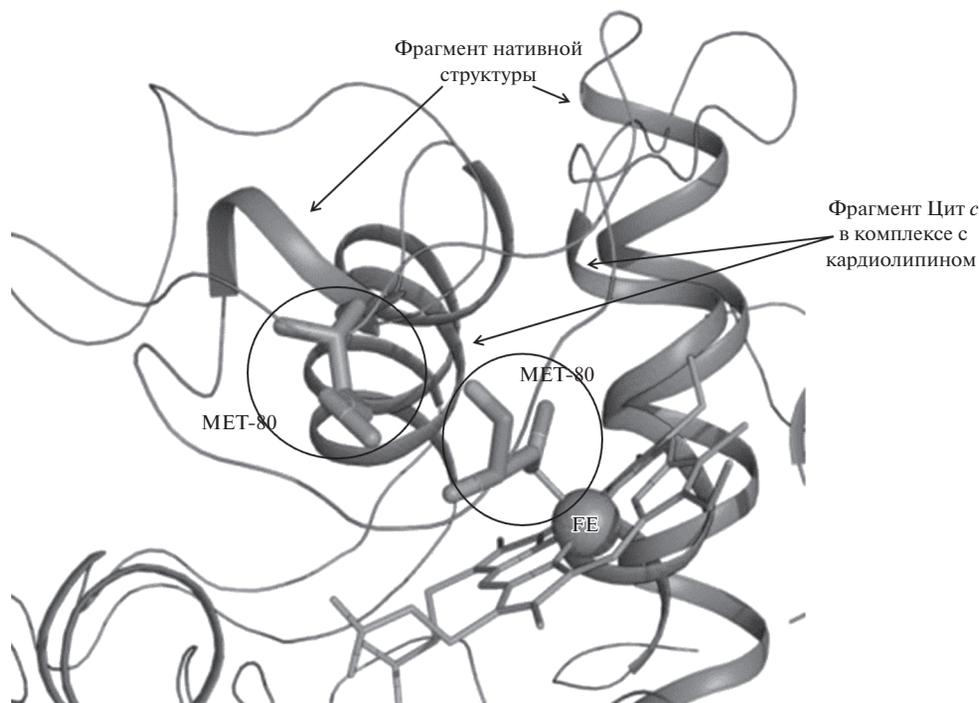


Рис. 2. Наложение кристаллической структуры Цит *c* из сердца лошади (PDB ID: 1hrc) на структуру Цит *c* в комплексе с монослоем тетраолеилкардиолипина, полученную методом молекулярной динамики. На рисунке показаны участки альфа-спиралей интактного Цит *c*, а также Цит *c* в комплексе с бислоем тетраолеилкардиолипина. Гем изображен тонкими линиями и его координаты совпадают для двух наложенных структур Цит *c*. Железо гема отмечено буквами FE. Метионины в 80-м положении (MET-80) полипептидной цепи Цит *c* изображены палочками, правый из них относится к интактному цит *c*, а левый – к структуре цит *c* в комплексе с бислоем тетраолеилкардиолипина. Наложение проводилось программой PyMol по C-alpha атомам Цит *c*.

зом оказывается внутри жидкого и гидрофобного липидного слоя мембраны, так что на обеих поверхностях мембраны образуется пузырь (так называемый *bubble*). Сам липидный бислои при этом как бы расщепляется на два [26]. Оказалось, что образование наносферы не предшествовало ее внедрению в липидный бислои, как предполагалось ранее, а произошло в момент самого внедрения благодаря тому, что фрагменты молекулы белка диффундировали сквозь цепочки фосфолипидных молекул. Вращательная подвижность участков полипептидной цепи и боковых групп аминокислотных остатков Цит *c* придает белковой глобуле свойства, характерные не для твердого тела, а для капли жидкости. Эта жидкая капля, не смешиваясь с липидным бислоем, тоже жидким, внедряется внутрь участка мембраны и остается там после установления окончательной стабильной структуры комплекса Цит *c*-кардиолипина. Таким образом, с использованием метода МД подтверждена сформулированная ранее гипотеза наносферы, а также построена модель такой наносферы на молекулярном уровне.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 19-14-00244) в части моделирования молекулярной динамики и при

поддержке Министерства науки и высшего образования в рамках выполнения работ по Государственному заданию ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН в части анализа результатов молекулярного моделирования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Brown L.R., Wuthrich K. // *Biochim. Biophys. Acta Biomembr.* 1977. V. 468. P. 389. [https://doi.org/10.1016/0005-2736\(77\)90290-5](https://doi.org/10.1016/0005-2736(77)90290-5)
2. Kagan V.E., Bayir H.A., Belikova N.A. et al. // *Free Radical Biol. Med.* 2009. V. 46. P. 1439. <https://doi.org/10.1016/j.freeradbiomed.2009.03.004>
3. Sinibaldi F., Howes B.D., Piro M.C. et al. // *J. Biol. Inorg. Chem.* 2010. V. 15. P. 689. <https://doi.org/10.1007/s00775-010-0636-z>
4. Mandal A., Hoop C.L., DeLucia M. et al. // *Biophys. J.* 2015. V. 109. P. 1873. <https://doi.org/10.1016/j.bpj.2015.09.016>
5. Hanske J., Toffey J.R., Morenz A.M. et al. // *PNAS.* 2012. V. 109. P. 125. <https://doi.org/10.1073/pnas.1112312108>
6. Quinn P.J., Dawson R.M.C. // *Biochem. J.* 1969. V. 115. P. 65. <https://doi.org/10.1042/bj1150065>

7. *Sinibaldi F., Fiorucci L., Patriarca A. et al.* // Biochemistry. 2008. V. 47. P. 6928.
<https://doi.org/10.1021/bi800048v>
8. *Sinibaldi F., Howes B.D., Droghetti E. et al.* // Biochemistry. 2013. V. 52. P. 4578.
<https://doi.org/10.1021/bi400324c>
9. *Rytömaa M., Kinnunen P.K.* // J. Biol. Chem. 1994. V. 269. P. 1770.
[https://doi.org/10.1016/S0021-9258\(17\)42094-1](https://doi.org/10.1016/S0021-9258(17)42094-1)
10. *Rytömaa M., Kinnunen P.K.* // J. Biol. Chem. 1995. V. 270. P. 3197.
<https://doi.org/10.1074/jbc.270.7.3197>
11. *Kawai C., Prado F.M., Nunes G.L. et al.* // J. Biol. Chem. 2005. V. 280. P. 34709.
<https://doi.org/10.1074/jbc.M412532200>
12. *Belikova N.A., Vladimirov Y.A., Osipov A.N. et al.* // Biochemistry. 2006. V. 45. P. 4998.
<https://doi.org/10.1021/bi0525573>
13. *Владимиров Ю.А., Ноль Ю.Ц., Волков В.В.* // Кристаллография. 2011. Т. 56. № 4. С. 596.
14. *Marchenkova M.A., Dyakova Y.A., Tereschenko E.Y. et al.* // Langmuir. 2015. V. 31. P. 12426.
<https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.5b03155>
15. *Martínez L., Andrade R.E., Birgin G. et al.* // J. Comput. Chem. 2009. V. 30. P. 2157.
<https://doi.org/10.1002/jcc.21224>
16. *Case D.A., Cheatham T.E., 3rd, Darden T. et al.* // J. Comput. Chem. 2005. V. 26. P. 1668.
<https://doi.org/10.1002/jcc.20290>
17. *Abraham M.J., Murtolad T., Schulz R. et al.* // SoftwareX. 2015. V. 1. P. 19.
<https://doi.org/10.1016/j.softx.2015.06.001>
18. *Da Silva A.W.S., Vranken W.F.* // BMC Res. Notes. 2012. V. 5. P. 1.
<https://doi.org/10.1186/1756-0500-5-367>
19. *Giammona D.A.* “An examination of conformational flexibility in porphyrins and bulky-ligand binding in myoglobin”. Diss. University of California, Davis, 1984.
20. *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>
21. *Berendsen H.J.C., Postma J.P.M., van Gunsteren W.F. et al.* // J. Chem. Phys. 1984. V. 181. P. 3684.
<https://doi.org/10.1063/1.448118>
22. *Parrinello M., Rahman A.* // J. Chem. Phys. 1982. V. 76. P. 2662.
<https://doi.org/10.1063/1.443248>
23. *Hess B., Bekker H., Berendsen H.J.C., Fraaije J.G.E.M.* // J. Comput. Chem. 1997. V. 18. P. 1463.
[https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1096-987X\(199709\)18:12<1463::AID-JCC4>3.0.CO;2-H](https://doi.org/10.1002/(SICI)1096-987X(199709)18:12<1463::AID-JCC4>3.0.CO;2-H)
24. *Darden T., York D., Pedersen L.* // J. Chem. Phys. 1993. V. 98. P. 10089.
<https://doi.org/10.1063/1.464397>
25. *Hirota S., Ueda M., Hayashi Y. et al.* // J. Biochem. 2012. V. 152. P. 521.
<https://doi.org/10.1093/jb/mvs098>
26. *Vladimirov Y.A., Proskurnina E.V., Alekseev A.V.* // Biochemistry (Moscow). 2013. V. 78. P. 1086.
<https://doi.org/10.1134/S0006297913100027>
27. *Vladimirov G.K., Vikulina A.S., Volodkin D. et al.* // Chem. Phys. Lipids. 2018. V. 214. P. 35.
<https://doi.org/10.1016/j.chemphyslip.2018.05.007>

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОДУЛЯ ЮНГА В КРИСТАЛЛАХ
ТРИГЛИЦИНСУЛЬФАТА С ПОСЛОЙНЫМ
РАСПРЕДЕЛЕНИЕМ ПРИМЕСИ© 2022 г. Р. В. Гайнутдинов^{1,*}, А. К. Лашкова¹, Д. А. Золотов¹, В. Е. Асадчиков¹, А. А. Ширяев²,
А. Г. Иванова¹, Б. С. Роцин¹, В. Н. Шут³, И. Ф. Кашевич⁴, С. Е. Мозжаров³, А. Л. Толстихина¹¹Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН, Москва, Россия²Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия³Витебский государственный технологический институт, Витебск, Беларусь⁴Витебский государственный университет им. П.М. Машерова, Витебск, Беларусь

*E-mail: radmir@crys.ras.ru

Поступила в редакцию 24.01.22 г.

После доработки 02.02.2022 г.

Принята к публикации 02.02.2022 г.

Предложена методика исследования локальных упругих свойств в неоднородных сегнетоэлектриках на примере ростовой полосчатой структуры кристаллов триглицинсульфата, послойно легированных примесью хрома и *L*- α -аланина. Методами рентгенофлуоресцентного анализа и рентгеновской топографии получены данные о ширине и примесном составе полос. Местоположение границ полос, выходящих на поверхность, и морфология доменной структуры определены методами корреляционной электрической атомно-силовой микроскопии. С помощью контактной атомно-силовой спектроскопии измерены силовые кривые и рассчитаны модули Юнга в беспримесных и легированных полосах кристаллов. Установлено, что при введении примеси наблюдается уменьшение модуля Юнга: для хрома разница составила 20–25%, для *L*- α -аланина – 12–14%.

DOI: 10.31857/S0023476122040099

ВВЕДЕНИЕ

Сегнетоэлектрические кристаллы семейства триглицинсульфата (TGS) обладают значительным пирозэффектом и используются для создания тепловых датчиков и приемников лучистой энергии, например для регистрации ИК- и СВЧ-излучения [1, 2]. Свойства кристалла TGS существенно зависят от вводимых примесей, поэтому до сих пор продолжают работы по изучению влияния на них различных добавок в раствор и условий кристаллизации. В последнее время для управления свойствами сегнетоэлектриков стали применять методики профильного легирования, которые демонстрируют новые возможности [3–5]. Контролируемое послойное введение ионов Cr^{3+} во время роста позволило добиться большей однородности в распределении примеси по объему монокристалла TGS и высокой стабильности свойств в сравнении с обычными примесными кристаллами. Таким способом были получены образцы с улучшенными пирозлектрическими свойствами, более высокими значениями спонтанной поляризации и смещающих полей и отсутствием диэлектрической дисперсии в режимах

нагрева и охлаждения [6, 7]. Кристалл с периодической структурой из чередующихся ростовых полос TGS и TGS + Cr с разными показателями преломления можно рассматривать как материал для акустооптических применений [8, 9]. Настоящая работа продолжает цикл исследований кристаллов TGS с профильным распределением примесей.

Теоретическое моделирование свойств элементов устройств на основе одноосных сегнетоэлектриков с градиентом состава базируется на знании физических свойств кристалла. Одними из наиболее важных являются механические свойства. Для изучения упругих свойств кристаллов TGS с примесями обычно используют микроиндентирование и наноиндентирование [10–15]. В [16] показано, что среднее значение микротвердости в полосе чистого TGS $H_{\text{pure}} = 96.73 \text{ кг/мм}^2 \approx 0.967 \text{ ГПа}$, а среднее значение микротвердости в полосе TGS + Cr $H_{\text{Cr}} = 100.30 \text{ кг/мм}^2 \approx 1 \text{ ГПа}$. Таким образом, микротвердость полосы с хромом на 3.7% больше, чем чистого TGS. В свою очередь значения модуля Юнга составили в полосах с примесью хрома и в беспримесных полосах 25.24

и 26.65 ГПа соответственно. Вероятно, такая небольшая разница обусловлена неточным позиционированием индентора в центр полосы. В данном случае выбор метода атомно-силовой микроскопии (АСМ) был обусловлен малыми размерами полосчатых структур (от 100 до 700 мкм) и возможностью независимого контроля размеров ширины переходной области между полосами с экстремумами модуляции примеси методами силовой микроскопии пьезоотклика (СМП) и сканирующей емкостной силовой микроскопии (СЕСМ). Сложность задачи обусловлена техническими трудностями точного позиционирования зонда относительно середины чередующихся полос с примесью и без, так как максимальная область сканирования большинства АСМ не превышает 100 мкм.

АСМ в режиме спектроскопических измерений активно используется для изучения распределения модуля Юнга по поверхности образцов с нанометровым разрешением. В качестве объектов исследования выступают “мягкие” материалы: полимерные пленки [17–20], биологические объекты [21–24], нанотрубки [25] и т.д. Метод атомно-силовой спектроскопии (АСС) основан на измерении зависимости силы взаимодействия между зондом и поверхностью образца от расстояния между ними (силовые кривые, по которым восстанавливается сила взаимодействия для разных глубин вдавливания зонда в образец). Расчет модуля Юнга проводится посредством моделирования с использованием различных моделей, в частности модели Герца для сферической, конической и цилиндрической формы острия зонда [26].

Целью работы является исследование механических свойств методом АСС в номинально чистых и легированных полосах кристаллов TGS с профильным внесением примесей внедрения и замещения (Cr^{3+} и L - α -аланин). При этом решаются следующие задачи: определение ширины полос и переходных границ с помощью рентгеновских методов и зондовой микроскопии, выбор точек измерения в середине полос, измерение силовых кривых методом АСС и расчет модуля Юнга.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ УСТАНОВКИ И МЕТОДИКИ ИЗМЕРЕНИЙ

Образцы и их подготовка. Кристаллы с профильным распределением примеси Cr^{3+} (TGS + Cr) выращены скоростным методом при постоянной температуре роста 31.4°C, пересыщение чистого раствора соответствовало 0.1°C, раствора с примесью – 0.5°C. Кристалл TGS с профильным распределением примеси L - α -аланина (TGS–TGS + LATGS) выращивали скоростным

методом при температуре роста 34.7°C и температуре насыщения 34.9°C в течение 4 сут. Периодическое изменение состава достигалось путем роста на затравку попеременно в растворах разного состава – в номинально чистом и содержащем легирующую примесь [4, 5, 8]. Кристаллы TGS–TGS + Cr были выращены при концентрации хрома в растворе 5 мас. %, TGS–TGS + LATGS – при концентрации примеси L - α -аланина 12 мас. %. Из пирамиды роста грани m кристаллов вырезали бруски с большой осью, параллельной сегнето-электрической оси b , которые затем раскалывали по плоскости спайности (010) на образцы толщиной 1.5–2 мм. Эксперименты по подготовке и исследованию поверхности образцов проводили в контролируемых условиях измерительного комплекса “TRACKPORE ROOM-05”, класс чистоты 5 ИСО (100) с поддержанием влажности $40 \pm 1\%$ и температуры $22 \pm 0.05^\circ\text{C}$.

Зондовая микроскопия. Поверхность образцов изучали с помощью сканирующего зондового микроскопа NTEGRA Prima (НТ-МДТ). Поиск границ полос с примесью и без осуществляли методами СМП и СЕСМ с использованием кремниевых кантилеверов (НА_FM/Pt, балка В, Tipsnano, Эстония), покрытых Pt, со следующими характеристиками: резонансная частота $f = 140$ кГц, жесткость $k_{\text{тип}} = 3.5$ Н/м, радиус закругления острия $R < 30$ нм. Для изучения механических свойств использовали намного более жесткие кантилеверы, что позволяет достигать значения силы, при котором происходит деформация поверхности, а именно кантилеверы (НА_HR, балка А, Tipsnano, Эстония) с характеристиками: $f = 380$ кГц, $k_{\text{тип}} = 34$ Н/м, $R < 10$ нм.

Измерения зависимостей силы от расстояния проводили в контактном режиме АСМ в центре каждой из полос (легированной и чистой), чтобы исключить влияние возможной диффузии примеси вблизи их границ. Перед измерениями получали исходное топографическое изображение поверхности в прерывисто-контактном режиме, еще не поврежденной под воздействием жесткого кантилевера. Затем атомно-силовой микроскоп переключали в контактный режим и измеряли зависимость силы от расстояния. Для каждой из полос силовые кривые получали в 25 точках поверхности, которые затем усредняли. Перемещение между точками осуществляли при отсутствии контакта острия кантилевера с поверхностью, чтобы избежать ее разрушения или модификации вследствие жесткого контакта с острием. После измерений силовых кривых в кристаллах получали эталонные силовые кривые на тестовом недеформируемом образце оптически полированного кристалла ниобата лития. Подробнее методика измерения механических свойств приводится ниже.

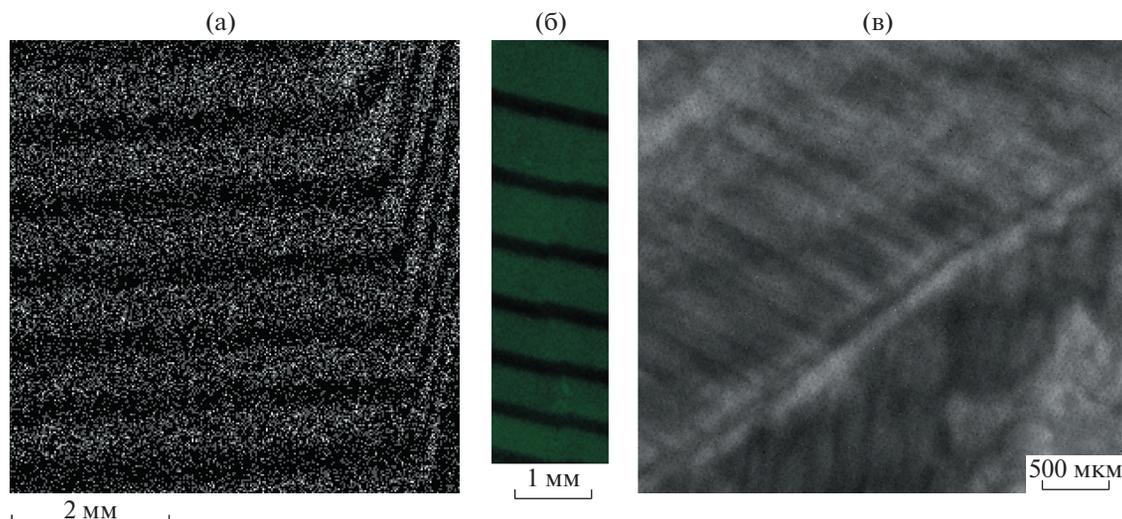


Рис. 1. Изображения полосчатых кристаллов: а – TGS–TGS + Cr, карта распределения Cr в образце по данным РФЛА (спектрометр HORIBA), б – TGS–TGS + Cr, карта распределения Cr в образце по данным РФЛА (спектрометр EDAX), светлые полосы соответствуют повышенному содержанию хрома, а темные – беспримесным полосам, в – TGS–TGS + LATGS, рентгеновская топография, темные полосы соответствуют повышенному содержанию L - α -аланина, светлые – беспримесным полосам.

Рентгеновские методы. Распределение примеси в кристаллах контролировали методами рентгенофлуоресцентного анализа (РФЛА) (TGS–TGS + Cr) и рентгеновской топографии (РТ) (TGS–TGS + LATGS). Для исследования методом РФЛА использовали энергодисперсионные рентгенофлуоресцентные спектрометры XGT-7200 (HORIBA Scientific, Япония) и Orbis PC (EDAX, США), оснащенные Rh-анодом. Для создания карты распределения примеси по образцу (рис. 1а) использовали монокапилляр с диаметром фокусируемого рентгеновского пучка 10 и 30 мкм соответственно. Хотя интенсивность рентгеновского излучения при применении монокапиллярной оптики сравнительно мала, достоинством данной схемы является постоянство размера анализируемой области для всех исследуемых элементов и параллельность пучка. Основным интерес представляло распределение примеси хрома, что обусловило выбор энергии возбуждающего излучения – 15 кэВ (для Cr энергия $K_{\alpha 1} = 5.415$ кэВ). Определение концентрации по результатам РФЛА проводили методом фундаментальных параметров. Методом РТ измерения проводили на разработанном в ИК РАН дифрактометре “ДИТОМ-М” с двумерным детектором. Подробное описание этих методик представлено в [27, 28].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Рентгеновские методы. Методы РФЛА и РТ позволяют оценить степень равномерности вхождения примеси в объеме кристаллов, а также установить ширину легированной и чистой полосы,

что упрощает дальнейший поиск границ с помощью АСМ. На рис. 1а, 1б представлены двумерные распределения флуоресцентного излучения, соответствующего $K_{\alpha 1}Cr$, полученные для кристалла TGS–TGS + Cr. В пределах полосы TGS + Cr примесь входит достаточно однородно и наблюдаются четкие границы между чистыми и легированными полосами. В данном случае ширина полосы с примесью составила около 580 мкм (среднеквадратичное отклонение (СКО) 61 мкм), содержание хрома около 0.04 мас. %. Средняя ширина номинально чистой полосы составила около 330 мкм (СКО 23 мкм), содержание хрома не превышает 0.01 мас. %, что близко к пределам обнаружения в использованной схеме.

На РТ-изображении кристалла TGS–TGS + LATGS обнаружены полосы различного контраста из-за модуляции механических напряжений в объеме: темный контраст соответствует более напряженным областям (рис. 1в). Молекулы α -аланина несколько больше молекул глицина, и встраивание их в решетку приводит к возникновению локальных полей механических напряжений. На топограммах легированные полосы характеризуются темным контрастом. Ширина полос TGS составила 200–250 мкм, TGS + LATGS – 150–200 мкм. Также наблюдаются макроскопические области различного контраста, что неудивительно, поскольку при введении в раствор такого количества примеси кристалл испытывает сильные механические напряжения.

Таким образом, методы РФЛА и РТ позволили получить картину вхождения примеси в кри-

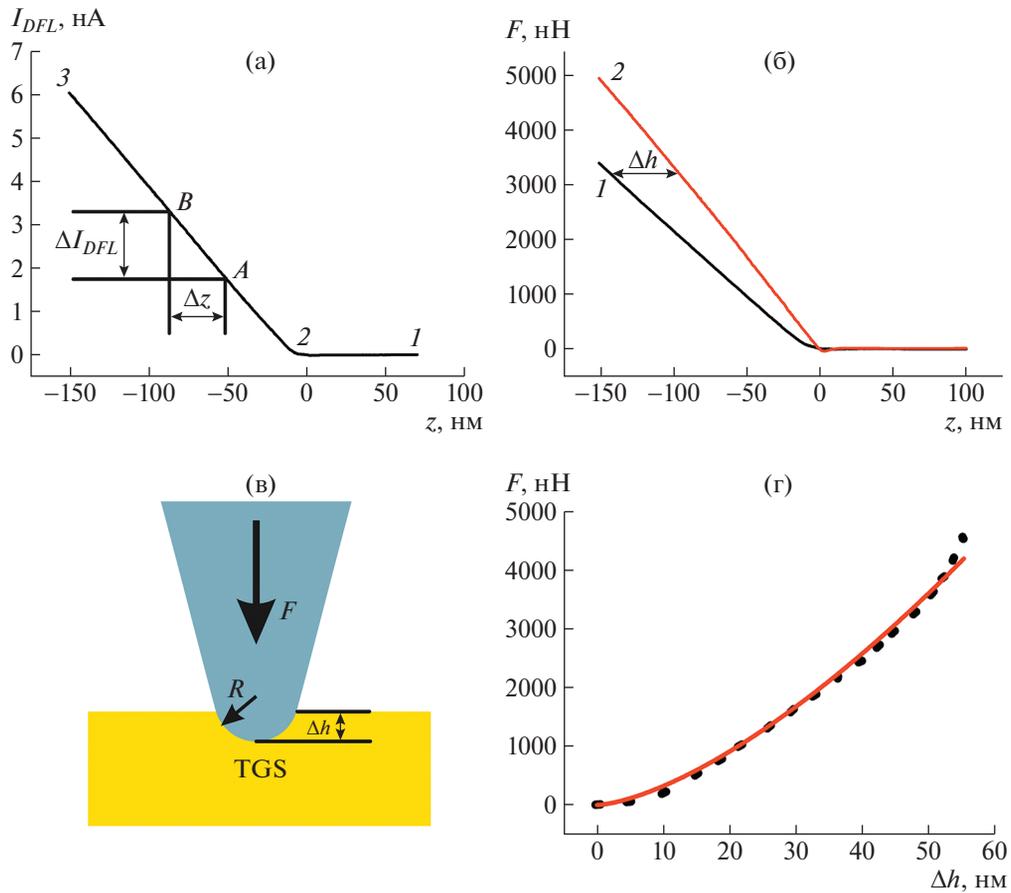


Рис. 2. Определение модуля Юнга методом АСМ: а – зависимость тока рассогласования фотодиода от перемещения пьезосканера для эталонного (реперного) образца, б – зависимость силы воздействия острия на поверхность от перемещения пьезосканера для деформирующегося (1) и реперного (2) образца, в – деформация поверхности образца под острием кантилевера, г – зависимость силы, действующей на образец, от глубины проникновения острия в поверхность.

сталлы и оценить размеры легированной и чистой полос.

Измерение модуля Юнга методом АСС. Для измерения локального модуля Юнга применяли метод контактной АСС. Он основан на регистрации силовых кривых, которые представляют собой зависимость отклонения балки кантилевера от расстояния между его острием и поверхностью. Отклонение балки, как правило, регистрируется при помощи четырехсекционного фотодиода, на который падает лазерный луч, отраженный от обратной стороны балки, и фиксируется как ток рассогласования I_{DFL} между верхней и нижней секций фотодиода. Ток рассогласования можно пересчитать в силу взаимодействия острия кантилевера с поверхностью образца. Для калибровки измеряют эталонные (реперные) силовые кривые для образца, поверхность которого не деформируется под воздействием острия кантилевера с жесткостью k_{tip} . Для этого, как правило, выбирают образцы высокой твердости. Схематически за-

висимость тока рассогласования I_{DFL} от перемещения z поверхности образца (пьезосканера) по отношению к острию кантилевера представлена на рис. 2а. На участке кривой 1–2 короткодействующее взаимодействие между острием и поверхностью отсутствует, в точке 2 кантилевер входит в контакт с поверхностью, а участок 2–3 соответствует упругому отклонению балки кантилевера в результате силового взаимодействия между его острием и поверхностью. Из наклона кривой на линейном участке А–В можно рассчитать коэффициент оптического преобразования:

$$K_{DFL} = \Delta I_{DFL} / \Delta z, \quad (1)$$

где Δz – перемещение поверхности образца (сканера) на линейном участке кривой А–В, ΔI_{DFL} – соответствующее этому перемещению изменение тока рассогласования фотодиода.

Для упругого характера взаимодействия кантилевера с поверхностью предполагается простое соотношение (закон Гука) между силой F и пере-

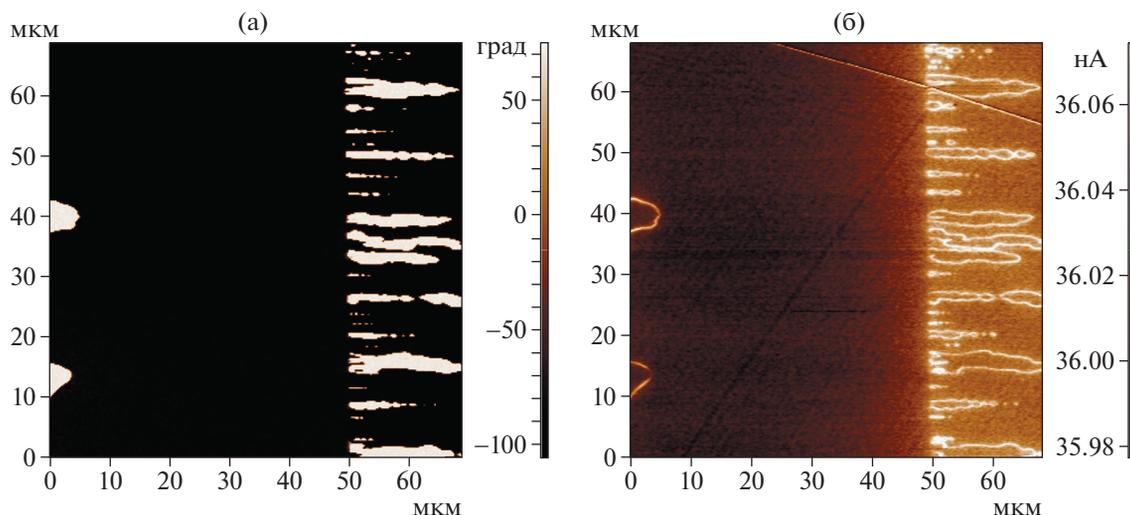


Рис. 3. Участок поверхности кристалла TGS–TGS + Cr с полосой TGS (слева) и TGS + Cr (справа): а – МПО, б – СЕСМ.

мещением поверхности (отклонением балки кантилевера) z :

$$F = -k_{tip}z, \quad (2)$$

где k_{tip} – жесткость балки используемого кантилевера.

Таким образом, принимая во внимание одинаковую величину Δz , зависимость тока рассогласования I_{DFL} от перемещения z можно перевести в зависимость силы взаимодействия F от z :

$$F = \frac{k_{tip}}{K_{DFL}} I_{DFL}. \quad (3)$$

В случае деформации поверхности образца под воздействием острия кантилевера (рис. 2в) происходит отклонение силовой кривой 1 от эталонной 2 (рис. 2б). Разница глубины проникновения Δh между перемещением поверхности (пьезосканера) для кривых 1 и 2 при одинаковом силовом взаимодействии показывает, на какую глубину острие кантилевера проникает в поверхность при данной величине силы:

$$\Delta h = z_1 - z_2. \quad (4)$$

Из разницы силовых кривых для деформирующегося (кривая 1) и эталонного образца (кривая 2) строится зависимость силы взаимодействия F от глубины проникновения Δh (рис. 2г). Для ее аппроксимации может быть использована модель Герца для взаимодействия жесткой полусферы (острие кантилевера) и бесконечной плоскости (поверхность образца):

$$F = \frac{4\sqrt{R}}{3} E^* \Delta h^{3/2}, \quad (5)$$

где F – сила, действующая на образец, R – радиус закругления острия кантилевера, Δh – глубина

вдавливания острия кантилевера в поверхность, E^* – эффективный модуль Юнга системы острие–образец, который в свою очередь определяется выражением

$$\frac{1}{E^*} \approx \frac{1 - \mu_{tip}^2}{E_{tip}} - \frac{1 - \mu_{sample}^2}{E_{sample}}, \quad (6)$$

где E_{tip} и E_{sample} – модули Юнга кантилевера и образца соответственно, μ – коэффициент Пуассона. Принимая во внимание то, что в данном случае $E_{tip} \gg E_{sample}$, а значение μ_{sample} варьируется в интервале от 0 до 0.5, можно упростить выражение (6) до вида $E^* \approx E_{sample}$. Таким образом, аппроксимируя экспериментальную зависимость F от Δh выражением (5), можно определить модуль Юнга исследуемого образца.

Определение модуля Юнга в кристаллах TGS–TGS + Cr. Для обнаружения границы легированных и чистых полос применяли методы СМП и СЕСМ. Как показали предыдущие исследования [29], они позволяют успешно выявлять такие границы в кристаллах TGS–TGS + Cr, как на поли-, так и на монокристаллических участках поверхности. Так, на рис. 3 приведены изображения границы легированной и чистой полосы для исследуемого кристалла, полученные методами СМП (рис. 3а) и СЕСМ (рис. 3б). На границе полос происходит резкое изменение морфологии доменной структуры, кроме того, СЕСМ демонстрирует изменение контраста на чистой и легированной полосах.

Контроль положения границы в совокупности с данными РФЛА о ширине полос позволяют проводить измерения силовых кривых приблизительно в середине как номинально чистой, так и легированной полосы. Это позволяет исключить возможное влияние диффузии примеси вблизи границы. Как было изложено выше, перед изме-

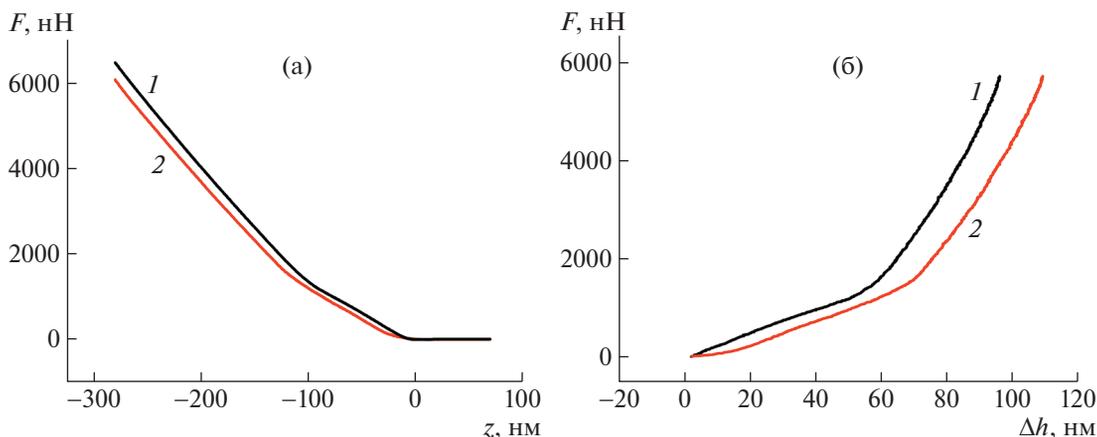


Рис. 4. Модуль Юнга в образце TGS–TGS + Cr: а – зависимость силы воздействия острия на поверхность от перемещения пьезосканера для полосы TGS (1) и TGS + Cr (2); б – зависимость силы, действующей на образец, от глубины проникновения острия в поверхность для полосы TGS (1) и TGS + Cr (2).

рением получали изображение топографии поверхности в прерывисто-контактном режиме во избежание модификации поверхности достаточно жестким кантилевером. Затем для каждой из полос (легированной и чистой) получали серию силовых кривых ($n = 25$), которые далее усредняли и проводили перерасчет в зависимость силы от расстояния. На рис. 4а приведены усредненные зависимости силы воздействия от перемещения сканера для чистой (кривая 1) и легированной (кривая 2) полос. Видно, что для полос с примесью и без наблюдается разница в наклоне измеренных зависимостей. Это указывает на различие механических свойств в полосах TGS + Cr и TGS. Из полученных данных были рассчитаны зависимости силы воздействия острия кантилевера от глубины проникновения (рис. 4б) для каждой из полос. Экспериментальная кривая 1 – соответствует чистой, а кривая 2 – легированной полосе. В качестве реперного образца использовали оптически полированный кристалл ниобата лития. Аппроксимация полученных зависимостей выражением (5) (R -фактор 0.91) позволила определить модуль Юнга в полосе с примесью и без нее, величина которого составила $E_{\text{лег}} = 0.96$ ГПа и $E_{\text{чист}} = 1.2$ ГПа соответственно, т.е. разница составила 20–25%. Оценка погрешности измерений – ЗСКО (среднеквадратичное отклонение) не превышает 5%, что указывает на достоверность данных о различии значений модуля Юнга для чистой полосы и полосы с примесью хрома. Таким образом, даже небольшое содержание примеси Cr^{3+} приводит к существенной разнице механических характеристик в чистых и легированных полосах.

Определение модуля Юнга в кристаллах TGS–TGS + LATGS. В данном эксперименте поиск границы легированных и чистых полос осуществля-

ли также при помощи методов СМП и СЕСМ. Как показали результаты исследования, кристалл TGS–TGS + LATGS оказался монокристаллическим, поэтому разделить легированные и чистые полосы исходя из морфологии доменной структуры не представлялось возможным. Однако на амплитудных изображениях пьезоотклика наблюдаются участки поверхности с ярко выраженным изменением контраста, причем граница между ними достаточно прямая и ровная. Подробное изучение таких границ показало, что они параллельны грани роста кристаллов, и при перемещении перпендикулярно им наблюдается пространственная модуляция контраста с периодом около 200 мкм, что находится в хорошем соответствии с данными РТ. Так, на рис. 5а видно, что амплитуда в левой части изображения возрастает по сравнению с правой. Как известно, амплитуда пьезоотклика представляет собой механическую деформацию поверхности при приложении к зонду переменного напряжения.

Анализ литературы показал, что пьезокоэффициент в кристаллах с примесью L - α -аланина в несколько раз ниже по сравнению с чистым TGS. В [14] показано, что при комнатной температуре для чистого TGS $d_{33} = 10$ пКл/Н, тогда как в легированном кристалле $d_{33} = 2$ пКл/Н (данные о количестве примеси в работе не приводятся). В [30] представлены результаты подробного исследования кристаллов TGS с примесью L - α -аланина и было показано, что при 20°C в чистом TGS $d_{22} = 67$ пКл/Н, а в кристаллах с содержанием L - α -аланина 0.168 мас. % $d_{22} = 19$ пКл/Н. Таким образом, по амплитудным СМП-изображениям можно выявлять полосы с примесью L - α -аланина и в монокристаллических образцах: области, в которых амплитуда возрастает, соответствуют чистым полосам, а с более низким значением амплитуды –

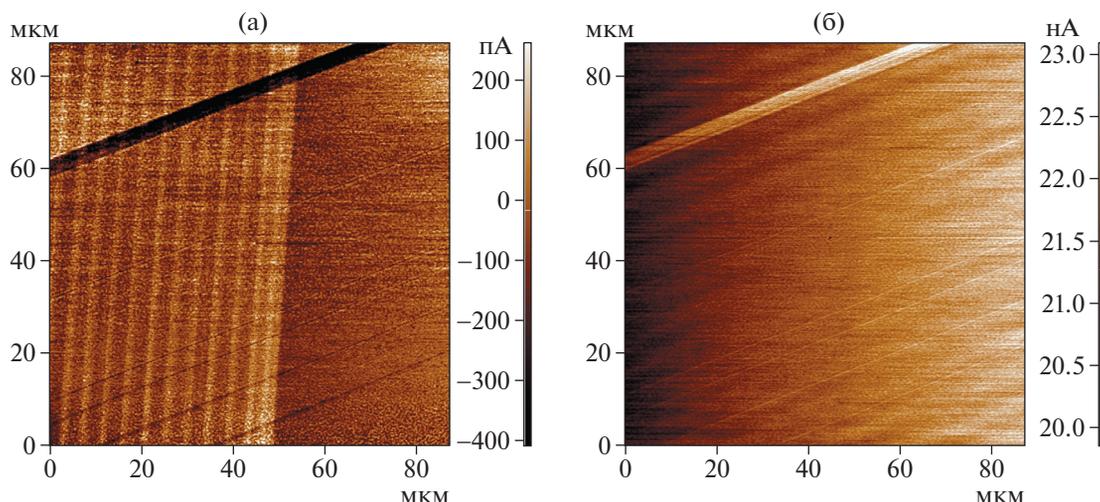


Рис. 5. Участок поверхности кристалла TGS–TGS + LATGS с полосой TGS (слева) и TGS + LATGS (справа): а – МПО, б – СЕСМ.

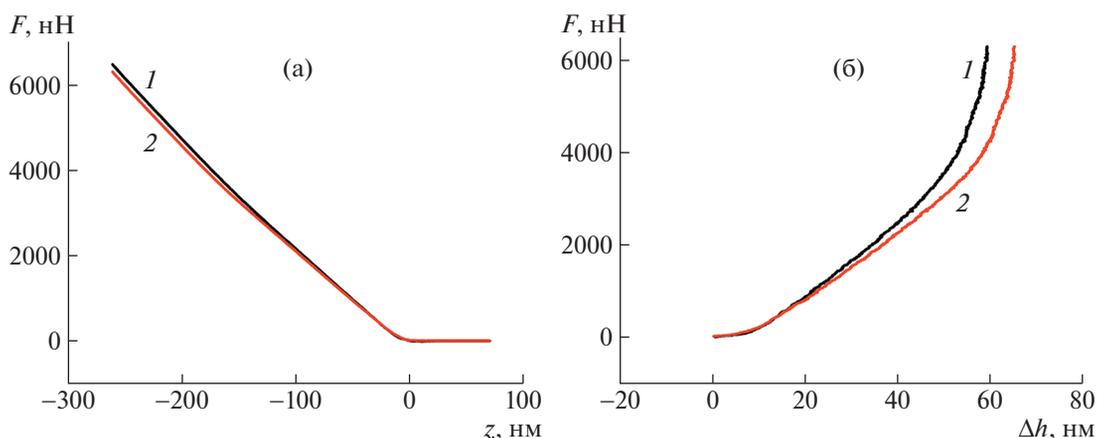


Рис. 6. Модуль Юнга в образце TGS–TGS + LATGS: а – зависимости силы воздействия острия на поверхность от перемещения пьезосканера для полосы TGS (1) и полосы TGS + LATGS (2); б – зависимости силы, действующей на образец, от глубины проникновения острия в поверхность для полосы TGS (1) и полосы TGS + LATGS (2).

полосам с примесью. На СЕСМ-изображениях (рис. 5б) такого выраженного контраста, как в кристаллах с примесью хрома, не наблюдается. Поэтому данный метод не подходит для выявления полос, легированных L - α -аланином.

Алгоритм измерения механических характеристик в данном случае был аналогичен описанному выше для кристаллов TGS–TGS + Cr: изображение топографии поверхности получали в прерывисто-контактном режиме, в середине каждой из полос получали 25 силовых кривых и для каждой из полос получали усредненную кривую. Перерасчет зависимости тока рассогласования в зависимости силы от расстояния также проводили описанным выше способом.

На рис. 6а приведены усредненные зависимости силы воздействия от перемещения сканера

для чистой (кривая 1) и легированной (кривая 2) полос. Видно, что для полос с примесью и без наблюдается разница в наклоне измеренных зависимостей, хотя расхождение и меньше, чем в кристаллах TGS + Cr и TGS. Из полученных данных были рассчитаны зависимости силы воздействия острия кантилевера от глубины проникновения для каждой из полос (рис. 6б). Экспериментальная кривая 1 соответствует чистой, а кривая 2 – легированной полосе. Аппроксимация полученных зависимостей выражением (5) (R -фактор 0.98) позволила определить модуль Юнга в полосе с примесью и без нее, величина которого составила $E_{\text{лег}} = 2.2$ ГПа и $E_{\text{чист}} = 2.5$ ГПа соответственно, т.е. разница исчисляется в 12–14%. Погрешность измерений (3 СКО) не превышает 5%. Таким образом, введение примеси L - α -аланина

также приводит к различиям механических характеристик в чистых и легированных полосах.

ВЫВОДЫ

Совмещение методов корреляционной сканирующей силовой микроскопии, рентгенофлуоресцентного анализа с контролем количества примеси и рентгеновской топографии позволило с высокой надежностью отделить друг от друга ростовые полосы различного состава в кристаллах TGS. Было показано, что в кристаллах с примесью хрома для выявления границ полос эффективны методы РФЛА, РТ, СЕСМ и СМП, тогда как в случае примеси *L*- α -аланина надежные результаты дают лишь методы РТ и СМП.

Впервые методом АСС измерены механические характеристики (модуль Юнга) в чистых и легированных полосах кристаллов с профильным распределением примеси хрома и *L*- α -аланина. Установлено, что модуль Юнга в полосах с примесью ниже, чем в чистых, а именно, в полосах с примесью хрома разница составила 20–25%, тогда как с примесью *L*- α -аланина 12–14%. В “чистых” полосах TGS модуль Юнга в 2 раза выше для кристаллов TGS–TGS + LATGS по сравнению с кристаллами TGS–TGS + Cr. Это может быть связано с тем, что кристалл с примесью *L*- α -аланина испытывает сильные механические напряжения, однако для подтверждения данной гипотезы требуются дополнительные исследования. Вероятно, это может объясняться диффузией *L*- α -аланина в беспримесные полосы, поскольку они в несколько раз уже, нежели полосы с примесью хрома. Разница в величине модуля Юнга, полученная по данным микро- и наноиנדентирования и по данным АСМ, на порядок не удивительна, поскольку при измерениях в других материалах наблюдается подобное расхождение. Это может быть связано с различающимися принципами измерения кривых нагрузки/разгрузки. Итак, профильное введение примеси оказывает влияние не только на доменную структуру, оптические и электрофизические характеристики кристаллов, но и на их механические свойства.

При выполнении работы были развиты методы комплексной нанодиагностики структуры и локальных физических свойств сегнетоэлектрических водородсодержащих монокристаллов TGS с профильным распределением примесей внедрения и замещения. Предложенный подход к измерению величин модуля Юнга в ростовых полосах сегнетоэлектрических кристаллов может быть применен в исследованиях градиентных структур на активных пиро- и сегнетоэлектриках, кристаллических материалах для нелинейно-оптических устройств и физическом материаловедении.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках выполнения работ по Государственному заданию ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН. Эксперименты проведены с использованием оборудования ЦКП ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” и ЦКП ФМИ ИФХЭ РАН при поддержке Минобрнауки РФ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Цедрик М.С.* Физические свойства кристаллов семейства триглицинсульфата. Минск: Наука и техника, 1986. 216 с.
2. *Lal R.B., Batra A.K.* // *Ferroelectrics*. 1993. V. 142. P. 51.
<https://doi.org/10.1080/00150199308237884>
3. *Ban Z.-G., Alpay S.P., Mantese J.V.* // *Phys. Rev. B*. 2003. V. 67. P. 184104.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.67.184104>
4. *Shut V.N., Kashevich I.F.* // *Ferroelectrics*. 2007. V. 350. P. 57.
<https://doi.org/10.1080/00150190701369859>
5. *Шут В.Н., Кашевич И.Ф., Сырцов С.Р., Шнайдин И.В.* // Кристаллография. 2010. Т. 55. № 3. С. 495.
6. *Gainutdinov R.V., Belugina N.V., Lashkova A.K. et al.* // *Ferroelectrics*. 2019. V. 541. P. 39.
<https://doi.org/10.1080/00150193.2019.1574640>
7. *Иванова Е.С., Овчинникова Г.И., Еремеев А.П. и др.* // Кристаллография. 2019. Т. 64. № 5. С. 766.
8. *Shut V.N., Mozharov S.E., Kashevich I.F.* Proc. book of IX Intern.Scient. Conf. Actual Problems of Solid State Physics, Minsk, 22–26 November 2021, V. 2. P. 91.
http://apssp2021.site/files/APSSP-2021_Proceedings_Book_21.pdf
9. *Mytsyk B., Shut V., Demyanyshyn N. et al.* // *Ukr. J. Phys. Opt.* 2017. V. 18. № 1. P. 46.
10. *Chang J.-M., Ashok K., Batra A.K., Lal R.B.* // *Cryst. Growth Design*. 2002. V. 2. № 5. P. 431.
<https://doi.org/10.1021/cg020018g>
11. *Muralidharan R., Mohankumar R., Dhanasekaran R. et al.* // *Mater. Lett.* 2003. V. 57. P. 3291.
[https://doi.org/10.1016/S0167-577X\(03\)00050-8](https://doi.org/10.1016/S0167-577X(03)00050-8)
12. *Khanum F., Podder J.* // *J. Crystallization Proc. Technol.* 2011. V. 1. P. 49.
<https://doi.org/10.4236/jcpt.2011.13008>
13. *Deepthi P.R., Shanthy J.* // *Eur. Int. J. Sci. Technol.* 2013. V. 2. № 9. P. 201.
14. *Deepthi P.R., Shanthy J.* // *RSC Adv*. 2016. V. 6. № 40. P. 33686.
<https://doi.org/10.1039/c5ra2570>
15. *Hussain A., Sinha N., Joseph A.J. et al.* // *Arabian J. Chemistry*. 2020. V. 13. № 1. P. 1874.
<https://doi.org/10.1016/j.arabj.2018.02.001>
16. *Гайнутдинов Р.В., Лашкова А.К., Толстихина А.Л. и др.* // Тез. Докл. Девятой Междунар. конф. “Кристаллофизика и деформационное поведение перспективных материалов”, Москва, 22–26 ноября 2021. С. 51.

17. *Mermut O., Lefebvre J., Gray D.G., Barrett C.J.* // *Macromolecules*. 2003. V. 36. P. 8819.
<https://doi.org/10.1021/ma034967+>
18. *Suriano R., Credi C., Levi M., Turri S.* // *Appl. Surf. Sci.* 2014. V. 311. P. 558.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.05.108>
19. *Rezende C.A., Lee L.-T., Galembeck F.* // *Langmuir*. 2009. V. 25. № 17. P. 9938.
<https://doi.org/10.1021/la9010949>
20. *Kutnyanszky E., Vancso G.J.* // *Eur. Polym. J.* 2012. V. 48. P. 8.
<https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2011.09.008>
21. *Лебедев Д.В., Чукланов А.П., Бухараев А.А., Дружинина О.С.* // *Письма в ЖТФ*. 2009. Т. 35. № 8. С. 54.
22. *Chen Y.-Y., Wu C.-C., Hsu J.-L. et al.* // *Langmuir*. 2009. V. 25. № 8. P. 4607.
<https://doi.org/10.1021/la8036346>
23. *Bushell G.R., Cahill C., Clarke F.M. et al.* // *Cytometry*. 1999. V. 36. P. 254.
[https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-0320\(19990701\)36:3<254::AID-CYTO16>3.0.CO;2-4](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-0320(19990701)36:3<254::AID-CYTO16>3.0.CO;2-4)
24. *Gaboriaud F., Parcha B.S., Geeb M.L. et al.* // *Colloids Surf. B*. 2008. V. 62. P. 206.
<https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2007.10.004>
25. *Lee S.W.* // *Synth. Met.* 2016. V. 216. P. 88.
<https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2015.09.014>
26. *Weisenhorn A.L., Khorsandi M., Kasas S. et al.* // *Nanotechnology*. 1993. V. 4. № 2. P. 106.
27. *Ширяев А.А., Золотов Д.А., Супрун Е.М. и др.* // *Письма в ЖЭТФ*. 2020. Т. 111. № 9. С. 597.
28. *Золотов Д.А., Асадчиков В.Е., Бузмаков А.В. и др.* // *Письма в ЖЭТФ*. 2021. Т. 113. № 3. С. 161.
29. *Гайнутдинов Р.В., Толстихина А.Л., Белугина Н.В. и др.* // *Кристаллография*. 2018. Т. 63. № 5. С. 766.
30. *Panošová D., Panoš. S.* // *Ferroelectrics*. 2005. V. 320. P. 59.
<https://doi.org/10.1080/00150190590966810>

**ПОВЕРХНОСТЬ,
ТОНКИЕ ПЛЕНКИ**

УДК 621.785.53

**ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВОГО СОСТОЯНИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ
БЫСТРОРЕЖУЩИХ СТАЛЕЙ НА ОСНОВЕ Fe–W–C
ПОСЛЕ АЗОТИРОВАНИЯ**© 2022 г. Б. Е. Винтайкин^{1,*}, А. Е. Смирнов¹, Я. В. Черенков¹¹Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана, Москва, Россия

*E-mail: vintaikb@bmstu.ru

Поступила в редакцию 04.12.2021 г.

После доработки 24.01.2022 г.

Принята к публикации 24.01.2022 г.

Методом рентгеновской дифрактометрии с улучшением разрешения дифракционных максимумов удалось различить и идентифицировать фазы ОЦК-Fe, Fe₃W₃C, VN, Fe₃N, CrN, Fe₃W₃N, Fe₃Mo₃N, W₂N и WN в поверхностном слое, формирующие близкие по углу дифракционные максимумы сложной формы. Получены данные об изменении параметров решетки этих фаз в процессе азотирования.

DOI: 10.31857/S002347612204018X

ВВЕДЕНИЕ

Исследование рентгеновскими дифракционными методами фазового состава и структуры поверхностного слоя многофазных сплавов сильно осложняется вследствие близких значений межплоскостных расстояний фаз, в результате чего на дифрактограммах поликристаллов формируются пики сложной формы, которые являются суперпозицией нескольких близко расположенных максимумов.

Сделать однозначные выводы о фазовом составе и изменениях параметров решетки по результатам анализа дифрактограмм в этом случае затруднительно. Особенно серьезно эта проблема проявляется при исследовании поликристаллических образцов быстрорежущих сталей, обладающих сложной многофазной структурой с большой объемной долей карбидных фаз, размер областей которых зачастую очень мал [1, 2].

Для улучшения характеристик поверхностных слоев быстрорежущей стали применяют химико-термическую обработку (ХТО), в частности азотирование, после которого в поверхностном слое формируются дополнительные микрообласти азотсодержащих фаз, из-за чего слой приобретает повышенную прочность и твердость [3, 4]. Дифракционная картина поликристаллических образцов после такой ХТО оказывается еще более сложной [4, 5]. Малый размер областей образующихся фаз не дает возможности точно определить их состав и проанализировать перераспределение в них элементов при ХТО путем микрорентгено-

спектрального анализа из-за ограничений метода на диаметр сфокусированного электронного пучка. Кроме того, эти области являются фазами внедрения атомов азота и углерода в исходные ОЦК- или ГЦК-решетки, из-за этого межплоскостные расстояния перечисленных фаз оказываются близкими по величине, что также осложняет их идентификацию. В таком случае для получения надежных данных о фазовом составе образцов целесообразно применять математические методы улучшения разрешения дифракционных линий путем решения интегрального уравнения Фредгольма, используя метод регуляризации академика А.Н. Тихонова [6], а также метод полнопрофильного анализа [7].

Цель настоящей работы – получение данных о фазовом составе и структуре приповерхностного слоя стали P18 после ХТО (азотирования) с помощью рентгеновской дифрактометрии и математических методов улучшения разрешения и анализа дифракционных картин.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

В качестве объектов исследования использовали образцы стали P18 состава: W – 18, Cr – 4, Mo – до 1.0, V – 1.2, C – 0.8, Ni – до 0.6, Co – до 0.5, Cu – 0.25, Mn – до 0.5, Si – до 0.5, P – до 0.003, S – до 0.003 мас. %, Fe – основа. Исследовали контрольный образец после упрочняющей термической обработки в режимах, изложенных в [1], и три образца, прошедшие дополнительно азотирование в вакуумной печи при температуре 540°C

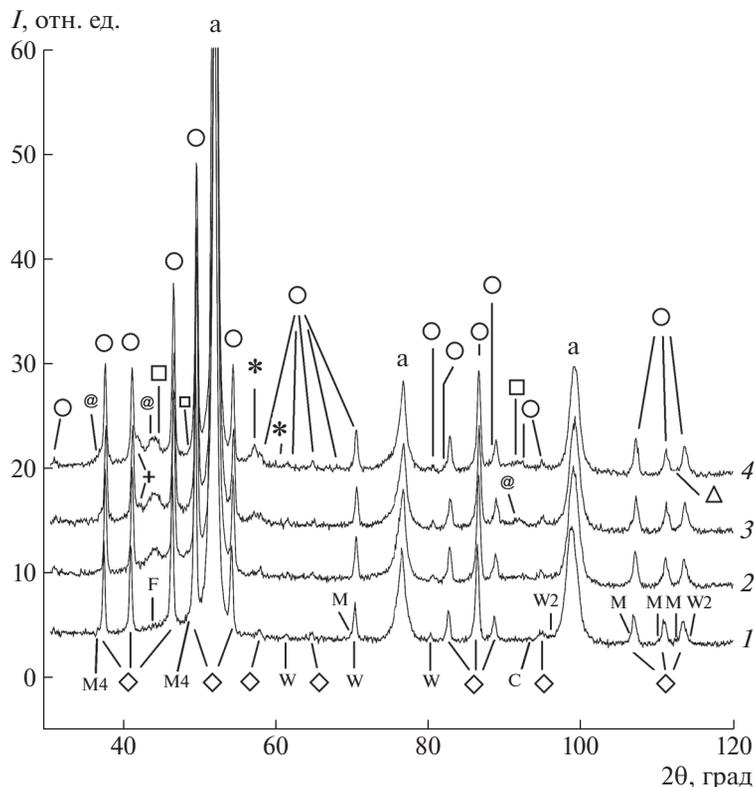


Рис. 1. Дифрактограммы контрольного образца (1) и образцов стали P18 после термической обработки и азотирования при температуре 540°C в течение 8 (2), 16 (3) и 24 ч (4). Отмечены максимумы фаз: ОЦК-Fe (a), MoN (*), Fe₃Mo₃N/Fe₃W₃N/Fe₄W₂N (○), Fe₄W₂N (△), CrN/WN (□), VN (@), Fe₂Mo₄C (+, M4), Fe₃W₃C/Fe₃Mo₃C (◇), Fe₃W₃C (W), Fe₃Mo₃C (M), Fe₃W₃C/Fe₄W₂C (W2), W₂C (C), Fe₃C (F).

в течение 8, 16 и 24 ч в разреженной атмосфере аммиака NH₃ при давлении 10 кПа.

Рентгенофазовый анализ образцов осуществляли на рентгеновском дифрактометре ДРОН-4. Использовали CoK_α-излучение при регистрации импульсов детектора в режиме θ/2θ-сканирования в диапазоне углов 2θ 30°–120° с шагом 0.1° с применением схемы фокусировки по Брэггу–Брентано и монохроматора, установленного между образцом и детектором.

Эффективная глубина проникновения CoK_α-излучения в исследуемом сплаве составляла ~25–30 мкм. Фазовый состав слоев приблизительно такой толщины исследовали в настоящей работе.

Полученные дифрактограммы нормировали на общую интегральную интенсивность. В случаях наложения близко расположенных максимумов фаз применяли методику улучшения разрешения (с отделением и K_{α2}-компоненты K_α-дублета) путем решения обратной задачи восстановления профиля линии прямым вариационным методом с использованием метода регуляризации академика А.Н. Тихонова [6]. Также провели разложение профилей линий отдельных фаз (как

экспериментальных, так и с улучшенным разрешением) на компоненты K_α-дублета методом наименьших квадратов. Профиль дифрактограммы с улучшенным разрешением для образца после азотирования в течение 24 ч уточняли методом Ритвельда [7]. Параметры решеток фаз для образца после 24 ч азотирования усредняли по значениям, полученным по нескольким отражениям после математической обработки [6], по методике [7]. Фазовый состав и структуры идентифицировали на основе баз данных ICDD PDF2 2011 и ICSD 2014.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В образцах быстрорежущей стали до азотирования ожидали обнаружить следующие фазы: ОЦК-Fe, MeC, Me₂C, Me₃C и Me₆C (Me – металл). После проведения азотирования в течение 8, 12, 24 ч предполагали получить в поверхностном слое группу азотистых фаз: MeN, Me₂N, Me₃N и Me₆N с параметрами решетки, близкими к карбидам, присутствующим в исходном образце. В ходе проведенного фазового анализа серии образцов были обнаружены дифракционные максимумы, соот-

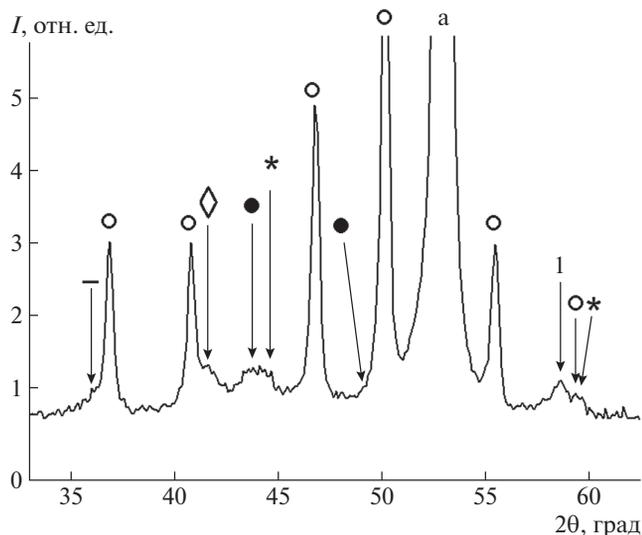


Рис. 2. Наложение отражений на дифрактограмме образца стали P18 после 24 ч азотирования. Отмечены максимумы фаз: Me_6N/Me_6C (○), WN/CrN (◇), MoN (●), Fe_3W_3N (—), $Fe_3N/CrN/VN$ (*), Me_6N/MeN (|), $OCC-Fe$ (a).

ветствующие предполагаемым фазам карбидов и нитридов, а также дополнительные отражения. На экспериментально полученных дифрактограммах (рис. 1) отмечены максимумы основных найденных фаз. Однако многие максимумы накладываются друг на друга, образуя дифракционные линии сложной формы.

Фазовый состав контрольного образца стали P18 представлен фазами $OCC-Fe$, Fe_3W_3C/Fe_4W_2C , Fe_3Mo_3C/Fe_2Mo_4C , Fe_3C , W_2C , Fe_3C . Образцы,

прошедшие азотирование в течение 8, 16 и 24 ч, сохраняют карбиды Fe_3W_3C , Fe_3Mo_3C , также в образцах образуются нитриды металлов: MeN , Me_2N , Me_3N , Me_6N [1].

После проведенного фазового анализа и анализа отражений фаз карбидов и возможных в данной системе нитридов выдвинуты предположения о том, что уширение пиков на экспериментально полученных дифрактограммах (рис. 2, 3) возникает вследствие суперпозиции отражений следующих фаз: Fe_3N , W_2C , WN , MoN , CrN , VN и Fe_3W_3N , Fe_3Mo_3N , Fe_3W_3C , Fe_3Mo_3C , Fe_2Mo_4C , $OCC-Fe$. Основными образующимися нитридами являются CrN , VN , Fe_3W_3N , MoN , WN . По мере увеличения времени азотирования объемная доля основных нитридов увеличивается.

Возможное присутствие нескольких неразрешенных отражений на участке дифрактограммы затрудняет дальнейшее получение надежных данных о фазовых превращениях и изменениях структуры рассматриваемых фаз. Для повышения разрешения экспериментальных данных проведена математическая обработка участков дифрактограмм с найденными уширенными линиями. В ходе математической обработки по методикам [6] были отделены аппаратные уширения пиков на дифрактограмме, получены дифрактограммы с более узкими, лучше разрешенными линиями, на основе которых стало возможно уточнить положения пиков некоторых фаз (рис. 4, 5).

Как видно (рис. 4а), учет аппаратной функции позволяет разделить часть пиков, однако на отдельных участках дифрактограммы (рис. 4б) интерпретация части составного максимума остается затрудненной. В качестве дополнительного

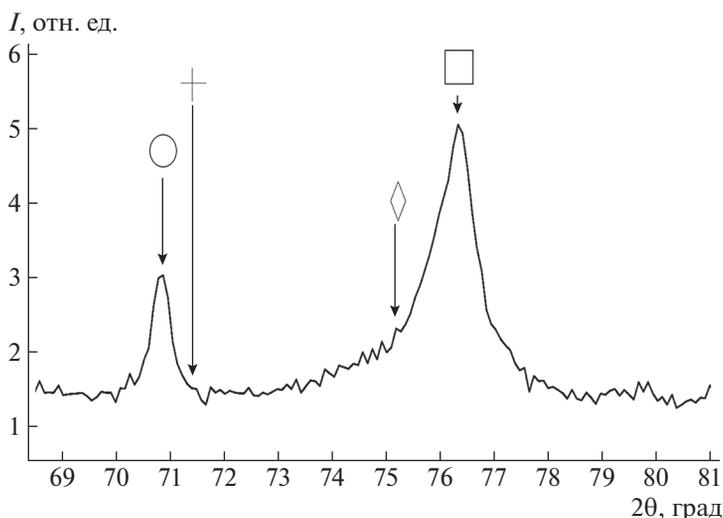


Рис. 3. Увеличенный участок дифрактограммы вблизи отражения 200 $OCC-Fe$ образца стали P18 после 24 ч азотирования. Отмечены максимумы фаз: 200 $OCC-Fe$ (□), 211 Fe_3N (◇), 210 Fe_3N (+), Me_6N/Me_6C (○).

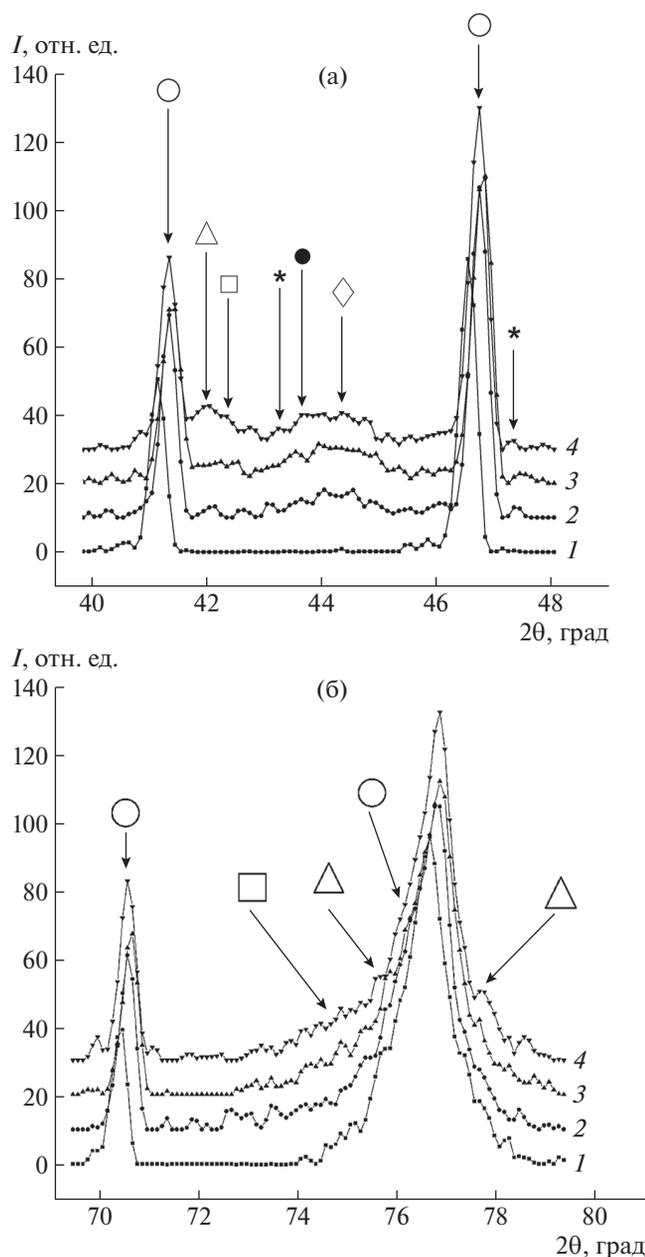


Рис. 4. Участки дифрактограммы с линиями сложной формы после улучшения разрешения вблизи максимумов для контрольного образца (1) и образцов стали P18 после термической обработки и азотирования при температуре 540°C в течение 8 (2), 16 (3) и 24 ч (4): а – карбидов: Me_6N/Me_6C (○), VN (△), CrN (□), 110 Fe_3N (◇), CrN (*), VN (●); б – (а) 200 ОЦК-Fe: WN/VN (□), Fe_3N/MoN (△), Me_6N/Me_6C (○).

подхода был применен метод Ритвельда [7] для уточнения профиля (с улучшенным разрешением) дифрактограммы образца после азотирования в течение 24 ч с использованием структурных данных о полученных фазах (рис. 5). После уточ-

нения параметров фаз расхождение между экспериментальной и теоретической дифрактограммой составило около 6%.

На рис. 6 приведены результаты сравнительного анализа профилей участков дифрактограммы образца после 24 ч азотирования с математически улучшенным разрешением и профилем, полученным в ходе уточнения методом Ритвельда. Можно заметить, что повышение математического разрешения с применением метода регуляризации А.Н. Тихонова [6], основанного на отделении аппаратной функции, устраняет ее вклад в суммарное уширение профиля линии, возникшего вследствие суперпозиции максимумов фаз, что облегчает его разложение на составляющие максимумы методом Ритвельда. Уточнение профиля также позволяет определить положения максимумов сложных профилей, образованных большим числом фаз. Оба подхода успешно дополняют друг друга для решения задачи исследования фазового состава стали P18, прошедшей азотирование, позволяя увеличить разрешение отражений от фаз, близких по параметрам решетки, и получить точную информацию о кристаллической структуре.

Профиль дифрактограммы после учета аппаратной функции был уточнен методом Ритвельда. Данные, полученные в ходе уточнения, показаны на рис. 6. Проведенный анализ полученных в ходе обработки данных дает основание считать, что уширение пиков является следствием суперпозиции близких по углу дифракции отражений фаз: ОЦК-Fe, Fe_3W_3C , VN, Fe_3N , CrN, Fe_3W_3N , Fe_3Mo_3N , W_2N и WN. В результате анализа параметров решетки фаз, рассчитанных в ходе математической обработки [6, 7], можно сделать предположение о характере и кинетике фазовых превращений в рассматриваемых образцах (табл. 1).

В процессе образования нитридов прослеживается уменьшение параметров решетки фазы ОЦК-Fe относительно контрольного образца после термической обработки: $2.880 > 2.879 > 2.878 > 2.874 \text{ \AA}$, что может свидетельствовать о выделении из твердого раствора ОЦК-железа легирующих элементов.

В табл. 1 хорошо заметны закономерности изменения параметров решетки основных фаз: CrN, VN, MoN, WN, Fe_3W_3N и Fe_3W_3C . Параметры решетки CrN изменяются мало в процессе азотирования, доля этой фазы с увеличением времени практически не изменяется. Параметр решетки Fe_3W_3N с увеличением времени азотирования изменяется незначительно; данная фаза (так же, как и в случае с CrN) формируется на первом этапе азотирования, длительность которого 8 ч.

Параметр решетки Fe_3W_3C не изменяется с увеличением времени азотирования, но относительно контрольного образца он незначительно

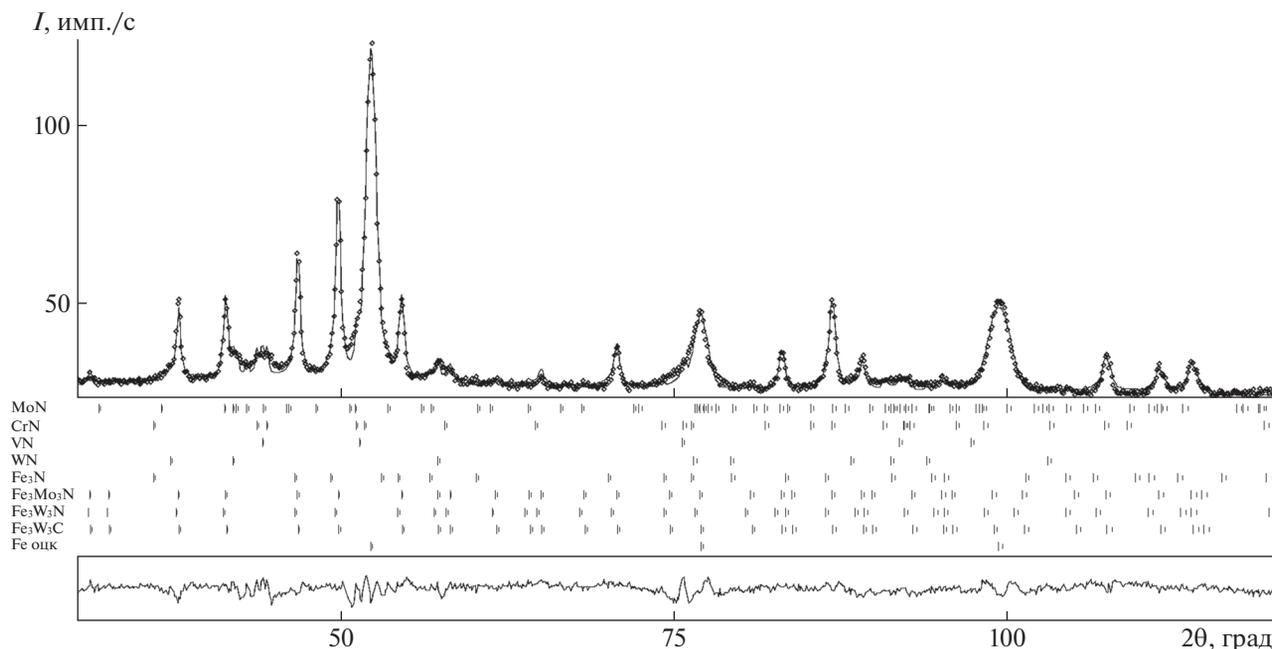


Рис. 5. Уточнение методом Ритвельда дифрактограммы образца после 24 ч азотирования.

увеличивается, что может свидетельствовать о деформации элементарной ячейки атомами азота, диффундирующими в кристаллическую решетку.

Кристаллическая решетка MoN в процессе азотирования значительно деформируется. Один из ее параметров увеличивается с ростом времени азотирования, второй принимает значение 5.608 Å при 12 и 24 ч. Один из параметров решетки фазы VN уменьшается с ростом времени азотирования, другой увеличивается при 12 ч и уменьшается при 24 ч; объемная доля этой фазы растет с уве-

личением времени азотирования. Фаза VN формируется уже при 8 ч азотирования; с увеличением времени азотирования ее доля растет, и уменьшается параметр решетки.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Экспериментально с помощью рентгеновской дифрактометрии, дополненной математической обработкой дифрактограмм, получены уточненные данные о фазовом составе и структуре быст-

Таблица 1. Изменения значений параметров решетки исследуемых фаз

Пр. гр.	Система	Фаза	Исходный образец	Азотирование		
				8 ч	12 ч	24 ч
$Im\bar{3}m$	Кубическая	Fe	2.880	2.879	2.878	2.874
$Fm\bar{3}m$		CrN		4.135	4.135	4.134
$Fm\bar{3}m$		VN		4.138	4.131	4.124
$Fd\bar{3}mS$		Fe_3W_3N		11.100	11.097	11.098
$Fd\bar{3}mZ$	Гексагональная	Fe_3W_3C	11.055	11.058	11.058	11.058
$P63/mmc$		MoN		5.715	5.727	5.725
$P63/mmc$		MoN		5.612	5.608	5.608
$P\bar{6}m2$		WN		2.919	2.914	2.888
$P\bar{6}m2$		WN		2.819	2.838	2.818

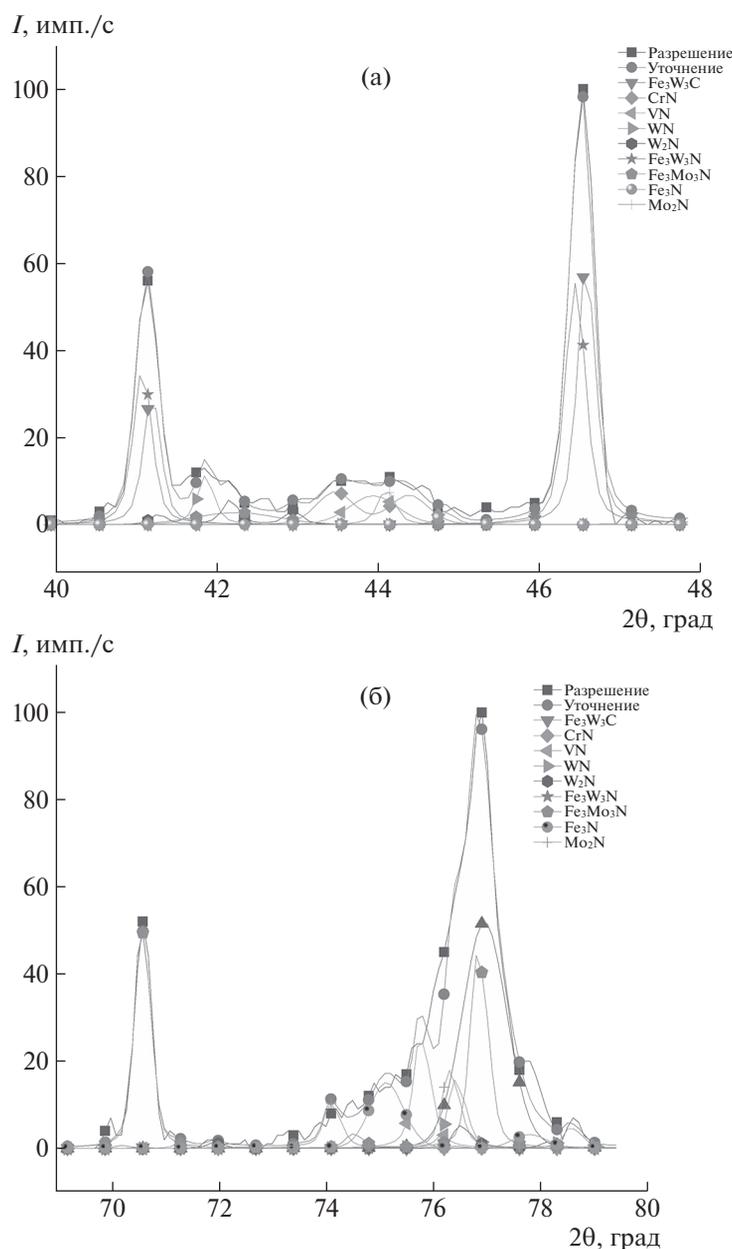


Рис. 6. Участок дифрактограммы вблизи отражения 200 ОЦК-Fe: а – после улучшения разрешения с наложением уточненного методом Ритвельда [7] профиля, разложенного на отдельные отражения; б – уточненный методом Ритвельда с профилями максимумов найденных фаз.

рорежущей стали P18 до и после азотирования в разреженной атмосфере аммиака.

После улучшения разрешения математическими методами дифрактограмм образца после азотирования удалось получить выраженные максимумы и доказать их принадлежность следующим фазам. Первый максимум при $2\theta = 41.2^\circ\text{--}41.3^\circ$: $Fe_3W_3N(331)\text{--}Fe_3W_3C(133)\text{--}W_2N(009)$. Второй максимум при $2\theta = 46.6^\circ\text{--}46.7^\circ$: $Fe_3W_3C(224)\text{--}Fe_3W_3N(422)\text{--}W_2N(011)\text{--}WN(100)\text{--}Fe_3N(121)\text{--}$

$W_2N(102)\text{--}CrN(110)\text{--}Fe_3N(210)$. Третий максимум при $2\theta = 43.4^\circ\text{--}44.0^\circ$: $CrN(111)\text{--}VN(111)\text{--}Fe_3W_3C(224)\text{--}Fe_3W_3N(422)$. Четвертый максимум при $2\theta = 49.5^\circ\text{--}50.0^\circ$: $Fe_3N(211)\text{--}Fe_3W_3N(511)\text{--}Fe_3W_3C(115)\text{--}Mo_2N(020)\text{--}CrN(101)$. Пятый максимум при $2\theta = 51.0^\circ\text{--}52.0^\circ$: $CrN(200)\text{--}VN(200)\text{--}ОЦК\text{-}Fe(110)$. Шестой максимум при $2\theta = 74.0^\circ\text{--}77.0^\circ$: $Fe_3N(222)\text{--}Mo_2N(220)\text{--}CrN(200)\text{--}Mo_2N(024)\text{--}VN(220)\text{--}Fe_3W_3N(731)\text{--}W_2N(110)\text{--}WN(110)\text{--}ОЦК\text{-}Fe(200)\text{--}Fe_3W_3C(137)\text{--}Fe_3N(240)\text{--}WN(002)$.

Это позволило надежно доказать протекание фазовых превращений в быстрорежущей стали в процессе азотирования и получить данные об изменении параметров решетки основных фаз в процессе азотирования. Фазы ОЦК-Fe, $\text{Fe}_3\text{W}_3\text{C}$, $\text{Fe}_2\text{Mo}_4\text{C}$, $\text{Fe}_3\text{W}_3\text{C}/\text{Fe}_3\text{Mo}_3\text{C}$, $\text{Fe}_3\text{Mo}_3\text{C}$, $\text{Fe}_3\text{W}_3\text{C}/\text{Fe}_4\text{W}_2\text{C}$, W_2C , Fe_3C присутствуют в исходном образце и сохраняются после азотирования. Фаза $\text{Fe}_3\text{W}_3\text{C}$ насыщается азотом, о чем свидетельствует увеличение ее параметра при азотировании. При азотировании появляются фазы VN, Fe_3N , CrN, $\text{Fe}_3\text{W}_3\text{N}$, $\text{Fe}_3\text{Mo}_3\text{N}$, W_2N и WN. Доля фаз VN, WN в процессе азотирования увеличивается, их параметр решетки уменьшается.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Акимов В.В., Петунин П.В., Бургонова О.Ю. // Омский научн. вестн. 2014. № 2 (130). С. 27.
2. Александрова Н.М., Винтайкин Б.Е., Черенков Я.В. // МИТОМ. 2020. № 11. С. 13.
3. Smirnov A.E., Fomina L.P., Semenov M.Y., Mokhova A.S. // Metal Sci. Heat Treatment. 2021. V. 63. № 7–8. P. 437.
4. Semenov M.Y., Kai J.D., Smirnov A.E. et al. // Metal Sci. Heat Treatment. 2019. V. 61. № 3–4. P. 173.
5. Borowski T., Brojanowska A., Kost M. et al. // Vacuum. 2009. V. 83. №12. P. 1489.
6. Винтайкин Б.Е., Кузьмин Р.Н. // Кристаллография. 1986. Т. 31. Вып. 4. С. 656.
7. Lutterotti L., Matthies S., Wenk H.-R. // IUCr: Newsletter. CPD. 1999. V. 21. P. 14.

УДК 532.6:533.1/7:536-3:53.08:544.2: 54-14/-16: 548.3/5:54.03

РОСТ КРИСТАЛЛОВ ЛИНЕЙНЫХ АЦЕНОВ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИХ ЭНТАЛЬПИИ СУБЛИМАЦИИ В УСЛОВИЯХ ПАРОВОГО ФИЗИЧЕСКОГО ТРАНСПОРТА

© 2022 г. В. А. Постников^{1,*}, А. А. Кулишов¹, Г. А. Юрасик¹, П. В. Лебедев-Степанов¹
¹Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН, Москва, Россия
*E-mail: postva@yandex.ru

Поступила в редакцию 26.11.2021 г.

После доработки 15.12.2021 г.

Принята к публикации 15.12.2021 г.

Представлены результаты выращивания из паровой фазы кристаллов нафталина, антрацена и тетрацена сантиметрового масштаба. Предложен изотермический термогравиметрический способ определения энтальпии сублимации в процессе роста кристаллов в условиях классического метода парового физического транспорта. Расчет энтальпии сублимации проведен с помощью полученного приближенного уравнения для температурной зависимости интенсивности потока возгоняющихся с поверхности твердого тела молекул в квазистационарном режиме. Для исследуемых линейных аценов в малых интервалах температур определены значения энтальпии сублимации: для нафталина – 71 ± 2 кДж/моль (328–353 К), для антрацена – 96 ± 3 кДж/моль (423–458 К) и для тетрацена – 124 ± 11 кДж/моль (513–573 К). Установленные значения хорошо согласуются с литературными экспериментальными данными.

DOI: 10.31857/S0023476122040130

ВВЕДЕНИЕ

Метод парового физического транспорта (ПФТ) является наиболее эффективным для выращивания монокристаллов сантиметрового масштаба (0.2–2 см) плохо растворимых сопряженных полупроводниковых органических молекул. За счет особенностей условий ростовой среды (градиентное поле температур, слабый поток инертного газа) данный метод в наиболее короткие сроки позволяет получать высокочистые кристаллы с максимально высоким структурным совершенством в сравнении с растворными методами в случае низкой растворимости вещества [1–3]. Кроме того, важным преимуществом метода ПФТ перед растворными техниками в синтезе кристаллов является высокая степень продуктивности расхода порой весьма дорогостоящего вещества.

При анализе процессов образования и роста кристаллов из паровой фазы одной из ключевых термодинамических величин, выполняющих роль меры энергии взаимодействия между ближайшими соседями, является энтальпия сублимации ΔH_s [4]. Для определения данной величины в настоящее время существует ряд методов: калориметрический [5, 6], эффузионный Кнудсена [7, 8], манометрический [9, 10], кварцевого резонатора [11], газового насыщения [12, 13], термогравиметрический [14, 15] и метод потока инерт-

ного газа [16]. Последний из указанных методов стоит отметить как наиболее близкий к методу ПФТ в отношении условий и особенностей массообмена. К сожалению, для большинства исследовательских групп, работающих над изучением роста и свойств кристаллов новых практически не изученных веществ, данные методики зачастую малодоступны. В этой связи возникает вопрос: возможно ли установить энтальпию сублимации органического однокомпонентного кристалла по значительно упрощенной схеме на основании статических термогравиметрических измерений в условиях метода ПФТ – в стационарном слабом потоке инертного газа, обуславливающего вместе с градиентом температуры массоперенос возгоняющихся молекул внутри ростовой трубы от источника вещества к зоне роста кристаллов?

Данная работа посвящена анализу модели массопереноса испаряющихся молекул, находящихся в равновесии над поверхностью собственного кристаллического материала в инертной атмосфере в близких к нормальным условиям. На примере хорошо известных веществ из семейства линейных аценов – нафталина, антрацена и тетрацена представлены экспериментальные результаты исследования роста и структуры кристаллов и температурной зависимости интенсивности по-

тери массы кристаллического вещества при изотермической выдержке в условиях ПФТ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы. Для исследований использовали нафталин (99%), антрацен (99%) и тетрацен (98%) производства Sigma-Aldrich. В качестве инертного газа для продувки ростовой трубы в процессе роста кристаллов использовали азот (марки 6) производства НИИ КМ (Москва).

Рост кристаллов и анализ потери массы вещества при возгонке. Установка для выращивания кристаллов методом ПФТ в градиентном температурном поле была изготовлена по классической схеме [1, 2]. Внутренний диаметр ростовой кварцевой трубы – 19 мм. В ходе экспериментов ростовую трубу продували слабым потоком азота со скоростью ~0.2 л/ч. Управление потоком инертного газа в ростовой трубе осуществляли с помощью контроллера-расходомера РРГ-12 с внешним интерфейсом управления РРГ-К (Элточприбор, Зеленоград). Управление и контроль температуры в районе источника осуществляли с помощью термоконтроллера Термодат-16К6 (“Системы контроля”, Пермь). Погрешность автоматического задания температуры в окрестности источника $\delta < 0.5$ К. Источник вещества располагали внутри коммерческой стеклянной вials объемом 2 мл с диаметром выходного отверстия 5.9 мм, внутрь которой однородным слоем насыпали исследуемый кристаллический материал в виде порошка массой 50–100 мг. Совокупная погрешность задания температуры источника не превышает 1.5 К. Массу источника с веществом перед началом и по окончании эксперимента определяли на аналитических весах AUW-220D (Shimadzu) с пределом допустимой погрешности ± 0.1 мг (класс точности по ГОСТ 24104–I). Время каждого ростового эксперимента было фиксированным: 4 ч для нафталина и 5 ч для антрацена и тетрацена. Для каждой температуры, заданной в районе источника вещества, было проведено по три опыта. Толщину кристаллических пленок и пластин определяли с помощью конфокального микроскопа Olympus LEXT OLS 3100.

Рентгеноструктурный анализ. Структура наиболее крупных монокристаллических пленок и пластин исследована на порошковом рентгеновском дифрактометре Miniflex 600 (Rigaku, Япония). Излучение $\text{CuK}\alpha$, $\lambda = 1.54178$ Å. Скорость записи 2 град/мин. Образцы кристаллов предварительно были зафиксированы на кварцевой подложке каплей воды или спирта и рентгенодифракционное отражение фиксировалось от наиболее развитой плоской поверхности кристаллов.

ВЫВОД СООТНОШЕНИЯ ДЛЯ ИНТЕНСИВНОСТИ ВОЗГОНКИ ВЕЩЕСТВА В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ

Рассмотрим твердое тело, материал которого при данном давлении и температуре, не образуя жидкости, может иметь равновесие только с собственным насыщенным паром. Пусть данное тело помещено в газовую среду при условиях, близких к нормальным, и пусть при этом давление насыщенных паров данного вещества много меньше давления несущего инертного газа. Тогда, если в окружающей среде парциальное давление данного материала меньше насыщенного, с поверхности тела происходит возгонка пара. Если давление пара в среде больше насыщенного, происходит сублимация твердого тела из пара и увеличение его объема.

В квазистационарном приближении текущее распределение объемной концентрации пара $n(x, y, z)$ описывается уравнением Лапласа $\nabla^2 n = 0$, а плотность потока испарения – законом Фика $\mathbf{j} = -D\nabla n$, где D – коэффициент диффузии пара в газовой среде. Граничные условия, установленные Максвеллом, таковы: на поверхности тела S концентрация пара равна концентрации насыщенного пара n_s , а на большом удалении от тела – некоторому значению n_∞ . Количество молекул, испаренное с поверхности в единицу времени, дается интегралом плотности потока по поверхности тела

$$I = \iint_S \mathbf{j} dS = D(n_s - n_\infty)F(S), \quad (1)$$

где $F(S)$ – некоторая функция, определяемая только геометрией твердого тела. Так, в случае если твердое тело имеет вид полусферы, лежащей своей плоской стороной на плоской подложке, $F = 2\pi R$, где R – радиус полусферы ([17] с. 375).

Согласно молекулярно-кинетической теории газов выражение для коэффициента диффузии малой примеси газа, состоящего из одного сорта молекул, имеет вид ([18] с. 145):

$$D = \frac{vl}{3}, \quad (2)$$

где $v = (2k_B T / \mu)^{1/2}$ – средняя относительная скорость соударения молекул примеси и несущего газа (внешней атмосферы), μ – приведенная масса сталкивающихся частиц, k_B – постоянная Больцмана, $l = 1/(n_0\sigma)$ – средняя длина свободного пробега молекул пара в несущем газе (предполагается, что концентрация пара много меньше концентрации несущего инертного газа, $n_s \ll n_0$), σ – сечение столкновения молекулы пара с молекулами несущего газа. Так как постоянное давление несущего газа $p = n_0 k_B T$, то температурная зависимость длины свободного пробега

определяется формулой $l = k_B T / p\sigma$. При этом предполагаем, что сечение столкновений пренебрежимо мало зависит от температуры. В этом приближении

$$D = \frac{\sqrt{2}(k_B T)^{3/2}}{3p\sigma\sqrt{\mu}}. \quad (3)$$

Давление насыщенного пара над поверхностью источника вещества как функция температуры определяется формулой ([19] с. 295):

$$P^* = AT^{(c_p - c)/R} \exp(-\Delta H_{S,0}/RT), \quad (4)$$

где A – постоянная, c_p – изобарная молярная теплоемкость пара, c – теплоемкость твердого тела, $\Delta H_{S,0}$ – энтальпия возгонки или сублимации при температуре 0 К. Энтальпия сублимации при произвольной температуре T при этом дается формулой ([19] с. 295):

$$\Delta H_S \approx \Delta H_{S,0} + (c_p - c)T. \quad (5)$$

Допустим, что в условиях эксперимента $n_s \gg n_\infty$, так что в формуле (1) концентрацией пара на удалении от испаряющегося тела можно пренебречь. Подставляя (3) и (4) в (1), получаем скорость испарения твердого тела как функцию температуры:

$$I = \frac{A\sqrt{2k_B}}{3p\sigma\sqrt{\mu}} T^{(c_p - c)/R + 1/2} \exp(-\Delta H_{S,0}/RT) F(S). \quad (6)$$

Если константу эксперимента обозначить как

$$C = \frac{A\sqrt{2k_B}}{3p\sigma\sqrt{\mu}} F(S), \quad (7)$$

то выражение (6) принимает вид

$$I = CT^{(c_p - c)/R + 1/2} \exp(-\Delta H_{S,0}/RT). \quad (8)$$

С учетом того, что количество молекул, испаренное в единицу времени, равно $I = \Delta m / (M\tau)$ (Δm – величина потери массы навески, τ – длительность опыта), экспериментальное измерение $I(T)$ позволяет найти энтальпию сублимации при нулевой температуре по температурной зависимости (8) и пересчитать ее к температуре эксперимента по формуле (5).

Для обработки данных удобнее преобразовать (8) к виду

$$\ln I = \ln C + (0.5 + (c_p - c)/R) \ln T - \frac{\Delta H_{S,0}}{RT}. \quad (9)$$

Перейдем в уравнении (9) к координате $x = T^{-1}$. Тогда

$$\ln I = \ln C - (0.5 + (c_p - c)/R) \ln x - \frac{\Delta H_{S,0}x}{R}. \quad (10)$$

Если измерения проводятся в узком диапазоне температур $[T_0, T_0 + \Delta T]$, так что $\Delta T \ll T$, а также,

следовательно, $|\Delta x| \ll |x|$, логарифм можно разложить в ряд Тейлора, ограничившись линейным членом по приращению x :

$$\ln x \approx \ln x_0 + \frac{\Delta x}{x_0} = \ln x_0 + \frac{x}{x_0} - 1.$$

Тогда

$$\ln I \approx \ln C - (0.5 + (c_p - c)/R)(\ln x_0 - 1) - \left(\frac{\Delta H_{S,0}}{R} + \frac{c_p - c + 0.5R}{Rx_0} \right) x. \quad (11)$$

Далее с учетом (5) замечаем, что энтальпия сублимации при температуре T_0 дается формулой

$$\Delta H_{S,0} + \frac{c_p - c}{x_0} = \Delta H_S(T_0), \quad (12)$$

откуда

$$\ln I \approx \ln C - (-0.5 + (c_p - c)/R)(\ln x_0 - 1) - \left(\frac{\Delta H_S(T_0)}{R} + \frac{0.5}{x_0} \right) x. \quad (13)$$

Выражение (13) можно переписать в виде

$$\ln I \approx \text{const} - \left(\frac{\Delta H_S(T_0)}{R} + 0.5T_0 \right) \frac{1}{T} = A - \frac{B}{T}, \quad (14)$$

где

$$\text{const} = A = \ln C + (0.5 + (c_p - c)/R)(\ln T_0 + 1). \quad (15)$$

Таким образом, построив график зависимости $\ln I$ от T^{-1} , который в малом диапазоне температур $[T_0, T_0 + \Delta T]$ будет близок к прямой, можно найти энтальпию сублимации в начале интервала температур $\Delta H_S(T_0)$ по формуле (14).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Рост кристаллов. На рис. 1 в качестве примера представлены образцы кристаллов исследуемых веществ, выращенных из паровой фазы.

Кристаллы нафталина на рис. 1а были сформированы естественным образом на стенках пластмассового сосуда с веществом в ходе его хранения при 0°C. Как видно, кристаллы длиной до 5 мм – по форме выпуклые с наличием некоторой огранки. В расположенной на нагревательной плитке при температуре 40–50°C закупоренной стеклянной вialsе с мелкокристаллическим веществом на дне в течение несколько часов на подвешенной под крышковой нитке можно вырастить пластинчатые ограниченные кристаллы нафталина длиной до 10 мм и толщиной до 1 мм (рис. 1б).

На рис. 1в представлен наиболее крупный из полученных монокристаллов антрацена (под УФ-освещением), выращенный в условиях ПФТ в течение 12 ч при температуре источника с веще-

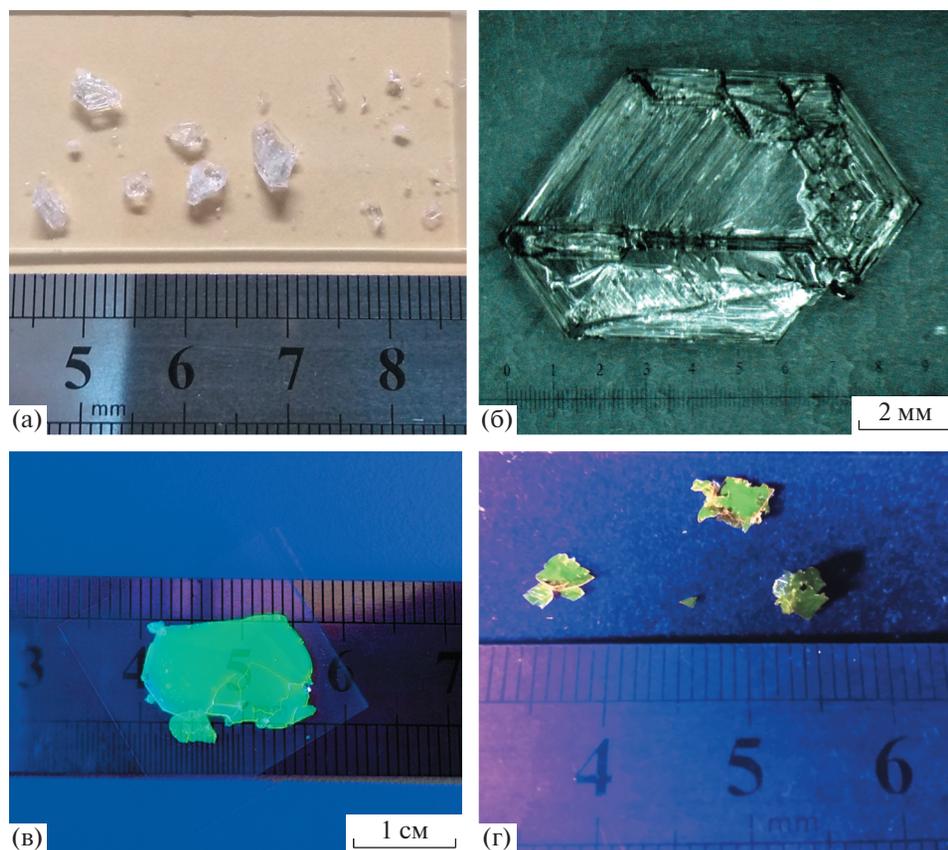


Рис. 1. Кристаллы нафталина (а, б), антрацена (в) и тетрацена (г) (кристаллы антрацена и тетрацена под УФ-освещением).

ством 150°C . Как показали исследования, данная температура является оптимальной для получения наиболее крупных кристаллических образцов антрацена. Длина кристалла 17 мм при толщине не более 500 мкм. Дальнейший рост кристалла был ограничен размерами ростового пространства. Как видно, сбоку кристалл частично огранен (слева), однако в основном форма боковых граней округлая.

На рис. 1г представлены образцы кристаллических пленок тетрацена (под УФ-освещением), выращенные в течение 72 ч при температуре источника с веществом 215°C . Наиболее крупные образцы кристаллов достигали 5 мм в длину при толщине 10–30 мкм. Зачастую из-за малой толщины кристаллические пленки тетрацена изогнуты.

Таким образом, с увеличением длины сопряженной линейной молекулы для выращивания кристаллов сантиметрового масштаба значительно возрастает период роста, а их форма при этом приобретает более высокую степень анизотропии.

Рентгеноструктурный анализ. При комнатной температуре структура кристаллов нафталина и

антрацена характеризуется моноклинной симметрией $P2_1/a$, а тетрацена – триклинной $P\bar{1}$ [20–22]. Рентгеновские дифрактограммы плоских монокристаллов нафталина, антрацена и тетрацена, полученные при отражении от основной грани, приведены на рис. 2.

Как видно из рис. 2, спектр дифракционных рефлексов для исследуемых веществ представляет собой набор узких пиков, положение которых приблизительно кратно положению соответствующего первого максимума (табл. 1). Согласно [20–22], наблюдаемая дифракционная картина для кристаллов исследуемых аценов соответствует отражению от семейства плоскостей $(00l)$ и характеризует высокое совершенство структуры. Сведения по кристаллической структуре и рассчитанные по уравнению Вульфа–Брэгга межплоскостные расстояния d_{00l} вместе с соответствующими литературными значениями приведены в табл. 1. Для сравнения там же приведены значения длины молекул l_n . Как видно, установленные в наших условиях значения межплоскостных расстояний d_{00l} хорошо согласуются с данными для исследуемых веществ в [20–22].

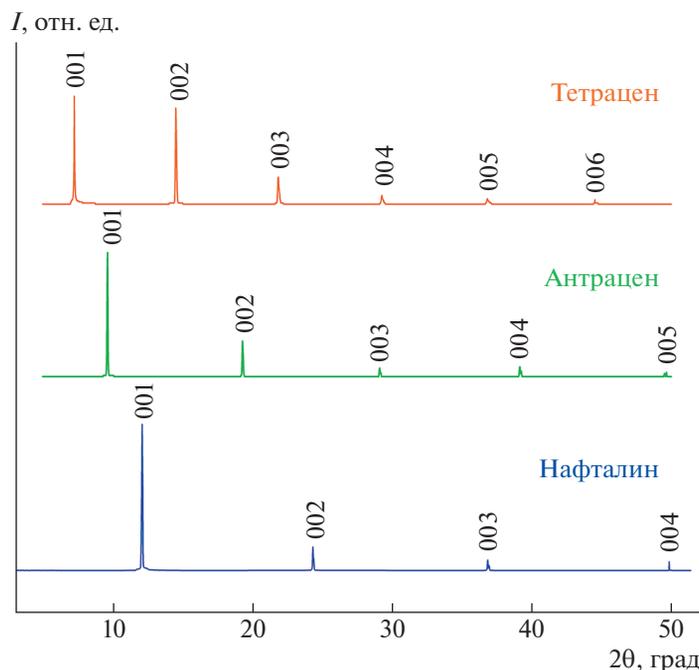


Рис. 2. Рентгенограммы плоских монокристаллов линейных аценов.

Изотермическая термогравиметрия и определение энтальпии сублимации. Графики зависимости логарифма интенсивности потери массы источника вещества от обратной температуры для исследуемых линейных аценов представлены на рис. 3. Стрелками на графиках нафталина и антрацена отмечены положения точек при соответствующих температурах плавления 353 и 491 К.

Как видно, для нафталина в интервале 328–353 К зависимость $\ln(I) = f(T^{-1})$ наиболее близка к линейной ($R^2 = 0.996$), а выше температуры плавления для жидкой фазы точки следуют более круто вверх по нелинейной траектории.

Для антрацена в исследованной области температур наилучшая сходимость точек к линейной зависимости достигается на интервале 423–458 К ($R^2 = 0.995$). При более высоких температурах твердой фазы антрацена вплоть до точки плавления, как видно, траектория $\ln(I) = f(T^{-1})$ значи-

тельно выполаживается, а при переходе в расплавленное состояние так же круто уходит вверх. Выполаживание зависимости вблизи температуры плавления, возможно, связано со спеканием порошкообразного материала, что приводит к снижению удельной поверхности твердой фазы и, соответственно, уменьшению потока испаряющихся молекул.

Для тетрацена в исследованной области температур наилучшее приближение к линейной зависимости достигается на интервале 513–573 К ($R^2 = 0.992$).

Результаты аппроксимации экспериментальных данных по формуле (14) и определенные значения величины энтальпии сублимации $\Delta H_{S,T}$ для нафталина, антрацена и тетрацена в соответствующих температурных интервалах с наилучшей сходимостью к линейной зависимости представлены в табл. 2. Для пересчета величин энтальпии

Таблица 1. Параметры кристаллической структуры исследуемых линейных аценов

Вещество	$2\theta_1$, град	Симметрия, пр. гр., Z	l_n , Å	d_{00l} , Å		D , г/см ³
				эксперимент	литература	
Нафталин	12.12	Моноклинная, $P2_1/a$, 2	6.6	7.3	7.3 [19]	1.183 [20]
Антрацен	9.62	Моноклинная, $P2_1/a$, 2	9.0	9.2	9.20 [20]	1.251 [21]
Тетрацен	7.26	Триклинная, $P\bar{1}$, 2	11.7	12.2	12.23 [21]	1.266 [22]

Примечание. $2\theta_1$ – угол, соответствующий положению первого максимума в спектре рентгенодифракционных отражений; l_n – длина молекулы; d_{00l} – межплоскостное расстояние для семейства плоскостей (00l); D – рентгенографическая плотность кристаллов.

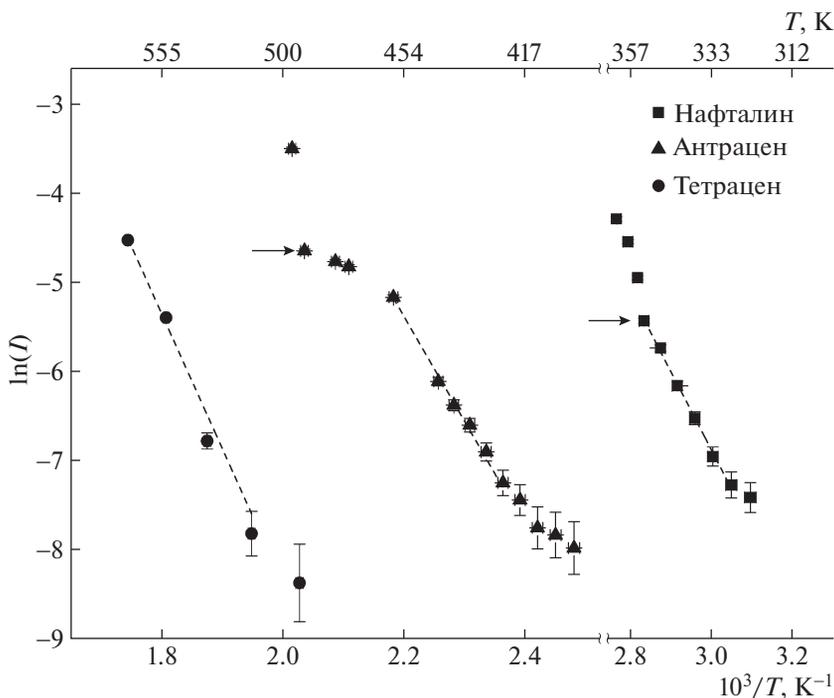


Рис. 3. Зависимость интенсивности потери массы источника вещества от обратной температуры для нафталина, антрацена и тетрацена.

сублимации при 298 К были использованы данные по температурным зависимостям изобарной молярной теплоемкости для нафталина [23], антрацена [24] и тетрацена [25]. Полученные значения $\Delta H_{S,298}$ представлены в табл. 2. Справа для сравнения приведены литературные экспериментальные сведения по энтальпии сублимации исследуемых веществ, определенные в близких температурных интервалах. Как видно, полученные в работе результаты хорошо согласуются с опубликованными значениями для исследуемых линейных аценов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представленные результаты свидетельствуют о высокой эффективности метода парового физического транспорта в выращивании органических полупроводниковых кристаллов сантиметрового масштаба, в частности тетрацена. Исследования показали, что при определенном оптимальном градиентном поле температур скорость роста и размеры кристаллов достигают максимальных значений. По мере увеличения длины молекулы заметно снижается скорость роста кристаллов и растет анизотропия их формы, которая, как правило, имеет вид пластинок (нафталин, антрацен) или пленок (тетрацен). По данным рентгеноструктурного анализа выращенные плоские кристаллы сантиметрового масштаба сформированы

в ориентации плоскости (001) и характеризуются высоким структурным совершенством.

Анализ процесса возгонки вещества с поверхности кристаллического материала в квазистационарном приближении для малых температурных интервалов позволил получить аналитическую линейную зависимость логарифма интенсивности потери массы образца от обратной температуры, где в качестве коэффициента пропорциональности с небольшой поправкой выступает величина энтальпии сублимации. Полученная зависимость в условиях ПФТ хорошо согласуется с экспериментальными результатами для исследованных линейных аценов в соответствующих температурных интервалах: 328–353 К для нафталина, 423–458 К для антрацена и 513–573 К для тетрацена. Установленные значения энтальпии сублимации исследованных веществ находятся в хорошем согласии с данными, представленными в литературе. Отметим, что предложенный термogravиметрический метод в силу некоторых модельных допущений не претендует на статус высокоточного, но дает возможность сравнительно простой и доступной экспериментальной оценки величины энтальпии сублимации в условиях выращивания кристаллов по методу ПФТ путем определения потери массы навески, фиксирования температуры в окрестности источника вещества и длительности процесса, что может представлять большой интерес для исследовательских

Таблица 2. Экспериментальные данные и литературные сведения по энтальпии сублимации ΔH_S исследуемых линейных аценов

Вещество	Эксперимент				Литература		
	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>T</i> , К	$\Delta H_{S,T}/\Delta H_{S,298}$, кДж/моль	<i>T</i> , К	ΔH_S , кДж/моль	Источник
Нафталин	19.4 ± 0.7	8700 ± 200	328–353	$71 \pm 2/70 \pm 2$	328–398	76 ± 2	[5]
					298.15	71 ± 4	[6]
					263–343	72.5 ± 0.3	[9]
					270–353	72.5 ± 0.1	[10]
					293–331	72.3 ± 0.8	[11]
					327	72.8	[12]
					333	71.7	[13]
					396–421	98 ± 2	[26]
					353–432	101.0 ± 0.5	[27]
					353–399	94.3	[28]
Антрацен	20.5 ± 0.7	11700 ± 300	423–458	$96 \pm 3/92 \pm 3$	423–488	94.5	[29]
					340–360	98.8 ± 0.4	[8]
					339–399	97.6 ± 1.3	[30]
					320–355	97.9 ± 0.6	[31]
					320–355	97.9 ± 0.6	[31]
					396–421	98 ± 2	[26]
					353–432	101.0 ± 0.5	[27]
Тетрацен	22 ± 3	15000 ± 1000	513–573	$124 \pm 10/121 \pm 10$	433–483	132.7 ± 2.5	[32]
					433–493	128.9	[33]
					377–477	125 ± 4	[34]
					313–453	126.5	[13]
					386–472	126 ± 9	[35]
					399–430	125 ± 3	[31]
					433–483	132.7 ± 2.5	[32]

групп, изучающих кристаллизацию новых и малоизученных органических молекул.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования в рамках выполнения работ по Государственному заданию ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН с использованием оборудования ЦКП “Структурная диагностика материалов”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Laudise R.A., Kloc C., Simpkins P.G., Siegrist T. // *J. Cryst. Growth*. 1998. V. 187. P. 449. [https://doi.org/10.1016/S0022-0248\(98\)00034-7](https://doi.org/10.1016/S0022-0248(98)00034-7)
- Postnikov V.A., Sorokina N.I., Lysnikova M.S. et al. // *Crystals*. 2020. V. 10. P. 363. <https://doi.org/10.3390/cryst10050363>
- Постников В.А., Кулишов А.А., Борщев О.В. и др. // *Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтр. исследования*. 2021. № 1. С. 28. <https://doi.org/10.31857/s1028096021010131>
- Постников В.А., Кулишов А.А., Лясникова М.С. и др. // *Журн. физ. химии*. 2021. Т. 95. С. 1101. <https://doi.org/10.31857/S0044453721070220>
- Murray J.P., Cavell K.J., Hill J.O. // *Thermochim. Acta*. 1980. V. 36. P. 97. [https://doi.org/10.1016/0040-6031\(80\)80114-6](https://doi.org/10.1016/0040-6031(80)80114-6)
- Torres-Gómez L.A., Barreiro-Rodríguez G., Galarza-Mondragón A. // *Thermochim. Acta*. 1988. V. 124. P. 229. [https://doi.org/10.1016/0040-6031\(88\)87025-4](https://doi.org/10.1016/0040-6031(88)87025-4)
- Knudsen M. // *Ann. Phys.* 1909. V. 333. P. 999. <https://doi.org/10.1002/andp.19093330505>
- Ribeiro da Silva M.A.V., Monte M.J.S., Santos L.M.N.B.F. // *J. Chem. Thermodyn.* 2006. V. 38. P. 778. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2005.08.013>
- Ambrose D., Lawrenson I.J., Sprake C.H.S. // *J. Chem. Thermodyn.* 1975. V. 7. P. 1173. [https://doi.org/10.1016/0021-9614\(75\)90038-5](https://doi.org/10.1016/0021-9614(75)90038-5)
- de Kruif C.G., Kuipers T., van Miltenburget J.C. et al. // *J. Chem. Thermodyn.* 1981. V. 13. P. 1081. [https://doi.org/10.1016/0021-9614\(81\)90006-9](https://doi.org/10.1016/0021-9614(81)90006-9)
- Glukhova O.T., Arkhangelova N.M., Teplitsky A.B. et al. // *Thermochim. Acta*. 1985. V. 95. P. 133. [https://doi.org/10.1016/0040-6031\(85\)80041-1](https://doi.org/10.1016/0040-6031(85)80041-1)
- Grayson B.T., Fosbraey L.A. // *Pestic. Sci.* 1982. V. 13. P. 269. <https://doi.org/10.1002/ps.2780130308>
- Nass K., Lenoir D., Kettrup A. // *Angew. Chemie Int. Ed. English*. 1995. V. 34. P. 1735. <https://doi.org/10.1002/anie.199517351>

14. *Shalev O., Shtein M.* // *Org. Electron.* 2013. V. 14. P. 94. <https://doi.org/10.1016/j.orgel.2012.09.033>
15. *Ralys R.V., Yablonsky G.S., Slobodov A.A.* // *Sci. Tech. J. Inf. Technol. Mech. Opt.* 2015. V. 15. P. 1072. <https://doi.org/10.17586/2226-1494-2015-15-6-1072-1080>
16. *Zielenkiewicz W., Perlovich G.L., Wszelaka-Rylik M.* // *J. Thermal Anal. Calorim.* 1999. V. 57. P. 225. <https://doi.org/10.1023/A:1010179814511>
17. *Лебедев-Степанов П.В.* Введение в самоорганизацию и самосборку ансамблей наночастиц. М.: НИЯУ МИФИ, 2015. 304 с.
18. *Григорьев И.С., Мейлихов Е.З.* Физические величины: справочник. М.: Энергоатомиздат, 1991. 1232 с.
19. *Ландау Л.Д., Лифшиц ЕМ.* Статистическая физика. Ч. 1. (Теоретическая физика. Т. V). 5-е изд. М.: Физматлит, 2002. 616 с.
20. *Cruikshank D.W.J.* // *Acta Cryst.* 1957. V. 10. P. 504. <https://doi.org/10.1107/s0365110x57001826>
21. *Brock C.P., Dunitz J.D.* // *Acta Cryst. B.* 1990. V. 46. P. 795. <https://doi.org/10.1107/S0108768190008382>
22. *Robertson J.M., Sinclair V.C., Trotter J.* // *Acta Cryst.* 1961. V. 14. P. 697. <https://doi.org/10.1107/s0365110x61002151>
23. *Chirico R.D., Knipmeyer S.E., Steele W.V.* // *J. Chem. Thermodyn.* 2002. V. 34. P. 1873. [https://doi.org/10.1016/S0021-9614\(02\)00262-8](https://doi.org/10.1016/S0021-9614(02)00262-8)
24. *Goursot P., Girdhar H.L., Westrum E.F.* // *J. Phys. Chem.* 1970. V. 74. P. 2538. <https://doi.org/10.1021/j100706a022>
25. *Fulem M., Laštovka V., Straka M. et al.* // *J. Chem. Eng. Data.* 2008. V. 53. P. 2175. <https://doi.org/10.1021/je800382b>
26. *Stevens B.* // *J. Chem. Soc.* 1953. P. 2973. <https://doi.org/10.1039/jr9530002973>
27. *Malaspina L., Gigli R., Bardi G.* // *J. Chem. Phys.* 1973. V. 59. P. 387. <https://doi.org/10.1063/1.1679817>
28. *Bender R., Bieling V., Maurer G.* // *J. Chem. Thermodyn.* 1983. V. 15. P. 585. [https://doi.org/10.1016/0021-9614\(83\)90058-7](https://doi.org/10.1016/0021-9614(83)90058-7)
29. *Emmenegger F., Piccand M.* // *J. Therm. Anal. Calorim.* 1999. V. 57. P. 235. <https://doi.org/10.1023/A:1010100531350>
30. *Siddiqi M.A., Siddiqui R.A., Atakan B.* // *J. Chem. Eng. Data.* 2009. V. 54. P. 2795. <https://doi.org/10.1021/je9001653>
31. *Oja V., Chen X., Hajaligol M.R., Chan W.G.* // *J. Chem. Eng. Data.* 2009. V. 54. P. 730. <https://doi.org/10.1021/je800395m>
32. *Fielding P.E., Mackay A.G.* // *Aust. J. Chem.* 1964. V. 17. P. 1288. <https://doi.org/10.1071/CH9641288>
33. *Morris G.C.* // *J. Mol. Spectrosc.* 1965. V. 18. P. 42. [https://doi.org/10.1016/0022-2852\(65\)90059-7](https://doi.org/10.1016/0022-2852(65)90059-7)
34. *Wakayama N., Inokuchi H.* // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1967. V. 40. P. 2267. <https://doi.org/10.1246/bcsj.40.2267>
35. *Oja V., Suuberg E.M.* // *J. Chem. Eng. Data.* 1998. V. 43. P. 486. <https://doi.org/10.1021/je9702221>

**КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ
В ГУМАНИТАРНЫХ НАУКАХ**

УДК 904, 543.5, 543.42, 543.442.2, 620.179.15, 616-073.75

**КРАСНОЛАКОВАЯ АНТИЧНАЯ КЕРАМИКА:
МЕТОДИКА КОМПЛЕКСНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ**© 2022 г. Е. Ю. Терещенко^{1,2,3,*}, А. М. Антипин¹, В. Б. Кварталов¹, А. В. Мандрыкина^{2,3},
П. Б. Гурьева², А. В. Смокотина⁴, Д. В. Журавлев^{2,5,**}, О. А. Алексеева¹, Е. Б. Яцишина^{2,3}¹Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН, Москва, Россия²Национальный исследовательский центр “Курчатовский институт”, Москва, Россия³Институт химических реактивов и особо чистых химических веществ
Национального исследовательского центра “Курчатовский институт”, Москва, Россия⁴Научно-исследовательский центр истории и археологии Крыма
Крымского федерального университета им. В.И. Вернадского, Симферополь, Россия⁵Государственный исторический музей, Москва, Россия

*E-mail: elenatereschenko@yandex.ru

**E-mail: denzhuravlev@mail.ru

Поступила в редакцию 14.02.2022 г.

После доработки 14.02.2022 г.

Принята к публикации 24.02.2022 г.

Впервые выполнено комплексное исследование античной краснолаковой керамики понтийской и двух основных групп восточной сигиллаты (В, С) методами растровой электронной микроскопии с энергодисперсионным рентгеновским микроанализом, рентгенодифракционного фазового анализа, масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой, рентгеновской томографии. В некоторых образцах обнаружено наличие тонкого слоя (ангоба), нанесенного на керамическую основу, вероятно, являющегося основой для формирования красного лака. Выявлены основные отличия лаковых слоев от глиняной основы – обнаружены признаки введения в состав лака железосодержащих пигментов, предположительно, для усиления окраски готовых изделий, карбоната калия и соды. Глиняная основа изученных образцов отличается повышенным содержанием равномерно распределенного кальция, калийсодержащими включениями и наличием частиц кварцевого песка.

DOI: 10.31857/S0023476122040178

ВВЕДЕНИЕ

Краснолаковая керамика, или *terra sigillata*, – высококачественная столовая посуда римского времени. Возникнув около середины II в. до н.э. в Восточном Средиземноморье, она попала в Италию в позднереспубликанское время и быстро стала модной и популярной. Буквально за несколько лет она распространилась из Италии по всему Средиземноморью и сопредельным регионам и на несколько столетий стала господствующим типом столовой посуды. Для археологов находки краснолаковой посуды являются своеобразным маркером, фиксирующим факт римского присутствия или наличия торгово-экономических связей с провинциально-римскими центрами. Сразу оговоримся, что термин “лак” – условный, скорее “лак” ближе к тому, что в современной литературе называется “ангоб”. В английском языке термину “краснолаковая керамика” соответствуют термины *red glazed*, *red gloss* и *red slip*.

История изучения краснолаковой керамики насчитывает более 100 лет [1, 2]. Многочисленные исследования ученых разных стран позволили выделить различные производственные центры краснолаковой керамики и разработать подробную хронологическую шкалу. Для ученых, работающих в Северном Причерноморье, наиболее важны исследования пионеров этих работ З. Цана [3], К. Кеньон [4], выделивших основные группы восточно-средиземноморской керамики, Дж. Хейса [5, стр. 1–96] и Д.В. Журавлева [6], в которых помимо разработки классификации керамики различных групп обобщены результаты работ других специалистов.

Большую важность имеют исследования древних мастерских, в которых производилась краснолаковая керамика [7, 8], дающие возможность достоверной привязки определенных типов посуды к производственному центру. Но наибольшую роль играют археометрические исследования древней керамики, позволяющие разделить весь

массив краснолаковой посуды на группы согласно ее химическому составу, а затем привязать эти группы к центрам производства, используя эталонные образцы глин с различных месторождений.

Два наиболее успешно зарекомендовавших себя метода исследования элементного состава — рентгенофлуоресцентный (РФЛА) и нейтронно-активационный (НАА) анализы. Наиболее значимых результатов в области исследования античной керамики добились лаборатории в Свободном университете в Берлине [9–13] и в Лионе [14, 15]. Х. Моммзенем из университета Бонна получены важнейшие результаты [16–20], позволившие разделить огромный массив восточно-греческой керамики VIII–VI вв. до н.э., прежде считавшийся единым, на целый ряд групп, связанных с различными производственными центрами.

Обычно в исследованиях используется только один из упомянутых методов, что связано, в том числе, с их высокой стоимостью. Возможность сопоставления результатов, полученных методами РФЛА и НАА, показана в [13]. В России применение этих методов в исследовании керамики греческого и римского времени пока характерно для коллективов, работающих совместно с европейскими, в основном немецкими, специалистами [21–23]. Исследования структуры краснолакового покрытия также выполнялись российскими учеными [24–26].

Для исследования керамических артефактов привлекается все больше физико-химических методов, которые позволяют получать данные о структуре и составе керамики различной степени детализации. Это открывает новые возможности для уточнения локализации артефактов, технологических особенностей их производства и т.п. [27–30]. Комплексные подходы, сочетающие интегральные и локальные методы исследования, показали свою эффективность при выявлении характерных особенностей образцов средневековой керамики из Эски-Кермена [31], фрагментов античных амфор из Фасоса, Синопы и других центров производства [32, 33].

Цель настоящей работы — оценка эффективности предложенного ранее комплекса методов [32–34], который включает оптическую микроскопию (ОМ) в сочетании с методами растровой электронной микроскопии с энергодисперсионным рентгеновским микроанализом (РЭМ/ЭРМ), масс-спектрометрию с индуктивной связанной плазмой (МС-ИСП) и рентгенофазовый анализ (РФА), дополненный рентгеновской томографией (РТ) для выявления характерных особенностей краснолаковых античных изделий.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Для отработки методики исследования и проверки ее эффективности использовали образцы изделий различных типов краснолаковой керамики — двух основных групп восточной сигиллаты и двух вариантов понтийской сигиллаты. Были специально отобраны образцы групп керамики, хорошо идентифицированные и описанные, с определенным местом производства (за исключением понтийской сигиллаты). В дальнейшем планируется сравнить полученные результаты с опубликованными данными европейских ученых. Отметим, что столь подробные совместные исследования керамического теста сосуда и лакового покрытия проводятся впервые. Все представленные образцы происходят из раскопок ГМИИ им. А.С. Пушкина под руководством В.П. Толстикова на акрополе столицы Боспорского царства — Пантикапея, на тему краснолаковой керамики из которого готовится к публикации монография Д.В. Журавлева и А.В. Смокотиной. Номера образцов соответствуют номерам рабочего каталога подготавливаемой монографии.

Краткая характеристика образцов

Eastern sigillata B (Восточная сигиллата В — ВСВ). Образец 280 (рис. 1). Фрагмент блюда (размер 8.8 × 5.0 см), диаметр венчика 17.0 см, высота 2.3 см, диаметр дна 14 см. Глина красная (2.5 YR 5/6), слоистая, с многочисленными включениями мелкой слюды. Красный лак (2.5 YR 4/8) по всей поверхности.

Время и место находки: Пантикапей, 2002. Ц.-С. 243/3.

I в. н.э. Место изготовления — современная Турция, город Траллы.

Eastern sigillata C (Восточная сигиллата С — ВСС)/Çandarlı ware. Образец 456 (рис. 2). Фрагмент верхней части миски (размер 11.0 × 8.9 см), диаметр 20.0 см. Глина красная (2.5 YR 5/6). Красный лак (2.5 YR 4/8) по всей поверхности.

Время и место находки: Пантикапей, 2005. Ц. 48-49/14.

Вторая половина II—начало III в. н.э. Место изготовления — Мастерская Чандарли (античная Питана), неподалеку от Пергама (современная Турция).

Pontic sigillata (Понтийская сигиллата — ПС). Образец 363 (рис. 3). Фрагмент верхней части чаши (размер 15.6 × 6.2 см), диаметр 15.0 см. Глина светло-красная (2.5 YR 6/6). Красный лак (2.5 YR 5/6-5/8) по всей поверхности с темными пятнами на внешней стороне бортика. Склеена из двух фрагментов.

Время и место находки: Пантикапей.

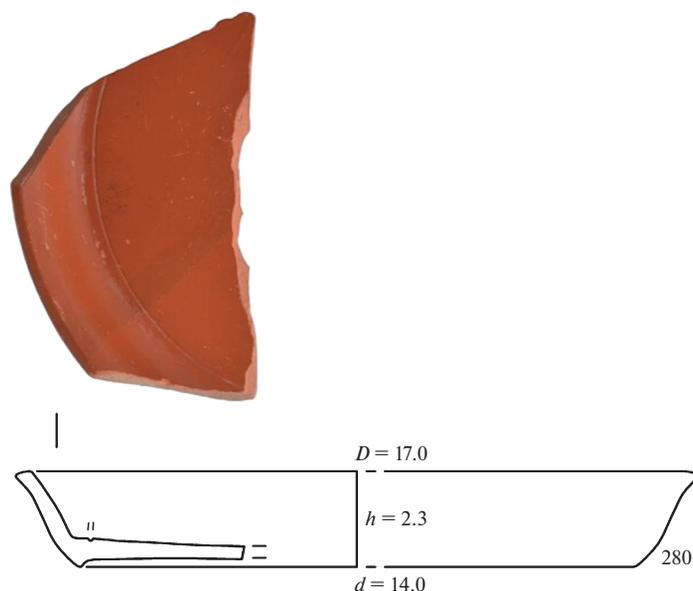


Рис. 1. Внешний вид и реконструкция формы образца 280.

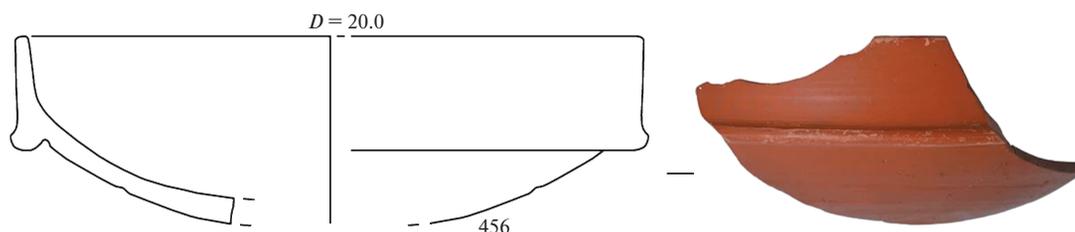


Рис. 2. Внешний вид и реконструкция формы образца 456.

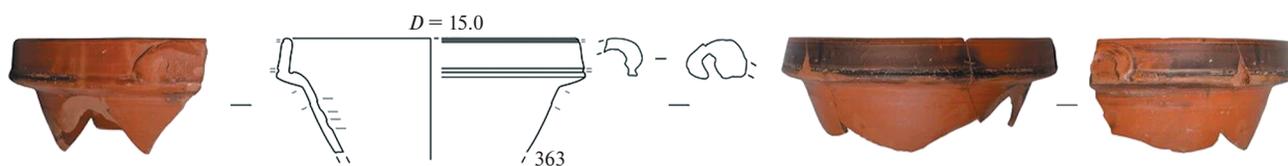


Рис. 3. Внешний вид и реконструкция формы образца 363.

Вторая половина I—первая половина II в. н.э. Место изготовления — точно не установлено, в бассейне Черного моря. Возможно, Северо-Западное (территории современной Румынии) или Юго-Восточное (территория современной Турции) Причерноморье.

Pontic sigillata variant (Понтийская сигиллата, вариант — ПСв). Образец 306 (рис. 4). Фрагмент верхней части чаши (размер 11.5×4.2 см), диаметр 16.5 см. Глина розовая (7.5 YR 7/4). Красный лак (10 R 4/6) по всей поверхности с более темной полосой (5 YR 3.2) на внешней стороне бортика. Склеена из двух фрагментов. Потертости и сбой лака на поверхности.

Время и место находки: Пантикапей, 2003. Ц.-С. 50/7.

Вторая половина I—первая половина II в. н.э. Место изготовления — точно не установлено, в бассейне Черного моря.

Методы исследования

В применяемом комплексе методов РФА и МС-ИСП использовали для получения общих характеристик глиняного теста: фазового и микропримесного составов. Рентгеновскую томографию использовали для визуализации особенностей внутреннего строения образцов и оценки

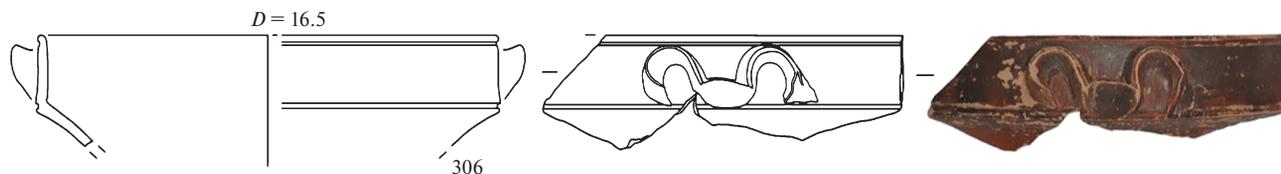


Рис. 4. Внешний вид и реконструкция формы образца 306.

пористости глиняной основы. Метод РЭМ/ЭРМ применяли для изучения локальных характеристик глиняного теста и слоев лака.

Рентгенофазовый анализ в контексте изучения объектов культурного наследия является обобщающим интегральным методом, характеризующим относительно большой объем пробы. Данные РФА получены с помощью порошкового рентгеновского дифрактометра Rigaku Miniflex 600 ($\text{CuK}\alpha$). Диапазон сканирования для всех образцов составил от 2° до 75° по 2θ с шагом 0.02° . Для исследований небольшие фрагменты амфор растирали в агатовой ступке и засыпали в рентгеноаморфную кювету. Толщина лакового слоя составляла около 1 мм, его плотность и хорошая адгезия к глиняной основе привели к тому, что при пробоподготовке не удалось разделить лаковое покрытие и глину из объема сосуда. Уменьшение размеров пробы (скол/соскоб тонкого поверхностного слоя) неизбежно привело бы к падению интенсивности дифрагированного рентгеновского излучения и дополнительно затруднило интерпретацию полученных результатов. Кроме того, с уменьшением объема проб повышается вероятность фиксации локальных особенностей, не отражающих общую минералогическую картину. Качественный анализ фазового состава проведен с помощью пакета программ Miniflex Guidance [35], PDXL-2 [36] и актуальных баз данных ICDD и ICSD. Количественный анализ по методу Ритвельда проведен в программе Jana2006 [37].

Исследования микроэлементного состава краснолаковой керамики методом МС-ИСП выполнены на масс-спектрометре iCapQ-c (Thermo Scientific). Метод позволяет идентифицировать наличие порядка 50 элементов с определением их количественного содержания вплоть до $10^{-8}\%$. Для устранения влияния матричного эффекта использованы внутренние стандарты — скандий (Sc 45), индий (In 115) и висмут (Bi 209), их конечная концентрация в исследуемом растворе составляла 2 мг/кг. Для устранения интерференций от полиатомных частиц была использована методика дискриминации по кинетической энергии с помощью реакционно-столкновительной ячейки (газ — $8\% \text{H}_2$ в He) [34]. Пробоподготовку (растворение образцов) и измерения выполняли в соответствии с [33]. Важной особенностью метода

МС-ИСП является возможность обнаруживать следовые концентрации элементов в составе образца. Зачастую именно по этим элементам можно классифицировать определенный набор керамического материала.

Электронно-микроскопические исследования лакового слоя и основы изделий проводили методом РЭМ/ЭРМ на двухлучевом растровом электронном микроскопе с фокусированным ионным пучком Versa 3D (Thermo Fisher Scientific) с системой ЭРМ (EDAX) при ускоряющем напряжении 30 кВ в режиме “естественной среды” (30 Па), позволяющем изучать немаetalлические образцы без нанесения дополнительного проводящего покрытия. Для проведения этих исследований были изготовлены поперечные шлифы образцов (рис. 5) с помощью шлифовально-полировочного станка Saphir 530. Для определения толщины лакового слоя важным условием было получение строго поперечных шлифов. ЭРМ-исследование элементного состава лакового слоя проводили на поверхности фрагментов изделий. Глубина проникновения электронов в образец меньше толщины лакового слоя, поэтому флуоресцентный сигнал от материала основы не вносил искажений в данные об элементном составе лака. Элементный состав глиняной основы определяли в центральной области поперечных шлифов образцов. Для выявления общих особенностей изделий и определения более локальных характеристик лакового слоя регистрировали карты распределения элементов по толщине стенок сосудов.

РТ-исследования внутреннего строения фрагментов керамики выполняли на промышленном рентгеновском томографе X5000 (NSI) на трубке открытого типа при напряжении 100 кВ, токе 150 мкА (программный пакет efX-DR). Теневые проекции регистрировались позиционно-чувствительным детектором рентгеновского излучения Perkin Elmer, сцинтиллятор прямого осаждения на основе CsI : Tl с размером матрицы 2048×2048 пикселей, размер пикселя 200×200 мкм, динамический диапазон 16 бит. Размер фокусного пятна составил 15 мкм, геометрическая нерезкость — порядка 200 мкм, размер эффективного пикселя — 7×7 мкм. Время экспозиции одного кадра — 0.17 с, усиление — 0.5 пФ. Объект вращался относительно вертикальной оси с шагом 0.18° . Съемка осуществлялась в режиме subpix (позво-

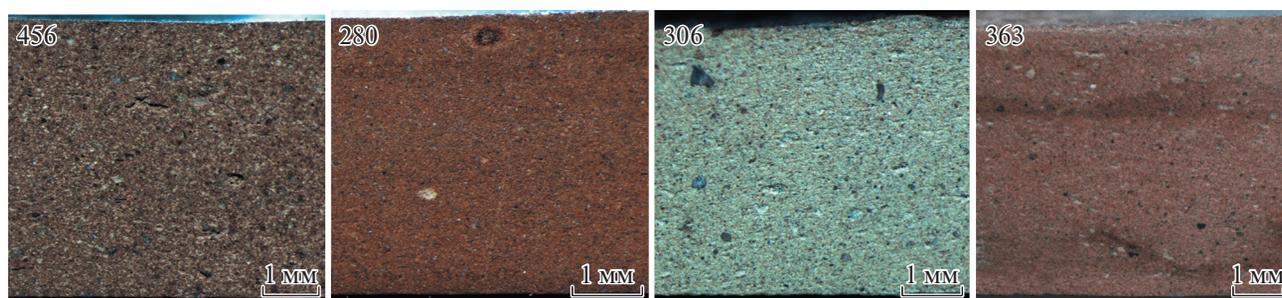


Рис. 5. Фото поперечных шлифов образцов.

ляет уменьшать эффективный размер пикселя изображения в 2 раза). Для реконструкции томографических срезов использовали программный пакет efX-CT. Визуализацию данных и расчет пористости осуществляли с помощью программного обеспечения Volume Graphics studio 3.5.1. Минимальный диаметр регистрируемых проб составлял 30 мкм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно данным РФА (табл. 1) в составе всех изученных образцов обнаружены кварц, натрий-кальциевые и калиевые полевые шпаты (ПШ), клинопироксены (диопсид). Также в образцах восточной сигиллаты В (280) и С (456) обнаружен мусковит, 28 и 3% соответственно. Помимо этого, во всех образцах, кроме 306, найдены фазы гематита (красный железняк) и минералов группы ортопироксенов. Отметим, что по фазовому составу очень близки образцы 280 и 456 – различия между ними наблюдаются только в процентном содержании ПШ альбит-анортитовой группы и слюды. Образец 306 выделяется наличием геленита.

По данным МС-ИСП (табл. 2) состав исследуемых образцов является достаточно типичным для керамических изделий. Наибольшую концентрацию среди элементов, детектируемых методом

МС-ИСП, имеют катионы железа (на уровне 4.3–7%), титана (0.4–0.5%), марганца (0.07–0.09%), бария (0.022–0.04%), хрома (0.001–0.028%), стронция (0.015–0.026%). Средняя степень содержания (0.005–0.02%) относится к таким элементам, как Li, B, V, Zn. Такие элементы, как Be, Co, Cu, Ga, Ge, As, Zr, Nb, Ce, Pb, представлены в концентрациях менее 0.005%, однако являются значительными и хорошо детектируемыми примесями.

Образцы 306 и 363 имеют очень схожий состав по некоторым достаточно характерным элементам – Ti, V, Mn, Cu, Ge, As, Zr. Также отметим исключительное сходство по содержанию Be, Sb, Hf, обнаруженных в концентрациях ~0.00005–0.00002%, а также редкоземельных элементов (РЗЭ) Pr, Nd, Sm, Eu, Yb, Lu в концентрациях 0.000006–0.00001%.

Образец 280 отличается от остальных присутствием Sn, а также самым высоким содержанием Be, Ti, V, Co, Nd, Pb, Cu, U, W (в 1.5–2 раза выше, чем в остальных образцах) и Cr, Fe, Ni, Zn, Ga (в 2–5 раз выше). Можно предположить, что сырье для изготовления этой керамики было добыто на территории, богатой соответствующими ископаемыми или рудами. Интересно, что содержание В и Zr в образце 280 значительно ниже по сравнению с остальными образцами. Образцы 280 и 456

Таблица 1. Данные РФА о минералогическом составе керамических образцов

Минерал	Образец			
	280 ВСВ	306 ПСв	363 ПС	456 ВСС
Кварц	29(1)	28(3)	45(4)	25(4)
ПШ группы альбит-анортит (Ca, Na)(Al, Si)[AlSi ₂ O ₈]	16(3)	25(3)	36(3)	36(2)
ПШ группы микроклин-санидин-ортоклаз K[AlSi ₃ O ₈]	2(2)	3(2)	5(2)	3(3)
Слюды (мусковит) KAl ₂ [AlSi ₃ O ₁₀][OH] ₂	28(3)			3(4)
Клинопироксены (диопсид) CaMg[Si ₂ O ₆]	19(3)	30(2)	5(2)	27(3)
Ортопироксены (Mg, Fe) ₂ [Si ₂ O ₆]	3(2)		4(1)	2(2)
Гематит Fe ₂ O ₃	3(1)		5(2)	4(3)
Геленит Ca ₂ Al[(AlSi)O ₇]		14		

Таблица 2. Микроэлементный состав образцов краснолаковой керамики по данным МС-ИСП (мг/кг)

	ПО	280	306	363	456
7Li	0.143	40.435	49.478	60.975	33.643
9Be	0.009	3.496	1.873	2.059	2.015
11B	3.719	54.948	86.833	70.912	63.396
45Sc		Внутренний стандарт			
49Ti	2.192	5109.667	4080.019	4310.682	4865.879
51V	0.266	132.418	103.853	100.810	93.008
52Cr	0.572	280.350	208.961	86.808	199.730
55Mn	0.283	895.951	664.069	685.094	806.526
56Fe	6.231	70406.050	43389.930	40682.270	49396.900
59Co	0.107	39.945	21.600	15.698	26.430
60Ni	0.514	423.890	150.487	55.312	164.758
63Cu	0.290	52.826	36.533	35.411	46.805
66Zn	3.283	168.979	85.437	81.134	82.851
71Ga	0.077	30.065	15.143	18.642	17.710
73Ge	0.293	6.814	4.382	4.023	4.899
75As	0.198	14.306	6.430	5.403	25.949
77Se	12.193	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО
88Sr	0.228	150.324	258.327	165.589	155.440
89Y	0.099	1.095	3.834	2.154	1.253
90Zr	0.126	25.754	44.157	46.116	42.045
93Nb	0.146	17.170	9.831	12.806	11.560
98Mo	2.591	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО
107Ag	0.087	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО
111Cd	0.085	0.313	0.187	< ПО	< 2ПО
115In		Внутренний стандарт			
118Sn	1.075	4.781	< ПО	< ПО	< ПО
121Sb	0.048	2.632	0.531	0.721	1.792
125Te	3.606	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО
136Ba	0.321	328.713	221.138	396.442	238.272
139La	1.480	< 2ПО	3.051	3.659	< 2ПО
140Ce	0.169	35.915	11.850	27.765	17.720
141Pr	0.003	0.688	0.992	0.988	0.508
143Nd	0.005	2.687	4.223	3.975	1.929
147Sm	0.019	0.529	0.907	0.825	0.394
151Eu	0.004	0.124	0.231	0.207	0.100
155Gd	0.067	2.015	1.947	2.555	1.361
159Tb	0.003	0.065	0.124	0.112	0.053
161Dy	0.007	0.363	0.711	0.556	0.290
165Ho	0.003	0.059	0.147	0.114	0.059
167Er	0.006	0.137	0.393	0.973	0.196
169Tm	0.003	0.025	0.167	0.062	0.028
172Yb	0.003	0.126	0.412	0.433	0.186
175Lu	0.002	0.016	0.065	0.059	0.028
178Hf	0.024	0.774	1.484	1.490	1.420
181Ta	0.296	1.178	0.605	0.875	0.748

Таблица 2. Окончание

	ПО	280	306	363	456
182W	0.041	2.168	1.156	1.502	1.125
187Re	0.054	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО
205Tl	0.068	1.026	< ПО	0.601	< 2ПО
208Pb	0.356	37.418	17.776	25.189	20.788
209Bi		Внутренний стандарт			
232Th	0.329	1.021	1.205	1.604	1.007
238U	0.012	3.741	1.606	1.935	2.174
ΣPЗЭ		42.750	25.220	42.283	22.852

Примечание. ПО – предел обнаружения элементов.

Таблица 3. Данные РЭМ/ЭРМ-анализа состава образцов в приповерхностной зоне и в центре черепка

	280			306			363			456		
	п1	Ц	п2									
C	1.8	1.7	1.7	3.7	4.7	5.3	4.9	1.9	15.5	2.1	2.1	6.8
O	18.5	18.9	17.8	21.5	21.2	19.8	21.2	19.6	16.1	14.6	16.5	14.1
Na	0.4	0.4	0.4	2.3	0.7	2.0	0.4	0.5	0.3	1.2	0.5	1.1
Mg	1.2	2.8	1.3	0.6	2.3	0.7	0.9	1.3	0.7	1.2	2.1	1.1
Al	18.4	12.9	19.0	18.1	8.2	18.3	19.2	11.7	16.5	19.1	9.9	17.9
Si	25.1	27.3	26.0	22.1	24.7	22.5	27.4	36.2	24.7	27.0	28.9	26.1
Si/Al	1.364	2.116	1.368	1.221	3.012	1.230	1.427	3.094	1.497	1.414	2.919	1.458
S				0.2	0.1	0.1	0.1	0.0	0.1			
Cl	7.2	1.0	6.6		0.7		0.4	1.8	0.5		2.1	0.1
K	4.8	5.8	4.8	13.2	3.7	12.4	6.2	5.3	6.1	12.5	4.1	11.7
Ca	4.6	11.7	4.6	3.7	23.2	3.5	4.7	9.6	4.0	3.2	18.7	2.9
Ti	0.7	0.9	0.6	1.3	0.6	1.3	1.1	0.9	1.0	0.8	1.0	0.8
Fe	17.4	16.7	17.2	13.3	9.9	14.2	13.4	11.2	14.5	18.1	14.0	17.4

Примечание. Лаковые поверхности – п1 и п2, основа (центральная область шлифа) – Ц.

имеют очень близкие концентрации таких PЗЭ, как La, Pr, Eu, Tb, Tm, а содержание Но идентичное (0.000006%).

Таким образом, изученные образцы обладают типичным и одновременно разнообразным минеральным и микроэлементным составом, связанным с географией и хронологией производства рассматриваемых сосудов. Уже на данном этапе исследований сходство по характерным элементам между образцами 306 и 363 наряду с некоторыми морфологическими признаками позволило более уверенно идентифицировать образец 306 как вариант группы Pontic sigillata (Понтийская сигиллата). Первоначально благодаря визуальной близости его глиняного теста и лакового покрытия с краснолаковой керамикой Eastern sigillata A (Восточная сигиллата А) не исключалась также возможность производства это-

го сосуда на территории современной Сирии, неподалеку от Антиохии на Оронте.

Детальное сравнение элементного состава лака и глиняной основы было выполнено методом РЭМ/ЭРМ. Выявлено, что их элементный состав существенно различается по следующим показателям (табл. 3, рис. 6):

– соотношение содержаний Si и Al в лаке составляет 1.2–1.4, в то время как в глиняной основе это соотношение находится в диапазоне 2.1–3.1;

– для всех образцов в лаковых слоях содержание Ca и Mg на 5–20% ниже, чем в основе;

– для образцов 306, 363 и 456 содержание Fe в лаке больше по сравнению с основой на 2.2–4.1%, а в образце 280 концентрации железа в основе и лаке различаются на 0.5–0.7%;

– в образцах 306 и 456 слои лака отличаются повышенным содержанием Na и K, а в образце 280 содержание Cl в слое лака составляет 6.6–7.2%;

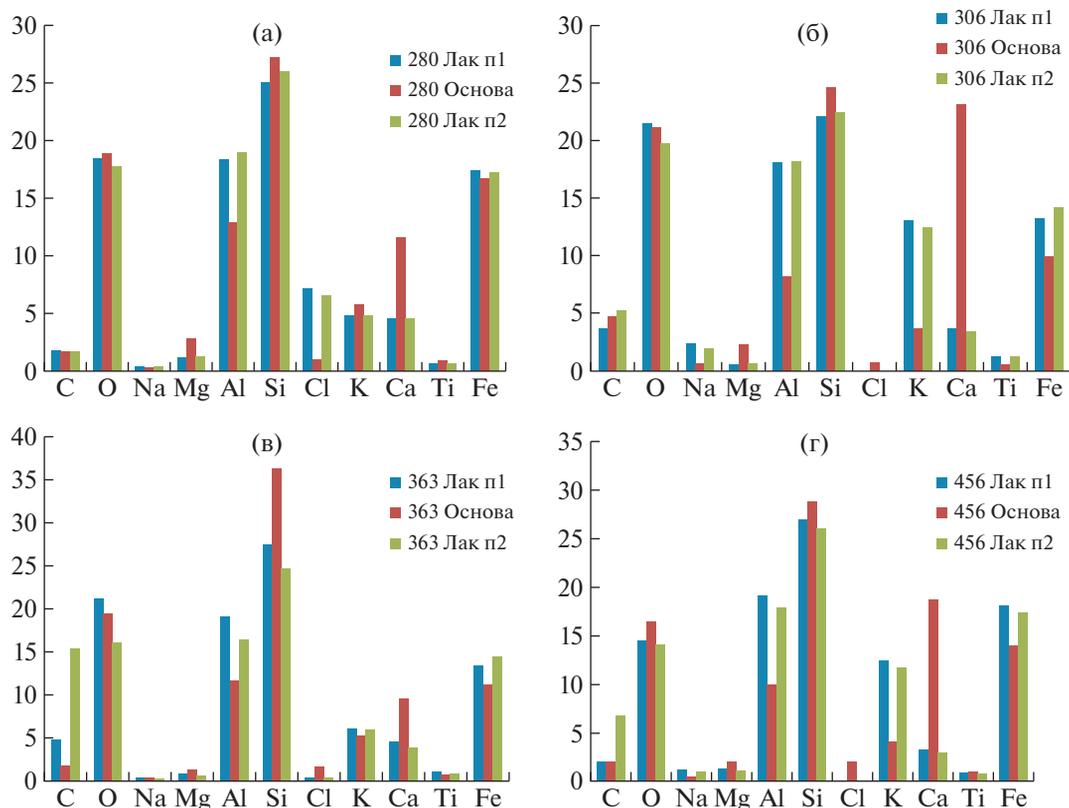


Рис. 6. Сравнение элементного состава лака и основы для образцов: а – 280, б – 306, в – 363, г – 456.

– среди особенностей лака образца 306 можно также отметить повышенное содержание Ti относительно основы и других образцов.

Анализ карт распределения элементов, полученных методом РЭМ/ЭРМ от обеих лаковых поверхностей для каждого из образцов (на рис. 7 представлены в качестве примера карты, полученные для образца 456), показывает, что:

– в составе основы всех образцов наблюдаются частицы с повышенным содержанием Si (рис. 8). Это согласуется с данными РЭМ/ЭРМ (табл. 3) о повышенном содержании Si в основе по сравнению со слоями лака. Возможно, в данном случае это кварцевый песок, добавленный в глину основы в качестве отошителя;

– у всех образцов наблюдается контраст в распределении Ca (рис. 8) – почти однородном в основе и существенно сниженном в области лаковых слоев (рис. 6);

Таблица 4. Толщина лаковых слоев с двух сторон образцов по данным РЭМ

	280		306		363		456	
d, мкм	п1	п2	п1	п2	п1	п2	п1	п2
	21.3	13.1	15.0	14.0	2.7	2.8	6.7	7.1

– в лаке образцов 456, 363 и частично 306 наблюдаются (рис. 9) контрастные включения, соответствующие частицам с повышенным содержанием Fe, что находится в соответствии с данными РЭМ/ЭРМ (табл. 3) об увеличенном содержании Fe в лаке этих образцов. При этом в керамической основе образцов 306 и 363 (рис. 10) также выявляются частицы с повышенным содержанием Fe;

– в образцах 280, 306 и 363 в некоторых зонах непосредственно под лаковым слоем обнаруживаются области с повышенным содержанием С.

Оценка толщины лаковых слоев по данным РЭМ с уточнением по ЭРМ-картам распределения элементов приведена в табл. 4.

Визуализация внутреннего строения образцов показала (рис. 11) наличие в образце 280 приповерхностных слоев (A1, A2), вероятно ангоба, толщиной 570 и 250 мкм соответственно. Также в образце наблюдались поглощающие слои, располагающиеся вдоль поверхности на глубине от 0.3 до 0.6 мм от нее (граница между слоями ангоба A1, A2 и керамической основой) и отличающиеся по интенсивности от среднего значения интенсивности образца на 5–8%. Толщина поглощающих слоев варьировалась от 40 до 90 мкм. Кроме того, в средней части образца имеется область с

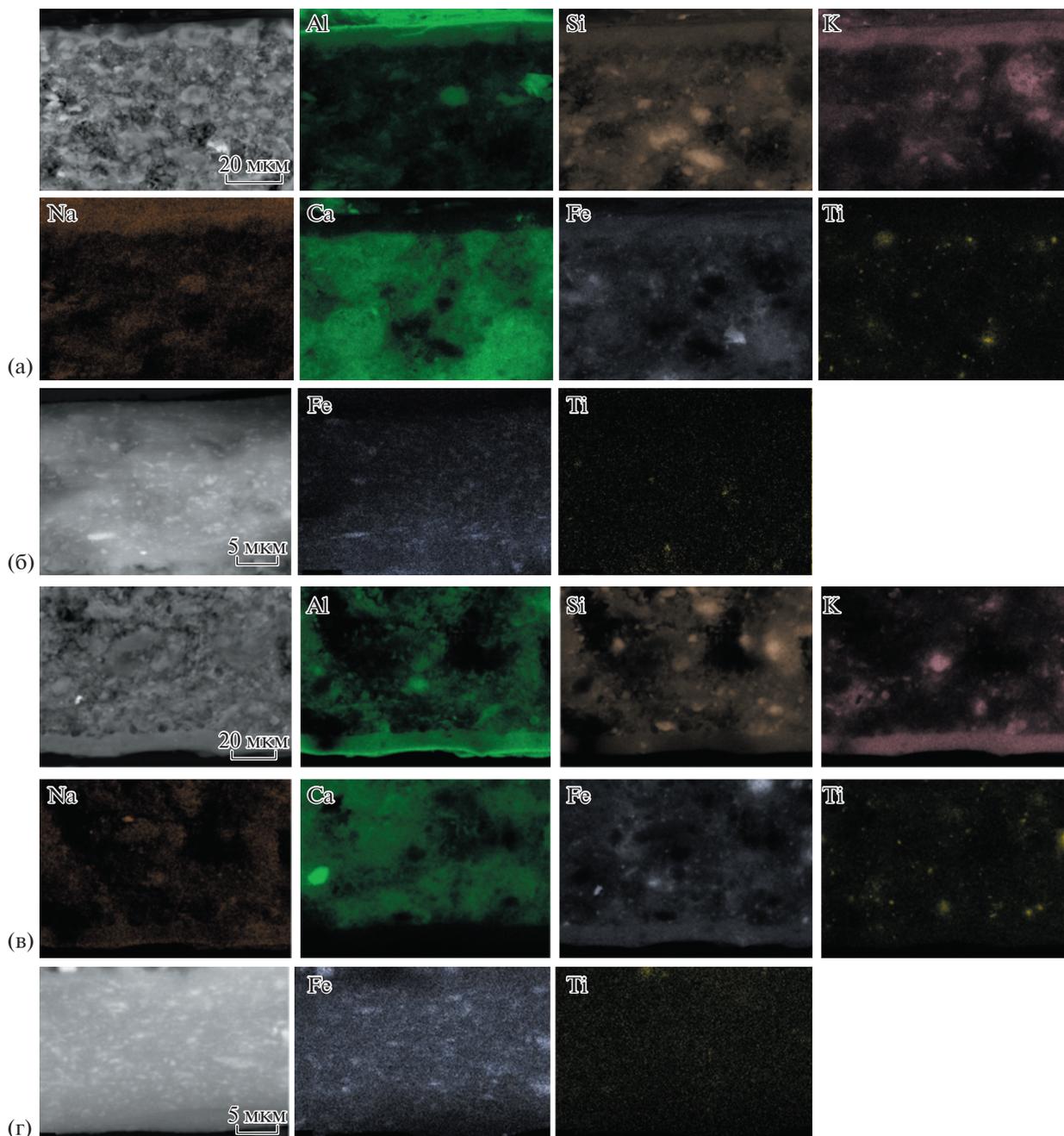


Рис. 7. Карты распределения элементов по толщине стенки сосуда для двух поверхностей образца 456: а, в – в областях лакового слоя и основы; б, г – в области лакового слоя при большем увеличении.

меньшим контрастом, переходящая в крупные полости, отличающиеся по интенсивности от среднего значения на 10%.

В остальных образцах – 306 и 363 – слоистая структура приповерхностной области не так ярко выражена. В частности, отсутствовал слой повышенной электронной плотности между ангобом и керамической основой. Тем не менее в образце 306 (рис. 11б) в области лака было выявлено фрагментарное наличие тонкого поверхностного слоя

толщиной ~90 мкм. В образце 363 (рис. 11в, А1) по всему образцу зафиксировано наличие слоя толщиной 1.0–1.2 мм, огибающего керамическую основу, в том числе в областях с утратами лака. В образце 456 приповерхностный слой (ангоб) не обнаружен (рис. 11г).

Толщина слоя лака в образцах по РТ-срезах составляла около 20–40 мкм (п1, п2 на рис. 11), но надо отметить, что разрешение эксперимента не позволяло установить ее точное значение. Дан-

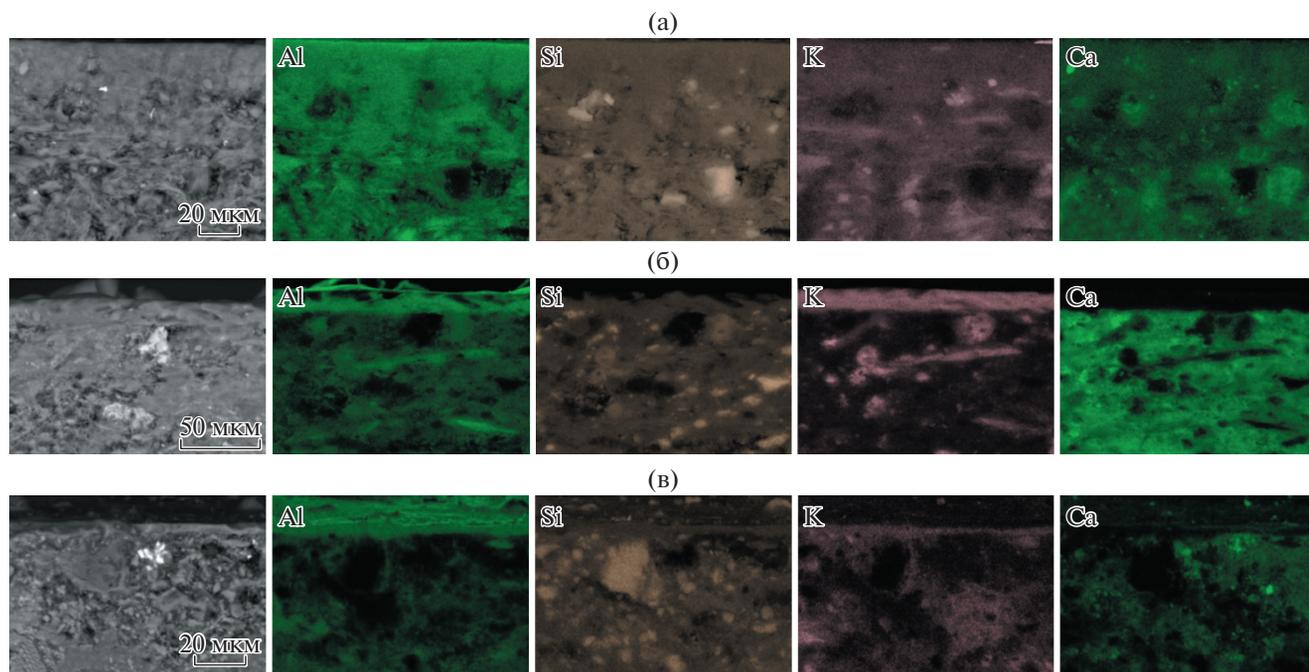


Рис. 8. РЭМ-изображения в обратно рассеянных электронах и карты распределения Al, Si, K и Ca в области лака и стенки сосуда для образцов: а – 280, б – 306, в – 363.

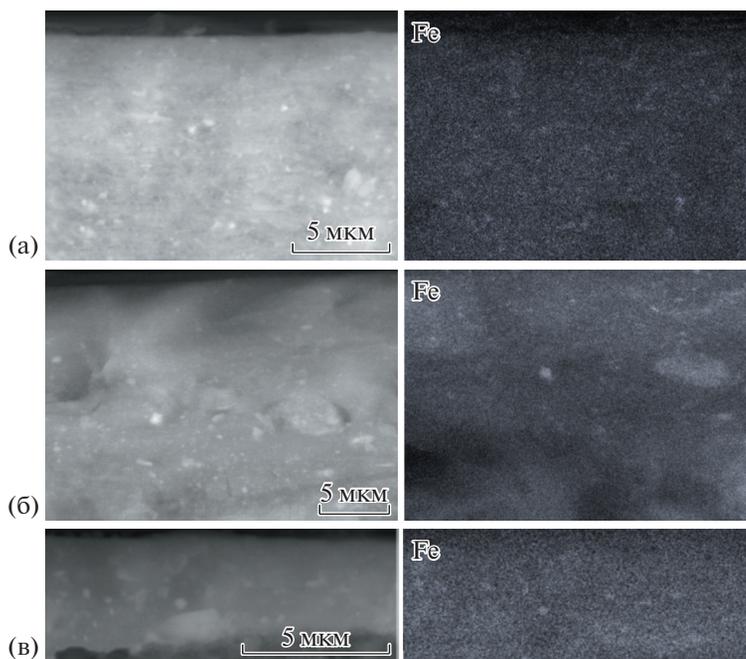


Рис. 9. РЭМ-изображения в обратно рассеянных электронах и карты распределения Fe в области лака для образцов: а – 280, б – 306, в – 363.

ный параметр был определен с высокой точностью методом РЭМ (см. выше).

Результаты анализа пористости образцов по данным РТ представлены в табл. 5. Во всех образцах мелкие поры распределены равномерно по

объему. Также присутствуют крупные единичные поры или конгломераты мелких пор, в основном распределенных хаотично по объему образца. Исключение – образец 306, в котором крупные скопления пор расположены вблизи поверхно-

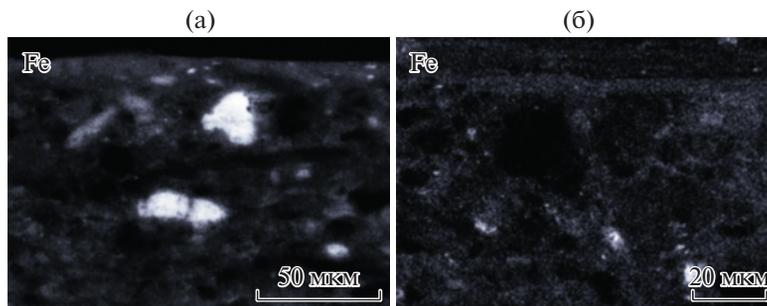


Рис. 10. Карты распределения Fe в области лака и стенки сосуда для образцов: а – 306, б – 363.

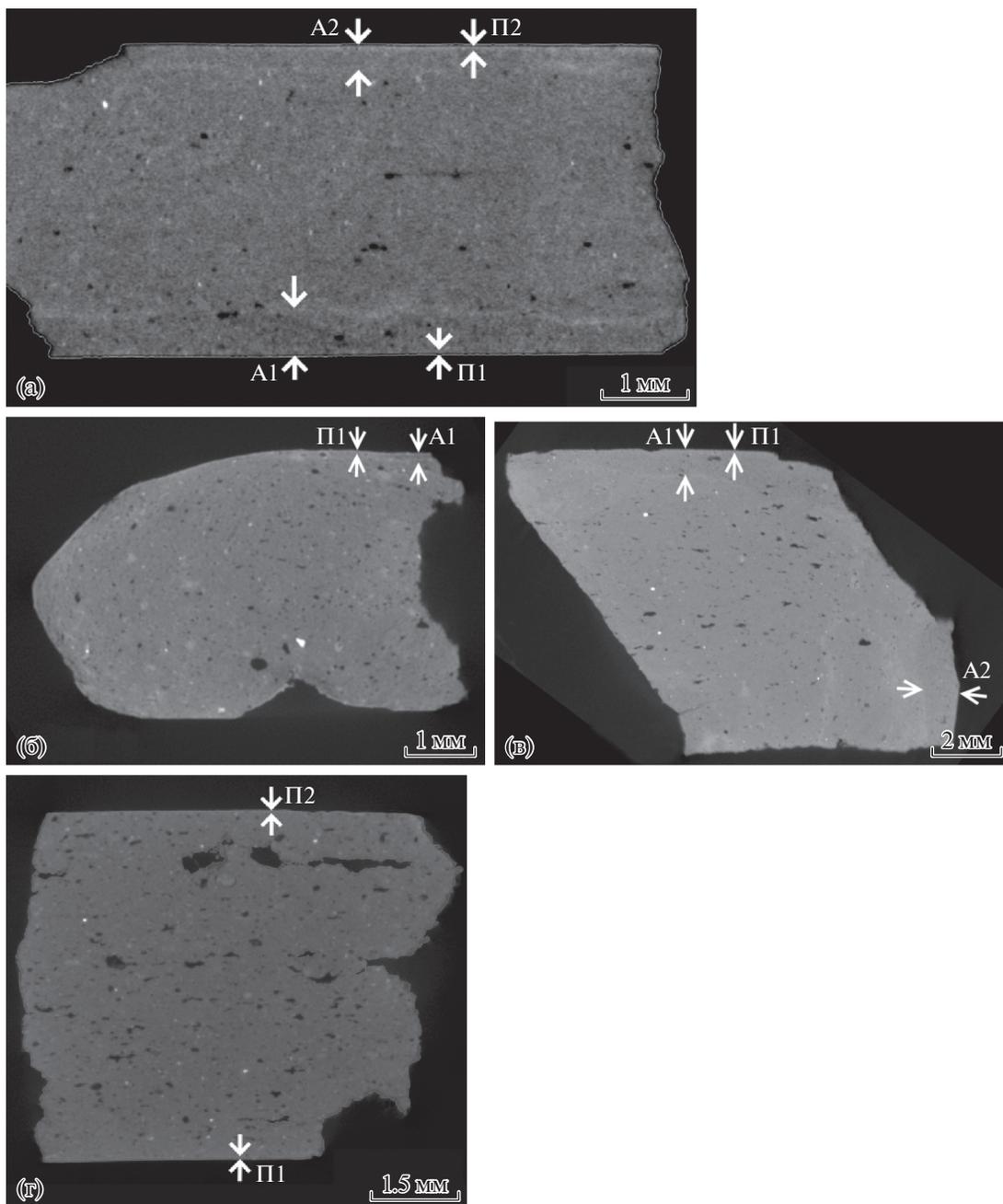


Рис. 11. Томографические срезы, перпендикулярные лаковой поверхности, для образцов: а – 280, б – 306, в – 363, г – 456.

Таблица 5. Параметры пористости образцов по данным РТ

Образец	Характерный размер пор, мм ³	Суммарный объем пор от общего объема образца	Характер распределения пор
280	~6 × 10 ⁻⁴ ~0.03–0.04	~1.16%	равномерно по объему единичные крупные поры, хаотично в объеме
306	~0.001 ~0.04–0.12	~6.5%	равномерно по объему крупные скопления пор, расположенные вблизи поверхности образца
363	~0.004 ~0.04–0.1	~2.35%	равномерно по объему конгломераты пор, расположенные хаотично
456	~6 × 10 ⁻³ ~0.01–0.06	~5.74%	равномерно по объему единичные конгломераты мелких пор, расположенные хаотично по всему объему

сти. Наименьший обнаруженный суммарный объем пор – 1.16% в образце 280, наибольший – около 6.5% в образце 306.

Таким образом, в трех образцах зафиксирован слой покрытия (ангоба), на поверхности которого находится лаковый слой. Вероятно, лаковый слой формировался в процессе обжига, причем состав ангоба позволял добиться заметного стеклования с закрытием пор, что улучшало водонепроницаемость изученных керамических изделий.

Отметим, что наиболее сохранившийся ангоб наблюдается на образце восточной сигиллаты В, для которой характерно высокое качество изделий. Возможно, технологическая необходимость столь плотного покрывающего слоя была обусловлена высокой степенью слоистости глиняной основы, отмечаемой археологами.

Различия в составе глиняного теста и лака с внутренней и внешней поверхности сосуда позволяют говорить об особенностях технологий, использовавшихся при подготовке мелкодисперсной фракции глины, служащей основой для краснолакового покрытия. В частности, можно предположить, что имело место добавление в состав «лаковой» смеси железосодержащего соединения, вероятно, охры, для усиления красного цвета покрытия при восстановительном обжиге. Также в большинстве образцов обнаружено повышенное содержание калия, а в двух образцах и натрия, что позволяет предположить добавление поташа (карбоната калия) и соды для повышения пластичности и улучшения адгезии лакового слоя.

К сожалению, полученные данные не позволяют подтвердить или опровергнуть информацию об изготовлении сосуда и лакового покрытия из одной исходной глины (одного месторождения). В составе основы наблюдается повышенное содержание равномерно распределенного кальция, неравномерные включения калия и частиц кварцевого песка, и имеющихся данных пока не-

достаточно, чтобы определить искусственный или естественный характер данных особенностей. Тем не менее предложенный в настоящей работе комплексный подход, включающий общую характеристику образцов и независимые исследования глиняной основы и лаковых поверхностей сосудов, в дальнейшем позволит получить достаточные для решения этого вопроса данные.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые выполнены комплексные исследования античной краснолаковой посуды. Показано, что комплекс методов, включающий растровую электронную микроскопию с энергодисперсионным рентгеновским микроанализом, рентгенодифракционный фазовый анализ и масс-спектрометрию с индуктивно-связанной плазмой, позволяет выявлять характерные особенности глиняной основы и лаковых слоев. Анализ данных позволил сделать предварительные выводы о возможных технологических приемах, использовавшихся при изготовлении краснолаковой посуды. В частности, в некоторых образцах обнаружено наличие тонкого слоя, нанесенного на керамическую основу, поверхность которого в результате термической обработки оплавлялась и становилась лаком. Также определено наличие в глиняной основе кварцевого песка и выявлено введение в состав лака железосодержащих пигментов, предположительно, усиливающих окраску готовых изделий, и карбоната калия и соды, вероятно, для улучшения пластических свойств лакового слоя.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант офи-м № 17-29-04201) в части РЭМ/ЭРМ, РФА и МС-ИСП исследований античной керамики, Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания ФНИЦ «Кристаллография и фотоника»

РАН в части развития методов характеристики многофазных многокомпонентных систем. Работа выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования “Структурная диагностика” при поддержке Минобрнауки. Исследования методом рентгеновской томографии выполнены при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках выполнения проекта 15.СИН.21.0013 (Соглашение № 075-11-2021-087 от 22.12.2021).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Домжальски К. // Эллинистическая и римская керамика в Северном Причерноморье. I. / Под ред. Журавлева Д.В. М.: Тр. ГИМ, 1998. Вып. 102. С. 17.
2. Журавлев Д.В. // Эллинистическая и римская керамика в Северном Причерноморье. I. / Под ред. Журавлева Д.В. М.: Тр. ГИМ, 1998. Вып. 102. С. 31.
3. Wiegand T., Schrader H. Priene: Ergebnisse der Ausgrabungen und Untersuchungen in der Jahren 1895–1898. Berlin: Reimer, 1904. 492 s.
4. Crowfoot J.W., Crowfoot G.M., Kenyon K.M. Samaria-Sebaste vol. III, Samaria-Sebaste. Reports of the Work of the Joint Expedition in 1931-1933 and of the British Expedition in 1935. № 3: The Objects from Samaria. London: Palestine Exploration Fund. 1957.
5. Hayes J.W. Sigillate Orientali // Ceramica fine Romana nel Bacino Mediterraneo (tardo ellenismo e primo impero). Atlante delle forme ceramiche II. Enciclopedia dell'arte antica, classica e orientale. Roma: Istituto della Enciclopedia italiana, 1985. 406 p.
6. Журавлев Д.В. Краснолаковая керамика Юго-Западного Крыма первых веков н.э. (по материалам позднескифских некрополей Бельбекской долины). Симферополь: Деметра, 2010. 320 с. (Материалы по Археологии, Истории и Этнографии Таврии, вып. 9. Supplementum).
7. Loeschcke S. Sigillata-Töpfereien in Tschandarli: Bericht über die Ergebnisse einer Versuchsgrabung im Jahre 1911. Mann, 1912. 63 s.
8. Atlas of Roman Pottery Workshops from the Provinces Dacia and Lower Moesia/Scythia Minor (1st–7th centuries AD) / Eds Rusu V. et al. Cluj-Napoca: Editura Mega, 2018. 15 p.
9. Schneider G. // Acta Praehistorica et Archaeologica. 1989. V. 21. S. 7.
10. Schneider G. // J. Roman Archaeol. Suppl. Ser. 1993. № 6. P. 129.
11. Schneider G. // Archaeometry. 1996. V. 94. P. 189.
12. Schneider G. // Rei Cretariae Romanae Fautores (RCRF) Acta. 2000. V. 36. P. 525.
13. Schneider G., Japp S. // Istanbuler Mitteilungen. 2009. V. 59. P. 287.
14. Dupont P. // Dacia. Revue d'Archéologie et d'Histoire Ancienne. 1983. V. 27. P. 19.
15. Dupont P., Thomas A. // Greek Diversity in Egypt. Studies on East Greek Pottery and Exchange in the Eastern Mediterranean. Proceedings of the 28th British Museum Classical Colloquium 16th-18th December 2004. London: British Museum, 2006. P. 77.
16. Mommsen H., Kreuzer A., Lewandowski E. et al. // Neutron Activation and Plasma Emission Spectrometric Analysis in Archaeology / Eds. Hughes M. et al. British Museum Occ. Paper 82. London: British Museum Press, 1991. P. 57.
17. Beier Th., Mommsen H. // Archaeometry. 1994. V. 36. P. 287.
18. Akurgal M., Kerschner M., Mommsen H. et al. // Töpferzentren der Ostägäis. Archäometrische und archäologische Untersuchungen zur mykenischen, geometrischen und archaischen Keramik aus Fundorten in Westkleinasien. Jahreshefte des Österreichischen Archäologischen Institutes. Ergänzungsheft 3. Wien: Österreichisches Archäologisches Institut. 2002. S. 11.
19. Mommsen H., Sjöberg B.L. // Archaeometry. 2007. V. 49. P. 357.
20. Mommsen H., Schlotzhauer U., Villing A. et al. // Archäologische Studien zu Naukratis Band III: Griechische Keramik des 7. und 6. Jahrhunderts v. Chr. aus Naukratis und anderen Orten in Ägypten. 2012. S. 433.
21. Mommsen H., Schlotzhauer U., Zhuravlev D. // Боспорский феномен. Общее и особенное в историко-культурном пространстве античного мира. Материалы международной научной конференции. Часть 1. Санкт-Петербург, 2018. С. 286.
22. Моммзен Г., Журавлев Д.В., Шлотцауер У. Древние эллины между Понтом Эвксинским и Меотидой. К 10-летию Боспорской археологической экспедиции / Под ред. Журавлева Д.В., Шлотцауера У. М.: Исторический музей, 2016. 104 с.
23. Attula R., Dally O., Huy S. et al. // Phanagoreia und darüber hinaus... – Festschrift für Vladimir Kuznetsov. Göttingen: Cuvillier Verlag. 2014. S. 251.
24. Безруков М.Г. // Эллинистическая и римская керамика Северного Причерноморья. I. / Под ред. Журавлева Д.В. М.: Тр. ГИМ, 1998. Вып. 102. С. 120.
25. Безруков М.Г., Журавлев Д.В. // Эллинистическая и римская керамика Северного Причерноморья. I / Под ред. Журавлева Д.В. М.: Тр. ГИМ, 1998. Вып. 102. С. 107.
26. Журавлев Д.В., Безруков М.Г. // Тезисы докладов Отчетной сессии Государственного Исторического музея по итогам полевых археологических исследований и новых поступлений в 1991–1995 гг. М., 1996. С. 50.
27. Tite M.S. History of Scientific Research. The Oxford Handbook of Archaeological Ceramic Analysis / Ed. Hunt A. Oxford Publ., 2016. P. 1.
28. Хорошун Т.А., Сумманен И.М. // Труды Карельского научного центра РАН. 2015. Т. 8. С. 17.
29. Молодин В.И., Мыльникова Л.Н. // Самарский научный вестник. 2015. № 3 (12). С. 122.
30. Shoal S. // J. Archaeol. Sci. Rep. 2018. V. 21. P. 938.
31. Терещенко Е.Ю., Завадская И.А., Антипин А.М. и др. // Кристаллография. 2020. Т. 65. № 2. С. 314.
32. Мандрыкина А.В., Хмеленин Д.Н., Колобылина Н.Н. и др. // Кристаллография. 2018. Т. 63. № 5. С. 832.
33. Антипин А.М., Кварталов В.Б., Светогоров Р.Д. и др. // Кристаллография. 2019. Т. 64. № 3. С. 484.
34. Терещенко Е.Ю., Антипин А.М., Васильев А.Л. и др. // Вестник “История керамики”. М.: ИА РАН. 2020. Вып. 2. С. 162.
35. Chinnathambi K. Miniflex Guidance. 2018.
36. PDXL 2: Advanced Integrated X-ray Powder Diffraction Suite // Rigaku J. 2012. V. 28. № 1. P. 29.
37. Petricek V., Dusek M., Palatinus L. // Z. Kristallogr. 2014. V. 229. № 5. S. 345.