СОДЕРЖАНИЕ

Том 66, номер 3, 2021

ОБЗОРЫ	
Магнитооптические эффекты в различных кристаллических материалах,	
пленках, мезо- и наноструктурах	2.41
Т. Г. Головина, А. Ф. Константинова, Е. А. Евдищенко	341
Нестехиометрия в неорганических фторидах: 4. Начальная стадия анионной нестехиометрии в RF_3 ($R-Y$, La, Ln)	
Б. П. Соболев	369
КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКАЯ СИММЕТРИЯ	
О распределении молекулярных кристаллов органических и элементоорганических соединений по пространственным группам симметрии	
Н. В. Сомов, Е. В. Чупрунов	381
Пересечения спиралей Бердийка—Коксетера в трехмерном евклидовом пространстве	
Е. А. Желиговская	388
РЕАЛЬНАЯ СТРУКТУРА КРИСТАЛЛОВ	
Формирование и характеризация концентрационных неоднородностей в кристаллах, выращенных из расплава	
Е. Н. Коробейникова, И. А. Прохоров, И. Ж. Безбах, И. Л. Шульпина	399
СТРУКТУРА НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ	
Влияние температуры на дефектную структуру кристаллов	
флюоритовых фаз $Sr_{1-x}La_xF_{2+x}$ ($x=0.11-0.33$) <i>Е. А. Сульянова, Д. Н. Каримов, Б. П. Соболев</i>	406
Е. Л. Сулолнови, д. П. Киримов, В. П. Соболсо	100
СТРУКТУРА ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ	
Структура и свойства анион-радикальной соли 7,7,8,8-тетрацианохинодиметана с катионом N-метил-2,2'-дипиридила	
Т. Н. Стародуб, Д. Фенске, О. Фур, С. Мишкевич, О. Н. Кажева, В. А. Стародуб	412
Кристаллическая структура N-[2-(4-оксо-4H-бензо[d][1, 3]-оксазин-2-ил) бензамида и пропионамида и их азотистого аналога N-[2-(4-оксо-3,4-дигидрохиназолин-2-ил)фенил]пропионамида	
Л. Г. Кузьмина, С. Ю. Салыкин, С. В. Кулагин, К. Е. Меркулов, Б. М. Болотин	417
Мезоморфизм дихотомных соединений; рентгеноструктурное исследование гексадецилового эфира 4-хлорофенила	
Л. Г. Кузьмина, М. А. Навасардян, П. Калле, С. И. Беззубов	424
Кристаллическая структура и физико-химические характеристики двух новых адамантановых производных сульфаниламида	
О.В.Ковальчукова,В.П.Казаченко,В.В.Ткачев, А.Н.Утенышев,Н.Н.Страхова,А.Н.Прошин	429

Необычное замещение в гидразинбензойной кислоте при комплексообразовании, кристаллическая и молекулярная структура гидрохлорида гидразинбензойной кислоты	
Русул Алабада, О. В. Авраменко, С. Б. Страшнова, В. С. Сергиенко, Яхья Абсалан, О. В. Ковальчукова	435
Конформационное поведение молекулы $n1$ -(дифенилфосфорил)ацетил- $N4$ -фенил-тиосемикарбазида в различном кристаллическом окружении	
А. И. Самигуллина, И. А. Крутов, Е. Л. Гаврилова, А. Т. Губайдуллин	439
Комплексы нитрилотриуксусной кислоты с аминами: молекулярные структуры нитрилотриацетата 2-аминийэтанола и нитрилотриацетата бис{2-аминий-2-(гидроксиметил)пропан-1,3-диола}	
Р. В. Румянцев, Н. В. Золотарева, О. В. Новикова, Б. И. Петров, Н. М. Лазарев, В. В. Семенов	448
СТРУКТУРА МАКРОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ	
Получение, кристаллизация и предварительные рентгеновские исследования кристаллов мутанта карбоксипептидазы Т с гидрофилизированным карманом первичной специфичности	
В. Х. Акпаров, Г. Е. Константинова, В. И. Тимофеев, И. П. Куранова	455
ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ Спектроскопические свойства ионов неодима в решетке кристаллов титаната гадолиния	
П. А. Арсеньев, Г. Н. Ткачук	458
поверхность, тонкие пленки	
Эволюция поверхности кристаллов $(NH_4)_3H(SeO_4)_2$ при фазовых переходах	
Р. В. Гайнутдинов, А. Л. Толстихина, Е. В. Селезнева, И. П. Макарова	461
Регулярные приповерхностные стержневые микроструктуры и генерация плазмонного резонанса для детектирования излучения среднего ИК-диапазона	
В. Е. Асадчиков, С. А. Бедин, А. Б. Васильев, И. Г. Дьячкова, Б. Г. Гольденберг, В. П. Назьмов, А. В. Андреев,	
Б. 1. 10льоеноерг, Б. 11. 11изьмов, А. Б. Анореев, А. А. Коновко, С. А. Решетов	467
	467
$A.\ A.\ Kоновко,\ C.\ A.\ Pешетов$ Контролируемое образование β -Si $_3N_4$ в потоке аммиака	467
$A.\ A.\ Kоновко,\ C.\ A.\ Pешетов$ Контролируемое образование β -Si $_3$ N $_4$ в потоке аммиака на подложках кремния, покрытых слоем нативного оксида $V.\ O.\ Maŭбородa,\ E.\ M.\ Kолобковa,\ FO.\ B.\ Грищенко,$	
$A.\ A.\ Коновко,\ C.\ A.\ Решетов$ Контролируемое образование β -Si $_3$ N $_4$ в потоке аммиака на подложках кремния, покрытых слоем нативного оксида $U.\ O.\ M$ айборода, $E.\ M.\ Колобкова,\ Ю.\ В.\ Грищенко, U.\ A.\ Черных,\ M.\ Л.\ Занавескин,\ H.\ К.\ Чумаков$	
А. А. Коновко, С. А. Решетов Контролируемое образование β-Si ₃ N ₄ в потоке аммиака на подложках кремния, покрытых слоем нативного оксида И. О. Майборода, Е. М. Колобкова, Ю. В. Грищенко, И. А. Черных, М. Л. Занавескин, Н. К. Чумаков РОСТ КРИСТАЛЛОВ Влияние размера ячейки моделирования и концентрации ионов	
А. А. Коновко, С. А. Решетов Контролируемое образование β-Si ₃ N ₄ в потоке аммиака на подложках кремния, покрытых слоем нативного оксида И. О. Майборода, Е. М. Колобкова, Ю. В. Грищенко, И. А. Черных, М. Л. Занавескин, Н. К. Чумаков РОСТ КРИСТАЛЛОВ Влияние размера ячейки моделирования и концентрации ионов осадителя на поведение димера тетрагонального лизоцима Ю. В. Кордонская, В. И. Тимофеев, Ю. А. Дьякова,	473

Выращивание кристаллов KR_3F_{10} ($R=Tb-Er$) методом вертикальной направленной кристаллизации. І. Оптимизация состава расплава для получения KTb_3F_{10} и корректировка фазовой диаграммы системы $KF-TbF_3$	
Д. Н. Каримов, И. И. Бучинская	488
Рост из растворов и поверхностные свойства кристаллов антрацена	
В. А. Постников, А. А. Кулишов, М. С. Лясникова, А. А. Островская, А. С. Степко, П. В. Лебедев-Степанов	494
ЮБИЛЕИ	

503

Сергей Алексеевич Пикин (к 80-летию со дня рождения)

——— ОБЗОРЫ ——

УЛК 537.632

МАГНИТООПТИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ В РАЗЛИЧНЫХ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛАХ, ПЛЕНКАХ, МЕЗО- И НАНОСТРУКТУРАХ

© 2021 г. Т. Г. Головина^{1,*}, А. Ф. Константинова¹, Е. А. Евдищенко¹

¹ Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" РАН, Москва, Россия *E-mail: tatgolovina@mail.ru

Поступила в редакцию 02.12.2020 г. После доработки 22.12.2020 г. Принята к публикации 22.12.2020 г.

Приведены примеры проявления магнитооптических эффектов Фарадея, Коттона—Мутона и Керра в некоторых кристаллах и искусственных материалах. Наибольшее внимание уделяется эффекту Фарадея — оптической активности, проявляющейся во внешнем магнитном поле. Рассмотрены случаи диамагнитных, парамагнитных и магнитоупорядоченных кристаллов. Наибольших значений магнитооптические эффекты достигают в искусственных структурах, таких как различные магнитные пленки, магнитные фотонные кристаллы, плазмонные кристаллы, графен.

DOI: 10.31857/S0023476121030073

ОГЛАВЛЕНИЕ

Ввеление

- 1. Магнитооптические эффекты
- 1.1. Эффекты Фарадея и Коттона-Мутона
- 1.2. Описание эффектов Фарадея и Коттона— Мутона
 - 1.3. Эффекты Керра
- 2. Магнитооптические эффекты в кристаллах, не обладающих магнитным упорядочением
- 2.1. Примеры проявления магнитооптических эффектов
- 3. Магнитооптические эффекты в некоторых магнитоупорядоченных кристаллах
 - 3.1. Примеры эффектов Фарадея и Керра
- 3.2. Магнитная анизотропия кубических ферромагнетиков
- 3.3. Зависимость эффекта Фарадея от температуры
 - 4. Эффект Фарадея в пленках
- 4.1. Фемтосекундная динамика эффекта Фарадея в пленках
 - 5. Магнитные фотонные кристаллы
 - 6. Плазмонные кристаллы
- 7. Магнитооптические эффекты в графене и подобных материалах
 - 7.1. Эффекты Фарадея и Керра в графене
 - 7.2. Эффект Фарадея в супракристаллах Заключение

ВВЕДЕНИЕ

Магнитооптика — раздел оптики, изучающий взаимодействие оптического излучения с веществом, находящимся во внешнем магнитном поле ($M\Pi$) или намагниченным вследствие иных причин.

Среди различных оптических эффектов магнитооптические эффекты (МЭ) занимают одно из основных мест. Впервые взаимосвязь между оптическими и магнитными явлениями была продемонстрирована в 1845 г. в работах М. Фарадея, в которых он описал явление вращения плоскости поляризации (ПП) света в оптически неактивных веществах, помещенных в МП. В 1876-1878 гг. Дж. Керр обнаружил аналогичные эффекты в отраженном свете. Кроме того, было показано, что при определенных условиях возникает МЭ, состоящий в изменении коэффициента отражения при перемагничивании магнитного материала. Наряду с эффектами Фарадея и Керра существует эффект Коттона-Мутона, также называемый эффектом Фохта (впервые обнаружен в 1901 г.), который заключается в возникновении линейного двупреломления в среде, помещенной во внешнее поперечное МП.

Отметим, что эффект Фарадея при распространении света вдоль оптической оси анизотропного кристалла приводит к вращению ПП, аналогичному явлению естественной оптической активности (ОА). При этом в отличие от есте-

ственной ОА эффект Фарадея проявляется в кристаллах любой симметрии.

В настоящее время МЭ широко применяются и поэтому активно исследуются. Много внимания уделяется изучению этих эффектов в различных средах с искусственной упорядоченной структурой, например в фотонных кристаллах, плазмонных кристаллах, а также в графене. Такие структуры позволяют получать большие величины МЭ.

В настоящей работе представлен обзор исследований магнитооптических эффектов в различных кристаллах, пленках и наноструктурированных средах. Эта работа является продолжением обзорных работ [1, 2], посвященных естественной ОА.

1. МАГНИТООПТИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ

1.1. Эффекты Фарадея и Коттона-Мутона

Эффект Фарадея заключается в повороте ПП линейно поляризованного света, проходящего через прозрачную среду, находящуюся в продольном МП [3—6]. Все материалы независимо от симметрии проявляют эффект Фарадея.

В простейшем случае (изотропная среда, МП параллельно световому лучу) магнитное вращение ПП света описывается законом Фарадея—Верде [6]:

$$\alpha_{\Phi} = VHl,$$
 (1)

где H — приложенное МП, l — толщина образца, V — постоянная Верде.

В тензорной форме выражение (1) можно записать в виде

$$\alpha_{\Phi} = V_{ij} l N_i H_j, \tag{2}$$

где α_{Φ} — угол поворота ПП, обусловленного внешним МП, N_i — направляющие косинусы волновой нормали, H_j — компоненты постоянного МП, V_{ij} — тензор эффекта Фарадея, являющийся полярным тензором второго ранга. Вид тензора V_{ij} для кристаллов разной симметрии приведен в [6].

Важная особенность МЭ Фарадея состоит в его невзаимности, т.е. в нарушении принципа обратимости светового пучка. Изменение направления распространения света на противоположное (на пути "назад") дает такой же угол поворота и в ту же сторону, как на пути "вперед". Поэтому при многократном прохождении светового пучка между поляризатором и анализатором эффект накапливается. Это отличает эффект Фарадея от естественной ОА, при наличии которой в случае прохождения света в обратном направлении вращение ПП света компенсируется. Изменение направления индукции МП, напротив, изменяет направление вращения ПП на противоположное.

Отметим, что в основе эффектов Фарадея и естественной ОА лежат совершенно разные меха-

низмы. За эффект Фарадея ответственна временная дисперсия, или дисперсия частоты. Она возникает в результате взаимодействия между электромагнитной волной и движущимся электрическим зарядом. Эффект Фарадея требует присутствия постоянного МП. Оптическая активность является результатом дисперсии другого вида — пространственной дисперсии [6]. Местное поле в любом участке твердого тела зависит не только от полей Е и Н электромагнитной волны, но и от наведенных дипольных полей, вызываемых соседними атомами. Если определенное расположение атомов ведет к хиральности структуры, следствием может стать разное поведение волн левой и правой круговых поляризаций внутри кристалла. Когда эти две волны складываются при выходе из кристалла, возникают ОА и круговой дихроизм.

Если световой луч перпендикулярен МП, эффект Фарадея исчезает. В этом случае проявляется эффект Коттона—Мутона — возникновение двойного лучепреломления, пропорционального квадрату МП [3—7]. При падении на кристалл волны линейной поляризации поляризация прошедшего света в общем случае является эллиптической.

1.2. Описание эффектов Фарадея и Коттона—Мутона

Рассмотрим более подробно теоретическое описание эффектов Фарадея и Коттона—Мутона, представленное в [3]. Для этого введем определение магнитных и немагнитных веществ.

Характеристиками отклика материала на МП являются намагниченность (магнитный дипольный момент \mathbf{m} в единичном объеме) $\mathbf{M} = \chi \mathbf{H}$ и плотность магнитного потока $\mathbf{B} = \mu \mathbf{H}$. Здесь χ — магнитная восприимчивость материала, $\mu = \chi + \mu_0$ — его магнитная проницаемость, $\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7}$ Гн/м — магнитная проницаемость вакуума. Обычно для удобства используют безразмерные величины: $\overline{\chi} = \chi/\mu_0$, $\overline{\mu} = \mu/\mu_0 = 1 + \overline{\chi}$. В анизотропных средах магнитная восприимчивость и магнитная проницаемость описываются полярными тензорами второго ранга [6].

По типу магнитных свойств все вещества можно разделить на три группы: диамагнетики, парамагнетики и вещества, обладающие упорядоченной магнитной структурой. Большая часть материалов (в том числе большинство неорганических кристаллов) относится к диамагнетикам, которые обладают слабым магнитным эффектом, вызванным приложенным МП. Для диамагнетиков магнитная восприимчивость отрицательна, мала по абсолютной величине ($|\overline{\chi}| \sim 10^{-6} - 10^{-5}$) и практически не зависит от температуры. Например, для кварца при комнатной температуре $\overline{\chi}_{11} = \overline{\chi}_{22} =$

Явления	Тензоры	Ранг	Свойство преобразования	Материалы
Магнитный ЭФ	α_{ijk}	3	Аксиальный <i>i</i> -тензор	Все кристаллы
Антиферромагнитный ЭФ	β_{ijk}	3	і-тензор	Слабоферромагнитные кристаллы
				и ферримагнетики
ЭФ в электрическом поле	γ_{ijk}	3	Полярный c -тензор	Магнитоэлектрики
ЭФ при упругих деформациях	δ_{ijkn}	4	Полярный c -тензор	Пьезомагнетики
Магнитный ЭКМ	a_{ijkn}	4	Полярный <i>i</i> -тензор	Все кристаллы
Антиферромагнитный ЭКМ	b_{ijkn}	4	Полярный <i>i</i> -тензор	Все ферри- и антиферромагнетики
Билинейный ЭКМ	c_{iikn}	4	<i>i</i> -тензор	Слабоферромагнитные кристаллы

Таблица 1. Преобразование тензоров, определяющих эффект Фарадея (ЭФ) и эффект Коттона—Мутона (ЭКМ) в магнитоупорядоченных кристаллах [3]

 $\overline{\chi}_{11}=\overline{\chi}_{22}=-1.24\times 10^{-5},\ \overline{\chi}_{33}=-1.52\times 10^{-5},\ для кальцита \overline{\chi}_{11}=\overline{\chi}_{22}=-1.24\times 10^{-5},\ \overline{\chi}_{33}=-1.38\times 10^{-5}.$ Парамагнетики характеризуются положительной магнитной восприимчивостью, величина которой сильно зависит от температуры (при комнатной температуре $\overline{\chi}\sim 10^{-6}-10^{-3}$). Вещества с упорядоченной магнитной структурой обладают суммарным макроскопическим магнитным моментом даже в отсутствие внешнего МП. Их магнитная восприимчивость положительна, велика и сложным образом зависит от температуры и МП. Магнитоупорядоченные состояния бывают трех типов — антиферромагнетизм, ферромагнетизм и ферримагнетизм [4, 6].

Распространение света в кристаллах характеризуется тензором диэлектрической проницаемости ε_{ij} и тензором гирации g_{ij} [6, 8]. В отсутствие внешнего МП или спонтанного магнитного упорядочения тензор ε_{ij} симметричен. Тензор гирации g_{ij} в некоторых кристаллах имеет антисимметричную часть, но эта часть не влияет на величину вращения ПП света [9]. Поэтому здесь ее не учитываем и считаем тензор g_{ij} в отсутствие МП симметричным.

При наличии внешнего МП или спонтанного магнитного упорядочения в тензорах ε_{ij} и g_{ij} появляется антисимметричная часть, являющаяся линейной функцией МП H, магнитного момента m или антиферромагнитного вектора l (l — векторная разность магнитных моментов двух магнитных подрешеток кристалла):

$$\varepsilon_{ij}^{a}(\mathbf{H}) = -\varepsilon_{ji}^{a}(\mathbf{H}), \quad g_{ij}^{a}(\mathbf{H}) = -g_{ji}^{a}(\mathbf{H}). \tag{3}$$

Добавки в симметричную часть являются квадратичными функциями \mathbf{H} , \mathbf{m} , \mathbf{l} . Симметричная часть ε_{ij}^s тензора ε_{ij} определяет двупреломление света или эффект Коттона—Мутона, тензор гирации g_{ij}^s описывает обратимое вращение ПП света или естественную ОА. Антисимметричная

часть ε_{ij}^a тензора ε_{ij} характеризует необратимое вращение ПП света или эффект Фарадея, а антисимметричный тензор g_{ij}^a — необратое или гиротропное двупреломление [10].

Рассмотрим возможность возникновения эффекта Фарадея за счет ферро- и антиферромагнитного векторов, постоянного электрического поля и упругих деформаций. Представим ϵ^a_{ij} в виде

$$\varepsilon_{ij}^{a} = \alpha_{ijk} m_k + \beta_{ijk} l_k + \gamma_{ijk} E_k + \delta_{ijkn} \sigma_{kn}, \tag{4}$$

где m_k — компоненты ферромагнитного вектора или вектора магнитного момента, l_k — компоненты антиферромагнитного вектора, E_k — внешнее электрическое поле, σ_{kn} — упругие деформации. Вид тензоров α_{ijk} , β_{ijk} , γ_{ijk} , δ_{ijkn} , эффекты, за которые они отвечают, и кристаллы, в которых присутствуют эти эффекты, представлены в табл. 1 [3]. Тензор называют i-тензором, если его компоненты остаются инвариантными при изменении знака времени, и c-тензором, если его компоненты меняют знак при изменении знака времени.

Отметим, что первый член в правой части (4) отвечает за эффект Фарадея, присутствующий во всех кристаллах в МП [3].

Аналогично (4) рассмотрим разложение симметричной части ε_{ij}^{s} , которое должно содержать только квадратичные по **m** и **l** члены:

$$\varepsilon_{ij}^{s} = \varepsilon_{ij}^{0} + a_{ijkn} m_k m_n + b_{ijkn} l_k l_n + c_{ijkn} m_k l_n.$$
 (5)

Здесь ε_{ij}^0 — диэлектрическая проницаемость в отсутствие МП или спонтанного магнитного упорядочения. Двупреломление, определяемое полярным i-тензором четвертого ранга a_{ijkn} , симметричным по парам индексов i, j и k, n, определяет известный эффект Коттона—Мутона, возникающий во всех кристаллах в МП [11] или при наличии спонтанного магнитного момента [12]. Наличие антиферромагнитного вектора \mathbf{l} приводит к

Крис- талл		$T_{\rm C}$ магнитного чения, К	Темпе- ратура опыта, К	Длина волны λ, мкм	$\Delta n_{ m K-M}$	β _{К-М} , град/см	Δn_{Φ}	α _Φ , град/см
	11							
EuSe		6.0	4.2	0.75	1.25×10^{-2}	60000	6.23×10^{-2}	
EuO		69.5	4.2	10.60	1.07×10^{-2}	3650	0.4×10^{-2}	660
RbNiF ₃		139.0	77.0	0.55	2.2×10^{-5}	142	3.0×10^{-5}	95
RbFeF ₃	86.0		77.0	0.56	2.5×10^{-4}	1600	2.2×10^{-4}	680
α -Fe ₂ O ₃	950.0		295.0	1.15	2.1×10^{-4}	657	2.5×10^{-5}	40
MnF_2	66.9		20.0	0.63	1.5×10^{-3}	8540	3.5×10^{-7}	1

Таблица 2. Сравнение эффектов Фарадея и Коттона—Мутона в ферро-, ферри- и антиферромагнетиках (H = 20 к) [3]

добавкам, которые определяются тензорами b_{ijkn} и c_{iikn} (табл. 1).

Аналогичным образом можно разложить в ряд симметричную и антисимметричную части тензора гирации g_{ii} [13].

Эффект Фарадея также называют магнитным круговым двупреломлением, так как в намагниченной среде показатели преломления n_+ , n_- волн правой и левой круговых поляризаций различаются. Угол поворота ПП света можно записать в виде [4, 7]:

$$\alpha_{\Phi} = \pi (n_{\perp} - n_{\perp})/\lambda = \pi \Delta n_{\Phi}/\lambda. \tag{6}$$

Отметим, что это выражение применимо и к изотропным средам, и к кристаллам в направлении оптических осей.

Помимо магнитного кругового двупреломления при наличии поглощения появляется магнитный круговой дихроизм — различие коэффициентов поглощения волн правой и левой круговых поляризаций. Это приводит к тому, что при падении на кристалл линейно поляризованного света прошедший свет становится эллиптически поляризованным.

Магнитное круговое двупреломление и магнитный круговой дихроизм можно объединить в общее понятие — комплексный эффект Фарадея [7].

Эффект Коттона—Мутона приводит к появлению магнитного линейного двупреломления, т.е. к различию показателей преломления компонент светового излучения, линейно поляризованных параллельно и перпендикулярно намагниченности, при распространении света в поперечно намагниченной среде (волновой вектор ортогонален намагниченности). Линейно поляризованный свет, ПП которого ориентирована под углом к направлению намагниченности, после прохождения через среду становится эллиптически поляризованным. Между компонентами, поляризованными параллельно и перпендикулярно намагниченности, возникает сдвиг фаз, удельная величина которого равна

$$\beta_{K-M} = 2\pi (n_{\parallel} - n_{\perp})/\lambda = 2\pi \Delta n_{K-M}/\lambda. \tag{7}$$

При этом угол ориентации эллипса поляризации прошедшей волны в прозрачной среде постоянен и равен углу поляризации θ_0 падающего линейно поляризованного света [7].

В поглощающей среде возникает магнитный линейный дихроизм — различие коэффициентов поглощения \varkappa_{\parallel} и \varkappa_{\perp} волн, линейно поляризованных параллельно и перпендикулярно намагниченности в поперечно намагниченной среде. Наличие магнитного линейного дихроизма приводит к повороту угла ориентации эллипса θ в процессе распространения волны:

$$tg\theta = tg\theta_0 e^{(\kappa_{\parallel} - \kappa_{\perp})z/2}, \tag{8}$$

где z — толщина кристалла.

Магнитное линейное двупреломление и магнитный линейный дихроизм вместе составляют комплексный эффект Коттона—Мутона [7].

Отметим, что в анизотропном кристалле при произвольном направлении **m** относительно осей симметрии кристалла главные направления и оси оптической индикатрисы зависят от направления **m**. В этом случае определения магнитного линейного двупреломления через $n_{\parallel}-n_{\perp}$, а магнитного линейного дихроизма — через $\varkappa_{\parallel}-\varkappa_{\perp}$, вообще говоря, неприменимы.

В немагнитных материалах эффект Фарадея очень слаб, обычно намного слабее, чем ОА и естественное двупреломление. В магнитных материалах вращение ПП света, связанное с эффектом Фарадея, может принимать очень большие значения (табл. 2) [3].

В отличие от эффекта Фарадея исследованию квадратичных по намагниченности оптических эффектов посвящено значительно меньше работ. Однако магнитное двупреломление в ферро-, ферри- и антиферромагнетиках в отличие от парамагнетиков может достигать большой величины. В табл. 2 приведены примеры материалов, в которых двупреломление, вызванное эффектом

Коттона-Мутона, оказалось одного порядка с эффектом Фарадея или превосходило его [3].

1.3. Эффекты Керра

Наряду с МЭ, возникающими при прохождении света через намагниченное вещество, существует ряд эффектов, проявляющихся при отражении света. Эти эффекты называют магнитооптическими эффектами Керра. В зависимости от взаимной ориентации намагниченности, направления распространения световой волны и нормали к поверхности образца различают три вида эффектов Керра: полярный – намагниченность перпендикулярна поверхности образца; меридиональный - намагниченность параллельна поверхности образца и параллельна плоскости падения света; экваториальный — намагниченность параллельна поверхности образца и перпендикулярна плоскости падения света [7]. Полярный и меридиональный эффекты Керра заключаются во вращении ПП и появлении эллиптичности при отражении от образца линейно поляризованного света. Экваториальный эффект Керра наблюдается только в поглощающих материалах и проявляется в изменении интенсивности и сдвиге фазы при отражении линейно поляризованного света.

2.МАГНИТООПТИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ В КРИСТАЛЛАХ, НЕ ОБЛАДАЮЩИХ МАГНИТНЫМ УПОРЯДОЧЕНИЕМ

Рассмотрим примеры МЭ в различных кристаллах, не обладающих магнитным упорядочением — диамагнетиках и парамагнетиках.

Большинство работ, посвященных эффекту Фарадея в немагнитных анизотропных кристаллах, относится к наиболее простому случаю, когда свет распространяется в направлении оптической оси. Для других направлений в присутствии линейного двупреломления наблюдение эффекта Фарадея затруднено, особенно при наличии естественной ОА. Тем не менее для ряда кристаллов проводились измерения параметров эффекта Фарадея в направлениях, отличных от оптической оси [14]. Величины констант Верде для некоторых кристаллов разной симметрии приведены в табл. 3 [14—16].

2.1. Примеры проявления магнитооптических эффектов

Эффект Фарадея в SiO_2 . В немагнитных кристаллах эффект Фарадея обычно очень мал. В качестве примера приведем эффект Фарадея в кристалле кварца [15, 17]. Постоянная Верде в направлении оптической оси равна $V = 3.06 \times 10^{-4}$ град/А при длине волны $\lambda = 0.633$ мкм [15]. Это соответ-

Таблица 3. Значения постоянных Верде некоторых кристаллов при длине волны $\lambda = 0.633$ мкм и температуре T = 293 K [14]

-7F>[]									
Кристалл	Класс симмет- рии	V ₁₁ , 10 ⁻⁴ град/А	V_{22} , 10^{-4} град/А	V_{33} , 10^{-4} град/А					
Диамагнитные кристаллы									
SiO ₂ [15]	32	2.8	2.8	3.06					
TeO_2	422	16	16	22.5					
KH_2PO_4	$\overline{4}2m$	5.7	5.7	2.72					
$NH_4H_2PO_4$	$\overline{4}2m$	6.6	6.6	3.15					
LiNaSO ₄	3 <i>m</i>	2.49	2.49	2.30					
$Cs_2S_2O_6$	6 <i>mm</i>	3.5	3.5	2.91					
$(NH_4)_2PF_7$	4/ <i>mmm</i>	1.22	1.22	1.51					
$\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$	mmm	7.6	7.4	8.3					
K ₂ SO ₄	mmm	2.22	2.26	2.28					
Парам	иагнитны	е криста.	ллы						
Tb ₃ Ga ₅ O ₁₂ [16]	$m\overline{3}m$	94.0	94.0	94.0					
Tb ₃ Al ₅ O ₁₂ [16]	$m\overline{3}m$	124.3	124.3	124.3					
$K_2CuCl_4 \cdot 2H_2O$	4/ <i>mmm</i>	11.7	11.7	5.9					
$(NH_4)_2CuCl_4 \cdot 2H_2O$	4/ <i>mmm</i>	17.1	17.1	5.6					

ствует при напряженности МП $H=1.43\times 10^5$ А/м углу поворота ПП света $\alpha_\Phi=0.044$ град/мм. При этом естественная ОА дает угол поворота $\rho=18.7$ град/мм [18]. Сравнение дисперсий ОА и угла Фарадея для кварца приведено на рис. 1а.

Эффект Фарадея в α -Те O_2 . Среди немагнитных кристаллов достаточно большой эффект Фарадея наблюдается в кристалле парателлурита α -TeO₂. В [19] измерено значение угла оптического вращения в α -TeO₂, связанного с эффектом Фарадея, при длине волны $\lambda = 0.355$ мкм. При величине напряженности МП $H = 1.43 \times 10^5$ А/м получено значение угла поворота $\alpha_{\Phi} = 1.46$ град/мм. Соответствующая величина постоянной Верде в направлении оптической оси $V = 97.4 \times 10^{-4}$ град/А. Отметим, что при длине волны $\lambda = 0.633$ мкм постоянная Верде α-TeO₂ равна $V = 22.5 \times 10^{-4}$ град/А [14, 20], что соответствует углу вращения α_{Φ} = = 0.32 град/мм при $H = 1.43 \times 10^5$ А/м. Таким образом, парателлурит обнаруживает вблизи края фундаментального поглощения резкое усиление магнитооптических свойств. Высокое значение константы Верде кристаллов α-ТеО2 может быть использовано для создания модуляторов лазерного излучения с длиной волны 0.355 мкм, изготовляемых из кристаллов α-TeO₂ и основанных не на акустооптическом взаимодействии, а на эффекте Фарадея.

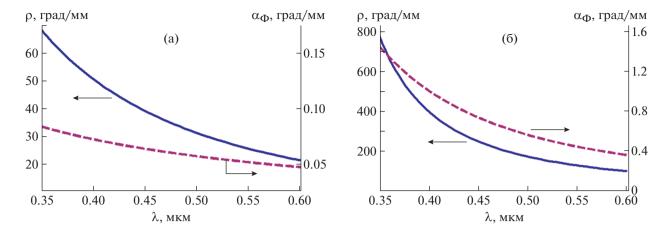


Рис. 1. Дисперсионные зависимости вращения плоскости поляризации света, связанного с оптической активностью (ρ) и с эффектом Фарадея (α_{Φ}), в кварце [15, 17] (а) и парателлурите α -TeO₂ [19] (б). Эффект Фарадея рассчитан при $H=1.43\times10^5~\mathrm{A/m}$.

Дисперсионную зависимость постоянной Верде в направлении оптической оси можно записать в виде [21]:

$$V = A/\lambda^2 + B/\lambda^4, \tag{9}$$

где $A = 1.3 \times 10^{-5} \, \text{мкм}^2 \cdot \text{рад/A}$, $B = 1.06 \times 10^{-6} \, \text{мкм}^4 \,$ рад/А. Иллюстрация дисперсии эффекта Фарадея в α -TeO₂ приведена на рис. 1б.

Отметим, что, хотя кристалл α -TeO $_2$ обладает достаточно большим значением постоянной Верде, его магнитное вращение значительно уступает по величине естественной ОА. При $\lambda=0.355$ мкм в [19] получено значение вращения ПП света $\rho=783$ град/мм. Это превышает полученное значение вращения за счет эффекта Фарадея более чем в 500 раз.

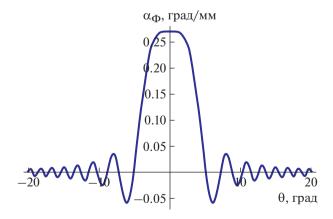


Рис. 2. Рассчитанные зависимости угла вращения α_{Φ} , связанного с эффектом Фарадея, от угла θ между направлением распространения света и осью четвертого порядка в кристалле KH_2PO_4 ; толщина кристалла d=1 мм, магнитное поле $H=10^6$ А/м [14].

Эффект Фарадея в KH_2PO_4 . В [14] рассчитан эффект Фарадея при разных направлениях распространения света для диамагнитного кристалла KH_2PO_4 (симметрия $\overline{4}2m$). На рис. 2 приведена зависимость угла Фарадея от угла между волновой нормалью и оптической осью кристалла. Угол Фарадея в направлениях, отличных от оптической оси, вычисляли по приближенной формуле

$$\alpha_{\Phi} = \alpha_{\Phi}^{0} \frac{\sin \Delta}{\Delta}, \quad \Delta = \frac{2\pi d}{\lambda} (n_{2} - n_{1}),$$
 (10)

где $n_2 - n_1$ — двупреломление кристалла для данного направления, d — толщина кристалла, $\alpha_{\Phi}^0 = \pi \Delta n_{\Phi}/\lambda$ — угол вращения Фарадея при распространении света в направлении оптической оси, Δn_{Φ} — циркулярное двупреломление, связанное с эффектом Фарадея. При небольшом отклонении волнового вектора от оптической оси угол Фарадея представляет собой угол поворота большой оси эллипса поляризации прошедшего эллиптически поляризованного света.

Отметим, что, хотя кристалл KH_2PO_4 обладает естественной OA, в направлении оптической оси она не проявляется в связи с симметрией $\overline{42}m$ [9].

Эффект Фарадея в двуосных кристаллах $AgGaGe_3Se_8$ и $Sn_2P_2S_6$. В [22] проведено измерение эффекта Фарадея в ромбическом кристалле $AgGaGe_3Se_8$ (класс симметрии mm2). Этот кристалл является прозрачным в диапазоне длин волн 0.6-16 мкм. Измерения проводили при распространении света в направлении одной из оптических осей в МП, параллельном этой оптической оси, при длине волны света $\lambda = 0.633$ мкм. Полученная зависимость угла Фарадея от величины МП приведена на рис. 3. Эта зависимость является линейной в соответствии с формулами (1), (2). Постоянная Верде для $AgGaGe_3Se_8$ в направлении

оптической оси $V = 5 \times 10^{-3}$ град/А при $\lambda = 0.633$ мкм [22], что является достаточно большой величиной среди немагнитных кристаллов. Таким образом, кристалл AgGaGe₃Se₈ может быть эффективным магнитооптическим материалом.

Для произвольного направления распространения света тензор эффекта Фарадея для класса симметрии mm2 записывается в виде [6]:

$$V = \begin{pmatrix} V_{11} & 0 & 0 \\ 0 & V_{22} & 0 \\ 0 & 0 & V_{33} \end{pmatrix}. \tag{11}$$

Исходя из вида тензора (11), вращение Фарадея в направлении разных оптических осей будет одинаковым при условии одинаковой величины МП, направленного вдоль оптической оси. Это отличает эффект Фарадея от естественной ОА; вращение, обусловленное ОА, в направлении разных оптических осей одинаково по модулю и противоположно по знаку.

В [23] исследован эффект Фарадея в моноклинном кристалле $Sn_2P_2S_6$ (класс симметрии m). Измерения проводили при распространении света в направлении одной из оптических осей в параллельном МП. Зависимость полученного угла Фарадея от приложенного МП, как и в случае кристалла AgGaGe₃Se₈, является линейной. При напряженности МП $H = 9.5 \text{ к} \ni = 7.6 \times 10^5 \text{ А/м по-}$ лучено значение $\alpha_{\Phi} = 7.1$ град/мм при длине волны $\lambda = 0.633$ мкм. Постоянная Верде в направлении оптической оси равна $V = 9.3 \times 10^{-3}$ град/А [23]. Таким образом, кристалл $Sn_2P_2S_6$ может использоваться в качестве магнитооптического материала. Отметим, что помимо значительного эффекта Фарадея кристалл Sn₂P₂S₆ обладает достаточно большой естественной ОА, $\rho \sim \pm 44$ град/мм при комнатной температуре. При температуре 337 К в этом кристалле имеет место фазовый переход, при этом симметрия меняется на 2/m и естественная ОА пропадает.

Для произвольного направления распространения света в кристалле класса *m* тензор эффекта Фарадея имеет вид [6]:

$$V = \begin{pmatrix} V_{11} & 0 & V_{13} \\ 0 & V_{22} & 0 \\ V_{31} & 0 & V_{33} \end{pmatrix}.$$
 (12)

При таком тензоре V оптическое вращение, связанное с эффектом Фарадея, может быть и одинаковым, и разным в направлении разных оптических осей при одинаковой величине параллельного оптической оси МП. Это зависит от расположения оптических осей. При этом оптическое вращение, обусловленное естественной ОА, в кристалле класса m может быть только оди-

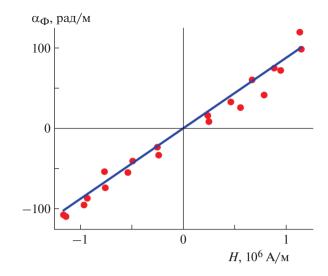


Рис. 3. Зависимость эффекта Фарадея от величины магнитного поля в кристалле $AgGaGe_3Se_8$ [22] при длине волны $\lambda=0.633$ мкм. Точки — экспериментальные данные, прямая — их линейная аппроксимация. Направление распространения света и приложенное магнитное поле параллельны одной из оптических осей

наковым по модулю и противоположным по знаку в направлении разных оптических осей.

Препятствием к практическому применению двуосных кристаллов является необходимость точного определения положения оптической оси, которое зависит не только от длины волны, но и от температуры и приложенного $M\Pi$.

Эффекты Фарадея и Керра в кристалле $Bi_{12}SiO_{20}$. Отметим, что не во всех кристаллах зависимость эффекта Фарадея от МП является линейной. В [24] исследованы эффект Фарадея и полярный МЭ Керра в нелегированном нецентросимметричном кристалле $Bi_{12}SiO_{20}$, пр. гр. I23. На рис. 4а представлена зависимость угла поворота ПП света ($\lambda = 0.633$ мкм) от величины индукции МП для кристалла $Bi_{12}SiO_{20}$ вдоль направления (100). Данная зависимость является нелинейной, присутствует асимметрия ветвей кривой. На рис. 46 представлена одна из петель "динамического" (изменяющегося во времени) гистерезиса угла поворота ПП. В любой точке петли при остановке сканирования наблюдалось явление релаксации верхней ветви кривой к нижней (время релаксации $\tau = 100$ c), совпадающей с кривой, представленной рис. 4а. На рис. 4в представлена зависимость от МП угла поворота ПП луча, отраженного от образца $Bi_{12}SiO_{20}$ (полярный МЭ Керра). Данная зависимость также является нелинейной, присутствуют выраженная асимметрия ветвей кривой и "динамический" гистерезис.

Полученные для $Bi_{12}SiO_{20}$ результаты интерпретированы в [24] в рамках модели комбиниро-

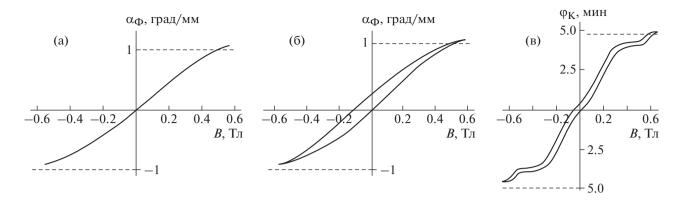


Рис. 4. Эффекты Фарадея (а, б) и Керра (в) в зависимости от величины магнитного поля в кристалле $Bi_{12}SiO_{20}$ [24].

ванного электромагнитогирационного эффекта. Электрогирационная часть вклада в угол поворота связывается с формированием продольного внутреннего электрического поля, индуцированного оптической ориентацией спинов. Показано, что в суммарный гирационный эффект вносит вклад магнетизм неподеленных электронных пар (Bi—O)-гептаэдров.

Эффект Фарадея в кристаллах редкоземельных гранатов. Изучению МЭ в кристаллах со структурой граната посвящено достаточно много работ [25—30]. Приведем пример проявления эффекта Фарадея для парамагнитного кристалла $Tb_3Ga_5O_{12}$, имеющего достаточно большое значение постоянной Верде (табл. 3). При комнатной темпера-

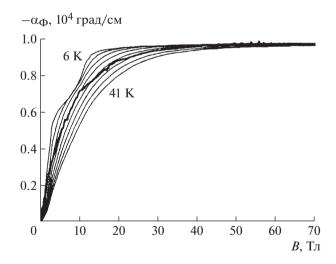


Рис. 5. Зависимости угла Фарадея α_{Φ} от магнитного поля B в кристалле $\mathrm{Tb_3Ga_5O_{12}}$ при длине волны 0.63 мкм. Жирная линия — экспериментальная зависимость $\alpha_{\Phi}(B)$ в адиабатическом режиме при начальной температуре образца 6 К. Тонкие линии — теоретические зависимости $\alpha_{\Phi}(B)$ в изотермическом режиме, полученные при температурах от 6 до 41 К через 5 К [27].

туре и длине волны 0.633 мкм получим V = 94.0 град/А [16], что соответствует углу поворота ПП $\alpha_{\Phi} = 7.5$ град/мм при B = 1 Тл ($H = 7.96 \times 10^5$ А/м).

Угол поворота α_{Φ} ПП света в $Tb_3Ga_5O_{12}$ равен сумме вкладов парамагнитных ионов Tb^{3+} и матрицы, образованной диамагнитными ионами галлия и кислорода. Диамагнитная составляющая угла α_{Φ} в отличие от парамагнитной не зависит от температуры [27].

В [27] исследован эффект Фарадея в кристалле ${\rm Tb_3Ga_5O_{12}}$ в сильном импульсном МП (до 75 Тл) со скоростью нарастания поля 10^7 Тл/с. На рис. 5 приведена экспериментальная зависимость угла Фарадея α_{Φ} от величины МП B, направленного вдоль $\langle 110 \rangle$, при начальной температуре образца 6 К. Также показаны теоретические зависимости $\alpha_{\Phi}(B)$ при низких температурах. Видно, что величина α_{Φ} достигает насыщения при МП ~ 40 Тл.

Отметим, что в других кристаллах гранатов с редкоземельными элементами также наблюдается достаточно большой эффект Фарадея. Например, для кристалла $Tb_3Al_5O_{12}$ величина постоянной Верде в ~1.3 раза больше, чем для $Tb_3Ga_5O_{12}$ [16, 28]. В [29] проведено сравнение значений постоянных Верде в тербий—скандий алюминиевых гранатах разного состава. Самая большая из полученных величин превышает постоянную Верде для $Tb_3Ga_5O_{12}$ приблизительно в 1.4 раза. В [30] исследован эффект Фарадея при низких температурах в кристалле $Sm_3Ga_5O_{12}$.

Кристаллы с большим эффектом Фарадея используются для создания вращателей Фарадея — устройств, поворачивающих ПП линейно поляризованного света в результате эффекта Фарадея. Вращатель Фарадея является основным элементом оптического изолятора Фарадея [31]. Для создания изолятора Фарадея толщина пластинки и величина МП подбираются таким образом, чтобы угол вращения был равен 45°. С обеих сторон

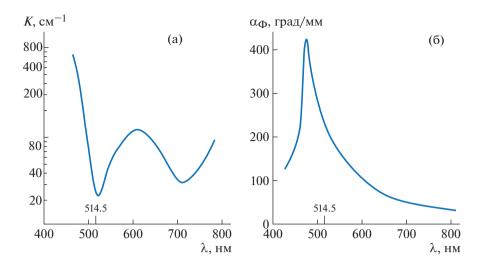


Рис. 6. Спектры коэффициента поглощения (a) и эффекта Фарадея (б) в кристалле FeBO₃ [36].

от вращателя помещаются поляризаторы, оси которых повернуты друг относительно друга на 45°. При распространении света в прямом направлении его поляризация на выходе из вращателя совпадает с направлением оси второго поляризатора, и свет свободно проходит. Но при распространении света в обратном направлении, так как угол Фарадея не зависит от направления распространения света, вышедший луч оказывается поляризован под углом 90° к оси первого поляризатора и полностью поглощается. Оптические изоляторы широко применяются в лазерной технике для защиты устройств лазеров от вредного воздействия отраженных сигналов [32].

3. МАГНИТООПТИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ В НЕКОТОРЫХ МАГНИТО-УПОРЯДОЧЕННЫХ КРИСТАЛЛАХ

Магнитооптические эффекты имеют наибольшую величину в ферромагнитных металлах, таких как железо, никель и кобальт. В то же время ферромагнитные металлы непрозрачны в видимом и ближнем ИК-диапазонах и обладают значительными оптическими потерями. Ферромагнитные диэлектрики обладают несколько меньшей величиной МЭ, но существенно меньшим коэффициентом поглощения. Среди них необходимо отметить висмутсодержащие ферриты-гранаты. В экспериментальных работах в 1970—80-х гг. достигнут существенный прогресс в получении материалов, обладающих одновременно большой магнитооптической активностью и малыми оптическими потерями [33]. Так, были созданы пленки состава $Bi_2DyFe_5O_{12}$ толщиной около 10 мкм, которые только незначительно меняли интенсивность прошедшего через них света, но поворачивали плоскость его поляризации на угол 45°. Полученные результаты позволили предложить ряд применений магнитооптических материалов в различных оптических устройствах. Некоторые из них получили практическое развитие. Например, на базе эффекта Фарадея созданы оптические невзаимные элементы, необходимые для устойчивой работы лазерных систем [33].

3.1. Примеры эффектов Фарадея и Керра

Эффекты Фарадея и Керра в $FeBO_3$. Борат железа $FeBO_3$ активно исследуется благодаря редкому комплексу свойств — магнитных, резонансных, оптических, магнитооптических, магнитоупругих. Сочетание некоторых из этих свойств в борате железа уникально. Так, прозрачность в видимой области спектра сосуществует в $FeBO_3$ с магнитным упорядочением. Кристалл $FeBO_3$ имеет тригональную кристаллическую структуру, пр. гр. $R\overline{3}c$ [34]. Этот кристалл является антиферромагнетиком со слабым ферромагнетизмом [35].

На рис. 6 представлены оптические спектры коэффициента поглощения и эффекта Фарадея для $FeBO_3$ [36]. Наименьшее поглощение приходится на длину волны 514.5 нм (рис. 6а). Видно, что кристалл $FeBO_3$ обладает значительным эффектом Фарадея в видимом диапазоне спектра (рис. 6б).

Эффективным средством изучения поверхностных магнитных свойств кристаллов являются отражательные МЭ — эффекты Керра [7]. Экваториальный эффект Керра состоит в изменении интенсивности света, отраженного от ферромагнетика при его намагничивании. Он характеризуется величиной $\delta = (I-I_0)/I_0$, где I_0 и I — интенсивности света, отраженного размагниченным и намагниченным ферромагнитным зерка-

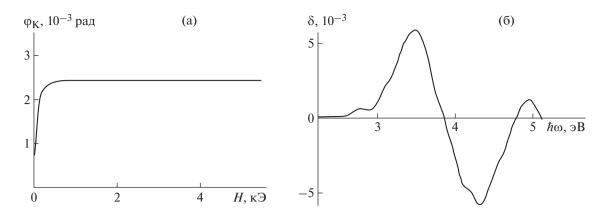


Рис. 7. Вращение плоскости поляризации для кристалла FeBO₃ при полярном эффекте Керра в зависимости от магнитного поля (а); спектральная зависимость экваториального эффекта Керра (б) для кристалла FeBO₃ [38].

лом соответственно. Величина δ пропорциональна компоненте намагниченности, лежащей в плоскости зеркала перпендикулярно плоскости падения света. Полярный эффект Керра состоит в повороте ПП отраженного света при намагничивании кристалла; угол поворота пропорционален перпендикулярной к плоскости ферромагнитного зеркала составляющей намагниченности. В [38] проведено измерение полярного и экваториального эффектов Керра для кристалла FeBO₃. Примеры полученных зависимостей приведены на рис. 7.

Эффекты Керра пропорциональны компонентам намагниченности, а глубина формирования магнитооптического сигнала очень мала (~10⁻² мкм [37]). Поэтому измерение различных эффектов Керра позволяет изучать полевые зависимости всех трех компонент намагниченности на поверхности образцов.

Эффект Фарадея в α -Fe₂O₃. Магнитные полупроводники – вещества, сочетающие в себе полупроводниковый тип проводимости с магнитным упорядочением – обладают рядом необычных физических свойств и находят активное практическое применение [39, 40]. В частности, они необходимы для создания нового поколения систем записи информации, магнитных головок, датчиков и т.д. К магнитным полупроводникам, представляющим особый интерес, относится гематит α -Fe₂O₃. По этой причине представляют интерес и МЭ в этом кристалле. На рис. 8а показана зависимость эффекта Фарадея от МП для гематита α -Fe₂O₃ при комнатной температуре [3]. Видно, что данная зависимость является линейной, но при определенной величине МП (около 4 кЭ) наклон прямой резко меняется. Кристалл α -Fe₂O₃ является антиферромагнетиком со слабым ферромагнетизмом. При комнатной температуре гематит обладает небольшим спонтанным магнитным моментом в базисной плоскости, составляющим $\sim 0.1\%$ от намагниченности подрешетки [3].

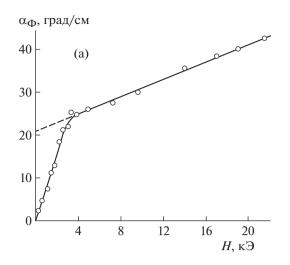
Эффект Фарадея в MnF_2 . Кристалл MnF_2 представляет интерес в качестве антиферромагнитного материала. На рис. 8б представлена зависимость эффекта Фарадея в MnF_2 от величины $M\Pi$ при T = 20 K [41]. Скачок эффекта связан с перестройкой магнитной структуры антиферромагнетика MnF₂, индуцированной сильным внешним МП. В данном случае эффект Фарадея является индикатором, позволяющим проследить этот процесс. В антиферромагнитном состоянии магнитные моменты ионов в MnF₂ ориентируются вдоль тетрагональной (оптической) оси. При наложении внешнего МП $H_{\rm kp}$ = 95 кЭ скачком происходит перестройка магнитной структуры. При $H > H_{\rm KD}$ намагниченность подрешеток устанавливается перпендикулярно приложенному полю. Магниторезонансный эффект Фарадея связан с магнитными восприимчивостями χ_{\parallel} при $H \le H_{\text{KD}}$ и χ_{\perp} при $H>H_{\rm kp}$. Скачок фарадеевского вращения обусловлен тем, что $\chi_{\parallel}<\chi_{\perp}$ при $T=20~{
m K}$ приблизительно в 5 раз [42].

3.2. Магнитная анизотропия кубических ферромагнетиков

Отметим, что при появлении намагниченности кубические кристаллы перестают быть оптически изотропными [3, 4, 7]. Под действием намагниченности происходит деформация оптической индикатрисы кристалла, которую можно выразить через изменение обратного тензора диэлектрической проницаемости B_{ij} [3]:

$$B_{ij} = B_{ij}^0 + \Delta B_{ij}, \quad \Delta B_{ij} = \rho_{ijkl} M_k M_l, \quad (13)$$

где ρ_{ijkl} — магнитооптический тензор четвертого ранга, M_k , M_l — компоненты тензора намагниченности. В кубических кристаллах $B_{ij}^0 = 1/n_0^2$, где n_0 —



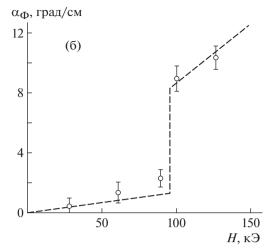


Рис. 8. Зависимость эффекта Фарадея от магнитного поля для кристалла α -Fe₂O₃ при **H** \parallel c, T = 295 K и λ = 1.15 мкм [3] (a); для кристалла MnF₂ при T = 20 K [3, 41] (6).

показатель преломления кубического кристалла в отсутствие намагниченности, а тензор ρ_{ijkl} имеет три ненулевые компоненты $\rho_{1111}=\rho_{11},~\rho_{1122}=\rho_{12},~\rho_{2332}=\rho_{44}$ [43]. Для характеристики магнитооптической анизотропии кубических ферромагнетиков вводится соотношение [3]:

$$a = \rho_{44}/(\rho_{11} - \rho_{12}).$$
 (14)

Если a=1, то при любой ориентации намагниченности двупреломление будет одинаковым — такой кристалл является магнитооптически изотропным. При $a \neq 1$ двупреломление наблюдается даже при распространении света вдоль направления намагниченности, что в сочетании с эффектом Фарадея приводит к гироанизотропии среды — сосуществованию двупреломления и гиротропии.

В общем случае под действием намагниченности кубический кристалл из оптически изотропного превращается в двуосный, а положение оптических осей зависит от знака и величины параметра магнитооптической анизотропии а [44].

На рис. 9а показано изменение величины $\beta = 2\pi\Delta n/\lambda$, где Δn — магнитное двупреломление, при вращении кристалла вокруг направления распространения света для двух ферритов-гранатов с разными величинами a: для $Eu_3Fe_5O_{12}$ с a=0.98 и $Sm_3Fe_5O_{12}$ с a=0.62 [44]. Видно, что во втором случае изменение β при повороте кристалла гораздо существеннее.

В сложнокомпонентных ферритах-гранатах типа (Gd, Tb, Eu) $_3$ Fe $_5$ O $_{12}$ могут проявляться отклонения от кубической симметрии и в отсутствие внешнего МП [45]. На рис. 9б показано изменение величины двупреломления света при вращении пластинки (Gd, Tb, Eu) $_3$ Fe $_5$ O $_{12}$, вырезанной параллельно естественной грани (110), вокруг направления распространения света. В отсутствие

внешнего поля кривая вращения симметрична относительно нулевой линии. При наличии внешнего поля кривая становится несимметричной относительно нулевой линии, однако характер ее симметрии сохраняется [3]. Видно, что приведенные на рис. 9б зависимости существенно отличаются от соответствующих зависимостей для кубических ферритов-гранатов (рис. 9а).

3.3. Зависимость эффекта Фарадея от температуры

Магнитооптические эффекты чувствительны к изменению магнитной структуры кристаллов. Поэтому они существенно зависят от температуры. Изучение изменения эффектов Фарадея и Коттона—Мутона в зависимости от температуры может дать информацию о магнитных фазовых переходах в исследуемом кристалле [3].

На рис. 10а проиллюстрировано изменение угла Фарадея в кристалле $Gd_3Fe_5O_{12}$ в зависимости от температуры при прохождении точки компенсации намагниченности. В этой точке угол Фарадея меняет знак, а свет становится частично деполяризованным [46].

В [47] проведено исследование эффекта Фарадея в ромбическом кристалле $TbAlO_3$ вдоль разных кристаллографических осей. На рис. 106 показана измеренная в направлении [110] зависимость от температуры угла θ поворота большой оси эллипса поляризации света при эффекте Фарадея в $TbAlO_3$. Так как $TbAlO_3$ — двуосный кристалл, полученная величина зависит от двупреломления и имеет осциллирующий характер. Амплитуда осцилляций пропорциональна углу фарадеевского вращения α_{Φ} , а их период — величине естественного двупреломления Δn . На

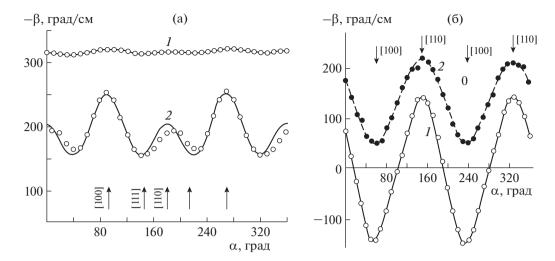


Рис. 9. Магнитное двупреломление в ферритах со структурой граната: а — в кубических ферритах-гранатах $Eu_3Fe_5O_{12}$ (I) и $Sm_3Fe_5O_{12}$ (I) и $Sm_3Fe_5O_{12}$ (I) и $Sm_3Fe_5O_{12}$ (I) и $Sm_3Fe_5O_{12}$ (I) в зависимости от поворота пластинки кристалла (I10) вокруг луча света. Стрелками показана ориентация намагниченности в плоскости (I10). Внешнее магнитное поле: а — I1 к I3, б — I4 = 0 (I7) и I2 к I3 (I4). Свет падает нормально, I4 (I10), I3 = I4 мкм, I5 = I5 К.

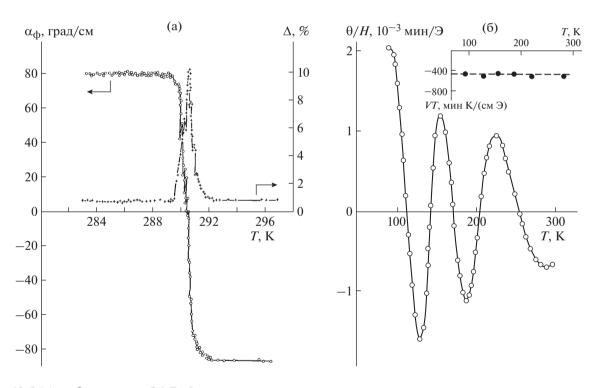


Рис. 10. Эффект Фарадея α_{Φ} в $Gd_3Fe_5O_{12}$ при температурном прохождении точки компенсации намагниченности при H=2.6 к Θ . Приведено также поведение деполяризации света Δ в этой геометрии (**H**, **k** \parallel [100]) [3] (а). Температурные зависимости угла поворота большой оси эллипса поляризации θ (основной рисунок) и постоянной Верде V (вставка) в кристалле $TbAlO_3$, измеренные в направлении [110] на длине волны $\lambda = 506$ нм [47] (6).

вставке к рис. 10б изображена температурная зависимость величины VT, где V- постоянная Верде. Данная величина в пределах погрешности измерений остается постоянной, из чего следует, что для данного направления $V \sim 1/T$ [47]. Такая

зависимость существенно отличается от зависимости $V \sim \chi$ (χ — магнитная восприимчивость), полученной в [48] при исследовании эффекта Фарадея вдоль оси a этого же кристалла. Такое различие, по-видимому, обусловлено малостью

вклада не зависящего (или слабо зависящего) от температуры механизма ван-флековского "смешивания" в фарадеевское вращение $TbAlO_3$, измеренное вдоль оси [110] [47].

4. ЭФФЕКТ ФАРАДЕЯ В ПЛЕНКАХ

Магнитные материалы условно можно разделить на две группы. К первой относятся относительно прозрачные магнитные материалы — ферриты-гранаты, ортоферриты, ферриты со структурой шпинели и ряд других. Ко второй группе относятся интерметаллические соединения, например MnBi, MnAs. Эти материалы обладают достаточно большим коэффициентом поглощения в видимом и ИК-диапазонах и используются в виде тонких пленок толщиной менее 0.1 мкм [7].

Среди относительно прозрачных магнитных материалов наибольшее практическое применение нашли ферриты-гранаты, используемые для создания различных устройств для отображения и обработки оптической информации.

Редкоземельные ферриты-гранаты характеризуются общей формулой $R_3\mathrm{Fe}_5\mathrm{O}_{12}$. Их кристаллическая структура изоморфна структуре минерала граната и представляет собой ОЦК-решетку [49]. Оптические свойства редкоземельных ферритовгранатов в основном определяются ионами железа, и на фоне сравнительно слабого поглощения возникают узкие пики поглощения, связанные с электронными переходами внутри частично заполненной 4f-оболочки редкоземельных ионов. Ферриты-гранаты характеризуются высокой прозрачностью в ближней ИК-области спектра [7]. Так, иттриевый феррит-гранат $Y_3\mathrm{Fe}_5\mathrm{O}_{12}$ имеет окно прозрачности в области длин волн 1.3-5.5 мкм [50, 51].

Ферриты-гранаты являются исключительно удобным объектом для проверки различных моделей теории магнетизма и изучения магнитных фазовых переходов. Точность стехиометрического состава гранатов (в гранате в отличие от других типов ферритов не содержится незаполненных позиций) выгодно отличает их от таких оксидных соединений, как шпинели и перовскиты, которые легко образуют дефектные структуры и потому не позволяют исследовать многие закономерности процессов и явлений в "чистом виде". Специфика структуры граната, допускающая изоморфные замещения, дает возможность вводить одни и те же ионы в различные кристаллографические позиции и исследовать эффекты кристаллических полей различной симметрии. Особый интерес в качестве модельного материала представляет иттриевый феррит-гранат (Y_3 Fe $_5$ O $_{12}$), имеющий две магнитные подрешетки [7]. $Y_3Fe_5O_{12}$ используется как основа при разработке материалов магнитоэлектроники, а также в СВЧ-технике [4, 7, 52, 53].

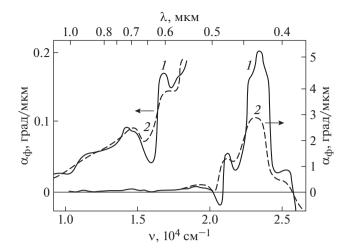


Рис. 11. Дисперсия эффекта Фарадея в $Y_3Fe_5O_{12}$ при температурах 77 К (*I*) и 295 К (*2*) [54].

Диапазон применения ферритов-гранатов исключительно широк — от материалов для оптических квантовых генераторов до многочисленных устройств в каналах обработки СВЧ-сигналов и оптической информации, сверхбольших интегральных схем памяти, датчиков физических полей различной природы и т.п. [4, 7, 52, 53].

На рис. 11 изображены спектры эффекта Фарадея для тонких пленок $Y_3Fe_5O_{12}$ при комнатной температуре и при 77 К [7, 54]. В магнитооптических спектрах проявляются почти все линии поглощения, но основной вклад в дисперсию фарадеевского вращения дают переходы, расположенные в УФ-области спектра. Эффект Фарадея в $Y_3Fe_5O_{12}$ относительно невелик, так как вклады указанных переходов имеют разные знаки. Из рис. 11 видно, что при уменьшении длины волны света происходит рост эффекта Фарадея. Кроме того, в спектре наблюдаются особенности, связанные с различными оптическими переходами. Максимум фарадеевского вращения в видимой области спектра, равный 2.8 град/мкм при комнатной температуре, достигается в районе $\lambda =$ = 0.435 мкм. При T = 77 K максимальное значение угла Фарадея увеличивается почти вдвое (рис. 11) [7].

В табл. 4 приведены значения угла Фарадея (в град/см) в редкоземельных ферритах-гранатах R_3 Fe₅O₁₂ при $\lambda = 1.064$ мкм и T = 295 K [55]. На рис. 12 показаны спектральные зависимости магнитного кругового дихроизма для пленок галлий-замещенных ферритов-гранатов [7, 56].

Исследование спектров комплексного эффекта Керра обеспечивает получение исчерпывающей информации об основных магнитооптических особенностях материала. Измерения могут проводиться на поликристаллических образцах строго контролируемого состава. На рис. 13 изоб-

Таблица	4.	Значения	угла	Фарадея	(B	град/см) для
R_3 Fe ₅ O ₁₂	пр	и разных В	≀, λ =	1.064 мкм	, <i>T</i>	= 295 K [55]

3 3 12		-		-	
Y	280	Tb	535	Tm	115
Sm	15	Dy	310	Yb	12
Eu	167	Но	135	Lu	200
Gd	65	Er	120	Nd	-840

ражены спектры полярного эффекта Керра для поликристаллических образцов ферритов-гранатов разных составов [57]. Видно, что замещение ионов железа приводит к уменьшению вращения ПП света, связанного с эффектом Керра, практически во всем рассмотренном спектральном диапазоне. Это обусловлено в первую очередь уменьшением эффективного обменного поля.

4.1. Фемтосекундная динамика эффекта Фарадея в пленках

В [58] впервые зарегистрирована сверхбыстрая динамика эффекта Фарадея в фемтосекундном (1 фс = 10^{-15} с) временном диапазоне при прохождении лазерных импульсов через наноструктуры, в которых свет замедляется в десятки раз. Показано, что эффект Фарадея в одиночном лазерном импульсе может как расти, так и убывать со временем, это зависит от величины набега фазы внутри наноструктуры. По мнению ученых, полученные результаты открывают совершено новые

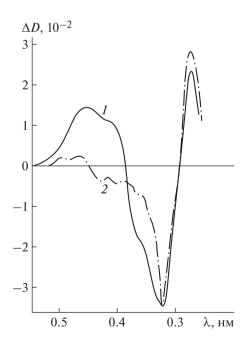


Рис. 12. Спектральные зависимости магнитного кругового дихроизма эпитаксиальных пленок составов $Bi_{0.5}Tm_{2.5}Fe_{3.9}Ga_{1.1}O_{12}$ (*1*) и $Y_{2.6}Sm_{0.4}Fe_{3.8}Ga_{1.2}O_{12}$ (*2*) [7, 56].

перспективы для систем оптической обработки информации, в том числе для создания световых компьютеров, в которых вместо электронов работают исключительно фотоны. Также возможна разработка фемтосекундного поляризатора, которым можно будет управлять при помощи МП. Подобное устройство требуется для квантовых вычислений, молекулярной химии, а также оптической передачи данных.

В [58] использована авторская методика детектирования интенсивности и поляризации коротких лазерных импульсов с разверткой по времени, а также новый алгоритм моделирования наблюдаемых эффектов. Схема экспериментальной установки показана на рис. 14.

На рис. 15 приведена экспериментальная фемтосекундная динамика фарадеевского вращения для тонкой магнитной пленки феррита-граната (Bi,Lu,Eu,Tm)₃(Fe,Ga,Al)₅O₁₂ на подложке из гадолиний-галиевого граната Gd₃Ga₂(GaO₄)₃ [58, 59]. Центральная длина волны фемтосекундного лазерного импульса перестраивается в диапазоне 790—810 нм. Имеется спектральная периодичность ввиду интерференции Фабри—Перо для различных моментов времени. Период осцилляций сохраняется, а амплитуда со временем растет. Из рис. 15 видно, что для подобной структуры угол Фарадея может как увеличиваться, так и уменьшаться со временем при разных длинах волн.

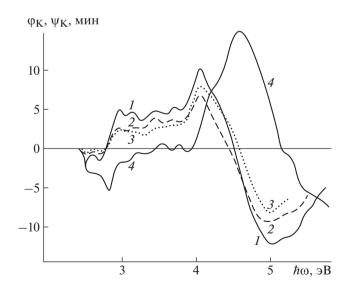


Рис. 13. Дисперсия эффекта Керра. Вращение ϕ_K для образцов составов $Y_3Fe_5O_{12}$ (*I*), $Y_3Fe_{4.3}Al_{0.7}O_{12}$ (*2*), $Y_3Fe_{4.5}In_{0.5}O_{12}$ (*3*), эллиптичность ψ_K для образца состава $Y_3Fe_5O_{12}$ (*4*) [57].

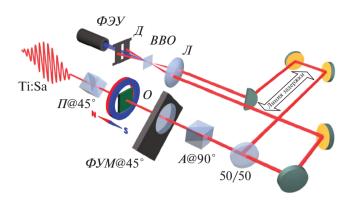


Рис. 14. Установка для измерения фемтосекундной динамики эффекта Фарадея. Ті:Sа — фемтосекундный титан-сапфировый лазер, П — поляризатор, О — образец, помещенный в магнитное поле, обозначенное стрелкой N—S, ФУМ — фотоупругий модулятор, А — анализатор, Л — линза, ВВО — нелинейный кристалл β -бората бария, ФЭУ — фотоэлектронный умножитель, Д — диафрагма [58].

5. МАГНИТНЫЕ ФОТОННЫЕ КРИСТАЛЛЫ

Современный уровень развития техники требует уменьшения размеров оптических элементов, что накладывает существенные ограничения на размеры их составных частей. В частности, возникает необходимость использовать магнитные материалы размером ~1 мкм или даже меньше, но обладающие существенными МЭ. Этого не достичь чисто химическим подходом, в котором большие величины МЭ достигаются подбором оптимального состава магнитного вещества. В последние десятилетия получил распространение новый подход, в котором необходимые оптические свойства материалов получают не только за счет изменения химического состава, но и за счет искусственно созданной геометрической структуры. Характерный размер геометрической структуры должен быть сравним или меньше длины волны используемого излучения. Ярким примером подобных структур являются фотонные кристаллы ($\Phi \mathbf{K}$).

Фотонные кристаллы — это периодические диэлектрические или металло-диэлектрические ма-

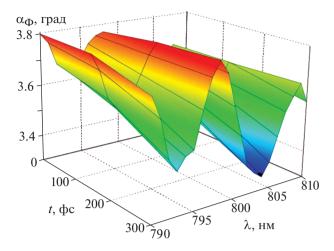


Рис. 15. Экспериментальная фемтосекундная динамика эффекта Фарадея в магнитной пленке ферритаграната (Bi, Lu, Eu, Tm)₃(Fe, Ga, Al)₅O₁₂ толщиной 16 мкм на монокристаллической подложке из гадолиний-галиевого граната $Gd_3Ga_2(GaO_4)_3$ [58, 59].

териалы с периодом структуры порядка длины волны электромагнитного излучения в видимом диапазоне. В качестве примера одномерного ФК можно привести многослойную структуру из чередующихся слоев двух типов (рис. 16а). Система параллельных отверстий в диэлектрическом слое формирует двумерный ФК (рис. 16б), а плотно упакованные наносферы кварца представляют собой трехмерный ФК (рис. 16в) [60].

При использовании в ФК магнитных материалов возникает возможность управления оптическими свойствами ФК с помощью внешнего МП. Это может применяться в современных устройствах обработки информации и оптических микросхемах. Исследованию магнитных фотонных кристаллов ($\mathbf{M}\mathbf{\Phi}\mathbf{K}$) посвящено множество работ, например [61–66].

Впервые МФК, работающие в ближней ИК и видимой областях спектра, предложены и теоретически изучены в 1997 г. [61]. В данной работе изучен эффект Фарадея в одномерных МФК, представляющих собой многослойные пленки из

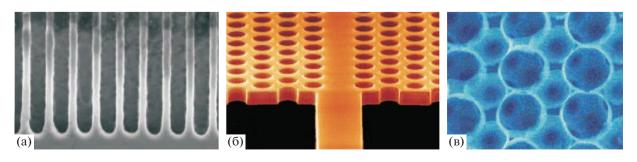


Рис. 16. Одномерные (а), двумерные (б) и трехмерные (в) фотонные кристаллы [60].

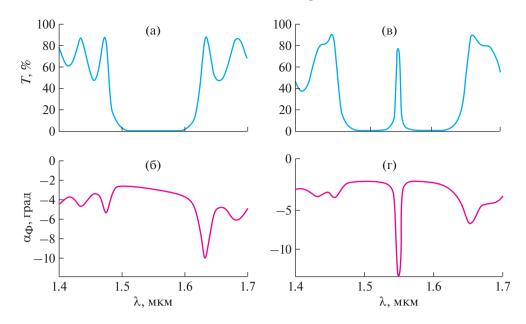


Рис. 17. Оптические свойства в ближнем ИК-диапазоне одномерного магнитного фотонного кристалла, состоящего из 30 пар магнитных и немагнитных слоев с идеальной периодичностью (а, б) и со структурным дефектом (в, г) [60].

хаотично чередующихся слоев висмут-замещенного иттриевого феррита-граната и кварца. Для определенных частот излучения при оптимально подобранных параметрах структуры было обнаружено увеличение эффекта Фарадея более чем в 300 раз по сравнению с аналогичной однородной средой. Впоследствии были теоретически и экспериментально изучены несколько других схожих одномерных фотонных материалов (например, [65]).

В качестве примера на рис. 17а, 176 показаны зависимости коэффициента пропускания и угла Фарадея для одномерного ФК, настроенного на ближний ИК-диапазон (проектировочная длина волны 1.55 мкм) [60]. Кристалл состоит из 30 пар магнитного и немагнитного слоев. Усиление эффекта Фарадея возникает на границе запрещенной зоны, т.е. в районе длин волн 1.49 и 1.61 мкм. Оказывается, именно на этих длинах волн резко возрастает групповая скорость света. Это приводит к тому, что возрастает эффективное время взаимодействия волны с намагниченностью материала, а значит, увеличивается эффект Фарадея. Важной особенностью резонансов на граничных частотах является то, что положения максимумов прохождения и фарадеевского вращения практически совпадают. Это позволяет использовать ФК в качестве миниатюрных элементов, вращающих ПП на большие углы.

В одномерных МФК можно создать структурные дефекты — несколько раз изменить порядок следования слоев и тем самым получить один или несколько слоев с удвоенной толщиной. Наличие таких дефектов приводит к появлению в фотон-

ной запрещенной зоне узких резонансных уровней, на частотах которых прохождение света близко к стопроцентному (рис. 17в). Эффект Фарадея при этом резко возрастает (рис. 17г). В результате удается получить пик пропускания нужной ширины и большой угол Фарадея. К примеру, на длинах волн ближнего ИК-диапазона с помощью таких фотонных материалов удается получить угол поворота ПП света на 45° на расстоянии всего 1.5 мкм, в то время как для той же однородной среды указанный угол поворота достигается на расстоянии, в 150 раз большем [60].

Наряду с одномерными МФК активно исследуются двумерные и трехмерные МФК [67-69]. В большинстве случаев экспериментальной реализации эти структуры представляют собой коллоидные растворы упорядоченных частиц сферической или цилиндрической формы. В [67] описаны полученные двумерные коллоидные МФК. состоящие из стеклянных волокон, покрытых никелем. В качестве примера эффекта Фарадея в трехмерном МФК приведем частотную зависимость фарадеевского вращения (рис. 18), полученную в [68] для трехмерного коллоидного МФК, состоящего из упорядоченно расположенных кварцевых сфер, промежутки между которыми заполнены магнитной жидкостью (насыщенным раствором нитрата диспрозия в глицерине). Из рис. 18 видно, что при приближении к частоте, соответствующей одной из фотонных запрещенных зон МФК, эффект Фарадея резко возрастает. При этом максимальная величина эффекта Фарадея достигается не непосредственно в критической точке ω_{n0} , а вблизи нее. Это обстоятельство является важным. При частоте излучения, совпадающей с критической частотой, возникает резкое уменьшение коэффициента прохождения излучения через ФК, что сильно осложняет наблюдение и использование эффекта Фарадея. Поэтому желательно работать на частотах, пусть незначительно, но отличающихся от критической. Использование фотонных структур способно дать усиление эффекта Фарадея на 3 порядка по сравнению с соответствующей однородной средой [66].

Как и в случае одномерных МФК, в двумерные и трехмерные МФК можно вводить структурные дефекты с целью получения определенных свойств [69]. Также существует ряд работ, посвященных теоретическому исследованию двумерных и трехмерных МФК, например [70, 71].

Для прикладной магнитооптики необходимы материалы с сильным фарадеевским вращением и слабым оптическим поглощением, поэтому для сравнения магнитооптических материалов вводят характеристический параметр — магнитооптическую добротность Θ , определяемую как отношение удвоенного удельного фарадеевского вращения α_{Φ} к коэффициенту K поглощения материала: $\Theta = 2\alpha_{\Phi}/K$.

В [59] изучены спектры пропускания и эффекта Фарадея для двух видов диэлектрических структур различной добротности, не содержащих металлических включений: высокодобротных одномерных МФК и магнитных пленок низкой добротности.

На рис. 19а представлена спектральная зависимость коэффициента пропускания и фарадеевского вращения для высокодобротного МФК с одним магнитным слоем [59]. Образец состоит из пяти пар чередующихся четвертьволновых слоев SiO_2 и Ta_2O_5 . Далее идет полуволновой слой иттриевого феррита-граната, легированного висмутом, после которого - снова пять пар слоев SiO_2/Ta_2O_5 . Фотонная запрещенная зона этого образца лежит в диапазоне длин волн 700—1000 нм. Длина волны микрорезонаторной моды равна 895 нм (пропускание в этой точке 57%) и сдвинута в красную область спектра относительно центра фотонной запрещенной зоны. Значение фарадеевского вращения максимально для той же длины волны и достигает значения 0.75° с величиной добротности 45.

В качестве примера низкодобротной магнитной пленки в [59] рассмотрена пленка ферритаграната (Bi,Lu,Eu,Tm) $_3$ (Fe,Ga,Al) $_5$ O $_{12}$ толщиной 16 мкм на монокристаллической подложке из гадолиний-галиевого граната $Gd_3Ga_2(GaO_4)_3$. Добротность данной структуры равна 2. На рис. 196 показаны спектр пропускания этого образца и спектр фарадеевского вращения. Зависимости имеют спектральную периодичность благодаря

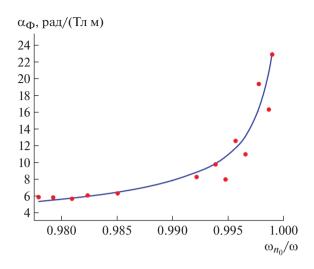


Рис. 18. Рост фарадеевского вращения при приближении к границе фотонной запрещенной зоны в трехмерном фотонном кристалле. Точки — экспериментальная зависимость, линия — рассчитанная [66].

многолучевой интерференции — интерференции Фабри—Перо. Значения коэффициента пропускания пленки лежат в диапазоне 55–65%. Абсолютные значения фарадеевского вращения для пленки оказываются больше, чем для МФК, но удельное вращение в МФК на порядок выше.

6. ПЛАЗМОННЫЕ КРИСТАЛЛЫ

Магнитооптические эффекты могут быть усилены за счет возбуждения собственных волн структуры, в частности, в металло-диэлектрических структурах при возбуждении поверхностных плазмон-поляритонов (ППП). ППП-волны представляют собой связанные колебания электромагнитного поля и электронного газа металла, распространяющиеся вдоль границы раздела между металлом и диэлектриком [72]. При этом электромагнитное поле волны локализовано вблизи границы между двумя средами. Структуры, в которых возможно возбуждение ППП, в настоящее время вызывают повышенный интерес, что привело к возникновению нового раздела современной оптики — плазмоники [73].

Большая значимость ППП обусловлена высокой степенью их локализации вдоль границы раздела между металлом и диэлектриком и возникающей вследствие этого концентрацией электромагнитной энергии. Это приводит к усилению различных оптических эффектов. Кроме того, локализация электромагнитного поля позволяет эффективно сочленять оптические элементы и устройства электроники [74]. Также ППП могут быть использованы для передачи информации в специальных плазмонных микросхемах по металлическим проводам, по которым одновременно

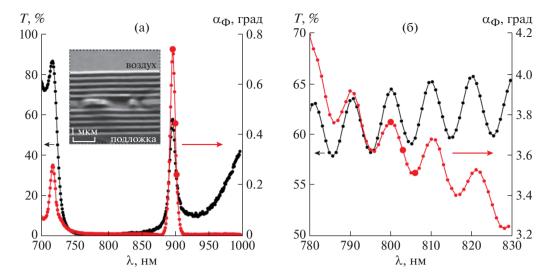


Рис. 19. Экспериментальные спектры коэффициента пропускания (T) и фарадеевского вращения (α_{Φ}) образцов магнитного фотонного кристалла (а) и пленки феррита-граната (б). Вставка — СЭМ-изображение магнитного фотонного кристалла [58, 59].

могут передаваться сигналы в виде импульсов электрического тока [75, 76]. В настоящее время предложено много различных устройств, основанных на возбуждении и распространении ППП, например плазмонные модуляторы, переключатели, интерферометры и металлические волноводы [77].

Известно [73], что прямое возбуждение светом плазмонных колебаний невозможно. Для этого необходимы специальные приспособления в виде призм (рис. 20а, 20б) или дифракционных решеток (рис. 20в).

Металло-диэлектрические структуры, в которых металл или диэлектрик перфорирован периодической системой щелей или отверстий, представляют собой фотонный кристалл для ППП, поэтому по аналогии их можно назвать "плазмонными кристаллами".

В [78] дается теоретическое описание усиления эффектов Фарадея и Керра (рис. 21) в плазмонных кристаллах. В перфорированной квадратами двумерной металлической решетке наблюдается эффект оптического сверхпропускания

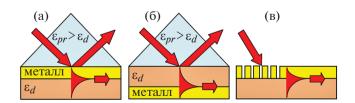


Рис. 20. Методы возбуждения поверхностных плазмон-поляритонов: а — конфигурация Кретчмана, б — конфигурация Отто, в — дифракция на решетке [66].

(рис. 21а). На верхней границе возбуждается ППП, который, туннелируя через металлическую пленку, возбуждает блоховскую волноводную моду в диэлектрическом магнитном слое. Электромагнитные волны рассеиваются на отверстиях и частично излучаются в дальнюю зону. Присутствие МП приводит к преобразованию TE-моды в ТМ-моду, т.е. к фарадеевскому вращению (рис. 21а, 21б). Для его усиления частоты ТЕ- и ТМ-мод должны совпадать, что достигается подбором толщины диэлектрического магнитного слоя. Согласно [78] можно достичь усиления эффекта Фарадея за счет плазмонно-волноводной моды в 9 раз по сравнению с тонкой магнитной пленкой той же толщины. В той же геометрии было продемонстрировано усиление полярного эффекта Керра (рис. 21в). Эллиптичность прошедшего света (и отраженного света в случае эффекта Керра) равна нулю в точке, соответствующей максимуму вращения ПП (рис. 216, 21в).

В плазмонных кристаллах с двумерной периодичностью есть возможность усиления эффекта Фарадея за счет возбуждения ППП, распространяющихся во взаимно ортогональных направлениях [66]. Пусть на плазмонный кристалл нормально падает свет, поляризованный вдоль оси х (рис. 22а). Если частота падающего света совпадает с частотой возбуждения ППП, то падающая волна возбудит две плазмонные волны, распространяющиеся вдоль оси х и противоположно ей. Если магнитный слой не намагничен, ППП вдоль оси у не появится, так как падающая волна не имеет соответствующих компонент электромагнитного поля. Но такое возможно, если магнитная пленка намагничена в полярной конфигурации. При возбуждении ППП вдоль оси у в ближнем

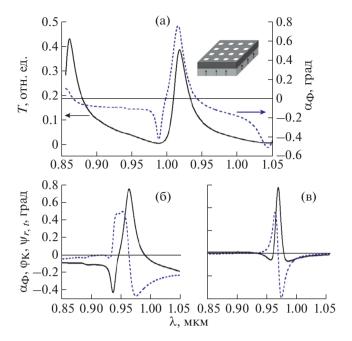


Рис. 21. Магнитооптические характеристики плазмонного кристалла с двумерной периодичностью: а — спектры оптического пропускания T (сплошная линия) и угла Фарадея α_{Φ} (штриховая линия), на вставке вид плазмонного кристалла; б — спектры угла Фарадея α_{Φ} (сплошная линия) и эллиптичности прошедшего света ψ_{t} (штриховая линия); в — спектры угла полярного эффекта Керра ϕ_{K} (сплошная линия) и эллиптичности отраженного света ψ_{r} (штриховая линия) [78].

электромагнитном поле появляется компонента электрического поля, ортогональная к падающей поляризации. В результате рассеяния на отверстиях структуры эта компонента влияет на поля-

ризацию прошедшего света и вносит дополнительный вклад в поворот ПП, связанный с эффектом Фарадея, поэтому на частоте возбуждения ППП возникает резонанс. На рис. 226 показан результат моделирования для плазмонного кристалла, в котором ППП возбуждается при $\lambda = 808$ нм [66]. Как следует из рис. 226, именно на этой длине волны наблюдается максимум угла Фарадея. При этом угол Фарадея увеличивается в 3 раза по сравнению со случаем магнитной пленки, не покрытой золотой решеткой.

На рис. 23 показаны спектры угла Фарадея, измеренные для одномерных плазмонных кристаллов в случае нормального падения света TM-поляризации (перпендикулярно щелям решетки) [66]. Плазмонные кристаллы представляли собой тонкие магнитные пленки (толщина 150 нм) на подложках, поверх которых наносились решетки из золота с шириной полосок золота l=150 нм и толщиной h=65 нм. Были рассмотрены три образца, различающиеся величиной зазора между золотыми полосками d-l, где d — период решетки.

Коэффициент усиления угла Фарадея по сравнению с однородной магнитной пленкой, не покрытой металлической решеткой, достигает наибольшей величины 8.8 на длине волны $\lambda = 960$ нм для плазмонного кристалла с периодом 495 нм (рис. 23a). При этом $\alpha_{\Phi} = 0.52^{\circ}$ и $\alpha_{\Phi}^{0} = 0.06^{\circ}$. Ширина резонанса превышает 10 нм. Коэффициент усиления уменьшается при уменьшении периода плазмонного кристалла. Максимум угла Фарадея наблюдается вблизи минимума коэффициента пропускания (рис. 236), при этом коэффициент пропускания достаточно большой и составляет 36%. Это связано с тем, что ширина щелей в золо-

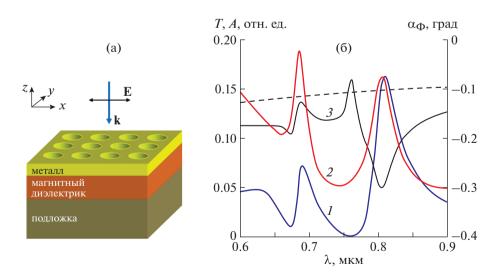


Рис. 22. Схема двумерного плазмонного кристалла и направление падения света (а); спектры коэффициентов оптического пропускания T(I), поглощения A(2) и угла Фарадея $\alpha_{\Phi}(3)$ для двумерного плазмонного кристалла. Штриховая линия показывает угол Фарадея для случая непокрытой пленки (б) [66].

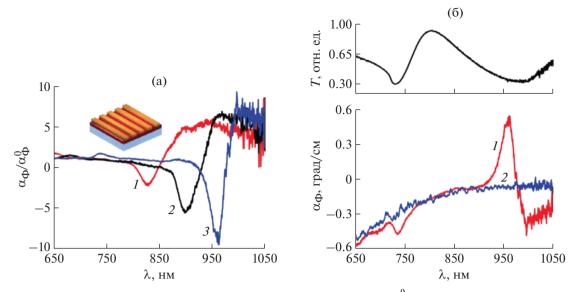


Рис. 23. Спектры угла Фарадея α_{Φ} , нормированного на величину угла Фарадея α_{Φ}^0 для однородной магнитной пленки, не покрытой металлической решеткой, для трех одномерных плазмонных кристаллов с периодами d=400 (I), 450 (2) и 495 нм (3) (a). Сверху — коэффициент пропускания для плазмонного кристалла с d=495 нм, снизу — спектры угла Фарадея плазмонного кристалла (d=495 нм, кривая I) и однородной магнитной пленки (кривая I). Свет ТМ-поляризован и падает по нормали к образцу (I) [I66].

той решетке примерно в 2 раза превосходит ширину золотых полосок [66].

7. МАГНИТООПТИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ В ГРАФЕНЕ И ПОДОБНЫХ МАТЕРИАЛАХ

Хорошо известно, что углерод, являясь одним из самых распространенных в природе химиче-

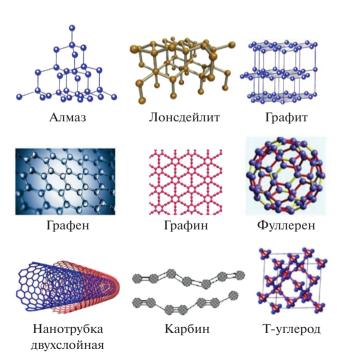


Рис. 24. Аллотропные модификации углерода [79-83].

ских элементов, отличается большим числом своих модификаций: алмаз, лонсдейлит, графит, графен, графин, фуллерен, нанотрубки, карбин, Т-углерод (рис. 24) [79—83].

7.1. Эффекты Фарадея и Керра в графене

Теоретически графен (или "двумерный графит") изучался и широко использовался для описания свойств различных материалов на основе углерода с середины XX века [84-86]. Графен был известен как неотъемлемая часть 3D-материалов. Возможность существования двумерных (2D) кристаллов долгое время ставили под сомнение, ссылаясь на авторитет Л.Д. Ландау и Р. Пайерлса, показавших в 30-х годах прошлого века, что силы межатомного взаимодействия неизбежно должны свернуть их в трубку или смять в гармошку [87, 88]. Однако в 2004 г. К.С. Новоселов и А.К. Гейм сумели получить приемлемые для исследования и практического использования монослои графена простым отшелушиванием от графита при помощи обыкновенного скотча [89]. В 2010 г. А.К. Гейму и К.С. Новоселову присуждена Нобелевская премия по физике "за новаторские эксперименты по исследованию двумерного материала графена". Позднее были предложены другие способы получения графена: термическим разложением SiC, химическим расслоением графита, под действием серной или соляной кислот, в растворе аммиака [80, 90, 91].

Графен представляет собой двумерную аллотропную модификацию углерода (рис. 25) [92]. Кристаллическая решетка графена состоит из правильных шестиугольников. В элементарной ячейке кристалла *CDEF* (рис. 25) находятся два атома, обозначенные A и B и относящиеся к разным подрешеткам. Кратчайшее расстояние a_0 между двумя соседними атомами в решетке равно 0.142 нм. Постоянная решетки равна $2a_0\sin(60^\circ) = 0.246$ нм. Площадь элементарной ячейки составляет 0.051 нм², концентрация атомов 3.9×10^{15} см $^{-2}$.

Каждый атом четырехвалентного углерода связан ковалентно с тремя соседними атомами углерода, расположенными в плоскости, поэтому угол между связями составляет 120° , а четвертый электрон делокализован по всему кристаллу. Такая конфигурация 2s и двух 2p атомных орбиталей называется sp^2 -гибридизацией [79]. Четвертый электрон находится в $2p_z$ -состоянии, его орбиталь ориентирована перпендикулярно плоскости графена. Именно эти электроны отвечают за уникальные электронные свойства графена и формируют π -зону [80].

Главная особенность графена — это линейный закон дисперсии энергии E носителей заряда от волнового вектора k (для полупроводников зависимость E(k) параболическая). Поскольку валентная зона и зона проводимости в графене соприкасаются, графен, также как и графит, является полуметаллом [84].

К настоящему времени проведено много теоретических и экспериментальных исследований физических свойств графена, в том числе МЭ Фарадея.

В [93] приведены результаты измерений проводимости и угла поворота поляризованного излучения, прошедшего через образец. Для измерений эффекта Фарадея были использованы образцы одно- и многослойного (четыре слоя) графена, эпитаксиально выращенные соответственно на Si-конце [94] и С-конце [95] поверхности 6H—SiC. В [94, 95] показано, что такой графен хорошо адаптирован для магнитооптических исследований из-за его контролируемой морфологии и достаточно большого размера.

Исследуемый образец [93] устанавливали в сверхпроводящий магнит с разделенной катушкой, прикрепленный к спектрометру с фурьепреобразованием. Использовался ИК-источник света и болометр с Не-охлаждением. Перед и за образцом были установлены два поляризатора. Нормализованная по подложке пропускная способность определялась как отношение интенсивностей света, проходящего через графен на SiC и через голую подложку.

Особенностью графена является то, что в нем возбуждения на квазичастотах удовлетворяют уравнению Дирака, в котором скорость света c заменяется скоростью Ферми $v_F \simeq c/300$. В рамках

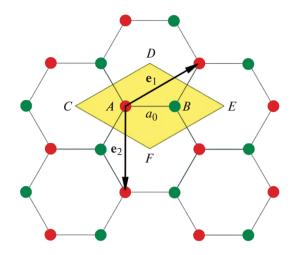


Рис. 25. Кристаллическая решетка графена: A, B — атомы, относящиеся к разным подрешеткам, CDEF — элементарная ячейка, \mathbf{e}_1 , \mathbf{e}_2 — векторы трансляций [92].

теории Дирака при сохранении только членов, линейных по проводимости [96, 97], получены следующие выражения для вычисления поглощения и угла Фарадея [93]:

$$1 - T(\omega, B) \approx 2Z_0 f_s(\omega) \operatorname{Re} \sigma_{xx}(\omega, B), \tag{15}$$

$$\alpha_{\Phi}(\omega, B) \approx Z_0 f_s(\omega) \operatorname{Re} \sigma_{yy}(\omega, B),$$
 (16)

где B — магнитная индукция, ω — циклотронная частота, σ_{ij} — компоненты тензора проводимости, T — нормализованное по подложке пропускание, $Z_0 \approx 377\Omega$ — полное сопротивление в вакууме и $f_s(\omega)$ — спектрально гладкая безразмерная функция. В проведенных измерениях интерференция Фабри—Перо в подложке не учитывалась.

Уровень легирования и напряженность поля, используемые в [93], ставят систему в классический режим, где расстояние между уровнями Ландау для энергий Ферми намного меньше, чем энергия Ферми ε_F [98, 99]. Чтобы в этом режиме проявился классический эффект циклотронного резонанса, нужны квазичастицы Дирака. В этом случае классические формулы Друде имеют вид

$$\sigma_{xx}(\omega, B) = \frac{2D}{\pi} \frac{1/\tau - i \omega}{\omega_c^2 - (\omega + i/\tau)^2},$$
 (17)

$$\sigma_{xy}(\omega, B) = -\frac{2D}{\pi} \frac{\omega_{\rm c}}{\omega_{\rm c}^2 - (\omega + i/\tau)^2},$$
 (18)

где $D=2\sigma_0|\epsilon_F|/h$ — весовой множитель Друде, $\sigma_0==e^2/(4h)$ — электропроводность 2D-электронного газа, e — элементарный заряд, h — постоянная Планка, $\omega_c=eBv_F^2/\epsilon_F$ — циклотронная частота (положительная для электронов и отрицательная для дырок), v_F и ϵ_F — соответственно скорость и

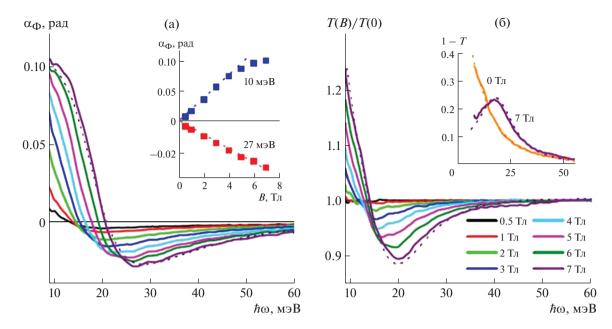


Рис. 26. Угол Фарадея α_{Φ} при нескольких полях до 7 Тл при 5 К. На вставке представлена зависимость $\alpha_{\Phi}(B)$ при $\hbar\omega=10$ и 27 мэВ. Пунктирные линии — линейные аппроксимации точек между от 0 до 5 Тл (а). Относительное пропускание T(B)/T(0) для тех же полей. На вставке показаны спектры поглощения 1-T(B) для B=0 и 7 Тл. На вставках для сравнения приведены результаты расчетов по формулам (15) и (16) (модель Дирака, пунктир) и классическим формулам (17), (18) Друде (на а — значки, на б — сплошные линии) (б) [93].

энергия Ферми носителей заряда, τ — время рассеяния.

На рис. 26 приведены результаты измерений фарадеевского вращения и магнитооптические спектры пропускания однослойного графена [93]. Из рис. 26а видно, что угол Фарадея α_{Φ} сильно зависит от поля и при низких энергиях положителен, а при высоких - отрицателен. Максимальное значение α_{Φ} составляет около 0.1 рад $(\sim6^{\circ})$, что является исключительно большим эффектом, учитывая, что это происходит из одного слоя. Нормированные спектры пропускания T(B)/T(0) также сильно зависят от МП (рис. 26б). На вставке показано поглощение (1-T) при 0 и 7 Тл. Хорошо виден сильный пик Друде, сигнализирующий о высоком уровне легирования. Центр пика сдвигается от нуля до конечной энергии при 7 Тл, что происходит из-за циклотронного резо-

Согласно [93] "гигантский эффект Фарадея" обусловлен спецификой дисперсионных свойств электронов в графене. В МП они ведут себя как безмассовые частицы (дираковские фермионы), скорость которых не зависит от энергии, что проявляется и в неэквидистантном расположении уровней Ландау, переходы между которыми определяют частоты циклотронного резонанса и влияют на прохождение поляризованного излучения [80]. Полосы проводимости и валентности в графене показывают релятивистскую безмассовую дисперсию и хиральный характер электронной вол-

новой функции, что приводит к неэквидистантным уровням Ландау ($n = 0; \pm 1; \pm 2 \dots$) [91].

Те же измерения были проведены на образце четырехслойного графена, выращенном на С-поверхности 6H—SiC. Результаты приведены на рис. 27 [93].

Из рис. 27 видно, что в многослойном графене кривые, соответствующие углам Фарадея и спектрам поглощения, разительно отличаются от тех же зависимостей для однослойного графена (рис. 26). Они показывают дополнительные, похожие на резонансные структуры, отмеченные стрелками. Как было показано в [96, 100], эти особенности спектров соответствуют оптическим переходам между отдельными уровнями Ландау. Низкочастотная часть спектров имеет структуру, подобную циклотронному резонансу. Знак угла Фарадея здесь соответствует электронному легированию.

В [101] приведены результаты теоретического исследования магнитооптических свойств монослоя графена с помощью методов квантовой теории поля в рамках модели Дирака квазичастиц в графене. Показано хорошее согласие между моделью Дирака и экспериментом по гигантскому вращению Фарадея в циклотронном резонансе (рис. 26) [93]. В [101] предсказаны другие режимы, когда эффекты хорошо выражены, и выявлена общая зависимость фарадеевского вращения и поглощения от различных параметров образцов как для подвешенного, так и для эпитаксиального графена.

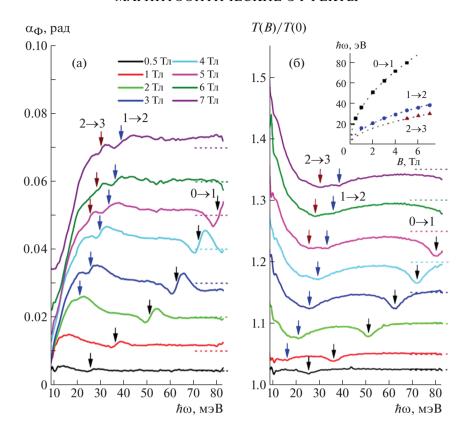


Рис. 27. Фарадеевское вращение (а) и магнитооптические спектры пропускания (б) многослойного графена при 5 К и полях (нумерация снизу вверх) 0.5 и от 1 до 7 Тл с интервалом 1 Тл. Кривые на рисунках смещены для ясности. Энергии межуровневых переходов Ландау $0 \to 1$, $1 \to 2$ и $2 \to 3$ обозначены стрелками и показаны как функции магнитного поля на вставке к (б) (отмечены значками), где также приведены теоретические кривые, полученные с использованием уравнения для энергий уровней Ландау [93] при $v_F = 1.00 \times 10^6$ м/с (пунктирные линии).

В [102] приведены результаты измерений квантовых МЭ Фарадея и Керра в графене в терагерцовом диапазоне частот. Во вращении Фарадея наблюдается плато Холла (рис. 28а) — одинаковые значения угла вращения при больших МП.

Для определения МЭ Керра в геометрии отражения в [102] использовалась следующая схема. Короткий пробный импульс терагерцового диапазона пропускают через монослой графена на подложке SiC, при этом появляется задержанный второй импульс, который многократно отражается внутри подложки после первого основного импульса с разницей по времени $\Delta t = 2n_{sub}d/c$, где dтолщина подложки, n_{sub} — показатель преломления подложки, а c — скорость света. Второй импульс испытывает вращение Керра (ϕ_{K}), когда он отражается на границе раздела между подложкой и графеном, и испытывает эффект Фарадея, когда выходит из графена. В пределе слабого сигнала полный угол поворота равен сумме вращений Фарадея и Керра. Таким образом, вращение Керра можно определить из задержанного второго импульса, вычитая фарадеевское вращение, определенное из поляризации первого импульса. Из рис. 28б видно, что выше 5.5 Тл на частоте 1 ТГц

угол ϕ_K имеет фиксированное значение ($\phi_K = -15 \text{ мрад}$), не зависящее от МП.

Представленные результаты обнаруживают квантовые плато во вращениях Фарадея и Керра именно на тех энергиях, которые характерны для электронов Дирака, с углом вращения, определяемым постоянной тонкой структуры. Устойчивые квантовые плато Холла в оптическом режиме, помимо того, что представляют интерес с концептуальной точки зрения, могут открыть возможности для новых оптоэлектронных приложений на основе графена.

В [103] показано, что в графене в терагерцевом диапазоне гигантское вращение Фарадея, обусловленное циклотронным резонансом, дополнительно увеличивается благодаря конструктивной интерференции Фабри—Перо в поддерживающей подложке. В частности, в дальних ИК-спектрах эпитаксиального многослойного графена, выращенного на С-грани 6H—SiC, где спектрально разрешены интерференционные полосы, фарадеевское вращение увеличивается до 0.15 рад (~9°).

Эффект Фарадея и связанный с ним МЭ Керра широко используются в оптической связи, при

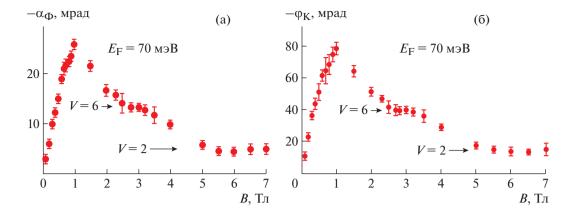


Рис. 28. Магнитооптические эффекты в монослое графена: зависимости угла Фарадея α_{Φ} (а) и угла вращения Керра ϕ_{K} (б) от магнитного поля на частоте 1 ТГц для образца с $E_{F} = 70$ мэВ [102].

хранении данных и вычислениях. Возможность осуществления в графене легкого и быстрого амбиполярного допинга вместе с сильным эффектом Фарадея в широком диапазоне частот представляют собой уникальную комбинацию, не представленную в других известных материалах.

7.2. Эффект Фарадея в супракристаллах

Теоретически доказана возможность существования и более сложных, чем графен, 2D-углеродных сетей из sp^2 -гибридизированных атомов углерода [104], образующих структуры, состоящие из трех-, четырех-, шести- и двенадцати-угольников. Их можно рассматривать как двумерные кристаллы, образованные квадратными или шестиугольными ячейками, в узлах которых находятся не отдельные атомы или ионы, а правильные многоугольники из атомов (ионов). Такие атомные сети были названы 2D-супракристаллами (от лат. supra — над), т.е. надкристаллами [105].

Трехмерным обобщением 2D-супракристаллов являются 3D-супракристаллы [106]. Они содержат кубические элементарные ячейки, в узлах которых находятся правильные или полуправильные многогранники (тела Платона и тела Архимеда). Атомы (ионы) располагаются в вершинах многогранников и связаны друг с другом валентными химическими связями.

В принципе, супракристаллы могут быть созданы не только из атомов углерода. Обратим внимание, что 3D-супракристаллы могут быть получены путем кристаллизации четырех-, пятиили шестивалентных атомов, в то время как для получения 2D-супракристаллов требуются трехили четырехвалентные атомы.

В 1991 г. появилась первая статья о нанотрубках [107]. Нанотрубки (**HT**) представляют собой скрученную в виде цилиндра гексагональную графеновую сетку [108]. Все НТ можно разделить на две группы — ахиральные и хиральные, их принцип кодирования представлен в [109]. Тип проводимости НТ зависит от их хиральности, т.е. от группы симметрии, которой принадлежит конкретная НТ, и подчиняется простому правилу: если индексы НТ равны между собой или их разность делится на три, НТ является полуметаллом, в любом другом случае — полупроводником.

Полупроводниковые модификации углеродных нанотрубок (УНТ) (разность индексов хиральности не кратна трем) являются прямозонными полупроводниками. Это означает, что в них может происходить непосредственная рекомбинация электрон-дырочных пар, приводящая к испусканию фотона. Прямозонность автоматически включает УНТ в число материалов оптоэлектроники, фотолюминесценции, электролюминесценции как потенциальный источник излучения для проведения квантовых вычислений [110—112].

В 2000 г. было предсказано существование нового класса УНТ-структур, состоящих либо из пяти- и семиугольников, либо из пяти-, шести- и семиугольников [113]. Такие НТ, состоящие не только из шестиугольников, были названы "хаекилитными". В [113] выявлено, что углеродные "хаекилитные" структуры являются энергетически более выгодными по сравнению с фуллереном C_6 (графеном) и обладают металлическим типом проводимости. Различные возможные типы УНТ типа "хаекелит" рассмотрены в [114].

На рис. 29 [115] приведены примеры атомных моделей графеноподобных 2D-супракристаллов. Можно подробно описать и привести различные примеры 2D- и 3D-супракристаллов, разнообразных видов НТ и конусов, хаекелитных структур, фуллеренов и Т-углеродов, но на этом останавливаться не будем.

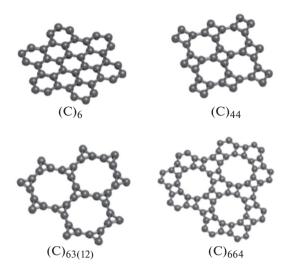


Рис. 29. Атомные модели исследуемых графеноподобных 2D-супракристаллов: C_6 — графен, C_{44} — октаграфен (окта-тетраграфен), $C_{63(12)}$ — додекатриграфен, C_{664} — додека-гексатераграфен [115].

Приведем один из результатов [115], где рассмотрена возможность усиления эффекта Фарадея в 2D-супракристаллах в МП.

Используем выражение (16) для угла фарадеевского вращения α_{Φ} ПП проходящего через образец графена монохроматического электромагнитного излучения частоты ω . После подстановки в это выражение формулы (18) для $\sigma_{xy}(\omega, B)$ получим [115]:

$$\alpha_{\Phi}(\omega^*, \tau^*) \approx -\frac{2}{\pi} \alpha \frac{|\varepsilon_F|}{\hbar \omega_c} \varphi(\omega^*, \tau^*) f_s(\omega^*),$$
 (19)

где $\alpha = (1/4\pi\epsilon_0)e^2/(hc) \approx 1/137$ — постоянная тонкой структуры, \hbar — приведенная постоянная Планка, а

$$\varphi(\omega^*, \tau^*) = \frac{1}{\tau^* \left[1 - (\omega^*)^2 + 1/(\tau^*)^2 + 4(\omega^*/\tau^*)^2\right]^2} (20)$$

— не зависящая от вида 2D-кристалла универсальная безразмерная функция безразмерной частоты $\omega^* = \omega/\omega_c$ и безразмерного времени рассеяния $\tau^* = |\omega_c|\tau = \mu|B|$ (μ — подвижность носителей заряда). Вид функции (20) для различных значений τ^* показан на рис. 30.

В случае линейного закона дисперсии $\varepsilon_{\rm F} = -k_{\rm F} v_{\rm F}$ выражение (19) принимает вид [115]:

$$\alpha_{\Phi}(\omega^*, \tau^*) \approx \mp \frac{2}{\pi} \alpha \frac{\hbar k_F^2}{eB} \varphi(\omega^*, \tau^*) f_s(\omega^*),$$
 (21)

где верхний знак относится к электронам, а нижний — к дыркам, $k_{\rm F}$ — волновое число Ферми.

Из формул (19), (21) следует, что фарадеевское вращение возможно лишь в допированных гра-

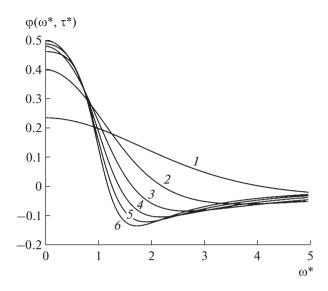


Рис. 30. Вид функции $\phi(\omega^*, \tau^*)$ при $\tau^* = 0.25$ (*I*), 0.5 (*2*), 0.75 (*3*), 1.0 (*4*), 1.25 (*5*), 1.5 (*6*) [115].

феноподобных материалах, когда $\varepsilon_F \neq 0$ и $k_F \neq 0$. Удобной подложкой для формирования эпитаксиального графена является кристаллический карбид кремния. Путем термодесорбции на его поверхности создается графеновая пленка.

Для достижения наибольшего гигантского фарадеевского вращения в графене и графеноподобных 2D-супракристаллах лучше использовать их допирование затворным напряжением. Поскольку подвижность носителей и их скорость Ферми в графеноподобных 2D-супракристаллах меньше, чем в графене, то при одинаковых затворных напряжениях фарадеевское вращение в них должно происходить при больших значениях индукции МП.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представлены результаты исследований магнитооптических эффектов в кристаллах, а также в искусственных материалах.

Магнитооптические эффекты присутствуют в кристаллах любой симметрии, но в немагнитных кристаллах они, как правило, малы.

Приведены примеры проявления эффекта Фарадея и значения постоянных Верде в некоторых немагнитных кристаллах разной симметрии. Рассмотрены несколько кристаллов, в которых эффект Фарадея имеет достаточно большие значения, например TeO_2 , $AgGaGe_3Se_8$ и $Sn_2P_2S_6$, $Tb_3Ga_5O_{12}$. Кристалл $Tb_3Ga_5O_{12}$, также как и другие кристаллы редкоземельных гранатов, широко применяется в оптических изоляторах Фарадея. Такие устройства необходимы в лазерной технике для избавления от отраженного сигнала.

Показаны примеры МЭ в магнитоупорядоченных кристаллах и пленках, сделанных из этих кристаллов. Особое внимание уделено ферритамгранатам, имеющим большое практическое применение — от материалов для оптических квантовых генераторов до многочисленных устройств отображения и обработки оптической информации, датчиков физических полей различной природы и т.п.

Самые большие МЭ обнаружены в материалах с искусственной периодической структурой — магнитных фотонных кристаллах, плазмонных кристаллах, графене. Приведены примеры эффектов Фарадея и Керра для таких структур.

При использовании в ФК магнитных материалов возникает возможность управления оптическими свойствами ФК с помощью внешнего магнитного поля. Это может применяться в современных устройствах обработки информации и оптических микросхемах. Использование фотонных структур способно дать усиление эффекта Фарадея на 3 порядка по сравнению с соответствующей однородной средой.

Исследование спектров различных эффектов Керра дает информацию об основных магнитооптических особенностях материала. Например, с помощью измерения эффектов Керра можно получить величину намагниченности на поверхности образца.

Также представляют интерес плазмонные кристаллы — металло-диэлектрические структуры, в которых возможно возбуждение поверхностных плазмон-поляритонов. Наличие поверхностных волн приводит к усилению различных оптических эффектов, в том числе эффектов Фарадея и Керра. Плазмонные кристаллы могут быть использованы для целого ряда различных устройств, среди которых плазмонные модуляторы, переключатели, интерферометры и металлические волноводы.

Большие научные перспективы имеет исследование фемтосекундной динамики эффекта Фарадея. Возможна разработка фемтосекундного поляризатора, которым можно будет управлять при помощи МП. Также возможно создание новых быстрых пространственных модуляторов света, которые могут применяться при создании голографической памяти, трехмерных дисплеев, точных сенсоров показателей преломления и сенсоров МП, а также для создания фотонных компьютеров.

Сильные МЭ могут наблюдаться в графене и подобных материалах. Например, для однослойного графена угол Фарадея может достигать 6°, что является исключительно большой величиной.

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. *Константинова А.Ф., Головина Т.Г., Константинов К.К.* // Кристаллография. 2014. Т. 59. № 4. С. 509.
 - https://doi.org/10.7868/S0023476114040109
- 2. Головина Т.Г., Константинова А.Ф., Тимофеев В.И. // Кристаллография. 2020. Т. 65. № 5. С. 677. https://doi.org/10.31857/S0023476120050070
- 3. Смоленский Г.А., Писарев Р.В., Синий И.Г. // Проблемы современной кристаллографии / Под ред. Вайнштейна Б.К., Чернова А.А. М.: Наука, 1975. С. 301.
- 4. *Смоленский Г.А., Леманов В.В.* Ферриты и их техническое применение. Л.: Наука, 1975. 219 с.
- Сизов Ф.Ф., Уханов Ю.И. Магнитооптические эффекты Фарадея и Фогта в применении к полупроводникам. Киев: Наукова думка, 1979. 180 с.
- 6. *Ньюнхем Р.Э.* Свойства материалов. Анизотропия, симметрия, структура. М.; Ижевск: НИЦ "Регулярная и хаотическая динамика", Институт компьютерных исследований, 2007. 652 с.
- 7. *Звездин А.К., Котов В.А.* Магнитооптика тонких пленок. М.: Наука, 1988. 192 с.
- 8. *Агранович В.М., Гинзбург В.Л.* Кристаллооптика с учетом пространственной дисперсии и теория экситонов, М.: Наука, 1965. 376 с.
- Федоров Ф.И. Теория гиротропии. Минск: Наука и техника, 1976. 456 с.
- Hornreich R.M., Shtrikman S. // Phys. Rev. 1968.
 V. 171. P. 1065.
 https://doi.org/10.1103/PhysRev.171.1065
- 11. Боровик-Романов А.С. // ЖЭТФ. 1959. Т. 36. С. 75.
- 12. *Писарев Р.В., Синий И.Г., Смоленский Г.А.* // Письма в ЖЭТФ. 1969. Т. 9. С. 112.
- 13. Писарев Р.В. // ЖЭТФ. 1970. Т. 58. С. 1421.
- Kaminsky W., Haussühl S. // Z. Kristallogr. 1993. B. 203. S. 79. https://doi.org/10.1524/zkri.1993.203.12.79
- 15. Новиков М.А., Хышов А.А. // ФТТ. 1998. Т. 40. № 11. С. 2035.
- Vojna D., Slezak O., Lucianetti A., Mocek T. // Appl. Sci. 2019. V. 9. P. 3160. https://doi.org/10.3390/app9153160
- Van den Keybus P., Grevendonk W. // Phys. Status Solidi. B. 1986. V. 136. P. 651. https://doi.org/10.1002/pssb.2221360231
- Шубников А.В. Кварц и его применение. М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1940. 195 с.
- 19. *Kolesnikov A.I.*, *Kaplunov I.A.*, *Ilyashenko S.E. et al.* // Crystallography Reports. 2012. V. 57. № 7. P. 909. https://doi.org/10.1134/S1063774512070115
- Kaminsky W., Hartmann E. // Z. Phys. B. 1993. B. 90.
 S. 47.
 https://doi.org/10.1007/BF01321031
- 21. *Воронцова В.Ю., Гречишкин Р.М., Каплунов И.А. и др. //* Оптика и спектроскопия. 2008. Т. 104. № 6. С. 976.
- 22. *Adamenko D., Parasyuk O., Vlokh R.* // Ukr. J. Phys. Opt. 2016. V. 17. № 1. P. 27. https://doi.org/10.3116/16091833/17/1/27/2016
- 23. *Krupych O., Adamenko D., Mys O. et al.* // Appl. Opt. 2008. V. 47. № 32. C. 6040. https://doi.org/10.1364/AO.47.006040

- 24. *Ильинский А.В., Кастро Р.А., Набиуллина Л.А. и др.* // Научно-технические ведомости СПбГПУ. Физико-математические науки. 2013. № 4-1 (182). С. 9.
- Звездин А.К., Копцик С.В., Кринчик Г.С. и др. // Письма в ЖЭТФ. 1983. Т. 37. Вып. 7. С. 331.
- 26. Slezak O., Yasuhara R., Lucianetti A., Mocek T. // Opt. Mater. Express. 2016. V. 6. № 11. P. 3683. https://doi.org/10.1364/OME.6.003683
- 27. Левитин Р.З., Звездин А.К., фон Ортенберг М. и др. // ФТТ. 2002. Т. 44. Вып. 11. С. 2013. 28. Lin H., Zhou S., Teng H. // Opt. Mater. 2011. V. 33.
- 28. *Lin H., Zhou S., Teng H.* // Opt. Mater. 2011. V. 33. № 11. P. 1833. https://doi.org/10.1016/j.optmat.2011.06.017
- Ivanov I.A., Karimov D.N., Snetkov I.L. et al. // Opt. Mater. 2017. V. 66. P. 106. https://doi.org/10.1016/j.optmat.2017.01.045
- 30. Соколов Б.Ю. // ФТТ. 1997. Т. 39. № 10. С. 1815.
- 31. Скляров О.К. Волоконно-оптические сети и системы связи. СПб.: Лань, 2010. 272 с.
- 32. Железнов Д.С. Автореф. дис. "Исследование вращателей Фарадея с криогенным охлаждением для лазеров высокой средней мощности" ... канд. физ.-мат. наук. Нижний Новгород: Институт прикладной физики РАН, 2012. 22 с.
- Zvezdin A.K., Kotov V.A. Modern Magnetooptics and Magnetooptical Materials. Bristol, Philadelphia: IOP Publishing, 1997. 363 p.
- 34. *Bernal L., Struck C.W., Whitte T.G.* // Acta Cryst. 1963. V. 16. № 8. P. 849. https://doi.org/10.1107/S0365110X63002255
- 35. *Pernet M., Elmalch D., Toubert T.G.* // Solid State Commun. 1970. V. 8. № 20. P. 1583. https://doi.org/10.1016/0038-1098(70)90469-2
- 36. *Diehl R.* // Solid State Commun. 1975. V. 17. P. 743. https://doi.org/10.1016/0038-1098(75)90399-3
- 37. *Кринчик Г.С., Зубов В.Е., Лысков В.А.* // Оптика и спектроскопия. 1983. Т. 55. С. 204.
- 38. Стругацкий М.Б. Дис. "Изометричные монокристаллы бората железа: магнитные и магнитоакустические эффекты" ... докт. физ.-мат. наук. Симферополь: Таврический национальный университет им. В.И. Вернадского, 2008. 324 с.
- 39. *Нагаев Э.Л.* Физика магнитных полупроводников. М.: Наука, 1979. 432 с.
- 40. Магнитные полупроводники. Сб. статей под ред. В.Г. Веселого. М: Наука, 1982. 169 с.
- 41. Еременко В.В., Харченко Н.Ф. // ФТТ. 1967. Т. 9. С. 1655.
- Giffel M., Stout J.W. // J. Chem. Phys. 1950. V. 18.
 P. 1455.
 https://doi.org/10.1063/1.1747512
- 43. *Най Дж.* Физические свойства кристаллов. М.: Мир, 1967. 386 с.
- Писарев Р.В., Синий И.Г., Колпакова Н.Н. и др. // ЖЭТФ. 1971. Т. 60. С. 2188.
- Bobeck A.H., Spencer E.G., Van Uitert L.G. et al. // Appl. Phys. Lett. 1970. V. 17. P. 131. https://doi.org/10.1063/1.1653335
- 46. Четкин М.В., Шалыгин А.Н. // ЖЭТФ. 1967. Т. 52. С. 882.
- 47. Валиев У.В., Лукина М.М., Саидов К.С. // ФТТ. 1999. Т. 41. Вып. 11. С. 2047.
- 48. *Валиев У.В., Клочков А.А., Лукина М.М., Турганов М.М.* // Оптика и спектроскопия. 1987. Т. 63. № 3. С. 543.

- 49. *Bertaux F., Forrat F.* // Compt. Rend. 1956. V. 242. № 3. P. 382.
- 50. *Suits J. //* IEEE Trans. Magn. 1972. V. 8. № 1. P. 95. https://doi.org/10.1109/TMAG.1972.1067270
- 51. *Wood D.L.*, *Remeika J.P.* // J. Appl. Phys. 1967. V. 38. № 3. P. 1038. https://doi.org/10.1063/1.1709476
- Яковлев Ю.М., Генделев С.Ш. Монокристаллы ферритов в радиоэлектронике. М.: Советское радио, 1975. 360 с.
- 53. *Helszajn J.* YIG Resonators and filters. Chichester; New York; Briskane; Toronto; Singapore: John Wilay Sons, 1985. 250 p.
- 54. *Wettling W., Andlauer B., Koidl P. et al.* // Phys. Status Solidi. B. 1973. V. 59. P. 63. https://doi.org/10.1002/pssb.2220590105
- Wemple S.H., Dillon J.F., Van Uitert L.G., Grodkiewicz W.H. // Appl. Phys. Lett. 1973. V. 22. P. 331. https://doi.org/10.1063/1.1654659
- Бурков В.И., Котов В.А., Семин Г.С. // Тез. докл. XVIВсесоюз. конф. по физике магнитных явлений, Тула, 1983. С. 87.
- 57. *Visnovsky S., Prosser V., Krishnan R. et al.* // IEEE Trans. Magn. 1981. V. 17. № 6. P. 3205. https://doi.org/10.1109/TMAG.1981.1061610
- Musorin A.I., Sharipova M.I., Dolgova T.V. et al. // Phys. Rev. Appl. 2016. V. 6. P. 024012. https://doi.org/10.1103/PhysRevApplied.6.024012
- 59. Мусорин А.И. Дис. "Статическая и фемтосекундная магнитооптика магнитоплазмонных решеток, магнитофотонных кристаллов и метаповерхностей" ... канд. физ.-мат. наук. М.: МГУ, 2018. 171 с.
- 60. Белотелов В. // Квант. 2010. № 1. С. 12.
- 61. *Inoue M., Fujii T.* // J. Appl. Phys. 1997. V. 81. № 8. P. 5659. https://doi.org/10.1063/1.364687
- 62. *Loncar M.*, *Nedeljkovic D.*, *Doll T. et al.* // Appl. Phys. Lett. 2000. V. 77. № 13. P. 1937. https://doi.org/10.1063/1.1311604
- Figotin A., Vitebsky I. // Phys. Rev. E. 2001. V. 63. P. 066609. https://doi.org/10.1103/PhysRevE.63.066609
- 64. *Inoue M., Arai K., Fujii T., Abe M.* // J. Appl. Phys. 1999. V. 85. № 8. P. 5768. https://doi.org/10.1063/1.370120
- Levy M., Yang H.C., Steel M.J., Fujita J. // J. Lightwave Technol. 2001. V. 19. P. 1964. https://doi.org/10.1109/50.971692
- 66. *Белотелов В.И.* Дис. "Плазмонные гетероструктуры и фотонные кристаллы с перестраиваемыми оптическими свойствами" ... докт. физ.-мат. наук. М.: МГУ, 2012. 300 с.
- Qi Y., Zhang L., Wen W. // J. Phys. D. 2003. V. 36.
 P. L10. https://doi.org/10.1088/0022-3727/36/1/103
- 68. *Koerdt C., Rikken G.L.J.A., Petrov E.P.* // Appl. Phys. Lett. 2003. V. 82. № 10. P. 1538. https://doi.org/10.1063/1.1558954
- Inoue M., Fujikawa R., Baryshev A. et al. // J. Phys. D. 2006. V. 39. P. R151. https://doi.org/10.1088/0022-3727/39/8/R01
- Khanikaev A., Baryshev A., Inoue M. et al. // Phys. Rev. B. 2005. V. 72. P. 035123. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.72.035123

- 71. *Baryshev A.V., Kodama T., Nishimura K. et al.* // IEEE Trans. Magn. 2004. V. 40. P. 2829. https://doi.org/10.1109/TMAG.2004.832282
- Sarrazin M., Vigneron J.-P., Vigoureux J.-M. // Phys. Rev. B. 2003. V. 67. P. 085415. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.67.085415
- 73. *Майер С.А.* Плазмоника: теория и приложения: Пер. с англ. Ижевск: НИЦ "Регулярная и хаотическая динамика", 2011. 278 с.
- 74. *Ozbay E.* // Science. 2006. V. 311. P. 189. https://doi.org/10.1126/science.1114849
- 75. *Bozhevolnyi S.I.* Plasmonics Nanoguides and Circuits. Singapore: Pan Stanford Publishing, 2008. 452 p.
- Maier S.A., Friedman M.D., Barclay P.E., Painter O. // Appl. Phys. Lett. 2005. V. 86. P. 071103. https://doi.org/10.1063/1.1862340
- Krasavin V., Zheludev N.I. // Appl. Phys. Lett. 2004.
 V. 84. P. 1416. https://doi.org/10.1063/1.1650904
- 78. *Belotelov V.I.*, *Doskolovich L.L.*, *Zvezdin A.K.* // Phys. Rev. Lett. 2007. V. 98. № 7. P. 077401. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.98.077401
- 79. *Хайманн Р.Б.*, *Евсюков С.Е.* // Природа. 2003. № 8. С. 66.
- Novoselov K.S., Geim A.K., Morozov S.V. et al. // Nature. 2005. V. 438. P. 197. https://doi.org/10.1038/nature04233
- Baughman R.H., Eckhardat H., Kertesz M. // J. Chem. Phys. 1987. V. 87. P. 11. https://doi.org/10.1063/1.453405
- Sheng X.-L., Qing-Bo Y., Fey Y. et al. // Phys. Rev. Lett. 2011. V. 106. P. 155703. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.106.155703
- 83. Котосонов А.С. // ЖЭТФ. 1987. Т. 93. № 1. С. 870.
- 84. *Wallace P.R.* // Phys. Rev. 1947. V. 71. P. 622. https://doi.org/10.1103/PhysRev.71.622
- 85. *Mermin N.D.* // Phys. Rev. 1968. V. 176. P. 250. https://doi.org/10.1103/PhysRev.176.250
- 86. *Nagashima A., Nuka K., Iton H. et al.* // Surf. Sci. 1993. V. 291. P. 93. https://doi.org/10.1016/0039-6028(93)91480-D
- 87. *Ландау Л.Д., Лившиц Е.М.* Статистическая физика. Ч. 1. М.: Наука, 1976. 584 с.
- 88. *Peierls R.E.* // Helv. Phys. Acta. 1934. V. 7. Sappl. 2. P. 81.
- 89. *Novoselov K.S., Geim A.K., Morozov S.V. et al.* // Science. 2004. V. 306. № 5696. P. 666. https://doi.org/10.1126/science.1102896
- 90. *Novoselov K.S., Jiang D., Schedin F. et al.* // Proc. Nat. Acad. Sci. 2005. V. 102. P. 10451. https://doi.org/10.1073/pnas.0502848102
- 91. *Rollings E., Gweon G.-H., Zhou S.Y. et al.* // J. Phys. Chem. Solids. 2006. V. 67. P. 2172. https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2006.05.010
- 92. *Максимова Г.М., Бурдов В.А.* Квантовая механика графена. Нижний Новгород: НГУ, 2019. 37 с.
- Grassee I., Levallois J., Walter A.L. et al. // Nature Phys. 2011. V. 7. P. 48. https://doi.org/10.1038/NPHYS1816
- 94. *Berger C.*, *Song Z.*, *Li T. et al.* // J. Phys. Chem. B. 2004. V. 108. P. 19912. https://doi.org/10.1021/jp040650f

- Emtsev K.V., Botswick A., Horn K. et al. // Nature Mater. 2009. V. 8. P. 203. https://doi.org/10.1038/nmat2382
- Sadowski M.L., Martinez G., Potemski M. et al. // Phys. Rev. Lett. 2006. V. 97. P. 266405. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.97.266405
- 97. *Morimoto T., Hatsugai Y., Aoki H.* // Phys. Rev. Lett. 2009. V. 103. P. 116803. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.103.116803
- 98. Gusynin V.P., Sharapov S.G., Carbotte J.P. // New J. Phys. 2009. V. 11. P. 095013. https://doi.org/10.1088/1367-2630/11/9/095013
- Orlita M., Faugeras C., Plochocka P. et al. // Phys. Rev. Lett. 2008. V. 101. P. 267601. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.101.267601
- 100. Jiang Z., Henriksen E.A., Tung L.C. et al. // Phys. Rev. Lett. 2007. V. 98. P. 197403. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.98.197403
- Fialkovsky I.V., Vassilevich D.V. // Eur. Phys. J. B. 2012. V. 85. P. 384. https://doi.org/10.1140/epjb/e2012-30685-9
- Shimano R., Yumoto G., Yoo J.Y. et al. // Nat. Commun. 2013. V. 4. P. 1841. https://doi.org/10.1038/ncomms2866
- 103. *Ubrig N., Crassee I., Levallois J. et al.* // arX-iv:1303.1634v1 [cond-mat.mes-hall] 7 Mar 2013.
- 104. Balaban A.T., Rentia C.C., Ciupitu E. // Rev. Roum. Chim. 1968. V. 13. P. 231.
- 105. *Браже Р.А., Каренин А.А.* // Изв. вузов. Поволжский регион. Физ.-мат. науки. 2011. № 2(18). С. 105.
- 106. *Браже Р.А.* Физика супракристаллов. Ульяновск: УлГТУ, 2012. 162 с.
- 107. *Iijima S.* // Nature. 1991. V. 354. № 6348. P. 56. https://doi.org/10.1038/354056a0
- 108. Чернозатонский Л.А., Сорокин П.Б. Углеродные нанотрубки: от фундаментальных исследований к нанотехнологиям / Под ред. Бубнова Ю.Н. М.: Наука, 2007. С. 154.
- 109. Митюрич Г.С., Лебедева Е.В., Сердюков А.Н. // Проблемы физики, математики и техники. 2017. № 4(33). С. 17.
- 110. Avouris P., Freitag M., Perebeinos V. // Nat. Photon. 2008. V. 2. P. 341. https://doi.org/10.1038/nphoton.2008.94
- 111. Högele A., Galland C., Winger M., Imamoğlu A. // Phys. Rev. Lett. 2008. V. 100. P. 217401. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.100.217401
- 112. *Khasminskaya S., Pyatkov F., Słowik K. et al.* // Nat. Photon. 2016. V. 10. P. 727. https://doi.org/10.1038/nphoton.2016.178
- Terrones H., Terrones M., Hernander E. et al. // Phys. Rev. Lett. 2000. V. 84. P. 1716. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.84.1716
- 114. Lambin Ph., Biro L.P. // New J. Phys. 2003. V. 5. P. 141. https://doi.org/10.1088/1367-2630/5/1/141
- 115. *Браже Р.А., Литвиненко М.В.* // ЖТФ. 2015. Т. 85. Вып. 2. С. 118.

——— ОБЗОРЫ ——

УДК 546.65; 548.32; 548.326

НЕСТЕХИОМЕТРИЯ В НЕОРГАНИЧЕСКИХ ФТОРИДАХ: 4. НАЧАЛЬНАЯ СТАДИЯ АНИОННОЙ НЕСТЕХИОМЕТРИИ В RF $_3$

(R - Y, La, Ln)

© 2021 г. Б. П. Соболев^{1,*}

¹ Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" РАН, Москва, Россия *E-mail: sobolevb@vandex.ru

Поступила в редакцию 14.05.2019 г. После доработки 06.07.2020 г. Принята к публикации 08.07.2020 г.

Анионная нестехиометрия в неорганических фторидах — замещение F^{1-} на O^{2-} в анионной подрешетке. Все семейства фторидов имеют начальную стадию анионной нестехиометрии (HCAH), рассмотреную для трифторидов редкоземельных элементов (P39 — RF_3). Частичное замещение F^{1-} на O^{2-} в RF_3 возникает при реакциях с парами H_2O при нагреве (пирогидролиз), обменных реакциях RF_3 с R_2O_3 в расплавах, гидротермальных растворах, твердой фазе, при механохимическом синтезе. Механизм HCAH — образование оксофторидов $RF_{3-2x}O_x$, тип которых и сроение структурно обусловлены кристаллическими формами RF_3 . На основе тисонитовых форм tys- RF_3 (R=La-Gd, тип LaF_3) образуются конгруэнтно плавящиеся tys- $RF_{3-2x}O_x$. Изоструктурные им бертоллидные фазы tys-

DOI: 10.31857/S0023476121030243

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение

- 1. Стадийность анионной нестехиометрии в RF_3
- 2. Бескислородные трифториды РЗЭ
- 3. Методы изучения начальной стадии анионной нестехиометрии (HCAH) в RF_3
- 4. Механизм НСАН в RF $_3$ и нестехиометрические фазы RF $_{3-2x}$ O $_x$
- 4.1. Термические характеристики $RF_{3-2x}O_x$ (сравнение с RF_3)
- 4.2. Термическая устойчивость фаз *tys-R* $F_{3-2x}O_x$ (изменения по ряду РЗЭ)

Заключение

ВВЕДЕНИЕ

Сообщение продолжает обзоры по нестехиометрии в неорганических фторидах ($\mathbf{H}\mathbf{\Phi}$) [1, 2], дополняя монографии [3, 4] с данными исследований катионной нестехиометрии в Институте кристаллографии РАН ($\mathbf{U}\mathbf{K}$ PAH) до 2001 г., а также обзор [5] по анионной нестехиометрии в $M\mathbf{F}_2$ ($M=\mathbf{Ca}$, Sr, Ba). Рассмотрена начальная стадия

анионной нестехиометрии (**HCAH**) в трифторидах (RF_3) 15 редкоземельных элементов (**P39**, R), исключая ScF_3 и PmF_3 . Это обширное химическое семейство соединений P39 сыграло особую роль в изучении катионной нестехиометрии в **HФ** [3].

Tрифториды редкоземельных элементов (RF_3) составляют $\sim 60\%$ от 27 MF_m , используемых для фторидных многокомпонентых кристаллических материалов [4]. Несмотря на интерес к RF_3 как к компонентам систем, кристаллическим матрицам и активаторным ионам фотоники, исследования самих соединений и фазовых диаграмм систем $MF_m - RF_3$ (и более сложных) с их участием сдерживались отсутствием данных о фазовых переходах ($\Phi\Pi$) в них. К середине 80-х годов прошлого столетия признанной схемы плавления и полиморфизма для $17 RF_3$ не существовало. С 1966 по 1976 г. предложены четыре несовместимых схемы $\Phi\Pi$ в RF_3 . Прием выбора "лучших" температур из противоречивых данных не работал — в надежности каждого определения не сомневались. Причина разногласий была объективна. НСАН в RF_3 (кислородное "загрязнение") оказалось такой причиной.

Основные примеси в соединениях — катионы. От них можно очистить вещество (до какого-то предела), будучи уверенным в сохранении чистоты. В НФ появляется анионная примесь (кислород) — единственная летучая примесь, которая накапливается в кристалле по ходу эксперимента. Концентрация структурно фиксированного (изоморфного) кислорода растет, пока есть внешние источники и не насыщен продукт НСАН — оксофторид. Управляет кислородным "загрязнением" начальная стадия.

Изучение НСАН в RF_3 началось в ИК РАН в 70-х годах прошлого столетия для R=Gd, Тb, Но, Er, Y. Группа в ИК РАН была не единственной в мире, получившей бескислородные RF_3 . Но она одна продолжила изучение механизма замещения $F^{1-} \rightarrow O^{2-}$, показав структурную обусловленность НСАН, т.е. зависимость химической природы и строения фаз $RF_{3-2x}O_x$ от атомного номера РЗЭ Z и кристаллических структур соответствующих RF_3 .

Исследования НСАН и фазовых превращений в RF_3 [6, 7] основаны на получении бескислородных RF_3 . Определены истинные температуры плавления и полиморфизма RF_3 , показано, что механизм начальной стадии замещения $F^{1-} \rightarrow O^{2-}$ заключается в образовании оксофторидов $RF_{3-2x}O_x$ во всех пяти изученных системах $RF_3-R_2O_3$ (была известна одна с Gd), выявлена структурная обусловленость продуктов НСАН исходными RF_3 .

В те годы исследования фазовых диаграмм систем RF_3 — R_2O_3 и их областей вблизи RF_3 велись и другими коллективами, изучавшими отдельные RF_3 . В литературе нет целостной картины HCAH во всем ряду RF_3 и, как следствие, понимания ее роли в термическом поведении RF_3 и систем с их участием.

Результатом такой ситуации стала недавняя публикация (2008 г.) фазовой диаграммы системы GdF_3 — LuF_3 [8]. Ranieri I.M. и др. вместо GdF_3 в качестве компонента ошибочно использовали $GdF_{3-2x}O_x$. Они не знали ни работ [6, 7] (в журнале, где опубликована [8]), ни [9] по фазовым диаграммам 34 систем RF_3 — $R'F_3$, полагая, что изучили систему GdF_3 — LuF_3 впервые. Анализ допущенных в [8] ошибок из-за незнания процессов НСАН в GdF_3 проведен в [10].

Пример не единственный, хотя и яркий, показывает, что предпринятое здесь впервые изложение систематических данных о НСАН в RF_3 всего ряда остается актуальным для высокотемпературной химии трифторидов РЗЭ, расширяя знания об анионной нестехиометрии в них.

Обзоры по НСАН $F^{1-} \rightarrow O^{2-}$ в простых MF_2 [5] и RF_3 (настоящий обзор) являются также первой попыткой объединения катионной нестехиометрии во фторидах [1, 3] с анионной.

Цели настоящей работы: представить обзор данных о HCAH — замещении $F^{1-} \rightarrow O^{2-}$ в RF_3 ; рассмотреть механизм HCAH по результатам изучения областей систем $RF_3-R_2O_3$ с R= La, Gd, Ho, Y (представители структурных подгрупп RF_3); проследить связь структуры $RF_{3-2x}O_x$ с формами RF_3 (структурную обусловленность HCAH); сравнить температуры полиморфных и морфотропных переходов в $RF_{3-2x}O_x$ с RF_3 по ряду P3Э; проанализировать изменения термической стабильности $tys-RF_{3-2x}O_x$ продуктов HCAH в RF_3 по всему ряду P3Э.

1. СТАДИЙНОСТЬ АНИОННОЙ НЕСТЕХИОМЕТРИИ В RF $_3$

В системах $RF_3-R_2O_3$ по содержанию кислорода выделяются три стадии замещения $F^{1-} \rightarrow O^{2-}$. Конечная — полное замещение с образованием оксидов (у большинства P39 это R_2O_3). Промежуточная — образование ROF и близких составов, имеющих малые области гомогенности, склонных к упорядочению, полученых в виде монокристаллов. Стадия проявляется у всех RF_3 .

За реакцией замещения $F^{1-} \to O^{2-}$ в НФ утвердилось название "пирогидролиза". Это не совсем корректно прежде всего по приставке "пиро", поскольку, как увидим далее, нагрев для этого не обязателен. Термин охватывает широкий круг различных реакций. Он не определяет принадлежность реакции к собственно гидролизу, требующему воды в определенном состоянии. Он не делает различия между системами с паровой фазой, закрытыми системами, не различает состояний продуктов реакций. Он не учитывает химических различий между газообразными продуктами, определяющими тип реакции (гидролиз или окисление). Механизмы изоморфного вхождения кислорода и его источники различны, часто они не определены. Объединяющими описанные способы замещения $F^{1-} \to O^{2-}$ признаками являются продукты, одинаковые во всех случаях — оксофториды разного состава и структуры на промежуточной и оксиды на конечной стадии. Учитывая общепринятость термина "пирогидролиз", будем использовать его для любой реакции получения оксофторидов.

Конечная стадия пирогидролиза RF_3 парами воды до R_2O_3 . Систематическое изучение конверсии НФ в оксиды парами воды инициировано Манхэттенским проектом (1942—1945). Извлечению урана гидрофторированием урановых руд потребовался быстрый и точный контроль полноты реакции. Реакция фторидов при нагреве с парами воды упрощала аналитику фтора. Методика оказалась применимой и к RF_3 . Для всех фторидов выбран нагрев при $1000 \pm 25^{\circ}$ С. Условия и техни-

ка анализа на фтор во фторидах металлов (включая РЗЭ) реакцией с парами воды опубликованы в 1954 г. [11]. Статья вышла много позже отчетов по проекту (Manhattan Project CC-1981 Oct. 10, 1944; CC1983-Nov. 10, 1944; CC-2723, June 30, 1945), закрепляющих приоритет. Пирогидролизу подвержены все НФ. Их различает кинетика реакции, изученная в [11] на порошках. Наиболее стабильные 34 фторида разделены на трудно и легко (к ним отнесены RF_3) гидролизуемые.

Пирогидролиз RF_3 при 975 \pm 25°C изучен в [12]. Кинетика реакции делит RF_3 на две группы. К легко гидролизующимся (<30 мин) отнесены:

$$ScF_3 > LuF_3 > CeF_3 > YbF_3 > HoF_3 >$$

> $TbF_3 > TmF_3 > GdF_3 > DyF_3$

(в порядке возрастания времени). Труднее гидролизуются (45—150 мин):

$$SmF_3 > YF_3 > NdF_3 > EuF_3 > PrF_3 > LaF_3$$
.

Фториды РЗЭ цериевой подгруппы требуют более высоких температур реакции, чем иттриевой, что коррелирует с температурами плавления RF_3 . Данные [11, 12] по склонности RF_3 к пирогидролизу практически совпадают.

Промежуточная стадия пирогидролиза RF_3 до ROF парами воды. В системах RF_3 —ROF образуются оксофториды с разными соотношениями F:O ($ROF:RF_3=3:1;4:1;6:1$ и др.). Данные об их числе, составах, строении, термическом поведении и изменениях по ряду P39 противоречивы. Во многом это обусловлено трудностями достижения равновесных состояний.

Фазам *R*OF промежуточной стадии, начиная с 1941 г., посвящено много работ. История синтеза *R*OF и других оксофторидов из RF_3 и R_2O_3 (до 1971 г.) подробно изложена в обзоре Л.Р. Бацановой [13], чья группа с Химического факультета МГУ внесла большой вклад в исследование этого раздела.

Стадийность анионной нестехиометрии в RF_3 наиболее систематически изучена для пирогидролиза в системах " RF_3 —пары воды". В них содержание кислорода растет до ROF (катион : анион = 1:2), что выделяет его в стадию:

$$RF_3 + H_2O \rightarrow ROF + 2HF \uparrow$$
.

Пирогидролиз RF_3 парами H_2O для синтеза ROF первым использовал в 1951 г. В.Х. Захаризен [14], получив LaOF нагревом в течение ~ 30 ч La F_3 при 920°C в атмосфере воздуха. Медленное протекание реакции позволило получать промежуточные составы с заданными содержаниями кислорода, останавливая процесс. Синтез YOF из YF $_3$ при 500°C потребовал ~ 50 ч. Работа инициировала серию исследований, обсуждение которых выходит за рамки работы.

Об индивидуальности ROF свидетельствует получение [15] их микрокристаллов (до 1 мм³) с R = Y, Gd, Tb, Dy, Ho, Er из раствора в расплаве R_2O_3 с флюсом из смесей PbO/PbF $_2$ /Al $_2O_3$ при охлаждении от 1340°C со скоростью 3 град/ч. Крупные кристаллы LaOF: Nd³+ (диаметром 6 мм) выращены в [16] из расплава методом направленной кристаллизации. Их температура плавления определена как ~2000°C.

Анионная нестехиометрия "глубокой" (промежуточной) стадии стабилизирует "вверх" по температуре структурный тип ${\rm CaF_2}$ у $R{\rm OF}$ с 50%-ным замещением ${\rm F^{1-}} \rightarrow {\rm O^{2-}}$. Это делает флюоритовые $R{\rm OF}$ доминирующими среди нестехиометрических фаз с анионной нестехиометрией аналогично флюоритовым $M_{1-x}R_x{\rm F_{2+}}_x$ и ${\rm Na_{0.5-}}_xR_{0.5+x}{\rm F_{2+}}_{2+2x}$ в катионной нестехиометрии.

Краткий обзор химических взаимодействий RF_3 с H_2O при высоких температурах показывает, что фазовый, химический состав и структура оксофторидных фаз в средней области систем RF_3 — R_2O_3 , несмотря на многочисленные исследования, нельзя считать хорошо установленными.

Учитывая направленность настоящего обзора на HCAH в RF_3 и $RF_{3-2x}O_x$ с малым содержанием кислорода, закончим рассмотрение ROF — промежуточной "глубокой" стадии пирогидролиза RF_3 парами воды, имеющих в первом приближении постоянный состав и структуру типа CaF_2 .

Основную неопределенность пирогидролиза фторидов парами воды вызывают особенности подвижного компонента — воды. Нагретый (чаще перегретый) водяной пар — это не та вода, от которой происходит "гидролиз". Говоря о пирогидролизе фторидов, надо учитывать изменения свойств воды с температурой и давлением. Данные о состоянии воды, в принципе хорошо изученном, в анализе реакций $F^{1-} \rightarrow OH^{1-}$ и $F^{1-} \rightarrow O^{2-}$ не использовались. Нагретая вода — ионная жидкость, реакция которой с фторидом приводит к замещению $F^{1-} \rightarrow OH^{1-}$. Это близко к гидротермальным условиям минералообразования, в которых часто наблюдается изоморфизм OH^{1-} и F^{1-} .

Неопределенность введения кислорода во фторид, возможного в формах гидроксила ($F^{1-} \rightarrow OH^{1-}$) и кислорода ($F^{1-} \rightarrow O^{2-}$), связана с водой.

Механогидролиз RF_3 до ROF. Нагрев не является обязательным условием замещения $F^{1-} \rightarrow O^{2-}$ во фторидах. Механохимическим синтезом (MXC) из LaF_3 и La_2O_3 получен LaOF [17]. Из монокристаллов CaF_2 и LaF_3 MXC [18] синтезирована фторпроводящая тисонитовая фаза $La_{1-y}Ca_yF_{3-y}$, с увеличением времени помола частично переходящая в LaOF (тип CaF_2). По аналогии с пирогидролизом реакцию образования LaOF назвали

"механогидролизом" [18]. Источник воды — атмосферная влага при отборе проб для изучения кинетики МХС. Механогидролиз в [18] относится к системам "фторид—вода", но с водой не в паровой фазе и не нагретой. МХС используют для получения нанокерамических фторпроводящих твердых электролитов ([19] и др.) с катионной и анионной нестехиометрией.

Замещение $F^{1-} \rightarrow O^{2-}$ в RF_3 открывает начальная стадия, ставшая самой загадочной в химии RF_3 . В то время как промежуточная стадия открыта в начале, а конечная в середине 50-х, открытие начальной состоялось для отдельных РЗЭ лишь в середине 80-х годов прошлого столетия, а полное исследование для всего ряда РЗЭ не завершено и сейчас

Для установления влияния небольших содержаний кислорода на $\Phi\Pi$ в RF_3 нужно было получить бескислородные RF_3 .

2. БЕСКИСЛОРОДНЫЕ ТРИФТОРИДЫ РЗЭ

Номинально бескислородными RF_3 для физико-химических исследований резонно считать те, в которых примесь кислорода не меняет температуры $\Phi\Pi$ в пределах точности дифференциальнотермического анализа (**ДТА**). Этот критерий условен, так как основан на меняющейся величине — точности метода **ДТА**.

"Загрязнение" фторидов кислородом как проблему мирового масштаба для химии фторидов P39 оценил О. Грейс в обзоре по состоянию химии RF_3 в 1982 г. [20]. К началу 90-х только три научных группы в мире работали с минимально гидролизованными RF_3 , позволявшими изучать их высокотемпературную химию. Они синтезировали номинально чистые по кислороду RF_3 , подтвердив это анализами. В [20] названы группы F.H. Spedding (Ames Lab, США) и Б.П. Соболева (ИК PAH, Россия), плавившие фториды, и группа О. Грейса (ФРГ), получавшая RF_3 в виде порошков. Оценка [20] не учитывала научных коллективов и фирм по росту кристаллов фторидов, получавших чистые по кислороду RF_3 без их анализа

Глубина очистки RF_3 от кислорода в Ames Lab [21, 22] и ИК РАН [6, 7] существенно различается. Это вызвано разной длительностью (22 и 4 ч) и эффективностью (динамическая и статическая фторирующие атмосферы) реакций фторирования. В результате в [21, 22] достигнута на порядок более глубокая очистка (в среднем 0.003 мас. % или 30 ppmw), чем в [6, 7] (в среднем 0.040 мас. % или 400 ppmw). Более высокая точность определения температур превращений (\pm 3°C) получена [21, 22] сочетанием ДТА и калориметрии. В [6, 7] эта точность \pm 10°C, а в [23] — \pm 8°C (по ДТА).

Температуры $\Phi\Pi$ RF_3 определены группой О. Грейса [23] на стандартной установке ДТА с оксидной керамикой, но каждый образец заваривался в платиновую ампулу. Открыты "размытые" $\Phi\Pi$ у RF_3 с R= La-Eu. О степени очистки от кислорода судили по близости температур $\Phi\Pi$ к [21, 22] и [6, 7]. В среднем температуры превращений, полученные [23], ближе к [21, 22], чем к [6, 7]. Сравнение позволяет считать цифровые данные трех групп совпадающими. Все группы разными способами достигли очистки RF_3 от кислорода до значений, достаточных для использования их в исследованиях по высокотемпературной химии RF_3 и получении оптических монокристаллов.

3. МЕТОДЫ ИЗУЧЕНИЯ НСАН В RF₃

Степень пирогидролиза RF_3 зависит от метода исследования. Работа [24] по рентгенографии порошка RF_3 — лучшая иллюстрация разного содержания кислорода в трифторидах РЗЭ, изученных разными методами. Технические особенности методик термического изучения RF_3 , обсуждаемые ниже, остаются возможными источниками ошибок и сегодня.

Высокотемпературная рентгенография (метод порошка) для изучения полиморфных переходов в RF_3 *in situ* была применена в 1966 г. [24]. Впервые установлена принадлежность α-"RF3" к определенным типам структур. Кавычки обозначают, что изученные образцы являются не RF₃, как полагали авторы, а $RF_{3-2x}O_x$ — продуктами НСАН. В [24] дополнили рентгеновские данные по "мнимому" полиморфизму RF_3 их температурами плавления по данным ДТА [25]. Содержание кислорода в RF_3 , полученных [24] от этой группы, достигало 200-750 рртм. Об этом позже сообщили в [21, 22], получив более чистые по кислороду RF_3 и сделав анализы всех RF_3 , синтезированных в Ames Lab в 1961 и 1971 г. Для RF_3 (синтез которых разделен десятилетием и разницей примеси кислорода в среднем более чем на порядок!) температуры плавления совпали в пределах ошибкок ДТА. Таким образом, приводимые в [24] температуры $\Phi\Pi$ одних и тех же RF_3 , полученные разными методами, делятся на ошибочные и приемлемые. Цитируемые по [25] температуры плавления RF₃ с кислородом (ДТА) приемлемы. При рентгенографических анализах in situ пирогидролиз приводит к дальнейшему росту содержания кислорода и делает результаты неприемлемыми как по температурам полиморфных превращений, так и по образованию некоторых фаз $RF_{3-2x}O_x$ со структурами, которых нет у RF_3 .

Рассмотрим, как проявлялся пирогидролиз RF_3 в установках для ДТА.

Коммерческие установки для ДТА содержат тепловые и электрические изоляторы из оксидной керамики, способные функционировать в обычной атмосфере. Сильный пирогидролиз в стандартной установке ДТА с керамическими деталями описали в [26], сравнив анализ некоторых RF_3 в открытом тигле и запаянной платиновой ампуле. В [3] показано, что измеренные в [26] при последовательных нагревах температуры $\alpha \leftrightarrow \beta$ -"GdF3" в открытом тигле следуют зависимостям температур распада $GdF_{3-2x}O_x$ от концентрации кислорода и завершаются насыщенным кислородом составом.

Насыщение кислородом происходит для разных РЗЭ при 4—8 мол. $%R_2O_3$. Для $GdF_{3-2x}O_x$ оно отвечает $x\sim 0.17$ (~ 5.5 мол. $%Gd_2O_3$). Это значительно выше 750 *рртм* кислорода [21], которые не влияют в пределах ошибки ДТА на температуры плавления RF_3 . Керамические детали коммерческих установок ДТА вносят изменения в состав образцов.

Метод ДТА фторидных систем с построением фазовых диаграмм использовался в 50-е годы в Манхэттенском проекте группой R.E. Thoma (ORNL) для поиска низкоплавких смесей фторидов. Поэтому созданная ими установка для ДТА фторидов имела низкий температурный потолок — 1100°С. Анализ велся в открытых графитовых или никелевых тиглях. Влага вымораживалась жидким N₂. Главная мера против пирогидролиза фторирование каждого состава перед анализом расплавом бифторида аммония, помещаемым в тигель на 4 ч при 550°C. Для уточнения температур превращений использован градиентный отжиг в Ni-капиллярах [27]. О том, что анионная нестехиометрия не была подавлена, говорят фазовые диаграммы с ошибочными данными по полиморфизму RF₃, плавкости и даже фазовому составу систем: LiF $-RF_3$, NaF $-RF_3$; KF $-RF_3$ [28–35] и др. Фазовые диаграммы систем с частично гидролизованными компонентами "RF3" потребовали серьезной ревизии.

Причины разногласий ДТА и рентгенографических исследований одних и тех же образцов RF_3 заключаются в кинетике термообработки при ДТА и высокотемпературной рентгенографии. ДТА требует быстрого нагрева (10—20 град/мин). При рентгенографии нагрев медленный из-за контроля равновесия и фазового состава. Рентгенограмма выше температуры перехода снимается долго (одновременной регистрации рефлексов еще не было). Развитая поверхность и длительность контакта с атмосферой объясняют высокую степень замещения $F^{1-} \rightarrow O^{2-}$ при более низкой температуре.

Экспресс-установка для ДТА фторидов разработки ИК РАН обеспечила изучение фазовых диаграмм более 200 систем MF_m – RF_n ($m < n \le 4$) из тугоплавких гидролизующихся фторидов с катионной нестехиометрией [3]. Она оказалась пригодной и для изучения HCAH в RF_3 [6, 7].

Установка разработана и изготовлена в ИК РАН автором обзора с коллегами [36]. Главные отличия от коммерческих — контролируемая атмосфера, начинавшаяся с вакуума, и конструкционные материалы теплового узла. Рабочая атмосфера создавалась гелием или аргоном.

Установка отвечала ряду технологических и ситуативных требований. Технологическое — подавление пирогидролиза до допустимого уровня (подтверждено анализами [7]). Он был достигнут ранее в установках для роста кристаллов фторидов из расплава, у которых для установки ДТА замиствованы графитовый нагреватель и тепловой экран из прутков молибдена. Исключение для оксидных электро- и теплоизолирующих материалов состояло в использовании плавленой (метод Вернейля) крупнозернистой керамики из Al_2O_3 . Для W—Rе-термопар использовались "бусы" из монокристаллов сапфира. В установке ДТА допустимы фторирующие атмосферы, чем пользовались редко.

Ситуативное требование — высокие темпы изучения фазовых диаграмм из-за жесткой мировой конкуренции при поиске новых кристаллов и решении задач уточнения $\Phi\Pi$ (разница составов достигала 1 мол. %).

Наиболее времязатратная процедура вакуумной камеры ДТА – изменение составов образцов. После каждого измерения камера со специальной атмосферой открывается, в нее помещается тигель с новым составом и снова создается нужная атмосфера. Для изменения состава сбросом в тигель компонента создан дозатор, позволяющий изучать до 20 составов без разгерметизации камеры. Эффект интенсификации ДТА от дозатора повысил производительность в 5-6 раз (выше стандартной). Экспресс-установка ДТА ИК РАН не имеет мировых аналогов среди коммерческих приборов по производительности, устойчивости к агрессивным расплавам и воспроизводимости при температурном потолке ~1700°C, минимальному пирогидролизу и возможности использования фторирующих атмосфер.

Анионная нестехиометрия и высокотемпературные измерения ионной проводимости кристаллов на основе RF_3 . Чувствительность ДТА в определении влияния НСАН на температуры плавления RF_3 превышает ошибки ДТА при содержаниях кислорода в $RF_{3-2x}O_x$ на уровне $x \ge 0.01-0.02$. Это отвечает $\sim 0.10-0.15$ мас. % O_2 (1000—1500 ppmw), близкому, по мнению [7, 21, 22, 37], к допустимым содержаниям кислорода в RF_3 .

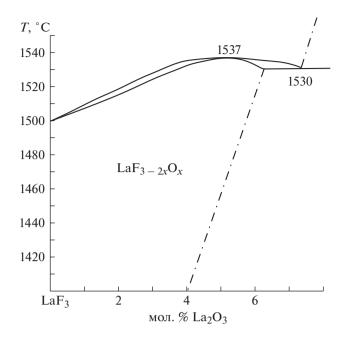


Рис. 1. Участок фазовой диаграммы системы LaF_3 — La_2O_3 вблизи LaF_3 (схематически по [40]).

Чувствительность ДТА к НСАН нельзя назвать высокой. Есть методы изучения пирогидролиза фторидов, основанные на других свойствах, чем теплоты реакций. Среди них внимания заслуживает ионная проводимость.

4. МЕХАНИЗМ НСАН В RF $_3$ И НЕСТЕХИОМЕТРИЧЕСКИЕ ФАЗЫ RF $_{3-2x}$ O $_x$

Вместо глубокой очистки RF_3 для исследования НСАН методом ДТА в ИК РАН выбран путь введения в расплав номинально бескислородных RF_3 дозированных количеств R_2O_3 (намного превышающих его примесные содержания в RF_3). Обменная реакция дает фазы $RF_{3-2x}O_x$, определение температур плавления и распада которых и есть установление механизма влияния анионной нестехиометрии на $\Phi\Pi$ в RF_3 через образование

оксофторидов различного химического типа и строения.

Анионная нестехиометрия и температуры плавления фаз $RF_{3-2x}O_x$. Качественно влияние кислорода на температуры плавления RF_3 замечено в [38, 39]. Рассмотрим области систем RF_3 — R_2O_3 , относящихся к представителям четырех структурных подгрупп RF_3 (R = La, Gd, Ho, Y).

Система $LaF_3-La_2O_3$ (область вблизи LaF_3) изучена ДТА до $1600^{\circ}C$ [40]. Часть системы на рис. 1 (полностью не публиковалась) содержит фазу $LaF_{3-2x}O_x$, имеющую при температуре эвтектики $1530\pm5^{\circ}C$ область гомогенности \sim 6 мол. % La_2O_3 с максимумом на $1537\pm5^{\circ}C$ и распадающуюся при охлаждении.

Распад $CeF_{3-2x}O_x$ наблюдался в кристаллах CeF_3 для позитронно-эмиссионного томографа (ПЭТ) в [41]. Пример брака из-за рассеивающих свет частиц кислородсодержащей фазы в кристалле-сцинтилляторе CeF_3 виден на рис. 2а. Фазовый состав частиц установить не удалось. Полное фторирование реактива CeF_3 дает прозрачные элементы для ПЭТ (рис. 26).

Хотя из систем $RF_3-R_2O_3$ с R=La-Sm изучена одна (R=La), можно полагать (принцип непрерывности), что участки систем с другими RF_3 цериевой подгруппы подобны части $LaF_3-La_2O_3$ на рис. 1 по [40].

Система $GdF_3-Gd_2O_3$ (область вблизи GdF_3) — первая из $RF_3-R_2O_3$, для которых ДТА показано существование HCAH в GdF_3 [42] в форме образования α - $GdF_{3-2x}O_x$ — твердого раствора на основе α - GdF_3 (тип LaF_3). Замещение $F^{1-} \rightarrow O^{2-}$ сопровождается ростом температуры плавления α - $GdF_{3-2x}O_x$ до максимума (1325 ± 5°C при 4.5 мол. % Gd_2O_3). Кислород стабилизирует структуру LaF_3 в α - $GdF_{3-2x}O_x$ "вверх" по температуре (рис. 3а) на величину (92 ± ± 5°C), намного превышающую ошибку ДТА. Полученные в [42] температуры максимума на кривых плавкости α - $GdF_{3-2x}O_x$ и ее распада





Рис. 2. Кристаллы: a — бракованный элемент кристалла-сцинтиллятора CeF_3 для $\Pi \ni T$ с неоднородным распределением оксидной фазы (направление кристаллизации снизу вверх); b — рабочий элемент из CeF_3 для D из [41].

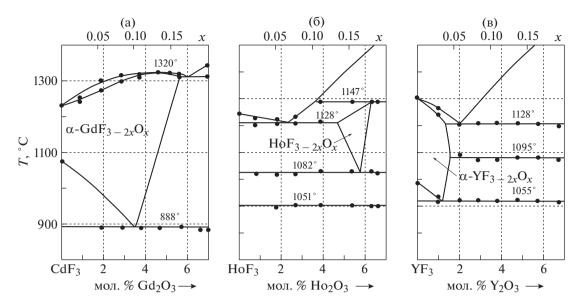


Рис. 3. Участки фазовых диаграмм систем $RF_3 - R_2O_3$ вблизи RF_3 (R = Gd, Ho, Y) по [6].

(897°С) подтверждены в [6, 7] (1320 и 888°С соответственно, рис. 3а).

Влияние кислорода на термическое поведение RF_3 аналогично влиянию примесей алиовалентных катионов. Термическая стабилизация катионой нестехиометрией типа LaF_3 особенно эффективна в $R_{1-y}M_yF_{3-y}$ (M=Ca, Sr, Ba) с образованием анионных вакансий: $R^{3+}+F^{1-} \rightarrow M^{2+}+V_F$ [6, 7, 43–46].

Система $HoF_3-Ho_2O_3$ (область вблизи HoF_3). Фаза $HoF_{3-2x}O_x$ типа LaF_3 топологически отличается от α - $GdF_{3-2x}O_x$ тем, что отделена от HoF_3 двухфазной областью (рис. 3б). Между HoF_3 и $HoF_{3-2x}O_x$ образуется эвтектика. Кислород в HoF_3 (в пределах точности ДТА) не растворяется.

Механизм анионной нестехиометрии (образование $RF_{3-2x}O_x$) для HoF_3 (и III структурной подгруппы RF_3 с R= Tb-Ho) отличается от II структурной подгруппы RF_3 с R= Sm-Gd. Ромбический HoF_3 (тип β -YF $_3$) индифферентен к замещению $F^{1-} \rightarrow O^{2-}$ во всем интервале температур.

При увеличении содержания Ho_2O_3 до ~5 мол. % (мольная доля кислорода, x ~ 0.15) тип LaF_3 стабилизируется в оксофторидной бертоллидной фазе ~tys- $HoF_{3-2x}O_x$, которая плавится инконгруэнтно на 7 ± 5 °C выше, чем бескислородный HoF_3 [6]. Она распадается при 1082 ± 5 °C. Полученные в [6] кристаллы HoF_3 содержали 0.005 мас. % кислорода (50 ppmw).

Появление бертоллида $\sim tys$ -HoF $_{3-2x}O_x$ однозначно связано с полиморфизмом RF $_3$. Деление фаз на ∂ альтони ∂ ы и δ ертолли ∂ ы (предложено H.C. Курнаковым) в литературе встречается редко, хотя термин δ

ganic Rules (1960), где им присвоен знак тильда (\sim). Бертоллиды играют особую роль среди нестехиометрических фаз с катионной и анионной нестехиометрией. Понятие о бертоллидах удобно и информативно при описании топологии систем MF_m-RF_n и $RF_3-R_2O_3$.

Стабилизация анионной нестехиометрией структуры LaF_3 у бертоллидов $\sim tys-RF_{3-2x}O_x$ присуща только RF_3 типа β -YF $_3$ из III структурной подгруппы (R= Tb-Ho). Образование фаз $\sim tys-RF_{3-2x}O_x$ не наблюдается для IV структурной подгруппы β - RF_3 (R= Er-Lu, Y), имеющих тот же тип β -YF $_3$.

Система $YF_3 - Y_2O_3$ (область вблизи YF_3). Фаза α - $YF_{3-2x}O_x$ со структурой α - YF_3 (α - UO_3) по [24, 47] является продуктом HCAH на основе высокотемпературных α - RF_3 . В системе с YF_3 (рис. 3в) растворение Y_2O_3 в α - YF_3 понижает температуру эвтектического плавления до $1128 \pm 5^{\circ}C$ (α - YF_3 плавится при $1152 \pm 5^{\circ}C$). В пределах точности ДТА фазы β - $YF_{3-2x}O_x$ нет.

Анионная нестехиометрия и температуры распада фаз $RF_{3-2x}O_x$. Расторможенный полиморфизм RF_3 середины ряда позволил определить ДТА температуры эвтектоидного распада фаз $RF_{3-2x}O_x$ (R = Gd, Ho, Y), рис. 3.

Система $LaF_3-La_2O_3$ (область вблизи LaF_3). Распад $LaF_{3-2x}O_x$ происходит в области низких температур и методом ДТА не фиксируется.

Система $GdF_3-Gd_2O_3$ (область вблизи GdF_3). Фаза α - $GdF_{3-2x}O_x$ с ~3.5 мол. % Gd_2O_3 распадается по эвтектоидной схеме при 888 ± 5 °C (рис. 3а), что на 187 ± 5 °C ниже температуры $\alpha \leftrightarrow \beta$ - GdF_3 (1075 ± 5 °C [6]). Кислород в α - $GdF_{3-2x}O_x$ сильно

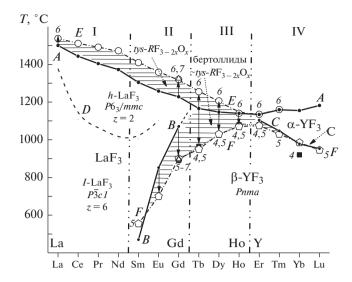


Рис. 4. НСАН в RF_3 (R= La-Lu). Температуры фазовых превращений RF_3 и $RF_{3-2x}O_x$: кривая A- температуры плавления бескислородных RF_3 ; B, C- температуры полиморфных превращений бескислородных RF_3 по [7]; D- "диффузные" фазовые превращения по [23]; E: точки 6- температуры плавления $RF_{3-2x}O_x$ по [7]; 7- температура конгруэнтного плавления tys-Gd $F_{3-2x}O_x$ по [42]; кривая F: точки 4- температуры распада $RF_{3-2x}O_x$ іл situ по [24]; 5- температуры распада $RF_{3-2x}O_x$ по данным ДТА [6]; 7- температура распада tys-Gd $F_{3-2x}O_x$ по [42]. Горизонтальная штриховка - фазы tys- $RF_{3-2x}O_x$ по [42]. Горизонтальная штриховка - фазы tys- $RF_{3-2x}O_x$ (R= = Tb-Ho) и фазы $RF_{3-2x}O_x$ (R= = Tb-Ho) и фазы tys-tys

расширяет устойчивость типа LaF_3 "вниз" по температуре. HCAH в GdF_3 сопровождается вхождением в α - $GdF_{3-2x}O_x$ до ~ 5 мол. % Gd_2O_3 .

Разнонаправленное влияние HCAH на температуры плавления GdF_3 (повышение) и полиморфизма (понижение) вызывает максимальный (среди всех RF_3) разброс литературных данных по температурам полиморфизма "загрязненного" кислородом " GdF_3 ". Опубликованные температуры $\alpha \leftrightarrow \beta$ -" GdF_3 " группируются около двух значений: 900 и 1070°С. Первое близко к распаду насыщенного кислородом α - $GdF_{3-2x}O_x$ (888 \pm 5°С, рис. 3a), а второе совпадает с полиморфизмом чистого GdF_3 (1070 \pm 5°С) [6, 7].

Система $HoF_3-Ho_2O_3$ (область вблизи HoF_3). Бертоллид $\sim tys$ - $HoF_{3-2x}O_x$ типа LaF_3 (по [24]) отделен от HoF_3 двухфазной областью (рис. 36). Фаза $\sim tys$ - $HoF_{3-2x}O_x$ распадается по эвтектоидной схеме при 1082 ± 5 °C.

Система $YF_3 - Y_2O_3$ (область вблизи YF_3). В системе (рис. 3в) растворение Y_2O_3 в α - YF_3 (тип α - UO_3) немного (на $15\pm5^{\circ}C$) понижает температуру $\alpha\leftrightarrow\beta$ - YF_3 до эвтектоидного распада α - $YF_{3-2x}O_x$

при 1055 \pm 5°C (по сравнению с $\alpha \leftrightarrow \beta$ -YF₃ при 1070 \pm 5°C).

Выводы. НСАН стабилизирует тип LaF₃ у $RF_{3-2x}O_x$ "вверх" и "вниз" по температуре. Области систем, примыкающих к четырем представителям структурных подгрупп RF_3 (R = La, Gd, Ho, Y), показывают, что анионная нестехиометрия влияет на температуры плавления $RF_{3-2x}O_x$ через два разнонаправленных фактора: уменьшение ионного радиуса R^{3+} по ряду P3Э, требующего замены типа LaF₃ на структуру с более низким координационным числом (**KЧ**) катиона, и образование анионных вакансий $2F^{1-}$ → O^{2-} + V_F . Устойчивость типа LaF₃ "продлевается" на R = Tb—Ho в виде образования бертоллидов *~tys-RF*_{3-2x} O_x .

4.1. Термические характеристики $RF_{3-2x}O_x$ (сравнение с RF_3)

Для понимания механизма НСАН в RF_3 через образование фаз $RF_{3-2x}O_x$ на рис. 1 и 3 рассмотрены участки фазовых диаграмм четырех систем $RF_3-R_2O_3$ (R= La, Gd, Ho, Y) [6] с представителями всех структурных подгрупп RF_3 .

На рис. 4 представлены термические характеристики $RF_{3-2x}O_x$ для всех изученных 10 систем $RF_3-R_2O_3$ (с La, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Y).

Из областей фазовых диаграмм выбраны особые точки — температуры конгруэнтного плавления и распада насыщенных кислородом $RF_{3-2x}O_x$. По оси абсцисс в порядке роста атомного номера Z отложены 14 РЗЭ от La до Lu, по оси ординат — температуры $\Phi\Pi$ RF_3 и $RF_{3-2x}O_x$.

Уменьшение (лантаноидное сжатие) ионных радиусов R^{3+} с ростом Z приводит к смене у RF_3 (без ScF₃) трех типов: тисонита (LaF₃), β -YF₃ и α -YF₃ (α -UO₃). Структурные поля типов RF_3 на рис. 4 даны символами их представителей. Ряд RF_3 разбит [7] на четыре структурных подгруппы I–IV, разделенные штрих пунктирными вертикалями (не соответствуют морфотропным превращениям). В порядке роста Z подгруппы включают в себя:

- подгруппа I: RF_3 (R = La-Nd) со структурой тисонита (LaF_3);
- подгруппа II: диморфные RF_3 (R = Sm-Gd) с низкотемпературной β - RF_3 типа β - YF_3^{82} и высокотемпературной формой α - RF_3 типа LaF_3 ;
- подгруппа III: RF_3 (R = Tb—Ho) с одной формой типа β -YF $_3$;
- подгруппа IV: диморфные RF_3 (R = Er-Lu, Y) с β - RF_3 типа β -YF $_3$ и высокотемпературной α - RF_3 типа α -YF $_3$ (α -UO $_3$) [47].

Чтобы не усложнять рисунок, не нанесены данные для YF_3 , размещающегося между HoF_3 и ErF_3 с близкими температурами переходов.

На рис. 4 впервые приведено сравнение термических характеристик изученных $RF_{3-2x}O_x$ с бескислородными RF_3 . Он получен двумя проецируемыми одна на другую T—x-плоскостями. На первой плоскости температуры плавления RF_3 (кривая A) по [6, 7, 21—23], полиморфных переходов β - RF_3 (R = Sm—Gd) в высокотемпературные α - RF_3 (кривая B) и температуры полиморфных переходов β - RF_3 (R = Er—Lu, Y) в α - RF_3 типа α -YF $_3$ (α -UO $_3$) (кривая C). Кривые B и C охватывают температуры полиморфных превращений $\alpha \leftrightarrow \beta$ - RF_3 двух структурных подгрупп II и IV, разделенных III подгруппой TbF $_3$, DyF $_3$ и HoF $_3$. Кривая D отражает "диффузные" Φ П по [23].

На второй T—x-плоскости представлены результаты HCAH в RF $_3$.

Повышение температур плавления (T_{fus}) $RF_{3-2x}O_x$. Кривая E — результат образования максимумов на кривых плавкости $RF_{3-2x}O_x$. Для R = La, Gd—Tm, Y значения экспериментальные, для остальных — интерполированы по принципу непрерывности. Рост T_{fus} с ростом Z на участке с изученными R = Sm—Gd дает сравнение кривых A и E, горизонтальная штриховка между которыми — вклад НАСН в рост T_{fus} " RF_3 ". При большом влиянии HCAH важна ее универсальность — рост T_{fus} наблюдается у всех оксофторидов.

Понижение температур $\alpha \leftrightarrow \beta$ распада тисонитовых фаз tys- $RF_{3-2x}O_x$ с R = Sm-Lu по данным ДТА [6] представлено штрих пунктирной кривой F. Понижение T_{disc} (стабилизация $RF_{3-2x}O_x$ "вниз") немонотонно с ростом Z и распространяется на I-III структурные подгруппы, не охватывая IV.

Сильное понижение T_{disc} $RF_{3-2x}O_x$ с ростом Z на участке R = Sm-Gd отражает сравнение кривых B и F. Расширение термической устойчивости фаз $tys\text{-}RF_{3-2x}O_x$ "вниз" по температуре показано стрелками от кривой B к F. На кривую F хорошо ложится точка 7 – распад фазы $tys\text{-}GdF_{3-2x}O_x$ по [42]. Поле продуктов $HCAH - tys\text{-}RF_{3-2x}O_x$ со структурой типа LaF_3 — выделено горизонтальной шириховкой ниже кривой B.

Температуры распада фаз $RF_{3-2x}O_x$ (R=Tb-Yb) по данным высокотемпературной рентгенографии in situ из работы [24] на частично гидролизованных образцах " RF_3 " показаны на рис. 4 точками 4 (черные квадраты). Они хорошо ложатся на штрихпунктирную кривую F (точки 5, полученные ДТА на частично гидролизованных " RF_3 "). Точка 7 (треугольник) — температура распада фазы tys-Gd $F_{3-2x}O_x$ по ДТА [42]. Температуры распада $RF_{3-2x}O_x$ по данным разных авторов и раз-

личных методов (рентгенофазовый анализ и ДТА) совпадают, кроме системы с Yb.

Штрихпунктирная кривая F (пятиугольники на рис. 4) относится к фазам tys-RF $_{3-2x}$ O $_x$ типа LaF $_3$ с разной химической природой (твердые растворы на основе компонента и бертоллиды). Величина стабилизации "вниз" по температуре отмечена стрелками вниз от точек на кривой A для RF $_3$ (R = Tb—Ho) до точек 5 на кривой F для R_{1-x} F $_{3-2x}$ O $_x$.

Кривая F подтверждает, что в [6, 7, 24] изучались не RF_3 , а $RF_{3-2x}O_x$, образующиеся на НСАН. Из близости значений температур распада $RF_{3-2x}O_x$ в разных работах можно полагать, что анионная нестехиометрия достигает насыщенных по кислороду составов НСАН, кроме фазы с Yb.

Понижение температур распада фаз $RF_{3-2x}O_x$ с R= Er—Lu, Y co структурой типа α -YF $_3$ (α -UO $_3$). Точки на правой ветви штрихпунктирной кривой F для R= Er—Lu (Y) соответствуют температурам распада α - $RF_{3-2x}O_x$ типа α -YF $_3$ (α -UO $_3$). Эта часть кривой F практически сливается с кривой C— полиморфизмом бескислородных α - RF_3 . Только для систем с R= Er, Tm наблюдаются небольшое понижение температур $\alpha \leftrightarrow \beta$ - RF_3 и рост области устойчивости фаз α - $RF_{3-2x}O_x$ (горизонтальная штриховка).

Таким образом, с ростом Z при нелинейности зависимости термической стабилизации $RF_{3-2x}O_x$ по ряду РЗЭ налицо ее уменьшение.

Образование на НСАН фаз $RF_{3-2x}O_x$, структуры которых не совпадают со структурами соответствующих RF_3 , нарушает деление RF_3 на четыре подгруппы I–IV. Оксифториды расширяют устойчивость структурного типа LaF_3 по ряду P39 на три элемента (R = Tb–Ho) и "ликвидируют" III подгруппу RF_3 (R = Tb, Dy, Ho), соединив ее с подгруппой II диморфных RF_3 с R = Sm–Gd. HCAH в RF_3 "переносит" переход между структурными подгруппами гидролизованных " RF_3 " по ряду P39 (по сравнению с RF_3) на три элемента вправо между " HoF_3 " и " ErF_3 ".

Структурная обусловленность НСАН. Поскольку продукты НСАН имеют составы, близкие к RF_3 , можно полагать, что они будут иметь структуры, аналогичные компонентам. Так и происходит с твердыми растворами $R_{1-x}F_{3-2x}O_x$ на основе RF_3 подгруппы I (R= La-Nd), как и в высокотемпературных α - RF_3 подгруппы II (R= Sm-Gd). Для них справедливо то, что продукты HCAH структурно обусловлены компонентом RF_3 .

Структурная обусловленность нарушается в $RF_{3-2x}O_x$ с R= Tb—Ho из III структурной подгруппы без диморфизма. Фазы $R_{1-x}F_{3-2x}O_x$ не наследуют формы β - RF_3 (β - YF_3). Они "отрывают-

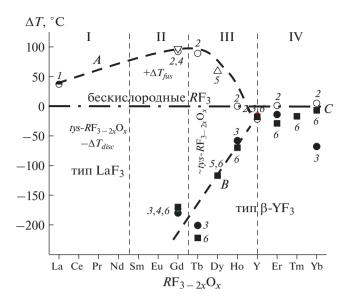


Рис. 5. Эволюция по ряду РЗЭ влияния НСАН: кривая A — рост температур плавления ($+\Delta T_{fus}$), точки I [40], 2, 3 [6, 7], 4 [42], 5 [49]; кривая B — понижение температур распада ($-\Delta T_{disc}$), точки 6 [24] — оксофторидов RF_{3} — $_{2x}O_{x}$ относительно фазовых превращений в RF_{3} , кривая C (ΔT = 0).

ся" от RF_3 , образуя бертоллиды $\sim tys - RF_{3-2x}O_x$ типа LaF_3 , в стабилизацию которого вносят вклад замещение F^{1-} на "крупный" O^{2-} и вакансии анионов. Все $\sim tys - RF_{3-2x}O_x$ плавятся выше RF_3 .

На рис. 4 кривые E и F представляют изменения по ряду P3Э термической устойчивости фаз tys- $RF_{3-2x}O_x$ в абсолютных температурах. Сравнение их с бескислородными RF_3 (кривые A, B, C) затруднено наложением нелинейных изменений с ростом Z температур плавления T_{fus} и твердофазного распада T_{disc} сравниваемых фаз $RF_{3-2x}O_x$ и полиморфизма RF_3 .

4.2. Термическая устойчивость фаз tys- $RF_{3-2x}O_x$ (изменение по ряду P39)

На рис. 5 выделим ΔT стабилизации каждой фазы $RF_{3-2x}O_x$, приводя их к температурам соответствующих RF_3 . Повышение $+T_{fits}=T_{RF3-2xOx}-T_{RF3}$ фаз tys- $RF_{3-2x}O_x$ (стабилизация "вверх") описывает кривая A. Понижение $-T_{disc}=T_{RF3}-T_{RF3-2xOx}$ температуры распада фаз tys-ty

Появляются два фазовых поля: с положительными $+\Delta T_{fus}$ ("вверх") и отрицательными $-\Delta T_{disc}$ ("вниз") значениями стабилизации $RF_{3-2x}O_x$ фаз

относительно RF_3 . Поле $+\Delta T_{fus}$ образовано точками 1-5, а поле $-\Delta T_{disc}$ охватывает точки 3-6.

Рост $+\Delta T_{fus}$ меняется немонотонно с ростом Z. Максимум $+\Delta T_{fus}$ не локализован экспериментом и может располагаться на интервале от Се до Тb.

Стабилизирующее влияние анионной нестехиометрии на фазы tys- $RF_{3-2x}O_x$ типа LaF_3 (+ ΔT_{fits} и $-\Delta T_{disc}$) заканчивается у $RF_{3-2x}O_x$ с R=Er, Y, где кривые A и B сходятся к $\Delta T=0$ (прямая C). Максимальный + ΔT_{fits} (из изученных) у tys- $GdF_{3-2x}O_x$ $\sim 100^{\circ}$ С. Понижение $-\Delta T_{disc}$ фаз tys- $RF_{3-2x}O_x$ (стабилизация "вниз" по T) максимально у $\sim tys$ - $TbF_{3-2x}O_x$ (— 201, — 222° C; точки tys-

Поля $+\Delta T_{fus}$ и $-\Delta T_{disc}$ характеризуют устойчивость фаз tys- $RF_{3-2x}O_x$ со структурой LaF_3 . Граница между II и III структурными подгруппами RF_3 разделяет химические типы изоструктурных (тип LaF_3) фаз $RF_{3-2x}O_x$: твердые растворы на основе компонента (tys- $RF_{3-2x}O_x$) и бертоллиды ($\sim tys$ - $RF_{3-2x}O_x$).

Сильное влияние НСАН на термическое поведение некоторых частично гидролизованных "RF₃" при малых содержаниях кислорода (единицы мол. $\%~R_2\mathrm{O}_3$) вызвано структурной "чувствительностью" к кислороду $\Phi\Pi$ $RF_{3-2x}O_x$ с РЗЭ первой половины ряда. Его примесь "работает" на фоне "кристаллохимической нестабильности". Так, в [48] названы области в гомологических рядах соединений РЗЭ, включая фториды, в которых чаще всего происходят морфотропные изменения структуры, связанные с катионным мотивом. Первая область представлена соединениями Pr, Nd и Sm, вторая — Gd, третья — Dy, Ho и Er. Области "кристаллохимической нестабильности" и морфотропные превращения вызваны понижением КЧ R^{3+} . В RF_3 наблюдаются все известные области "кристаллохимической нестабильности" соединений РЗЭ.

В случае НСАН в RF_3 "кристаллохимическая нестабильность" структуры тисонитовых *tys-RF*_{3-2x}O_x связана с анионной нестехиометрией, "продляющей" этот тип структуры по ряду РЗЭ на три элемента: R = Tb-Ho.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Нестехиометрия во фторидах делится на катионную и анионную. Анионная (замещение $F^{1-} \rightarrow O^{2-}$) в неорганических фторидах — распространенное явление. В отличие от катионной анионная нестехиометрия — неконтролируемый процесс, вызываемый летучей примесью H_2O . По степени замещения $F^{1-} \rightarrow O^{2-}$ в RF_3 анионная не-

стехиометрия делится на начальную (до 4-8 мол. % R_2O_3), промежуточную (до 50 мол. % R_2O_3) и конечную (100 мол. % R_2O_3). Распространенность анионной нестехиометрии велика, как и катионной.

Температуры плавления и распада $RF_{3-2x}O_x$ продуктов HCAH в RF_3 — зависят от содержания кислорода. Определение ДТА этих зависимостей и есть установление механизма влияния анионной нестехиометрии на фазовые превращения в RF_3 . Зависимость температур $\alpha \leftrightarrow \beta - RF_{3-2}O_r$ от содержания кислорода у R = Gd, Ть велика и позволяет количественно определять его концентрацию. Оксофториды $RF_{3-2x}O_x$ на основе tys- RF_3 (R = La - Gd) имеют максимумы на кривых плавкости. В RF_3 с R = Tb—Но без тисонитовых форм этот тип стабилизируется образованием бертоллидов $\sim tys - RF_{3-2x}O_x$, плавящихся инконгруэнтно выше RF_3 . Эффект стабилизации $tys-RF_{3-2x}O_x$ "вверх" по температуре ($+\Delta T_{fis}$) меняется по ряду РЗЭ немонотонно с максимумом ~ 100° С в районе Gd-Tb. Замещения $F^{1-} \rightarrow O^{2-}$ нет в формах β - RF_3 (R = Er-Lu, Y) типа β - YF_3 . Фазы α - $RF_{3-2x}O_x$ типа α -YF₃ (α -UO₃) плавятся инконгруэнтно и распадаются при высоких температурах. Продукты НСАН в \overline{RF}_3 могут быть источником новых фторкислородных материалов.

Автор выражает благодарность Н.И. Сорокину и Д.Н. Каримову за полезные обсуждения, Е.А. Кривандиной и З.И. Жмуровой за предоставленные кристаллы.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Соболев Б.П.* // Кристаллография. 2012. Т. 57. № 3. С. 490.
- 2. *Соболев Б.П.*, *Сорокин Н.И*. // Кристаллография. 2014. Т. 59. № 6. С. 889.
- 3. *Sobolev B.P.* The Rare Earth Trifluorides. Part 1. The High Temperature Chemistry of the Rare Earth Trifluorides, Ed.: Institut d'Estudis Catalans. Barcelona, Spain. 2000. 520 p.
- 4. Sobolev B.P. The Rare Earth Trifluorides. Part 2. Introduction to Materials Science of Multicomponent Fluoride Crystals, Ed.: Institut d'Estudis Catalans, Barcelona. Spain. 2001. 460 p.
- Соболев Б.П. // Кристаллография. 2020. Т. 65. № 5. С. 705.
- Sobolev B.P., Fedorov P.P., Steinberg D.V. et al. // J. Solid State Chem. 1976. V. 17. № 2. P. 191.
- 7. Sobolev B.P., Fedorov P.P., Seiranian K.B., Tkachen-ko N.L. // J. Solid State Chem. 1976. V. 17. № 2. P. 201.
- 8. Ranieri I.M., Baldochi S.L., Klimm D. // J. Solid State Chem. 2008. V. 181 P. 1070.

- 9. Соболев Б.П., Федоров П.П., Галкин А.К. и др. // Рост кристаллов. М.: Наука, 1980. Т. 13. С. 198.
- 10. Fedorov P.P. // Mater. Res. Bull. 2012. V. 47. P. 2700.
- 11. *Warf J.C.*, *Cline W.D.*, *Tevebaugh R.D.* // Analyt. Chem. 1954. V. 26. № 2. P. 2342.
- Banks C.V., Burke K.E., O'Lauglin J.W. // Analyt. Chim. Acta. 1958. V. 19. № 3. P. 239.
- 13. *Бацанова Л.Р.* // Успехи химии. 1971. Т. 40. № 6. С. 945
- 14. Zachariasen W.H. // Acta Cryst. 1951. V. 4. № 2. P. 231.
- 15. *Garton G., Wanklyn B.M.* // J. Mater. Sci. 1968. V. 3. № 4. P. 395.
- 16. Осико В.В., Соболь А.А., Тимошечкин М.И. и др. // Труды ФИАН. М.: Наука, 1972. Т. 60. С. 71.
- Lee J., Zhang Q., Saito F. // J. Am. Ceram. Soc. 2001.
 V. 84. P. 863.
- 18. *Соболев Б.П., Свиридов И.А., Фадеева В.И. и др. //* Кристаллография. 2008. Т. 53. № 5. 919.
- Reddy M.A., Fichtner M. // J. Mater. Chem. 2011. V. 21. P. 17059.
- Greis O., Haschke J.M. // Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths / Eds. Gscheidner K.A., Eyring L.R. Amsterdam; N.-Y.; Oxford. 1982. V. 5. Ch. 45. P. 387.
- Spedding F.H., Henderson D.C. // J. Chem. Phys. 1971.
 V. 54. № 6. P. 2476.
- 22. Spedding F.H., Beaudry B.J., Henderson D.C., Moorman J. // J. Chem. Phys. 1974. V. 60. № 4. P. 1578.
- 23. *Greis O., Cader M.S.R.* // Thermochim. Acta. 1985. V. 87. № 1. P. 145.
- 24. *Thoma R.E., Brunton G.D.* // Inorg. Chem. 1966. V. 5. № 11. P. 1937.
- Carlson O.N., Schmidt F.A. // The Rare Earths / Eds. Spedding F.H., Daane A. H. Wiley, New York. 1961. Ch. 6. P. 77.
- 26. *Pastor R.C.*, *Robinson M.* // Mat. Res. Bull. 1974. V. 9. № 5. P. 569.
- 27. Friedman H.A., Hebert G.M., Thoma R.E. ORNL-Report-3373, Contract № W-7405-eng-26, 1963.
- 28. *Thoma R.E., Weaver C.F., Friedman H.A. et al.* // J. Phys. Chem. 1961. V. 65. № 7. P. 1096.
- 29. Thoma R.E., Brunton G.D., Penneman R.A. et al. // Inorg. Chem. 1970. V. 9. № 5. P. 1096.
- 30. *Thoma R.E.* // Rev. Chim. Miner. 1973. V. 10. № 1–2. P. 363.
- 31. *Thoma R.E., Herbert G.M., Insley H. et al.* // Inorg. Chem. V. 2. № 5. P. 1005.
- 32. *Thoma R.E., Insley H., Hebert G.M.* // Inorg. Chem. 1966. V. 5. № 7. P. 1222.
- 33. *Barton C.J., Gilpatrick L.O., Insley H.* // J. Inorgan. Nucl. Chem. 1974. V. 36. № 6. P. 1271.
- 34. Barton C.J., Gilpatrick L.O., Brunton G.D. et al. // J. Inorgan. Nucl. Chem. 1971. V. 33. № 2. P. 53.
- 35. Barton C.J., Bredig M.A., Gilpatric L.O., Fredricksen J.A. // J. Inorgan. Nucl. Chem. 1970. V. 9. № 2. P. 307.
- 36. Багдасаров Х.С., Калинин П.Б., Лапскер Я.Э. и др. // Завод. лаб. 1973. Т. 39. С. 494.
- 37. Spedding F.H., Sanden B., Beaudry B.J. // J. Less Common Metals. 1973. V. 31. P. 1.

- 38. *Ипполитов Е.Г., Маклачков А.Г.* // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1970. Т. 6. № 1. С. 146.
- 39. *Жигарновский Б.В., Ипполитов Е.Г.* // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1970. Т. 6. № 9. С. 1598.
- 40. Gorbulev V.A., Fedorov P.P., Sobolev B.P. // J. Less Common Metals. 1980. V. 76. P. 55.
- Васильченко В.Г., Коноплянников А.В., Косматов С.Л. и др. // Приборы и техника эксперимента. 1991. № 3. С. 198.
- 42. *De Kozak A., Samouel M., Chretien A.* // Rev. Chim. Miner. 1973. V. 10. № 1. P. 259.
- 43. *Mansmann M.* // Z. Kristallogr. 1965. B. 122. № 5/6. S. 375.

- 44. *Соболев Б.П., Сейранян К.Б.* // Кристаллография. 1975. Т. 20. Вып. 4. С. 763.
- 45. *Федоров П.П., Соболев Б.П.* // Кристаллография. 1975. Т. 20. Вып. 5. С. 949.
- Соболев Б.П., Ткаченко Н.Л. // Кристаллография. 1975. Т. 20. Вып. 6. С. 1204.
- 47. *Соболев Б.П., Федоров П.П.* // Кристаллография. 1973. Т. 18. Вып. 3. С. 624.
- 48. Бандуркин Г.А., Джуринский Б.Ф., Таннаев И.В. // Докл. АН СССР. 1966. Т. 168. № 6. С. 1315.
- De Kozak A., Samouel M., Erb A. // Rev. Chim. Miner. 1980. V. 17. P. 440.

_____ КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКАЯ _____ СИММЕТРИЯ

УЛК 548.713

О РАСПРЕДЕЛЕНИИ МОЛЕКУЛЯРНЫХ КРИСТАЛЛОВ ОРГАНИЧЕСКИХ И ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ПО ПРОСТРАНСТВЕННЫМ ГРУППАМ СИММЕТРИИ

© 2021 г. Н. В. Сомов^{1,*}, Е. В. Чупрунов¹

¹ Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия *E-mail: somov@phys.unn.ru

Поступила в редакцию 20.02.2020 г. После доработки 07.04.2020 г. Принята к публикации 14.04.2020 г.

Представлены результаты анализа геометрических факторов, влияющих на частоту реализации пространственных групп симметрии в молекулярных кристаллах органических и элементоорганических соединений. На основе данных, приведенных в Кембриджском банке структурных данных на 2019 г., проанализированы структурные особенности кристаллов, описываемых редкими группами симметрии. Предложено классифицировать группы симметрии по объему элементарной ячейки V_c , рассчитанному для заданного удельного запрещенного объема. Показано, что наиболее распространенные группы симметрии характеризуются малым удельным запрещенным объемом по сравнению с редкими группами симметрии ($V_c < 10^3 \, \text{Å}^3$). При упаковке асимметричных молекул высокая доля запрещенного объема в кристаллическом пространстве позволяет реализовываться только кристаллам с большими (в среднем $V > 16 \times 10^3 \, \text{Å}^3$) объемами элементарных ячеек.

DOI: 10.31857/S0023476121030255

ВВЕДЕНИЕ

Как известно, распределение кристаллических структур по пространственным группам симметрии неравномерно. Исследование этого факта, а также объяснение списка групп, которые очень редко реализуются в виде кристаллических структур, по сей день остается до конца не решенной актуальной задачей геометрической кристаллографии и теории кристаллографических групп симметрии.

Основой для анализа распространенности тех и или иных пространственных групп молекулярных кристаллов являются представления о наиболее плотной упаковке симметричных или асимметричных молекул, которые были сформулированы А.И. Китайгородским в [1], где, в частности, описаны наиболее часто встречающиеся группы симметрии. Несмотря на значительный прогресс в области рентгеноструктурного анализа молекулярных кристаллов, список наиболее часто встречающихся групп симметрии остается неизменным [2]. Так, шесть пространственных групп $(P\overline{1}, P2_1, P2_1/c, C2/c, P2_12_12_1$ и Pbca) описывают симметрию более 83% кристаллических структур, приведенных в Кембриджском банке структурных данных (CCDC) [3] на 2019 г. Эти группы являются группами симметрии упаковок молекул с низкой собственной симметрией или

асимметричных молекул в кристаллическом пространстве [4]. Особый интерес представляют группы, крайне редко реализующиеся в виде атомных структур. В соответствии с [5] будем называть эти группы редкими, а группы симметрии, часто реализующиеся в виде кристаллов, — распространенными (табл. 1). Следует отметить, что для органических, биологических и неорганических кристаллов списки редких и распространенных групп в целом не совпадают [1, 6, 7].

Расположение атомов в кристаллическом пространстве отвечает, как известно, минимуму потенциальной энергии взаимодействия всех атомов кристаллической структуры [8, 9]. Принцип минимума потенциальной энергии может быть реализован в виде приближенного геометрического способа описания расположения атомов в кристаллах – принципа плотнейшей упаковки для кристаллов неорганических соединений с ненаправленными связями и принципа наиболее плотной упаковки молекул для молекулярных кристаллов [1, 5]. Если рассматривать атомы как геометрические объекты, имеющие конечный объем, сопоставимый с объемом элементарной ячейки кристалла, то необходимо учитывать геометрические ограничения на взаимное расположение атомов в кристаллическом пространстве. Эти ограничения обусловлены тем, что расстоя-

Таблица 1. Структуры, кристаллизующиеся в редких и распространенных группах симметрии по данным ССDС 2019 г.

Редкие группы				Распространенные группы					
Группа	Пр. гр.	$N/N_1/N_2$	V_c , Å ³	V_1 , Å ³	Группа	Пр. гр. (%)	V_c , Å ³	V_1 , Å ³	V_2 , Å ³
16	P222	37/3/1	176	824-25468	1	P1 (1.1%)	1	76-40031	76-40031
93	P4 ₂ 22	9/2/0	340	1060-12186	7	Pc (0.5%)	3	126-26202	126-16157
184	P6cc	12/2/0	345	1371-11809	4	<i>P</i> 2 ₁ (5.4%)	6	114-47951	134-21659
89	P422	12/1/0	364	992-11699	19	$P2_12_12_1$ (7.4%)	8	130-135790	130-33525
195	P23	18/2/0	435	642-79649	9	<i>Cc</i> (1.1%)	8	238-109744	238-40452
177	P622	11/1/0	877	1842-94177	33	<i>Pna</i> 2 ₁ (1.4%)	9	74-54915	193-54915
83	P4/m	45/3/0	891	360-34721	29	$P2_1ca~(0.8\%)$	9	317-47587	317-27277
208	P4 ₂ 32	6/0/0	993	4036-20883	14	$P2_1/c$ (36.2%)	19	124-156483	168-156483
100	P4bm	6/1/0	1662	495-3242	2	$P\overline{1}$ (26.2%)	19	85-59506	122-59506
214	<i>I</i> 4 ₁ 32	30/3/0	2001	3264-131662	61	<i>Pbca</i> (3.5%)	19	277-92048	416-41456
111	$P\overline{4}2m$	6/1/0	2159	232-2499	5	C2 (0.9%)	49	109-70252	508-43208
105	$P4_2mc$	2/1/0	3312	9321-9321	18	$P2_122_1 (0.4\%)$	50	116-96467	376-45363
25	Pmm2	12/0/0	3388	187-645	148	$R\overline{3}$ (0.7%)	54	134-174973	391-143673
115	$P\overline{4}m2$	4/2/0	4097	122-3660	60	Pcnb (0.9%)	76	282-67658	618-60122
209	F432	49/2/0	4720	860-398472	13	P2/c (0.7%)	76	191-54769	397-18809
47	Pmmm	36/0/0	10317	331-6214	56	Pccn (0.4%)	77	543-98969	812-22808
156	P3m1	8/3/0	11 284	398-2411	15	C2/c (8.8%)	101	220-111444	508-53132
200	Pm3	37/3/0	12 157	315-45959	43	Fdd2 (0.4%)	140	672-167392	672-48459
99	P4mm	6/2/0	15791	242-567	11	$P2_1/m~(0.5\%)$	565	108-30253	5389-5389
183	P6mm	4/1/0	54635	376-3964	62	Pnma (1.1%)	572	88-41830	1328-3477

Примечание. N- число кристаллов в ССDС, для которых приведены координаты атомов и параметры элементарной ячейки. N_1- число кристаллов из выборки N без разупорядоченных и расшепленных позиций. N_2- число кристаллов из выборки N_1 , молекулы которых асимметричны и заселяют только общие положения. V_c- минимальный объем элементарной ячейки, при котором удельный запрещенный объем для упаковки шаров с боровскими радиусами равен относительной величине объема пустого пространства в плотнейшей упаковке шаров. V_1 и V_2- минимальные и максимальные объемы элементарных ячеек, найденные по выборкам N_1 и N_2 соответственно.

ние между двумя атомами не может быть меньше суммы их кристаллохимических радиусов. Следовательно, при анализе распространенности пространственных групп симметрии необходимо учитывать геометрические особенности возможных правильных систем точек, в которых могут располагаться атомы в кристаллическом пространстве с заданной пространственной группой симметрии [6, 10].

Для каждой из 230 пространственных групп симметрии характерны свои ограничения на расположение атомов в кристаллическом пространстве, которые определяются набором элементов симметрии пространственной группы, а также размерами элементарной ячейки. Это означает, что некоторые правильные системы точек таких групп не могут реализовываться в природе вследствие чисто геометрических причин. Множество точек элементарной ячейки, правильные систе-

мы которых являются запрещенными для атомов заданного кристаллохимического радиуса R, образует запрещенную область. На существование таких областей в кристаллическом пространстве указывали еще Г.Б. Бокий и М.А. Порай-Кошиц [11].

Предмет настоящего исследования — геометрические и симметрийные особенности кристаллических структур органических и металлоорганических соединений, которые описываются редкими пространственными группами симметрии.

ЗАПРЕЩЕННЫЕ ОБЛАСТИ В КРИСТАЛЛИЧЕСКОМ ПРОСТРАНСТВЕ

Ранее было предложено считать позицию в кристаллическом пространстве запрещенной, если минимальное расстояние между элементами ее орбиты меньше 2R, где R — линейный размер элемента упаковки [6, 10]. Области пространства,

состоящие из запрещенных позиций, получили название "запрещенные области", а их объем — "запрещенный объем". Симметрийный анализ запрещенных областей для всех 230 пространственных групп симметрии кристаллов проведен в [10]. Очевидно, что геометрия и величина запрещенного объема V_f определяются параметрами элементарной ячейки кристалла, пространственной группой симметрии и линейным размером элемента упаковки, для которого он был построен [6, 10]. В качестве минимально возможного радиуса элемента примем боровский радиус, который выражается через фундаментальные константы

как $a_0 = \frac{4\pi \epsilon_0 \hbar^2}{m_e e^2}$ и который приблизительно равен $a_0 \approx 0.529$ Å.

Для трехслойной плотнейшей упаковки шаров радиусом a_0 объем элементарной ячейки составит приблизительно $3.353~\text{Å}^3$, или в величинах боровских радиусов $22.627a_0^3~\text{Å}^3$. На элементарную ячейку такой упаковки приходится четыре шара, поэтому объем пространства, приходящийся на один шар, приблизительно равен $0.838~\text{Å}^3$, или $5.657a_0^3~\text{Å}^3$. Объем элементарной ячейки в случае двухслойной плотнейшей упаковки будет приближенно равен $1.667~\text{Å}^3$, или $11.314a_0^3~\text{Å}^3$.

Отметим важную особенность устройства запрещенных областей в кристаллическом пространстве. Пусть, например, пространственная группа симметрии кристаллического пространства содержит циклическую подгруппу, отвечающую зеркальной плоскости симметрии. Очевидно, что с обеих сторон плоскости находится запрещенная область, в которой не могут располагаться атомы, однако точки кристаллического пространства, располагающиеся непосредственно на плоскости, не являются запрещенными и могут быть заселены атомами. Также упаковка атомов или молекул в кристалл с определенной пространственной симметрией возможна только при параметрах элементарной ячейки, превосходящих некоторые характерные значения, определяемые группой симметрии и геометрическими характеристиками упаковываемых атомов или молекул.

Для количественного анализа запрещенного объема кристаллов удобно использовать удельный запрещенный объем [10]:

$$v_f = \frac{V_f}{V},\tag{1}$$

где V — объем элементарной ячейки, V_f — объем запрещенных областей в элементарной ячейке. Эта величина зависит от объема элементарной ячейки, и эта зависимость является некоторой ха-

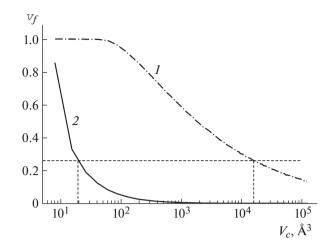


Рис. 1. Зависимости удельного запрещенного объема от объема элементарной ячейки для пр. гр. $P2_1/c$ (*1*) и P4mm (*2*).

рактеристикой пространственной группы симметрии.

В качестве примера сравним зависимости удельного запрещенного объема от объема элементарной ячейки для двух групп симметрии - $P2_{1}/c$, которая характерна для 36% кристаллов CCDC, и *P4mm*, которая является редкой группой (табл. 1, рис. 1). Зависимости были получены численным интегрированием методом Монте-Карло по 5×10^5 точкам с использованием программного комплекса PseudoSymmetry [12], погрешность вычисления запрещенного объема не превышает 1% от объема элементарной ячейки. Из рисунка видно, что удельный запрещенный объем, рассчитанный для пр. гр. $P2_1/c$, принимает практически нулевое значение при объеме элементарной ячейки выше $10^3 \, \text{Å}^3$. В то же время в случае пр. гр. P4mm он составляет заметную величину даже для кристаллов с объемом элементарной ячейки порядка $10^5 \, \text{Å}^3$.

Для количественного сравнения графиков удельных запрещенных объемов в разных пространственных группах симметрии удобно также ввести величину V_c , численно равную объему элементарной ячейки кристалла, при котором удельный запрещенный объем v_f , рассчитанный для упаковки твердых шаров с боровским радиусом, равен относительному объему пустого пространства в плотнейшей упаковке шаров [13]:

$$v_f=1-\frac{\pi}{3\sqrt{2}}\approx 0.26.$$
 Величине V_c можно придать

геометрический смысл — рассматривать ее в качестве минимального объема элементарной ячейки кристаллов для данной пространственной группы, при котором в принципе возможна упаковка атомов или молекул. Другими словами, это мини-

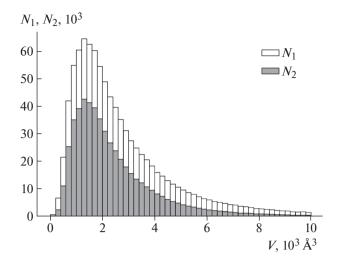


Рис. 2. Распределение числа кристаллов $N_1(V)$ и $N_2(V)$ по объемам элементарных ячеек. Данные ССDС на 2019 г.

мально возможный объем элементарной ячейки, при котором возможна реализация данной пространственной группы симметрии кристалла.

Для пр. гр. $P2_1/c\ V_c$ составляет примерно 19 ų, а для группы $P4mm-15852\ \text{Å}^3$, что почти на три порядка превышает соответствующий объем для распространенной группы $P2_1/c$ (рис. 1). Приведенный пример показывает различие зависимостей V_c для редкой и распространенной групп симметрии.

В приведенных выше рассуждениях не учтена возможность расположения атомов (молекул) в частных положениях. Эти возможности справедливы для упаковки как симметричных, так и асимметричных молекул, заселяющих общие правильные системы точек.

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ КРИСТАЛЛОВ В ССDС ПО ГРУППАМ СИММЕТРИИ

База структурных данных ССDС [3, 14] на 2019 г. содержит примерно 994439 записей, содержащих информацию об атомных структурах органических, элементоорганических и неорганических кристаллов. Все кристаллы разделены на несколько выборок. К самой многочисленной выборке N отнесены органические и элементоорганические кристаллы, для которых в ССDС приведена информация об элементарной ячейке и координатах атомов. В выборку N_1 входят кристаллы из выборки N без разупорядоченных и расщепленных позиций.

Отдельно выделено множество кристаллов, структура которых представляет собой упаковку асимметричных молекул. Параметры элементарных ячеек кристаллов, состоящих исключительно из асимметричных молекул, будут иметь ограничения, связанные с симметрией кристаллического пространства и геометрическими параметрами упаковываемых молекул. Следует ожидать, что объемы элементарных ячеек кристаллов, описываемых группами симметрии с высоким V_c , в среднем будут превосходить объемы элементарных ячеек кристаллов, группы симметрии которых характеризуются низкой долей запрещенных областей.

Ввести в автоматическом режиме отбора однозначный критерий для таких кристаллов довольно сложно. Однако можно сформулировать список требований, которые позволят отобрать такие кристаллы с достаточно высокой вероятностью. Для значительной части кристаллов асимметричность составляющих их молекул означает, что все атомы располагаются в общих правильных системах точек. Необходимо также потребовать, чтобы число формульных единиц кристалла было кратно кратности общей правильной системы точек для его группы симметрии. Кристаллы из выборки N_1 , в которых атомы не располагаются в частных позициях и число формульных единиц удовлетворяет указанному выше условию, были отнесены к выборке N_2 .

Проанализируем разброс значений объемов элементарных ячеек кристаллов, приведенных в CCDC. На рис. 2 приведены распределения числа кристаллов по объемам их элементарных ячеек для всех кристаллов из выборки N_1 и для кристаллов, построенных на базе упаковки асимметричных молекул (выборка N_2). Согласно приведенным данным по выборке N менее 4% кристаллов характеризуются объемом элементарной ячейки больше 10⁴ Å³. Медианный объем элементарных ячеек кристаллов в выборке N составляет 2172 $Å^3$, что примерно на 30% ниже среднего объема. Объем элементарной ячейки выше 17857 Å³ имеет 1% кристаллов из N_1 , для выборки N_2 аналогичный объем элементарной ячейки на 43% ниже. Это обусловлено тем, что в выборку N_2 не вошли кристаллы с разупорядоченными позициями, что довольно часто встречается в кристаллах со сложной структурой.

Из данных, приведенных в ССDС, следует, что 37 пространственных групп симметрии, в каждой из которых кристаллизуется не менее чем 1000 атомных структур, характеризуются $V_c < 1192 \, \text{Å}^3$. Оказалось, что всего для 109 пространственных групп симметрии можно сделать не пустую выборку N_2 . Для каждой такой группы был определен минимальный объем элементарной ячейки V_{\min} среди кристаллов в N_2 . На рис. 3 представлена зависимость минимальных объемов V_{\min} от величины V_c . Легко заметить, что минимальный объем элементарной ячейки реального кристалла V_{\min}

всегда существенно выше минимального объема ячейки V_c , построенного на базе упаковки твердых шаров боровского радиуса по общим правильным системам точек.

Отбор 20 редких и распространенных групп симметрии, приведенных в табл. 1, проведен на основе выборки N_1 . Величина V_c для распространенных групп симметрии не превышает 572 Å³. Прямой зависимости величины V_c и количества структур, описываемых данной пространственной группой симметрии, не наблюдается. Процент структур от общего их числа в ССОС для распространенной группы приведен в круглых скобках за ее символом (табл. 1). Так, группа P1 с минимальным значением V_c и группа Pnma с максимальным V_c описывают приблизительно равное количество кристаллов (~10000). Среди распространенных групп симметрии особо выделяется группа $P2_1/m$ (№ 11), в которой кристаллизуется примерно 4700 соединений, из которых только одно — UTASAK ($C_{50}H_{48}N_2O_4Ru_2|S_2^{2+}$, 2($CF_3O_3S^-$)) [15] попало в выборку N_2 . Анализ кристаллов, описываемых этой группой симметрии, показал, что их подавляющее большинство представляет собой упаковку симметричных молекул. Кристалл UTASAK попал в выборку N_2 только благодаря трифлат-иону, занявшему общее положение в структуре, молекула основного комплекса в этой структуре инварианта относительно отражения в плоскости и занимает соответствующее частное положение.

Выборка N_2 для редких групп практически пустая, исключение составляет группа P222 (№ 16), характеризуемая самым низким значением V_c . Согласно данным из ССDС этой группой симметрии описывается всего 37 кристаллов, из которых три принадлежат выборке N_1 и один кристалл ZAQZEW ($C_6H_7MoO_6P$) [16] выборке N_2 . Следует заметить, что данный кристалл является полимером, асимметричные формульные единицы которого образуют бесконечные симметричные цепочки вдоль направления [100], и поэтому не входит в выборку рассматриваемых в настоящей работе кристаллов.

Согласно данным табл. 1 кристаллы, принадлежащие редким группам, в среднем характеризуются более высокими значениями V_c по сравнению с кристаллами, симметрия которых отписывается распространенными группами. Проведем краткий обзор атомных структур соединений, которые кристаллизуются в редких группах симметрии. Рассмотрим "самую редкую" группу $P4_2mc$ (№ 105). В базе ССDС обнаружено всего два кристалла с симметрией $P4_2mc$, информация об одном из которых не содержит координат атомов [17] ($V = 658 \text{ Å}^3$). Упаковка другого кристалла, для

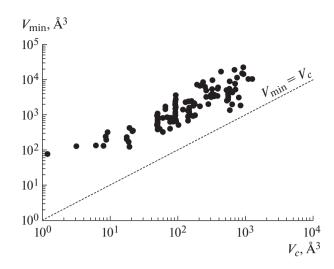


Рис. 3. Распределение минимальных объемов элементарных ячеек V_{\min} кристаллов, построенных на базе упаковки асимметричных молекул (N_2) по объему V_c . Данные ССDС на 2019 г.

которого приведена вся структурная информация [18], содержит молекулы фуллерена C_{70} , заселяющие частные позиции ($V = 9321 \text{ Å}^3$).

В пр. гр. $P\overline{4}m2$ (№ 115) кристаллизуются четыре соединения. Для всех кристаллов в ССDС приведены координаты атомов [19—22]. Только атомные структуры двух кристаллов не содержат разупорядоченных фрагментов: GUBHAO (CB_2^{2+} , $2Li^+$), ZZZWEQ14 (CD_4). Объемы элементарных ячеек V_1 лежат ниже V_c , из чего следует, что данные кристаллы преимущественно состоят из атомов, заселяющих частные правильные системы точек (табл. 1). Аналогично все молекулы находятся в частных положениях в единственном кристалле без разупорядочения, описываемом пр. гр. P4bm (№ 100) [23]. Максимальный объем элементарной ячейки кристалла [24], описываемого данной группой симметрии, примерно в 1.95 раза превосходит V_c .

В ССDС содержится информация о четырех атомных структурах, описываемых группой симметрии P6mm (№ 183), две записи не содержат информации о координатах атомов: DUJWUA ($C_8H_{20}N^+$, ReS_4^-) и SEYHUZ (CH_6N^+ , Na^+ , O_4S^{2-} , $6H_2O$). Структура DUJWUA10 ($C_8H_{20}N^+$, ReS_4^-) содержит две симметричные молекулы в элементарной ячейке, одна из которых частично разупорядочена [25]. Элементарная ячейка кристалла YUTYOC ($C_{72}H_{36}B_6O_{12}$) содержит симметричный фрагмент плоской полимерной молекулы [26] и характеризуется большим разбросом параметров: a=b=36.028(27), c=3.526(12) Å. В данной группе симметрии также отсутствуют кристаллы, содер-

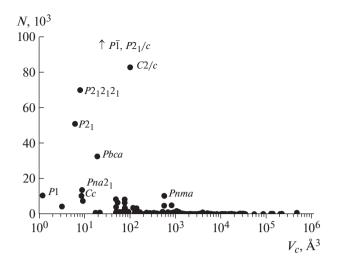


Рис. 4. Зависимость полного числа кристаллов N от объема V_c . Данные ССDС на 2019 г.

жащие асимметричные молекулы в общих положениях.

Из 109 пространственных групп симметрии с ненулевой выборкой N_2 всего 38 групп характеризуются $N_2 > 100$. Объем V_c для кристаллов, описываемых этими 38 группами, лежит в диапазоне от 1 до 149 ų, средняя величина составляет 59 ų. Нулевым значением N_2 характеризуется 121 группа симметрии. Значения V_c для кристаллов, описываемых этими группами симметрии, изменяются от 156 до 472470 ų, среднее значение составляет 16252 ų. Таким образом, можно провести условную границу ($V_c \approx 149-156$ ų), разделяющую редкие и распространенные группы симметрии, реализующиеся при упаковке асимметричных молекул.

На рис. 4 показано распределение всех кристаллов CCDC по группам симметрии в зависимости от V_c . Точки на диаграмме, соответствующие наиболее распространенным группам симметрии, подписаны символами групп, две самые распространенные группы $P\overline{1}$ и $P2_1/c$ характеризуются значениями N, выходящими за пределы построения (на графике отмечены стрелкой вверх). Согласно приведенному графику условная граница между редкими и распространенными группами симметрии лежит в области $V_c \approx 10^3 \, \text{Å}^3$, что практически на порядок превышает значение, полученное для распределения кристаллов, построенных на базе упаковки асимметричных молекул. Разное положение границы между редкими и распространенными группами симметрии для выборок N и N_2 объясняется наличием в кристаллах N симметричных молекул, заселяющих частные положения, а также разупорядоченных фрагментов атомных структур. Перечисленное

позволяет реализовать более компактную упаковку кристалла, соответствующую меньшим параметрам ячейки, по сравнению с упаковкой асимметричных молекул.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассмотрено влияние симметрии кристаллического пространства на возможность упаковки низкосимметричных (в частности, асимметричных) структурных единиц. Предложено классифицировать пространственные группы симметрии по объему элементарной ячейки, при котором удельный запрещенный объем, рассчитанный для упаковки твердых шаров с боровским радиусом, равен относительной величине объема пустого пространства в плотнейшей упаковке шаров.

Установлено, что наиболее распространенные группы симметрии среди кристаллов, содержащихся в базе CCDC, характеризуются малым удельным запрещенным объемом по сравнению с редкими группами симметрии ($V_c < 10^3 \,\text{Å}^3$). Высокая доля запрещенного объема в кристаллическом пространстве позволяет в общем случае реализовываться только кристаллам с большими элементарными ячейками (в среднем $V > 16 \times 10^3 \,\text{Å}^3$). Реализация упаковок с меньшей элементарной ячейкой возможна в случае, если симметрия структурной единицы включает в себя класс симметрии кристаллического пространства. Другими словами, образование кристалла с элементарной ячейкой, меньшей, чем V_c , возможно в случае упаковки симметричных молекул, заселяющих частные правильные системы точек.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования $P\Phi$ в рамках госзадания № 0729-2020-0058.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Китайгородский А.И.* Молекулярные кристаллы. М.: Наука, 1971. 424 с.
- 2. *Motherwell W.D.S.* // Acta Cryst. B. 1997. V. 53. № 4. P. 726.
- Groom C., Bruno I., Lightfoot M. et al. // Acta Cryst. B. 2016. V. 72. P. 171.
- 4. *Bond A.D.* // Cryst. Eng. Commun. 2010. V. 12. № 8. P. 2492.
- 5. *Урусов В.С., Надежина Т.Н.* // Журн. структур. химии. 2009. Т. 50. С. 26.
- 6. *Kitaev Y., Panfilov A., Smirnov V. et al.* // Phys. Rev. 2003. V. 67. № 1. P. 8.
- 7. Chirikjian G., Sajjadi S., Toptygin D. et al. // Acta Cryst. A. 2015. V. 71. P. 186.
- 8. *Motherwell W.D.S.* // Cryst. Eng. Commun. 2010. V. 12. № 11. P. 3554.
- 9. *Pidcock E., Motherwell W.D.S.* // Cryst. Growth Des. 2004. V. 4. № 3. P. 611.

- 10. *Сомов Н.В.*, *Чупрунов Е.В.*// Кристаллография. 2018. Т. 63. № 3. С. 353.
- 11. *Бокий Г.Б., Порай-Кошиц М.Л.* Рентгеноструктурный анализ. Т. 1. М.: Изд-во МГУ, 1964. 496 с.
- 12. *Сомов Н.В.*, *Чупрунов Е.В.* // Кристаллография. 2014. T. 59. № 1. C. 151.
- 13. Чупрунов Е.В., Хохлов А.Ф., Фаддеев М.А. Основы кристаллографии. М.: Физматлит, 2003. 500 с.
- 14. Allen F.H. // Acta Cryst. B. 2002. V. 58. № 3. P. 380.
- 15. *Jia A.*, *Han Y.*, *Lin Y. et al.* // Organometallics. 2010. V. 29. № 1. P. 232.
- 16. *Poojary D., Zhang Y., Zhang B. et al.* // Chem. Mater. 1995. V. 7. № 5. P. 822.
- 17. *Gritsenko V., D'yachenko O., Konarev D. et al.* // Russ. Chem. Bull. 1990. V. 49. № 1. P. 102.
- 18. *Huber W., Irmen W., Lex J. et al.* // Tetrahedron Lett. Pergamon. 1982. V. 23. № 38. P. 3889.

- 19. *Van der Velden J., Bour J., Steggerda J. et al.* // Inorg. Chem. 1982. V. 21. № 12. P. 4321.
- 20. *Pavlyuk V., Milashys V., Dmytriv G. et al.* // Acta Cryst. C. 2015. V. 71. № 1. P. 39.
- 21. *Lin J., Long X., Lin P. et al.* // Cryst. Growth Des. 2010. V. 10. № 1. P. 146.
- 22. *Prokhvatilov A.I., Isakina A.P.* // Acta Cryst. B. 1980. V. 36. № 7. P. 1576.
- 23. Chen X., Yuan F., Gu Q. et al. // Dalt. Trans. 2013. V. 42. № 40. P. 14365.
- 24. *Barbour L.J.*, *Atwood J.L.* // Chem. Commun. 1998. № 17. P. 1901.
- 25. *Muller A., Krickemeyer E., Bugge H.* // Z. Anorg. Allg. Chemie. 1987. V. 554. № 11. P. 61.
- 26. *Côté A., El-Kaderi H., Furukawa H. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 2007. V. 129. № 43. P. 12914.

_ КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКАЯ _ СИММЕТРИЯ

УДК 548.1

ПЕРЕСЕЧЕНИЯ СПИРАЛЕЙ БЕРДИЙКА—КОКСЕТЕРА В ТРЕХМЕРНОМ ЕВКЛИДОВОМ ПРОСТРАНСТВЕ

© 2021 г. Е. А. Желиговская^{1,*}

¹ Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия *E-mail: lmm@phyche.ac.ru
Поступила в редакцию 26.11.2019 г.
После доработки 21.08.2020 г.
Принята к публикации 27.10.2020 г.

Рассмотрены различные пересечения спиралей Бердийка—Коксетера (БК) одного знака хиральности из идеальных тетраэдров в трехмерном евклидовом пространстве и вычислены углы между их осями. В строгие геометрические модели пересечений спиралей БК внесены физически обоснованные искажения (слияние близкорасположенных вершин и образование дополнительных связей между вершинами, разделенными расстоянием порядка длины ребра тетраэдра). Показано, что после введения этих искажений существует семь различных видов пересечения двух спиралей БК, проходящих через один икосаэдр, которые соответствуют семи видам пересечений спиралей 30/11 в политопе {3, 3, 5}. Для разных способов расслоения Хопфа множества вершин политопа {3, 3, 5} показано, что локальную структуру политопа {3, 3, 5} в окрестности окружности Хопфа, проходящей через вершины политопа, можно описать как определенную совокупность пересекающихся спиралей 30/11.

DOI: 10.31857/S0023476121030334

ВВЕДЕНИЕ

В последнее время привлекают большое внимание такие состояния вещества, в которых порядок расположения атомов сложнее, чем периодический, или периодический, но с большим размером элементарной ячейки и выраженной иерархией [1]. К ним относятся, например, аморфное состояние, кластеры, квазикристаллы, интерметаллические соединения [1], синтетические пористые материалы [2] и т.д. Сюда же можно отнести структуры гидратационных оболочек молекул растворенных в воде веществ, в частности биомолекул [3]. Часто для изучения и интерпретации этих структур, а также для синтеза соответствующих материалов (например, [2]) существенную роль играет предварительное структурное моделирование. Оно бывает полезно и для интерпретации уже известных структур кристаллов неорганических веществ.

К подобным геометрическим построениям, используемым для изучения структур плотных упаковок, относятся структуры из смежных (здесь и далее имеется в виду смежных по граням) тетраэдров с атомами в их вершинах [1]. Примерами служат 13-атомный икосаэдрический кластер и стержни из таких взаимопроникающих икосаэдров (в органометаллических соединениях [4] и металлических сплавах [1]), 45-атомный икосаэдр Бергмана в металлических сплавах и

26-атомный кластер γ-латуни из четырех взаимопроникающих икосаэдров, а также спиральные структуры из смежных тетраэдров (CT) [1]. Так, структуры некоторых спиральных биомолекул описываются как производные от линейной спиральной структуры из смежных идеальных тетраэдров (CИТ) (рис. 1), которая получила название спираль Бердийка—Коксетера (БК) [1].

Спираль БК неожиданным образом была выявлена и в структуре кристаллов простого неорганического вещества — β -марганца. Существует несколько различных интерпретаций этой структуры, однако наиболее просто она описывается как система слегка искаженных спиралей БК, идущих в трех взаимоперпендикулярных направлениях и пересекающихся во фрагменте слегка искаженного икосаэдра [1, 5].

В настоящей работе перечислены все возможные виды пересечений двух спиралей БК одного знака хиральности из идеальных тетраэдров в

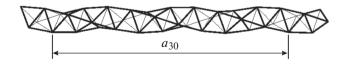


Рис. 1. Спираль Бердийка—Коксетера. Показан приблизительный период в 30 шагов.

трехмерном евклидовом пространстве E^3 для случаев, когда спирали имеют какой-либо общий элемент: хотя бы один общий тетраэдр, или общую грань, или общее ребро. В последнем случае для определенности будем считать, что обе спирали имеют по общей грани с одним и тем же им не принадлежащим идеальным тетраэдром, отчего и возникает общее ребро. Для этих строгих геометрических моделей вычислены углы между осями пересекающихся спиралей БК.

Для спиралей БК, состоящих из идеальных тетраэдров, при переходе от строгой геометрической модели к структурной часто нужно вводить искажения, состоящие в объединении каждых двух вершин, находящихся на расстоянии, много меньшем длины ребра тетраэдра, в одну. Появление таких пар близко расположенных вершин связано с тем, что в пространстве E^3 пять идеальных СТ, расположенных вокруг одного общего ребра, образуют известную щель величиной в $\sim 7.35^\circ$ (так как угол между гранями идеального тетраэдра при общем ребре равен $\arccos(1/3) \approx 70.53^\circ$), а двенадцать СИТ с одной общей вершиной складываются в икосаэдр с образованием многочисленных шелей.

Объединение близкорасположенных вершин в одну позволяет перейти к физически осмысленной структуре из атомов (например, атомов металлов) в вершинах тетраэдров. Другое возможное искажение строгой геометрической модели это введение дополнительных связей между атомами разных спиралей, находящимися на расстоянии, близком к длине ребра тетраэдра. Подобные искажения в [6] удачно названы физически обоснованными искажениями. Степень "неидеальности" тетраэдров при введении указанных искажений сравнима со степенью "неидеальности" тетраэдров в идеальном икосаэдре, где отношение расстояния r от центра до вершины к длине ребра *l* равно $r: l = (1/2)(\tau^2 + 1)^{1/2} \approx 0.951: 1 \approx$ $\approx 1:1.051, \tau = (1 + \sqrt{5})/2$ — параметр золотого сечения, а углы между направлениями из центра на соседние вершины равны $\arccos(\tau/(\tau+2)) \approx 63.43^{\circ}$.

В настоящей работе показано, что после введения физически обоснованных искажений все возможные пересечения спиралей БК, проходящих через один икосаэдр, сводятся к четырем категориям: трем выше перечисленным, когда две спирали имеют хотя бы один общий тетраэдр, или общую грань, или по общей грани с одним и тем же им не принадлежащим тетраэдром, или выполняется сразу несколько из перечисленных условий, и к четвертой, когда спирали имеют только одну общую точку.

В четырехмерном евклидовом пространстве E^4 спираль БК может быть как прямолинейной, так и изогнутой различными способами с сохранением смежности тетраэдров и их идеальности.

В частности, фрагмент из 30 тетраэдров прямолинейной спирали БК можно согнуть в замкнутую спираль с сохранением идеальности тетраэдров и их смежности и образованием еще одной смежной грани между крайними тетраэдрами. Такие спирали присутствуют в политопе $\{3, 3, 5\}$ — правильном многограннике пространства E^4 , который состоит из СИТ, сложенных таким образом, что вокруг каждого ребра находится пять СТ [7, 8]. Каждая вершина политопа {3, 3, 5} является общей для окружающих ее двадцати СИТ, а все вершины лежат на одной трехмерной сфере S^3 [7, 8]. Политоп {3, 3, 5} имеет 120 вершин и состоит из 600 СИТ [7, 8]. Осями замкнутых спиралей, состоящих из 30 СИТ политопа {3, 3, 5}, являются большие окружности на сфере S^3 , на которой лежат вершины политопа $\{3, 3, 5\}$, а симметрия этих спиралей описывается формулой 30/11 [7, 9]1. Поэтому часто их называют спиралями 30/11. Политоп {3, 3, 5} не энантиоморфен, и выделяемые в нем спирали 30/11 могут быть как левыми, так и правыми.

В настоящей рабете сначала рассмотрены способы пересечений спиралей БК одного знака хиральности в E^3 . Далее показано, что введенные физически обоснованные искажения соответствуют элементам структуры политопа $\{3, 3, 5\}$, а виды пересечений спиралей 30/11 в политопе $\{3, 3, 5\}$ (на сфере S^3) те же, что у спиралей БК (с физически обоснованными искажениями) в E^3 . В конце работы показана связь между некоторыми видами пересечений спиралей БК и разными способами дискретного расслоения Хопфа множества вершин политопа $\{3, 3, 5\}$.

НАПРАВЛЕНИЕ ОСИ СПИРАЛИ БК, ПРОХОДЯЩЕЙ ЧЕРЕЗ ТЕТРАЭДР С ЗАДАННЫМИ КООРДИНАТАМИ ВЕРШИН, В ПРОСТРАНСТВЕ E^3

Опишем способ определения направления оси спирали БК, проходящей в E^3 в заданном порядке через вершины идеального тетраэдра, координаты которых известны. В дальнейшем это понадобится для вычисления углов между осями пересекающихся спиралей БК.

Следуя [10], предположим, что ось спирали БК параллельна координатной оси z, а радиус r — единичный. Пусть α — угол поворота за один шаг, а h — длина шага вдоль оси спирали (оси z). Тогда координаты вершин первого тетраэдра записываются как $x_n = \cos(n\alpha)$, $y_n = \sin(n\alpha)$, $z_n = nh$, где n = 0, 1, 2, 3. Из условия равенства длин ребер правильного тетраэдра $l_{12} = l_{13} = l_{14}$ получаем α = arc-

¹ Формула 30/11 означает, что за один период спирали, который составляет 30 повторяющихся единиц, спираль делает 11 полных оборотов.

 $\cos(-2/3) \approx 131.81^\circ$, $h = \sqrt{10/27}$ [10]. Координаты вершин I, 2, 3 и 4 равны (1, 0, 0), $(-2/3, \sqrt{5}/3, \sqrt{10/27})$, $(-1/9, -4\sqrt{5}/9, 2\sqrt{10/27})$ и $(22/27, 7\sqrt{5}/27, 3\sqrt{10/27})$ соответственно. Соотношение длины ребра тетраэдра, шага спирали вдоль ее оси и радиуса спирали записывается как $l:h:r=\frac{10}{\sqrt{27}}:\sqrt{\frac{10}{27}}:1$ [10].

Зная координаты вершин 1-4, можно вычислить координаты точек пересечения оси д с гранями 123 и 234 тетраэдра 1234. Получаем, что точка пересечения оси д с гранью 123 лежит на биссектрисе угла 1-2-3 и имеет координаты $(0, 0, \sqrt{10/27})$. расстояние от нее до центра грани 123 равно 1/9. до вершины 2 — радиусу спирали, т.е. единице, а до вершин 1 и $3 - \sqrt{37/27}$. Точка пересечения грани 234 и оси z лежит на биссектрисе угла 2-3-4, имеет координаты $(0, 0, 2\sqrt{10/27})$ и находится на расстоянии 1/9 от центра грани 234, на единичном расстоянии от вершины 3 и на расстоянии $\sqrt{37/27}$ от вершин 2 и 4. Расстояние между точками пересечения оси спирали с гранями тетраэдра равно шагу спирали. Ось спирали БК не проходит ни через центры составляющих ее тетраэдров, ни через центры их граней.

Таким образом, если вершины A, B, C и D правильного тетраэдра с ребром I образуют спираль A-B-C-D, то ее ось пересекает грань ABC тетраэдра в точке, лежащей на биссектрисе угла ABC на расстоянии $\sqrt{27}I/10$ от вершины B, и грань BCD в точке, лежащей на биссектрисе угла BCD на расстоянии $\sqrt{27}I/10$ от вершины C. При этом радиус спирали равен $r=\sqrt{27}\ I/10$, а шаг спирали вдоль оси составляет $h=I/\sqrt{10}$. Используя эти результаты, можно вычислить направления осей спиралей 30/11, проходящих через различные грани тетраэдра.

ВИДЫ ПЕРЕСЕЧЕНИЙ ПРАВЫХ СПИРАЛЕЙ БК

Углы между правыми спиралями БК, проходящими по крайней мере через один общий тетраэдр. Если вершины идеального тетраэдра лежат в точках I (1, 0, 0), 2 (0, 1, 0), 3 (0, 0, 1) и 4 (1, 1, 1), то длина ребра тетраэдра равна $\sqrt{2}$, спираль I-2-3-4 является правой, шаг спирали вдоль ее оси равен $1/\sqrt{5}$, а радиус спирали равен $3\sqrt{6}/10$. Проведя четные перестановки номеров вершин тетраэдра 1234, можно получить порядок следования этих вершин во всех шести различных правых спиралях, содержащих тетраэдр 1234. Все они перечислены в табл. 1, где приводятся также направления

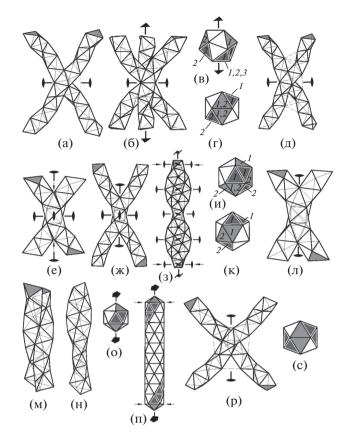


Рис. 2. Спирали БК, проходящие через общие два (а-д) или один (е-к) тетраэдр и спирали, имеющие одну или много общих треугольных граней (л-с). Строгие геометрические модели (а, б, е, л, м), модели с физически обоснованными искажениями (д, ж, з, н, п, р) и соответствующие некоторые возможные взаимные расположения спиралей внутри одного икосаэдра (в, г, и, к, о, с). Серым цветом закрашены грани, к которым должны быть приставлены следующие тетраэдры спиралей. Темно-серым цветом с белым ободом закрашены видимые боковые грани спиралей БК, выделенных в одном икосаэдре или в колонке из взаимопроникающих икосаэдров. Одинаковыми цифрами обозначены грани тетраэдров, принадлежащих одной спирали БК. На рис. д, р дополнительные связи между спиралями обозначены штриховыми линиями.

их осей и углы, образуемые ими с осью спирали 1-2-3-4.

Спирали 1-4-2-3, 1-3-4-2, 2-3-1-4 и 3-1-2-4 имеют два общих СТ со спиралью 1-2-3-4 (рис. 2a), а спираль 2-1-4-3 — только один (рис. 2e), поэтому угол между ее осью и осью спирали 1-2-3-4 ($\sim 53^\circ$) не такой, как у остальных спиралей ($\sim 66^\circ$).

Две спирали с двумя общими СТ связаны двойной осью симметрии, проходящей через общую грань общих СТ и еще один тетраэдр, который спиралям не принадлежит, но двух разных граней которого они касаются (рис. 2a). Два СТ имеют одну общую тройную ось симметрии, поэтому через общую область в виде двух СТ могут

2p

2p

2м

2л

Спираль 1 и направление Спираль 2 и направление Угол между осями спиралей Рисунок ее оси ее оси 1и2 Спирали БК с двумя общими тетраэдрами *1*–*2*–*3*–*4*, [0 1 2] 1-4-2-3, [-2 0 1] $\arccos(2/5) \approx 66.42^{\circ}$ 2a 1-3-4-2, [-1 2 0] *2–3–1–4*, [2 0 1] *3*–*1*–*2*–*4*, [1 2 0] Спирали БК с одним общим тетраэдром *2*−*1*−*4*−*3*, [0 −1 2] 1-2-3-4, [0 1 2] $\arccos(3/5) \approx 53.13^{\circ}$ 2e Спирали БК с общей треугольной гранью 1-4-2-3, [-201]1-8-3-2, [-452] $\arccos(2/3) \approx 48.18^{\circ}$ 2л 2-8-1-3, [2 -4 5] $\arccos(1/15) \approx 86.17^{\circ}$ 2p 3-8-2-1, [5 2 -4] $\arccos(-14/15) \approx 158.96^{\circ}$ 2м 1-3-4-2, [-1 2 0] 1-8-3-2, [-4 5 2] $\arccos(14/15) \approx 21.03^{\circ}$ 2м 2-8-1-3, [2 -4 5] $\arccos(-2/3) \approx 131.81^{\circ}$ 2л

3-8-2-1, [5 2 -4]

1-8-3-2, [-4 5 2]

2-8-1-3, [2 -4 5]

3-8-2-1, [5 2 -4]

Таблица 1. Углы между осями двух правых спиралей БК для точных геометрических моделей с общими тетраэдрами и общей гранью

Примечание. Координаты точек 1-4, 8 даны в тексте.

2-1-4-3, [0-12]

проходить не только две, но и три правые спирали БК (рис. 26). Они связаны той же тройной осью и тремя двойными осями симметрии, проходящими через общую грань общих СТ, а углы между их осями равны $\arccos(2/5)$. На рис. 2в показано, как эти три спирали проходят через один икосаэдр и связаны тройной осью, а на рис. 2г — как две из них проходят через один икосаэдр и связаны двойной осью.

Возможно образование до девяти дополнительных связей между вершинами двух спиралей БК, проходящих через два общих тетраэдра (рис. 2д). Это приведет к искажению тетраэдров в области пересечения спиралей и некоторому уменьшению угла между осями их прямолинейных участков, в которых нет дополнительных связей между вершинами спиралей (рис. 2а, 2д). Оценку величины изменения этого угла можно получить, сравнивая углы между осями спиралей для разных точных геометрических моделей, соответствующих этому пересечению спиралей с физически обоснованными искажениями. Это будет сделано ниже.

Две спирали БК, имеющие только один общий тетраэдр, связаны тремя двойными осями симметрии этого тетраэдра (рис. 2e). В данном случае при переходе к физически осмысленной модели в обеих парах близко расположенных вершин, указанных на рис. 2e стрелками, их нужно слить в од-

ну, так как два атома не могут находиться на таком коротком расстоянии друг от друга. Тогда кроме общего тетраэдра у спиралей БК появятся еще две общие треугольные грани, хорошо видные на рис. 2ж.

 $\arccos(-1/15) \approx 93.82^{\circ}$

 $arccos(-1/15) \approx 93.82^{\circ}$

 $\arccos(14/15) \approx 21.03^{\circ}$

 $\arccos(-2/3) \approx 131.81^{\circ}$

Дополнительные связи между атомами спиралей, находящимися на расстоянии, сравнимом с длиной ребра тетраэдра, придется вводить последовательно вдоль всей длины спиралей (рис. 23). На рис. 23 изображены две спирали из тетраэдров, связанные двойной осью, но можно достроить еще две такие же спирали, связанные между собой двойной осью, повернутые на 90° и сдвинутые на полпериода относительно первой пары спиралей. Совокупность всех четырех спиралей будет обладать винтовой симметрией с осью 42.

На рис. 2и, 2к показано два возможных взаимных расположения в икосаэдре двух спиралей БК, пересекающихся с образованием только одного общего тетраэдра.

Углы между осями правых спиралей БК, имеющих общую грань. Добавим еще точки 5(-1/3, 4/3, 4/3), 6(4/3, -1/3, 4/3), 7(4/3, 4/3, -1/3) и 8(-1/3, -1/3, -1/3), являющиеся отражением точек 1, 2, 3 и 4 относительно граней 234, 134, 124 и 123 соответственно. Тогда правыми спиралями БК, имеющими общую грань с тетраэдром 1234, но не содержащими его, будут спирали 3-6-1-4, 4-6-3-1, 1-6-4-3 и симметричные им относительно

тройной оси [111] 1-7-2-4, 4-7-1-2, 2-7-4-1, 2-5-3-4, 4-5-2-3 и 3-5-4-2, а также спирали 1-8-3-2, 2-8-1-3 и 3-8-2-1, связанные той же тройной осью.

Для определения углов между осями спиралей БК, имеющих общую грань, были найдены направления осей всех правых спиралей, содержащих тетраэдр 8123, но не проходящих через грань 123, и вычислены углы между ними и осями всех правых спиралей, содержащих тетраэдр 1234, но не проходящих через грань 123. Результаты приведены в табл. 1.

Спирали БК, состоящие из правильных тетраэдров и касающиеся друг друга с углом между осями агссоѕ(±2/3) (рис. 2л), могут существовать только в качестве бестелесной геометрической модели. При переходе к структурной модели с атомами в вершинах тетраэдров необходимо в трех местах объединить близкорасположенные вершины. В результате получится уже известная структура (рис. 2ж), где общими для двух спиралей будет один тетраэдр и две треугольные грани, каждая из которых имеет общее ребро с этим тетраэдром. Если при этом также введены дополнительные связи между спиралями, то получается структура, показанная на рис. 2з.

Спирали БК, состоящие из правильных тетраэдров и касающиеся друг друга треугольными гранями с углом между осями $arccos(\pm 14/15)$ (рис. 2м), также существуют только в качестве геометрической модели. При переходе к структурной модели из атомов у этих спиралей приходится объединить целую полосу из треугольных граней, и они начинают обвивать друг друга (рис. 2н). Отдельный икосаэдр (рис. 20), а также колонку из взаимопроникающих икосаэдров, соединенных вдоль пятерной оси (рис. 2п), можно разделить на пять спиралей БК, касающихся друг друга подобным образом. На рис. 20, 2п выделена одна из этих пяти спиралей. Последовательность ребер, выстроенных в прямую линию на пятерной оси, является общей для всех пяти спиралей.

Касание несоседних спиралей в колонке на рис. 2п будет рассмотрено в следующем разделе. Если способом, изображенным на рис. 2м, соединяются не целые спирали из атомов в вершинах тетраэдров, а половины спиралей, образуя развернутый угол, то он примет вычисленное значение arccos(±14/15), так как дополнительных связей в этом случае вводить не нужно.

Наконец, при одной общей грани и угле между осями спиралей БК $\arccos(\pm 1/15)$ эти спирали связаны одной двойной осью, являющейся также двойной осью общей треугольной грани и одного из тетраэдров, который этим спиралям не принадлежит, но двух граней которого они касаются (рис. 2p). Между вершинами этих спиралей может образоваться еще восемь дополнительных

связей (штриховые линии на рис. 2р), что также приведет к некоторому искажению тетраэдров и к незначительному изменению угла между прямолинейными участками осей спиралей, где нет дополнительных связей между вершинами спиралей. Одно из возможных взаимных расположений в икосаэдре двух подобным образом пересекающихся спиралей показано на рис. 2с.

Углы между осями правых спиралей БК, имеющих смежные грани с одним и тем же им не принадлежащим тетраэдром. В табл. 2 приведены направления осей всех правых спиралей БК, имеющих одну общую грань с тетраэдром 1234. Есть четыре различных случая, когда одного тетраэдра касаются три спирали БК, связанные тройной осью симметрии этого тетраэдра, и три случая, когда одного тетраэдра касаются две спирали БК, связанные двойной осью этого тетраэдра.

В первом случае три спирали имеют один общий тетраэдр 8123 и касаются одной и той же грани 123 тетраэдра 1234. Величина угла между осями указывает на то, что каждые две из трех рассматриваемых спиралей должны иметь еще по одному общему тетраэдру, смежному с 8123, и пересекаются как на рис. 2а. Второй тетраэдр не может быть общим для всех трех спиралей, как на рис. 2б, так как в последнем случае нет тетраэдра, которого все три спирали касались бы гранями. Пересечение трех спиралей БК, когда у каждой пары спиралей есть два общих СИТ, причем один из них принадлежит всем трем спиралям, показано на рис. 3а. Подобное пересечение спиралей БК внутри одного икосаэдра показано на рис. 3б.

Во втором случае оси спиралей, касающихся одного тетраэдра, лежат практически в одной плоскости. При переходе от строгой геометрической модели (из идеальных тетраэдров) к физической нужно для каждой пары спиралей обобществить по два тетраэдра. Тогда спирали будут попарно пересекаться с обобществлением двух тетраэдров (как на рис. 2а), но в силу искажения тетраэдров, соответствующего искажению тетраэдров в икосаэдре, угол между осями спиралей изменится с $\sim 66^{\circ}$ ($\sim 114^{\circ}$) на 60° (120°) (рис. 3в). На рис. Зг показаны грани икосаэдра, из которых выходят три спирали 30/11, соединенные подобным образом. Взаимное расположение каждых двух из них в икосаэдре такое же, как у каждых двух на рис. 2в.

В третьем случае (рис. 3д) с учетом физически обоснованных искажений, спирали попарно касаются друг друга как на рис. 2р. На рис. 3е показано взаимное расположение таких трех спиралей в одном икосаэдре. Из-за искажения тетраэдров в икосаэдре угол между осями спиралей лишь приблизительно равен arccos(2/45).

В четвертом случае у двух спиралей 30/11, имеющих по общей грани с им не принадлежащим

Таблица 2. Углы между осями спиралей БК для точных геометрических моделей, когда спирали имеют по одной смежной грани с тетраэдром с вершинами I(1, 0, 0), 2(0, 1, 0), 3(0, 0, 1) и I(1, 1, 1)

	Спирали	Направления их осей	Углы между осями спиралей	Ось симметрии, связывающая спирали	Рисунок
1	1-8-3-2 2-8-1-3	[-4 5 2] [2 -4 5]	$\arccos(-18/45) \approx 113.57^{\circ}$	[111]	3a
2	3-8-2-1 1-8-3-2 4-6-3-1 2-5-3-4	[5 2 -4] [-4 5 2] [-2 -4 -5] [5 -2 4]	$\arccos(-22/45) \approx 119.26^{\circ}$	[111]	3в
3	1-8-3-2 3-5-4-2 4-7-1-2	[-4 5 2] [2 4 -5] [-5 -2 -4]	arccos(2/45) ≈ 87.45°	[111]	3д
4	1-8-3-2 1-7-2-4 1-6-4-3	[-4 5 2] [-2 4 5] [-5 2 4]	arccos(38/45) ≈ 32.38°	[111]	3ж, 3з
5	1-8-3-2 2-7-4-1	[-4 5 2] [4 -5 2]	$\arccos(-37/45) \approx 145.30^{\circ}$	[001]	3к, 3л
6	1-8-3-2 3-6-1-4	[-4 5 2] [4 5 -2]	arccos(5/45) ≈ 83.62°	[010]	2p
7	1-8-3-2 4-5-2-3	[-4 5 2] [-4 -5 -2]	arccos(−13/15) ≈ 106.79°	[100]	2a

Примечание. Координаты точек 5-8 даны в тексте.

тетраэдром, есть также общее для них ребро (рис. 3ж). Соединять близкие вершины в одну придется последовательно по всей длине спиралей. В результате общей станет ломаная линия из ребер, идущая по всей длине спиралей, а сами спирали станут закрученными вокруг общей оси. Это хорошо видно на рис. 33, где изображена колонка из выстроенных вдоль тройной оси смежных икосаэдров (с дополнительными тетраэдрами между ними), у которой закрашены грани трех спиралей БК, принадлежащих этой колонке. Тетраэдры, которых касаются все три спирали, лежат на тройной оси и на рис. Зз не видны. Они изображены отдельно на рис. Зи. Грани тетраэдров, которых касаются только две из трех изображенных спиралей, на рис. 3з обозначены белым цветом. Если этим способом вокруг тетраэдра соединяются не целые спирали, а их половины, образуя развернутый угол, то его значение равно агс- $\cos(-38/45)$, так как в этом случае дополнительные связи между вершинами спиралей отсутствуют.

В пятом случае две спирали также имеют по общей грани с им не принадлежащим тетраэдром, а между собой общее ребро (рис. 3к). Угол между их осями равен arccos(—37/45). Спирали связаны двойной осью, проходящей через общее ребро спиралей и являющейся двойной осью смежного с ними тетраэдра. После попарного слияния

близких вершин, проводимого последовательно вдоль всей длины спиралей, они закручиваются друг за друга, имея последовательность общих ребер и набор тетраэдров, смежных граней которых они касаются (рис. 3л). Таким способом касаются несоседние спирали в колонке из взаимопроникающих икосаэдров, соединенных вдоль пятерной оси (рис. 2п, 3л). Если подобным образом одного тетраэдра касаются не две целые спирали, а их половины, образуя развернутый угол, то его величина равна arccos(-37/45).

Шестой случай (табл. 3) после слияния близких вершин соответствует рис. 2р, а седьмой — рис. 2а. На обоих рисунках видны тетраэдры, граней которых спирали касаются, и указаны соответствующие двойные оси.

ВИДЫ ПЕРЕСЕЧЕНИЙ ДВУХ СПИРАЛЕЙ БК, ПРОХОДЯЩИХ ЧЕРЕЗ ОДИН ИКОСАЭДР

Для всех рассмотренных случаев любая общая вершина пересекающихся спиралей является общей вершиной от шести до девяти СТ. Поэтому вокруг нее всегда можно достроить икосаэдр, добавив к вершинам спиралей от двух до, максимум, четырех недостающих вершин икосаэдра. Для заданного пересечения спиралей число их общих вершин, не связанных симметрией, равно

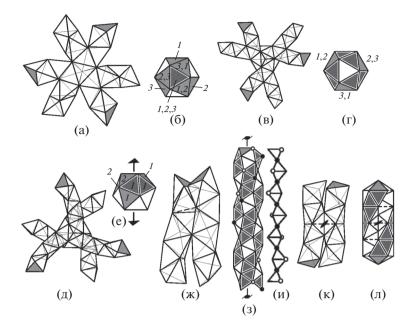


Рис. 3. Спирали БК, имеющие по одной общей грани с одним и тем же тетраэдром, который им не принадлежит, и связанные его тройной (а—з) или двойной (к, л) осью симметрии. Те же пересечения спиралей БК, что и на рис. а, в, д, но в пределах одного икосаэдра (б, г, е). Три спирали, попарно касающиеся граней одного тетраэдра как на рис. ж (после введения физически обоснованных искажений), выделенные в колонке из смежных икосаэдров, выстроенных вдоль тройной оси (з). Центральная область этой колонки (и). Две спирали, касающиеся граней одного тетраэдра как на рис. к (после введения физически обоснованных искажений), выделенные в колонке из взаимопроникающих икосаэдров, выстроенных вдоль пятерной оси (л). Серым цветом закрашены грани, к которым должны быть приставлены следующие тетраэдры спиралей. Темно-серым цветом с белым ободом закрашены боковые грани спиралей. Одинаковыми цифрами обозначены грани тетраэдров, принадлежащих одной спирали БК.

числу их различных взаимных расположений в икосаэдре.

В этом разделе перечислены все возможные виды пересечений спиралей БК, проходящих через один икосаэдр. Икосаэдру, через который проходит спираль БК, принадлежат четыре последовательных тетраэдра этой спирали (рис. 20). Так как правильный икосаэдр состоит из неправильных тетраэдров, то или икосаэдр, через который проходят две спирали БК, будет неправильным, или эти спирали будут слегка искажены.

На каждой из 20 граней икосаэдра может заканчиваться три спирали БК, причем у каждой спирали два конца, поэтому общее число спиралей БК, проходящих через один икосаэдр, равно 30. Соответственно, возможно 29 видов их пересечений.

Для определения числа различных видов пересечений спиралей БК, проходящих через один икосаэдр, будем считать этот икосаэдр идеальным. Тогда спирали БК будут содержать искаженные тетраэдры, принадлежащие икосаэдру. Пусть вершины икосаэдра имеют координаты $(\pm \tau/2, \pm 1/2, 0)$, тогда центры его граней (вершины вписанного додекаэдра) находятся в точках $(0, \pm \tau/6, \pm \tau^3/6)$ и $(\pm \tau^2/6, \pm \tau^2/6, \pm \tau^2/6)$. Запишем положение спирали БК в икосаэдре как направ-

ление отрезка, соединяющего центры граней икосаэдра, из которых данная спираль БК может быть продолжена. Такие отрезки идут вдоль направлений $\langle \pm (1 + \tau^2) \pm \tau^2 \pm 1 \rangle$, $\langle \pm \tau^4 \pm \tau^2 \pm 1 \rangle$ и $< 0 \pm 1$ ± 1 >. В табл. 3 приведены углы между этими направлениями. В силу симметрии икосаэдра число различных углов между рассматриваемыми отрезками уменьшается от 29 до 11. Далее в некоторых случаях надо проводить искажение спиралей и вне икосаэдра, сливая две вершины в одну в парах близко расположенных вершин пересекающихся спиралей. После этого число топологически различных видов пересечений двух спиралей БК уменьшается до семи (табл. 3). Таким образом, все виды пересечений двух спиралей БК, проходящих через один икосаэдр, кроме одного (когда спирали имеют всего одну общую точку), сводятся к уже рассмотренным ранее.

Отрезки, характеризующие положение спиралей 1—6, являются ребрами тетраэдра с вершинами в центрах граней икосаэдра. Спирали БК 1 и 2, имеющие только одну общую точку, проходят вдоль взаимно перпендикулярных ребер этого тетраэдра. Ребра тетраэдра и, соответственно, спирали 1—6 могут быть ориентированы двумя различными способами относительно его тройной оси (рис. 2в, 3г).

Таблица 3. Углы между направлением $(\tau/6)[-1, -1 - \tau^2, \tau^2]$, описывающим положение правой спирали БК с номером 1 в идеальном икосаэдре, и направлениями, описывающими положение других правых спиралей БК, проходящих через тот же идеальный икосаэдр

Номер	и направление спирали	Угол	Рисунок				
	Спирали БК, имею	щие только одну общую точку					
2	$(1/6)[\tau^4, -\tau^2, -1]$	$arccos(0) = 90^{\circ}$					
Спирали БК, имеющие два общих тетраэдра							
3	$(\tau/6)[1+\tau^2,\tau^2,1]$	$arccos(-1/2) = 120^{\circ}$	2в, 3г				
4	$(\tau/6)[-\tau^2, 1, -1 - \tau^2]$						
5	$(1/6)[\tau^2, -1, \tau^4]$						
6	$(1/6)[1, -\tau^4, -\tau^2]$						
7	$(\tau/6)[-1-\tau^2,\tau^2,-1]$	$\arccos(-\tau/4) \approx 113.86^{\circ}$	36				
8	$(1/6)[\tau^4, \tau^2, 1]$						
9	$(\tau/6)[\tau^2, -1, -1 - \tau^2]$						
10	$(\tau^2/3)[-1, 1, 0]$						
11	$(1/6)[\tau^2, 1, \tau^4]$	$\arccos(-(1+\tau^2)/4\tau^2) \approx 110.22^{\circ}$	2Γ				
12	$(\tau/6)[-1,-1-\tau^2,-\tau^2]$						
Cı	пирали БК, имеющие один общ	ий тетраэдр и две прилегающие к нему	грани				
13	$(1/6)[\tau^4, \tau^2, -1]$	$\arccos(-(1+\tau^2)/4\tau) \approx 123.99^{\circ}$	2и				
14	$(1/6)[1, \tau^4, \tau^2]$						
15	$(1/6)[-\tau^2, 1, -\tau^4]$						
16	$(\tau^2/3)[1, 0, -1]$						
17	$(1/6)[-\tau^2, -1, \tau^4]$	$\arccos(-(2+\tau^2)/4\tau) \approx 135.52^{\circ}$	2к				
18	$(\tau^2/3)[1, 1, 0]$						
Сп	ирали БК, имеющие одну общун	о грань и почти перпендикулярные дру	т другу				
19	$(\tau/6)[\tau^2, 1, 1 + \tau^2]$	$\arccos(1/4\tau) \approx 81.11^{\circ}$	3e				
20	$(\tau/6)[1+\tau^2,-\tau^2,-1]$						
21	$(1/6)[\tau^4, -\tau^2, 1]$						
22	$(\tau^2/3)[0, 1, 1]$						
23	$(\tau/6)[1,-1-\tau^2,-\tau^2]$	$\arccos(1/4) \approx 75.52^{\circ}$	2c				
24	$(\tau^2/3)[1, 0, 1]$						
	Соседние спирали БК, иду	ущие вокруг пятерной оси икосаэдра					
25	$(1/6)[1, \tau^4, -\tau^2]$	$\arccos(-(1+2\tau^2)/4\tau) \approx 164.47^{\circ}$	20				
26	$(\tau^2/3)[0, 1, -1]$						
		К, идущие вокруг пятерной оси икосаэ	дра				
27	$(\tau/6)[-\tau^2, -1, 1 + \tau^2]$	$\arccos(3/4) \approx 41.40^{\circ}$	3л				
28	$(\tau/6)[-1-\tau^2,-\tau^2,1]$						
		е вокруг тройной оси икосаэдра					
29	$(\tau/6)[-1, 1+\tau^2, -\tau^2]$	$\arccos((1+\tau^2)/4) \approx 154.75^{\circ}$	33				
30	$(1/6)[-1, \tau^4, -\tau^2]$						

ВИДЫ ПЕРЕСЕЧЕНИЙ СПИРАЛЕЙ БК И РАССЛОЕНИЕ ХОПФА МНОЖЕСТВА ВЕРШИН ПОЛИТОПА {3, 3, 5}

В E^4 замкнутую спираль симметрии 30/11 из СИТ, выделенную из политопа $\{3, 3, 5\}$, можно разрезать и распрямить таким образом, что ее ось превратится из окружности в прямую линию,

причем идеальность тетраэдров не нарушится, а смежность по граням нарушится только в месте разреза (рис. 1). При этом изменится симметрия спирали: формула 30/11 будет описывать ее лишь приблизительно, так как за 30 шагов спираль будет делать не 11 полных оборотов, а на $11 \times 360^{\circ}$ — $30 \times \arccos(-2/3) \approx 5.69^{\circ}$ меньше. Такой отрезок

бывшей спирали 30/11, ставший отрезком спирали БК, можно без искажений перенести из E^4 в E^3 .

В политопе {3, 3, 5} каждая вершина является центром икосаэдра, поэтому две пересекающиеся спирали 30/11 политопа {3, 3, 5} проходят через все икосаэдры с центрами в общих вершинах этих спиралей.

Координаты вершин политопа {3, 3, 5} приведены в [7, 8]. Для каждой вершины составлены списки соседних двенадцати вершин. На их основе предложен следующий алгоритм построения последовательности вершин политопа {3, 3, 5}, образующих спираль 30/11: если известны вершины i-3, i-2, i-1, i спирали 30/11, то ее вершина i + 1 будет соседней для вершин i - 2, i - 1 и i, причем отличной от вершины i-3. Используя этот алгоритм, для каждого способа пересечения спиралей БК в политопе {3, 3, 5} выделены соответствующие пары спиралей 30/11 (а в случаях рис. 23, 2п, 33 — четыре, пять и три спирали соответственно) и определены все дополнительные связи между их вершинами. Анализ этих данных показал, что все рассмотренные способы пересечения двух спиралей БК реализуются и со спиралями 30/11 в политопе {3, 3, 5}. Во всех случаях (рис. 2, 3) объединенным вершинам спиралей БК соответствует одна вершина политопа {3, 3, 5}, а введенным дополнительным связям между вершинами разных спиралей БК соответствуют ребра политопа {3, 3, 5}.

Так как оси спиралей 30/11 представляют собой большие окружности на сфере S^3 , на которой лежат все вершины политопа $\{3, 3, 5\}$, а сам политоп обладает центром симметрии, две спирали всегда пересекаются одинаковым образом в двух местах с интервалом в полупериод спирали. Например, при пересечении двух спиралей 30/11, соответствующем первой строке табл. 3, у них есть две общие точки, лежащие на разных концах диаметра сферы S^3 и отстоящие друг от друга на 15 шагов спирали.

Особый интерес вызывают пересечения спиралей (после введения физически обоснованных искажений), соответствующие различным дискретным расслоениям Хопфа множества вершин политопа {3, 3, 5}.

Пусть координаты точек на сфере S^3 радиуса r определены через величины θ , φ и ω как $x_1 = r \cos \theta \cos \varphi$, $x_2 = r \sin \theta \cos \varphi$, $x_3 = r \cos \omega \sin \varphi$, $x_4 = r \sin \omega \sin \varphi$. Если фиксировать $\varphi = \varphi_0$ и положить $\theta = \omega + \omega_0$, где ω_0 — константа, то параметры φ_0 и ω_0 будут определять окружность на сфере S^3 и точку с координатами $y_1 = (r/2)\cos(2\varphi_0)$, $y_2 = (r/2)\cos\omega_0\sin(2\varphi_0)$ и $y_3 = (r/2)\sin\omega_0\sin(2\varphi_0)$ на сфере S^2 радиуса r/2 [9]. Это классический пример расслоения Хопфа, когда каждой точке сфе-

ры S^2 взаимно однозначным образом по определенному закону ставится в соответствие большая окружность сферы S^3 таким образом, что любая точка сферы S^3 принадлежит одной и только одной окружности [9].

Все вершины политопа $\{3, 3, 5\}$ лежат на одной сфере S^3 . Были построены такие дискретные расслоения Хопфа множества вершин политопа $\{3, 3, 5\}$, при которых большие окружности сферы S^3 , проходящие через вершины политопа, соответствуют вершинам икосаэдра, додекаэдра или икосододекаэдра на сфере S^2 [9]. В этих случаях все вершины политопа $\{3, 3, 5\}$ лежат соответственно на двенадцати, двадцати или тридцати окружностях Хопфа по десять, шесть или четыре на каждой [9]. Для каждого из этих расслоений описано взаимное расположение вершин политопа $\{3, 3, 5\}$, лежащих на одной окружности Хопфа [9].

Во фрагменте, ограниченном на рис. 2п стрелками, каждая из пяти спиралей БК состоит из 30 тетраэдров. В политопе {3, 3, 5} такой фрагмент свернут в тор, ось которого является большой окружностью сферы S^3 [9]. Эта окружность, на которой лежат десять вершин политопа {3, 3, 5}, является одной из окружностей Хопфа при расслоении на 12 окружностей, содержащих по десять вершин политопа и соответствующих вершинам икосаэдра на сфере S^2 [9]. Еще пять окружностей Хопфа этого расслоения лежат на поверхности тора (рис. 2п) [9]. Для любой окружности Хопфа этого расслоения вершины политопа, лежащие на ней или ближайшие к ней, образуют такой тор из пяти спиралей 30/11. Весь политоп {3, 3, 5} можно разбить на два таких тора, при этом один тор будут составлять вершины политопа, принадлежащие окружностям Хопфа, соответствующим шести вершинам верхней половины икосаэдра, выставленного вдоль пятерной оси, а другой тор - окружностям, соответствующим шести вершинам нижней половины икосаэдра [9].

Во фрагменте, изображенном на рис. 33, каждая указанная спираль БК состоит из 30 тетраэдров, а середина фрагмента представляет собой шесть пар тетраэдров, сдвоенных через общую грань (рис. 3и). Проверено, что в политопе $\{3, 3, 5\}$ этот фрагмент (рис. 33) свернут в тор, ось которого является большой окружностью сферы S^3 и проходит через шесть вершин политопа $\{3, 3, 5\}$ (черные кружки на рис. 3и). Согласно [9] именно так расположены вершины политопа, принадлежащие одной из окружностей Хопфа при расслоении на 20 окружностей, соответствующих вершинам додекаэдра на сфере S^2 и содержащих по шесть вершин политопа.

Все шесть вершин, лежащих на оси тора (черные кружки на рис. 3и), принадлежат каждой из

трех спиралей 30/11, выделенных на рис. 3з. В каждой из них они расположены через пять шагов спирали. В силу симметрии каждая из четырех других таких шестерок вершин спирали 30/11 должна также лежать на своей окружности Хопфа. Вершины политопа {3, 3, 5}, лежащие на одной из этих окружностей Хопфа, находятся внутри тора, развернутого на рис. 33, и обозначены на рис. 33, 3и белыми кружками. Как и должно быть, эта окружность проходит через шесть пар сдвоенных тетраэдров. Внутри тора таких окружностей три. Вершины политопа, обозначенные на рис. Зз черными кружками, принадлежат еще одной шестерке вершин спирали 30/11 и лежат на поверхности тора. Через них (и сквозь соответствующие шесть пар сдвоенных тетраэдров) проходит еще одна окружность Хопфа. На поверхности тора таких окружностей шесть. Пять окружностей Хопфа, проходящих через вершины одной спирали 30/11, на сфере S^2 соответствуют пяти вершинам одной грани додекаэдра.

В окрестности любой окружности Хопфа рассматриваемого расслоения вершины политопа {3, 3, 5} образуют три спирали 30/11, расположенные в соответствии с рис. 3з. Весь политоп {3, 3, 5} можно разбить на два тора, подобных развернутому на рис. 3з, при этом один тор будут составлять вершины политопа, принадлежащие окружностям Хопфа, соответствующим десяти вершинам верхней половины додекаэдра, выставленного вдоль тройной оси, а другой — его нижней половины. Возможность разбиения политопа на два тора была проверена непосредственным выделением их в политопе.

Длина спиралей БК во фрагменте, ограниченном на рис. 2з стрелками, равна 30 тетраэдрам. Проверено, что в политопе {3, 3, 5} такой фрагмент (включая еще две такие же спирали, повернутые относительно первых двух на 90° и сдвинутые на полпериода) замкнут в тор, на оси которого лежат четыре вершины политопа, обозначенные на рис. 2з черными кружками; ось тора является большой окружностью сферы S^3 , а лежащие на ней четыре вершины политопа образуют квадрат. Согласно [9] именно так, как изображено на рис. 23 (т.е. через высоту треугольной грани, середины противоположных ребер тетраэдра и еще одну высоту треугольной грани), взаимно расположены вершины политопа {3, 3, 5}, лежащие на одной окружности Хопфа при расслоении на 30 окружностей, соответствующих вершинам икосододекаэдра на сфере S^2 . Таким образом, в окрестности любой окружности Хопфа этого расслоения вершины политопа {3, 3, 5} образуют четыре спирали 30/11, уложенные в соответствии с рис. 23. Напомним, что на рис. 23 показаны только две спирали из четырех, а другие две, также связанные двойной осью, повернуты относительно первых двух на 90° и сдвинуты на полпериода.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Существует семь различных видов пересечения двух спиралей 30/11 одного знака хиральности внутри политопа {3, 3, 5}, которым соответствует семь видов пересечений двух спиралей БК, проходящих через один икосаэдр. При этом спирали могут иметь только одну общую точку, или один или два общих тетраэдра, или общую грань, или касаться одного и того же им не принадлежащего тетраэдра (тогда они имеют общие ребра). В E^4 для спиралей 30/11 могут выполняться одновременно несколько из последних трех условий. В E^3 для спиралей БК точные геометрические модели строятся с выполнением только одного из условий, а несколько условий выполняется только при внесении физически обоснованных искажений (объединения близкорасположенных вершин спиралей БК в одну и введения дополнительных связей между вершинами спиралей БК, расположенными на расстоянии порядка длины ребра тетраэдра). Проверено, что во всех случаях введенные искажения соответствовали или одной вершине политопа {3, 3, 5}, или ребру политопа $\{3, 3, 5\}.$

Установлены следующие виды пересечения спиралей БК.

- 1. Спирали, имеющие только одну общую точку.
- 2. Спирали, имеющие два общих тетраэдра, с углом между осями от $\arccos(4/10) \approx 66^{\circ}$ (строгая геометрическая модель) до 60° в зависимости от числа дополнительных связей между их атомами (рис. 2a-2д, 3a-3r). Если эти спирали рассматривать как касающиеся граней одного правильного тетраэдра и связанные между собой его двойной осью, то для такой строгой геометрической модели угол между их осями равен $\arccos(13/45) \approx 73^{\circ}$.
- 3. Спирали, имеющие общие один тетраэдр и две прилегающие к нему грани (рис. $2e-2\pi$); угол между осями, вычисленный для строгих геометрических моделей спиралей из идеальных тетраэдров с одним общим тетраэдром (рис. 2e) или с одной общей гранью (рис. 2π), равен $\arccos(3/5) \approx 53^{\circ}$ или $\arccos(2/3) \approx 48^{\circ}$ соответственно.
- 4. Спирали, имеющие одну общую треугольную грань и касающиеся разных граней не принадлежащего им тетраэдра (рис. 2р, 2с, 3д, 3е). Угол между осями, вычисленный для строгих геометрических моделей с одной общей гранью или с касанием одного идеального тетраэдра с появлением двойной или тройной оси, равен arccos(1/15) $\approx 86.17^{\circ}$, $\arccos(1/9) \approx 83.62^{\circ}$ или arccos(2/45) $\approx 87.45^{\circ}$ соответственно.
- 5. Спирали с общей треугольной гранью и углом между осями $\arccos(14/15) \approx 21^{\circ}$ (строгая мо-

дель, рис. 2м); после слияния близких вершин имеют общую боковую поверхность и закручены друг за друга (рис. 2н).

- 6. Спирали с углом между осями $\arccos(38/45) \approx 32.38^\circ$, касающиеся разных граней одного не принадлежащего им идеального тетраэдра и не имеющие общих тетраэдров или треугольных граней (строгая модель, рис. 3ж). После слияния близких вершин закручены друг за друга и имеют общую непрерывную зигзагообразную последовательность ребер (рис. 33).
- 7. Спирали с углом между осями $\arccos(-37/45) \approx 145.30^{\circ}$, также касающиеся разных граней одного не принадлежащего им тетраэдра и не имеющие общих тетраэдров или треугольных граней (строгая модель, рис. 3к). После слияния близких вершин они имеют общую последовательность ребер, выстроенных в прямую линию, и закручены друг за друга (рис. 3л).

Для различных дискретных расслоений Хопфа множества вершин политопа {3, 3, 5} расположение вершин политопа в окрестности окружности Хопфа описано как соответствующее пересечение спиралей 30/11, образуемых вершинами политопа.

В дальнейшем полученные результаты можно перенести на спирали 30/11 из тетраэдрических атомов, регулярные пересечения между которыми возможны только для спиралей одного знака хиральности.

Автор выражает благодарность Н.А. Бульенкову за ряд ценных замечаний.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Лорд Э.Э., Маккей А.Л., Ранганатан С.* Новая геометрия для новых материалов. М.: Физматлит, 2010. 264 с.
- Li H., Eddaoudi M., O'Keeffe M., Yaghi O.M. // Nature. 1999. V. 402. P. 276. https://doi.org/10.1038/46248
- 3. *Бульенков Н.А.* // Кристаллография. 1988. Т. 33. Вып. 2. С. 424.
- 4. *Белякова О.А.*, *Словохотов Ю.Л.* // Изв. РАН. Сер. хим. 2003. № 11. С. 2175.
- Nyman H., Carroll C.E., Hyde B.G. // Z. Kristallogr. 1991. B. 196. S. 39. https://doi.org/10.1524/zkri.1991.196.1-4.39
- 6. *Талис А.Л.*, *Рабинович А.Л.* // Кристаллография. 2019. Т. 64. № 3. С. 341. https://doi.org/10.1134/S0023476119030287
- Mosseri R., DiVincenzo D.P., Sadoc J.F., Brodsky M.H. // Phys. Rev. B. 1985. V. 32. № 6. P. 3974. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.32.3974
- 8. *Кокстер Г.С.М.* Введение в геометрию. М.: Наука, 1966. 648 с.
- 9. *Sadoc J.F.* // Eur. Phys. J. E. 2001. V. 5. P. 575. https://doi.org/10.1007/s101890170040
- Coxeter H.S.M. // Can. Math. Bull. 1985. V. 28. № 4. P. 385. https://doi.org/10.4153/CMB-1985-045-5

_____ РЕАЛЬНАЯ СТРУКТУРА __ КРИСТАЛЛОВ

УЛК 548.734:548.4

ФОРМИРОВАНИЕ И ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ КОНЦЕНТРАЦИОННЫХ НЕОДНОРОДНОСТЕЙ В КРИСТАЛЛАХ, ВЫРАЩЕННЫХ ИЗ РАСПЛАВА

© 2021 г. Е. Н. Коробейникова^{1,*}, И. А. Прохоров¹, И. Ж. Безбах¹, И. Л. Шульпина²

 1 Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" РАН, Москва, Россия 2 Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

*E-mail: enkorob@mail.ru Поступила в редакцию 14.07.2020 г. После доработки 06.08.2020 г. Принята к публикации 10.08.2020 г.

Проведен анализ особенностей формирования концентрационных неоднородностей в кристаллах, выращенных методами Чохральского (GaSb: Te, Ge: Ga) и Бриджмена ($Y_3Al_5O_{12}$: Nd, ZnGeP $_2$, GaSb: Te, Ge: Ga). На основе цифровой обработки изображений полос роста (Π P) показано наличие строгой периодичности в распределении Π P по длине слитка для кристаллов, выращенных методом Чохральского (вращательные Π P), и отсутствие системного распределения Π P для кристаллов, выращенных методом Бриджмена. Обсуждаются возможные причины наблюдаемых закономерностей вариации состава кристаллов.

DOI: 10.31857/S0023476121030115

ВВЕДЕНИЕ

Повышение макро- и микронеоднородности распределения легирующей примеси в выращиваемых монокристаллах является одной из важнейших задач материаловедения. Установление причины и механизма сегрегации примеси важно для оптимизации технологических решений с целью получения необходимых концентрационных профилей в выращенных из расплава кристаллах.

Изменение состава растушего кристалла контролируется диффузией, конвективными течениями в расплаве, а также параметрами процесса выращивания. В условиях нестационарной конвекции в расплаве осцилляции мгновенной скорости роста, связанные с флуктуациями температуры и величины переходного пограничного слоя вблизи фронта кристаллизации (ΦK), приводят к неравномерному захвату примеси растущим кристаллом и формированию концентрационных неоднородностей в виде микросегрегационных полос роста (Π **P**) [1–7]. Характерный пространственный период их расположения в кристалле составляет от нескольких десятков до сотен микрон. При этом вариации концентрации легирующей примеси в ПР могут достигать порядка величины [2].

Такие концентрационные неоднородности отражают особенности тепломассопереноса вблизи ФК и являются в настоящее время основным источником информации как об особенностях процесса кристаллизации, так и о возмущающих эф-

фектах различных внешних факторов [8, 9]. Поэтому получение количественной информации об амплитуде и пространственных характеристиках флуктуации состава важно не только для разработки эффективных методов повышения однородности кристаллов, но и при анализе сложных процессов кристаллизации.

Модулированные профили распределения примеси вызывают соответствующие изменения периода кристаллической решетки, которые могут быть зарегистрированы методами рентгеновской топографии, а также металлографии. Эти методы обладают высокой чувствительностью и пространственным разрешением, что позволяет получать комплексную информацию о взаимосвязи структурных и концентрационных неоднородностей в кристаллах.

В настоящей работе по методике [10] проведена цифровая обработка рентгенотопографических и металлографических изображений ПР в кристаллах, выращенных методами Чохральского (GaSb: Te, Ge: Ga) и Бриджмена ($Y_3Al_5O_{12}$: Nd, ZnGeP₂, GaSb: Te, Ge: Ga), и проанализированы возможные причины наблюдаемых особенностей распределения примеси и основных компонентов в кристаллах, выращенных из расплава.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объектов исследований выбраны кристаллы, относящиеся к различным типам ма-

Таблица 1. Условия выращивания кристаллов Ge	: Ga
--	------

-	Образец	Скорость роста, мм/ч	Наличие свободной поверхности расплава
	1	5	нет
	2	5	нет
	3	0.5	да
	4	0.5	нет

териалов и выращенные методами Чохральского и Бриджмена:

- монокристалл алюмоиттриевого граната $Y_3Al_5O_{12}$: Nd (**АИГ**: Nd), выращенный методом Бриджмена в направлении $\langle 110 \rangle$ по методике [11]. Концентрация неодима в кристалле составляла $\sim 10^{19}$ см⁻³. Пластины для исследований вырезаны вдоль оси роста кристалла по плоскости (111);
- монокристалл тройного соединения $ZnGeP_2$ со структурой халькопирита, выращенный вертикальным методом Бриджмена в направлении $\langle 001 \rangle$ по методике [12]. Пластины для исследований вырезаны вдоль оси роста кристалла по плоскости (100);
- монокристалл GaSb: Si со структурой сфалерита, полученный в рамках работ по наземной отработке космического эксперимента, проводимого на автоматическом космическом аппарате "Фотон-М3" [13]. Выращенный методом Чохральского в направлении (111) исходный кристалл частично перекристаллизовывался вертикальным методом Бриджмена. Таким образом, полученный слиток состоял из затравочной части (3Ч), выращенной методом Чохральского, и перекристаллизованной части ($\Pi \mathbf{H}$), полученной методом Бриджмена. Концентрация кремния в исходном кристалле составляла $\sim 2 \times 10^{19}$ см⁻³. Равновесный коэффициент распределения Si в GaSb близок к единице [14]. Пластины для исследований вырезаны вдоль оси роста кристалла по плоскости (110);
- монокристаллы Ge : Ga (структура алмаза), выращенные методом Чохральского в направлении $\langle 111 \rangle$ и частично перекристаллизованные вертикальным методом Бриджмена. Перекристаллизацию проводили с различными скоростями роста и при различном состоянии поверхности расплава (табл. 1) для изучения влияния конвекции Марангони на однородность кристаллов. Концентрация галлия в исходном материале составляла $C_{\rm Ga} = (1-5) \times 10^{19} \, {\rm cm}^{-3}$. Равновесный коэффициент распределения галлия в германии $K_{\rm Ga} = 0.087$ [15]. Пластины для исследований вырезаны вдоль оси роста кристалла по плоскости (110).

Вырезанные из всех кристаллов пластины подвергали полному циклу механической обработки

с финишной химико-механической полировкой с целью удаления нарушенного слоя.

Методы исследований. Исследование однородности и структурных особенностей кристаллов проводили методами рентгеновской дифракционной топографии в белом пучке синхротронного излучения (СИ), двухкристальной рентгеновской топографии, аномального прохождения рентгеновских лучей (АПРЛ) и металлографии.

Топографические исследования в белом пучке СИ проводили на станции "Медиана" Курчатовского источника СИ. Изображения записывали с помощью двухкоординатного детектора на основе матрицы ССО с размером пикселя 8.9 мкм. Кристалл устанавливали в симметричной геометрии Лауэ с горизонтальной плоскостью дифракции, отражение регистрировали детектором, расположенным на расстоянии 30 см от кристалла. Поскольку размер кристалла превышал высоту пучка, кристалл смещали по высоте и итоговую топограмму составляли из нескольких изображений, полученных при разных положениях кристалла. Время съемки одного изображения составляло 1 с [16].

Исследования методом плосковолновой топографии проводили на лабораторном источнике (двухкристальный рентгеновский дифрактометр, излучение $CuK_{\alpha 1}$). Для расширения пучка и формирования почти плоской волны использовали сильно асимметричное отражение 511 от монохроматора из высокосовершенного бездислокационного кристалла германия (угол Брэгга $\theta \sim 45.07^{\circ}$, фактор асимметрии отражения $b \sim 0.01$, расходимость пучка после монохроматора $\sim 0.5''$). Исследования кристаллов проводили в отражениях, хорошо согласующихся по брэгговскому углу с отражением от монохроматора.

Рентгенотопографические исследования на просвет сильно поглощающих кристаллов GaSb : Si проводили методом АПРЛ в Мо K_{α} -излучении [10].

Изучение ПР в кристаллах Ge : Ga топографическими методами малоэффективно, так как Ga практически не деформирует решетку Ge из-за близости ковалентных радиусов атомов Ge и Ga ($r_{\rm Ge}=1.22, r_{\rm Ga}=1.26$ Å [17]). Поэтому выявление ПР и первичного ФК в кристаллах Ge : Ga осуществляли металлографически с использованием селективного травления в составе HNO₃ : HF : CH₃COOH = =5:3:3 при комнатной температуре [18].

При известной скорости роста спектральный анализ распределения яркости изображения ПР позволяет определить характерные частоты воздействий на расплав в функции времени. Это является основанием для проведения анализа структурного отклика кристаллов на конкретные виды возмущений процесса кристаллизации [10, 16, 19, 20], что не раз было использовано при про-

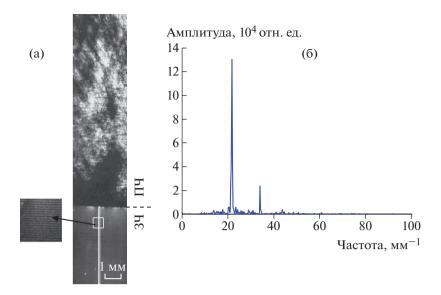


Рис. 1. Рентгеновская топограмма (а) и результат спектрального анализа распределения ΠP (б) продольного (110) среза кристалла GaSb : Si. Метод АПРЛ, MoK_{α} -излучение, асимметричное отражение 220.

ведении экспериментов на борту космических аппаратов [20-22].

Для получения количественной информации об особенностях вариации состава кристаллов проведена цифровая обработка топографических и металлографических изображения ПР по методике [10]:

- усреднение яркости изображения ПР по ширине исследуемых областей (выделены прямоугольником на топограммах) с целью минимизации влияния иного типа структурных дефектов и артефактов изображения на результаты обработки;
- представление усредненной яркости изображения в виде функциональной зависимости от координаты;
- выделение и спектральный анализ полезного сигнала изображения ΠP .

Это позволяет получить картину изменения яркостных и частотных характеристик изображения ПР по длине образца и таким образом дает некоторые количественные характеристики однородности кристалла. При этом узкая ширина частотной полосы свидетельствует о явно выявляемой периодичности ПР.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В ходе проведенных экспериментов и последующей цифровой обработки рентгенотопографических и металлографических изображений ПР в исследованных кристаллах получены следующие результаты.

Кристаллы GaSb : *Si (образец 1)*. На рис. 1а представлена рентгеновская топограмма продольного (110) среза кристалла GaSb : Si. В за-

травке, выращенной методом Чохральского, выявляются ПР. Их образование связывают с вариацией микроскопической скорости роста при несовпадении оси вращения кристалла с осью тепловой симметрии тигля (вращательные ПР) [3]. Цифровая обработка изображения ПР проведена в области, выделенной белым прямоугольником. Видно (рис. 16), что частота гармоники с максимальной амплитудой отчетливо выявляется и находится в пределах 22—23 мм⁻¹, что соответствует количеству ПР на 1 мм изображения. Полуширина частотной полосы составляет менее 1 мм⁻¹, что свидетельствует о высокой степени периодичности распределения ПР в этой части кристалла.

В ПЧ этого образца полосы роста на топограмме не выявляются, что свидетельствует о стационарности тепловых условий вблизи ФК и резком снижении интенсивности конвективных течений при выращивании кристаллов вертикальным методом Бриджмена при осесимметричном подводе тепла сверху по сравнению с методом Чохральского [1, 2, 10]. Однако наблюдается значительное повышение плотности дислокаций до уровня $N_D \sim 10^4$ см $^{-2}$ в отдельных областях, что характерно для контейнерных методов выращивания кристаллов.

Кристаллы $ZnGeP_2$ (образец 2). На рис. 2а представлена топограмма одного из образов кристалла $ZnGeP_2$, полученная в белом пучке СИ. Видны скопления дислокаций, сгруппированные в малоугловые границы и идущие вдоль оси роста. Они делят кристалл на области, разориентированные по данным [16] на углы от единиц до нескольких десятков угловых секунд. Кроме того,

КОРОБЕЙНИКОВА и др.

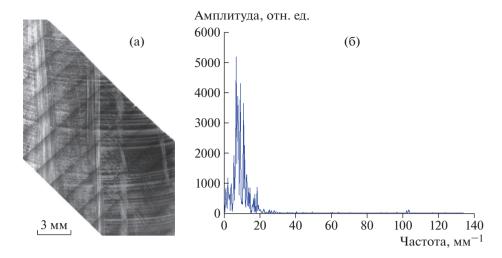


Рис. 2. Рентгеновская топограмма в белом пучке СИ (а) и результат спектрального анализа распределения ΠP (б) пластины $ZnGeP_2$.

отчетливо выявляются ПР, расположенные перпендикулярно направлению выращивания и повторяющие форму ФК. Диагональные полосы на топограмме выявляются вследствие того, что полное изображение составлено из отдельных топограмм, полученных при различных положениях кристалла относительно пучка.

По результатам цифровой обработки пространственная частота гармоники с максимальной амплитудой составляет ~ 8 мм⁻¹ (рис. 26), что соответствует количеству ПР на 1 мм топографического изображения. Достаточно широкая область пространственных частот свидетельствует об отсутствии четко выраженной периодичности ПР. Полуширина частотной полосы составляет $\sim 10 \, \text{мм}^{-1}$, что более чем на порядок превышает соответствующее значение для ПР в кристаллах, выращенных по методу Чохральского (рис. 1б), где строгая периодичность ПР обусловлена вращением кристалла в процессе роста (вращательные ПР). Структура конвективных течений в расплаве по мере роста кристалла меняется из-за уменьшения объема (высоты) расплава. Это, возможно, и приводит к наблюдаемой квазипериодичности распределения ПР.

Кристаллы АИГ: Nd (образец 3). На рис. За представлена двухкристальная рентгеновская то-пограмма пластины АИГ: Nd (111), полученная на малоугловом склоне кривой качания в асимметричном отражении 880. Наблюдается специфическое ячеистое распределение дислокаций с формированием слегка разориентированных об-

ластей. При съемке на противоположном дальнем склоне кривой качания происходит обращение контраста изображения этих областей, свидетельствующее о том, что угол разориентации лежит в пределах полуширины кривой качания $\Delta\omega_{1/2} \sim 15''$. Полосы роста расположены перпендикулярно направлению выращивания (110). Цифровая обработка изображения ПР проведена в области, выделенной прямоугольником на топограмме. Спектральный анализ яркости изображения ПР (рис. 36) показал отсутствие строгой периодичности их распределения: полуширина частотной полосы составляет \sim 7 мм $^{-1}$, частота гармоники с максимальной амплитудой $- \sim 18 \text{ мм}^{-1}$. Особенности распределения дислокаций (так же, как и технологические диагональные полосы на рис. 2) могут влиять на ширину частотной полосы.

Кристаллы Ge: Ga (образец 4). На рис. 4 представлен результат металлографического исследования пластины, вырезанной вдоль кристалла Ge: Ga по плоскости (110). На изображении, которое представляет собой коллаж из отдельных снимков, выявляются ПР в затравочной и перекристаллизованной частях, а также граница раздела между этими частями. Цифровую обработку оптических изображений ПР проводили отдельно на ЗЧ и ПЧ вдоль областей, выделенных прямоугольниками. Аналогично были исследованы остальные образцы Ge: Ga.

Спектральный анализ распределения ПР в затравочной части пластин Ge: Ga (выращены методом Чохральского) показал, что во всех образ-

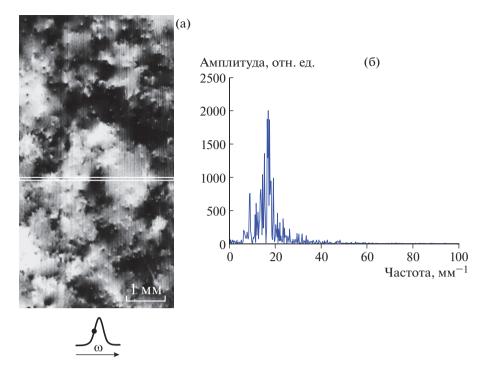


Рис. 3. Двухкристальная рентгеновская топограмма пластины АИГ: Nd (a) и результат спектрального анализа распределения ΠP (б). $CuK_{\alpha I}$ -излучение, отражение 880, ω_B — геометрическая схема дифракции, точкой отмечено угловое положение образца в процессе экспозиции.

цах в 3Ч ясно выявляется частота гармоники с максимальной амплитудой (рис. 5). Она находится в пределах 12 мм^{-1} , что соответствует количеству ΠP на 1 мм изображения.

Результат анализа ПЧ этих же пластин оказался более разнообразным (рис. 6). В образце 2 полос роста в ПЧ не выявлено. В образцах 1, 3 и 4 ПР визуализировались, их распределение по ПЧ носило различный характер. Если в образцах 1 и 4 частота гармоники с максимальной амплитудой

3Ч ПЧ

Рис. 4. Металлографическое изображение структурных особенностей продольной пластины Ge : Ga. На вставках видны ПР, выявляемые в 3Ч и ПЧ.

вполне различима и имеет значение ~8 и 11 мм⁻¹ соответственно (рис. 6а, 6в), то в образце 3 преобладающей частоты не выявляется, что может говорить о другом характере проведения эксперимента, сопровождавшемся нарушением периодичности процессов в расплаве при кристаллизации. Такая разница может объясняться тем, что все об-

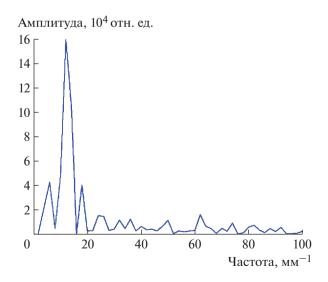


Рис. 5. Спектральная плотность распределения полезного сигнала изображения ПР вдоль затравочной части продольной пластины Ge: Ga.

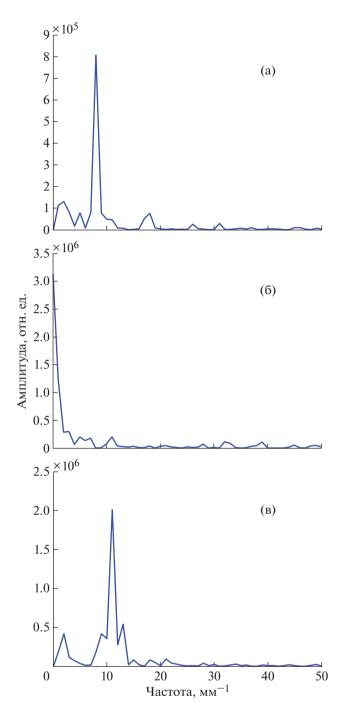


Рис. 6. Спектральная плотность распределения полезного сигнала изображения ΠP в пластинах, вырезанных из кристаллов Ge: Ga: a - ofpaseu 1, 6 - 3, 8 - 4.

разцы Ge: Ga, кроме № 3, были получены в условиях отсутствия свободной поверхности расплава во время проведения процесса кристаллизации, что исключало развитие конвекции Марангони. Отметим, что разница между характеристической частотой полезного сигнала для образцов 1 и 4 может быть вызвана тем, что выращивание этих кристаллов проводилось с различными скоростями.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования показали, что распределение полос роста в кристаллах, выращенных методом Чохральского, носит более регулярный характер по сравнению с кристаллами, выращенными методом Бриджмена, и обусловлено вращением кристалла в процессе выращивания (вращательные ПР).

Условия выращивания разных кристаллов полупроводников по методу Чохральского имели специфические особенности. Но во всех без исключения случаях методом оцифровки ПР выявлялась высокочастотная доминанта в периодичности полос, обусловленная вращением кристаллов (так называемые вращательные ПР). Она совпадала с периодичностью, определяемой непосредственно из топограмм. Кроме нее спектральный анализ дополнительно выявлял вариации интенсивности полос с другими, более низкочастотными периодами. Это свидетельствует о сложности процессов и действии нескольких механизмов формирования концентрационных неоднородностей при выращивании кристаллов по метолу Чохральского. Было замечено, что низкочастотная область спектра с несколько другими периодичностями в дополнение к доминантной изменяется вдоль кристалла. Это характеризует слабые вариации концентрации и температуры в области ростовой поверхности, вызванные главным образом турбулентными конвективными потоками расплава.

Особенности распределения ПР в кристаллах, выращенных методом Бриджмена, показывают, что в этом случае условия роста на фронте кристаллизации изменяются менее регулярным образом по сравнению с методом Чохральского. В отсутствие интенсивной вынужденной конвекции в расплаве решающую роль в распределении примеси в растущем кристалле начинают играть другие факторы: нестационарная термогравитационная конвекция, конвекция Марангони, неравномерность подвода—отвода тепла, отклонение установки от вертикального положения, случайные механические и вибрационные воздействия, изменение высоты расплава в ходе процесса кристаллизации, вариации скорости кристаллизации.

Цифровая обработка изображений ПР в кристаллах позволяет получить полезную количественную информацию об однородности и особенностях роста кристаллов. В то же время известно, что поиск гармонических составляющих в данных измерений является коварной задачей. Если амплитуды найденных гармоник малы и нет априорной уверенности в физических причинах существования таких гармоник, то вывод об их обнаружении может оказаться ошибочным [23]. Гармоники с малыми амплитудами могут порождаться случайными ошибками в эксперименталь-

ных данных. Поэтому выявление физически значимых гармонических составляющих в полученном частотном спектре требует специального анализа.

Авторы выражают благодарность К.М. Подурцу и А.А. Калояну (НИЦ "Курчатовский институт") за проведение синхротронных исследований.

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

Работа И.Л. Шульпиной выполнена в рамках Госзадания Отделения физики диэлектриков и полупроводников ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Мюллер Г.* Выращивание кристаллов из расплава. Конвекция и неоднородности. М.: Мир, 1991. 143 с.
- Carlson D.J., Witt A.F. // J. Cryst. Growth. 1991. V. 108. P. 508.
- 3. Wang C.A., Carlson D., Motakef S. et al. // J. Cryst. Growth. 2004. V. 264. P. 565.
- 4. *Гольшев В.Д., Гоник М.А.* Устройство для выращивания кристаллов. Патент РФ № 1800854, 1990.
- Ostrogorsky A.G. // J. Cryst. Growth. 1990. V. 104. P. 233.
- 6. Волков П.К., Захаров Б.Г., Серебряков Ю.А. // Кристаллография. 2000. Т. 45. № 5. С. 935.
- Моризейн К., Витт А., Гейтос Х. // Проблемы роста кристаллов / Под ред. Шефталя Н.Н., Гиваргизова Е.И. М.: Мир, 1968. С. 251.
- 8. *Prokhorov I.A., Shul'pina I.L., Strelov V.I. et al.* // Phys. Status Solidi. C. 2005. V. 2. P. 1902.
- 9. *Прохоров И.А., Захаров Б.Г., Стрелов В.И. и др.* // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтр. исследования. 2005. № 6. С. 23.

- Prokhorov I.A., Serebryakov Yu.A., Zakharov B.G. et al. // J. Cryst. Growth. 2008. V. 310. № 24. P. 5477.
- 11. Ковтун Г.П., Кравченко А.И., Щербань А.П. Иттрий-алюминиевый гранат с неодимом: методы выращивания и свойства монокристаллов. Препринт ХФТИ 2004-2. Харьков: ННЦ ХФТИ, 2004. 16 с.
- 12. Verozubova G.A., Okunev A.O., Gribenyukov A.I. et al. // J. Cryst. Growth. 2010. V. 312. P. 1122.
- 13. *Серебряков Ю.А., Марченко М.П., Прохоров И.А. и др.* // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтр. исследования. 2009. № 2. С. 58.
- 14. *Баранский П.И., Клочков В.П., Потыкевич И.В.* Полупроводниковая электроника. Справочник. М.: Металлургия, 1967. 727 с.
- 15. Trumbore F.A., Porbansky E.M., Tartaglia A.A. // J. Phis. Chem. Solids. 1959. V. 11. P. 239.
- 16. Kaloyan A.A., Podurets K.M., Prokhorov I.A. et al. // Cryst. Res. Technol. 2018. V. 53. P. 7.
- 17. *Маделунг О*. Физика полупроводниковых соединений элементов III и V групп. М.: Мир, 1967. 477 с.
- 18. *Сангвал К.* Травление кристаллов: Теория, эксперимент, применение. Пер. с англ. М.: Мир, 1990. 492 с.
- 19. *Прохоров И.А., Серебряков Ю.А., Безбах И.Ж. и др.* // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтр. исследования. 2009. № 12. С. 43.
- Shul'pina I.L., Prokhorov I.A., Serebryakov Yu.A. et al. // Int. Union Crystallography J. (IUCrJ). 2016. V. 3. P. 200.
- 21. *Прохоров И.А., Захаров Б.Г., Сидоров В.С. и др. //* Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтр. исследования. 2009. № 2. С. 11.
- 22. *Серебряков Ю.А., Власов В.Н., Сидоров В.С. и др. //* Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтр. исследования. 2012. № 7. С. 59.
- Богуславский А.А., Сазонов В.В., Земсков В.С. и др. // Космические исследования. 2004. Т. 42. С. 155.

____ СТРУКТУРА НЕОРГАНИЧЕСКИХ _ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 539.26; 548.313.25; 546.16; 546.65; 549.461; 546.66

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА ДЕФЕКТНУЮ СТРУКТУРУ КРИСТАЛЛОВ ФЛЮОРИТОВЫХ ФАЗ $Sr_{1-x}La_xF_{2+x}$ (x=0.11-0.33)

© 2021 г. Е. А. Сульянова^{1,*}, Д. Н. Каримов¹, Б. П. Соболев¹

¹ Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" РАН, Москва, Россия *E-mail: sulyanova@gmail.com

Поступила в редакцию 05.05.2020 г. После доработки 05.05.2020 г. Принята к публикации 16.06.2020 г.

Представлены результаты рентгеноструктурного анализа монокристаллов $Sr_{1-x}La_xF_{2+x}$ (x=0.11, 0.24, 0.32, 0.33) с различной термической предысторией (закалка и as grown) и послеростовой обработкой (отжиг при 1300, 900 и 750°C в течение 36, 96 и 192 ч соответственно). Все кристаллы относятся к структурному типу CaF_2 (пр. гр. $Fm\overline{3}m$) и имеют вакансии в основном анионном мотиве и межузельные анионы фтора в двух позициях 32f. В отожженном при 900°C кристалле $Sr_{0.89}La_{0.11}F_{2.11}$ присутствуют межузельные анионы в позиции 4b. Установлено, что отжиг при 900°C кристалла as grown с x=0.11 приводит к увеличению количества вакансий в основном анионном мотиве и к уменьшению количества релаксированных анионов $F_{(32/)1}$. Отжиг при 750°C кристалла as grown с x=0.33, состав которого близок конгруэнтному, приводит к уменьшению \sim в 2.5 раза количества релаксированных анионов $F_{(32/)3}$, преобладание тетраэдрической конфигурации анионов $F_{(32/)3}$ при термической обработке не изменяется.

DOI: 10.31857/S0023476121030279

ВВЕДЕНИЕ

Работа продолжает серию из 16 публикаций, посвященных получению монокристаллов флюоритовых нестехиометрических фаз $Sr_{1-x}R_xF_{2+x}$ (R=16 редкоземельных элементов — P39) [1] и упорядоченных фаз $Sr_mR_nF_{2m+3n}$ (R=Gd-Lu,Y) [2], изучению их дефектной структуры [3–5] и выявлению ее связи с некоторыми структурночувствительными свойствами (ионной проводимостью, механическими, оптическими и др.) [6, 7].

Существенным обстоятельством, затрудняющим сравнение структурных данных, полученных на кристаллах, выращенных в разных условиях, является доказанная структурным анализом зависимость дефектного строения от температуры. Наиболее убедительные доказательства температурной зависимости получены *in situ* на кристалле $Ca_{0.94}Y_{0.06}F_{2.0}$ [8].

Целью работы является изучение влияния послеростовой термической обработки кристаллов нестехиометрических фаз $Sr_{1-x}La_xF_{2+x}$ (x=0.11, 0.24, 0.32, 0.33) на их дефектную структуру.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Кристаллы $Sr_{1-x}La_xF_{2+x}$ (x=0.11, 0.24, 0.32, 0.33) получены закалкой расплава. В качестве исходных реактивов использовали SrF_2 марки ос.ч.

10-2 и LaF₃ марки х.ч., предварительно проплавленные во фторирующей атмосфере продуктов пиролиза политетрафторэтилена. Расплавы компонентов, загруженных в графитовый многоячейстый тигель, выдерживали в течение двух часов при температуре 1600°С для фторирования и гомогенизации в смешанной атмосфере Не и СF₄ (10 об.%), после чего тепловой узел ростовой установки резко охлаждали до комнатной температуры. Скорость охлаждения, оцениваемая по температурам кристаллизации реперных веществ CaF_2 ($T_{пл} = 1418$ °С) и NaF ($T_{пл} = 998$ °С), составляла в этом интервале температур ~200 град/мин.

Термическую обработку (**TO**) кристаллических буль $Sr_{1-x}La_xF_{2+x}$ проводили при 1300, 900 и 750°С в установке для отжига кристаллов с графитовым тепловым узлом в атмосфере CF_4 . Блоки кристаллов (\sim 0.5 см³) заворачивали в Ni-фольгу и помещали в графитовый контейнер. Контроль температуры осуществляли с помощью W/Rетермопары. После окончания процесса тигель с образцами охлаждали путем отключения электропитания нагревателя и непрерывной прокачкой через объем камеры инертного газа комнатной температуры. Для краткости будем пользоваться обозначением кристаллов, отражающим их состав и условия TO: xLa_T , где x — атомная доля La, T — температура TO. Закаленный кристалл

Таблица 1. Условия термической обработки кристаллов $\mathrm{Sr}_{1-x}\mathrm{La}_x\mathrm{F}_{2+x}$

Условное обозначение	x	<i>T</i> ± 20, °C	τ, ч
$^{0.11}$ La _q	0.11	зака	лка
$^{0.11}_{}{ m La}_{q}^{}$		900	96
$^{0.24}$ La ₁₃₀₀	0.24	1300	36
0.321	0.32		
$^{0.33}$ La ₇₅₀	0.33	750	192

 $\mathrm{Sr}_{0.89}\mathrm{La}_{0.11}\mathrm{F}_{2.11}$ без последующей TO обозначен $^{0.11}\mathrm{La}_{q}$, а кристалл as grown $^{0.11}\mathrm{La}_{ag}$. Условные обозначения и параметры TO для каждого кристалла указаны в табл. 1.

Фазовый состав кристаллов $Sr_{1-x}La_xF_{2+x}$ определяли на порошковом рентгеновском дифрактометре X'Pert PRO (PANalytical, Нидерланды) в геометрии Брэгга—Брентано с использованием излучения CuK_{α} . Параметры ячейки рассчитывали по программе DICVOL [9]. Составы

кристаллов определяли по параметрам элементарных ячеек с использованием зависимостей [10].

Для рентгеноструктурного анализа отбирали оптически однородные участки кристаллов. Параметры дифракционных экспериментов приведены в табл. 2. Анализ полученных дифракционных данных показал принадлежность всех изученных кристаллов к структурному типу CaF₂.

Уточнение структуры проводили в рамках пр. гр. $Fm\overline{3}m$ с использованием программы Jana2006 [11]. В экспериментальный массив интенсивностей вводили поправки на поглощение для сферического образца, поляризацию и фактор Лорентца. В процессе уточнения в экспериментальный массив интенсивностей вводили поправку на изотропную экстинкцию в приближении Беккера—Коппенса [12] (І тип, угловое распределение блоков мозаики по закону Гаусса). При уточнении ангармонических компонент тензора тепловых колебаний атомов использовали разложение температурного множителя в ряд Грама—Шарлье [13]. Уточнение структурных параметров МНК проводили по усредненному массиву данных по мо-

Таблица 2. Данные дифракционных экспериментов и параметры уточнения структуры кристаллов $\mathrm{Sr}_{1-x}\mathrm{La}_x\mathrm{F}_{2+x}$

Обозначение	$^{0.11}\mathrm{La}_q$	$^{0.11}La_{900}$	$^{0.24}La_{1300}$	$^{0.32}La_{1300}$	^{0.33} La ₇₅₀		
x	0.11	0.11	0.24	0.32	0.33		
Сингония, пр. гр., Z	Кубическая, Fm3m, 4						
*a, Å	5.81499(2)	5.8153(5)	5.8326(5)	5.8433(5)	5.8446(5)		
V, Å ³	196.63	196.66	198.42	199.51	199.79		
D_x , Γ/cm^3	4.5045(5)	4.5109(5)	4.7697(5)	4.9307(5)	4.9508(5)		
Излучение, λ, Å	'		MoK_{α} , 0.71073	!			
<i>T</i> , K			295				
μ , mm ⁻¹	26.447	26.426	25.488	24.907	24.836		
T_{\min}, T_{\max}	0.0970, 0.1964	0.0799, 0.1516	0.0768, 0.1478	0.0799, 0.1509	0.0903, 0.1649		
Диаметр образца, мм	0.132	0.170	0.184	0.184	0.170		
Дифрактометр	Xcalibur S Oxford	d CAD4 Enraf-Nonius					
	Diffraction CCD						
Тип сканирования	ω	ω/2θ					
$\theta_{ m max}$, град	74.24	75.25	74.84	74.32	76.54		
Пределы h, k, l	-15 < h < 15, -15 < k < 15, -15 < l < 15						
Число отражений:							
измеренных/независи-	7680/137,	4190/137,	4194/137,	4184/138,	4129/137,		
мых с $I > 3\sigma(I)$, R_{int}	0.0425	0.0348	0.0231	0.0287	0.0236		
Число уточняемых			13				
параметров	2-2-2						
Весовая схема		•	$(4F^2[\sigma^2(F) + (0.00))$	1			
R/wR, %	0.60/1.80	0.62/1.32	0.62/1.63	0.73/1.66	0.62/2.21		
S	0.99	0.99	1.00	0.99	0.98		
$\Delta \rho_{\min}/\Delta \rho_{\max}$, $\Im/Å^3$	-0.32/0.37	-0.22/0.34	-0.15/0.09	-0.35/0.40	-0.32/0.35		

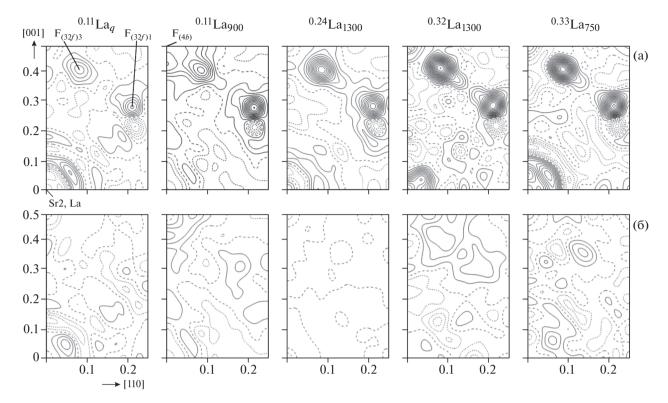


Рис. 1. Карты разностных синтезов электронной плотности в плоскости (110) для кристаллов $Sr_{1-x}La_xF_{2+x}$. Вычтены катионы Sr^{2+} , La^{3+} и анионы $F_{(8c)}$ (а). Вычтены все атомы структуры (б). Шаг изолиний 0.2 9/Å^3 .

дулям $|F|^2$ с использованием атомных кривых рассеяния и поправок на аномальное рассеяние [13].

Исходной моделью при уточнении структуры фаз $Sr_{1-x}La_xF_{2+x}$ служила структура SrF_2 . Разностные синтезы электронной плотности в плоскости (110) для исследованных кристаллов показаны на рис. 1а. Синтезы построены после вычитания катионов (Sr^{2+} , La^{3+}), занимающих в структуре позицию 4a, для которых задана смещанная кривая рассеяния, и матричных анионов $F_{(8c)}$, занимающих в структуре позицию 8c, для которых уточнена заселенность позиции.

На картах разностных синтезов (рис. 1а) хорошо визуализируются максимумы электронной плотности, отвечающие межузельным анионам фтора, которые обозначены согласно системе Уайкова $F_{(позиция)цифра}$. Цифра за обозначением позиции указана для различия анионов в одной позиции с разными координатами. Например, в кристалле $^{0.32}$ La $_{1300}$ координаты (v, v, v) анионов $F_{(32)1}$ и $F_{(32)3}$, расположенных в двух позициях 32f, имеют координаты v = 0.300(3) и 0.415(1) соответственно. Максимумы в двух позициях 32f, соответствующие положениям анионов $F_{(32)1}$ и $F_{(32)3}$, присутствуют на всех картах, максимум в позиции 4b — только на карте кристалла $^{0.11}$ La $_{900}$.

При уточнении структуры считали, что оставшаяся на картах разностных синтезов электронная плотность около позиции $F_{(8c)}$ после учета вклада ангармонизма тепловых колебаний кристаллической решетки демонстрирует статическое смещение матричных анионов и соответствует релаксированным анионам $F_{(32f)1}$.

Ангармонический характер распределения электронной плотности вблизи позиций, занимаемых катионами и матричными анионами $F_{(8c)}$, учтен для катионов во всех кристаллах, кроме кристалла $^{0.11}$ La $_{900}$, до четвертого порядка разложения в ряд Грама—Шарлье и для матричных анионов $F_{(8c)}$ в каждом кристалле до третьего порядка разложения. В кристалле $^{0.11}$ La $_{900}$ параметры атомных смещений катионов уточнены в гармоническом приближении.

На последнем этапе уточнения суммарное количество анионов (2+x) на одну формульную единицу) зафиксировано в соответствии с составом каждого кристалла. Координаты атомов и эквивалентные параметры атомных смещений в $Sr_{1-x}La_xF_{2+x}$ приведены в табл. 3. Стандартные отклонения для заселенностей позиций каждого атома рассчитаны при фиксированном значении всех остальных уточняемых параметров. Карты разностных синтезов электронной плотности в плоскости (110) после вычитания всех атомов

Кристалл	Атом*	q^*	x/a	y/b	z/c	$\beta_{_{\mathfrak{K}B}}$
$^{0.11}$ La _q	(Sr2, La) _(4a)	0.89 + 0.11	0	0	0	0.651(3)
$^{0.11}La_{900}$, ,	0.89 + 0.11	0	0	0	0.683(2)
$^{0.24}La_{1300}$		0.76 + 0.24	0	0	0	0.820(3)
$^{0.32}$ La ₁₃₀₀		0.68 + 0.32	0	0	0	0.808(3)
$^{0.33}La_{750}$		0.67 + 0.33	0	0	0	0.684(3)
$^{0.11}$ La $_q$	$F_{(8c)}$	0.945	1/4	1/4	1/4	1.038(4)
$^{0.11}La_{900}$		0.898	1/4	1/4	1/4	1.002(8)
$^{0.24}La_{1300}$		0.745	1/4	1/4	1/4	1.496(8)
$^{0.32}La_{1300}$		0.816	1/4	1/4	1/4	1.641(8)
$^{0.33}$ La ₇₅₀		0.887	1/4	1/4	1/4	1.494(8)
$^{0.11}\mathrm{La}_q$	F _{(32f)1}	0.008(4)	0.315(9)	0.315(9)	0.315(9)	2.1(9)
$^{0.11}La_{900}$		0.017(5)	0.285(5)	0.285(5)	0.285(5)	1.1(2)
$^{0.24}La_{1300}$		0.036(5)	0.299(2)	0.299(2)	0.299(2)	1.7(2)
$^{0.32}La_{1300}$		0.034(5)	0.300(3)	0.300(3)	0.300(3)	2.1(3)
$^{0.33}La_{750}$		0.016(5)	0.305(4)	0.305(4)	0.305(4)	1.2(4)
$^{0.11}\mathrm{La}_q$	$F_{(32f)3}$	0.019(3)	0.420(5)	0.420(5)	1/2	1.9(7)
$^{0.11}$ La ₉₀₀		0.020(3)	0.417(3)	0.417(3)	1/2	1.6(3)
$^{0.24}$ La ₁₃₀₀		0.058(3)	0.413(1)	0.413(1)	1/2	1.9(1)
$^{0.32}$ La ₁₃₀₀		0.052(5)	0.415(1)	0.415(1)	1/2	1.4(1)
$^{0.33}La_{750}$		0.053(5)	0.415(1)	0.415(1)	1/2	1.3(1)

Таблица 3. Координаты атомов, заселенности позиций (q) и эквивалентные параметры атомных смещений в структуре Sr_1 " $La_\nu F_{2,+}$ ».

1/2

1/2

структуры кристаллов $Sr_{1-x}La_xF_{2+x}$ показаны на рис. 1б.

0.024(8)

 $^{0.11}La_{900}$

ЗАВИСИМОСТЬ ДЕФЕКТНОЙ СТРУКТУРЫ $Sr_{1-x}La_xF_{2+x}$ ($x=0.11,\ 0.24,\ 0.32,\ 0.33$) ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ ОТЖИГА

Структурными дефектами изученных кристаллов являются вакансии в основном анионном мотиве, межузельные анионы и примесные катионы La^{3+} в позициях Sr^{2+} . Количество вакансий (V), приходящееся на одну элементарную ячейку, составляет $V=8-q(F_{(8c)})-q(F_{(32)1})$.

В табл. 4 показаны рассчитанные из экспериментальных значений заселенностей позиций доли релаксированных анионов $u = q(F_{(32/1)})/q(F_{(8c)})$ и отношения количеств межузельных анионов $F_{(32/1)}$ к числу вакансий в основном анионном мотиве $y = q(F_{(32/1)})/V$ для кристаллов $Sr_{1-x}La_xF_{2+x}$,

изученных в настоящей работе, и кристаллов $Sr_{1-x}La_xF_{2+x}$ as grown, изученных нами ранее [14].

1/2

2.8(9)

На рис. 2 показаны зависимости параметров дефектной структуры кристаллов $\mathrm{Sr}_{1-x}\mathrm{La}_x\mathrm{F}_{2+x}$ от температуры TO, на которых кристаллы расположены в порядке ее возрастания. Закаленные кристаллы занимают на диаграммах крайнее правое положение, поскольку их дефектная структура соответствует термическому состоянию, близкому к плавлению. Вопрос о положении на диаграмме кристаллов as grown остается открытым. Они были размещены нами на диаграмме между кристаллами, отожженными при 750 и 900°C.

При ТО количество $q(F_{(32)(3)})$ (рис. 2a) во всех изученных кристаллах остается приблизительно постоянным. В кристалле as grown с x=0.11 отжиг при 900° С приводит к увеличению количества вакансий V (рис. 2б) в основном анионном мотиве. Параметр y (рис. 2в), показывающий их отношение, в кристалле as grown с x=0.11 при отжиге уменьшается с x=0.150 до x=0.151.

^{*} $q_{F(8c)} = [4(2+x) - q_{F(32f)1} - q_{F(32f)3} - q_{F(4b)}]/8$, где $q_{F(32f)1}$, $q_{F(32f)3}$, $q_{F(4b)}$ — количество анионов в позициях (32f)1, (32f)3 и 4b соответственно.

Таблица 4. Параметры дефектной структуры в кристаллах ${\rm Sr}_{1-x}{\rm La}_x{\rm F}_{2+x}$ с различной термической обработкой после роста

Образец	x	T, °C	V	У	и
^{0.11} La _{ag} [14]	0.11	as grown	0.232	2.90	0.11
$^{0.11}$ La ₉₀₀	0.11	900	0.272	2.35	0.08
$^{0.11}\mathrm{La}_q$	0.11	закалка	0.184	3.30	0.03
$^{0.20}$ La _{ag} [14]	0.20	as grown	0.36	3.20	0.13
$^{0.24}$ La ₁₃₀₀	0.24	1300	0.888	2.09	0.19
$^{0.32}$ La _{ag} [14]	0.32	as grown	0.416	4.08	0.19
$^{0.32}$ La ₁₃₀₀	0.32	1300	0.384	4.33	0.17
^{0.33} La ₇₅₀	0.33	750	0.392	4.33	0.07

Параметр y позволяет оценить количественный состав межузельных анионных группировок $\{F_{(32f)3}\}_m$ в кристалле. При y=4 в кристалле возможно образование тетраэдрических группировок $\{F_{(32f)3}\}_4$, которые являются анионными ядра-

ми катион-анионных тетраэдрических кластеров $[M_{4-n}R_nF_{26+n}]$ [15].

В кристаллах с x = 0.32 и 0.33, составы которых близки к конгруэнтному, количество анионов $F_{(32)/3}$ и вакансий в основном анионном мотиве после ТО при 1300 и 750° С не изменяется, а их соотношение y приблизительно равно 4, что соответствует образованию в них тетраэдрических группировок $\{F_{(32)/3}\}_4$.

Отжиг при 900°С кристалла $^{0.11}$ Lа $_{ag}$ приводит к появлению межузельных анионов $F_{(4b)}$ в позиции 4b

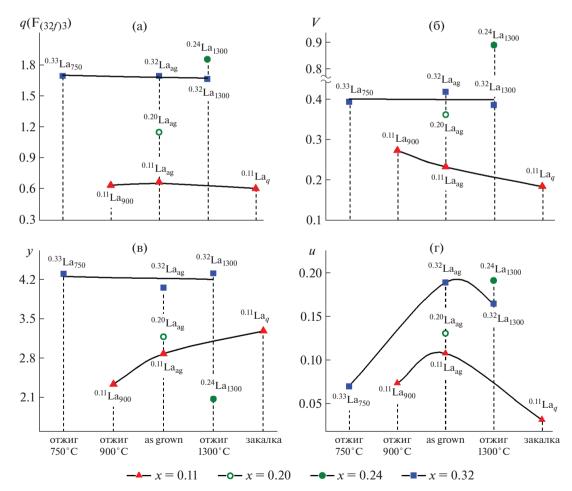


Рис. 2. Зависимости количества межузельных анионов $F_{(32/)3}$ (а), вакансий (V) в основном анионном мотиве (б), отношения (v) количества межузельных анионов $F_{(32/)3}$ к количеству вакансий в основном анионном мотиве (в) и отношения (u) количества релаксированных межузельных анионов $F_{(32/)1}$ к количеству матричных анионов от температуры отжига кристалла (Γ).

и уменьшению количества релаксированных анионов $F_{(32f)1}$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что изученные монокристаллы $Sr_{1-x}La_xF_{2+x}$ (x=0.11, 0.24, 0.32, 0.33) принадлежат к структурному типу CaF_2 , пр. гр. $Fm\overline{3}m$. Во всех найдены вакансии в основном анионном мотиве и межузельные анионы в двух позициях 32f. В отожженном при 900° С кристалле с x=0.11 межузельные анионы найдены также в позиции 4b.

Изучена зависимость дефектной структуры кристаллов $\mathrm{Sr}_{1-x}\mathrm{La}_x\mathrm{F}_{2+x}$ от их термической обработки.

Изменение дефектной структуры кристаллов с x=0.32 и 0.33, состав которых близок к конгруэнтному, выражается в уменьшении \sim в 2.5 раза количества релаксированных анионов $F_{(32/)1}$ в отожженном при 750° С кристалле по сравнению с кристаллом as grown. Конфигурация анионных группировок анионов $F_{(32/)3}$ в кристаллах преимущественно тетраэдрическая, с изменением температуры термообработки она не изменяется.

Отжиг при 900°С кристалла $^{0.11}$ Lа $_{ag}$ приводит к появлению межузельных анионов $F_{(4b)}$ в позиции 4b и уменьшению количества релаксированных анионов $F_{(320)}$.

Данные о кристаллической структуре исследованных фаз депонированы в Банке данных неорганических соединений: ICSD № 2014978 — $Sr_{0.89}La_{0.11}F_{2.11}$ (закаленный), $2014979 - Sr_{0.89}La_{0.11}F_{2.11}$ (отожженный), $2014981 - Sr_{0.76}La_{0.24}F_{2.24}$, $2014982 - Sr_{0.68}La_{0.32}F_{2.32}$, $2014987 - Sr_{0.67}La_{0.33}F_{2.33}$.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках выполнения работ по Государственному заданию ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" РАН с использованием оборудования ЦКП (проект RFMEFI62119X0035).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Соболев Б.П., Каримов Д.Н., Сульянов С.Н. и др.* // Кристаллография. 2009. Т. 54. № 1. С. 129.
- Сульянова Е.А., Каримов Д.Н., Сульянов С.Н. и др. // Кристаллография. 2015. Т. 60. № 1. С. 159.
- Сульянова Е.А., Молчанов В.Н., Верин И.А. и др. // Кристаллография. 2009. Т. 54. № 3. С. 554.
- 4. *Сульянова Е.А., Каримов Д.Н., Соболев Б.П.* // Кристаллография. 2019. Т. 64. № 6. С. 874.
- Сульянова Е.А., Каримов Д.Н., Соболев Б.П. // Кристаллография. 2020. Т. 65. № 4. С. 562.
- 6. *Грязнов М.Ю.*, *Шотин С.В.*, *Чувильдеев В.Н. и др.* // Кристаллография. 2011. Т. 56. № 6. С. 1169.
- 7. *Сорокин Н.И., Каримов Д.Н., Сульянова Е.А. и др.* // Кристаллография. 2010. Т. 55. № 4. С. 708.
- 8. *Hofmann M., Hull S., McIntyre G.J. et al.* // J. Phys.: Condens. Matter. 1997. V. 9. № 4. C. 845.
- 9. Louer D., Louer M. // J. Appl. Cryst. 1972. V. 5. P. 271.
- 10. Sobolev B.P., Seiranian K.B., Garashina L.S. et al. // J. Solid State Chem. 1979. V. 28. № 1. P. 51.
- 11. *Petricek V., Dusek M., Palatinus L.* // Z. Kristallogr. 2014. B. 229. № 5. S. 345.
- Becker P.J., Coppens P. // Acta Cryst. A. 1974. V. 30.
 № 2. P. 129.
- International Tables for Crystallography V. C. / Ed. Wilson A.J.C. Dordrecht; Boston; London: Kluwer Acad. Publ., 1992.
- 14. *Сульянова Е.А., Болотина Н.Б., Калюканов А.И. и др.* // Кристаллография. 2019. Т. 64. № 1. С. 47.
- Мурадян Л.А., Максимов Б.А., Симонов В.И. // Координац. химия. 1986. Т. 12. № 10. С. 1398.

____ СТРУКТУРА ОРГАНИЧЕСКИХ _ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 539.21:537.31

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА АНИОН-РАДИКАЛЬНОЙ СОЛИ 7,7,8,8-ТЕТРАЦИАНОХИНОДИМЕТАНА С КАТИОНОМ N-МЕТИЛ-2,2'-ДИПИРИДИЛА

© 2021 г. Т. Н. Стародуб^{1,*}, Д. Фенске^{2,3,4}, О. Фур^{3,4}, С. Мишкевич¹, О. Н. Кажева⁵, В. А. Стародуб¹

¹ Институт химии Университета им. Яна Кохановского, Кельце, Польша
² Институт неорганической химии Технологического института, Карлсруэ, Германия
³ Институт нанотехнологии и Карлсруэ наномикроотделение Технологического института Карлсруэ,
Еггеншттайн-Деопольдсгафен, Германия

⁴Лен-институт функциональных материалов Института химии и химической инженерии Университета Сень-Ят-Сена, Гуанчжоу, Китай

5Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия *E-mail: tstarodub@ujk.edu.pl Поступила в редакцию 02.06.2020 г. После доработки 02.06.2020 г. Принята к публикации 22.07.2020 г.

Синтезирована анион-радикальная соль 7,7,8,8-тетрацианохинодиметана с катионом N-метил-2,2'-дипиридила. Методами электронной спектроскопии и элементного анализа установлен ее состав. Методом рентгеноструктурного анализа определена кристаллическая и молекулярная структура соли. Соль содержит однородные стопки частиц 7,7,8,8-тетрацианохинодиметана, что является необходимым условием высокой электрической проводимости. В ИК-спектре соли наблюдаются особенности, характерные для органических металлов — непрерывное поглощение (электронный континуум) и проявление электронно-фононного взаимодействия. Это позволяет отнести данную соль к органическим металлам.

DOI: 10.31857/S0023476121030267

ВВЕДЕНИЕ

Анион-радикальные соли (**APC**) на основе 7,7,8,8-тетрацианохинодиметана (**TCNQ**) вызывают большой интерес с конца 60-х годов прошлого столетия, когда на основе TCNQ были получены первые органические металлы [1, 2]. После открытия органических металлов, а затем и сверхпроводников на основе катион-радикальных солей [2] интерес к **APC** на основе TCNQ ослабел, однако во второй половине 80-х годов прошлого столетия он вновь возник и с тех пор не ослабевает. Это связано прежде всего с открытием плавких проводящих органических проводников на их основе.

Исследования магнитных свойств APC на основе TCNQ привели к открытию магнитоупорядоченных структур — ферро- и антиферромагнитных [3, 4]. Использование в качестве противоионов органических катионов, содержащих в своем составе более одного донорного атома, привело к открытию квазидвумерных органических проводников на основе APC [5]. Наличие в составе катиона некватернизованных донорных атомов

создает возможность косвенного магнитного обмена между спинами анион-радикалов соседних стопок, что было продемонстрировано на примере APC TCNQ с катионами на основе пиразина [6–8].

С целью расширения подобных исследований было проведено исследование APC TCNQ с катионом N-метил-2,2'-дипиридила:

Комплексы 2,2'-дипиридила проявляют свойства антиоксидантов, а также антибактериальные и антигрибковые свойства [9]. На основе *Dipy* могут быть сконструированы эффективные биосенсоры для обнаружения патогенной биофлоры в продуктах питания [10]. Поэтому APC TCNQ с катионами на основе *Dipy* могут найти применение в биотехнологии.

В работе описано получение монокристаллов APC (N-Me-Dipy)(TCNQ)₂ (1), их кристаллическая и молекулярная структура, а также данные, полученные на основе ИК-спектров.

Таблица 1. Длины связей в структуре 1

Таолица 1. Длины связеи в структуре 1								
Связь	Длина, Å	Связь	Длина, Å					
N1-C1	1.367(5)	C27-C33	1.404(5)					
N1-C5	1.363(4)	C28-C29	1.356(4)					
N1-C11	1.490(5)	C30-C31	1.430(6)					
N2-C6	1.356(4)	C30-C32	1.424(6)					
N2-C10	1.338(5)	C33-C34	1.420(6)					
C1-C2	1.358(5)	C33-C35	1.421(5)					
C2-C3	1.374(6)	N3-C19	1.142(5)					
C3-C4	1.373(5)	N4-C20	1.146(5)					
C4-C5	1.381(5)	N5-C22	1.154(5)					
C5-C6	1.483(5)	N6-C23	1.139(5)					
C6-C7	1.383(5)	C12-C13	1.445(5)					
C7-C8	1.381(5)	C12-C17	1.439(5)					
C8-C9	1.367(6)	C12-C18	1.390(5)					
C9-C10	1.379(5)	C13-C14	1.347(5)					
N7-C31	1.142(5)	C14-C15	1.438(5)					
N8-C32	1.150(5)	C15-C16	1.435(5)					
N9-C34	1.149(5)	C15-C21	1.389(5)					
N10-C35	1.150(5)	C16-C17	1.345(4)					
C24-C25	1.435(5)	C18-C19	1.436(6)					
C24-C29	1.429(5)	C18-C20	1.436(6)					
C24-C30	1.398(5)	C21-C22	1.427(6)					
C25-C26	1.350(5)	C21-C23	1.431(5)					
C26-C27	1.431(5)	N11-C36	1.138(6)					
C27-C28	1.425(5)	C36-C37	1.450(6)					

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

7,7,8,8-тетрацианохинодиметан, 2,2'-дипиридил, хлористый метил и йодид лития фирмы Aldrich использовали без дополнительной очистки. Соль LiTCNQ синтезировали в ацетонитриле, реакцию кватернизации дипиридила проводили также в ацетонитриле.

Для синтеза АРС использовали реакцию

$$N-Me-Dipy^+Br^- + LiTCNQ + TCNQ \rightarrow (N-Me-Dipy)(TCNQ)_2 \downarrow + LiBr.$$

Кристаллы **1** отфильтровывали, промывали диэтиловым эфиром и сушили на воздухе. Состав APC был установлен спектрофотометрически по методике [11]. Он был подтвержден элементным анализом. Найдено: С 71.53, H 3.74, N 24.91 мас. %. Получена химическая формула $C_{37}H_{22}N_{11}$. Вычислено: С 71.60, H 3.57, N 24.82 мас. %.

Для определения структуры синтезированной APC использовали дифрактометр Stoe StadiVari. Съемку проводили при температуре 140.15 К. Для решения структуры использовали программы Olex2 [12] и ShelXT [13]. Уточнение проводили

Таблица 2. Валентные углы в структуре 1

таолица 2. Бале	Угол, Угол,							
Связь	утол, град	Связь	угол, град					
C1-N1-C11		G22 G20 G21						
	116.3(3)	C32-C30-C31	117.04(3)					
C5-N1-C1	120.7(3)	N7-C31-C30	178.3(5)					
C5-N1-C11	123.0(3)	N8-C32-C30	178.6(5)					
C10-N2-C6	116.3(4)	C27-C33-C34	122.0(4)					
C2-C1-N1	120.6(4)	C27-C33-C35	122.6(4)					
C1-C2-C3	120.1(4)	C34-C33-C35	115.3(3)					
C4-C3-C2	118.7(4)	N9-C34-C33	178.5(5)					
C3-C4-C5	121.5(3)	N10-C35-C33	177.7(5)					
N1-C5-C4	118.3(3)	C17-C12-C13	117.6(3)					
N1-C5-C6	122.1(3)	C18-C12-C13	120.9(3)					
C4-C5-C6	119.6(3)	C18-C12-C17	121.4(3)					
N2-C6-C5	112.9(3)	C14-C13-C12	120.9(3)					
N2-C6-C7	122.8(3)	C13-C14-C15	121.2(3)					
C7-C6-C5	124.0(3)	C16-C15-C14	117.9(3)					
C8-C7-C6	118.8(4)	C21-C15-C14	120.9(3)					
C9-C8-C7	119.5(4)	C21-C15-16	121.2(3)					
C8-C9-C10	118.2(4)	C17-C16-C15	121.2(3)					
N2-C10-C9	124.4(4)	C16-C17-C12	121.2(3)					
C29-C24-C25	117.4(3)	C12-C18-C19	121.9(4)					
C30-C24-C25	121.2(4)	C12-C18-C20	121.6(4)					
C30-C24-C29	121.4(3)	C19-C18-C20	116.5(3)					
C26-C25-C24	121.2(3)	N3-C19-C18	179.3(4)					
C25-C26-C27	121.3(3)	N4-C20-C18	179.6(5)					
C28-C27-C26	117.6(3)	C15-C21-C22	122.4(4)					
C33-C27-C26	121.1(3)	C15-C21-C23	123.0(3)					
C33-C27-C28	121.3(3)	C22-C21-C23	114.6(3)					
C29-C28-C27	121.3(3)	N5-C22-C21	177.4(4)					
C28-C29-C24	121.2(3)	N6-C23-C21	177.3(4)					
C24-C30-C31	121.6(4)	N11-C36-C37	178.7(6)					
C24-C30-C32	121.4(4)							

методом наименьших квадратов по программе ShelXL [13].

Основные кристаллографические параметры $C_{37}H_{22}N_{11}$ (M=620.65 г/моль): ромбическая пр. гр. $P2_12_12_1$ (N2 19), a=7.5644(4), b=12.7028(7), c=31.7026(15) Å, V=3046.3(3) Å³, Z=4, T=140.15 K, $\mu(GaK_{\alpha})=0.442$ мм⁻¹, $D_{\rm выч}=1.353$ г/см³, 20772 измеренных отражений ($6.522^{\circ} \leq 20 \leq 119.978^{\circ}$), 6779 независимых отражений ($R_{int}=0.0514$, $R_{\rm sigma}=0.0790$), которые были использованы во всех расчетах. Финальные значения: $R_1=0.0477$ ($I>>2\sigma(I)$) и $wR_2=0.1272$ (по всем данным).

Длины связей и валентные углы приведены в табл. 1 и 2, на рис. 1 представлена структура соединения 1 с нумерацией атомов. Кристаллогра-

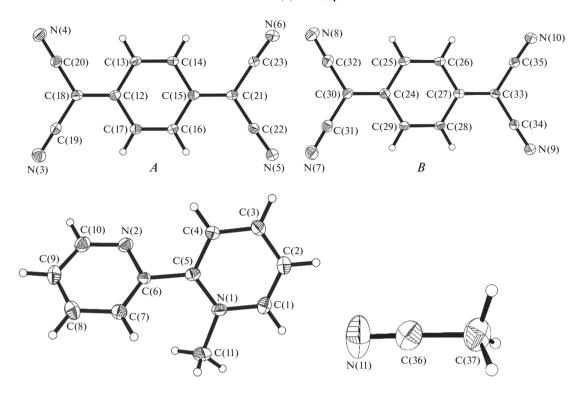


Рис. 1. Строение анион-радикалов (A и B), катиона и молекулы ацетонитрила в структуре 1, эллипсоиды изображены с вероятностью 30%.

фические данные депонированы в Кембриджский банк структурных данных (CCDC № 2006758) и могут быть получены через www.ccdc.cam.uk.conts/retrieving (CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ, UK; факс: +44 1223 336 033; deposit@ccdc.cam.ac.uk).

ИК-спектры получали на приборе Nicoletis 10 (Thermo Scientific) с приставкой SmartMIRacle в

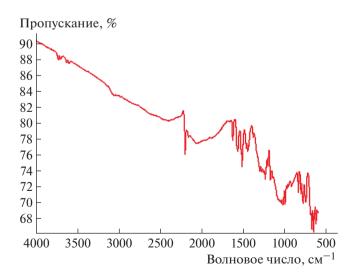


Рис. 2. ИК-спектр АРС 1.

интервале 600-4000 см $^{-1}$. На рис. 2 представлен ИК-спектр соли 1.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Кристаллическая структура АРС 1 образована двумя анион-радикалами $TCNQ^{-\bullet}$ (*A* и *B*), катионом N-метил-2,2'-дипиридила и молекулой растворителя, расположенными в общих позициях элементарной ячейки (рис. 3). Геометрия катиона отклоняется от планарной, что, видимо, обусловлено стерическим эффектом метильной группы двугранный угол между плоскостями *N*-циклов равен 41.3°. Анион-радикалы TCNO^{-•} характеризуются планарным строением - максимальный выход всех атомов, кроме атомов водорода, из их усредненных плоскостей не превышает 0.06 и 0.03 Å (атомы N(3) и N(9) соответственно). Соль характеризуется слоистой кристаллической структурой, в которой вдоль оси c происходит чередование слоев, образованных катионами и молекулами растворителя, со слоями анион-радикалов TCNQ^{-•} (рис. 3). Анион-радикалы образуют стопки (рис. 4), в которых чередуются в последовательности A...B...A...B. Расстояние между усредненными плоскостями анион-радикалов в стопке составляет 3.19 Å, двугранные углы между этими плоскостями равны 179.9°. Соседние стопки в слое сдвинуты друг относительно друга вдоль

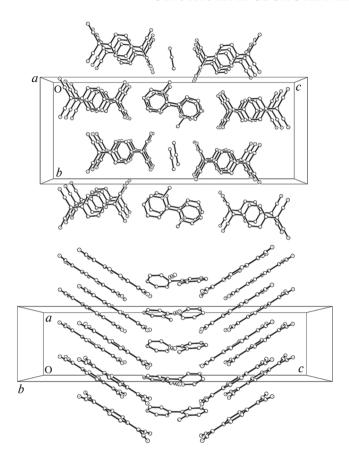


Рис. 3. Фрагменты кристаллической структуры APC **1** (атомы водорода не показаны).

длинной оси анион-радикала примерно на половину его длины, а стопки из слоев, разделенных катионами, еще различаются углом наклона катион-радикалов в стопке (рис. 4).

На основании химической формулы 1 можно сделать вывод, что усредненная величина заряда на частицах $TCNQ^{-q}$ равна -0.5 или -1.0 на две формульные единицы TCNQ. Учитывая наличие в структуре APC 1 двух кристаллографически неэквивалентных частиц TCNQ, заряды на них можно оценить на основании предложенного Кистенмахером соотношения:

$$q = -41.67[c/(b+d)] + 19.83,$$

где параметры c, b и d — длины соответствующих связей (схема 1) [14, 15]:

Схема 1. Параметры, используемые в формуле Кистенмахера.

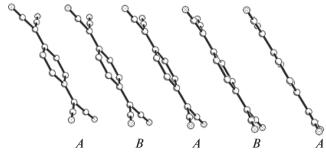


Рис. 4. Чередование анион-радикалов в стопке **1** (атомы водорода не показаны).

Используя данные табл. 1, находим для двух типов частиц TCNQ следующие заряды: -0.55 и -0.32. Учитывая приближенность метода, эти величины можно считать удовлетворительными; в кристаллах APC существует слабое альтернирование заряда частиц TCNQ.

Как известно [1, 2], в ИК-спектрах проводящих АРС TCNQ проявляются особенности, обусловленные электронно-фононным взаимодействием. В частности, проявляется непрерывное поглощение, начало которого соответствует ширине запрещенной зоны, и на его фоне проявляются линии полносимметричных колебаний (эти линии в отсутствие такого взаимодействия запрещены в ИК-спектрах).

Как видно из рис. 2, в спектре АРС 1 наблюдается непрерывное поглощение во всем исследованном интервале волновых чисел, линии в области 900-1400, 1800-2100 cм⁻¹ сильно уширены. Эти особенности характерны для высокопроводящих APC TCNQ и обусловлены электроннофононным взаимодействием [1, 2]. Следствием этого взаимодействия является "возгорание" запрещенных правилами отбора полносимметричных колебаний TCNQ и их значительное уширение. Они проявляются на фоне электронного континуума, начало которого определяется шириной запрещенной зоны. Это позволяет сделать вывод, что данная АРС является органическим металлом либо узкозонным полупроводником. Ширина запрещенной зоны ограничена соотношением [2]:

$$\Delta \leq h v_0$$

где Δ — ширина запрещенной зоны, ν_0 — начало непрерывного поглощения. В данном случае получаем оценку: $\Delta \leq 0.07$ эВ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Синтезированная в работе APC содержит изолированные стопки анион-радикалов TCNQ, в которых наблюдается слабое альтернирование заряда. Структура и строение APC благоприятствуют образованию проводящего состояния соли. Это подтверждают ИК-спектры соли: непрерывное поглощение в спектре позволяет отнести данную АРС к органическим металлам либо к узкозонным полупроводникам (ширина запрещенной зоны не превышает 0.07 эВ).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Стародуб В.А., Стародуб Т.Н.* // Успехи химии. 2014. Т. 83. № 5. С. 391.
- 2. Стародуб В.А., Стародуб Т.Н., Кажева О.Н., Бре-гадзе В.И. Материалы современной электроники и спинтроники. М.: Физматлит, 2018, 424 с.
- 3. *Ueda K., Sugimoto T., Endo S. et al.* // Chem. Phys. Lett. 1996. V. 261. P. 295. https://doi.org/10.1016/0009-2614(96)00982-7
- 4. *Sugimoto T., Ueda K., Tsujii M. et al.* // Chem. Phys. Lett. 1996. V. 249. P. 304. https://doi.org/10.1016/0009-2614(95)01418-7
- 5. Ziolkovsky D.V., Kravchenko A.V., Starodub V.A. et al. // Funct. Mater. 2005. V. 12. P. 577.
- 6. Ziolkovskiy D.V., Kazheva O.N., Shilov G.V. et al. // Funct. Mater. 2006. V. 13. P. 119.
- Barszcz B., Graja A., Ziolkovskiy D.V., Starodub V.A. // Synth. Met. 2008. V. 158. P. 246. https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2008.01.010

- 8. Radvakova A., Ziolkovskiy D.V., Cheranovskii V.O. et al. // J. Phys. Chem. Solids. 2009. V. 70. P. 1471. https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2009.09.004
- 9. Piotrowska A., Drzeżdżon J., Jacewicz D., Chmurzyński L. // Wiadomości Chemiczne. 2017. V. 71. P. 220. http://www.dbc.wroc.pl/dlibra/docmetadata?id=36712&from=publication
- Tichoniuk M., Ligaj M., Filipiak M. // Sensors. 2008.
 V. 8. P. 2118. https://doi.org/10.3390/s8042118
- 11. Starodub V.A., Gluzman E.M., Kaftanova Yu.A., Olejniczak J. // Theor. Experim. Chem. 1997. V. 33. № 2. P. 95. https://doi.org/10.1007/BF02765953
- Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al. // J. Appl. Cryst. 2009. V. 42. P. 339. https://doi.org/10.1107/S0021889808042726
- 13. *Sheldrick G.M.* // Acta Cryst. A. 2015. V. 71. P. 3. https://doi.org/10.1107/S2053273314026370
- Üngör Ö., Phan H., Sang Choi E. et al. // J. Magn. Magn. Mater. 2020. V. 497. P. 165984. https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2019.165984
- Kistenmacher Th.J., Emge Th.J., Bloch A.N., Cowan D.O. // Acta Cryst. B. 1982. V. 38. P. 1193. https://doi.org/10.1107/S0567740882005275

_ СТРУКТУРА ОРГАНИЧЕСКИХ _ СОЕДИНЕНИЙ

УЛК 548.737

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА N-[2-(4-ОКСО-4H-БЕНЗО[*d*][1, 3]-ОКСАЗИН-2-ИЛ) БЕНЗАМИДА И ПРОПИОНАМИДА И ИХ АЗОТИСТОГО АНАЛОГА N-[2-(4-ОКСО-3,4-ДИГИДРОХИНАЗОЛИН-2-ИЛ)ФЕНИЛ]ПРОПИОНАМИДА

© 2021 г. Л. Г. Кузьмина^{1,*}, С. Ю. Салыкин^{2,**}, С. В. Кулагин³, К. Е. Меркулов², Б. М. Болотин^{2,3,***}

¹ Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия ² Национальный исследовательский центр "Курчатовский институт" − ИРЕА, Москва, Россия ³ ООО Фирма "ОЛБО", Москва, Россия

*E-mail: kuzmina@igic.ras.ru
**E-mail: stsalykin@yandex.ru
***E-mail: bolotin70@yandex.ru
Поступила в редакцию 28.05.2020 г.
После доработки 22.07.2020 г.
Принята к публикации 22.07.2020 г.

Особенности молекулярной и кристаллической структуры двух замещенных бензоксазинонов (I и II) и их структурного аналога — хиназолинона (III) — изучены методом рентгеноструктурного анализа. Соединение I существует в двух кристаллических модификациях. Все исследованные молекулы неплоские; характер их непланарности различен. В молекулах I и II замыкается внутримолекулярная водородная связь $N-H\cdots N$, а не потенциально возможная $N-H\cdots O$. В молекуле III также присутствует аналогичная водородная связь. Наличие слабых направленных взаимодействий в кристаллических упаковках ($\pi-\pi$ -взаимодействий в I и II и межмолекулярных водородных связей $N-H\cdots O$ в III) приводит к формированию изолированных димерных структур, а не бесконечных образований.

DOI: 10.31857/S0023476121030139

ВВЕДЕНИЕ

Известно, что органические соединения со структурой замещенного бензоксазинона, в которых образуется внутримолекулярная водородная связь (BC) с *орто*-заместителем бензольного кольца, несущим "активный" протон, представляют группу органических люминофоров с аномально большим сдвигом Стокса [1]. Особенности их спектрального поведения существенно зависят от способа замыкания внутримолекулярной BC. Например, в N-[2-(4-ок-со-4H-бензо[d]] [1,3]-оксазин-2-ил)бензамиде (I) и N-[2-(4-ок-со-4H-бензо[d]] [1,3]-оксазин-2-ил)пропионамиде (I) можно представить два способа замыкания внутримолекулярной BC:

Согласно [2—7] в указанной группе соединений с наибольшей вероятностью образуется структура типа А.

Близкие электронные аналоги бензоксазинонов — хиназолиноны — могут характеризоваться большим разнообразием структурных проявлений и, следовательно, иными спектральными свойствами. Действительно, в отличие от бензоксазинонов для хиназолинонов, не содержащих заместителей в положении 3, теоретически возможны три таутомерные формы, две из которых — кето-формы, а третья — енольная форма:

$$\begin{array}{c|c}
O & O & OH \\
\hline
NH & NR & NR \\
\hline
N & NR \\
\hline
C & D & E
\end{array}$$

В исследованных к настоящему времени кристаллах хиназолинонов обнаруживается исключительно кето-форма С [8—11].

Кроме того, в отличие от замещенных бензоксазинонов I и II, где возможно возникновение

Таблица 1. Кристаллографические параметры, данные эксперимента и результаты уточнения структур Ia и Ib

Формула	$C_{21}H_{14}N_2O_3$ (Ia)	$C_{21}H_{14}N_2O_3$ (Ib)			
Сингония, пр. гр., <i>Z</i>	Триклинная, $P\overline{1}$, 2	Моноклинная, $P2_1/n$, 4			
a, b, c, Å	8.4580(9), 9.4046(10), 11.0005(12)	3.8009(6), 19.806(3), 20.933(3)			
α , β , γ , град	67.913(4), 83.135(4), 83.400(4)	90, 90.825(5), 90			
V, Å ³	802.66(15)	1575.7(4)			
D_x , Γ/cm^3	1.416	1.443			
Излучение; λ, Å	$\mathrm{Mo}\mathit{K}_{lpha};$	0.71073			
μ , cm ⁻¹	0.096	0.098			
<i>T</i> , K	10	00			
Размер образца, мм	$0.18 \times 0.14 \times 0.08$	$0.16 \times 0.03 \times 0.02$			
Дифрактометр	Bruker SMART Apex-II				
Учет поглощения; T_{\min} , T_{\max}	SADABS; 0.847, 0.971	SADABS; 0.824, 0.970			
$2\theta_{ ext{max}}$, град	54				
Пределы h, k, l	$-10 \le h \le 10, -11 \le k \le 12, -14 \le l \le 14$	$-4 \le h \le 4, -25 \le k \le 25, -26 \le l \le 24$			
Число отражений: измеренных/независимых (N_1) , R_{int} /с $I > 2\sigma(I)$ (N_2)	8087/3530, 0.0251/2821	4314/3367, 0.0591/3367			
Метод уточнения	MHK no F^2				
Число параметров	2.	35			
R_1/wR_2 по N_1	0.0565/0.1113	0.1003/0.1855			
R_1/wR_2 πο N_2	0.0434/0.1039	0.0742/0.1720			
S	1.027	1.050			
$\Delta \rho_{min}/\Delta \rho_{max}$, $\Im/Å^3$	-0.22/0.30	-0.57/0.63			
Программы	SAINT [12], Olex-2 [13, 14]				

только одной внутримолекулярной ВС (структуры А или В), в N-[2-(4-оксо-3,4-дигидрохиназолин-2-ил)фенил] пропионамиде (III) и N-[2-(4-оксо-3,4-дигидрохиназолин-2-ил)фенил] бензамиде (IV) присутствует еще один "активный" протон, способный образовывать ВС, а именно атом водорода при втором атоме азота гетероцикла. Исходя из геометрических особенностей этих молекулярных систем, можно заключить, что вторая ВС в них может быть только межмолекулярной, что должно существенным образом повлиять на спектральные характеристики вещества в твердом состоянии.

С целью установления деталей молекулярной геометрии и особенностей кристаллической упаковки проведено рентгеноструктурное исследование соединений I, II и III. Монокристаллы соединения IV вырастить не удалось.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Рентгеноструктурный анализ. Соединение I получено в виде двух кристаллических модифи-

каций — триклинной (**Ia**) и моноклинной (**Ib**). Монокристалл каждого соединения — **Ia**, **Ib**, **II** и **III** — помещали на ССD-дифрактометр Bruker SMART APEX II и под потоком охлажденного азота измеряли кристаллографические параметры и интенсивности экспериментальных отражений (MoK_{α} -излучение, графитовый монохроматор, ω -сканирование). Первичная обработка экспериментальных данных проведена по программе SAINT [12].

Структуры расшифрованы прямыми методами. Их уточнение проведено методом наименьших квадратов по F^2 в анизотропном приближении смещений всех атомов, кроме водорода. Положения атомов водорода рассчитаны геометрически, соответствующие координаты включены в окончательные этапы уточнения по модели наездника. Кристаллографические характеристики и параметры расшифровки и уточнения структур приведены в табл. 1 и 2. Все расчеты выполнены по программам OLEX-2 [13, 14].

Полный набор рентгеноструктурных данных депонирован в Кембриджский банк структурных

Таблица 2. Кристаллографические параметры, данные эксперимента и результаты уточнения структур II и III

Формула	$C_{17}H_{14}N_2O_3$ (II)	$C_{17}H_{15}N_3O_2$ (III)
Сингония, пр. гр., <i>Z</i>	Моноклинная, $P2_1/c$, 4	Моноклинная, $C2/c$, 8
$a,b,c, ext{Å}$	8.1466(2), 18.5301(6), 9.6669(3)	34.267(2), 5.2991(3), 15.8431(9)
α , β , γ , град	90, 101.5670(10), 90	90, 104.308(2), 90
V, Å ³	1429.65(7)	2787.7(3)
D_x , Γ/cm^3	1.362	1.398
Излучение; λ, Å	MoK_{α} ; 0.71073	MoK_{α} ; 0.71073
μ , cm ⁻¹	0.095	0.094
<i>T</i> , K	100	100
Размер образца, мм	$0.54 \times 0.42 \times 0.38$	$0.55 \times 0.01 \times 0.01$
Дифрактометр	Bruker SMART Apex-II	Bruker SMART Apex-II
Учет поглощения; T_{\min} , T_{\max}	SADABS; 0.8847, 0.9705	SADABS; 0.8835, 0.9705
$2\theta_{ ext{max}}$, град	54	55
Пределы h, k, l	$-10 \le h \le 10, -23 \le k \le 23, -12 \le l \le 12$	$-43 \le h \le 44, -6 \le k \le 6, -20 \le l \le 20$
Число отражений: измеренных/независимых (N_1), R_{int} /с $I > 2\sigma(I)$ (N_2)	23620/3161, 0.0385/2707	21793/3115, 0.0340/2762
Метод уточнения	МНК по F^2	МНК по F^2
Число параметров	200	200
R_1/wR_2 по N_1	0.0630/0.1174	0.0533/0.1219
R_1/wR_2 по N_2	0.0529/0.1125	0.0472/0.1181
S	1.134	1.020
$\Delta \rho_{min}/\Delta \rho_{max}$, $9/Å^3$	-0.24/0.24	-0.34/0.31
Программы	SAINT [12], (Olex-2 [13, 14]

данных (ССDС № 2007846 (**Ia**), 2007847 (**Iб**), 2007848 (**II**), 2007849 (**III**) (deposit@ccdc.cam.ac.uk или http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif)).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Молекулярная геометрия. Строение молекул бензоксазинонов **Ia** и **II** показано на рис. 1. Молекулы двух кристаллических модификаций I имеют близкую структуру. Во всех трех случаях молекула в кристалле присутствует в виде конформера А, структуру которого фиксирует внутримолекулярная ВС N-Н ... Однако геометрия молекулы в разных кристаллических модификациях заметно различается. Эти различия в основном касаются двугранных углов между плоскими фрагментами молекулы. В молекуле можно выделить четыре заведомо плоских фрагмента – бензоксазиновый фрагмент (плоскость А), бензольное кольцо С9...С14 (плоскость Б), амидная группа NHCO (плоскость В), бензольное кольцо С16...С21 (плоскость Г). Если в молекуле кристаллической модификации **Ia** двугранные углы A/B, B/Bи Б/ Γ составляют 4.06(6)°, 11.04(6)°, 23.57(6)° и

 $33.19(6)^\circ$, то в модификации **Ib** они равны $28.9(1)^\circ$, $24.1(1)^\circ$, $15.9(1)^\circ$ и $8.31(1)^\circ$ соответственно. Таким образом, молекула **I** неплоская, и характер этой непланарности в двух кристаллических модификациях различен. Это означает, что, во-первых, π -сопряжение по всему каркасу молекулы незначительно для данного класса соединений, а во-вторых, реальная геометрия молекулы определяется главным образом особенностями кристаллической упаковки. Если исходить из известного эмпирического правила, что энергия сопряжения пропорциональна $\cos^2 \tau$ (τ — угол взаимного поворота плоских систем), то потери энергии сопряжения в результате нарушения плоскостности π -системы могут достигать 30%.

Молекула II имеет плоское строение: двугранные углы A/Б и Б/В в ней составляют 7.41(4)° и 8.78(6)°. Молекула хиназолинонового производного III показана на рис. 2. В кристалле эта молекула существует в виде кето-формы С: "активный" атом водорода связан с атомом азота N2. Эта молекула также имеет уплощенное строение — двугранные углы типа A'/Б (A' — плоскость хина-

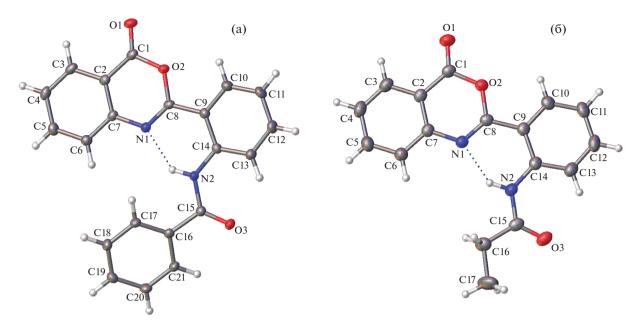


Рис. 1. Строение молекул **Ia** (а) и **II** (б); эллипсоиды среднеквадратичных отклонений атомов приведены на уровне вероятности 50%.

золинона) и Б/В составляют $9.52(4)^{\circ}$ и $11.94(6)^{\circ}$ соответственно.

Во всех четырех структурах обнаружена внутримолекулярная ВС $N1\cdots H-N2/N3$, замыкающая шестичленный цикл. Расстояния N...H и N...N, равные 1.95 и 2.68, 2.05 и 2.72, 1.97 и 2.68, 1.91 и 2.64 Å в Ia, Ib, II, III соответственно, отвечают BC средней силы.

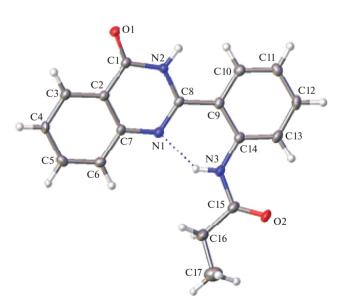


Рис. 2. Строение молекулы **III**; эллипсоиды среднеквадратичных отклонений атомов приведены на уровне вероятности 50%.

В табл. 3 приведены отдельные длины связей в исследованных структурах. В трех бензоксазиноновых структурах двойная связь N1=C8 практически локализована (1.283(2), 1.295(4) и 1.281(2) Å в Іа, Іб и ІІ соответственно), тогда как в хиназолиноновой структуре она делокализована (1.303(2) Å). Это может служить указанием на большую предрасположенность хинозолиноновых соединений к прототропной таутомерии, чем бензоксазиноновых:

Отметим, что тенденция к перераспределению ближайших с N1-C8 длин связей в соответствии с таутомерной перегруппировкой не обнаруживается.

Остальные приведенные в табл. 3 длины связей в исследованных структурах совпадают в пределах экспериментальных ошибок и не отклоняются от стандартных значений. Систематическое удлинение связи С9—С14 в бензольном кольце, по-видимому, обусловлено эффектом образования внутримолекулярной ВС, замыкающей шестичленный цикл.

Кристаллическая упаковка. В кристаллической упаковке **Ia** выделяются связанные центром симметрии стопки молекул (рис. 3). Поскольку моле-

Таблица 3. Отдельные длины связей (Å) в структурах Ia, Ib, II и III

Связь	Структура						
Связь	Ia	Ib	II	III			
C1-O1	1.198(2)	1.240(3)	1.201(2)	1.23392)			
C1-O2/N2	1.392(2)	1.372(4)	1.388(2)	1.379(2)			
C1-C2	1.461(2)	1.449(4)	1.451(2)	1.455(2)			
C2-C7	1.398(2)	1.406(4)	1.398(2)	1.404(2)			
C7-N1	1.398(2)	1.39294)	1.400(2)	1.387(2)			
N1-C8	1.283(2)	1.295(4)	1.281(2)	1.303(2)			
C8-O2/N2	1.371(2)	1.388(4)	1.374(2)	1.383(2)			
C8-C9	1.471(2)	1.483(4)	1.468(2)	1.489(2)			
C9-C10	1.404(2)	1.397(4)	1.405(2)	1.402(2)			
C10-C11	1.379(2)	1.379(4)	1.378(2)	1.385(2)			
C11-C12	1.386(2)	1.384(4)	1.386(2)	1.389(2)			
C12-C13	1.389(2)	1.378(4)	1.377(2)	1.380(2)			
C13-C14	1.399(2)	1.394(4)	1.401(2)	1.405(2)			
C14-C9	1.421(2)	1.408(4)	1.420(2)	1.429(2)			
C14-N2/N3	1.400(2)	1.406(4)	1.397(2)	1.393(2)			
N2/N3-C15	1.366(2)	1.363(4)	1.370(2)	1.376(2)			
C15-O3/O2	1.227(2)	1.220(4)	1.219(2)	1.216(2)			

кулы в стопке объединены центрами симметрии, соседние пары молекул 1-2 и 2-3 не эквивалентны. На рис. 4 показано взаимное проектирование в парах 1-2 и 2-3. В обеих связанных центром симметрии парах строго параллельно расположены только одноименные фрагменты, поскольку молекула в целом неплоская. В паре 1-2 взаимное перекрывание π -систем наблюдается только в случае бензоксазиноновых фрагментов, причем расстояние между плоскостями бензоксазинонов

(3.45 Å) соответствует довольно сильному π - π -взаимодействию. В то же время в паре 2—3 взаимное перекрывание π -систем вообще отсутствует. Следовательно, в кристалле **Ia** молекулы объединены в центросимметричные димеры за счет π - π -взаимодействий между бензоксазиноновыми фрагментами соседних молекул.

Кристаллическая упаковка **Ib** принципиально иная. В ней также выделяются стопки (рис. 5а), но в отличие от кристаллов **Ia** они связаны трансляцией. Это означает, что геометрия пары 1-2 будет точно такая же, как геометрия пары 2-3, 3-4 и так далее. Строго параллельно расположены в паре одноименные фрагменты соседних молекул. Однако их взаимное проектирование охватывает лишь небольшие участки фрагментов (рис. 5б). Поэтому, хотя межплоскостное расстояние между проектирующимися одноименными фрагментами в этой стопке довольно короткое (\sim 3.45 Å), соответствующее $\pi-\pi$ -взаимодействие весьма незначительно.

Таким образом, межмолекулярные взаимодействия в двух кристаллических модификациях различны. Этот факт необходимо учитывать при соотнесении спектральных характеристик соединения и его кристаллической структуры. Однако весьма вероятно, что в общей массе кристаллов преимущественно присутствует только одна кристаллическая модификация, а именно \mathbf{Ia} , поскольку в ней реализуются более сильные, чем в \mathbf{Ib} , π - π -взаимодействия, которые в большей мере стабилизируют кристаллическую упаковку.

Кристаллическая структура **II** качественно напоминает структуру **Ia**. В ней также имеются связанные центром симметрии стопки (рис. 6) и реализуются разные типы взаимного проектирования в последовательных парах 1-2 и 2-3 (рис. 7). В паре 1-2 отсутствует $\pi-\pi$ -перекрывание ароматических фрагментов, а в паре 2-3 взаимно перекрываются лишь одинаковые участки оксазиновых циклов с межплоскостным расстоянием 3.43 Å. Таким образом, молекулы в кристалле **II**, так же как и в кристалле **Ia**, объединены в димеры за счет $\pi-\pi$ -взаимодействий соселних оксазиновых циклов.

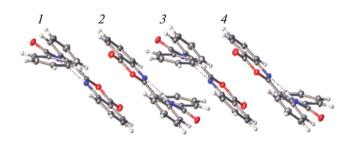


Рис. 3. Стопки молекул в кристаллической упаковке Іа.

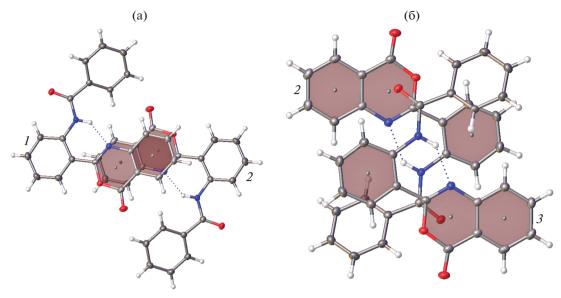


Рис. 4. Взаимное проектирование молекул 1 и 2 (а), а также 2 и 3 (б) в кристалле Іа.

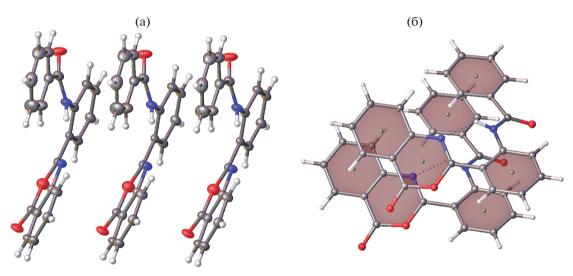


Рис. 5. Строение связанных трансляцией стопок молекул в кристаллах **Ib** (a) и взаимное проектирование пары соседних молекул в стопке (б).

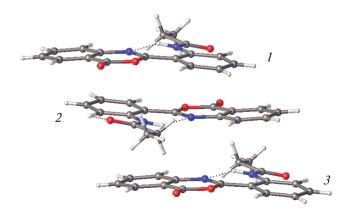


Рис. 6. Связанные центром симметрии стопки в кристаллах **II**.

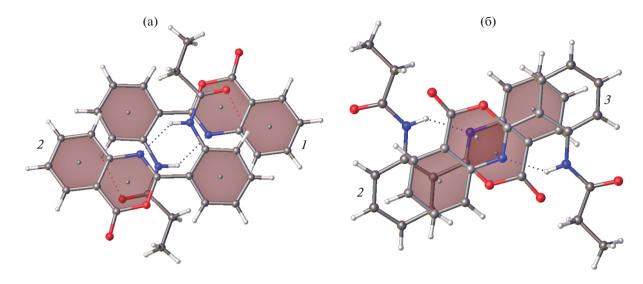


Рис. 7. Взаимное проектирование пар молекул 1-2 (а) и 2-3 (б) в последовательной триаде 1-2-3.

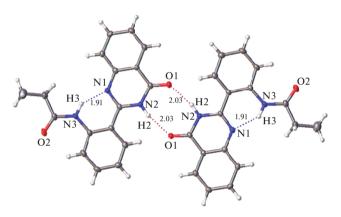


Рис. 8. Строение димера, образованного в кристалле за счет пары водородных связей.

В отличие от кристаллических упаковок I и II в упаковке III выделяются центросимметричные димеры, объединенные парами ВС типа N—H···O (рис. 8). Никаких иных слабых направленных взаимодействий в данной кристаллической упаковке не наблюдается. Особенности спектрального поведения определяются именно этими взаимодействиями.

выводы

Особенности молекулярной и кристаллической структуры двух замещенных бензоксазинонов (I в двух кристаллических модификациях и II) и их структурного аналога — хиназолинона (III) — изучены методом рентгеноструктурного анализа. Все исследованные молекулы являются неплоскими, причем характер непланарности различен для всех молекул, включая молекулы разных кристаллических модификаций. Наличие слабых на-

правленных взаимодействий в кристаллических упаковках (π – π -взаимодействий в **I** и **II** и межмолекулярных водородных связей О—H····N в **III**) приводит к формированию изолированных димерных структур, а не бесконечных образований.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Krasovitskii B.M., Bolotin B.M.* Organic Luminescent Materials. Weinheim: VCH Publishers, 1989, 351 p.
- 2. Филипенко О.С., Пономарев В.И., Атовмян Л.О., Болотин Б.М. // Кристаллография. 1987. Т. 32. С. 102.
- Филипенко О.С., Болотин Б.М., Атовмян Л.О., Пономарев В.И. // Кристаллография. 1979. Т. 24. С. 957.
- 4. Филипенко О.С., Болотин Б.М., Атовмян Л.О., Пономарев В.И. // Докл. АН СССР. 1980. Т. 254. С. 365.
- Утеньшев А.Н., Филипенко О.С., Болотин Б.М., Пономарев В.И. // Кристаллография. 2001. Т. 46. С. 265.
- 6. *Филипенко О.С., Атовмян Л.О., Болотин Б.М., По*номарев В.И. // Кристаллография. 1981. Т. 26. С. 711.
- 7. *Tiekink E.R.T., Wardell J.L.* // Acta Cryst. E. 2014. V. 70. P. 158.
- 8. *Болотин Б.М., Михлина Я.А., Архипова С.А., Кузьмина Л.Г.* // Кристаллография. 2012. Т. 57. С. 246.
- 9. *Sayyad N., Cele Z., Aleti R.R. et al.* // Eur. J. Org. Chem. 2018. V. 2018. № 39. P. 5382.
- 10. Anthony S.P. // Chem. Asian J. 2012. V. 7. P. 374.
- Wang K., Chen K., Kassis A.I. // Cryst. Res. Technol. 2006. V. 41. P. 622.
- 12. SAINT. (2001). Version 6.02A, Bruker AXS: Madison, W1.
- 13. *Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al.* // J. Appl. Cryst. 2009. V. 42. P. 339.
- 14. *Bourhis L.J.*, *Dolomanov O.V.*, *Gildea R.J. et al.* // Acta Cryst. A. 2015. V. 71. P. 59.

_____ СТРУКТУРА ОРГАНИЧЕСКИХ ____ СОЕЛИНЕНИЙ

УЛК 548.737

МЕЗОМОРФИЗМ ДИХОТОМНЫХ СОЕДИНЕНИЙ; РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ГЕКСАДЕЦИЛОВОГО ЭФИРА 4-ХЛОРОФЕНИЛА

© 2021 г. Л. Г. Кузьмина^{1,*}, М. А. Навасардян¹, П. Калле^{1,2}, С. И. Беззубов¹

¹ Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия ² Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия *E-mail: kuzmina@igic.ras.ru

> Поступила в редакцию 29.07.2020 г. После доработки 18.10.2020 г. Принята к публикации 23.10.2020 г.

Изучена кристаллическая и молекулярная структура $Cl-C_6H_4-O-C_{16}H_{33}$ (I) и проведено исследование этого соединения методом дифференциальной сканирующей калориметрии. Кристаллы I не проявляют мезоморфных свойств. Кристаллическая упаковка I построена из чередующихся ароматических и рыхло упакованных алифатических областей, что типично для мезоморфных кристаллов. Отсутствие слабых направленных взаимодействий в ароматических областях кристалла является причиной того, что соединение не проявляет мезоморфизм.

DOI: 10.31857/S0023476121030140

введение

Известно, что мезоморфные соединения дихотомные, т.е. состоят как минимум из двух частей, контрастирующих в отношении и структурных особенностей, и химических свойств. В частности, все известные линейные мезоморфные соединения построены из структурно жесткого ядра, чаще всего ароматического или сопряженного фрагмента, и конформационно подвижной алифатической цепи.

К таким соединениям относятся, например, алкил- или алкизоксизамещенные фенилбензоаты, салициланилины, бифенилцианиды, бензилиден- π -толуидины, азобензолы и другие [1-15]. Отдельные представители даже одного гомологического ряда могут проявлять мезоморфизм разного типа (энантиотропный/монотропный) или вообще не являются мезоморфами. Таким образом, все мезоморфные соединения дихотомные, но не все дихотомные соединения мезоморфны. Это означает, что помимо указанного выше различия фрагментов молекул дихотомные соединения должны обладать еще какими-то структурными особенностями, обусловливающими появление мезоморфизма. С целью выявления таких особенностей в настоящей работе проведено исследование методами рентгеноструктурного анализа (РСА) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) потенциально мезоморфного дихотомного гексадецилового эфира 4-хлорфенила $Cl-C_6H_4-O-C_{16}H_{33}$ (I).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Калориметрия. Соединения I, II и III приобретены по каталогу Aldrich. Для проведения калориметрических исследований несколько (шесть—семь) монокристаллов помещали в оптическую ДСК-систему Linkam DSC600, снабженную микроскопом Olympus BX43, где измеряли термограмму соединения при скорости сканирования 5 град/мин. Установлено, что соединение плавится при 48.8°С без образования мезофазы. При охлаждении изотропного расплава мезофаза также не образуется. При температуре 35.6°С наблюдается фазовый переход в твердую фазу. Повторное ДСК-исследование того же образца воспроизвело исходную картину фазовых переходов.

Рентгеноструктурный анализ. Монокристаллы соединения I выращены из смеси бензол—ацетонитрил. Пригодный для PCA монокристалл помещали на дифрактометр Bruker SMART APEX-II и измеряли его параметры и интенсивности рентгеновских отражений (излучение MoK_{α} , ω -сканирование) при двух температурах — комнатной (296 K) и близкой к точке плавления (315 K). Первичная обработка экспериментальных данных проведена по программе SAINT [16].

Таблица 1. Кристаллографические характеристики, данные эксперимента и результаты уточнения структуры **I** $(C_{27}H_{37}OCI)$

(-22 31 - 7				
Сингония, пр. гр., Z	Триклинная, $P\overline{1}$, 2	Триклинная, $P\overline{1}$, 2		
<i>T</i> , K	296	315		
M	352.99	352.99		
$a,b,c, ext{Å}$	5.5516(4), 9.3768(8), 20.6133(16)	5.537(6), 9.404(11), 20.61(2)		
α, β, γ , град	84.213(3), 88.434(3), 86.397(4)	83.89(4), 88.19(4), 86.10(4)		
V, Å ³	1065.23(15)	1064(2)		
D_x , r/cm^3	1.104	1.101		
Излучение; λ, Å	$\mathrm{Mo}K_{lpha};$	0.71073		
μ , cm ⁻¹	0.1	85		
Размер образца, мм	$0.40 \times 0.$	25×0.15		
$2 heta_{ m max}$, град	56	52		
Пределы h, k, l	$-7 \le h \le 7, -12 \le k \le 12, -29 \le l \le 29$	$-6 \le h \le 6, -11 \le k \le 11, -25 \le l \le 25$		
Число отражений: измеренных/неза-	18675/4989, 0.0487, 2854	10246/4086, 0.0829, 1722		
висимых (N_1) , R_{int} с $I > 2\sigma(I)$ (N_2)				
Метод уточнения	MHK	по F^2		
Число параметров	365	218		
R_1/wR_2 по N_1	0.1249/0.1876	0.1827/0.2487		
R_1/wR_2 по N_2	0.0680/0.1640	0.0809/0.2010		
S	1.070	0.963		
$\Delta \rho_{min}/\Delta \rho_{max}$, $\ni Å^{-3}$	-0.474/0.384	-0.41/0.41		
Программы	SAINT [16], Olex-2 [17, 18]			

Структура расшифрована прямыми методами и уточнена методом наименьших квадратов по F^2 в анизотропном приближении. Все атомы водорода выявлены из разностного синтеза Фурье. Их уточнение проведено по модели наездника. Основные кристаллографические параметры, данные эксперимента и результаты уточнения структур приведены в табл. 1. Все расчеты проведены с использованием программного комплекса Olex-2 [17, 18]. Данные о структуре депонированы в Кембриджский банк структурных данных (ССDС № 2019390), deposit@ccdc.cam.ac.uk или http://www.ccdc.cam.ac.uk/data request/cif.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Согласно термографическому исследованию соединение I относится к низкоплавким органическим соединениям ($T_{\rm пл}=48.8^{\circ}{\rm C}$) в отличие от дихотомных фенилбензоатов или салицилаланилинов, характеризующихся более высокими температурами плавления (~70°C и выше). Это делает алкилзамещенные производные бензола особенно привлекательными объектами для исследования методом PCA — изучения высокотемпературных фазовых переходов в кристаллах, предшествующих переходу в мезофазу. Однако образование мезофазы не наблюдается как при плавлении

кристалла, так и при охлаждении изотропного расплава.

В кристаллах мезоморфных соединений такие взаимодействия обычно формируют слои, чередующиеся с рыхлыми слоями, образованными алифатическими цепями [1—15]. Эта особенность строения мезоморфных кристаллов обусловливает их неравномерное плавление. Вначале происходит плавление рыхлых алифатических слоев при сохранении структурированности ароматических слоев и только при дальнейшем повышении температуры разрушаются вторичные связи, которые задают структурированность ароматических областей.

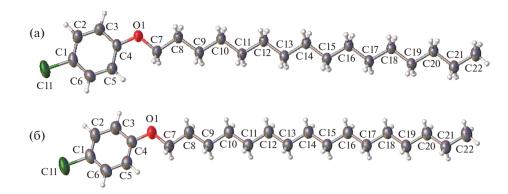


Рис. 1. Строение молекулы **I** при 296 (а), 315 K (б). Эллипсоиды тепловых смещений атомов приведены на уровне вероятности 50%.

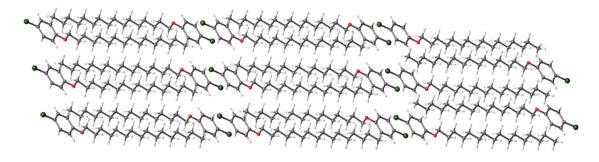


Рис. 2. Фрагмент кристаллической упаковки соединения.

Однако соединение I не проявляет мезоморфных свойств. На рис. 2 показана кристаллическая упаковка соединения. Она качественно подобна упаковкам мезоморфных кристаллов. В ней хорошо видно чередование ароматических и алифатических областей. Алифатические области упакованы очень рыхло, что является одним из двух начальных условий появления мезоморфизма. Анализ межмолекулярных расстояний в алифатических областях (табл. 2) показывает, что самые короткие расстояния Н…Н, причем даже кратчайшие из них превышают удвоенный ван-дерваальсов радиус (2.4 Å) более чем на 0.2 Å.

Обычные ван-дер-ваальсовы контакты осуществляются только между ароматическими фрагментами молекул. Что в таком случае обеспечивает устойчивость кристаллической упаковки в целом? Одним из таких факторов может быть

электростатический контакт С1···С (22) с участием концевого атома алифатической цепи (рис. 3). Расстояния Cl···C 3.42 Å соизмеримы с суммой ван-дер-ваальсовых радиусов и вполне могут соответствовать слабым направленным взаимодействиям электростатической природы [22], которые характеризуются дальнодействием: зависимость энергии от расстояния пропорциональна r^{-1} для электростатических и r^{-6} для дисперсионных взаимодействий. По-видимому, эти взаимодействия, будучи направленными, в значительной степени фиксируют положения концевых метильных групп, ограничивая подвижность терминальных фрагментов алифатических цепей. На это косвенно указывает тот факт, что тепловые эллипсоиды всех атомов алифатической цепи примерно одинаковы, хотя в подавляющем большинстве исследованных кристаллических струк-

Таблица 2. Межмолекулярные контакты Н ... Н в алифатических областях кристалла

Контакт	Симметрия	d, Å	Контакт	Симметрия	d, Å
H7aH16b	3-x, 2-y, -1-z	2.65	H10bH15b	3-x, 2-y, -1-z	2.67
H7bH21b	3-x, 2-y, -1-z	2.71	H12aH19b	4-x, 3-y, -1-z	2.67
H8bH17a	3-x, 2-y, -1-z	2.63	H14aH17b	4-x, 3-y, -1-z	2.69
H8bH15b	3-x, 2-y, -1-z	2.67	H15aH16a	4-x, 3-y, -1-z	2.74

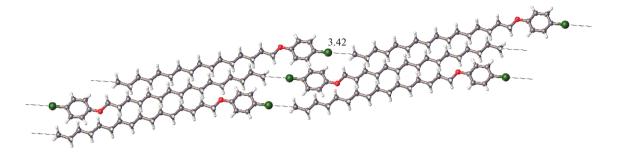


Рис. 3. Короткие контакты Cl···C в кристаллической упаковке соединения I.

тур мезоморфных соединений наблюдается последовательное увеличение тепловых эллипсоидов алифатических атомов углерода по мере их удаления от жесткого ядра. Этот эффект также не обнаруживается в рентгеноструктурном эксперименте, проведенном при температуре 315 К (42°С), близкой к его точке плавления (48.4°С). Длины полуосей тепловых эллипсоидов всех атомов алифатической цепи близки по значению (рис. 1). В то же время в [10] показано, что увеличение температуры сопровождается не только усилением тепловых колебаний концевых атомов алифатической цепи, но и разупорядочением атомов ее терминального фрагмента.

В кристаллической упаковке исследованного соединения не выполняется второе ключевое условие формирования мезофазы. В ней априори отсутствуют предполагавшиеся слабыми направленные взаимодействия между функциональными группами ароматических фрагментов, ответственные за структурированность образующегося расплава. Действительно, все межатомные расстояния Cl...Cl слишком велики (больше 5 Å), а взаимное расположение соседних бензольных колец в упаковке исключает как $\pi^{...}\pi_{-}$, так и $C-H^{...}\pi_{-}$ взаимодействия между ними. По-видимому, в отличие от указанных выше мезоморфных алкилили алкизоксизамещенных фенилбензоатов и салициланилинов алкилоксизамещенные бензолы обладают меньшими конформационными возможностями для взаимной подстройки молекул, обеспечивающей вторичные связи между их функциональными группами в кристалле.

Даже более интенсивное тепловое движение атомов в расплаве по сравнению с раствором, повидимому, не улучшает конформационных возможностей взаимной подстройки молекул, необходимой для возникновения между ними вторичных связей. Этот вывод следует из того, что данное соединение не обнаруживает и монотропного мезоморфизма, т.е. образования мезофазы при охлаждении изотропного расплава. Примечательно, что кристаллизация из расплава происходит при температуре 35.6°C, значительно более низкой, чем температура плавления исходных

кристаллов (48.8°С). Хотя явление "переохлаждения" расплава обычно для мезоморфных соединений, в литературе отсутствует его объяснение на молекулярном уровне. Вполне вероятно, что из расплава соединение кристаллизуется в модификации, отличной от той, которая возникает при кристаллизации из раствора и обладает меньшей плотностью. Однако в данной работе не удалось получить монокристалл из расплава, чтобы подтвердить это предположение.

ВЫВОДЫ

Исследования гексадецилового эфира 4-хлорфенила методами РСА и ДСК показали, что соединение не проявляет мезоморфных свойств — как энантиотропных, так и монотропных. Причиной является отсутствие в кристалле структуроформирующих элементов — вторичных связей между функциональными группами соседних молекул в ароматических областях кристалла. Невозможность их формирования в упаковке обусловлена недостаточной конформационной гибкостью молекул.

Сформировалось слабое направленное взаимодействие (Cl···CH₃) между ароматической и алифатической областями, чего ранее никогда не наблюдалось в кристаллах потенциально мезоморфных соединений.

Рентгеноструктурный анализ проведен в ЦКП ИОНХ РАН. Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант N 16-13-10273).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Кузьмина Л.Г., Кучерепа Н.С.* // Кристаллография. 2011. Т. 56. № 2. С. 267.
- 2. *Кузьмина Л.Г., Кучерепа Н.С., Чураков А. В.* // Кристаллография. 2012. Т. 57. № 2. С. 261.
- 3. *Гунина М.А., Лермонтова Э.Х., Пестов С.М., Кузьмина Л.Г.* // Кристаллография. 2012. Т. 57. № 5. С. 816.
- 4. *Константинов И.И.*, *Чураков А.В.*, *Кузьмина Л.Г.* // Кристаллография. 2013. Т. 58. № 1. С. 89.

- Кузьмина Л.Г., Гунина М.А., Чураков А.В., Пестов С.М. // Кристаллография. 2013. Т. 58. № 2. С. 234.
- Kuzmina L.G., Konstantinov I.I., Lermontova E.Kh. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 2014. V. 588. P. 1.
- 7. *Кузьмина Л.Г., Константинов И.И., Беззубов С.И.* // Химия высоких энергий. 2016. Т. 50. № 6. С. 478.
- 8. Kuz'mina L.G., Navasardyan M.A., Churakov A.V., Howard J.A.K. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 2016. V. 638. P. 60.
- 9. Kuz'mina L.G., Konstantinov I.I., Churakov A.V., Navasardyan M.A. // Acta Cryst. E. 2017. V. 73. P. 1052.
- 10. Kuz'mina L.G., Konstantinov I.I., Churakov A.V.// Mol. Cryst. Liq. Cryst. 2018. V. 664. P. 95.
- 11. *Кузьмина Л.Г., Навасардян М.А., Константинов И.И.* // Кристаллография. 2019. Т. 64. № 1. С. 77.
- 12. *Кузьмина Л.Г., Константинов И.И., Кале П., Навасардян М.А.* // Кристаллография. 2020. Т. 65. № 3. С. 457.

- 13. *Кузьмина Л.Г., Константинов И.И., Навасардян М.А.* // Кристаллография. 2020. Т. 65. № 3. С. 449.
- SAINT. (2001). Version 6.02A, Bruker AXS: Madison, W1.
- Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al. // J. Appl. Cryst. 2009. V. 42. P. 339.
- Bourhis L.J., Dolomanov O.V., Gildea R.J. et al. // Acta Cryst. A. 2015. V. 71. P. 59.
- 17. Nangia A. // Cryst. Eng. Comun. 2002. V. 4. № 17. P. 93.
- Muller-Dethlefs K., Hobza P. // Chem. Rev. 2000.
 V. 100. P. 143.
- Janiak Ch. // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 2000. № 21. P. 3885.
- 20. Steiner T. // Acta. Cryst. B. 1998. V. 54. P. 456.
- 21. *Steiner T.* // Crystallogr. Rev. 2003. V. 9. № 2–3. P. 177.

_____ СТРУКТУРА ОРГАНИЧЕСКИХ ____ СОЕДИНЕНИЙ

УЛК 548.54+547.518+547.541.521

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ДВУХ НОВЫХ АДАМАНТАНОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ СУЛЬФАНИЛАМИДА

© 2021 г. О. В. Ковальчукова^{1,*}, В. П. Казаченко², В. В. Ткачев^{2,3}, А. Н. Утенышев^{3,4}, Н. Н. Страхова², А. Н. Прошин²

¹ Российский университет дружбы народов, Москва, Россия
² Институт физиологически активных веществ РАН, Черноголовка, Россия
³ Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия
⁴ Первый Московский государственный медицинский университет имени И.М. Сеченова, Москва, Россия
*E-mail: kovalchukova_ov@rudn.university
Поступила в релакцию 16.07.2020 г.

Поступила в редакцию 16.07.2020 г. После доработки 29.07.2020 г. Принята к публикации 02.08.2020 г.

Синтезированы и изучены два производных адамантанобензолсульфамида: N-адамантан-1-ил-2,4,6-триметилбензосульфамид (1) и N-адамантан-1-ил-4-метоксибензосульфамид (2). С помощью рентгеноструктурного анализа установлена кристаллическая структура 1 и 2. Методом изотермического насыщения определены величины растворимостей соединений в фосфатном буферном растворе с рН 7.4, 1-октаноле и *n*-гексане в нескольких температурных точках. Определены энергия Гиббса, энтальпия и энтропия растворимости соединений при 298 К.

DOI: 10.31857/S0023476121030127

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время производные сульфаниламида являются широко распространенными лекарственными препаратами, обладающими широким спектром терапевтического действия: антибактериальным, гипогликемичским, диуретическим [1, 2]. В последние годы выявлена противоопухолевая активность некоторых содержащих сульфаниламид соединений [3].

Эффективность действия потенциальных лекарственных препаратов во многом определяется не только их строением, но и способностью перемещаться в организме к очагу заболевания. Водорастворимость соединений считается основополагающим фактором, однако нельзя сбрасывать со счетов липофильность соединений, которая обусловливает способность молекул проникать через клеточные мембраны. Большинство тестируемых потенциальных лекарственных форм обычно характеризуется только одним типом растворимости (лиофильность или липофильность). Введение дополнительных фрагментов в потенциальные биологически активные соединения часто способствует устранению указанной выше проблемы.

В последние годы для модификации разрабатываемых лекарственных форм используют ада-

мантановые фрагменты [4, 5]. Сферическое строение адамантана обусловливает его полезные свойства: высокую степень липофильности, химическую устойчивость, термостабильность, конформационную жесткость и другие. Обладая высокой липофильностью и практически отсутствием токсикологических свойств, адамантановые заместители облегчают лекарственным препаратам способность проникать через клеточные мембраны, улучшая таким образом их фармакокинетику.

Молекулы, содержащие заместители в адамантановом фрагменте, имеют сложное пространственное строение и в зависимости от природы заместителей изменяют свою растворимость и другие характеристики и могут иметь различные степени биологической активности.

Настоящая работа является продолжением исследований, посвященных синтезу и изучению строения и физико-химических характеристик (в том числе способности растворяться в лиофильных и липофильных средах) сульфаниламидных производных адамантана [6—8].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

С целью дальнейшего поиска эффективных потенциальных лекарственных форм и изучения

влияния молекулярного дизайна на кристаллическое строение и растворимость соединений в лиофильных и липофильных средах по методикам, описанным ранее [8], синтезированы и изучены два производных адамантанобензолсульфаниламида:

$$CH_3$$
 OCH₃
 H_3C CH_3 SO_2 SO_2 NH NH NH (1)

Строение соединений подтверждено с помощью ¹Н ЯМР-спектроскопии (спектрометр Bruker CXP-200, рабочая частота 200 МГц, растворитель CDCl₃, внутренний стандарт — тетраметилсилан) и элементного анализа (CHN-анализатор фирмы Carlo-Erba).

N-адамантан-1-ил-2,4,6-триметилбензосульфаниламид (1). В результате элементного анализа найдено: С 68.49, Н 8.33, N 4.11 мас. %. Химическая формула С $_{19}$ Н $_{27}$ NO $_2$ S. Вычислено: С 68.43, Н 8.16, N 4.20 мас. %. ЯМР 1 Н (химический сдвиг δ): 1.57 (м, 6H, AdH), 1.76 (м, 6H, AdH), 1.98 (уширенный с, 3H, AdH), 2.28 (с, 3H, CH3), 2.65 (с, 6H, 2CH3), 4.40 (с, 1H, NH), 6.92 м.д. (с, 2H, ArH).

N-адамантан-1-ил-4-метоксибензосульфаниламид (2). В результате элементного анализа найдено: С 63.32, H 7.28, N 4.52 мас. %. Химическая формула $C_{17}H_{23}NO_3S$. Вычислено: С 63.52, H 7.21, N 4.36 мас. %. ЯМР 1 H (δ): 1.55 (м, 6H, AdH), 1.76 (м, 6H, AdH), 1.98 (уширенный с, 3H, AdH), 3.85 (с, 3H, OCH3), 4.63 (уширенный с, 1H, NH), 6.93 (д, J = 8.80 Гц, 2H, ArH), 7.82 м.д. (д, J = 8.80 Гц, 2H, ArH).

Монокристаллы соединений 1 и 2 выращивали из 96%-ного этанола путем медленного испарения. Вещества полностью растворяли в растворителе при небольшом нагревании и непрерывном перемешивании. Полученные растворы медленно испаряли при комнатной температуре через небольшие отверстия в защитной пленке, закрывающей бюксы с растворами.

Кристаллографические характеристики, данные эксперимента и результаты уточнения структур 1 и 2 приведены в табл. 1. Структуры расшифрованы прямым методом [9, 10] по программе [11] и уточнены полноматричным методом наименьших квадратов в анизотропном приближении смещений всех атомов, кроме атомов водорода. Атомы водорода при атомах азота были локализованы из разностного синтеза Фурье, их позиционные и тепловые параметры уточняли в изо-

тропном приближении. Остальные атомы водорода были помещены в геометрические позиции и включены в уточнение в соответствии с моделью "наездника". Расчеты выполняли по программе SHELXTL [12]. Кристаллические структуры депонированы в Кембриджской базе структурных данных (ССDС № 1900204 и 1900202) и могут быть свободно получены по запросу на интернет-сайте www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif.

Растворимость соединений **1** и **2** изучали в 1-октаноле (чистота 99% и выше, фирма Мегк, Германия), *п*-гексане (марка XЧ, "Химмед", Россия), которые использовали без дальнейшей очистки, и в фосфатном буферном растворе. Буферный водный фосфатный раствор с рН 7.4 готовили путем смешивания растворов фосфатных кислых солей калия и натрия (КН₂РО₄ и Na₂HPO₄, марка ЧДА, "Реахим", Россия) по методике [13]. Концентрации используемых солей были взяты таким образом, чтобы ионная сила полученных растворов соответствовала 0.15 моль/л (физиологическое значение). Значения рН измеряли с помощью прибора Corning pH-meter-430.

Эксперименты по определению растворимости проводили с использованием метода изотермического насыщения в нескольких температурных точках: 20, 25, 30 или 32, 35 или 37 и 42 или 45 ± 0.1 °C. Все экспериментальные данные представлены в мольных долях. Твердую фазу удаляли фильтрованием через фильтры Acrodisc CR Syringe Filter, PTFE, с диаметром пор 0.2 мкм или центрифугированием с использованием центрифуги марки Biofuge Pico (Kendo Laboratory, Германия) при скорости вращения 10000 об./мин в течение 3 мин. Все фильтры, пипетки, шприцы и стеклянная посуда, соприкасавшиеся с исходными растворами, были предварительно термостатированы при температуре эксперимента. Результаты эксперимента представлены как среднее значение по меньшей мере трех экспериментов. Молярную растворимость соединений измеряли на спектрофотометре с точностью 2-2.5% с использованием протокола, описанного в [14].

Стандартные значения энергии Гиббса процессов растворения $\Delta G_{\rm sol}^0$ [кДж моль $^{-1}$] были рассчитаны с использованием следующего уравнения:

$$\Delta G_{\rm sol}^0 = -RT \ln(X_2 \gamma_2),$$

где X_2 — мольная доля вещества в насыщенном при 298.15 K растворе, а γ_2 — коэффициент активности растворенного вещества.

Стандартную энтальпию растворения $\Delta H_{\rm sol}^0$ [кДж моль $^{-1}$] вычисляли по уравнению Вант-Гоффа:

$$d(\ln X_2 \gamma_2)/dT = \Delta H_{\text{sol}}^0 / RT^2,$$

Таблица 1. Кристаллографические характеристики, данные эксперимента и результаты уточнения структур 1 и 2

Соединение	1	2			
Эмпирическая формула	$C_{19}H_{27}NO_2S$	C ₁₇ H ₂₃ NO ₃ S			
M, г/моль	333.48	321.42			
Сингония, пр. гр., Z	Триклинная, $P\overline{1}$, 2	Моноклинная, $P2_1/a$, 8			
a, b, c, Å	6.4891(5), 10.2159(6), 13.3721(9)	10.7378(3), 13.2901(4), 22.2103(6)			
α, β, γ, град	91.629(5), 96.414(6), 99.212(6)	90, 91.668(3), 90			
V, Å ³	868.59(10)	3168.21(16)			
D_x , Γ/cm^3	1.275	1.348			
Излучение; λ, Å	$\mathrm{Mo}K_{lpha}$;	0.71073			
μ , mm^{-1}	0.196	0.127			
<i>T</i> , K	150.0(1)	100.0(1)			
Размер образца, мм	$0.40 \times 0.36 \times 0.32$	$0.32 \times 0.28 \times 0.25$			
Дифрактометр	Bruker XSCANS				
Тип сканирования	/ω ω/2θ				
Учет поглощения; T_{\min} , T_{\max}	0.98851, 1.000	0.9548, 1.000			
$\theta_{ m max}$, град	29.07	'			
Пределы h, k, l	$-8 \le h \le 8, -13 \le k \le 13, -17 \le l \le 18$	$-14 \le h \le 14, -6 \le k \le 18, -28 \le l \le 30$			
Число отражений: измеренных/независ. $(N_1)/c\ I \ge 2\sigma(I)\ (N_2)$	7532/4633/3757	15999/8395/6396			
Метод уточнения	Полноматричн	ный МНК по <i>F</i> ²			
Весовая схема	Полуэмпирическа	я, из эквивалентов			
Число параметров	360	1376			
$R1/wR2$ по N_1	0.0439/0.1052	0.0810/0.1809			
$R1/wR2$ по N_2	0.0571/0.1142	0.1001/0.1956			
S	1.035	1.056			
$\Delta \rho_{min}/\Delta \rho_{max}, \Im/\mathring{A}^3$	-0.378/0.329	-0.915/0.720			

полагая, что из-за низкой растворимости исследуемых веществ коэффициент активности γ_2 равен единице, а энтальпия растворения не зависит от концентрации.

Температурные зависимости растворимостей веществ в пределах выбранного температурного интервала описываются линейной функцией:

$$\ln X_2 = -A - B/T,$$

где A — интегральный коэффициент, относящийся к энтропии, а $B = \Delta H_{\rm sol}^0/R$.

Значения стандартной энтропии растворения $\Delta S_{\rm sol}^0$ [Дж моль $^{-1}$ K $^{-1}$] были получены из уравнения Гиббса:

$$\Delta G_{\text{sol}}^0 = \Delta H_{\text{sol}}^0 - T \Delta S_{\text{sol}}^0.$$

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно данным рентгеноструктурного анализа структурными единицами соединений 1 и 2 являются центросимметричные димерные ассоциаты N-адамантан-1-ил-2,4,6-триметилбензосульфаниламида (рис. 1) и молекулы N-адамантан-1-ил-4-метоксибензосульфаниламида (рис. 2). Как видно, наличие двух метильных заместителей в бензольном кольце молекул практически не влияет на конформацию молекул. Торсионный угол между бензольным кольцом и адамантановым фрагментом равен 86.20 (13)° в молекуле 1 и 62.7 (3)° в молекуле 2. Длины связей в адамантановом, сульфаниламидном и бензольном фрагментах стандартные и соответствуют значениям, определенным ранее для родственных структур [5, 6]. В кристалле молекулы 1 и 2 упакованы в стопки по типу "голова-голова", ориентированные вдоль оси в. Параметры межмолекулярных

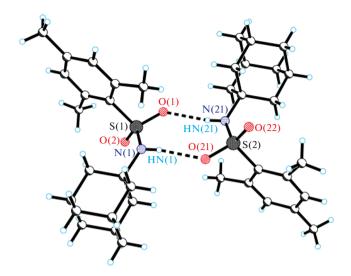


Рис. 1. Центросимметричный димерный ассоциат, образованный молекулами **1**.

водородных связей, объединяющих молекулы 1 и 2 в димерные ассоциаты, приведены в табл. 2. Водородные связи между димерными ассоциатами в стопках отсутствуют.

Поскольку изучаемые соединения 1 и 2 имеют потенциальную биологическую активность, представляло интерес изучить их способность растворяться в физиологических жидкостях и обладать липофильными свойствами, облегчающими проникновение сквозь клеточные мембраны. В качестве модельных растворителей были выбраны фосфатный буферный раствор с рН 7.4, 1-октанол и *п*-гексан. Большинство биохимических реакций протекает в строго определенных интервалах рН. Одной из важных для пассивного транспорта является среда плазмы крови с рН 7.4. Растворитель 1-октанол удобен для моделирования липидного слоя клеточной мембраны. Система (п-гексан/буфер) применяется для моделирования гематоэнцефалического барьера, *n*-гексан (способный только к неспецифическим взаимо-

Таблица 2. Геометрические параметры водородных связей в структурах **1** и **2**

	∠DHA,							
<i>D</i> –H	HA	D··· A	град					
труктур	a 1							
0.826	2.110	2.926	169.7					
труктур	a 2	•	•					
0.941	1.990	2.928	173.8					
0.903	2.071	2.993	176.2					
	<i>D</i> —Н труктур 0.826 труктур 0.941	<i>d</i> , Å <i>D</i> −Н Н <i>···A</i> труктура 1	d, Å D—H H···A D···A труктура 1 0.826 2.110 2.926 труктура 2 0.941 1.990 2.928					

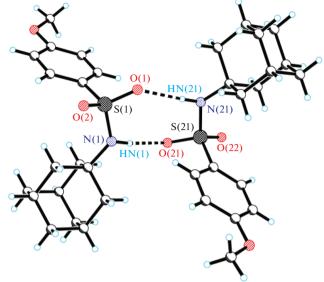


Рис. 2. Центросимметричный димерный ассоциат, образованный молекулами **2**.

действиям) имитирует неполярные области головного мозга, тогда как буфер — кровеносную систему.

Для оценки энергетических аспектов взаимодействия соединений **1** и **2** с растворителями были рассчитаны термодинамические функции процессов. Температурные зависимости растворимости соединений в указанных выше растворителях приведены в табл. 3, а термодинамические функции растворимости — в табл. 4, 5.

Как видно из табл. 3, введение метоксильной группы в *пара*-положение бензольного кольца (соединение **2**) увеличивает его растворимость в буферном растворе по сравнению с соединением **1**, содержащим в бензольном фрагменте молекулы три метильные группы. Стандартные значения энтальпии и энтропии растворения соединения **2** в фосфатном буферном растворе значительно больше, чем соединения **1**.

Растворимость соединения 2 в 1-октаноле также превышает растворимость соединения 1, однако термодинамические функции растворения изменяются слабо, величины соответствуют друг другу в пределах ошибки эксперимента. В то же время растворимость соединения 2 в *п*-гексане понижается по сравнению с растворимостью соединения 1. Стандартные энтальпия и энтропия растворения соединения 2 превышают аналогичные значения, рассчитанные для соединения 1, хотя различие в рассчитанных величинах не столь значительно, как в случае растворимости в фосфатном буферном растворе. В целом полученные данные соответствуют представленным ранее результатам изучения процессов растворимости

Таблица 3. Температурные зависимости растворимости (мольные доли) $X_2 \times 10^y$ соединений (1) и (2) в буферном растворе (рН 7.4), 1-октаноле и n -гексане

Соеди-						<i>t</i> ,°С; пар	аметр				
нение	25	30	35	37	40	42	45	A^{a}	B ^a	R^6	$\sigma^{\text{\tiny B}} \times 10^{-2}$
	Буферный раствор (pH 7.4) ^г										
1	4.87	5.95	7.13		8.21		9.82	0.3 ± 0.1	306 ± 8	0.9989	0.45
2	7.51	8.29	9.65		10.90		12.00	4.0 ± 0.3	2325 ± 88	0.9979	1.53
!	!				1-	октанол ^д		!		!	
1	4.45	5.50	6.62			7.92		5.1 ± 0.5	3127 ± 141	0.9970	2.63
2	6.36	7.78	8.68			10.90		4.7 ± 0.4	2903 ± 112	0.9978	2.09
!	<i>n</i> -гексан ^е										
1	3.07	3.66		4.84		5.47		2.5 ± 0.4	3147 ± 134	0.9973	2.57
2	0.93	1.17		1.67		1.85		4.3 ± 0.8	4055 ± 235	0.9950	4.51

 $[\]overline{^{a}}$ Параметры корреляционного уравнения: $\ln X_2 = -A - B/T$.

Таблица 4. Термодинамические функции растворимости соединений **1** и **2** в буферном растворе (рН 7.4), 1-октаноле и n -гексане при 298 К и p = 0.1 МПа

	Параметр						
Соединение	X_2^{298} , 10^{-5} мол. д. a	$\Delta G_{ m sol}^0,$ кДж моль $^{-1}$	$\Delta H_{ m sol}^0,$ кДж моль $^{-1}$	$-T\Delta S_{ m sol}^0$, кДж моль $^{-1}$	$\Delta S_{ m sol}^0,$ Дж моль $^{-1}$ ${ m K}^1$	$\zeta_{H\mathrm{sol}},\%^{6}$	$\zeta_{TS\mathrm{sol}}, \%^{\mathrm{B}}$
Буферный раствор (рН 7.4)							
1	0.487	30.3	2.5 ± 0.1	-27.8	-93.2 ± 3.4	8.3	-91.7
2	0.751	29.3	19.3 ± 0.7	-10.0	-33.5 ± 1.6	65.8	-34.2
1-октанол							
1	445	13.4	26.0 ± 1.2	12.6	42.2 ± 2.3	67.4	32.6
2	542	12.5	24.1 ± 0.9	11.6	39.0 ± 1.9	67.5	32.6
<i>n</i> -гексан							
1	30.7	20.1	26.2 ± 1.1	6.1	20.2 ± 1.1	81.1	18.9
2	9.28	23.0	33.7 ± 2.0	10.7	35.8 ± 2.4	75.9	24.1

Примечание. мол. д. — мольная доля.

широкого круга замещенных адамантанобензолсульфамидов [8].

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ (проект № 075-03-2020-223 (FSSF-2020-0017)) и по теме Государственного задания (№ государственной регистрации 0089-2019-0011).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Drews J. // Science. 2000. V. 287. № 5460. P. 1960. https://doi.org/10.1126/science.287.5460-5464.1960
- 2. *Supuran C.T., Scozzafava A.* // Expert Opin. Ther. Pat. 2000. V. 10. № 5. P. 575. https://doi.org/10.1517/13543776.10.5.575

 $^{^{6}}$ R — коэффициент парной корреляции.

 $^{^{\}rm B}$ σ — стандартное отклонение.

 $^{^{\}Gamma} y = 6.$

 $^{^{\}text{II}} y = 3.$

 $^{^{}e}y = 4.$

^а Относительное стандартное отклонение для значений растворимости $u_r(X_2) = 0.03$.

⁶ $\varsigma_{H\text{sol}} = (\Delta H_{\text{sol}}^0/(|\Delta H_{\text{sol}}^0| + |T\Delta S_{\text{sol}}^0|)) \times 100\%.$

 $^{^{\}rm B} \zeta_{TS{\rm sol}} = (T\Delta S_{\rm sol}^0 / (|\Delta H_{\rm sol}^0| + |T\Delta S_{\rm sol}^0|)) \times 100\%.$

- 3. *Abbate F., Casini A., Owa T. et al.* // Bioorg. Med. Chem. Lett. 2004. V. 14. № 1. P. 217. https://doi.org/10.1016/j.bmcl.2003.09.062
- 4. *Perlovich G.L., Volkova T.V.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2018. V. 20. № 30. P. 19784. https://doi.org/10.1039/c8cp03716g
- 5. *Voronin A.P., Volkova T.V., Ilyukhin A.B. et al.* // Cryst. Eng. Commun. 2018. V. 20. № 25. P. 3476. https://doi.org/10.1039/c8ce00426a
- 6. *Perlovich G.L., Ryzhakov A.M., Strakhova N.N. et al.* // J. Chem. Thermodyn. 2014. V. 69. № 1. P. 56. https://doi.org/10.1016/j.jct.2013.09.027
- 7. *Perlovich G.L., Ryzhakov A.M., Tkachev V.V., Proshin A.N.* // Cryst. Eng. Commun. 2015. V. 17. № 25. P. 753.
- 8. *Perlovich G.L., Volkova T.V., Sharapova A.V. et al.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2016. V. 18. № 13. P. 9281. https://doi.org/10.1039/c6cp00379f

- 9. Sheldrick G.M. // Acta Cryst. A. 2008. V. 64. № 1. P. 112. https://doi.org/10.1107/S0108767307043930
- 10. *Sheldrick G.M.* // Acta Cryst. A. 2015. V. 71. № 1. P. 3. https://doi.org/10.1107/S2053229614024218
- 11. *Sheldrik G.M.* SHELX-86, Program for the Crystal Structure Determination, 1986. University of Cambridge (England).
- 12. Sheldrick G.M. SHELXTL v. 6.14, Structure Determination Software Suite, Brucker AXS, 2000. Madison (Wisconsin, USA).
- 13. *Perlovich G.L., Volkova T.V., Proshin A.N. et al.* // Mol. Pharm. 2011. V. 8. № 5. P. 1807. https://doi.org/10.1021/mp2003237
- 14. *Perlovich G.L., Bauer-Brandl A.* // Curr. Drug Deliv. 2004. V. 1. № 3. P. 213. https://doi.org/10.1002/jps.20611

_____ СТРУКТУРА ОРГАНИЧЕСКИХ ____ СОЕДИНЕНИЙ

УЛК 541.49

НЕОБЫЧНОЕ ЗАМЕЩЕНИЕ В ГИДРАЗИНБЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЕ ПРИ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИИ, КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ И МОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА ГИДРОХЛОРИДА ГИЛРАЗИНБЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ

© 2021 г. Русул Алабада¹, О. В. Авраменко¹, С. Б. Страшнова^{1,*}, В. С. Сергиенко², Яхья Абсалан³, О. В. Ковальчукова^{1,4}

¹ Российский университет дружбы народов, Москва, Россия
² Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия
³ Фердоузский университет, Машхад, Иран
⁴ Российский государственный университет им. А.Н. Косыгина, Москва, Россия
*E-mail: strashnova-sb@rudn.ru
Поступила в редакцию 23.07.2020 г.
После доработки 19.08.2020 г.
Принята к публикации 19.08.2020 г.

Определена молекулярная и кристаллическая структура 2-гидразинбензойной кислоты. Показано, что в растворе в присутствии хлорида меди(II) 2-гидразинбензойная кислота переходит в 2-хлорбензойную (HL^1) и координируется катионами меди(II) в биядерную структуру [$Cu(H_2O)$]₂(μ - L^1)₄ с мостиковыми карбоксильными группами лиганда (L^1)⁻. Выделены в кристаллическом состоянии и изучены совокупностью спектральных методов три комплексных соединения HL^1 с Fe(II), Co(II) и Zn(II). Установлено, что органические молекулы входят в состав комплексов в монодепротонированной хелатной форме.

DOI: 10.31857/S0023476121030036

ВВЕДЕНИЕ

Гидроксиароматические кислоты представляют собой класс соединений, характеризующихся высокой биологической активностью. Биологическая активность гидроксиароматических кислот коррелирует с их способностью к комплексообразованию с катионами переходных металлов [1-4], а их биологически активной формой *in vivo* являются комплексные соединения с катионами меди(II) [5]. Известно [6], что биологическая активность комплексов металлов с инертными лигандами (например, с фенантролином) более выражена, чем активность свободных лигандов или исходных органических лекарственных форм. Органические производные гидразина используют в качестве лекарственных препаратов противотуберкулезного действия [7].

Помимо биологической активности металлокомплексы гидрокси- и гидразинпроизводных ароматических карбоновых кислот широко используются в тонком органическом синтезе, являются потенциальными электронными, магнитными, оптическими, абсорбирующими и каталитическими материалами [8—10]. В настоящем исследовании описан процесс превращения 2-гидразинбензойной кислоты (HL) в хлорбензойную (HL 1) при комнатной температуре при комплексообразовании. Изучено комплексообразование ряда двухвалентных катионов 3d-металлов с гидразинбензойной кислотой.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Рентгеноструктурный анализ соединения $HL \cdot HCl$ выполнен на автоматическом дифрактометре Bruker SMART APEX II (MoK_{α} , $\lambda = 0.71073$ Å, графитовый монохроматор, ω -сканирование). Структура расшифрована прямыми методами [11]. Позиционные и температурные параметры всех атомов, кроме водорода, уточнены в анизотропном приближении полноматричным MHK [12]. Позиции атомов водорода выявлены на разностных синтезах Фурье и уточнены в изотропном приближении. Все расчеты выполнены по комплексу программ SHELXTL [13, 14]. Основные кристаллографические данные и характеристики эксперимента для $HL \cdot HCl$ приведены в табл. 1. Экспериментальные данные для $HL \cdot HCl$

Таблица 1. Основные кристаллографические данные, характеристики эксперимента и результаты уточнения структуры $HL \cdot HCl$

Брутто-формула	C ₇ H ₉ ClN ₂ O ₂		
M	188.61		
Сингония, пр. гр., Z	Моноклинная, $P2_1/c$, 4		
a, b, c, Å	3.8183(3), 25.1631(15),		
	8.9152(5)		
β, град	102.008(2)		
V, Å ³	837.83(10)		
Размер кристалла, мм	$0.25 \times 0.12 \times 0.02$		
$D_{\mathrm{выч}}$, г/см 3	1.495		
μ , mm ⁻¹	0.415		
Пределы h, k, l	-4 < h < 4, -32 < k < 32,		
	-11 < l < 11		
θ, град	2.472-26.997		
F(000)	392		
Количество отражений:	9334/1827, 0.063/1381		
измеренных/независ.			
$(N_1), R_{int}/c I > 2\sigma(I) (N_2)$			
Число уточняемых пара-	145		
метров			
R/wR по N_2	0.094/0.097		
S	1.062		
$\Delta \rho_{min}/\Delta \rho_{max}$ $\Im/Å$	-0.335/0.330		

депонированы в Кембриджский банк структурных данных (CCDC № 2018196).

Синтез комплексных соединений (I-III). Навески HL · HCl в количествах, соответствующих 5 × $\times 10^{-3}$ моль, растворяли в 20 мл дистиллированной воды при комнатной температуре. К полученным растворам добавляли по каплям 0.1 М раствор NaOH до рН 8 (контроль по универсальному индикатору) и медленно при интенсивном перемешивании приливали к водным растворам, содержащим навески 5×10^{-3} моль хлоридов двухвалентных металлов, нагревали и перемешивали при 60°C в течение 30 мин, затем медленно охлаждали до комнатной температуры. Кристаллизация **I–III** начиналась через 2–3 сут выдерживания маточных растворов при комнатной температуре. Осадки отделяли центрифугированием и промывали в небольшом количестве дистиллированной воды до отрицательной реакции фильтрата на хлорид-анионы. Выход продуктов составил 60 - 65%.

Элементный анализ $Fe(L)_2 \cdot 2H_2O$ (I) ($C_{14}H_{18}FeN_4O_6, M=394.17$) показал: C 42.66, N 14.21, H 4.60, Fe 14.17 мас. % (вычислено); C 42.11, N 13.95, H 4.82, Co 14.55 мас. % (найдено). Для $Co(L)_2 \cdot 2H_2O$ (II) ($C_{14}H_{18}CoN_4O_6, M=397.25$) вы-

числено: С 42.33, N 14.10, H 4.57, Co 14.84 мас. %; найдено: С 41.58, N 14.01, H 4.78, Zn 15.95 мас. %. Для Zn(L) $_2$ · 2H $_2$ O (III) (C $_{14}$ H $_{18}$ ZnN $_4$ O $_6$, M = 403.70) вычислено: С 41.65, N 13.88, H 4.49, Zn 16.19 мас. %; найдено: С 42.64, H 2.79, Cu 16.34, Cl 17.65 мас. %. Для Cu $_2$ (L 1) $_4$ (H $_2$ O) $_2$ (IV) (C $_{28}$ H $_2$ 0Cu $_2$ O $_{10}$ Cl $_4$, M = 785.36) вычислено: С 42.82, H 2.57, Cu 16.18, Cl 18.06 мас. %.

Синтез комплексного соединения (IV) проводили аналогично I—III, но темно-зеленые монокристаллы IV, $Cu_2(L^1)_4(H_2O)_2$, выделяли при медленном упаривании реакционной смеси при температуре $28-30^{\circ}C$. Выход 45%.

 $\it UK$ -спектры поглощения органических молекул и комплексных соединений регистрировали на спектрофотометре ΦT 801 в интервале частот $4000-400~{\rm cm}^{-1}$ с использованием таблеток KBr.

Электронные спектры поглощения растворов органических молекул в различных интервалах рН и их комплексных соединений записывали на спектрофотометре Cary-50 в интервале длин волн 200—700 нм. Состав и константы образования комплексов рассчитывали методом насыщения [15].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Монокристаллы $HL \cdot HCl$ и $Cu_2(L^1)_4(H_2O)_2$ выделены при изучении процесса комплексообразования 2-гидразинбензойной кислоты в различных средах. В нейтральной среде комплексообразования 3d-металлов с 2-гидразинобензойной кислотой не происходит. Светло-коричневые игольчатые монокристаллы $HL \cdot HCl$ выделили при медленном испарении водного раствора, содержащего смесь органического лиганда и хлорида кобальта(II) в нейтральной среде (без добавления NaOH).

Молекулярная структура соединения представлена на рис. 1а. Элементарная ячейка включает в себя молекулу 2-гидразинобензойной кислоты с протонированным атомом N1 и хлориданион. Длины связей (рис. 1а) и валентные углы стандартные. Основные межатомные расстояния: O(1)-C(1) 1.324(3), O(2)-C(1) 1.222(3), C(7)-N(2)1.416(3), N(2)–N(1) 1.439(3), N(2)–H(2) 0.87(3) Å. Карбоксильная и гидразиновая группы в молекуле развернуты друг относительно друга, однако в молекуле HL присутствует достаточно прочная внутримолекулярная водородная связь Н₃N-NH···O=C-OH (рис. 1б). Хлорид-анион участвует в водородных связях O(1')-H(1)···Cl(1) (O(1)- $H(1) = 0.79(3), H(1) \cdots Cl(1) = 2.27(3), O(1) \cdots Cl(1)$ 3.055(2) Å, угол O(1)—H(1)—Cl(1) 174(3)°) и N(1)— $H(12)\cdots Cl(1)$ (N(1)-H(12) 0.96(4), $H(12)\cdots Cl(1)$ 2.42(3), N(1)···Cl(1) 3.198(3) Å, угол N(1)–H(12)– Cl(1) 139(3)°), формирующих стопки (рис. 1б).

Для определения оптимальных условий синтеза комплексов проводили потенциометрическое

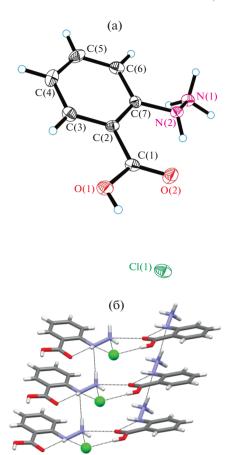


Рис. 1. Молекулярная структура $HL \cdot HCl$ (a); фрагмент кристаллической упаковки (б): водородные связи показаны пунктирными линиями, атомы хлора — сферами.

титрование растворов HL, а также смесей раствора HL с растворами переходных металлов. Рассчитанная методом [16] константа депротонирования составила 8.3 ± 0.1 . Кривые потенциометрического титрования смесей растворов HL с растворами 3d-солей лежат ниже кривых титрования свободных лигандов в областях pH больше 6.5-8.5. Можно утверждать, что процессы комплексообразования начинаются в слабощелочных растворах и сопровождаются депротонированием органических молекул.

Об участии карбоксильной группы в координации судили по характеру изменения ИК-спектров поглощения. ИК-спектры HL характеризуются интенсивными полосами поглощения в области валентных колебаний C=O-связи карбоксильной группы [17] 1680 см^{-1} . В случае металлокомплексов $M(L)_2 \cdot 2H_2O$ (M^{2+} = Fe, Co, Zn) (I–III) величина $\Delta v(COO^-)$ смещается на $56-64 \text{ см}^{-1}$. Вероятно, в этом случае реализуется хелатная координация HL с участием монодентатно координированной депротонированной карбоксильной

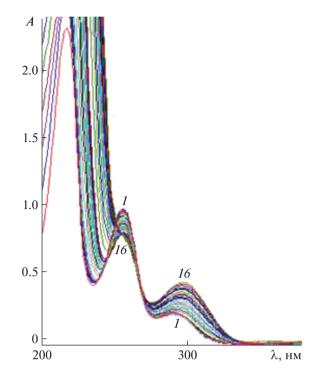


Рис. 2. Изменение в электронных спектрах поглощения водных растворов HL ($C = 10^{-4}$ моль/л) при постепенном добавлении 10^{-2} M раствора Zn(NO₃)₂.

группы и атома азота гидразинового фрагмента молекулы.

Электронные спектры поглощения водных растворов HL характеризуются двумя полосами поглощения в ультрафиолетовой части спектра (рис. 2). При постепенном добавлении неорганических солей металлов (спектрофотометрическое титрование) смещение длинноволновой полосы при комплексообразовании отсутствует, наблюдается увеличение ее интенсивности. Отметим особый характер изменения спектра HL при постепенном добавлении раствора CuCl₂ (рис. 3). Добавление первых порций неорганической соли не приводит к появлению изобестических точек, а только к общему уменьшению интенсивности всех лигандных полос поглощения, что, вероятно, связано с уменьшением концентрации HL. Начиная с некоторого момента титрования характер полос поглощения резко изменяется, что может быть связано с изменением структуры органической молекулы. И действительно, в процессе синтеза комплексного соединения Cu(II) с HL (в отличие от комплексов I-III) при смешивании растворов CuCl₂ и HL в слабощелочной среде (рН 8) наблюдалось обильное газовыделение (предположительно гидразина). После медленного упаривания образовавшиеся темно-зеленые призматические монокристаллы, согласно элементному анализу, не содержат атомов азота.

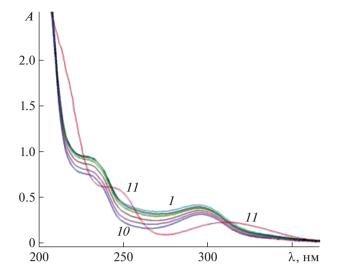


Рис. 3. Изменение в электронном спектре поглощения водного раствора ${\rm HL}^3$ ($C=10^{-4}$ моль/л) при постепенном добавлении 10^{-2} М раствора ${\rm CuCl}_2$.

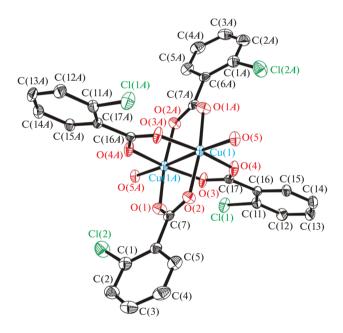


Рис. 4. Молекулярная структура $\mathrm{Cu_2(L^4)_4(H_2O)_2}$. Тепловые эллипсоиды изображены с 50%-ной вероятностью. Атомы водорода не приведены.

Расшифровка кристаллической структуры [18] показала, что выделенное соединение является комплексом меди(II) с 2-хлорбензойной кислотой HL^1 . Соединение представляет собой центросимметричный димер состава $[Cu(H_2O)]_2(\mu-L^1)_4$

(рис. 4). Координационный полиэдр атома меди — квадратная пирамида с четырьмя атомами кислорода карбоксильных групп четырех бидентатных хелатно-мостиковых анионов $(L^1)^-$ в экваториальной плоскости и атомом кислорода молекулы воды в аксиальной позиции. В кристалле димеры соединены межмолекулярными водородными связями с участием атомов кислорода депротонированных карбоксильных групп и атомов водорода молекул воды.

Работа выполнена при поддержке Российского университета дружбы народов (проект 5-100).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Eshwika A., Coyle B., Devereux M. // BioMetals. 2004.
 V. 17. P. 415.
- Geraghty M., Sheridan V., McCann M. et al. // Polyhedron. 1999. V. 18. P. 2931.
- 3. Chenoweth M.B. // Pharmocol. Rev. 1956. V. 8. P. 57.
- Reid J., Watson R.D., Cochran J.B., Sproull D.H. // Br. Med. J. 1951. V. 1. P. 321.
- 5. Sorenson J.R.J. // J. Med. Chem. 1984. V. 27. P. 1747.
- Sorenson J.R.J. // Metal Ions in Biological Systems.
 V. 14 / Ed. Siegel H. New York: Marcel—Dekker, 1982.
 P. 77.
- 7. *Čongrádyová A., Jomová K.* // J. Microbiol. Biotechnol Food Sci. 2013. V. 2. Special Iss. 1. P. 1377.
- 8. Korolkiewicz Z., Hac E., Gagalo I. et al. // Agents Actions. 1989. V. 26. P. 355.
- 9. Ye B.-H., Tong M.-L., Chen X.M. // Coord. Chem. Rev. 2005. V. 249. P. 545.
- Eddaoudi M., Moler D.B., Li H. et al. // Acc. Chem. Res. 2001. V. 34. P. 319.
- 11. Rodriguez-Martin Y., Hernandez-Molina M., Delgado F.S. // Cryst. Eng. Commun. 2002. V. 4. P. 522.
- 12. *Sheldrik G.M.* SHELX-86. Program for the Crystal Structure Determination. Cambridge (England): Univ. of Cambridge, 1986.
- 13. Sheldrick G.M. // Acta Cryst. A. 2008. V. 64. P. 112.
- 14. Sheldrick G.M. SHELXTL. Version 6.14. Structure Determination Software Suite. Madison (WI, USA): Brucker AXS, 2000.
- 15. *Бек М., Надьпал И.* Исследование комплексообразования новейшими методами. М.: Мир, 1989. 549 с
- 16. *Альберт А., Сержент Е.* Константы ионизации кислот и оснований. М.; Л.: Химия, 1964. 179 с.
- Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. М.: Мир, 1991. 412 с.
- Kawata T., Ohba S., Tokii T. et al. // Acta Cryst. C. 1992. V. 48. P. 1590.

_____ СТРУКТУРА ОРГАНИЧЕСКИХ ____ СОЕДИНЕНИЙ

УЛК 539.26

КОНФОРМАЦИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ МОЛЕКУЛЫ N1-(ДИФЕНИЛФОСФОРИЛ)АЦЕТИЛ-N4-ФЕНИЛ-ТИОСЕМИКАРБАЗИДА В РАЗЛИЧНОМ КРИСТАЛЛИЧЕСКОМ ОКРУЖЕНИИ

© 2021 г. А. И. Самигуллина^{1,2,*}, И. А. Крутов³, Е. Л. Гаврилова³, А. Т. Губайдуллин¹

¹Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ КазНЦ РАН, Казань, Россия ²Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, Россия ³Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия

*E-mail: a_samigullina@iopc.ru
Поступила в редакцию 21.08.2020 г.
После доработки 24.09.2020 г.
Принята к публикации 24.09.2020 г.

Получены и исследованы рентгеноструктурными методами три кристаллические модификации фенилзамещенного дифенилфосфорил тиосемикарбазида: соединение (1) и два его сольвата с диметилсульфоксидом (2, 3). Независимые молекулы соединения в кристаллах 1 и 2 характеризуются одинаковой, "свернутой", конформацией ациклического остова, стабилизированной внутримолекулярной водородной связью N—H···O, а кристаллы — формированием идентичного цепочечного супрамолекулярного мотива, ориентированного вдоль оси, соответствующей наименьшему параметру элементарной ячейки. В кристалле 3 независимые молекулы находятся в двух различных конформациях, одна из которых стабилизирована внутримолекулярной водородной связью, а вторая — "линейная" — обусловлена подстройкой молекулы при формировании нульмерного супрамолекулярного ассоциата, имеющего гидрофильное ядро и гидрофобную оболочку.

DOI: 10.31857/S0023476121030231

ВВЕДЕНИЕ

Гетеросодержащие органические соединения повсеместно рассматриваются как надежный ресурс для получения потенциальных и реальных лекарственных препаратов. Так, органические азот- и серосодержащие соединения, например сульфонамиды и тиазины [1-3], стали неотъемлемой частью медицинской химии. Среди гетероациклических молекул можно выделить тиосемикарбазиды, химия которых в последние десятилетия активно развивается, что связано с различными важными областями их применения. Свободные 1,4-дизамещенные тиосемикарбазиды и их комплексы с различными металлами представляют собой универсальный класс соединений, проявляющих биологическую активность, в том числе антибактериальную, противогрибковую, противовоспалительную, противомалярийную, противовирусную, антираковую [4-12]. Комплексы тиосемикарбазонов с Zn(II) обладают флюоресцирующими свойствами и могут быть использованы для визуализации живых клеток [13-15]. Тиосемикарбазиды могут выступать в качестве интермедиатов в синтезе других важных классов гетероциклических соединений, таких как 1,2,4триазолы, 1,3,4-тиадиазолы, 1,3,4-оксадиазолы

[16—18]. Кроме того, тиосемикарбазиды широко используются в промышленности в качестве красителей, фотопленок, пластмасс и находят применение в текстильной промышленности [19].

Для молекулы тиосемикарбазида методом функционала плотности была оценена энергия восьми возможных конформеров и установлено, что реализующаяся в кристалле конформация наиболее выгодная [20], т.е. молекула не должна обладать конформационной лабильностью в кристалле. Однако функционализация тиосемикарбазида различными фармакофорными группами с целью получения полифункциональных соединений (для объединения и улучшения фармакологических свойств благодаря синергетическому эффекту) может приводить к увеличению ациклического остова самой молекулы и возможной ее конформационной подвижности в кристаллах.

Конформация молекул оказывает влияние на супрамолекулярную организацию в кристалле, на химические и физико-химические свойства, такие как растворимость, стабильность, комплексообразование и другие [21]. А с кристаллографической точки зрения представляют интерес именно соединения, в кристаллах которых реализуются различные типы конформаций. Установление

Схема 1. Структурная формула *N*1-(дифенилфосфорил)ацетил-*N*4-фенил-тиосемикарбазида, пронумерованы атомы остова.

причин такого поведения молекул соединений и, в данном случае фенилзамещенного дифенилфосфорилацетил тиосемикарбазида, является актуальной задачей и было целью настоящего исследования.

Общая схема синтеза дифенилфосфорилацетильных производных тиосемикарбазида опубликована ранее [22], там же приведена кристаллическая структура N-незамещенного тиосемикарбазида, представленного в виде кристаллосольвата с диметилсульфоксидом (ДМСО). В продолжение

исследований соединений данного ряда рассмотрим особенности молекулярного и кристаллического строения фосфорилацетильного производного тиосемикарбазида (N4-замещенного (схема 1)), представленного в виде трех кристаллических модификаций, полученных путем медленной кристаллизации из этанола (1), ДМСО (2) и смеси ДМСО/этанол в соотношении 1:1 (3).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Монокристальные рентгеноструктурные эксперименты выполнены на автоматическом дифрактометре Bruker Карра Арех II ССD (графитовый монохроматор, MoK_{α} , $\lambda = 0.71073$ Å) при температуре 150 (1, 3) и 293 К (2). Сбор данных, их первичная обработка и уточнение параметров элементарных ячеек выполнены с помощью программы APEX2 [23]. Поглощение учтено с использованием программы SADABS [24]. Кристаллографические данные и результаты уточнения приведены в табл. 1. Структуры расшифрованы прямым методом и уточнены методом наименьших квадратов сначала в изотропном, затем

Таблица 1. Кристаллографические характеристики, данные эксперимента и результаты уточнения структур соединений 1-3

Соединение	1	2	3
Формула	$C_{21}H_{20}N_3O_2PS$	$2(C_{21}H_{20}N_3O_2PS), C_2H_6OS$	2(C ₂₁ H ₂₀ N ₃ O ₂ PS), C ₂ H ₆ OS
M, г/моль	409.43	896.99	896.99
Сингония, пр. гр., Z , Z'	Ромбическая, <i>Pbca</i> , 8, 1	Моноклинная, $P2_1/c$, 8, 2	Триклинная, $P\overline{1}$, 4, 2
$a,b,c, ext{Å}$	9.4178(8),	10.4952(4),	10.500(2),
	19.588(2),	45.426(2),	12.807(3),
	21.774(2)	9.5699(5)	16.864(3)
α, β, γ , град	90, 90, 90	90, 93.970(3), 90	97.64(1), 101.49(1), 95.73(1)
V, Å ³	4016.7(6)	4551.5(4)	2183.9(8)
<i>T</i> , K	150(2)	296(2)	150(2)
Размер кристалла, мм ³	$0.07 \times 0.22 \times 0.70$	$0.09 \times 0.26 \times 0.37$	$0.03 \times 0.20 \times 0.50$
F(000)	1712	1880	940
$\rho_{\rm pacy}$, $r/c m^3$	1.354	1.309	1.364
μ , mm^{-1}	0.263	0.284	0.296
θ, град	2.280-27.943	2.787-28.032	2.623-27.218
Количество отражений: измеренных (N_1) /независимых, R_{int} /с $I > 2\sigma(I)$ (N_2)	59273/4689, 0.1192/3110	40493/10865, 0.1075/4844	25 398/9359, 0.1088/4825
Число параметров/ограничений	262/3	561/4	565/1
R_1/wR_2 по N_1	0.1594/0.3303	0.1732/0.1646	0.1653/0.1981
R_1/wR_2 по N_2	0.1119/0.2924	0.0638/0.1236	0.0811/0.1536
S	1.097	0.961	1.021
$ ho_{ m muh}/ ho_{ m makc},$ э $ m \AA^{-3}$	-0.733/2.350	-0.451/0.397	-0.81/0.724
CCDC	2021596	2021597	2021595

в анизотропном приближении (для всех неводородных атомов) с использованием пакета программ SHELXTL [25]. Координаты атомов водорода аминогрупп, за исключением H^{2A} в молекуле соединения 2, были определены из разностных рядов электронной плотности и уточнены в изотропном приближении. Координаты остальных атомов водорода определены на основании стереохимических критериев и уточнены по модели "наездника". Все расчеты проведены с помощью программы WinGX [26]. Анализ межмолекулярных взаимодействий и рисунки выполнены с использованием программ PLATON [27] и Mercury [28]. Кристаллографические данные соединений 1-3 депонированы в Кембриджскоой базе структурных данных (КБСД) и могут быть свободно получены по запросу на сайте http://www.ccdc. cam.ac.uk/data request/cif.

Порошковые дифрактограммы получены на автоматическом рентгеновском дифрактометре Bruker D8 Advance, оборудованном приставкой Vario и линейным координатным детектором Vantec (Cu $K_{\alpha 1}$ -излучение, $\lambda = 1.54063$ Å, изогнутый монохроматор Йохансона, режим работы рентгеновской трубки 40 кВ, 40 мА). Эксперименты выполнены при комнатной температуре в геометрии Брэгга-Брентано. Монокристаллы исследуемых соединений предварительно размалывали, и полученный порошок без сильного прессования наносили на кремниевую пластинку, уменьшающую фоновое рассеяние. Дифрактограммы регистрировали в диапазоне углов рассеяния $2\theta \ 3^{\circ} - 95^{\circ}$, шаг 0.008° , время набора спектра в точке 4 с. Для устранения влияния преимущественной ориентации и усреднения данных образец вращали в собственной плоскости со скоростью 15 об./мин.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В бессольватной форме N1-(дифенилфосфорил)ацетил-N4-фенил-тиосемикарбазид образует ромбические кристаллы (1) с одной молекулой в независимой части элементарной ячейки. Два его сольвата с ДМСО в соотношении 2:1 представлены в виде моноклинных (2) и триклинных (3) кристаллов с двумя независимыми молекулами тиосемикарбазида в элементарных ячейках.

В кристаллах 1 и 2 наблюдается идентичная конформация ациклического остова молекул, которая формируется за счет реализации внутримолекулярного взаимодействия типа N—H···O между атомом водорода H⁴ терминальной аминной группы и атомом кислорода O¹³ фосфорильной группы (рис. 1). Различие между двумя независимыми молекулами соединения 2 в основном связано с разворотами фенильных заместителей, что, вероятно, обусловлено формированием раз-

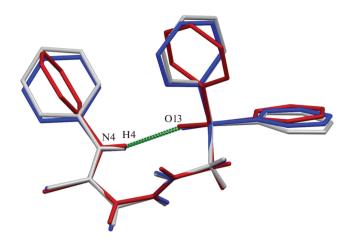


Рис. 1. Условное наложение независимых молекул соединений **1** и **2.** Пунктирной линией показана внутримолекулярная водородная связь N—H···O. Атомы водорода фенильных циклов на рисунке не привелены.

ных супрамолекулярных мотивов независимыми молекулами. Молекула A соединения $\mathbf 2$ близка по строению молекуле соединения $\mathbf 1$ и в кристалле они формируют идентичные супрамолекулярные мотивы, обсуждение которых будет представлено далее.

Расстояние О...Н в молекуле соединения 1 равно 2.54(6) Å, в молекулах A и B соединения 2-2.27(4) и 2.14(3) Å соответственно. Параметры сильных внутри- и межмолекулярных взаимодействий в кристаллах приведены в табл. 2 (геометрия индивидуальных молекул в кристаллах показана на рис. S1-S3 в дополнительных материалах).

Вероятно, в случае фосфорилацетильных производных тиосемикарбазидов расположение донора и акцептора водородной связи на разных концах молекулы и длина спейсера между ними предрасполагают к реализации внутримолекулярной водородной связи, что и наблюдается в молекулах кристаллов 1 и 2. С целью установления общности подобного взаимодействия был выполнен поиск тиосемикарбазидов, а также их ближайших структурных аналогов (схема 2) с идентичным расположением донора и акцептора водородной связи N-H--О в КБСД. Поиск был ограничен молекулами, ациклический остов которых содержит девять или десять атомов, в зависимости от типа акцептора – фосфорильного, карбонильного или сульфонильного.

Согласно результатам поиска в выборку вошли 32 соединения. Из рассмотрения был исключен ряд соединений со значительными отклонениями параметров взаимодействий от величин, соответствующих формальным критериям образования водородных связей (подробные сведения

 $N^{2B}-H^{2B}...O^{30}$

 $N^{4B} - H^{4B} - S^{3A}$

 $C^{12B} - H^{12D} \cdots O^{11B}$

 $C^{25B} - H^{25B} - O^{11B}$

<i>D</i> –H··· <i>A</i>	<i>D</i> –H, Å	H…∕A, Å	D···A, Å	∠ <i>D</i> Н <i>A</i> , град	Операция симметрии			
Соединение 1								
$N^4 - H^4 - O^{13}$	0.87(3)	2.54(6)	3.202(7)	133(6)				
$N^2 - H^2 - O^{13}$	0.88(6)	1.99(7)	2.836(6)	160(7)	-1/2 + x, y, 1/2 - z			
Соединение 2								
$N^{4A} - H^{4A} - O^{13A}$	0.88(4)	2.27(4)	3.126(4)	163(3)				
$N^{2A} - H^{2A} - O^{13A}$	0.88	2.31	2.931(4)	127	x, $1/2 - y$, $1/2 + z$			
N^{1A} $-H^{1A}$ O^{11A}	0.82(2)	2.53(2)	3.317(5)	161(3)	x, $1/2 - y$, $1/2 + z$			
N^{4B} - H^{4B} O^{13B}	0.83(3)	2.14(3)	2.945(4)	164(4)				
N^{1B} - H^{1B} O^{30}	0.85(3)	1.98(3)	2.778(4)	158(3)				
N^{2B} - H^{2B} O^{30}	0.82(3)	2.05(3)	2.826(5)	158(3)	1 - x, -y, 2 - z			
C^{12B} - H^{12C} O^{11B}	0.99	2.39	3.374(4)	172	-x, -y, 2-z			
Соединение 3								
N^{4A} $-H^{4A}$ $\cdots O^{13A}$	0.91(5)	2.13(5)	2.999(6)	160(5)				
N^{2A} $-H^{2A}$ $\cdot \cdot \cdot O^{13B}$	0.93(5)	2.02(5)	2.935(6)	170(5)				
N^{1A} $-H^{1A}$ O^{30}	0.82(3)	2.03(3)	2.809(5)	160(6)	1+x,y,z			
N^{1B} - H^{1B} O^{13B}	0.76(5)	2.13(5)	2.873(5)	167(5)	1-x, 1-y, 1-z			

2.882(6)

3.296(5)

3.350(6)

3.473(6)

Таблица 2. Параметры внутри- и межмолекулярных взаимодействий в кристаллах 1-3

2.13(4)

2.60(5)

2.40

2.55

приведены в табл. S1). Отметим, что в ряде соединений молекулы содержали несколько заданных для поиска фрагментов. Таким образом, в окончательной выборке оказались 25 соединений, 17 из которых представлены в виде кристаллосольватов. Важно отметить, что в кристаллах всех этих соединений реализуется внутримолекулярная водородная связь типа $X=0\cdots H-N$, где X=C, S, P. Расстояния О...Н лежат в диапазоне 2.05-2.40 Å и приведены в табл. 3. Заметим, что присутствие в кристаллах сольватных молекул, в том числе сильных акцепторов, таких как ДМСО, ДМФА,

0.78(4)

0.85(5)

0.99

0.95

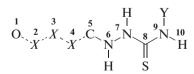


Схема 2. Молекулярный фрагмент, по которому осуществлялся поиск производных тиосемикарбазидов, аналогичных по строению соединениям 1–3. Пунктиром показаны ковалентные связи, тип которых варьируется.

не препятствует реализации внутримолекулярного связывания данного типа.

163(5)

140(4)

161

164

1 + x, y, z

1-x, 1-y, 1-z

2-x, 1-y, 1-z

2-x, 1-y, 1-z

Таким образом, для всех соединений данной выборки сохраняется эмпирическое правило: независимо от типа кристаллизации (в бессольватной форме или в виде кристаллосольвата), если в молекуле нет препятствий для свободного вращения вдоль одинарных связей, то ее конформация будет определяться рассмотренным выше внутримолекулярным взаимодействием.

Казалось бы, при полном подтверждении статистическими и собственными экспериментальными данными внутримолекулярного взаимодействия, при определенном положении акцептора водородной связи относительно атома водорода аминной группы как обязательного условия для тиосемикарбазидов существование кристаллической модификации с другой геометрией молекулы маловероятно. Однако именно в кристалле 3 другого сольвата фосфорилацетильного производного тиосемикарбазида с ДМСО реализуется кардинально отличающаяся конформация ациклического остова молекулы.

В кристалле соединения 3 две независимые молекулы характеризуются различными конформациями ациклического остова: описанной ранее "свернутой", стабилизированной внутримолекулярной водородной связью — для молекулы A с расстоянием О...Н 2.13(5) Å, и "линейной" — для молекулы B (рис. 2). Сравнение независимых молекул трех исследованных соединений указывает на отсутствие видимых причин для изменения характера поведения молекулы при кристаллизации. Вероятнее всего подобные изменения в кристалле 3 обусловлены не включением молекулы растворителя в кристаллическую структуру, а в большей степени влиянием кристаллического поля и молекулярного окружения.

Отметим, что по данным квантово-химических расчетов (B3LYP, 6-31G(d,p)) с оптимизацией геометрии независимых молекул кристаллов **2** и **3** установлено, что стабилизированная внутримолекулярным взаимодействием "свернутая" конформация менее выгодна (на 1.7 ккал/моль), чем "линейная" (данные расчетов приведены в дополнительных материалах, рис. S4—S7). Причины того, что на молекулярном уровне "линейная" конформация оказывается несколько выгоднее, не столь ясны и требуют дальнейшего анализа. Одной из вероятных причин может быть и влияние молекулярного окружения в кристалле.

Следует учитывать, что молекула фосфорилацетильного производного тиосемикарбазида содержит значительное количество активных функциональных групп, которые могут участвовать в межмолекулярных взаимодействиях различной природы и которые требуют отдельного анализа. Тем не менее сначала обратим внимание на реализацию в кристаллах классических межмолекулярных водородных связей. Выявление других аспектов формирования супрамолекулярных структур будет проведено на основе анализа поверхности Хиршфельда, которая дает визуальное представление о молекулярном окружении в кристаллах [29].

В качестве основного формирующего мотива в кристалле 1 можно выделить одномерную зигзагообразную цепочку, образованную за счет взаимодействий $N-H\cdots O$ с участием атома кислорода фосфорильной группы O^{13} ($N^2-H^2\cdots O^{13}$) и ориентированную вдоль оси, соответствующей наименьшему параметру элементарной ячейки a (рис. 3a). Одномерные цепочки упаковываются в кристалле по гексагональному типу (рис. 3б). Водородная связь $N^1-H^1\cdots O^{11}$ также стабилизирует подобные цепочечные супрамолекулярные мотивы.

Аналогичный супрамолекулярный мотив, ориентированный вдоль оси c (наименьший параметр элементарной ячейки), формируется в кристалле 2 молекулами A с участием аналогичных активных центров молекулы (N^{1A} — H^{1A} ... O^{11A}

Таблица 3. Параметр внутримолекулярной водородной связи $X=0\cdots N-H$ в соединениях, отобранных из КБСД и содержащих тиосемикарбазидный фрагмент

	Код	d(HO), Å		Код	d(HO), Å
1	REWVIP*	2.19	13	GAXKEY	2.38
2	CEFWOC*	2.07	14	GAXKIC	2.27
	CEFWOC*	2.09	15	IXONIU	2.28
	CEFWOC*	2.11	16	KAYTOU*	2.32
	CEFWOC*	2.11	17	KEQTOS*	2.11
	CEFWOC*	2.14	18	MATBOB*	2.23
	CEFWOC*	2.16	19	MATBOB02*	2.23
3	CICZEW*	2.33	20	MATJOJ*	2.21
4	CUNJOM*	2.14	21	MATJOJ02*	2.22
	CUNJOM	2.18	22	NOBJOG	2.35
5	CUNJUS*	2.27		OREWAL	2.31
6	CUNJUS01*	2.28	23	OREWAL02	2.32
7	CUNKAZ*	2.22	24	QAPPAB*	2.15
8	GEDFUT*	2.16	25	QAPPAB02*	2.15
9	GEDFUT	2.1	26	GEDGAA	2.24
	GEDGAA*	2.05	27	UYACUU	2.28
10	GEDGAA	2.13	28	ZINDOR	2.40
	GEDGAA	2.23			

^{*} Соединения представляют собой кристаллосольваты.

и N^{2A} — H^{2A} … O^{13A}). На поверхностях Хиршфельда для молекулы соединения **1** и молекулы A соединения **2** можно отметить различный характер во-

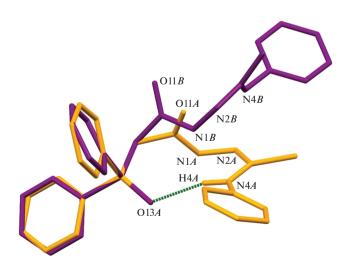


Рис. 2. Условное наложение двух независимых молекул соединения **3.** Пунктирной линией показана внутримолекулярная связь $N-H\cdots O$. Атомы водорода, за исключением H^{4A} , не приведены на рисунке.

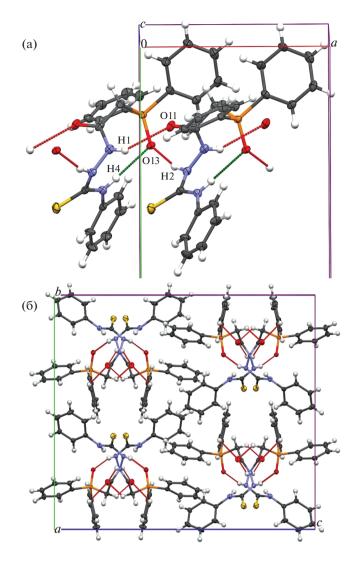


Рис. 3. Кристалл соединения **1:** а — фрагмент одномерной зигзагообразной цепочки; б — фрагмент упаковки одномерных мотивов, вид вдоль Oa.

влечения активных центров в формирование супрамолекулярного мотива (рис. S8).

Совершенно иную супрамолекулярную структуру формирует вторая независимая молекула в кристалле **2**, несмотря на то, что конформация ациклического остова молекул A и B одинакова. Две молекулы B образуют с участием двух молекул ДМСО замкнутый центросимметричный мотив — псевдотетрамер — за счет водородных связей $N-H\cdots O$ ($N^{1B}-H^{1B}\cdots O^{30}$ и $N^{2B}-H^{2B}\cdots O^{30}$) с расстояниями $O\dots H$ 2.13(5) и 2.13(4) Å (рис. 4).

На поверхности Хиршфельда для молекулы B можно выделить также пару концентрических красных зон, соответствующих центросимметричному неклассическому взаимодействию $C-H\cdots O(C^{12B}-H^{12C}\cdots O^{11B})$ с соседней молекулой B, связанной с исходной центром инверсии (рис. S9).

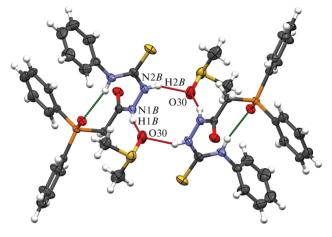


Рис. 4. Псевдотетрамер, образованный молекулами B в кристалле **2.** Пунктирными линиями показаны межмолекулярные взаимодействия.

За счет такого взаимодействия псевдотетрамеры связываются в одномерный мотив — H-цепочку вдоль оси a. Интересным аспектом этого взаимодействия является его участие в ориентировании фенильных колец дифенилфосфорильного фрагмента молекул B.

Таким образом, несмотря на одинаковую конформацию молекул, в кристалле 2 морфология супрамолекулярных мотивов, образованных отдельно независимыми молекулами А и В, кардинально различается. С учетом рассмотренных структурообразующих взаимодействий N-H--О и С-Н…О в кристалле 2 каждая из независимых молекул образует собственные одномерные Нцепочки различной морфологии, перпендикулярные друг другу. Каждая независимая молекула формирует из Н-цепочек собственный слой, и кристалл в целом представляет собой упаковку слоев, чередующихся вдоль оси b (рис. 5). Это приводит к пространственному разделению в кристалле двух независимых молекул и менее плотной упаковке. Так, коэффициенты упаковки молекул, по Китайгородскому, в кристаллах соединений 1 и 2 равны 67.9 и 65.6%.

В кристалле 3, несмотря на аналогичный с соединением 2 характер кристаллизации — с двумя независимыми молекулами соединения и одной молекулой ДМСО, пространственного разделения двух независимых молекул не наблюдается, что обусловлено формированием общего для них супрамолекулярного мотива. По-видимому, одной из причин этого является отмеченный ранее факт, что одна из двух независимых молекул в кристалле 3 находится в конформации, не характерной для производных тиосемикарбазидов с ациклическим остовом. Возможно, такая конформация обусловлена формированием (в качестве основного мотива) специфического супра-

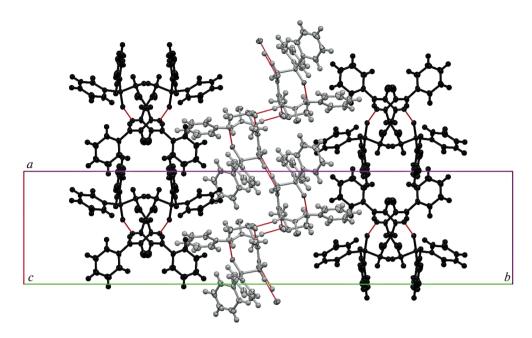


Рис. 5. Взаимное расположение независимых молекул A (показаны темно-серым цветом) и B (показаны светло-серым цветом) в кристалле 2.

молекулярного ассоциата с участием двух молекул A "свернутой" конформации, двух молекул B "линейной" конформации и двух молекул ДМСО, объединенных множеством взаимодействий $N-H\cdots O$ (рис. 6). Подобный мотив стабилизируют дополнительные взаимодействия $N^{4B}-H^{4B}\cdots S^{3A}$ с участием тионного фрагмента. На поверхности Хиршфельда молекулы B можно увидеть две пары симметричных концентрических красных зон, одна из которых соответствует не-

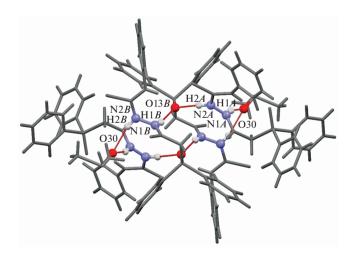


Рис. 6. Нульмерный ассоциат в кристалле 3, образованный четырьмя молекулами соединения и двумя молекулами растворителя. Шаро-стержневой моделью обозначены атомы, участвующие в образовании цепочки H-связей в супрамолекулярном мотиве.

классическому взаимодействию $C^{12B}-H^{12D}\cdots O^{11B}$, а вторая — взаимодействию $C^{25B}-H^{25B}\cdots O^{11B}$ (рис. S10), последнее ориентирует фенильные циклы дифенилфосфорильного фрагмента. За счет парных водородных связей $C^{12B}-H^{12D}\cdots O^{11B}$ ассоциаты связываются в одномерный цилиндрический мотив в направлении кристаллографической оси a, которая соответствует наименьшему параметру элементарной ячейки (рис. S11).

Выполненные порошковые дифракционные исследования показали, что вся масса поликристаллических образцов 1 и 3 соответствует теоретическим данным, рассчитанным по монокристальным данным (рис. 7), в то время как соединение 2, в котором формируются два разнонаправленных одномерных мотива, нестабильно и переходит в аморфное состояние.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основе собственных и литературных данных с использованием КБСД показано, что для всех производных тиосемикарбазидов рассмотренного типа в твердом состоянии характерно образование внутримолекулярной классической водородной связи, приводящей к "свернутой" конформации ациклического остова молекулы независимо от типа кристаллизации — в бессольватной форме или в виде кристаллосольватов. Преимущественный "свернутый" тип конформации молекул не исключает возможности образования за счет межмолекулярных водородных связей в кристаллах фосфорилацетильных производ-

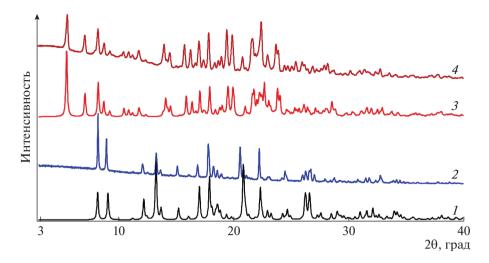


Рис. 7. Теоретические (1, 3) и экспериментальные (2, 4) порошковые дифрактограммы соединений 1 (1, 2) и 3 (3, 4).

ных тиосемикарбазида супрамолекулярных мотивов различной мерности и морфологии, в том числе приводящих к пространственному разделению в кристалле областей, занятых независимыми молекулами.

Конформационная лабильность, наблюдаемая для одной из независимых молекул в кристалле 3, вероятно, обусловлена вынужденным отклонением геометрии молекулы от "свернутой" конформации при формировании единой супрамолекулярной структуры капсульного типа молекулами обоих конформеров.

Монокристальные кристаллографические исследования проведены при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 19-33-60032) (А.И. Самигуллина), порошковые рентгенодифракционные эксперименты выполнены в рамках государственного задания ФИЦ КазНЦ РАН (А.Т. Губайдуллин). Синтез дифенилфосфорилацетильных производных тиосемикарбазида осуществлен при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 14-23-00073-п).

- Badshah S.l., Naeem A. // Molecules. 2016. V. 21. P. 1054. https://doi.org/10.3390/molecules21081054
- Feng M., Tang B., Liang S.H. et al. // Curr. Top. Med. Chem. 2016. V. 16. P. 1200. https://doi.org/10.2174/1568026615666150915111741
- Carta F., Scozzafava A., Supuran C.T. // Expert Opin. Ther. Pat. 2012. V. 22. P. 747. https://doi.org/10.1517/13543776.2012.698264
- Küçükgüzel G., Kocatepe A., De Clercq E. et al. // Eur. J. Med. Chem. 2006. V. 41. P. 353. https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2005.11.005

- Molnar M., Tomić M., Pavić V. // Pharm. Chem. J. 2018. V. 51. P. 1078. https://doi.org/10.1007/s11094-018-1743-3
- Plech T., Wujec M., Siwek A. et al. // Eur. J. Med. Chem. 2011. V. 46. P. 241. https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2010.11.010
- Mlahi M.R., El-Gammal O.A., Abdel-Rhman M.H., AbdAl-Gader I.M. // J. Mol. Struct. 2019. V. 1182. P. 168. https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2018.12.064
- 8. Kushawaha S.K., Dani R.K., Bharty M.K. et al. // J. Mol. Struct. 2014. V. 1063. P. 60. https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2014.01.043
- Pingaew R., Prachayasittikul S., Ruchirawat S. // Molecules. 2010. V. 15. P. 988. https://doi.org/10.3390/molecules15020988
- Cihan-Üstündag G., Gürsoy E., Naesens L. et al. // Bioorg. Med. Chem. 2016. V. 24. P. 240. https://doi.org/10.1016/j.bmc.2015.12.008
- Güniz Küçükgüzel S., Coşkun G.P. // Anti-Cancer Agents Med. Chem. 2016. V. 16. P. 1288. https://doi.org/10.2174/1871520616666160219160256
- Coşkun G.P., Djikic T., Hayal T.B. et al. // Molecules. 2018. V. 23. P. 2. https://doi.org/10.3390/molecules23081969
- Cowley A.R., Davis J., Dilworth J.R. et al. // Chem. Commun. 2005. V. 7. P. 845. https://doi.org/10.1039/b417206j
- Dayal D., Palanimuthu D., Shinde S.V. et al. // J. Biol. Inorg. Chem. 2011. V. 16. P. 621. https://doi.org/10.1007/s00775-011-0764-0
- Tang J., Yin H.-Y., Zhang J.-L. // Inorganic and Organometallic Transition Metal Complexes with Biological Molecules and Living Cells. Academic Press, 2017. Ch. 1. P. 1. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803814-7.00001-0
- 16. *Ahmed M.R.* // Eur. J. Med. Chem. 2019. V. 179. P. 335. https://doi.org/10.31838/ijpr/2019.11.04.011

- Li T., Wen G., Li J. et al. // Molecules. 2019. V. 24. P. 1490. https://doi.org/10.3390/molecules24081490
- Riyadh S.M., Gomha S.M., Mahmmoud E.A. // Curr. Org. Synth. 2017. V. 4. P. 3. https://doi.org/10.2174/1570179413666151218202004
- Zhang X., Lei P., Sun T. et al. // Molecules. 2017. V. 22.
 P. 1. https://doi.org/10.3390/molecules22122085
- Chambers C.C., Archibong E.F., Mazhari S.M. et al. // J. Mol. Struct. Theochem. 1996. V. 388. P. 161. https://doi.org/10.1016/S0166-1280(96)80029-7
- Saravanan R.R. et al. // Spectrochim. Acta. A. 2015.
 V. 139. P. 321. https://doi.org/10.1016/j.saa.2014.12.026
- Krutov I.A., Gavrilova E.L., Burangulova R.N. et al. // Russ. J. Gen. Chem. 2017. V. 87. P. 2794. https://doi.org/10.1134/S1070363218110051
- 23. APEX2 (Version 2.1), SAINTPlus. Data Reduction and Correction Program (Version 7.31A), Bruker Ad-

- vanced X-ray Solutions; BrukerAXS Inc.: Madison, WI. 2006.
- 24. *Sheldrick G.M.* SADABS, Program for Empirical X-ray Absorption Correction; Bruker-Nonius: Delft, 2004.
- 25. Sheldrick G.M. SHELXTL, Structure Determination Software Suite, v. 6.1, Bruker AXS, Madison: Wisconsin, USA, 2000.
- 26. *Farrugia L.J.* // J. Appl. Cryst. 1999. V. 32. P. 837. https://doi.org/10.1107/S0021889899006020
- 27. Spek A.L. // J. Appl. Cryst. 2003. V. 36. P. 7. https://doi.org/10.1107/S0021889802022112
- Macrae C.F., Edgington P.R., McCabe P. et al. // J. Appl. Cryst. 2006. V. 39. P. 453. https://doi.org/10.1107/S002188980600731X
- 29. *McKinnon J.J., Mitchell A.S., Spackman M.A.* // Chem. Eur. J. 1998. V. 4. P. 2136. https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-3765(19981102)4:11<2136::AID-CHEM2136>3.0.CO;2-G

_____ СТРУКТУРА ОРГАНИЧЕСКИХ ____ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 547.233.1; 547.233.3; 548.312.5

КОМПЛЕКСЫ НИТРИЛОТРИУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ С АМИНАМИ: МОЛЕКУЛЯРНЫЕ СТРУКТУРЫ НИТРИЛОТРИАЦЕТАТА 2-АМИНИЙЭТАНОЛА И НИТРИЛОТРИАЦЕТАТА БИС{2-АМИНИЙ-2-(ГИДРОКСИМЕТИЛ)ПРОПАН-1,3-ДИОЛА}

© 2021 г. Р. В. Румянцев¹, Н. В. Золотарева¹, О. В. Новикова¹, Б. И. Петров¹, Н. М. Лазарев¹, В. В. Семенов^{1,*}

¹ Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН, Нижний Новгород, Россия *E-mail: vvsemenov@iomc.ras.ru
Поступила в редакцию 23.06.2020 г.
После доработки 23.06.2020 г.
Принята к публикации 27.06.2020 г.

Нитрилотриуксусная кислота взаимодействует с 2-аминоэтанолом, 2-амино-2-(гидроксиметил) пропан-1,3-диолом и 2,2'-(этилендиокси)бис(этиламином), давая высокий выход солей: нитрилотриацетата 2-аминийэтанола $[HN^+(CH_2COO^-)_2(CH_2COOH) \cdot H_3N^+CH_2CH_2OH]_n$, нитрилотриацетата бис $\{2$ -аминий-2-(гидроксиметил) пропан-1,3-диола $\}$ $HN^+(CH_2COO^-)_3 \cdot 2H_3N^+C(CH_2OH)_3$ и нитрилотриацетата 2,2'-(этилендиокси)-бис(этиламиния) $HN^+(CH_2COO^-)_3 \cdot H_3N^+CH_2CH_2OCH_2CH_2$ $OCH_2CH_2N^+H_3$. Представлены молекулярные структуры нитрилотриацетата 2-аминийэтанола и нитрилотриацетата бис $\{2$ -аминий-2-(гидроксиметил) пропан-1,3-диола $\}$. Молекулы нитрилотриуксусной кислоты в нитрилотриацетате 2-аминийэтанола благодаря водородным связям $O\cdots H\cdots O$ между кислотными группами соседних молекул образуют полимерную цепочку. В свою очередь, в нитрилотриацетате бис $\{2$ -аминий-2-(гидроксиметил) пропан-1,3-диола $\}$ молекулы нитрилотриуксусной кислоты не образуют полимерную цепь. В кристаллах обоих соединений многочисленные взаимодействия $O\cdots H$ связывают соседние молекулы в бесконечную 3D-сеть.

DOI: 10.31857/S002347612103022X

ВВЕДЕНИЕ

Органические амины различного строения широко представлены [1] в перечне фармацевтических препаратов. Перевод их в водорастворимое состояние достигается посредством реакций с протонными кислотами. Соли аминов широко используются в фармацевтической промышленности. N-карбоксиметил-трис(гидроксиметил)аминометан (трицин) $(HOCH_2)_3C-NH_2^+-CH_2-COO^$ известен [2] как буфер в биохимических исследованиях и комплексобразователь для многих катионов металлов, а также как эффективная ловушка [3] гидроксильных радикалов. Его аналог — N-карбоксиэтил-трис(гидроксиметил)аминометан (гомотрицин) $(HOCH_2)_3C-NH_2^+-CH_2CH_2-COO^-)$ – используется [4] для связывания ионов TcO_4^{2-} с целью последующего введения в живой организм в качестве радиоактивной метки. Аминиевые производные триэтаноламина и 2-метилфеноксиуккислоты [HN(CH₂CH₂OH)₃]⁺[CH₃- C_6H_4 - CH_2COO] – "крезацин" и "трекрезан" – [5] применяются в медицине и сельском хозяйстве. Известно несколько примеров приложений солей аминов в синтезе. Ряд ионных жидкостей синтезирован из триэтаноламина и карбоновых кислот [6, 7], из хлористоводородного диэтаноламина и хлоридов железа(III) и кобальта(II) [8]. Фторхромат триэтиламиния предложен в [9] в качестве мягкого, стабильного и дешевого окислителя на основе шестивалентного хрома. Синтезированы и изучены кристаллическая и молекулярная структура сульфата трис(гидроксиметил)аминийметана [10] $[(HOCH_2)_3C-NH_3]_2^+[SO_4]^{2-}$, моногидрата сульфита N-(гидроксиэтил)этилендиаминия [11] [HOCH₂CH₂NH₂⁺CH₂CH₂NH₂⁺][SO₃]²⁻, трис(2-гидроксиэтил)аминиевой соли янтарной кислоты [12] 2[HN(CH₂CH₂OH)₃]⁺[O(O)C–CH₂CH₂– $C(O)O^{2-}$. Водорастворимые амины — 2-аминоэтанол, 2-амино-2-(гидроксиметил)пропан-1.3-диол и 2.2'-(этилендиокси)бис(этиламин) – использовали в качестве промоторов растворимости в синтезах труднорастворимых координационных соединений марганца(II) [13], железа(III) [14], кобальта(II) [15] и цинка(II) [16] — стимуляторов роста растений.

Методы получения и свойства аминопроизводных простых протонных кислот хорошо изучены. В настоящей работе сообщается о способах получения и очистки методом перекристаллизации солей аминов нитрилотриуксусной кислоты $N(CH_2COOH)_3$ (HTA) — доступного и широко используемого комплексообразующего реагента, называемого также комплексоном-1 [17]. Представлены молекулярные структуры комплексов HTA с 2-аминоэтанолом и 2-амино-2-(гидроксиметил)пропан-1,3-диолом. Исследованы основные геометрические характеристики, отвечающие межмолекулярным О···Н-взаимодействиям в кристаллах этих соединений.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методы анализа. ИК-спектры образцов соединений в виде суспензии в вазелиновом (область 1400—400 см⁻¹) и фторированном (4000—1400 см⁻¹) маслах между пластинами КВг регистрировали на ИК-фурье-спектрометре ФСМ 1201. Для рентгеноструктурного анализа (РСА) кристаллографические данные нитрилотриацетата 2-аминийэтанола и нитрилотриацетата бис{2-аминий-2-(гидроксиметил)пропан-1,3-диола} получены дифрактометре Bruker D8 Quest (графитовый монохроматор, MoK_{α} -излучение, $\lambda = 0.71073 \, \text{Å}$). Интегрирование экспериментальных наборов интенсивностей проведено при помощи программы SAINT [18]. Программа SADABS [19] использована для введения поправок на поглощение. Структуры решены с использованием программы SHELXT [20] и уточнены полноматричным МНК по F^2 в анизотропном приближении смещений всех атомов, кроме водорода, с помощью программы SHELXL[21]. Атомы водорода H(1)-H(7)в нитрилотриацетате 2-аминий этанола и Н(1)-Н(13) в нитрилотриацетате бис{2-аминий-2-(гидроксиметил)пропан-1,3-диола} локализованы из разностного фурье-синтеза. Остальные атомы водорода помещены в геометрически рассчитанные положения с фиксированными позиционными параметрами (модель "наездника"). Уточнение проводили в изотропном приближении при фиксированных тепловых смещениях ($U_{iso}(H) =$ $= 1.2 U_{eq}(C,N,O)$). Основные кристаллографические характеристики и параметры дифракционного эксперимента для нитрилотриацетата 2аминийэтанола и нитрилотриацетата бис{2-аминий-2-(гидроксиметил)пропан-1,3-диола приведены в табл. 1. Структуры депонированы в Кембриджской базе структурных данных (CCDC № 1983510 и 1983511 для нитрилотриацетата 2аминийэтанола и нитрилотриацетата бис{2-аминий-2-(гидроксиметил)пропан-1,3-диола соответственно).

Реактивы. В работе использовали: НТА квалификации Ч, ЛАБХИМ (Санкт-Петербург), ТУ 10329-74; 2-аминоэтанол квалификации Ч производства ООО "Синтез ОКА", г. Дзержинск, ТУ 2423-002-78722668-2010; 2-амино-2-(гидроксиметил)пропан-1,3-диол [трис(гидроксиметил)аминометан], Reanal, Budapest; 2,2'-(этилендиокси)бис(этиламин), Sigma-Aldrich Chemie GmbH.

Нитрилотриацетат 2-аминийэтанола. К суспензии 2.40 г (1.26×10^{-2} моль) НТА в 15 мл MeOHприливали раствор 1.54 г (2.52×10^{-2} моль) 2-аминоэтанола в 4 мл МеОН при перемешивании. Через 2 мин реакционная смесь потеряла текучесть из-за образования обильного белого творожистого осадка. После добавления 10 мл МеОН смесь размешивали, фильтровали, осадок промывали метанолом и нагревали в вакууме до 100°С. Получили $2.90 \, \Gamma \, (1.15 \times 10^{-2} \, \text{моль}, 91\%)$ нитрилотриацетата 2-аминийэтанола [{NH⁺(CH₂COO⁻)₂(CH₂COOH)} · $\cdot H_{3}N^{+}CH_{2}CH_{2}OH]_{n}$ в виде белого мелкодисперсного порошка. Кристаллы для РСА получали из раствора в МеОН с добавлением тетрагидрофурана (ТГФ). ИК-спектр: 3467, 3250, 3119, 3008, 1736, 1659, 1602, 1507, 1411, 1358, 1328, 1274, 1206, 1134, $1054, 997, 905, 833, 705, 687, 646, 598, 526, 458 \text{ cm}^{-1}$. В результате элементного анализа найдено: С 38.51, H 6.23 мас. %, $C_8H_{16}N_2O_7$. Вычислено: С 38.10, Н 6.39 мас. %.

Нитрилотриацетат бис{2-аминий-2-(гидроксиметил)пропан-1,3-диола}. Смешивали и растирали в ступке $2.00 \, \Gamma \, (1.05 \times 10^{-2} \, \text{моль}) \, \text{HTA} \, \text{и} \, 2.53 \, \Gamma$ $(2.09 \times 10^{-2} \text{ моль})$ 2-амино-2-(гидроксиметил)пропан-1,3-диола. Полученную смесь присыпали мелкими порциями при перемешивании к 50 мл МеОН. Колбу нагревали, через 30 мин большая часть суспензии растворилась, еще через 30 мин образовался тяжелый крупнозернистый осадок. Смесь фильтровали, осадок промывали метанолом, сушили на воздухе. Получили 3.60 г $(8.31 \times 10^{-3} \text{ моль}, 79\%)$ нитрилотриацетата бис{2аминий-2-(гидроксиметил)пропан-1,3-диола} $HN^{+}(CH_{2}COO^{-})_{3} \cdot 2H_{3}N^{+}C(CH_{2}OH)_{3}$. Кристаллы лля РСА получали при охлажлении насышенного раствора соединения в МеОН. ИК-спектр: 3372, 3220, 3083, 3038, 2999, 2701, 2612, 2582, 2207, 1974, 1712, 1629, 1593, 1539, 1498, 1402, 1319, 1253, 1221, 1206, 1134, 1081, 1060, 1030, 973, 911, 744, 699, 684 плечо, 628, 538, 491, 458 см⁻¹. В результате элементного анализа найдено: С 38.55, Н 7.25 мас. %, $C_{14}H_{31}N_3O_{12}$. Вычислено: С 38.80, Н 7.16 мас. %.

Нитрилотриацетат 2,2'-(этилендиокси)бис (этиламиния). К суспензии 2.00 г (1.05×10^{-2} моль) НТА в 30 мл MeOH приливали раствор 1.55 г (1.01×10^{-2} моль) 2,2'-(этилендиокси)бис(этиламина) в 20 мл MeOH. Смесь слабо нагрелась, через 10 мин стала прозрачной, еще через 10 мин помутнела и через 5 мин загустела. Добавляли 10 мл

Таблица 1. Основные кристаллографические характеристики, данные эксперимента и результаты уточнения структуры кристаллов нитрилотриацетата 2-аминийэтанола и нитрилотриацетата бис{2-аминий-2-(гидроксиметил)пропан-1,3-диола}

Соединение	Нитрилотриацетат 2-аминийэтанола	Нитрилотриацетат бис{2-аминий-2- (гидрокси-метил)пропан-1,3-диола}	
Брутто-формула	C ₈ H ₁₆ N ₂ O ₇	$C_{14}H_{31}N_3O_{12}$	
M	252.23	433.42	
Температура, К	298(2)	100(2)	
Сингония, пр. гр., Z	Триклинная, $P\overline{1}$, 2	Моноклинная, $P2_1/n$, 4	
$a,b,c, ext{Å}$	5.0434(2), 9.9734(5), 11.9952(6)	9.2950(3), 9.8870(4), 21.0680(8)	
α, β, γ, град	71.134(2), 89.531(2), 81.026(2)	90, 96.913(1), 90	
V , \mathring{A}^3	563.38(5)	1922.1(1)	
$\rho_{\scriptscriptstyle \mathrm{BH}\mathrm{^{\hspace{07cm} H}}},\mathrm{Mr/m^3}$	1.487	1.498	
μ , mm^{-1}	0.131	0.131	
Размер кристалла, мм	$0.21 \times 0.12 \times 0.05$	$0.24 \times 0.10 \times 0.04$	
F(000)	268	928	
θ, град	3.252-30.034	2.278-30.504	
Число отражений: измер. (N_1) ,	9149, 0.0227/3285	31947, 0.0621/5864	
R_{int} /независ. с $I > 2\sigma(I) (N_2)$			
R_1/wR_2 по N_1	0.0614/0.1479	0.0776/0.1072	
R_1/wR_2 по N_2	0.0506/0.1390	0.0476/0.0969	
S	1.020	1.013	
$\Delta \rho_{min}/\Delta \rho_{max}$, $3/Å^3$	-0.310/0.368	-0.347/0.456	

метанола, размешивали, фильтровали, осадок промывали метанолом, сушили, нагревая в вакууме до 100° С. Получили 2.80 г (8.26×10^{-3} моль, 78%) нитрилотриацетата 2,2'-(этилендиокси)бис(этиламиния) NH⁺(CH₂COO⁻)₃·H₃N⁺CH₂CH₂OCH₂CH₂OCH₂CH₂OCH₂CH₂N⁺H₃ в виде мягкого белого порошка. Перекристаллизацией из насыщенного раствора в метаноле получены мелкие кристаллы в виде тонких палочек. ИК-спектр: 3452, 3381, 3256, 3184 плечо (пл), 3059 пл, 3002, 2719, 2633, 2352, 2094, 1650, 1599, 1563 пл, 1534, 1414, 1364, 1331, 1313, 1271, 1218, 1191, 1155, 1119, 1057, 976, 914, 815, 705, 613, 532, 485 см⁻¹. В результате элементного анализа найдено: С 42.03, H 7.26, N 11.93 мас. %, $C_{12}H_{25}N_3O_8$. Вычислено: С 42.46, H 7.43, N 12.38 мас. %.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

ных игл, заключенных в смолу, от которой их не удалось отделить. Реакция в среде метанола приводила к образованию обильного осадка. Фильтрование и сушка в вакууме давали белый мелкодисперсный порошок. Из насыщенных растворов в метаноле или в метаноле—ТГФ при охлаждении были получены образцы кристаллов нитрилотриацетата 2-аминийэтанола и нитрилотриацетата бис{2-аминий-2-(гидроксиметил)пропан-1,3-диола} для РСА. Стехиометрия соединений оказалась различной. НТА присоединяла одну молекулу 2-аминоэтанола, две молекулы 2-амино-2-(гидроксиметил)пропан-1,3-диола и одну молекулу дифункционального 2,2'-(этилендиокси)бис(этиламина).

Рентгеноструктурные исследования показали, что молекулы НТА в нитрилотриацетате 2-аминийэтанола водородным связям благодаря О…Н…О между кислотными группами соседних молекул образуют бесконечную полимерную цепочку (рис. 1б). Один из атомов водорода этих двух -СООН-групп мигрирует к атому азота НТА. Третья кислотная группа остается в боковой цепи и находится в форме карбоксилат-аниона за счет передачи протона атому азота 2-аминоэтанола (рис. 1а). Таким образом, оба атома азота в структуре существуют в форме H_3N^+ и образуют цвиттер-ионы. Расстояния C(2)—O(1) и C(4)—O(3)в нитрилотриацетате 2-аминий этанола, которые

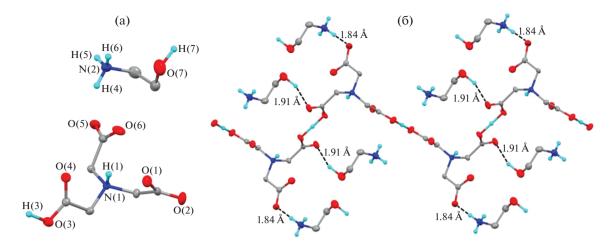


Рис. 1. Независимая часть (а) и фрагмент кристаллической упаковки (б) нитрилотриацетата (2-аминийэтанола) $[HN^+(CH_2COO^-)_2(CH_2COOH) \cdot H_3N^+ CH_2CH_2OH]_n$. Тепловые эллипсоиды приведены с 30%-ной вероятностью. Основные расстояния: O(1)-C(2) 1.285(2), O(2)-C(2) 1.221(2), O(3)-C(4) 1.277(2), O(4)-C(4) 1.223(2), O(5)-C(6) 1.257(2), O(6)-C(6) 1.241(2), O(7)-C(8) 1.414(3), O(7)-C(1) 1.495(2), O(7)-C(3) 1.486(2), O(7)-C(5) 1.494(2), O(7)-C(7) 1.476(3) Å.

непосредственно формируют полимерную цепь, несколько длиннее (1.285(2) и 1.277(2) Å), чем C(2)=O(2) и C(4)=O(4) соответствующих карбонильных групп (1.221(2) и 1.223(2) Å). В свою очередь, расстояния C(6)-O(5) и C(6)-O(6) третьей карбоксильной группы в нитрилотриацетате 2-аминийэтанола в значительной степени выровнены между собой, а их значения являются промежуточными (1.257(2) и 1.241(2) Å). Такое выравнивание длин связей C-O характерно для карбоксилат-анионов [22-24].

Атом водорода H(4) NH₃-группы 2-аминоэтанола образует водородную связь с атомом кислорода О(5) карбоксилат-аниона. Атом водорода Н(7) спиртовой группы этой же молекулы 2-аминоэтанола образует водородную связь с кислотным фрагментом соседней полимерной цепи HTA. Расстояния O(5)···H(4) и O(2)···H(7) составляют 1.84(3) и 1.91(3) Å соответственно. Отметим, что оба эти значения попадают в разряд так называемых "сокращенных контактов" [25]. Таким образом, между атомами кислорода и водорода соседних молекул существует специфическое взаимодействие, которое, как правило, существенно сильнее обычных ван-дер-ваальсовых взаимодействий. Фрагмент кристаллической упаковки, иллюстрирующий межмолекулярные "сокращенные контакты", представлен на рис. 1б. Также в кристалле нитрилотриацетата 2-аминийэтанола наблюдаются два укороченных (N-Н…О), одно (О-Н…О) и пять (С-Н…О) межмолекулярных расстояний. Геометрия указанных фрагментов приведена в табл. 2 и позволяет предположить [26-29] помимо двух сильных специфических взаимодействий наличие восьми более слабых контактов О...Н. За счет таких межмолекулярных О···Н-взаимодействий в кристаллах нитрилотриацетата 2-аминийэтанола молекулы 2-аминоэтанола связывают полимерные цепочки HTA в бесконечные 3D-сети.

ИК-спектр нитрилотриацетата 2-аминийэтанола согласуется с представленной структурой (рис. 2). Широкая интенсивная полоса поглощения 3300-2800 см $^{-1}$ обусловлена валентными колебаниями связей О-Н в димерах кислоты -С(О)О-Н ... О-СО)-, образующих основную полимерную цепь, и колебаниями связей N-H положительно заряженных групп $H_3N^+CH_2-$. На фоне этой широкой полосы проявляются три более узких интенсивных пика 3467, 3250, 3110 см $^{-1}$, которые следует отнести к колебаниям связей О-Н в спиртовых группировках 2-аминоэтанола двух типов: -O--H₃N+CH₂CH₂O-Н и H₃N+CH₂ CH₂O-Н…О-. Составная мультиплетная полоса в области 2800-2000 см-1 подтверждает наличие соли первичного амина $H_3N^+CH_2-$. В области 1800-1400 см-1 проявляются две полосы карбоксилатного аниона при 1602 и 1411 см $^{-1}$ и две полосы 1736 и 1659 cm^{-1} валентных колебаний группы С=О. Полоса средней интенсивности 1507 см-1 может быть обусловлена деформационными колебаниями связей N-H группы $H_3N^+CH_2-$.

НТА присоединяла две молекулы 2-амино-2-(гидроксиметил)пропан-1,3-диола с образованием нитрилотриацетата бис{2-аминий-2-(гидроксиметил)пропан-1,3-диола} (рис. 3а). В отличие от структуры нитрилотриацетата 2-аминийэтанола молекулы НТА в нитрилотриацетате бис{2-аминий-2-(гидроксиметил)пропан-1,3-диола} не образуют полимерной цепи. Атомы водорода двух кислотных групп НТА мигрируют к атомам азота

2-амино-2-(гидроксиметил)пропан-1,3-диола. Третья оставшаяся кислотная группа передает атом водорода атому азота НТА. Благодаря такому перераспределению протонов в кристалле структура нитрилотриацетата бис{2-аминий-2-(гидроксиметил)пропан-1,3-диола} может быть представлена в виде $\{HN^+(CH_2COO^-)_3\} \cdot 2\{H_3N^+C(CH_2OH)_3\}$. Все три кислотные группы нахолятся в анионной форме, а расстояния С-О в них в значительной степени выровнены (1.242(2)-1.263(2) Å). Такие значения согласуются со структурой нитрилотриацетата 2-аминий этанола и ранее опубликованными структурами с карбоксилат-анионами [22-24]. Отметим, что одна из молекул 2-амино-2-(гидроксиметил)пропан-1,3-диола локализована в кристалле таким образом, что образует с молекулой НТА сразу два сокращенных О...Н-контакта. Расстояние между атомом водорода аммонийного фрагмента Н(5) и атомом кислорода О(2) составляет 1.88(2) Å. а между гидроксильным атомом водорода Н(2) и кислородом О(1) той же кислотной группы HTA - 1.86(2) Å. Один из атомов кислорода этой группы также взаимодействует с гидроксильным атомом водорода другой молекулы 2амино-2-(гидроксиметил)пропан-1.3-диола: расстояние O(2)···H(10) составляет 1.90(2) Å. Две другие кислотные группы НТА также образуют О…Н-связи с двумя или тремя молекулами 2-амино-2-(гидроксиметил)пропан-1,3-диола (рис. 3б). Расстояния O(4)···H(6), O(4)···H(8), O(5)···H(3), O(5)···H(7) и O(6)···H(11) составляют 1.86(2), 1.88(2), 1.87(2), 1.94(2) и 2.00(2) Å соответственно. Еще образуются две связи О-Н-О и одна N-Н-О между атомами водорода 2-амино-2-(гидроксиметил)пропан-1,3-диола и соседними молекулами амина: O(7)···H(9) (1.89(2) Å), O(11)···H(4)(1.90(2) Å) и O(8)···H(13) (2.03(2) Å). Все эти расстояния также относятся к категории "сокрашенных контактов" [25] и свидетельствуют о наличии в кристалле нитрилотриацетата бис{2-аминий-2-(гидроксиметил)пропан-1,3-диола 11 специфических межмолекулярных взаимодействий. Фрагмент кристаллической упаковки, иллюстрирующий все межмолекулярные "сокращенные контакты", представлен на рис. 3б. Так же как и в случае нитрилотриацетата 2-аминийэтанола, в кристалле нитрилотриацетата бис{2-аминий-2-(гидроксиметил)пропан-1,3-диола дополнительно наблюдаются более слабые межмолекулярные взаимодействия N-H···O, О-H···O и С-H···O. Исследование геометрии указанных фрагментов (табл. 2) позволяет предположить [26-30] наличие в структуре дополнительно трех N-H-O-, одного О-Н О- и семи С-Н О-контактов. За счет реализации таких взаимодействий соседние молекулы в кристалле нитрилотриацетата бис{2аминий-2-(гидроксиметил)пропан-1,3-диола}, как и в кристалле нитрилотриацетата 2-аминийэтанола, формируют бесконечную 3D-сеть.

Таблица 2. Геометрические характеристики, соответствующие взаимодействиям С—Н···О, N—Н···О и О—Н···О в структурах нитрилотриацетата (2-аминийэтанола) и нитрилотриацетата бис{2-аминий-2-(гидроксиметил)пропан-1,3-диола}

<i>D</i> –H···O	<i>D</i> –H, Å	H⋯O, Å	<i>D</i> ⋯O, Å	∠ <i>D</i> НО, град
Нитрилотри	Нитрилотриацетат (2-аминийэтанола)			
O(1)-H(2)···O(1A)	1.236(1)	1.236(1)	2.473(2)	180
N(2)-H(4)···O(5)	0.97(3)	1.84(3)	2.788(2)	168(2)
$O(7)-H(7)\cdots O(2A)$	1.14(3)	1.91(3)	2.941(2)	148(2)
N(2)-H(6)···O(5A)	0.93(3)	2.21(3)	3.123(2)	168(2)
N(2)-H(5)···O(4A)	0.80(3)	2.44(2)	2.964(2)	124(2)
O(3)-H(3)···O(4A)	1.22(1)	2.48(1)	3.204(2)	116(1)
C(5)- $H(5B)$ ···O $(6A)$	0.97	2.24	3.063(2)	142
$C(3)$ $-H(3A)$ \cdots $O(2A)$	0.97	2.32	3.272(2)	167
C(1)- $H(1A)$ ···O(7 A)	0.97	2.46	3.395(2)	163
$C(5)-H(5A)\cdots O(5A)$	0.97	2.46	3.411(2)	168
$C(8)-H(8A)\cdots O(6A)$	0.97	2.53	3.380(2)	147
	1	1	1	1

Нитрилотриацетат бис{2-аминий-2-(гидроксиметил)пропан-1,3-диола

2-(гидроксиметил)пропан-1,3-диола}				
O(7)-H(2)···O(1)	0.85(2)	1.86(2)	2.694(2)	167(2)
N(2)-H(6)···O(4A)	0.90(2)	1.86(2)	2.753(2)	173(2)
O(8)-H(3)···O(5A)	0.85(2)	1.87(2)	2.716(2)	178(2)
O(10)-H(8)···O(4)	0.85(2)	1.88(2)	2.701(2)	163(2)
N(2)-H(5)···O(2)	0.93(2)	1.88(2)	2.811(2)	176(2)
O(11)-H(9)···O(7A)	0.84(2)	1.89(2)	2.710(2)	166(2)
O(9)-H(4)···O(11A)	0.84(2)	1.90(2)	2.742(2)	178(2)
O(12)-H(10)···O(2A)	0.87(2)	1.90(2)	2.760(2)	171(2)
N(2)-H(7)···O(5A)	0.93(2)	1.94(2)	2.859(2)	171(2)
N(3)-H(11)···O(6A)	0.94(2)	2.00(2)	2.890(2)	159(2)
N(3)-H(13)···O(8A)	0.90(2)	2.03(2)	2.901(2)	165(2)
N(3)-H(12)···O(7A)	0.92(2)	2.43(2)	3.123(2)	132(2)
N(3)-H(12)···O(1A)	0.92(2)	2.48(2)	3.172(2)	132(2)
N(3)-H(11)···O(3A)	0.94(2)	2.54(2)	2.963(2)	108(2)
O(10)-H(8)···O(3)	0.85(2)	2.56(2)	3.233(2)	137(2)
C(1)-H(1A)···O(10A)	0.99	2.18	3.148(2)	165
C(5)- $H(5B)$ ···O $(3A)$	0.99	2.38	3.311(2)	157
$C(1)-H(1B)\cdots O(12A)$	0.99	2.42	3.031(2)	119
C(5)-H(5A)···O(12A)	0.99	2.43	3.401(2)	167
$C(9)-H(9B)\cdots O(9A)$	0.99	2.48	3.328(2)	143
C(3)-H(3A)···O(9A)	0.99	2.58	3.447(2)	147
C(8)-H(8A)···O(3A)	0.99	2.58	3.559(2)	168

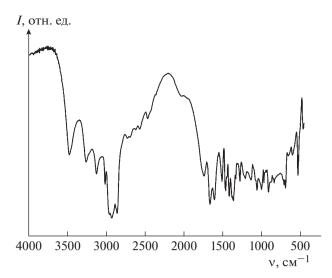


Рис. 2. ИК-спектр координационного полимера нитрилотриацетата 2-аминийэтанола $[HN^+(CH_2COO^-)_2-(CH_2COOH) \cdot H_3N^+CH_2CH_2OH]_{\it u}$.

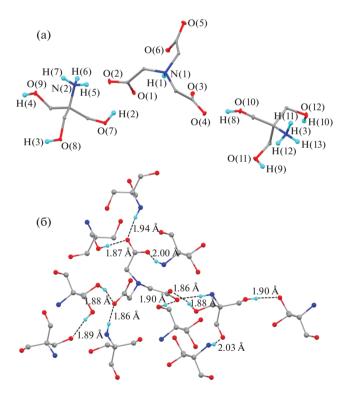


Рис. 3. Независимая часть (а) и фрагмент кристаллической упаковки (б) нитрилотриацетата бис{2-аминий-2-(гидроксиметил)пропан-1,3-диола}{ $HN^+(CH_2COO^-)_3$ } · $\cdot 2\{H_3N^+C(CH_2OH)_3\}$. Тепловые эллипсоиды приведены с 30%-ной вероятностью. Основные расстояния: O(1)-C(2) 1.255(2), O(2)-C(2) 1.258(2), O(3)-C(4) 1.242(2), O(4)-C(4) 1.263(2), O(5)-C(6) 1.255(2), O(6)-C(6) 1.251(2), O(7)-C(8) 1.422(2), O(8)-C(9) 1.423(2), O(9)-C(10) 1.415(2), O(10)-C(12) 1.410(2), O(11)-C(13) 1.423(2), O(12)-C(14) 1.416(2), N(1)-C(1) 1.485(2), N(1)-C(3) 1.486(2), N(1)-C(5) 1.493(2), N(2)-C(7) 1.500(2), N(3)-C(11) 1.510(2) Å.

Нитрилотриацетат 2,2'-(этилендиокси)бис(этиламиния) выпадал из раствора в виде очень мелких продолговатых кристаллов, не пригодных для проведения РСА. По данным элементного анализа соотношение HTA: амин составляло 1:1.

Исследования выполнены в рамках госзадания (Тема № 45.8 "Химия функциональных материалов", рег. № 0094-2016-0012) с использованием оборудования центра коллективного пользования "Аналитический центр ИМХ РАН" в Институте металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН в рамках федеральной целевой программы "Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014-2020 годы" (уникальный идентификатор проекта RFMEFI62120X0040). Работа поддержана Президиумом РАН (Программа № 35 "Научные основы создания новых функциональных материалов"). Монокристальные рентгеноструктурные исследования соединений проведены в рамках госзадания (Тема № 44.2, per. № AAAA-A16-116122110053-1).

- 1. *Граник В.Г.* Основы медицинской химии. М.: Вузовская книга, 2006. 383 с.
- 2. Пестов А.В., Вировец А.В., Подберезская Н.В., Ятлук Ю.Г. // Координац. химия. 2008. Т. 34. С. 3.
- Silva M.R., Paixao J.A., Beja A.M., da Veiga L.A. // Acta Cryst. C. 2001. V. 57. P. 421. https://doi.org/10.1107/S0108270100020266/bj1011sup1.cif
- Bridger et al. Eur. Pat. 569132 A1. // Chem. Abstr. 1994.
 V. 120. 49593f.
- 5. Воронков М.Г., Расулов М.М. // Хим.-фарм. журн. 2007. Т. 41. С. 1.
- Кондратенко Ю.А., Кочина Т.А., Фундаменский В.С. // Физика и химия стекла. 2016. Т. 42. С. 807.
- Кондратенко Ю.А., Няникова Г.Г., Молчанова К.В., Кочина Т.А. // Физика и химия стекла. 2017. Т. 43. С. 496.
- 8. Захаров М.А., Филатова Ю.В., Быков М.А. и др. // Координац. химия. 2020. Т. 46. С. 249. https://doi.org/10.31857/S0132344X20040076
- 9. Ghammamy Sh., Haskemzadeh A., Mazareey M. // Журн. орган. химии. 2005. Т. 41. С. 1790.
- Хома Р.Е., Гельмбольт В.О., Шишкин О.В. и др. // Журн. неорган. химии. 2014. Т. 59. С. 60. https://doi.org/10.7868/S0044457X14010061
- 11. *Хома Р.Е., Гельмбольт В.О., Шишкин О.В. и др. //* Журн. неорган. химии. 2014. Т. 59. С. 716.
- 12. *Логинов С.В., Даин И.А., Рыбаков В.Б. и др.* // Кристаллография. 2018. Т. 63. С. 65.
- 13. *Семенов В.В.*, *Золотарева Н.В.*, *Петров Б.И. и др.* // Изв. АН. Сер. хим. 2018. № 2. С. 336.
- Золотарева Н.В., Семенов В.В., Петров Б.И. // Журн. общ. химии. 2013. Т. 83. С.1985.

- Семенов В.В., Золотарева Н.В., Лазарев Н.М. и др. // Журн. общ. химии. 2017. Т. 87. С. 97.
- 16. Семенов В.В., Золотарева Н.В., Петров Б.И. и др. // Агрохимия. 2020. № 2. С. 51. https://doi.org/10.31857/S000218812002012X
- 17. Дятлова Н.М., Темкина В.Я., Попов К.И. Комплексоны и комплексонаты металлов. М.: Химия, 1988. 544 с.
- SAINT, Data Reduction and Correction Program, Bruker AXS, Madison, WI, 2014.
- Krause L., Herbst-Irmer R., Sheldrick G. M., Stalke D. // J. Appl. Cryst. 2015. V. 48. P. 3. https://doi.org/10.1107/S1600576714022985
- 20. *Sheldrick G.M.* // Acta Cryst. A. 2015. V. 71. P. 3. https://doi.org/10.1107/S2053273314026370
- 21. *Sheldrick G.M.* // Acta Cryst. C. 2015. V. 71. P. 3. https://doi.org/10.1107/S2053229614024218
- Janczak J. // J. Mol. Struct. 2019. V. 1182. P. 9. https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2019.01.027
- 23. *Zakharov B.A., Tumanov N.A., Boldyreva E.V.* // Cryst. Eng. Commun. 2015. V. 17. P. 2074. https://doi.org/10.1039/C4CE02550D

- 24. *Kraus T., Budesinsky P., Cisarova I., Zavada J.* // Angew.Chem. 2002. B. 41. S. 1715. https://doi.org/10.1002/1521-3773(20020517)41:10<1715:AID-ANIE1715>3.0.CO;2-K
- 25. Зефиров Ю.В., Зоркий П.М. // Успехи химии. 1995. Т. 64. С. 446.
- Sarkhel S., Desiraju G.R. // Proteins. 2004. V. 54. P. 247. https://doi.org/10.1002/prot.10567
- Krishnamohan Sharma C.V., Panneerselvam K., Pilati T., Desiraju G.R. // J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2. 1993. P. 2209. https://doi.org/10.1039/P29930002209
- 28. *Grabowski S.J.* // Tetrahedron. 1998. V. 54. P. 10153. https://doi.org/10.1016/S0040-4020(98)00607-3
- Lo Presti L., Soave R., Destro R. // J. Phys. Chem. B. 2006. V. 110. P. 6405. https://doi.org/10.1021/jp056823y
- Steiner T., Saenger W. // J. Am. Chem. Soc. 1992.
 V. 114. P 10146.
 https://doi.org/10.1021/ja00052a009

____ СТРУКТУРА МАКРОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ____ СОЕДИНЕНИЙ

УЛК 548.73

ПОЛУЧЕНИЕ, КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ И ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫЕ РЕНТГЕНОВСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ КРИСТАЛЛОВ МУТАНТА КАРБОКСИПЕПТИДАЗЫ Т С ГИДРОФИЛИЗИРОВАННЫМ КАРМАНОМ ПЕРВИЧНОЙ СПЕШИФИЧНОСТИ

© 2021 г. В. Х. Акпаров^{1,*}, Г. Е. Константинова¹, В. И. Тимофеев^{1,2,**}, И. П. Куранова^{1,2}

¹ Национальный исследовательский центр "Курчатовский институт", Москва, Россия

 2 Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" РАН, Москва, Россия *E-mail: valery@akparov.ru

> **E-mail: tostars@mail.ru После доработки 09.11.2020 г.

Поступила в релакцию 12.10.2020 г. Принята к публикации 09.11.2020 г.

Мутантная форма крабоксипептидазы Т из Thermoactinomyces vulgaris КПТ11QG, содержащая замены L211O, T262S, L254S, A251S, закристаллизована методом висячей капли. Кристаллы принадлежали к пр. гр. P6(3)22. От выращенных кристаллов на синхротроне ESRF (Франция, станция ID23-1) собран рентгенодифракционный набор, позволяющий определить структуру мутанта при разрешении 2.6 Å.

DOI: 10.31857/S0023476121030024

ВВЕДЕНИЕ

Карбоксипептидаза Т (КПТ) из Thermoactinomyces vulgaris относится к группе пищеварительных карбоксипептидаз термофильных микроорганизмов. Она способна осуществлять катализ при повышенных температурах с высокой скоростью и благодаря этому имеет преимущество при использовании в ряде биотехнологических процессов. КПТ обладает широкой субстратной специфичностью, отщепляя как заряженные, так и (преимущественно) гидрофобные остатки с С-конца пептидов [1]. Благодаря этому ее субстратная селективность может быть изменена с помощью мутагенеза в широком диапазоне, что в целом делает КПТ привлекательным объектом белковой инженерии.

Одной из важнейших областей применения карбоксипептидаз является применение в биотехнологическом производстве инсулина. При этом используется карбоксипептидаза В (КПВ), обладающая селективностью к положительно заряженным аминокислотным остаткам. Для создания на основе КПТ фермента с КПВ-подобной селективностью был проведен ряд исследований по последовательному замещению структурных детерминант КПТ на соответствующие детерминанты КПВ [2-8]. Наибольший успех был достигнут благодаря единственной мутации L211O, затрагивающей консервативный 211-й остаток лейцина,

присутствующий и в КПТ, и в КПВ, и в гидрофобно-специфичной КПА [6]. Замена остатков кармана первичной селективности КПТ на соответствующие остаки КПВ оказалась неэффективной [3]. Незначительное влияние на субстратную селективность КПТ оказали и структурные ионы кальция, отсутствующие в КПВ [9].

Сравнение кристаллических структур КПВ и КПТ в комплексе с аналогами переходного состояния показало, что между аминокислотными остатками кармана первичной селективности КПВ и лигандом находится цепочка из фиксированных молекул воды, создающая своего рода ледяную капсулу вокруг лиганда [10]. В КПТ такой элемент кармана первичной специфичности отсутствовал. Известно, что связанные в активном центре молекулы воды в некоторых случаях оказывают влияние на связывание субстратов ферментами [11]. В связи с этим в настоящей работе был получен мутант КПТ, содержащий наряду с мутацией L211Q замены нескольких гидрофобных остатков кармана первичной специфичности на гидрофильный остаток серина: T262S, L254S, A251S (КПТSSSQ). Гидроксильные группы серинов могли имитировать гидроксильные группы молекул воды или служить центрами гидратации кармана первичной селективности. Для изучения влияния гидрофилизации на строение кармана первичной селективности мутант KПTSSSQ был

Таблица 1. Статистические характеристики набора, собранного от кристалла КПТSSSQ

	•			
Обработка набора				
Пр. гр.	P6(3)22			
a = b, c, Å	158.278, 104.610			
$\alpha = \beta$, γ , град	90, 120			
Разрешение, Å	30.0-2.60 (2.74-2.60)			
Количество независимых	23 589 (3397)			
рефлексов				
Полнота, %	97.88 (98.77)			
$I/\sigma(I)$	3.77 (2.04)			
Rmrgd-F, %	16.9 (57.0)			

Примечание. В скобках приведены значения для последней оболочки.

закристаллизован в присутствии осадителя сульфата аммония и для выращенных кристаллов был получен набор дифракционных данных.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Мутантный вариант гена pro-cpTSSSQ получен из ООО "Евроген", Россия. Наличие мутаций было подтверждено секвенированием.

Получение рекомбинантной КПТSSQ. Экспрессию гена pro-cpTSSSQ проводили в клетках Escherichia coli BL21(DE3) pLysS (Novagene) согласно инструкции производителя [12]. После индукции экспрессии с помощью изопропил-β-D-тиогалактопиранозида (IPTG) клетки разрушали ультразвуком.

Выделение pro-cpTSSSQ из телец включения проводили как описано в [13]. Для получения зрелого фермента к раствору pro-cpTSSSQ добавляли субтилизин 72 в соотношении КПТ к субтилизину 200: 1 (по массе) и инкубировали 4 ч при 37°C. Субтилизин инактивировали добавлением диизопропилфторфосфата. Раствор с активированной КПТ снова концентрировали ультрафильтрацией до объема 2 мл и центрифугировали для удаления осадка. После концентрирования раствор фермента подкисляли до рН 6.0, прибавляя 100 мМ MES/NaOH, pH 5.8, наносили на колонку с аффинным сорбентом CABS-Сефарозой [14] (объем колонки 20 мл), уравновешенную 10 мМ буфером MES/NaOH, pH 6.0, содержавшим 0.5 M NaCl, 10 мM CaCl_2 и 0.1 мM ZnSO_4 , промывали колонку этим же буфером и затем элюировали KПTSSSQ 10 мМ буфером Tris/HCl, pH 9.0. Фракции, содержащие активный белок, объединяли, концентрировали до объема 1 мл, проводили замену буфера на буфер для кристаллизации (0.01 М MES/NaOH, pH 6.0, содержащий 1 мМ CaCl₂, 0.1 мM ZnSO₄, 5% MPD и 0.25 M NaCl) путем разбавления раствора белка до 10 мл этим буферным

раствором с последующим концентрированием до 1 мл на ультрафильтрационной ячейке Амикон (Миллипор, США) с целлюлозной мембраной на 10 кДа. Операцию концентрирование—разбавление повторяли трижды, после чего белок доводили до концентрации 10 мг/мл по Брэдфорду [15] и стерильно фильтровали с помощью центрифужных патронов Centripack. Далее раствор использовали для кристаллизации белка. Отсутствие субтилизиновой активности было подтверждено с помощью специфического хромогенного субстрата ZAALpNA.DsNa-ПААГ электрофорез проводили согласно [16].

Кристаллизация КПТSSSQ. Кристаллы КПТSSSQ выращены методом висячей капли. Раствор осадителя содержал 1.6 М сульфата аммония в 10 мМ буфере MES/NaOH, pH 6.0, содержавшем 0.5 М NaCl, 10 мМ CaCl₂, 0.1 мМ ZnSO₄. Кристаллы появлялись в течение четырех суток. Кристаллы для сбора дифракционных данных извлекали из капилляра в раствор осадителя и после перенесения в криораствор замораживали в парах жидкого азота. Кроме компонентов осадителя криораствор содержал 20 мас. % глицерина.

Сбор и обработка дифракционных данных. От выращенных кристаллов при температуре 100 К собран дифракционный набор до разрешения 2.6 Å на синхротоне ESRF (Франция, станция ID23-1). В качестве детектора использовали Pilatus_6M_F. Дифракционные данные были получены методом вращения от одного кристалла при расстоянии между кристаллом и детектором 377.89 мм и длине волны 1 Å; углы качания и вращения 0.1° и 90° соответственно. Обработку набора экспериментальных интенсивностей проводили с помощью программы iMosflm [17]. Статистические характеристики набора приведены в табл. 1. Кристаллы относятся к пр. гр. *P*622. В независимой части ячейки содержится одна молекула фермента.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Выращенные кристаллы КПТSSSQ дифрагировали до разрешения 2.6 Å и принадлежали к пр. гр. P6(3)22 со следующими параметрами элементарной ячейки: a=b=158.278, c=104.610 Å, $\alpha=\beta=90^\circ, \gamma=120^\circ$. Выращенный кристалл в криопетле показан на рис. 1.

Оценка содержания растворителя в элементарной ячейке по методу Мэттьюса [18], проведенная с помощью программного пакета ССР4 [19], показала, что в независимой части ячейки содержится одна субъединица белка. Коэффициент Мэттьюса составляет 5.18, в элементарной ячейке содержится 76.25% растворителя. Полученный набор позволяет установить структуру мутантной формы КПТSSSQ при разрешении 2.6 Å.

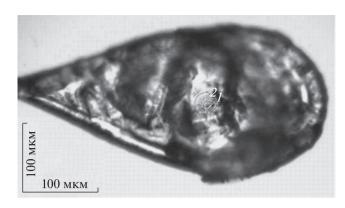


Рис. 1. Кристалл КПТSSSQ в криопетле.

Пространственная группа кристаллов мутанта КПТSSSQ совпадает с пространственной группой кристаллов фермента дикого типа. Замена четырех аминокислотных остатков (T262S, A251S, L254S, L211Q) не привела к изменению пространственной группы кристаллов, как это произошло в случае КПТ11QG (G215S, A251G, T257A, D260G, T262D, L254I, ins253T) [20].

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 19-04-00220) в части выделения и очистки белка и выращивания кристаллов в условиях невесомости, а также при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках выполнения работ по Государственному заданию ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" РАН в части получения и обработки рентгенодифракционных наборов.

- Stepanov V.M. // Methods Enzymol. 1995. V. 248. P. 675.
- 2. *Akparov V.K., Grishin A.M., Timofeev V.I., Kuranova I.P.* // Crystallography Reports. 2010. V. 55. № 5. P. 802. https://doi.org/10.1134/S10637745100501473

- 3. *Akparov V.K.*, *Grishin A.M.*, *Yusupova M.P. et al.* // Biochemistry. (Mosc). 2007. V. 72. № 4. P. 416. https://doi.org/10.1134/S0006297907040086
- 4. *Akparov V., Timofeev V., Khaliullin I. et al.* // J. Biomol. Struct. Dyn. 2018. V. 36. № 15. P. 3958. https://doi.org/10.1080/07391102.2017.13042425
- 5. Akparov V.K, Timofeev V.I., Kuranova I.P., Rakitina, T.V.// Acta Cryst. F. 2018. V. 74. № 10. P. 638. https://doi.org/10.1107/S2053230X18011962
- 6. Akparov V.K., Timofeev V.I., Khaliullin I.G., Švedas V. et al. // FEBS J. 2015. V. 282. № 7. P. 1214. https://doi.org/10.1111/febs.13210
- 7. Akparov V.K., Timofeev V.I., Konstantinova G.E. et al. // PLoS One. 2019. V. 14. № 12. P. 1. https://doi.org/10.1371/journal.pone.0226636
- 8. *Акпаров В.Х., Тимофеев В.И., Куранова И.П.* // Кристаллография. 2011. Т. 56. № 4. С. 641.
- 9. Гришин А.М., Акпаров В.Х., Честухина Г.Г. // Биохимия. 2008. Т. 73. № 10. С. 1422.
- Akparov V.K., Sokolenko N., TimofeevV., Kuranova I. // Acta Cryst. F. 2015. V. 71. P. 1335. https://doi.org/10.1107/S2053230X15016799
- 11. *Lenz S., Wetmore S.* // Biochemistry. 2016. V. 55. № 5. P. 798.
- 12. Novagen pET System Manual TB055 7th Ed. // Novagen Madison W.I. 1997.
- 13. *Trachuk L., Letarov A., Kudelina I.A. et al.* // Protein Expr. Purif. 2005. V. 40. № 1. P. 51. https://doi.org/10.1111/j.1432-1033.1992.tb17184.x
- 14. *Cueni L.B.*, *Bazzone T.J.*, *Riordan J.F.*, *Vallee B.L.* // Anal Biochem. 1980. V. 107. № 2. P. 341. http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/7435967
- 15. Bradford M.M. // Anal. Biochem. 1976. V. 72. P. 248.
- 16. Laemmli U.K. // Nature. 1970. V. 227. № 5259. P. 680.
- 17. Battye T., Kontogiannis L., Johnson O., Powell H.R. // Acta Cryst. D. 2011. V. 67. Pt 4. P. 271. https://doi.org/10.1107/S0907444910048675
- 18. Mattews B.W. // J. Mol. Biol. 1968. V. 33. P. 491.
- 19. *Winn M.D.*, *Ballard C.C.*, *Cowtan K.D. et al.* // Acta Cryst. D. 2011. V. 67. № 4. P. 235. https://doi.org/10.1107/S0907444910045749
- 20. Акпаров В.Х., Константинова Г.Е., Тимофеев В.И. и др. // Кристаллография. 2020. Т. 65. № 6. С. 896. https://doi.org/10.31857/s0023476120060053

_____ ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА __ КРИСТАЛЛОВ

УДК 535.34; 548.0 : 546.641

СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ИОНОВ НЕОДИМА В РЕШЕТКЕ КРИСТАЛЛОВ ТИТАНАТА ГАДОЛИНИЯ

© 2021 г. П. А. Арсеньев¹, Г. Н. Ткачук^{2,*}

¹ Национальный исследовательский университет "МЭИ", Москва, Россия
² Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет),
Долгопрудный, Россия

*E-mail: Tkachuk. GN@phystech.edu Поступила в редакцию 17.07.2020 г. После доработки 31.08.2020 г. Принята к публикации 18.09.2020 г.

Рассмотрена возможность использования монокристаллов титаната гадолиния в квантовой электронике. Данное соединение выбрано в результате рассмотрения возможных устойчивых химических соединений в системе оксид гадолиния—оксид титана. Разработана технология выращивания монокристаллов титаната гадолиния, легированных ионами неодима, методом оптической зонной плавки, исключающей возможность загрязнения материала в процессе выращивания кристалла. Проведены исследования спектров поглощения, спектров люминесценции в интервале от гелиевых до комнатных температур и генерации вынужденного излучения в данном материале при использовании в качестве активаторных центров ионов неодима. На базе анализа спектроскопических данных построена диаграмма энергетических уровней иона Nd^{3+} в решетке титаната гадолиния. Показано, что в решетке титаната гадолиния могут присутствовать как минимум три вида оптических центров, содержащих ионы Nd^{3+} .

DOI: 10.31857/S0023476121030048

ВВЕДЕНИЕ

Работа посвящена исследованию спектроскопических свойств монокристаллов титаната гадолиния, легированного ионами неодима. Стехиометрический состав кристаллов соответствует формуле $Gd_{1.85}Nd_{0.15}Ti_2O_7$ и относится к структурному типу пирохлора. Это соединение плавится конгруэнтно при температуре 1820 K.

Данный кристалл представляет несомненный интерес в качестве перспективного лазерного материала [1-3]. Он обладает прочной кристаллической решеткой, характеризующейся высокой температурой плавления и способной выдерживать интенсивные потоки светового излучения. В качестве активаторного иона используется ион неодима, позволяющий получать генерацию лазерного излучения при комнатной и более низких температурах в непрерывном и частотных режимах. Рассматриваемая матрица позволяет изоморфно вводить в нее ионы неодима без ухудшения степени ее структурного совершенства. Отсутствие изоморфных переходов в данной матрице в диапазоне от температуры плавления до рабочих температур определяет большой ресурс использования исследуемого кристалла в качестве активного материала для оптических квантовых генераторов. Возможность введения в матрицу ионов редкоземельной группы позволяет получить кристаллическую матрицу для лазеров, работающих во всем оптическом диапазоне спектра, при различных редкоземельных активаторных центрах.

Кристаллы титанатов в настоящее время являются перспективными для создания оптически активных сред. Примером таких материалов являются кристаллы титаната бария, обладающие рядом интересных свойств: сегнетоэлектрических, пьезоэлектрических и др. [4—6].

РОСТ КРИСТАЛЛОВ

Кристаллы для исследования выращены методом оптической зонной плавки. Такой метод позволяет получать совершенные кристаллы в любой атмосфере, в широком диапазоне температур и без загрязнения материала в процессе выращивания [1—3]. Выращенные кристаллы позволяли после обработки получать образцы цилиндрической формы диаметром 5 мм и длиной 50 мм для исследования эффекта лазерной генерации и пластины для спектроскопических исследований. Наличие в структуре матрицы мест, куда могут изоморфно входить ионы редкоземельной

Таблица 1. Значения энергий штарковских компонент иона Nd^{3+} в монокристаллах $Gd_2Ti_2O_7$ при $T=77~{\rm K}$

Термы	Энергетические уровни иона Nd^{3+} в $Gd_2Ti_2O_7$, см $^{-1}$	ΔE , cm ⁻¹	
$^{4}I_{9/2}$	0, 85, 189, 373, 951	951	
$^{4}I_{11/2}$	1911, 1972, 2025, 2061, 2181*		
$^{4}F_{3/2}$	11468, 11553	85	
$^{2}P_{1/2}$	23207		
Центр типа II			
$^{4}I_{9/2}$	0, 100, 293, 409, 615	615	
$^{4}I_{11/2}$	2042, 2088, 2159, 2197, 2124, 2288*	246	
$^{4}F_{3/2}$	11 521, 11 598	77	
$^{2}P_{1/2}$	23343		
Центр типа III			
$^{4}I_{9/2}$	0, 139, 205, 496, 966	966	
$^{4}I_{11/2}$	2141, 2185		
$^{4}F_{2}$	11 538, 11 614	76	
${}^{2}P_{1/2}$	23264		

^{*} Разделение линий по оптическим центрам проводилось при 4.2 К.

группы, а также конгруэнтный характер плавления соединения позволяют получать кристаллы необходимого оптического качества, легированные практически любыми ионами редкоземельной группы. Спектроскопические исследования проводили на дифракционных спектрометрах ДФС-8 и СДЛ-1, позволяющих исследовать спектры люминесценции и поглощения при температурах 4.2, 77 и 300 К в диапазоне длин волн от 300

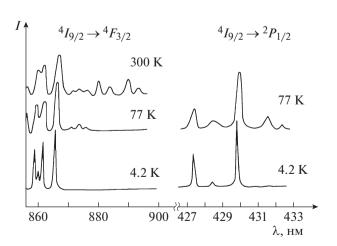


Рис. 1. Спектры поглощения ${\rm Nd}^{3+}$ в кристаллах ${\rm Gd}_2{\rm Ti}_2{\rm O}_7$ при разных температурах.

до 2400 нм. В области 250—400 нм в матрице наблюдаются широкие линии поглощения, связанные с поглощением трехвалентных ионов титана, обычно присутствующих в данных кристаллах вследствие наличия дефектов структуры и неконтролируемых примесей. Эти полосы могут быть устранены отжигом в окислительной атмосфере при температурах 700—900 К.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

Для определения энергий штарковских компонент основного состояния трехвалентного иона неодима $^4I_{9/2}$ проведено исследование спектров поглощения, соответствующих переходам $^4I_{9/2} \rightarrow ^2P_{1/2}$ и $^4I_{9/2} \rightarrow ^4F_{3/2}$. Полученные графики при температурах 4.2, 77 и 300 К представлены на рис. 1. На рис. 2 представлен обзорный спектр поглощения кристалла $\mathrm{Gd}_2\mathrm{Ti}_2\mathrm{O}_7$ в области 400—1000 нм при температуре 300 К. Анализ рисунков указывает на наличие в данном кристалле по крайней мере трех видов оптических центров, содержащих ионы неодима Nd^{3+} .

Исследования спектров поглощения, соответствующих переходам $^4I_{9/2} \rightarrow ^4F_{3/2}$ и $^4I_{9/2} \rightarrow ^2P_{1/2}$, позволили установить значения энергий штарковских уровней терма $^4I_{9/2}$ для трех основных типов центров. Полученные результаты приведены в табл. 1.

Детальное исследование спектров люминесценции, соответствующих переходам ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ (рис. 3а), ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ (рис. 3б) и ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ при различных температурах, а также изучение соответствующих полос поглощения позволили опре-

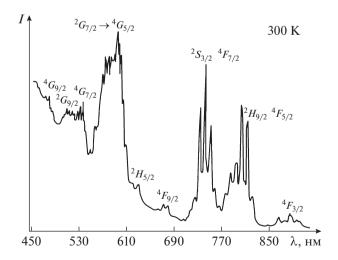


Рис. 2. Спектр поглощения кристалла $\mathrm{Gd}_2\mathrm{Ti}_2\mathrm{O}_7$ при температуре 300 K.

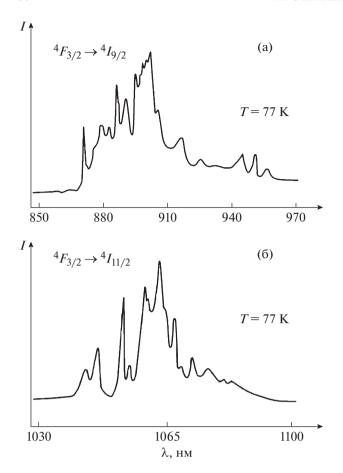


Рис. 3. Спектры люминесценции в кристаллах $Gd_2Ti_2O_7$ при температуре 77 K, соответствующие переходам ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ (а) и ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ (б).

делить диаграмму наиболее важных (с точки зрения получения лазерной генерации) энергетических уровней трех типов оптических центров и иона Nd^{3+} в решетке $\mathrm{Gd_2Ti_2O_7}$. Энергии штарковских компонент основных термов представлены в табл. 1. Отметим довольно сильное расщепление термов $^4I_{9/2}$, $^4I_{11/2}$ (центры типов I, III), указывающее на довольно низкую симметрию кристалла (ниже D_{3d}) [4].

Исследование генерации вынужденного излучения проводили на цилиндрических элементах

диаметром 2.5 мм с плоскопараллельными торцами с нанесенными на них селективными зеркалами, обеспечивающими частичный выход излучения через одно из них. Для монокристаллов $Gd_2Ti_2O_7 + Nd$ получена генерация как при комнатной, так и при азотной температурах. При $T=300~\mathrm{K}$ генерация наблюдалась на длине волны генерации $\lambda_{\mathrm{reh}} \approx$

 pprox 1060 нм, соответствующей переходу $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$, при импульсном пороге генерации $P_{\rm пор} = 25$ Дж. При T = 77 К излучение наблюдалось на длине волны $\lambda_{\rm reh} \approx 1060$ нм при $P_{\rm пор} = 19$ Дж. Измеренное при T = 300 К время жизни метастабильного уровня $^4F_{3/2}$ иона ${\rm Nd}^{3+}$ в исследованных матрицах ${\rm Gd}_{1.85}{\rm Nd}_{0.15}{\rm Ti}_2{\rm O}_7$ составляло $\tau = 95$ мкс.

выводы

Впервые исследован новый лазерный материал — титанат гадолиния, легированный ионами неодима. Исследования этого материала обусловлены анализом имеющихся в литературе данных о возможных структурах этого состава. Впервые получены монокристаллы данного материала. Впервые получен эффект лазерной генерации и исследованы спектроскопические свойства иона неодима в рассматриваемой матрице. Сделано предположение о возможности расширения материалов этого класса за счет использования других ионов редкоземельной группы в качестве активатора.

- 1. *Арсеньев П.А., Ткачук Г.Н.* Материалы электронной техники: учебное пособие. М.: Изд-во МЭИ, 2018. 327 с.
- 2. *Арсеньев П.А., Ткачук Г.Н.* Исследование материалов электронной техники. Часть 1. Практикум. М.: Изд-во МЭИ, 2018. 90 с.
- 3. *Арсеньев П.А., Ткачук Г.Н.* Исследование материалов электронной техники. Часть 2. Практикум. М.: Изд-во МЭИ, 2018. 83 с.
- 4. *Арсеньев П.А., Ткачук Г.Н.* // Журн. прикл. спектроскопии. 2019. Т. 86. № 6. С. 932.
- 5. *Arsenyev P.A.*, *Tkachuk G.N.* // J. Appl. Spectrosc. 2020. V. 86. № 6. P. 1045.
- 6. Dergachev A.Yu., Kiryukhin A.A., Melnikov D.I. // J. Appl. Spectrosc. 1991. V. 53. № 6. P. 1266.

ПОВЕРХНОСТЬ, ТОНКИЕ ПЛЕНКИ

УЛК 538.9

ЭВОЛЮЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ КРИСТАЛЛОВ $(NH_4)_3H(SeO_4)_2$ ПРИ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДАХ

© 2021 г. Р. В. Гайнутдинов¹, А. Л. Толстихина^{1,*}, Е. В. Селезнева¹, И. П. Макарова¹

¹ Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" РАН, Москва, Россия *E-mail: alla@crys.ras.ru

Поступила в редакцию 26.08.2020 г. После доработки 26.08.2020 г. Принята к публикации 17.09.2020 г.

Методом атомно-силовой микроскопии исследованы кристаллы $(\mathrm{NH_4})_3\mathrm{H}(\mathrm{SeO_4})_2$ в интервале температур 296—343 К и эволюция их поверхности при фазовых переходах. Получены данные о морфологии и локальных электрических характеристиках поверхности кристаллов. Измерены локальные вольт-амперные характеристики и подтверждено наличие структурного фазового перехода в фазу с суперпротонной проводимостью при $T \approx 308$ К. Показано, что при фазовых переходах на поверхности кристалла образуется слой непроводящей фазы переменного состава.

DOI: 10.31857/S0023476121030061

ВВЕДЕНИЕ

гидроселената Кристаллы триаммония $(NH_4)_3H(SeO_4)_2$ принадлежат семейству кислых солей щелочных металлов $M_m H_n (AO_4)_{(m+n)/2}$ $yH_{2}O (M = K, Rb, Cs, NH_{4}; AO_{4} = SO_{4}, SeO_{4},$ HAsO₄, HPO₄), проявляющих протонную проводимость при относительно невысоких температурах 320-500 К. Эти материалы перспективны для создания различных электрохимических устройств и активно исследуются на протяжении последних десятилетий [1—4]. Кристаллы $(NH_4)_3H(SeO_4)_2$ претерпевают несколько фазовых переходов ($\Phi\Pi$). Выявлена следующая последовательность фаз с изменением симметрии: тригональная с пр. гр. $R\overline{3}m$ (ФП при T > 322 K [5]); тригональная с пр. гр. $R\overline{3}$ (ФП при T > 302 K [5]); триклинная с пр. гр. P1(при 296 K [6]); моноклинная C2/c [7] ($\Phi\Pi$ при T < 279 K [8]); моноклинная Cc [9] ($\Phi\Pi$ при T < 279 K [8]); < 181 K [10]).

При комнатной температуре кристалл $(NH_4)_3H(SeO_4)_2$ находится в сегнетоэластической фазе, т.е. обладает спонтанной деформацией при отсутствии внешних механических напряжений, а при нагреве до T>302 К переходит в парафазу с суперпротонной проводимостью (две фазы с тригональной симметрией). При суперпротонном ФП проводимость возрастает примерно на порядок величины [11-13].

Несмотря на большой объем экспериментальных и теоретических работ по структуре и кинетике $\Phi\Pi$ кристаллов $(NH_4)_3H(SeO_4)_2$, интерес к исследованию физико-химических свойств со-

храняется [например, 14-16]. Ключевой проблемой остается установление взаимосвязи между строением кристаллической решетки, ФП и микроскопическими механизмами протонного транспорта. При этом реальной структуре и ее связи со свойствами уделяется недостаточное внимание. В то же время имеются факты, что точечные дефекты решетки не только оказывают существенное влияние на кристаллическую структуру и двойникование в кристалле [17], но и могут являться причиной разброса данных макроскопических измерений электропроводности [18]. Изучение поверхностных явлений и их роли в деградации электрических параметров кристалловсуперпротоников представляется важным для практических приложений, учитывая современные тенденции уменьшения толщины топливных элементов [19].

В настоящей работе проведены исследования температурной эволюции поверхности при ФП кристалла $(NH_4)_3H(SeO_4)_2$ из сегнетоэластической в суперпротонную фазу и обратно с помоатомно-силовой микроскопии (АСМ), включая электрические методики. Особое внимание уделено изучению морфологии поверхности свежего скола кристалла в сегнетофазе. В тригональной суперпротонной фазе исследуемой поверхности соответствует плоскость (001), параллельная слоям тетраэдров SeO₄, формирующих кристаллическую структуру, и связывающих их сеткам водородных связей. С разупорядочением водородных связей в плоскости (001) связывают механизмы суперпротонного ФП. Наблюдение температурной эволюции данной поверхности (далее поверхность (001)) при переходе из сегнетоэластической в параэластическую суперпротонную фазу и обратно представляется наиболее информативным для получения сведений о ФП и реальной структуре на микроскопическом уровне. Для получения дополнительной информации измерялись оптические свойства кристаллов и вольт-амперные характеристики (BAX). В работе обсуждаются причины изменения величины проводимости, измеряемой на постоянном токе перпендикулярно поверхности (001), предположительно имеющие отношение к структурной трансформации приповерхностного слоя при термическом и иных видах воздействий.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ УСТАНОВКИ И МЕТОДИКИ ИЗМЕРЕНИЙ

С учетом возможной анизотропии наиболее подходящими объектами для изучения физических свойств кристаллических материалов, включая процессы на поверхности, являются монокристаллические образцы. Для сбора экспериментальных данных использовали прозрачные бесцветные монокристаллы $(NH_4)_3H(SeO_4)_2$, выращенные в ИК РАН медленным испарением насыщенного раствора.

Для наблюдений доменной структуры и оптических свойств использована станция Linkam LTS420, позволяющая проводить нагрев (до 700 K) одновременно нескольких образцов в автоматическом режиме с различными скоростями. Нагревательную ячейку станции крепили на вращающий предметный столик поляризационного стереомикроскопа Nikon SMZ1270 (model C-Pol) с поляризационной приставкой, позволяющего получать микрофотографии образцов.

Подготовку и исследование поверхности образцов методом ACM проводили на микроскопе NTEGRA Prima (NT-MDT Spectrum Instruments, Зеленоград) в условиях чистой зоны контрольно-измеритель-"TRACKPORE ROOM-05" ного комплекса (класс чистоты 5 ИСО (100), точность поддержания температуры воздушной среды в чистой зоне в диапазоне $298 \pm 5 \pm 0.05$ K, относительная влажность воздуха $40 \pm 1\%$). Регистрацию локального пьезоотклика материала проводили в контактном режиме при приложении переменного электрического напряжения амплитудой 4 В и частоты 350 кГц к проводящему зонду. Локальные ВАХ измеряли в диапазоне напряжений -3...+3 В. Кремниевый кантилевер (НА FM, балка B, Tipsnaпо, Эстония), покрытый Рt, имел следующие характеристики: резонансная частота f = 72 к Γ ц, жесткость k = 3.5 H/M, радиус закругления острия $R \le 30$ нм. Рельеф поверхности образцов изучали в контактном режиме с использованием кантилеверов той же марки. Для изучения ФП при ступенчатом нагревании и охлаждении в интервале

температур 297—343 К использовали температурный столик микроскопа (NT-MDT).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Исследования оптических свойств образцов $(NH_4)_3H(SeO_4)_2$ проведены в интервале температур 296—310 К. Наблюдения выполнены для монодоменного образца при нагреве со скоростью 0.5 К/мин. При повышении температуры до 308 К был зарегистрирован переход в оптически изотропную фазу. Обратный переход наблюдался при температуре 306 К. Повтор циклов нагрева и охлаждения кристалла продемонстрировал воспроизводимость полученных результатов.

Методом микроскопии пьезоэлектрического отклика (МПО) изучены особенности морфологии поверхности (001) кристаллов, формирующейся на свежем сколе на воздухе в интервале температур 296-343 К при нагреве и охлаждении. На рис. 1 приведены изображения одного и того же участка поверхности размером $20 \times 20 \text{ мкм}^2$: топографические и фазы нормального пьезоотклика. На свежем сколе образцов при T = 296 Kобразуется анизотропный гребнеобразный микрорельеф поверхности, характерное изображение которого представлено на рис. 1а. Высота выступов составляет 20-350 нм, среднеквадратическая шероховатость Rq = 65.5 нм. Поверхность свежего скола сегнетоэластических образцов нестабильна на воздухе. Процесс трансформации поверхности обнаруживается при первом сканировании по частичному растрескиванию гребнеобразного рельефа (рис. 1а) и появлению отдельных центров зарождения новой фазы (рис. 1б). При нахождении образца на воздухе при T = 298 K в течение 30 мин новые кристаллиты занимают ~29% общей площади изображения (рис. 1в, 1г), а после ступенчатого нагрева с шагом в 5 К (рис. 1е, 1з) в течение 4 ч до 328 К поверхность покрывается ими практически полностью (~80%). Шероховатость при этом уменьшается до Rq = 60.9 нм. По оценкам, проведенным для образца с самой гладкой поверхностью (Rq = 18.7 нм), толщина дефектного поверхностного слоя (пластинчатого) составляет 40-60 нм.

Сравним изображения одного и того же участка поверхности, полученные в различных режимах МПО: топографии и фазы нормального пьезоотклика для различных температур (рис. 1). Новая поверхностная фаза, дающая светлый контраст изображения пьезоотклика, появляется при комнатной температуре в виде кристаллитов пластинчатой формы с латеральными размерами от 0.3 до 6, а в ряде случаев до 10 мкм (рис. 1e). При T=328 К она чуть ли не полностью покрывает поверхность образца (рис. 1s) и сохраняется при последующем охлаждении. Локальные изменения рельефа, обусловленные появлением центров зарождения новой фазы, и структурные изменения,

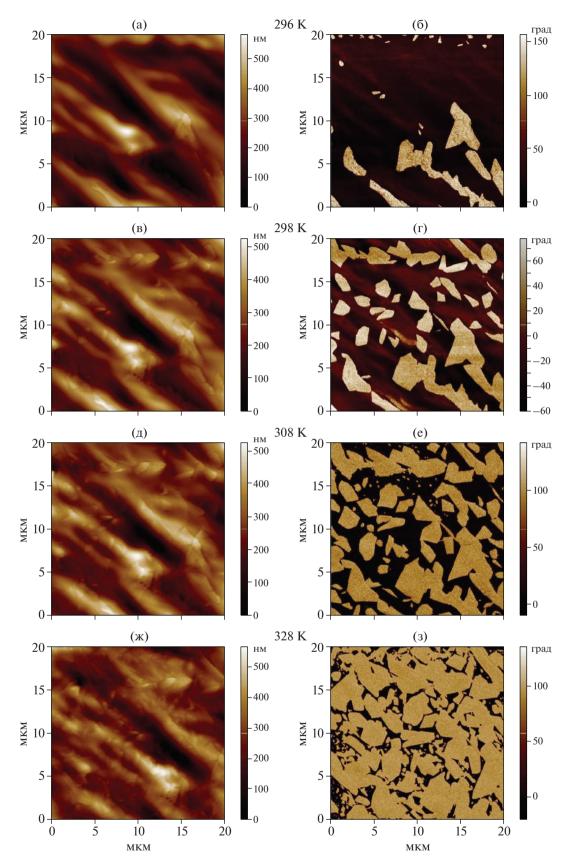


Рис. 1. Изображения одного и того же участка поверхности образца $(NH_4)_3H(SeO_4)_2$ при нагреве: а, б - 296, в, г - 298, д, е - 308, ж, з - 328 К. Свежая поверхность при T= 296 К (а, б) и ее изменение при выдержке на воздухе в течение 30 мин при T= 298 К (в, г). Столбец слева - топография (а, в, д, ж), справа - фаза нормального пьезоотклика (б, г, е, з).

отображаемые электромеханическим откликом, оказываются взаимосвязанными. Наличие ярко выраженного контраста фазы нормального пьезоотклика (разница в величине контраста ~120°) указывает на то, что образование нового поверхностного слоя сопровождается значительными деформациями в латеральном направлении, т.е. параллельно слоям тетраэдров SeO₄ исходной кристаллической решетки. В вертикальном направлении формируется противоположный по знаку контраст (разница в величине контраста 120°). То есть зарождение новой поверхностной фазы происходит с изменением кристаллической структуры и сопровождается локальными деформациями, которые в МПО в условиях приложения внешнего поля под зондом регистрируются как пьезоэлектрический отклик. В этой связи заметим, что наличие электромеханического отклика, на котором основан механизм визуализации в МПО, уже не считается доказательством наличия пьезо- и сегнетоэлектрических свойств исследуемого материала [20, 21].

На рис. 2 приведены изображения другого vчастка поверхности размером 20×20 мкм²: топографические и фазы нормального пьезоотклика, полученные при ступенчатом охлаждении образца от 343 до 298 К в течение 3 ч. При первом сканировании при T = 343 K (рис. 2a, 2б) можно видеть, что значительная часть поверхности покрылась слоем фазы переменного состава вследствие термообработки образца. При охлаждении до T = 298 K процесс появления и роста отдельных центров зарождения новой фазы продолжается, и что характерно по краям области сканирования (рис. 2г, 2е, 2з). То есть поверхность кристалла $(NH_4)_3H(SeO_4)_2$ изменяется не только при воздействии внешней воздушной атмосферы и температуры, но и зонда с Pt-покрытием. В [22] при АСМ-исследовании кристаллического образца CsHSO₄, полученного испарением на подложке Al/Si, была отмечена особая роль Pt-покрытия зонда как каталитически активного и индуцирующего электрохимические реакции в суперионном состоянии.

Методом проводящей АСМ проведены температурные измерения проводимости (NH₄)₃H(SeO₄)₂ вдоль направления, перпендикулярного плоскости (001). На рис. 3 приведены графики ВАХ, полученные при статичном положении зонда при подаче напряжения смещения от —3 до +3 В. Для повышения достоверности информации ВАХ усредняли по 20 кривым для каждой температуры. Из графика можно видеть, что локальные ВАХ суперпротонного кристалла имеют диодный характер. При нагревании образца от 297 до 303 К сначала наблюдается небольшой рост проводимости, а после перехода в суперпротонную фазу проводимость увеличивается скачкообразно на порядок величины (рис. 3). Так, при напряжении +3 В и

297 К ток I = 0.25 нА, а при 313 К возрастает до I = 2.7 нА. При более высоких температурах наблюдается похожий характер зависимостей, но сильно возрастает ошибка с 5-10 до 20-30% при 318-323 К и слегка (на 11%) падает проводимость ($I \sim 2.4$ нА при 323 К). Результаты измерений локальных ВАХ находятся в соответствии с макроскопическими данными: при ФП в суперпротонную фазу вдоль направления тройной оси обнаруживается скачок проводимости примерно на порядок величины [11-13, 18].

Локальные ВАХ с высокой воспроизводимостью подтверждают наличие структурного $\Phi\Pi$ при $T\approx308$ К в фазу с суперпротонной проводимостью. Кроме того, они указывают на одну из возможных причин разброса литературных данных по проводимости, измеряемой в направлении, перпендикулярном плоскости, в которой в суперпротонных фазах образуется динамически разупорядоченная сеть водородных связей. В данном случае на прохождение тока влияют физико-химические процессы на поверхности, связанные со структурными перестройками при $\Phi\Pi$ и формированием тонкого слоя новой непроводящей фазы.

ОБСУЖДЕНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

Данные АСМ свидетельствуют о том, что при $\Phi\Pi$ сегнетоэластик \leftrightarrow параэластик на поверхности кристалла $(NH_4)_3H(SeO_4)_2$ протекают гетерогенные реакции. На поверхности сначала образуются центры зародышеобразования — отдельные пластинчатые кристаллиты новой фазы, которые растут, взаимодействуют и образуют гетерофазную систему. За один цикл нагрев—охлаждение длительностью \sim 7 ч образец успевает покрыться тонким слоем новой кристаллической фазы. При этом изменяется геометрия микрорельефа, который становится более плоским и менее анизотропным по сравнению с исходным.

Для качественного описания экспериментальных результатов хорошо подходит теория гетерофазной структуры при ФП в твердом состоянии, которая дает представление об общих структурных особенностях образующихся кристаллов новой фазы [23]. Так, типичной структурной формой новой фазы является пластина с малым отношением толщины к другим линейным размерам и собственными упругими полями напряжений, отличными от исходной матрицы. Результаты проведенных наблюдений согласуются с теоретическими представлениями и позволяют связать появление пьезоэлектрического отклика, лежащего в основе МПО, с упругой деформацией пластинчатых кристаллитов переменного состава. Точный состав и структура образовавшегося при ФП поверхностного слоя служат предметом дальнейшего исследования.

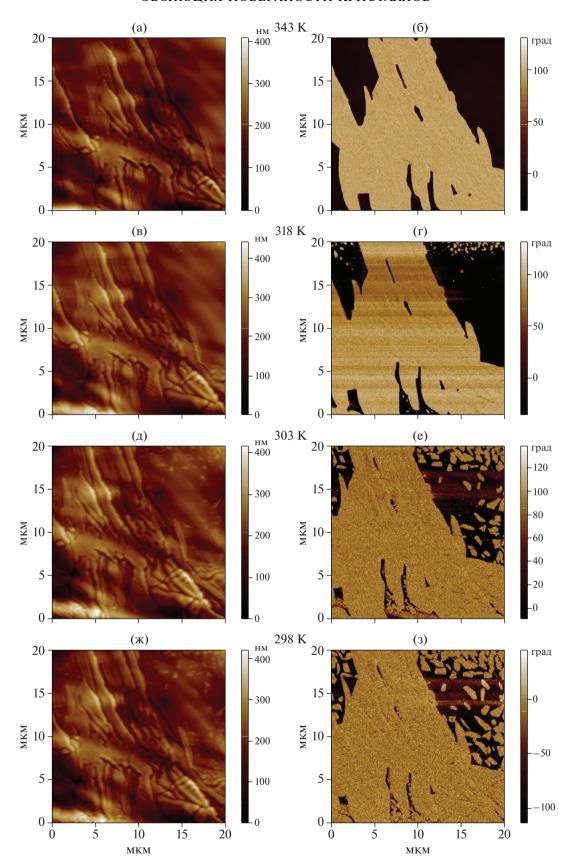


Рис. 2. Изображения одного и того же участка поверхности образца $(NH_4)_3H(SeO_4)_2$ при охлаждении: а, б - 343, в, г - 318, д, е - 303, ж, з - 298 К. Столбец слева - топография (а, в, д, ж), справа - фаза нормального пьезоотклика (б, г, е, з).

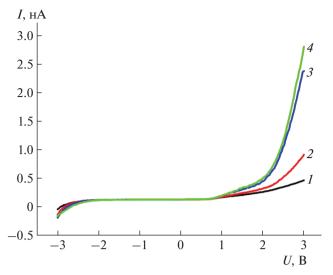


Рис. 3. ВАХ, зарегистрированные при различных температурах нагрева образца $(NH_4)_3H(SeO_4)_2$ при статичном положении зонда и с перерывами по 20—30 мин; 1-297, 2-303, 3-308, 4-313 K.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выполнены *in situ* микроскопические исследования температурной эволюции поверхности (001) образцов монодоменных кристаллов (NH₄)₃H(SeO₄)₂ при длительном ступенчатом нагреве в интервале температур 296—343 К в воздушной среде в условиях контролируемой влажности. В одном цикле нагрев—охлаждение при переходе из сегнетоэластического в параэластическое состояние с суперпротонной проводимостью и обратно образуется тонкий приповерхностный слой, отличающийся от исходной поверхности морфологией, деформационными и проводящими свойствами.

Важным результатом работы стало подтверждение методом проводящей ACM структурного фазового перехода в кристалле $(NH_4)_3H(SeO_4)_2$ при температуре $\sim 308~K$ в фазу с суперпротонной проводимостью. Одним из источников нестабильности измеряемых на постоянном токе параметров проводимости можно назвать дефектный приповерхностный слой, свойства которого могут изменяться во времени, а также при воздействии электрических и температурных полей.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках выполнения работ по Государственному заданию ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" РАН и частично при поддержке Программы фундаментальных исследований Президиума РАН 1.2.П № 32. Эксперименты проведены с использованием оборудования ЦКП ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" при поддержке Минобрнауки (проект RFMEFI62119X0035). Получение и предварительная характеризация образцов выполнены при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 18-32-20050).

- 1. *Norby T.* // Nature. 2001. V. 410. № 6831. P. 877.
- 2. *Fitzgerald R.* // Physics Today. 2001. V. 54. № 7. P. 22. https://doi.org/10.1063/1.1397388
- 3. *Баранов А.И.* // Кристаллография. 2003. Т. 48. № 6. С. 1081.
- 4. *Dupuis A.-C.* // Prog. Mater. Sci. 2011. V. 56. P. 289. https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2010.11.001
- Lukaszewicz K., Pietraszko A., Augustyniak M.A. // Acta Cryst. C. 1993. V. 49. P. 430. https://doi.org/10.1107/S010827019200739X
- 6. *Pietraszko A., Lukaszewicz K., Augustyniak M.A.* // Acta Cryst. C. 1992. V. 48. P. 2069. https://doi.org/10.1107/S0108270192005006
- Pietraszko A., Lukaszewicz K. // Bulletin of the Polish Academy of Sciences, Chemistry. 1993. V. 41. № 3. P. 157.
- 8. Fukami T., Tobaru K., Kaneda K. et al. // J. Phys. Soc. Jpn. 1994. V. 63. P. 2829. https://doi.org/10.1143/JPSJ.63.2829
- 9. Łukaszewicz K., Pietraszko A., Augustyniak M.A. // Ferroelectrics. 1995. V. 172. № 1. P. 307. https://doi.org/10.1080/00150199508018490
- 10. *Fukami T., Nakasone K., Furukawa K.* // Phys. Status Solidi. A. 1996. V. 153. P. 319. https://doi.org/10.1002/pssa.2211530204
- Furukawa K., Akahoshi Sh., Fukami T., Hukuda K. // J. Phys. Soc. Jpn. 1990. V. 59. P. 4560. https://doi.org/10.1143/JPSJ.59.4560
- Pawlowski A., Pawlaczyk Cz., Hilczer B. // Solid State Ionics. 1990. V. 44. P. 17. https://doi.org/10.1016/0167-2738(90)90038-S
- 13. *Chen R.H., Chen T.M., Shern C.S.* // J. Phys. Chem. Solids. 1998. V. 59 № 6–7. P. 1009. https://doi.org/10.1016/S0022-3697(98)00007-9
- Merle R.B., Chisholm C.R.I., Boysen D.A., Haile S.M. // Energy Fuels. 2003. V. 17. P. 210. https://doi.org/10.1021/ef0201174
- 15. Lindner Ł., Zdanowska-Frączek M., Pawłowski A., Frączek Z.J. // J. Appl. Phys. 2014. V. 116. P. 163513. https://doi.org/10.1063/1.4899540
- Masłowski T., Zdanowska-Fraczek M., Lindner Ł. // Solid State Ionics. 2017. V. 306. P. 20. https://doi.org/10.1016/j.ssi.2017.02.015
- 17. Ching-Jiunt W., Jiang-Tsu Y., Mei-Na T., Ssu-Hao L. // J. Phys.: Condens. Matter. 1991. V. 3. P. 3795.
- 18. *Augustyniak M.A.*, *Hoffmann S.K.* // Ferroelectrics. 1992. V. 132. № 1. P. 129. https://doi.org/10.1080/00150199208009078
- Haile S.M., Boysen D.A., Chisholm C.R.I., Merle R.B. // Nature. 2001. V. 410. P. 910. https://doi.org/10.1038/35073536
- 20. *Seol D., Kim B., Kim Y.* // Curr. Appl. Phys. 2017. V. 17. № 5. P. 661. https://doi.org/10.1016/j.cap.2016.12.012
- Vasudevan R.K., Balke N., Maksymovych P. et al. // Appl. Phys. Rev. 2017. V. 4. P. 021302. https://doi.org/10.1063/1.4979015
- Papandrew B., Li Q., Okatan M.B. et al. // Nanoscale. 2015. V. 7. P. 20089. https://doi.org/10.1039/c5nr04809e
- 23. *Ройтбурд А.Л.* // Успехи физ. наук. 1974. Т. 113. Вып. 1. С. 69. https://doi.org/10.3367/UFNr.0113.197405c.0069

ПОВЕРХНОСТЬ, ТОНКИЕ ПЛЕНКИ

УДК 535.4, 535-15, 535.015, 538.958

РЕГУЛЯРНЫЕ ПРИПОВЕРХНОСТНЫЕ СТЕРЖНЕВЫЕ МИКРОСТРУКТУРЫ И ГЕНЕРАЦИЯ ПЛАЗМОННОГО РЕЗОНАНСА ДЛЯ ДЕТЕКТИРОВАНИЯ ИЗЛУЧЕНИЯ СРЕДНЕГО ИК-ДИАПАЗОНА

© 2021 г. В. Е. Асадчиков^{1,*}, С. А. Бедин¹, А. Б. Васильев¹, И. Г. Дьячкова¹, Б. Г. Гольденберг², В. П. Назьмов^{2,3}, А. В. Андреев⁴, А. А. Коновко^{4,5}, С. А. Решетов⁴

¹ Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" РАН, Москва, Россия ² Институт ядерной физики им. Г.И. Будкера СО РАН, Новосибирск, Россия

³ Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск, Россия

⁴ Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

⁵ Международный учебно-научный лазерный центр МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия *E-mail: asad@crys.ras.ru

Поступила в редакцию 07.07.2020 г. После доработки 07.07.2020 г. Принята к публикации 10.07.2020 г.

Рассмотрена методология получения металлических регулярных микроструктур, образующих двумерную периодическую решетку, с целью разработки новых оптических элементов для ИК-диапазона. Полуаналитическое решение задачи дифракции на регулярных микроструктурах показало возможность возбуждения в них детектируемых плазмонных резонансов в области длин волн ИК-диапазона.

DOI: 10.31857/S002347612103005X

ВВЕДЕНИЕ

Полупроводниковые детекторы ИК-излучения находят широкое применение в таких областях, как медицина, дефектоскопия, ИК-астрономия, в системах ночного видения, в датчиках состояния окружающей среды и т.д. Последние десятилетия исследователи ведут интенсивную работу по улучшению эффективности регистрации ИК-излучения. В частности, ведется поиск путей повышения обнаружительной способности фотодетекторов, увеличения рабочей температуры и снижения уровня шумов. Основные ограничивающие факторы обнаружительной способности фотодетекторов – отражение и пропускание излучения. Кроме того, малые размеры детектора лимитируют область взаимодействия фотонов ИК-диапазона с чувствительным слоем. В последние годы в качестве возможных средств повышения обнаружительной способности фотодетекторов исследователи рассматривают антиотражательные покрытия, микрорезонаторы, фотоннокристаллические структуры, плазмонные структуры (от дифракционных решеток до металлических наночастиц), оптические наноантенны и комбинированные структуры (метаматериалы) [1]. Отметим, что подавление отражения само по себе еще не означает локализации и усиления поля в чувствительном полупроводниковом слое фотодетектора. Решение задачи по локализации и усилению напряженности электромагнитного поля исследователи связывают с применением металлических наноантенн и плазмонных оптических элементов. Преимущество использования металлических структур состоит в том, что энергия входного оптического сигнала может быть существенно локализована за счет резонансного возбуждения коллективных колебаний электронной плотности металла — плазмонов [2—5].

Плазмонные наноструктуры можно условно разделить на две группы: уединенные металлические наночастицы или нанополости в металле, на которых возбуждаются локализованные плазмоны; металлические дифракционные структуры (периодические и квазипериодические), на которых возможно возбуждение поверхностных плазмонных поляритонов [2-5]. Размеры рассматриваемых наночастиц обычно лежат в диапазоне от единиц до нескольких десятков нанометров, причем ширина плазмонного резонанса обусловлена для них главным образом омическими потерями. и добротность этого резонанса наибольшая. Для частиц меньшего размера следует учитывать пространственную дисперсию и нелокальные эффекты, пространственный масштаб которых определяется отношением скорости Ферми в металле к частоте электромагнитных колебаний и составляет для обычных металлов в оптическом диапазоне величину ~1 нм. Пространственная дисперсия и нелокальные эффекты приводят к уширению плазмонных резонансов. Для частиц размером больше 100 нм плазмонный резонанс значительно уширяется за счет потерь на излучение.

В последнее десятилетие идут интенсивные работы в области разработки направленных ИКфотодетекторов с использованием металлов: оптические антенны [6] продемонстрировали возможность управления импульсами ИК-излучения, селективно передавая энергию в туннельный диол металл-оксид-металл из определенного углового диапазона [7]. При этом наноантенны располагаются на чувствительной поверхности фотодетектора. Коническая или острийная форма наноантенн позволяет согласовать импеданс фотодетектора и воздуха. Применение оптических антенн в качестве микрорезонаторов дает возможность локализовать энергию излучения в "субволновом" объеме, что позволяет снизить темновой ток в 3 раза за счет уменьшения приемной площади [8]. Таким образом, металлические наноантенны и наноантенные решетки являются перспективными оптическими элементами для увеличения эффективности работы детекторов ИК-излучения. Однако используемые в настоящее время наноструктуры не свободны от ряда недостатков, в том числе фундаментального характера [9, 10]. В частности, спектральная ширина плазмонного резонанса металлической наносферы составляет 100 нм, поэтому уединенные сферические наночастицы не очень удобны для широкополосной регистрации ИК-излучения [11]. Альтернативой плазмонным сферам и эллипсоидам являются металлические конусы, плазмонный резонанс которых наблюдается в широком спектральном диапазоне и которые в принципе позволяют увеличивать интенсивность ближнего поля на 2-3 порядка [12].

Помимо возможности плазмонного усиления ближнего поля острийные структуры обладают двумя важными особенностями: с ростом кривизны заряженной поверхности возрастает напряженность электрического поля, острийная (в частности, коническая) форма нарушает симметрию свойств однородного металла и тем самым открывается возможность генерации второй гармоники. Например, острийные структуры из ниобата лития позволили увеличить сигнал второй гармоники в 20 раз по сравнению с генерацией в объеме однородного материала [13]. В [14] была продемонстрирована генерация второй и третьей гармоник одним металлическим нанопроводом.

Высаживая на поверхность среды с центром инверсии металлические частицы, можно повысить восприимчивость второго порядка, даже если объемные материалы частиц и подложки образованы веществами с центром инверсии. При этом вблизи поверхности нарушается центросим-

метричная структура сред [15—18]. Отметим, что в условиях возбуждения поверхностных волн, в частности плазмонов, симметрия нарушается за счет большого градиента поля, меняющегося на масштабах длины волны, что позволяет увеличить выход второй гармоники даже в присутствии только частиц с центром инверсии за счет создания градиентной нелинейности [19, 20].

В последние годы ведется разработка поверхностных плазмонных структур для диагностики органических веществ по ИК-спектрам [21, 22]. Однако изготовленные структуры отличаются сравнительно небольшой площадью — от 10^{-2} до 1 мм^2 , что снижает величину чувствительности детекторов, созданных на их основе.

Уникальность предлагаемого в настоящей работе материаловедческого похода проявляется в том, что он позволяет изготавливать образцы регулярных поверхностных микро- и наноструктур площадью не менее 15 см², период которых выдержан с точностью до 3 нм и которые позволяют возбуждать плазмонные резонансы излучением среднего ИК-диапазона.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ОСНОВЫ

В работе проведено исследование формирования регулярных металлических приповерхностных микроструктур на основе пленок полиэтилентерефталата (ПЭТФ). Для этого использовали синхротронное излучение (СИ) рентгеновского диапазона, генерируемое ускорителем электронов ВЭПП-3 и выводимое в канал, соединенный со станцией рентгеновской литографии. Локальную модификацию пленки ПЭТФ (формирование скрытого изображения) в целях получения пор проводили посредством облучения пленок через рентгеновскую маску, представляющую собой двумерный массив сквозных микроотверстий в танталовой мембране толщиной 2 мкм [23].

Плотность расположения пор в пленке определялась параметрами маски и составляла величину $\sim 10^7$ см $^{-2}$. Микроотверстия диаметром ~ 1 мкм распределены регулярно по двум координатам в плоскости маски и скомпонованы в поля квадратной формы размером 3×3 мм.

Экспозиционная доза 45 А · мин, энергия электронов 1.2 ГэВ. Проявление скрытых пор проводили путем травления пленки в 6%-ном водном растворе NaOH при температуре 60°С в течение 30 мин, после чего ее промывали в дистиллированной воде [24]. Для изучения морфологии и геометрических характеристик протравленных пленок и полученных на их основе микроструктур применяли метод растровой электронной микроскопии (РЭМ) с использованием двулучевого электронно-ионного микроскопа FEI Scios (рис. 1).

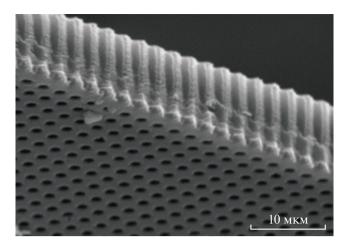
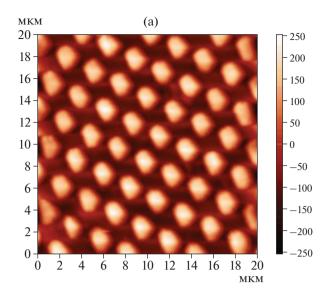


Рис. 1. РЭМ-изображение поверхности протравленной пленки.

Прецизионные пористые пленки с регулярной системой отверстий могут быть использованы для создания структур с высокой степенью качества геометрических характеристик различных типов, а именно, периодических двумерных решеток цилиндрических и конических микроструктур на металлической подложке в ПЭТФ-пленке или без нее. В последнем случае полимерная пленка играет роль поддерживающей матрицы.

Выбранные условия облучения пленки обеспечивают формирование регулярной системы цилиндрических каналов со следующими характерными масштабами: расстояние между их центрами составляет величину ~3 мкм. диаметр ~1 мкм; наибольшая длина — 10 мкм (соответствует толщине пленки). Возможно, однако, создание каналов длиной менее 10 мкм и имеющих коническую форму. Плотность каналов может быть увеличена как минимум в 4 раза путем уменьшения расстояния между отверстиями в рентгеновской маске. Благодаря относительно малому дифракционному уширению переносимого рисунка маски вследствие малой расходимости и короткой длине волны используемого СИ возможно получение и более длинных микропор.

На полимере методом электрохимического осаждения были выращены микроструктуры из железа в порах регулярной мембраны из ПЭТФ. Осаждение металла в поры проводили при комнатной температуре в течение 30 мин с использованием электролита состава: $FeSO_4 \cdot 7H_2O - 120 \, \Gamma/\pi$, $H_3BO_3 - 45 \, \Gamma/\pi$, аскорбиновая кислота $-0.5 \, \Gamma/\pi$; pH = 2.3. После заполнения пор металлом полимер был удален в концентрированном растворе щелочи для дальнейшего исследования методом атомно-силовой микроскопии (ACM) на приборе NANOEDUCATOR II с использованием вольфрамового зонда, причем зонд не касался поверхности образца, что обеспечило сохранность исследуемой микроструктуры. Высота полученных



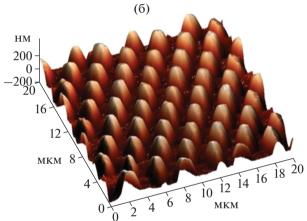


Рис. 2. ACM-изображения поверхности регулярных микроструктур из железа: a — поверхность, б — объем.

металлических микроструктур составила 0.2 мкм (рис. 2).

Плазмонные особенности приповерхностных металлических структур. Нелинейно-оптические металлические приповерхностные структуры позволяют существенно изменять пространственную зависимость эффективных материальных параметров основной среды (например, диэлектрическую проницаемость) на масштабах порядка длины волны. Это дает возможность изменения типа симметрии среды, что в свою очередь позволяет осуществить генерацию второй гармоники, запрещенную в средах с центром симметрии. Градиент диэлектрической проницаемости в приповерхностном слое приводит к неоднородному распределению поля и увеличению параметров нелинейно-оптического преобразования частоты [19].

Преимущество столбчатых и острийных структур по сравнению со сплошным покрытием состоит в следующем: показатели преломления металлов в ИК-диапазоне таковы, что длина вол-

ны исходного ИК-излучения преобразуется в металле в диапазон 0.4—1.5 мкм (для железа) или 1.5—12 мкм (для меди). Таким образом, столбцы и острия высотой 0.4—12 мкм могут рассматриваться как антенны для излучения соответствующего диапазона. Это дает возможность резонансного возбуждения колебаний электронной плотности и, следовательно, повышения напряженности поля в ближней волновой зоне. В случае столбчатых структур следует ожидать повышения напряженности поля в так называемых горячих точках на краях столбца. В острийных структурах можно ожидать дополнительного усиления этого эффекта.

В настоящей работе выполнено полуаналитическое решение задачи дифракции на металлических микроструктурах, представляющих собой периодическую в двух измерениях решетку, образованную металлическими стержнями, образующие которых ориентированы перпендикулярно плоскости решетки. Характерный период решетки $(\Lambda_{x}, \Lambda_{y})$ составлял 1—4 мкм, характерная высота профиля решетки h - 0.3 - 10.0 мкм, поперечный размер стержня d - 0.3 - 3.0 мкм. Периодический характер структуры позволяет рассматривать ее как плазмонный оптический элемент, фотонный кристалл или фазированную антенную решетку. Исследование линейных оптических свойств таких поверхностных микроструктур проведено путем решения стационарной задачи дифракции полуаналитическим методом связанных волн (rigorous coupled wave-analysis, RCWA) [25-29]. Данный метод основан на разложении электромагнитного поля по векторам обратной решетки поверхностной структуры. Коэффициенты Фурье этого разложения представляют собой комплексные амплитуды электрического и магнитного полей соответствующего порядка дифракции. В результате подстановки указанных разложений в уравнения Максвелла получается система дифференциальных уравнений, в которых комплексные амплитуды дифференцируются по координате оси, перпендикулярной плоскости решетки. Вид уравнений допускает аналитическое решение задачи, в ходе которого требуется найти собственные векторы системы. Таким образом, задача сводится к последовательности матричных вычислений и допускает частичное распараллеливание. Для решения задачи дифракции на микроструктуре были разработаны программы на языках Wolfram Language и Python (для двумерных решеток). В двумерном случае использовали разновидность метода RCWA с улучшенной сходимостью для металлических решеток [28].

Периодичность структуры позволяет удовлетворить условию возбуждения поверхностных плазмонных поляритонов (ППП) на границе раздела металл—диэлектрик за счет согласования проекции

волнового вектора первичной волны \mathbf{k}_{τ} на плоскость решетки с волновым вектором ППП \mathbf{k}_{cnn} :

$$\mathbf{k}_{\tau} + mH_{x}\mathbf{e}_{x} + nH_{y}\mathbf{e}_{y} = \mathbf{k}_{spp},\tag{1}$$

$$\mathbf{k}_{spp} = \frac{\omega}{c} \operatorname{Re} \left(\sqrt{\frac{\varepsilon_M \varepsilon_D}{\varepsilon_M + \varepsilon_D}} \right), \tag{2}$$

где ${\bf k}_{\tau}=k\sin\theta,\ k=2\pi/\lambda$ — волновое число p-поляризованной первичной волны длины λ,θ — полярный (зенитный) угол, ϕ — азимутальный угол, $H_x=2\pi/\Lambda_x,\ H_y=2\pi/\Lambda_y$ — модули векторов обратной решетки, связанные с периодичностью вдоль направления осей OX и OY (направляющие векторы которых равны ${\bf e}_x$ и ${\bf e}_y$) в плоскости решетки соответственно, m и n — целые числа, ω — циклическая частота излучения, c — скорость света, ε_M — диэлектрическая проницаемость металла, ε_D — диэлектрическая проницаемость диэлектрика (модельные расчеты были проведены для мели и железа).

В зависимости от того, на какой границе возбуждается ППП, в роли диэлектрика может выступать изолирующая подложка, покровный слой решетки или воздух, а в роли металлической среды — металлическая подложка или даже проводящий материал самой решетки.

В частотно-угловом спектре экстинкции моделируемой структуры при выполнении условия (1) возникают максимумы, обусловленные возбуждением ППП, и резко возрастает амплитуда электрического поля в окрестности границ разделов структура-подложка и структура-воздух. При этом в сумме энергетических спектров отражения и пропускания возникают провалы (а в спектре экстинкции - пики), частотно-угловое спектральное положение которых зависит от диэлектрической проницаемости вещества по обе стороны от границы раздела сред. Это обстоятельство делает плазмонные структуры перспективными элементами для создания различных датчиков. Увеличение амплитуды электрического поля повышает эффективность нелинейно-оптических преобразований, поэтому такие структуры представляют значительный интерес не только как датчики, но и как преобразователи излучения.

При заданных параметрах периодической поверхностной структуры и фиксированных значениях порядков дифракции m и n уравнение (1) зависит от трех аргументов: длины волны λ , полярного (зенитного) угла θ и азимутального угла ϕ . В этом случае можно сказать, что уравнение (1) задает набор поверхностей в пространстве трех параметров λ , θ и ϕ . Каждая из поверхностей соответствует определенному порядку дифракции. Кроме того, если зафиксировать аргумент ϕ , то дисперсионные кривые на плоскости (λ , θ) будут представлять собой след указанных поверхностей. Таким образом, подбирая область длин волн

и диапазон углов с учетом периода структуры, можно подобрать область, обеспечивающую наиболее эффективное возбуждение ППП.

Отметим, что эффективное возбуждение ППП возможно не только в первом порядке дифракции, но и в других порядках в зависимости от соотношения длины волны и периода структуры. Поэтому спектры отражения и пропускания металлических поверхностных структур изобилуют особенностями, связанными с возбуждением коллективных колебаний электронной плотности. В качестве примера на рис. 3 приведены результаты для медной (а) и железной (б) структур (поперечный размер металлических полос w=1 мкм, высота профиля h=10 мкм, $\Lambda_x=3$ мкм, $\Lambda_y=30$ мкм). Железные структуры в том же частотном диапазоне демонстрируют значительное поглощение при менее выраженных резонансах.

Результаты расчетов спектров отражения и пропускания металлических приповерхностных микроструктур в зависимости от угла падения для ближней ИК-области спектра показывают наличие областей возрастающего поглощения за счет возбуждения плазмонных резонансов. Электронная подсистема металлических микроструктур тем эффективнее возбуждается излучением, чем ближе его частота к некоторому плазмонному резонансу. Можно оценить резонансные плазмонные частоты такого цилиндра [30] для колебания электронной плотности вдоль оси цилиндра:

$$\Omega_m = \frac{\pi m}{2} \omega_{\rm pl} \frac{r}{L} \sqrt{\ln\left(\frac{2}{\sqrt{e}} \frac{L}{r}\right)},\tag{3}$$

где m — натуральное число, e — основание натурального логарифма, а $\omega_{\rm pl}$ — плазменная частота материала, из которого сделан цилиндр.

Это справедливо для случая, когда электрическое поле поляризовано вдоль оси цилиндра. Если электрическое поле поляризовано перпендикулярно оси цилиндра, эффективность возбуждения плазмонных колебаний снижается, и поляризация цилиндра уменьшается. Тем самым эффективность возбуждения плазмонных резонансов зависит от поляризации излучения.

Пусть аспектное отношение (отношение радиуса стержня к его длине) равно $r/L = 3 \times 10^{-2}$. Результаты расчета резонансных длин волн металлической антенны с таким аспектным соотношением показывают, что наибольшая резонансная длина волны достигается для медной антенны и равна 1.55 мкм (рис. 4). Изменяя аспектное соотношение, можно настроить антенну на необходимую длину волны: чем меньше аспектное соотношение, тем больше длина волны.

Оценки [31] для синусоидального профиля поверхностной структуры показывают, что предель-

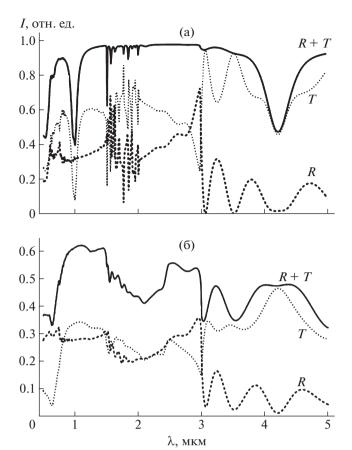


Рис. 3. Расчетные спектры отражения (R), пропускания (T), а также суммы (R+T) излучения, дифрагирующего на приповерхностной металлической структуре: A-M медь, A-M железо.

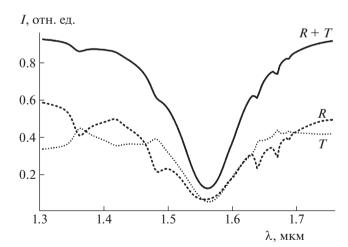


Рис. 4. Расчетные спектры отражения (R), пропускания (T), а также их суммы (R+T) в окрестности плазмонного резонанса массива медных стержней.

ное значение указанного соотношения для исследуемых материалов может достигать величины ~200.

В окрестности плазмонных резонансов величина интенсивности поля возрастает вблизи приповерхностной структуры. В подложке в малой (много меньше длины волны) окрестности микрострукту-

ры интенсивность излучения возрастает более чем на порядок, что приводит к локализации и усилению поля в подложке, в качестве которой может выступать чувствительный полупроводниковый слой фотодетектора. Это же обстоятельство обусловливает повышение эффективности нелинейно-оптических преобразований на поверхности, модифицированной металлической микроструктурой. В случае малого по сравнению с поперечным размером стержней зазора в поверхностной структуре область возрастания поля локализована в окрестности зазора.

выводы

С помощью метода рентгеновской литографии и гальванического осаждения на основе полимерной пленки с регулярными порами получены металлические приповерхностные микроструктуры, представляющие собой микростержни, ориентированные нормально к подложке - полубесконечному металлическому слою. Проведено численное молелирование их спектров отражения и пропускания. Задача дифракции решалась на основе векторных уравнений Максвелла методом связанных волн; в ходе расчета наибольшее число пространственных гармоник составляло 841. Математическое моделирование показало, что такие микроструктуры должны обладать ярко выраженными плазмонными резонансами в ИК-диапазоне. За счет возбуждения плазмонного резонанса численно продемонстрирована принципиальная возможность увеличения интенсивности поля в подложке на порядок (в окрестности зазоров решетки). Полученные результаты могут быть применены при создании оптических элементов с селективными свойствами, например двумерных фотонных кристаллов, плазмонных антенных решеток, элементов для фотоприемников ИК-диапазона.

Авторы выражают благодарность В.М. Гордиенко за обсуждение затронутых в статье проблем и ценные замечания.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования в рамках проведения исследований по Государственному заданию ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" РАН в части выращивания и исследования металлических микроструктур, Российского фонда фундаментальных исследований в части получения регулярных мембран для решения задач фотоники (грант № 18-29-20090) и в части разработки алгоритма расчета дифракции на поверхностной микроструктуре и проведения математического моделирования оптических характеристик полученных структур (грант № 18-02-00528). Облучение полимерной пленки было выполнено в ИЯФ СО РАН с использованием инфраструктуры ЦКП "СЦСТИ" на базе источника СИ ВЭПП-3 и на базе УНУ "Комплекс ВЭПП-4 — ВЭПП-2000" (проект RFMEFI62119X0022).

- Tan C.L., Mohseni H. // Nanophotonics. 2017. V. 7. P. 169
- 2. Franzen S. // J. Phys. Chem. C. 2008. V. 112. P. 6027.
- 3. Atwater H.A., Polman A. // Nat. Mater. 2010. V. 9. P. 205.
- 4. Shvets G., Urzhumov Y.A. // J. Opt. A. Pure Appl Opt. 2005. V. 7. P. S23.
- Derkacs D., Lim S., Matheu P. et al. // Appl. Phys. Lett. 2006. V. 89. P. 093103.
- Краснок А.Е., Максимов И.С., Денисюк А.И. и др. // Успехи физ. наук. 2013. Т. 183. С. 561.
- Slovick B.A., Bean J.A., Krenz P.M. et al. // Opt. Express. 2010. V. 18. P. 20960.
- 8. *Chen Y.N., Todorov Y., Askenazi B. et al.* // Appl. Phys. Lett. 2014. V. 104. P. 031113.
- 9. Schuller J.A., Barnard E.S., Cai W. et al. // Nat. Mater. 2010. V. 9. P. 193.
- Mao F., Xie J., Xiao S. et al. // Opt. Express. 2013. V. 21. P. 295.
- 11. Lu X., Rycenga M., Skrabalak S. et al. // Annu Rev. Phys. Chem. 2009. V. 60. P. 167.
- 12. Wang Y., Plouraboue F., Chang H.-C. // Opt. Express. 2013. V. 21. P. 6609.
- Dutto F., Heiss M., Lovera A. et al. // Nano Lett. 2013.
 V. 13. P. 6048.
- 14. *Hoogh A., Opheij A., Wulf M. et al.* // ACS Photonics. 2016. V. 3. P. 1446.
- Czaplicki R., Husu H., Siikanen R. et al. // Phys. Rev. Lett. 2013. V. 110. P. 093902.
- 16. Valev V.K., Baumberg J.J., De Clercq B. et al. // Adv. Mater. 2014. V. 26. P. 4074.
- 17. Konishi K., Higuchi T., Li J. et al. // Phys. Rev. Lett. 2014. V. 112. P. 135502.
- 18. Lee J., Tymchenko M., Argyropoulos C. et al. // Nature. 2014. V. 511. P. 65.
- 19. *Shen Y.R.* The Principles of Nonlinear Optics. NJ.: John Wiley & Sons Inc., 2002. 563 p.
- 20. Andreev A.V., Balakin A.V., Kozlov A.B. et al. // J. Opt. Soc. Am. B: Opt. Phys. 2002. V. 19. P. 2083.
- Courvoisier S., Saklayen N., Huber M. et al. // Nano Lett. 2015. V. 15. P. 4461.
- 22. *Zhang J., Yan Y., Miao P. et al.* // Beilstein J. Nanotechnol. 2017. V. 8. P. 2271.
- 23. Goldenberg B.G., Lemzyakov A.G., Nazmov V.P. et al. // Physics Procedia. 2016. V. 84. P. 205.
- 24. *Асадчиков В.Е.*, *Бедин С.А.*, *Васильев А.Б. и др. //* Письма в ЖТФ. 2019. Т. 45. С. 49.
- 25. Moharam M.G., Pommet D.A., Grannet E.B. et al. // JOSA A. 1995. V. 12. P. 1077.
- Logofatu P.C. // Advanced Topics in Optoelectronics, Microelectronics, and Nanotechnologies II. International Society for Optics and Photonics. 2005. V. 5972. P. 59720Q.
- Гаврилов А.В., Сойфер В.А., Головашкин Д.Л. и др. Дифракционная нанофотоника. М.: Физматлит, 2011. 680 с.
- 28. Lalanne P. // JOSA A. 1997. V. 14. P. 1592.
- 29. Weismann M., Gallagher D.F.G., Panoiu N.C. // J. Opt. 2015. V. 17. P. 125612.
- Kalousek R., Dub P., Brinek L. et al. // Opt. Express. 2012. V. 20. P. 17916.
- 31. *Емельянов В.И., Семиногов В.Н., Соколов В.И.* // Квантовая электроника. 1987. Т. 14. С. 33.

ПОВЕРХНОСТЬ, ТОНКИЕ ПЛЕНКИ

УЛК 538.911

КОНТРОЛИРУЕМОЕ ОБРАЗОВАНИЕ β -Si $_3$ N $_4$ В ПОТОКЕ АММИАКА НА ПОДЛОЖКАХ КРЕМНИЯ, ПОКРЫТЫХ СЛОЕМ НАТИВНОГО ОКСИДА

© 2021 г. И. О. Майборода^{1,*}, Е. М. Колобкова¹, Ю. В. Грищенко¹, И. А. Черных¹, М. Л. Занавескин¹, Н. К. Чумаков¹

¹ Национальный исследовательский центр "Курчатовский институт", Москва, Россия *E-mail: mrlbr@mail.ru

Поступила в редакцию 07.07.2020 г. После доработки 13.07.2020 г. Принята к публикации 14.07.2020 г.

Изучено формирование β -Si $_3N_4$ для последующего роста гетероструктур AlGaN и GaN на подложках кремния. Установлено, что при нагревании в потоке аммиака слой естественного оксида защищает поверхность кремния от формирования аморфной формы нитрида кремния. Продемонстрировано контролируемое формирование β -Si $_3N_4$ при парциальных давлениях аммиака до 3 \times 10 $^{-5}$ Topp. Это позволяет проводить эпитаксию нитридных пленок без очистки ростовой камеры от аммиака, которая обычно необходима для снятия естественного оксида кремния путем отжига в высоком вакууме.

DOI: 10.31857/S0023476121030176

ВВЕДЕНИЕ

Транзисторы с высокой подвижностью электронов на основе нитрида галлия обеспечивают сочетание высоких рабочих частот и высокой удельной мощности, что делает их крайне востребованными в сверхвысокочастотной (СВЧ) и силовой электронике. Для производства нитридных гетероструктур используются материалы подложек, близкие к нитридам по параметрам решетки [1]. Особенно привлекателен в качестве материала подложки для нитридных гетероструктур монокристаллический кремний [2]: он дешевле и легче поддается механической обработке, чем карбид кремния, а его теплопроводность выше, чем у сапфира [3]. Использование кремниевых подложек позволяет адаптировать нитридные технологии для существующих кремниевых производств, что открывает перспективы массового выпуска дешевых СВЧ- и силовых устройств [4, 5].

Исследования показывают, что для успешного роста нитридных гетероструктур на подложке кремния в установках аммиачной молекулярнолучевой эпитаксии (MЛ Θ) требуется процесс нитридизации поверхности кремния с образованием Si_3N_4 [6, 7]. Поверхность кремния обычно покрыта слоем естественного оксида, который удаляют отжигом в вакууме [8–11], так как он препятствует росту нитридных гетероструктур [12, 13]. Показателем очистки поверхности от ок-

сида является возникновение поверхностных реконструкций 7×7 . Данный тип реконструкций наблюдается в интервале температур $400-850^{\circ}$ С и свыше 1100° С [14-16]. При температурах от комнатной до 400° С и в диапазоне $850-1100^{\circ}$ С на картине дифракции быстрых отраженных электронов (**RHEED**) наблюдается реконструкция 1×1 [17, 18].

После удаления оксида на очищенный кремний подается аммиак и формируется кристаллический β -Si $_3$ N $_4$. При этом с помощью RHEED регистрируется изменение меток реконструкций с 7×7 на 8×8 [19, 8]. Аморфный нитрид кремния можно определить по диффузному характеру картины RHEED [17].

Сложность состоит в том, что для успешного удаления оксида и проведения последующей нитридизации отжиг кремния должен проходить при отсутствии активного азота (аммиак в аммиачной МЛЭ или моноатомный азот в плазменной МЛЭ). На практике выполнить это условие оказывается сложно. Ростовые камеры установок МЛЭ оснащены криогенными панелями, которые улавливают аммиак, не позволяя его молекулам многократно отражаться от стенок камеры. Аммиак накапливается на криогенных панелях и неизбежно попадает на подложку в процессе ее отжига. Результатом такого воздействия становится образование аморфного нитрида кремния, на котором рост качественных нитридных гетероструктур,

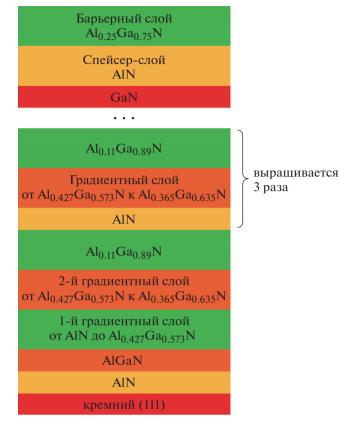


Рис. 1. Слои гетероструктуры.

по-видимому, невозможен. На практике после каждого эпитаксиального процесса приходится проводить длительную очистку криопанелей от аммиака, сопровождающуюся удалением из них криоагента (обычно жидкого азота) [20, 21].

Данная работа направлена на поиск возможности проведения нитридизации кремниевых подложек при наличии аммиака в ростовой камере. Установлено, что за счет быстрого нагрева подложки кремния можно добиться удаления естественного оксида кремния и формирования кристаллической фазы нитрида кремния без предварительного отжига в высоком вакууме. На нитридизованных подобным образом подложках были получены и исследованы нитридные гетероструктуры с двумерным электронным газом. Таким образом, предложенный способ нитридизации кремниевых подложек выполняет свою функцию и позволяет получить эпитаксиальные структуры нитридных полупроводников.

ДЕТАЛИ ЭКСПЕРИМЕНТА

Рост гетероструктур проводили в установке аммиачной МЛЭ SemiTEQ STE3N. Для роста нитридных гетероструктур использовали кремниевые (111) подложки диаметром 2 дюйма.

Перед загрузкой в эпитаксиальную установку пластины окунали в разбавленный раствор плавиковой кислоты (HF: $H_2O = 1:10$) комнатной температуры, промывали в дистиллированной деионизованной воде и сушили под потоком азота. Нитридизацию проводили по следующей схеме: подложку нагревали в фиксированном потоке аммиака путем линейного увеличения подаваемой на нагреватель мощности; по окончании нагрева поток аммиака перекрывали, а подложку выдерживали в течение 30 с. Затем следовало резкое охлаждение подложки до 600° C путем сброса мощности на нагревателе.

В описанной процедуре варьировали время нагрева (8, 16 и 32 мин), максимальную мощность нагревателя (ниже 1100° С и в диапазоне $1100-1250^{\circ}$ С) и поток аммиака ((1–4) × 10^{-5} Торр). Эксперименты по нитридизации проводили как в дегазированной, так и в загрязненной аммиаком камере.

Измерения поступающего на подложку аммиака проводили с помощью ионизационного датчика модели PVC X производства ЕріМах. Наблюдение за поверхностными реконструкциями в процессе нитридизации и последующего эпитаксиального роста проводили с помощью RHEED при ускоряющем напряжении 20 кэВ.

Рост гетероструктуры на нитридизованной подложке состоял из нескольких этапов. Первые этапы – напыление металлического алюминия, синтез зародышевого слоя AlN (10 нм), рост буферного слоя, состоящего из AlGaN, осажденного в условиях десорбции галлия [22], и градиентных слоев (слои с переменным содержанием галлия и алюминия [23]). После градиентных слоев формировались три вставки AlN/AlGaN для накопления сжимающих напряжений, а затем 300 нм канального слоя GaN. Барьерный слой, обеспечивающий формирование двумерного электронного газа, состоял из спейсер-слоя AlN толшиной 1 нм и слоя AlGaN толшиной 25 нм с мольной концентрацией алюминия 25%. Схема структуры представлена на рис. 1. Исследование морфологии поверхности проводили методом атомно-силовой микроскопии (АСМ).

Невжигаемые омические контакты формировали путем рецесса гетероструктуры и последующей селективной эпитаксии слоя GaN, сильно легированного кремнием, в установке МЛЭ. Межприборную изоляцию транзистора формировали травлением в плазме Cl_2/BCl_3 . Далее выполняли металлизацию невжигаемых контактов Cr(40 hm)/Au(300 hm).

Измерения статических параметров проводили на зондовой станции с помощью двухканального источника-измерителя Keithley 2636В при комнатной температуре. Электрофизические измерения характеристик двумерного электронно-

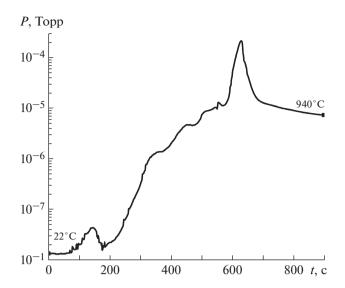


Рис. 2. Поток аммиака в процессе нагрева подложки. Начальная и конечная температуры отмечены на графике.

го газа в гетеростуктуре проведены четырехзондовым методом Ван дер Пау.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Проведено измерение потоков аммиака, который поступает на нагреваемую подложку со стенок криопанелей, не прошедших дегазацию. Полученный график представлен на рис. 2. Также предпринято несколько попыток провести нитридизацию путем нагрева подложки в загрязненной аммиаком камере. Успешной оказалась попытка, в которой температура нагревателя была поднята до 1200°C (46% от максимальной мощности нагревателя) в течение 8 мин. Величина потока аммиака, поступающего на подложку, достигала при этом 1.5×10^{-5} Торр. В результате подобной нитридизации удалось наблюдать реконструкции 8 × 8, подтверждающие формирование кристаллической фазы нитрида кремния (рис. 3). Данные значения температуры, времени нагрева и потока аммиака в дальнейшем использовали как референсные. Последующие эксперименты проводили в камере, предварительно очищенной от аммиака. Аммиак подавался на подложку штатным путем из инжектора.

Для оценки влияния времени нагрева подложку кремния нагревали в потоке аммиака 1.5×10^{-5} Торр до 1200°C в течение 16 и 32 мин (в 2 и 4 раза медленнее, чем в референсном эксперименте). В обоих случаях сформировался аморфный нитрид кремния, что подтверждается диффузной дифракционной картиной (рис. 4).

Дли установления максимальной величины потока аммиака, при котором возможна успеш-

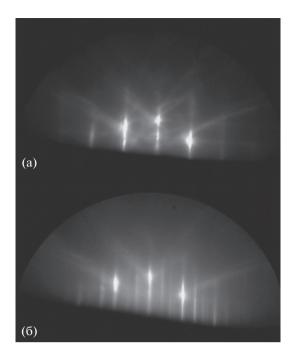


Рис. 3. Изменение картины RHEED поверхности кремния в течение процесса нагрева: а — наблюдение реконструкций 1×1 при комнатной температуре; б — реконструкции 8×8 .

ная нитридизация подложки, его величина варьировалась в диапазоне $(1-4) \times 10^{-5}$ Торр. В итоге удалось установить, что нитридизация с формированием кристаллической фазы нитрида кремния успешно проходит в диапазоне $(1-3) \times 10^{-5}$ Торр. При потоке 4×10^{-5} Торр образуется аморфный нитрид кремния.

Проводилось также варьирование максимальной температуры нагрева в процессе нитридизации. Поток аммиака и время нагрева составляли 1.5×10^{-5} Торр и 8 мин соответственно. Было выявлено, что при температуре ниже 1100° С поверхность кремния не нитридизуется в степени, до-



Рис. 4. Диффузный характер картины RHEED, свидетельствующий о присутствии аморфной фазы.

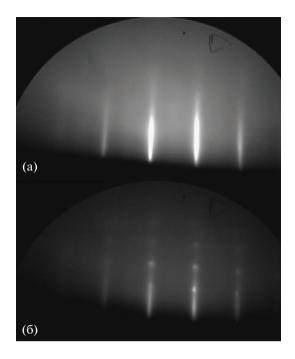


Рис. 5. Картина RHEED гетероструктуры: а – гетероструктура хорошего качества; б – гетеростуктура с развитым рельефом поверхности.

статочной для проведения эпитаксиального процесса роста нитридных пленок. На подложках, которые нитридизовались при меньшей температуре, рост слоев AlN и AlGaN приводил к возникновению точек на дифракционной картине, т.е. полученные пленки обладали развитой морфологией поверхности (рис. 5). Максимальная опробованная температура нитридизации составляла 1250°C.

При постоянном потоке аммиака 1.5×10^{-5} Торр проведен нагрев подложки кремния, предварительно очищенной от естественного оксида с помощью стандартной процедуры отжига в высоком вакууме. Нагрев до 1200° С длился 8 мин. В результате на поверхности кремния сформировался аморфный нитрид кремния. Таким образом, слой естественного оксида защищает подложку от образования аморфной формы нитрида кремния при нагреве в потоке аммиака.

Таблица 1. Электрические характеристики двумерного электронного газа

Слоевое сопротивление, R_s , Ом/ \square	Концентрация электронов n_e , $1/\text{см}^2$	Подвижность электронов μ_e , $\text{см}^2/(\text{B cek})$	Ток насы- щения, I_{sat} , А/мм
309	1.27×10^{13}	1575	0.9-0.95

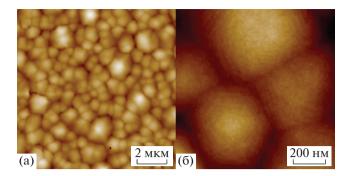


Рис. 6. ACM-изображение поверхности гетероструктуры: $a - 10 \times 10$; $6 - 1 \times 1$ мкм.

На нитридизованных при оптимальных условиях подложках кремния (нагрев до 1100—1250°C в течение 8 мин при потоке аммиака (1-3) × \times 10⁻⁵ Торр) выращены гетероструктуры с двумерным электронным газом. Изображение поверхности гетерострукуры, полученное с помощью АСМ, представлено на рис. 6. Среднеквадратичное значение шероховатости, полученное на площади 10 × 10 мкм, составляет в среднем 2.3 нм. На изображениях наблюдаются специфические пирамиды с террасно-ступенчатыми склонами. Подобные пирамиды часто формируются в пленках, выращенных методом аммиачной МЛЭ, вокруг проникающих винтовых дислокаций. Каждая вершина пирамиды представляет собой выход винтовой дислокации на поверхность [24]. Подобный рельеф образуется при росте GaN в условиях, обеспечивающих нитриду галлия наибольшую изолирующую способность [25], и является типичным для аммиачной МЛЭ [6, 10, 26].

Результаты измерения электрофизических характеристик двумерного газа одной из гетероструктур продемонстрированы в табл. 1.

Таким образом, предложенная методика нитридизации обеспечивает возможность роста нитридных гетероструктур надлежащего качества с точки зрения электрофизических параметров и шероховатости поверхности.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что для формирования кристаллической фазы нитрида кремния на подложке кремния, изначально покрытой слоем естественного оксида, не требуется проведение отжига в высоком вакууме в отсутствие активного азота. Кристаллический Si_3N_4 может быть сформирован путем нагрева подложки до температуры $1100-1250^{\circ}$ С в течение ~ 8 мин при потоке аммиака, поступающего на подложку, в интервале $(1-3)\times 10^{-5}$ Торр. Таким образом, если состояние ростовой камеры в процессе нагрева подложки обеспечивает давление аммиака в области подложки не более 3×10^{-5} Торр,

камера не требует очистки от аммиака, что обеспечивает большую производительность установки МЛЭ и снижает расход криогенного агента.

Работа выполнена при финансовой поддержке Национального исследовательского центра "Курчатовский институт" (приказ № 1359 от 25.06.2019).

- Ambacher O. // J. Phys. D: Appl. Phys. 1998. V. 31.
 № 20. P. 2653. https://doi.org/10.1088/0022-3727/31/20/001
- 2. Neumann H. Properties of Group III Nitrides / Ed. Edgar J.H. London, United Kingdom: the Institution of Electrical Engineers, INSPEC, 1994. 310 p. https://doi.org/10.1002/crat.2170300704
- 3. *Kaun S.W., Wong M.H., Mishra U.K., Speck J.S.* // Semicond. Sci. Technol. 2013. V. 28. P. 074001. https://doi.org/10.1088/0268-1242/28/7/074001
- 4. *Medjdoub F., Zegaoui M., Grimbert B. et al.* // Appl. Phys. Express. 2011. V. 4. № 12. P. 124101. https://doi.org/10.1143/APEX.4.124101
- Sun H., Alt A.R., Benedickter H. et al. // Appl. Phys. Express. 2010. V. 3. № 9. P. 094101. https://doi.org/10.1143/APEX.3.094101
- 6. Le Louarn A., Vézian S., Semond F., Massies J. // J. Cryst. Growth. 2009. V. 311. № 12. P. 3278. https://doi.org/10.1016/j.jcrygro.2009.04.001
- 7. *Nakada Y., Aksenov I., Okumura H.* // Appl. Phys. Lett. 1998. V. 73. № 6. P. 827. https://doi.org/10.1063/1.122014
- 8. *Vézian S., Le Louarn A., Massies J.* // J. Cryst. Growth. 2007. V. 303. № 2. P. 419. https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2007.01.007
- Flammini R., Allegrini P., Wiame F. et al. // Phys. Rev. B. 2015. V. 91. P. 075303. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.91.075303
- 10. Semond F., Cordier Y., Grandjean N. et al. // Phys. Status Solidi. 2001. V. 188. № 2. P. 501. https://doi.org/10.1002/1521-396X(200112)188:23.0.CO;2-6
- Tamariz S., Martin D., Grandjean N. // J. Cryst. Growth. 2017. V. 476. P. 58. https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2017.08.006
- 12. *Kawaguchi Y., Honda Y., Matsushima H. et al.* // Jpn. J. Appl. Phys. 1998. V. 37. № 8B. P. L966. https://doi.org/10.1143/JJAP.37.L966

- Yang M., Ahn H.S. // J. Korean Phys. Soc. 2009. V. 54.
 № 6. P. 2363. https://doi.org/10.3938/jkps.54.2363
- 14. *Takayanagi K., Tanishiro Y., Takahashi S., Takahashi M.* // Surf. Sci. 1985. V. 164. № 2. P. 367. https://doi.org/10.1016/0039-6028(85)90753-8
- 15. *Yamabe N., YamamotoY., Ohachi T.* // Phys. Status Solidi. 2011. V. 8. № 5. P. 1552. https://doi.org/10.1002/pssc.201000900
- 16. *Gangopadhyay S., Schmidt T., Falta J.* // Phys. Status Solidi. B. 2006. V. 243. № 7. P. 1416. https://doi.org/10.1002/pssb.200565439
- 17. *Yu I.-S.*, *Chang Ch.-P.*, *Yang Ch.-P. et al.* // Nanoscale Res. Lett. 2014. V. 9. № 682. P. 1. https://doi.org/10.1186/1556-276X-9-682
- 18. *Kanamori J., Sakamoto Y. //* Surf. Sci. 1991. V. 242. № 1–3. P. 119. https://doi.org/10.1016/0039-6028(91)90252-N
- 19. *Kim J.W., Yeom H.W.* // Phys. Rev. 2003. V. 67. № 3. P. 35304. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.67.035304
- Cordier Y., Semond F., Massies J. et al. // J. Cryst. Growth. 2007. V. 301. P. 434. https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2006.11.286
- 21. *Fireman M.N., Speck J.S.* Molecular Beam Epitaxy: Materials and Applications for Electronics and Optoelectronics / Eds. Asahi H., Horikoshi Y. N.Y.: John Wiley & Sons Ltd, 2019. P. 73. https://doi.org/10.1002/9781119354987.ch5
- 22. *Mayboroda I.O., Knizhnik A.A, Grishchenko Yu.V. et al.* // J. Appl. Phys. 2017. V. 122. № 10. P. 105305. https://doi.org/10.1063/1.5002070
- 23. Lev L.L., Maiboroda I.O., Husanu M.-A. et al. // Nat. Commun. 2018. V. 9. № 1. P. 2653. / https://doi.org/10.1038/s41467-018-04354-x
- Vezian S., Natali F., Semond F., Massies J. // Phys. Rev. B. 2004. V. 69. P. 125329. https://doi.org/10.1103/.69.125329
- Corrion A.L., Poblenz C., Wu F., Speck J.S. // J. Appl. Phys. 2008. V. 103. P. 093529. https://doi.org/10.1063/1.2919163
- 26. *Han S.-W., Noh Y., Jo M.-G. et al.* // IEEE Electron Device Lett. 2016. V. 37. № 12. P. 1613. https://doi.org/10.1109/led.2016.2621184

——— РОСТ КРИСТАЛЛОВ **——**

УЛК 548.73

ВЛИЯНИЕ РАЗМЕРА ЯЧЕЙКИ МОДЕЛИРОВАНИЯ И КОНЦЕНТРАЦИИ ИОНОВ ОСАДИТЕЛЯ НА ПОВЕДЕНИЕ ДИМЕРА ТЕТРАГОНАЛЬНОГО ЛИЗОЦИМА

© 2021 г. Ю. В. Кордонская^{1,2,*}, В. И. Тимофеев^{1,2}, Ю. А. Дьякова^{1,2}, М. А. Марченкова^{1,2}, Ю. В. Писаревский^{1,2}, М. В. Ковальчук^{1,2}

¹ Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" РАН, Москва, Россия ² Национальный исследовательский центр "Курчатовский институт", Москва, Россия

> *E-mail: yukord@mail.ru Поступила в редакцию 13.11.2020 г. После доработки 10.12.2020 г. Принята к публикации 10.12.2020 г.

Методом молекулярной динамики проведено 10-наносекундное моделирование димера лизоцима, являющегося фрагментом структуры тетрагонального кристалла лизоцима, при различных размерах ячейки моделирования и при разных концентрациях осадителя в растворе. Для оценки стабильности димера посчитаны значения RMSF атомов белка. Показано, что на относительно короткой траектории размер ячейки не влияет существенным образом на подвижность атомов белка, в то время как влияние концентрации ионов осадителя на этой траектории является заметным.

DOI: 10.31857/S0023476121030103

ВВЕДЕНИЕ

Исследование процессов кристаллизации белков, а также свойств белковых кристаллов представляет несомненный интерес как для разработки подходов к поиску условий кристаллизации белков, так и для изучения разницы в строении белковой молекулы в кристаллическом состоянии и в растворе. Для нескольких белков установлено, что в предкристаллизационном растворе присутствуют построенные из белковых молекул олигомеры, структура которых хорошо описывается структурами олигомеров, выявленных в кристаллах исследуемых белков [1—3].

Для изучения процессов кристаллизации белков, а также для изучения свойств белковых кристаллов широко применяют метод молекулярной динамики (МД). Результаты работ по моделированию свойств методом МД представлены в [4-9]. Для изучения процесса кристаллообразования также применяются различные вычислительные методы. Так, в [10] исследовалась зависимость стабильности кристалла белка от концентрации ионов в кристаллизационном растворе, а также от зарядов аминокислотных остатков на поверхности белка. В [11] была предпринята попытка промоделировать процесс образования кристалла белка. Кроме того, методом МД исследовались свойства белковых олигомеров, содержащихся в предкристаллизационном растворе [12, 13].

Отметим, что масса работ, посвященных исследованию процессов кристаллизации белков методами вычислительной биологии, опираются и на анализ подвижности атомов белковой молекулы при различных условиях [10, 12, 13]. Было показано, что на стабильность биологической тетрамерной молекулы гемоглобина человека при моделировании методом МД в растворе оказывает влияние наряду с другими параметрами размер ячейки моделирования [14]. Неизвестно, однако, в какой степени этот факт [14], свидетельствующий о влиянии выбора параметров ячейки моделирования на стабильность белкового олигомера, можно учитывать при моделировании методом МД олигомеров, образующихся в кристаллизационном растворе белков. Для ответа на этот вопрос в настоящей работе методом МД проведено исследование димера лизоцима, являющегося фрагментом структуры тетрагонального кристалла лизоцима [15], в двух разных ячейках моделирования и при трех разных концентрациях осадителя в растворе для выяснения степени влияния этих параметров на стабильность атомов белкового димера.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОЛЫ

Подготовка модели димера. Молекулярная модель возможной единицы роста кристаллов построена на основании данных о тетрагональной

кристаллической структуре лизоцима (PDB_ID: 6QWY), определенной с разрешением 1.35 Å [15]. Кристалл принадлежит пр. гр. $P4_32_12$ с параметрами элементарной ячейки: a=b=77.147, c=37.139 Å, $\alpha=\beta=\gamma=90.00^\circ$. Независимая часть элементарной ячейки содержит один мономер лизоцима.

В кристаллической структуре 60WY аминокислотные остатки ASN19, ASN59 и SER85 существуют в двух конформациях с одинаковыми коэффициентами заполнения 0.5, из которых была оставлена конформация А. С помощью программы PyMOL [16], применяя операторы симметрии пр. гр. $P4_32_12$ (-X, -Y, Z+1/2; -Y+1/2, X+1/2, Z + 3/4; Y + 1/2, -X + 1/2, Z + 1/4; -X + 1/2, Y + 1/2, -Z+3/4; X+1/2, -Y+1/2, -Z+1/4; Y, X, -Z; -Y, -X, -Z + 1/2), был восстановлен фрагмент тетрагональной кристаллической структуры лизоцима, из которого выделен димер и получены координаты димера лизоцима. В структуре олигомера были оставлены ионы осалителя, связанные с лизошимом (на одну молекулу белка приходится три иона натрия и четыре иона хлора), и удалены молекулы воды.

МД-исследование. Все расчеты выполнены с помощью программного пакета GROMACS версии 2020.3 [17]. Молекулярную динамику проводили в поле Amber ff99SB-ILDN [18], поскольку новые торсионные потенциалы, применяемые в этой версии поля, точнее по сравнению с предыдущими версиями силового поля Amber. Состояния протонирования аминокислотных остатков в составе димеров лизоцима при рН 4.5 (в соответствии с экспериментальными условиями [15]) определены с помощью сервера PROPKA [19].

Моделирование проводили с применением периодических граничных условий. Димер белка помещали в центр кубической ячейки. Размеры ячейки моделирования задавали таким образом, чтобы расстояние между любым атомом белка и краем ячейки было в одном эксперименте не менее 1 нм, в другом — не менее 2.5 нм, длина ребра ячейки составляла 8.6 и 11.6 нм соответственно. Потенциалы взаимодействия учитывали только для атомов, находящихся в радиусе 1 нм.

Для заполнения ячейки моделирования явно заданным растворителем была выбрана 4-центровая модель воды TIP4P-Ew, при которой возможно использование методов суммирования по Эвальду [20]. Чтобы точнее воспроизвести экспериментальные условия, в которых находится белок в процессе кристаллизации, димеры лизоцима моделировали в водном растворе с осадителем. Для этого часть молекул воды заменяли ионами натрия и хлора таким образом, чтобы концентрация соли в ячейке составляла 0.4 М (25 мг/мл) для кубической ячейки с ребром 11.6 нм и 0.2, 0.4, 0.6 М для ячейки с ребром 8.6 нм. Общий заряд

системы нейтрализовали добавлением незначительного количества ионов хлора.

Перед началом каждого расчета методом МД проводили минимизацию энергии системы методом наискорейшего спуска (50000 шагов) до тех пор, пока сила, действующая на любой атом, не оказывалась меньше 1000 кДж/(M·нм).

Затем проводили 100-пикосекундное термостатирование системы улучшенным методом Берендсена [21] и баростатирование методом Паринелло—Рамана [22] (100 пс), при этом на все неводородные атомы белка накладывались ограничивающие силы ($k_{pr} = 1000 \text{ кДж/(M нм}^2)$), а на все связи накладывались ограничения с помощью алгоритмов LINCS [23].

Моделирование МД проводили в изотермическо-изобарическом ансамбле с использованием термостата Берендсена и баростата Паринелло—Рамана (при P=1 атм для всех систем). Интегрирование проводили с помощью стандартного интегратора leap-frog [24], временной шаг интегрирования составлял 2 фс, координаты атомов сохраняли каждые 1000 пс. Электростатические взаимодействия вычисляли методом ускоренного суммирования по Эвальду РМЕ (Particle Mesh Ewald [25]) с интерполяцией четвертого порядка (кубической) и шагом сетки в пространстве Фурье 0.16 нм. Длительность каждой рассчитанной траектории димеров белка составила 10 нс.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

По результатам МД-моделирования после применения структурного выравнивания траекторий к исходному положению были посчитаны и построены графики RMSF (Root Mean Square Fluctuation) атомов, т.е. флуктуации координат атомов, усредненные по всему времени моделирования (10 нс), которые удобно использовать для оценки подвижности атомов белка в различных условиях. На рис. 1 показаны RMSF для C_{α} -атомов димера лизоцима в растворе при концентрации осадителя 0.4 М для разных размеров ячеек моделирования (ребро ячейки 2.5 и 1.0 нм). Из рисунка видно, что на относительно короткой траектории в 10 нс размер ячейки моделирования не имеет существенного влияния на подвижность атомов белка, хотя следует отметить некоторую разницу в подвижностях атомов на определенных участках белка. Отметим остатки с разницей в значениях RMSF, превышающей 0.0275 нм: SER81, ALA82, GLY102, TRP111, ARG112, ASN113, GLY117, GLY126 в мономере 1 и остатки HIP15 (HIS в протонированной форме), PRO70, GLY71, THR89, ALA90, ARG114, LYS116, GLY117, THR118, ASP119, ALA122 в мономере 2.

На рис. 2 показаны RMSF для C_{α} -атомов димера лизоцима в растворе при концентрации оса-

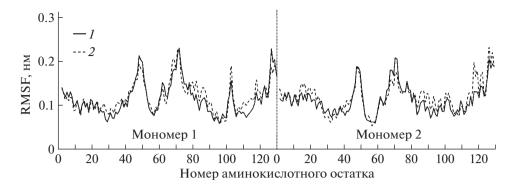


Рис. 1. RMSF C_{α} -атомов димера лизоцима в растворе с концентрацией осадителя 0.4 М при расстоянии между краем ячейки моделирования и ближайшим к нему атомом белка 1 (*I*) и 2.5 нм (*2*).

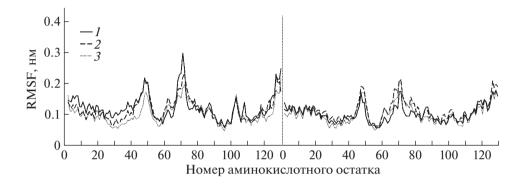


Рис. 2. RMSF C_{α} -атомов димера лизоцима в растворе при концентрациях осадителя 0.2 (1), 0.4 (2) и 0.6 М (3).

дителя 0.2, 0.4 и 0.6 М. Видно, что влияние концентрации осадителя на подвижность атомов белка на такой же траектории наиболее заметно. Так, для ASN37, ALA42, ASN44, ARG45, THR47, ARG68, THR69, PRO70, ALA107, ALA122, TRP123, TRP124, GLY126, LEU129 в мономере 1 и GLY67, ARG68, THR69 в мономере 2 разница между значениями RMSF для одних и тех же остатков, но при разных концентрациях осадителя составляет более 0.05 нм. Для PRO70 в мономере 1 разница между значениями RMSF C_{α} -атомов составляет более 0.1 нм для систем с концентрацией NaCl 0.2 и 0.6 М.

Полученные результаты показывают, что при оценке стабильности димеров лизоцима с помощью МД концентрация осадителя в растворе играет более существенную роль, чем размеры ячейки моделирования — даже на относительно короткой траектории (10 нс) подвижность C_{α} -атомов белка изменяется более чем на 30% в зависимости от концентрации осадителя, в то время как эффект, описанный в [14], для исследуемых систем практически не наблюдается. Отметим, что с увеличением количества ионов хлорида натрия в диапазоне от 0.2 до 0.6 М подвижность C_{α} -атомов мономера 1 постепенно уменьшается, при этом

зависимость подвижности C_{α} -атомов мономера 2 от концентрации осадителя не является монотонной.

Работа выполнена с использованием оборудования центра коллективного пользования "Комплекс моделирования и обработки данных исследовательских установок мега-класса" НИЦ "Курчатовский институт", http://ckp.nrcki.ru/.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках выполнения работ по Государственному заданию ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" РАН, Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 19-29-12042 мк), НИЦ "Курчатовский институт" (приказ № 1360).

- 1. Kovalchuk M.V., Blagov A.E., Dyakova Y.A. et al. // Cryst. Growth Des. 2016. V. 16. P. 1792.
- Марченкова М.А., Волков В.В., Благов А.Е. и др. // Кристаллография. 2016. Т. 61. № 1. С. 10.
- 3. *Бойкова А.С., Дьякова Ю.А., Ильина К.Б. и др. //* Кристаллография. 2017. Т. 62. № 6. С. 876.
- 4. *Meinhold L., Smith J.C.* // Proteins. 2007. V. 66. № 4. P. 941.

- Meinhold L., Merzel F., Smith J.C. // Phys. Rev. Lett. 2007. V. 99. № 13. P. 138101.
- 6. Cerutti D.S., Le Trong I., Stenkamp R.E. et al. // Biochem. 2008. V. 47. № 46. P. 12065.
- 7. *Cerutti D.S.*, *Le Trong I.*, *Stenkamp R.E. et al.* // J. Phys. Chem. B. 2009. V. 113. № 19. P. 6971.
- 8. Schnieders M.J., Fenn T.D., Pande V.S. et al. // Acta Cryst. D. 2009. V. 65. № 9. P. 952.
- 9. Cerutti D.S., Freddolino P.L., Duke Jr R.E. et al. // J. Phys. Chem. B. 2010. V. 114. № 40. P. 12811.
- 10. *Kuzmanic A., Zagrovic B.* // Biophys. J. 2014. V. 106. № 3. P. 677.
- 11. *Taudt A.*, *Arnold A.*, *Pleiss J.* // Phys. Rev. E. 2015. V. 91. № 3. P. 33311.
- 12. Kordonskaya Y.V., Marchenkova M.A., Timofeev V.I. et al. // Crystallography Reports. 2018. V. 63. № 6. P. 947. https://doi.org/10.1134/S1063774518060196
- Kordonskaya Y.V., Marchenkova M.A., Timofeev V.I. et al. // J. Biomol. Struct. Dynamics. 2020. Published online. P. 1. https://doi.org/10.1080/07391102.2020.1803138
- 14. *El Hage K., Hedin F., Gupta P.K. et al.* // Elife. 2018. V. 7. P. e35560.

- Marchenkova M.A., Kuranova I.P., Timofeev V.I. et al. // J. Biomol. Struct. Dynamics. 2020. V. 38. № 17. P. 5159.
- 16. *DeLano W.L.* // 2002. The PyMOL molecular graphics system. http://www.pymol.org.
- 17. *Van Der Spoel D., Lindahl E., Hess B. et al.* // J. Comp. Chem. 2005. V. 26. № 16. P. 1701.
- 18. *Lindorff-Larsen K., Piana S., Palmo K. et al.* // Proteins: Structure, Function, and Bioinformatics. 2010. V. 78. № 8. P. 1950.
- 19. Dolinsky T.J., Nielsen J.E., McCammon J.A. et al. // Nucleic Acids Res. 2004. V. 32. № 2. P. W665.
- 20. *Horn H.W., Swope W.C., Pitera J.W. et al.* // J. Chem. Phys. 2004. V. 120. № 20. P. 9665.
- 21. *Berendsen H.J.C.*, *Postma J.V.*, *van Gunsteren W.F. et al.* // J. Chem. Phys. 1984. V. 81. № 8. P. 3684.
- 22. *Parrinello M., Rahman A.* // J. Chem. Phys. 1982. V. 76. № 5. P. 2662.
- 23. Hess B., Bekker H., Berendsen H.J. et al. // J. Comp. Chem. 1997. V. 18. № 12. P. 1463.
- 24. Van Gunsteren W.F., Berendsen H.J.C. // Mol. Simulation. 1988. V. 1. № 3. P. 173.
- 25. Essmann U., Perera L., Berkowitz M.L. et al. // J. Chem. Phys. 1995. V. 103. № 19. P. 8577.

———— РОСТ КРИСТАЛЛОВ ——

УЛК 548.57'54'56

СИНТЕЗ, РОСТ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ ТРИС (ЭТИЛЕНДИАМИН)НИКЕЛЬ (II) ДИХЛОРИДА ДИГИДРАТА $[Ni(H_2NCH_2CH_2NH_2)_3]Cl_2 \cdot 2H_2O$

© 2021 г. О. Б. Зайнуллин^{1,*}, Н. И. Сорокина¹, В. А. Коморников¹, И. С. Тимаков¹, А. Э. Волошин¹

¹ Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" РАН, Москва, Россия *E-mail: Oleg BZainul@vandex.ru

> Поступила в редакцию 05.06.2020 г. После доработки 18.08.2020 г. Принята к публикации 08.09.2020 г.

Рассмотрены условия получения кристаллов $[Ni(H_2NCH_2CH_2NH_2)_3]Cl_2 \cdot 2H_2O$ ($[Ni(\emph{en})_3]Cl_2 \cdot 2H_2O$) из водных растворов. Проведено комплексное исследование полученных кристаллов методами порошковой и монокристальной рентгеновской дифракции, дифференциальной сканирующей калориметрии и оптической спектроскопии.

DOI: 10.31857/S0023476121030310

ВВЕДЕНИЕ

Оптические фильтры, предназначенные для выделения определенного спектрального диапазона, находят применение в спектральной измерительной аппаратуре, гиперспектрометрах и приборах "солнечно-слепой технологии" (детекторы ближнего УФ-спектра).

Кристаллы α -NiSO₄ · 6H₂O (NSH) и никелевые соли Туттона с общей формулой $Me_2 Ni(SO_4)_2$ \cdot 6H₂O (*Me* = K, NH₄, Rb или Cs) являются эффективными оптическими УФ-фильтрами [1]. Полосчатый спектр поглощения данных кристаллов обусловлен наличием в их структурах октаэдрикомплексного гексааквакатиона $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ [2, 3]. Полоса поглощения этих кристаллов вблизи 400 нм соответствует энергетическому переходу ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}$ (P) между расщепленными d-орбиталями. Расщепление d-орбиталей в комплексном ионе, в свою очередь, определяется конфигурацией и силой кристаллического поля лиганда, входящего в его состав. Таким образом, величина энергетического перехода и соответствующая ей полоса поглощения могут быть изменены посредством изменения лиганда, координированного к атому Ni.

В [4], как и, например, в [5–8], было показано, что замещение молекул воды в составе гексааква-катиона $[\mathrm{Ni}(\mathrm{H_2O})_6]^{2^+}$ ионами хлора позволяет в некоторой степени изменять спектр пропускания кристалла без изменения набора полос пропуска-

ния/поглощения. Помимо изменения силы кристаллического поля координированного лиганда еще одним способом влияния на оптические свойства получаемых кристаллов является изменение дентатности лиганда.

Таким образом, цель настоящего исследования — получение кристаллов трис(этилендиамин)никеля(II)дихлорида дигидрата ([Ni(H_2 NC H_2 C H_2 NH $_2$) $_3$]Cl $_2 \cdot 2$ H $_2$ O) и изучение их свойств.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реактивы. Для приготовления трис(этилендиамин)никеля(II)дихлорида дигидрата ([Ni(H₂NCH₂ CH₂NH₂)₃]Cl₂ · 2H₂O или кратко [Ni(en)₃]Cl₂ · 2H₂O) использовали хлорид никеля(II) гексагидрат NiCl₂ · 6H₂O марки "Ч", ГОСТ 4038-79), 1,2-диаминоэтан (этилендиамин) H_2 NCH₂CH₂NH₂, "Sigma-Aldrich", ≥99%).

Синтез исследуемого вещества [9] осуществляли в минимальном количестве дистиллированной воды, исходя из уравнения

$$NiCl2 \cdot 6H2O + 3H2NCH2CH2NH2 \rightarrow Ni(H2NCH2CH2NH2)3|Cl2 \cdot 2H2O \cdot 4H2O,$$
(1)

на ледяной бане для нейтрализации экзотермического эффекта реакции.

После завершения реакции кристаллический препарат фильтровали от раствора с обязательной проверкой фазового состава методом порошко-

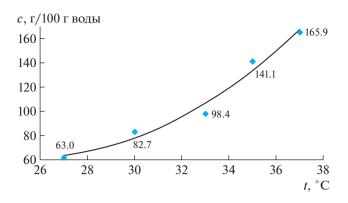


Рис. 1. Температурная зависимость растворимости $[Ni(en)_3]Cl_2 \cdot 2H_2O$ в воде.

вого рентгенофазового анализа (**РФА**). Данный синтезированный препарат применяли в качестве исходного реактива для всех дальнейших этапов исследования (приготовление ростовых растворов, термических измерений и т.д.).

Определение температурной зависимости растворимости проводили методом массового определения содержания соли в одинаковых аликвотах насыщенного раствора. В кристаллизационной установке, обеспечивающей термостатирование и перемешивание раствора, готовили насыщенный раствор таким образом, чтобы температура насыщения незначительно превышала максимальную (40°C) в исследуемом интервале. После чего температуру раствора повышали до 50°C до полного растворения осадка. После этого температуру раствора снижали до значения в 40°C для спонтанного формирования равновесного осадка. После вымешивания раствора при нужной температуре в течение 24 ч проводили отбор 1 мл аликвоты со взвешиванием. Затем аликвоту высушивали до постоянной массы при $t \sim 80^{\circ}$ С и по разности масс определяли соотношение растворителя и соли в насыщенном растворе.

Рост кристаллов. Монокристалл $[Ni(en)_3]Cl_2 \cdot 2H_2O$ получали из водного раствора в два этапа методами изотермического упаривания и управляемого снижения температуры. На первом этапе в открытом цилиндрическом сосуде проводили упаривание изначально ненасыщенного раствора при комнатной температуре в течение трех суток. Образовавшиеся в результате кристаллы размером до $1 \times 1 \times 1$ мм использовали в качестве затравок. На втором этапе проводили кристаллизацию из насыщенного раствора с использованием затравки на цилиндрическом подвесе в течение недели в соответствии с установленной температурной зависимостью растворимости. Так были по-

лучены кристаллы необходимых для оптических исследований размеров.

Рентгеновские дифракционные методы. Рентгенофазовый анализ размолотых в порошок монокристаллических образцов выполнен при комнатной температуре на настольном рентгеновском дифрактометре Rigaku Miniflex 600 (Япония) (рентгеновская трубка с медным анодом, непрерывный режим съемки — 1.5 град/мин, величина шага 0.02° в интервале углов 20.5° — 70° , без вращения образца) в обычной атмосфере.

Рентгеновский дифракционный экспериментальный материал для монокристаллов $[Ni(en)_3]Cl_2 \cdot 2H_2O$ был получен при комнатной температуре на рентгеновском дифрактометре Xcalibur Eos S2 (Rigaku Oxford Diffraction), оборудованном двухкоординатным ССD-детектором. Источник рентгеновского излучения Мо-анод (Мо K_α ; $\lambda=0.71073$ нм). Двумерный ССD-детектор Sapphire S3 (2048 × 2048 пикселей, размер пикселя 37 мкм). Гониометр с каппа-геометрией КМ-4, точность установки углов 0.005° – 0.01° .

Термические измерения. Методами дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и термогравиметрического анализа (ТГА) измерены тепловые свойства исследуемых кристаллов.

Эксперименты проводили в потоке сухого азота на приборе синхронного термического анализа STA 449 F1 Jupiter (NETZSCH, Германия) в температурном интервале 275—500 К. Скорость изменения температуры составляла 2 град/мин.

Оптические измерения проводили на автоматическом двулучевом спектрофотометре Cary 300 UV-Vis в диапазоне длин волн 200—800 нм со скоростью 200 нм/мин. При измерении спектров растворов использовали стандартные кварцевые кюветы с длиной хода луча спектрофотометра, равной 10 мм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Изученная температурная зависимость растворимости $[Ni(en)_3]Cl_2 \cdot 2H_2O$ в воде в температурном интервале $27-37^{\circ}C$ представлена на рис. 1. Она является прямой, монотонно возрастающей с увеличением температуры, лучше описывается квадратичной, нежели линейной функцией.

Довольно высокие значения растворимости в изученном температурном интервале, с одной стороны, облегчают работу по получению кристаллов, так как это позволяет обходиться малыми объемами растворов для выращивания кристаллов. С другой стороны, высокая растворимость обусловливает очень интенсивную окраску растворов и в значительной мере осложняет визуальный контроль процесса роста кристалла. Эти

обстоятельства заставляют прибегать к использованию схемы кристаллизатора с подвешенным затравочным кристаллом для предотвращения сращивания целевого кристалла со спонтанно образовавшимися в процессе роста паразитными кристаллами.

Упомянутым методом двухстадийной кристаллизации были получены образцы монокристалла $[Ni(en)_3]Cl_2 \cdot 2H_2O$ размером до $7 \times 5 \times 2$ мм в виде плоских псевдогексагональных пластинок, рис. 2.

Естественная огранка кристалла образована набором пинакоидов, характерным для моноклинной сингонии. Низкое качество кристалла (наличие макровключений в объеме кристалла. двойникование) связано с низким качеством исходного затравочного кристалла. Получить более качественный затравочный кристалл можно из сектора более крупного кристалла, что становится возможным на второй и последующих итерациях роста. Вторая сложность выращивания, связанная с высокой интенсивностью окраски насыщенного раствора, может быть скомпенсирована посредством добавки к водному раствору высаливателя, снижающего растворимость вещества в растворе, например спирта или диметилформамида. Установление влияния качества затравочного кристалла и добавок органических растворителей к ростовому раствору на получение кристаллов $[Ni(en)_3]Cl_2 \cdot 2H_2O$ выходит за рамки данного исследования и будет проведено отдельно.

Для исследования кристаллической структуры отбирали оптически прозрачные монокристаллы после первой стадии кристаллизации размером не более 0.5 мм и подвергали первичному рентгеноструктурному исследованию. Для последующих экспериментов выбрали один образец, для которого профили дифракционных пиков и сходимость интенсивностей эквивалентных по симметрии дифракционных отражений оказались наилучшими. Полный дифракционный эксперимент для монокристалла $[Ni(en)_3]Cl_2 \cdot 2H_2O$ был проведен при комнатной температуре.

Интегрирование пиков и LP-коррекцию проводили по программе, входящей в пакет математического обеспечения дифрактометра [10]. Все остальные кристаллографические расчеты (ввод поправки на аномальное рассеяние, усреднение эквивалентных по симметрии отражений) осуществляли с использованием комплекса программ Jana2006 [11]. Модель атомной структуры кристаллов [Ni(en)₃]Cl₂ · 2H₂O, состоящая из атомов никеля, хлора, азота, кислорода и углерода, получена методом charge flipping по программе Superflip [12], входящей в состав комплекса программ Jana2006. Кристаллографические характеристики, условия рентгенодифракционного экс-

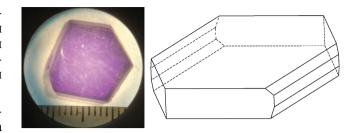


Рис. 2. Полученный монокристаллический образец и схема естественной огранки (габитус) кристалла.

перимента и результаты уточнения структуры приведены в табл. 1. Поиск элементарной ячейки в исследуемом монокристалле завершился выбором моноклинной ячейки с параметрами, указанными в табл. 1.

Для монокристалла $[Ni(en)_3]Cl_2 \cdot 2H_2O$ после уточнения структурных параметров 26 атомов (двух атомов никеля, четырех атомов хлора, девяти атомов азота, девяти атомов углерода и двух атомов кислорода) методом наименьших квадратов в полноматричном варианте по эксперимен-

Таблица 1. Кристаллографические характеристики, данные эксперимента и уточнения структуры $[Ni(en)_3]Cl_2 \cdot 2H_2O$

$[\mathrm{Ni}(\mathrm{N}_2\mathrm{C}_2\mathrm{H}_8)_3]\mathrm{Cl}_2\cdot 2\mathrm{H}_2\mathrm{O}\ ([\mathrm{Ni}(en)_3]\mathrm{Cl}_2\cdot 2\mathrm{H}_2\mathrm{O})$				
T, K	293			
Пр. гр.	C2/c			
Z	12			
a, Å	26.1571(8)			
b, Å	13.8791(5)			
c, Å	12.8839(5)			
β, град	93.202(3)			
V_0 , Å ³	4670.0(3)			
Число отражений: измеренных/независимых/с $I > 3\sigma(I)$	231876/7064/3404			
N_x	304			
R/wR	0.043/0.040			
S	2.80			
$\Delta \rho_{min}/\Delta \rho_{max}, {\mathfrak I}/{\mathring A}^3$	-0.26/0.35			

Примечание. Z — число молекул в элементарной ячейке, V_0 — объем элементарной ячейки, N_x — число уточняемых параметров.

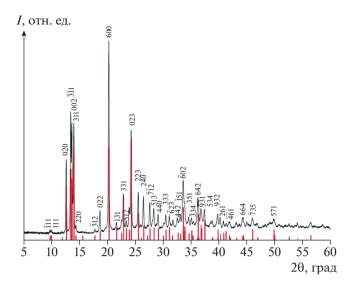


Рис. 3. Порошковая рентгенограмма монокристалла $[Ni(en)_3]Cl_2 \cdot 2H_2O$.

тальным данным, полученным при комнатной температуре, были построены и проанализированы карты разностных синтезов электронной плотности в окрестности атомов азота, углерода и кислорода. Отметим, что на картах разностных синтезов электронной плотности, построенных по экспериментальным данным, выявлены пики остаточной электронной плотности, соответствующие только 22 атомам водорода, недостающие 18 атомов водорода были приписаны согласно их геометрическим параметрам. Тепловые параметры атомов никеля, хлора, азота, кислорода и углерода уточнены в анизотропном приближении атомов смещения, а атомов водорода — в изотропном. Полученные структурные данные позволили проиндицировать имевшиеся порошковые рентгеновские профили размолотых в порошок монокристаллов, рис. 3.

На рис. 4 приведены проекции структуры в пределах одной элементарной ячейки $[Ni(en)_3]Cl_2 \cdot 2H_2O$ при комнатной температуре.

Информация об исследованной структуре (координаты базисных атомов, значения заселенности атомами кристаллографических позиций *q* и эквивалентные параметры атомных смещений) депонирована в Кембриджский банк данных органических структур CSD (депонент № 610673). Полученные результаты хорошо согласуются с данными [13] и подтверждают искажение октаэдрического окружения атома Ni, образованное тремя бидентатными *en*-лигандами.

На рис. 4 показан комплексный катион $[Ni(en)_3]^{2+}$ в виде октаэдра, в вершинах которого находятся шесть атомов азота en-лигандов. Такая конфигу-

рация комплексного катиона приводит к тому, что три из 12 ребер октаэдра образованы атомами азота, относящимися к одному и тому же еп-лиганду, и имеют меньшую длину относительно оставшихся девяти (отмечены на рисунке пунктирными линиями). Это искажение обусловливает наблюдаемый оптический спектр пропускания кристалла, рис. 5. Данный спектр характеризуется тремя максимумами поглощения при 340, 540 нм и максимумом, лежащим за пределами измерительного диапазона прибора (800 нм).

Данное изменение спектра в сравнении со спектрами кристаллов α -NiSO₄ · 6H₂O или NiCl₂ · 6H₂O связано со снятием вырождения e_g - и t_{2g} - уровней, обусловленного деформацией октаэдрического окружения Ni. Более точное отнесение типов электронных переходов наблюдаемым полосам поглощения требует более подробного эксперимента.

Термический анализ, проведенный на монокристаллическом образце, выявил характерную для кристаллогидратов потерю массы и соответствующий этому эндотермический эффект с максимумом при температуре ~ 109°С. Потеря массы составила ~10 мас. %, что соответствует теоретически возможному значению для процесса дегидратации с образованием безводной соли. При этом для образца, размолотого в порошок, изменение массы выражено в меньшей степени, а соответствующий этому эндотермический эффект размывается, проявляя два максимума при ~85 и ~103°С, рис. 6.

Данные различия в поведении монокристаллического и порошкового образцов могут быть связаны с механоактивацией процесса дегидратации при размоле. Иными словами, в процессе размола начинается потеря воды, и образец, помещенный в тигель, на момент начала эксперимента имеет в своем составе меньшее количество воды в сравнении с монокристаллическим образцом.

Для обоих образцов при температуре выше 170°С наблюдается начало процесса разложения, сопровождающееся потерей массы. Полученные результаты хорошо согласуются с данными [14].

Такое изменение массы образцов кристаллов $[Ni(en)_3]Cl_2 \cdot 2H_2O$, а также отсутствие тепловых эффектов и изменения массы при температуре свыше $120^{\circ}C$ позволяют предположить, что выше данной температуры образуется соединение состава $[Ni(en)_3]Cl_2$.

Такая относительная простота получения безводного соединения $[Ni(en)_3]Cl_2$ позволяет предположить возможность получения монокристаллов данного соединения посредством кристаллизации из полярных неводных растворителей.

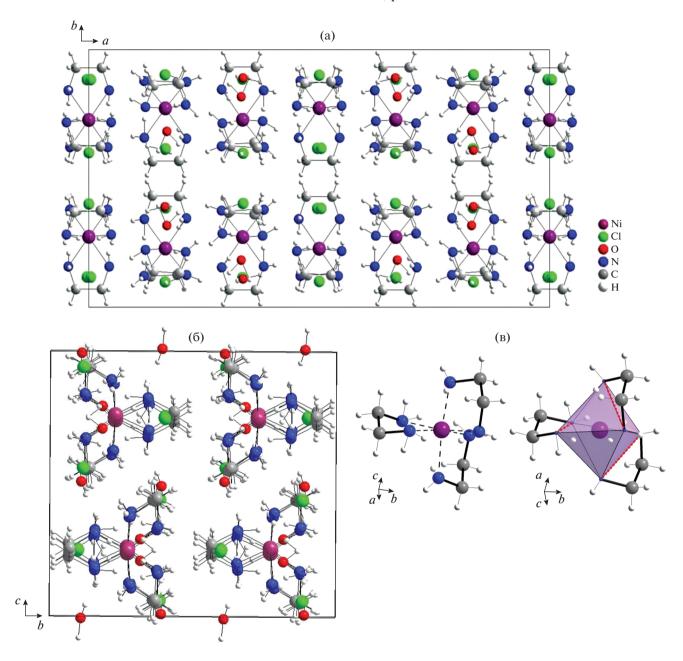


Рис. 4. Проекции структуры $[Ni(en)_3]Cl_2 \cdot 2H_2O$ на плоскости (001) (a) и (100) (б), а также координационное окружение атомов никеля (в). Показано искажение октаэдров $[Ni(en)_3]^{2+}$.

выводы

Определена температурная зависимость растворимости соединения $[Ni(en)_3]Cl_2 \cdot 2H_2O$ в воде в интервале 27—37°С. Подобраны условия кристаллизации соединения из водного раствора, получен монокристалл с размерами, достаточными для исследования оптических свойств.

Проведено исследование кристалла $[Ni(en)_3]Cl_2 \cdot 2H_2O$ методом монокристальной рентгеновской

дифракции. Структура моноклинная, параметры элементарной ячейки: a=26.1571(8), b=13.8791(5), c=12.8839(5) Å, $\beta=93.202(3)^\circ$, пр. гр. C2/c, Z=12. Установлено искажение октаэдрического окружения атома Ni, образованное тремя бидентатными en-лигандами.

Оптический спектр полученного кристалла в интервале длин волн 200—800 нм характеризуется двумя максимумами поглощения (340 и 540 нм),

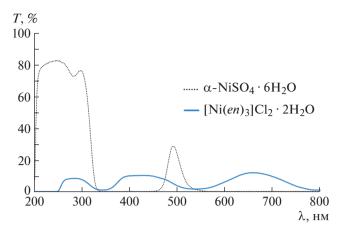


Рис. 5. Оптический спектр пропускания кристалла $[Ni(en)_3]Cl_2 \cdot 2H_2O$.

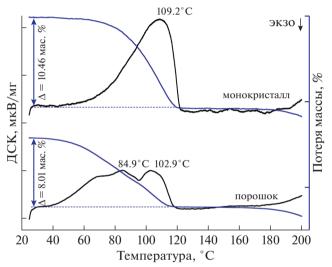


Рис. 6. Результаты ДСК/ТГА соединения $[Ni(en)_3]Cl_2 \cdot 2H_2O$ для монокристалла и размолотого в порошок образца.

что обусловлено искажением октаэдрического окружения атомов никеля в структуре кристалла.

Исследование термических свойств соединения выявило практически одностадийную поте-

рю двух молекул воды с образованием устойчивого безводного соединения. Причем данная потеря воды довольно слабо зависит от того, монокристаллический или порошковый образец нагревается.

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках выполнения работ по Государственному заданию ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Маноменова В.Л., Руднева Е.Б., Волошин А.Э.* // Успехи химии. 2016. Т. 85. С. 585.
- Grinter R., Harding M., Mason S. // Chem. Soc. A. 1970. P. 667.
- Cotton F.A., Wilkinson G. // Advanced Inorganic Chemistry. Part 3. New York: Wiley-Interscience, 1999.
- Зайнуллин О.Б., Волошин А.Э., Коморников В.А. и др. // ФТТ. 2019. Т. 61. № 12. С. 2408.
- Kleinberg R. // J. Chem. Phys. 1969. V. 50. № 11. P. 4690.
- 6. *Kleinberg R.* // J. Appl. Phys. 1967. V. 38. № 3. P. 1453.
- 7. Ptasiewicz-Bak H., Olovsson I., McIntyre G.J. // Acta Cryst. B. 1999. V. 55. P. 830.
- 8. *Joji Mizuno* // J. Phys. Soc. Jpn. 1961. V. 16. № 8. P. 1574.
- 9. State H.M. // Inorg. Synth. 1950. V. 6. P. 200.
- Rigaku Oxford Diffraction, CrysAlisPro Software System, Version 1.171.39.46. 2018. Rigaku Corporation, Oxford, UK.
- 11. *Petricek V., Dusek M., Palatinus L.* // Z. Kristallogr. 2014. B. 229. № 5. S. 345.
- 12. Palatinus L. // Acta Cryst. A. 2004. V. 60. P. 604.
- Hai Feng, Bing Tu, Ya Qin Li et al. // Acta Cryst. E. Online. 2006. V. 62. P. 1405.
- House J.E. Jr., Tahir F.M. // Thermochim. Acta. 1987.
 V. 118. P. 191.

——— РОСТ КРИСТАЛЛОВ ——

 $Y \not \bot K 546.161 + 661.865 + 548.55 + 544.344.015.3$

ВЫРАЩИВАНИЕ КРИСТАЛЛОВ К R_3 F $_{10}$ (R = Tb-Er) МЕТОДОМ ВЕРТИКАЛЬНОЙ НАПРАВЛЕННОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ. І. ОПТИМИЗАЦИЯ СОСТАВА РАСПЛАВА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ КТb $_3$ F $_{10}$ И КОРРЕКТИРОВКА ФАЗОВОЙ ДИАГРАММЫ СИСТЕМЫ КF-ТbF $_3$

© 2021 г. Д. Н. Каримов¹, И. И. Бучинская^{1,*}

 1 Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова Φ НИЦ "Кристаллография и фотоника" РАН, Москва, Россия

*E-mail: buchinskayaii@gmail.com

Поступила в редакцию 22.11.2020 г. После доработки 04.01.2021 г. Принята к публикации 05.01.2021 г.

Кристаллы KTb_3F_{10} выращены из расплава методом вертикальной направленной кристаллизации. Экспериментально подтвержден инконгруэнтный характер плавления этого соединения. Внесены изменения в фазовую диаграмму системы $KF-TbF_3$. Выявлено, что оптимальный доперитектический состав расплава для выращивания кристаллов KTb_3F_{10} соответствует содержанию 27.5 ± 0.5 мол. % KF. Показано, что состав KTb_3F_{10} является частью нестехиометрической фазы переменного состава, параметры кубической (пр. гр. $Fm\overline{3}m$) ячейки которой ограничены предельными значениями от 11.679(1) до 11.663(1) Å.

DOI: 10.31857/S0023476121030085

ВВЕДЕНИЕ

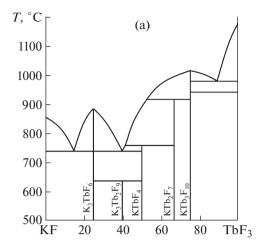
Традиционно в качестве изоляторов Фарадея применяются монокристаллы тербий-галлиевого граната [1], однако их использование в лазерных системах с высокой средней мощностью излучения ограничено за счет возникновения термооптических эффектов. Совершенствование лазерных технологий диктует необходимость создания новых лазерных источников в ближней ИК-области с более высокими средней мощностью, энергией импульса, частотой повторения и короткой длительностью импульса и др. [2], что однозначно требует поиска новых материалов для создания мощных оптических изоляторов. Известно, что многие кристаллические неорганические фториды имеют низкие, обычно отрицательные, термооптические коэффициенты. Кроме того, фториды характеризуются низкими нелинейными показателями преломления. Для применения в ближней ИК-области спектра особенно интересными могут быть изотропные магнитоактивные фторидные кристаллы, эффект Фарадея в которых обусловлен ионами Tb^{3+} [3-6]. Изученные ранее тербийсодержащие фторидные кристаллы, такие как TbF_3 , $Tb_{1-\nu}(Ca,Sr)_{\nu}F_{3-\nu}$, LiTbF₄, анизотропны, а кубическими изотропными средами являются только KTb_3F_{10} (**KTF**) и $Na_{0.5-x}Tb_{0.5+x}F_{2+2x}$ (**NTF**) [2, 3, 7, 8].

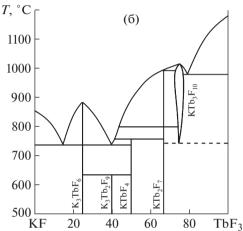
Кристаллы КТF характеризуются большим содержанием активных ионов, они впервые выращены методом Чохральского [9, 10]. В настоящее время начато промышленное выращивание кристаллов КТF по методу Чохральского (top-seeded solution growth method) компанией Northrop Grumman SYNOPTICS для магнитооптических приложений [11, 12]. Детальная технологическая информация не раскрывается.

Направленная кристаллизация расплава в вертикальном варианте метода Бриджмена—Стокбаргера является технически более простой и экономически целесообразной. Для анализа условий выращивания КТF данным методом в первую очередь следует обратиться к диаграмме состояния системы KF—TbF₃. Характер плавления соединения, наличие и размеры области гомогенности — принципиальная информация для процесса его кристаллизации. Поэтому цель настоящей работы — корректировка диаграммы состояния в области существования КТF и определение оптимального состава для его выращивания из расплава методом направленной кристаллизации.

КРАТКИЙ ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

Наиболее обширные сведения по фазовым взаимодействиям в этой системе имеются в [10, 13–15]. Однако они во многом противоречивы.





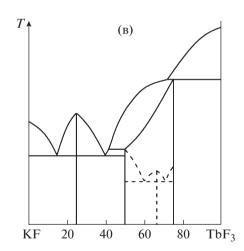


Рис. 1. Диаграмма состояния системы $KF-TbF_3$ по данным [13] (а), [14] (б) и [10] (в).

Впервые диаграмма состояния системы $KF-TbF_3$ изучена и приведена в [13, 15] (рис. 1а). Именно этот вариант диаграммы состояния получил широкое распространение [16] и до сих пор цитируется. В нем указан полиморфный переход для компонента TbF_3 , хотя известно, что у TbF_3 суще-

ствует только одна структурная модификация [17]. Обнаруженное полиморфное превращение на самом деле соответствует эвтектоидному распаду оксофторидной фазы $\mathrm{TbF}_{3-2x}\mathrm{O}_x$ в системе $\mathrm{TbF}_3\mathrm{--Tb}_4\mathrm{O}_7$, как показано в [17]. Таким образом, термографический эффект, интерпретированный как полиморфное превращение, является результатом частичного пирогидролиза образцов в области высокого содержания TbF_3 .

Попытка внести корректировку в диаграмму состояния и обобщить литературные данные предпринята в [14], где построена сводная диаграмма состояния системы KF— TbF_3 , на которой показана некоторая область гомогенности кубической фазы KTF и ее конгруэнтный характер плавления (рис. 16). По данным [9, 10] соединение KTb_3F_{10} плавится инконгруэнтно, а его область гомогенности перекрывает составы вплоть до 50 мол. % KF (рис. 1в). Перитектическая точка в системе KF— TbF_3 соответствует составу расплава, содержащему 26—27 мол. % KF [10]. Флюоритоподобная фаза, включающая в себя состав KTb_3F_{10} , имеет инконгруэнтный характер плавления и по данным [18].

Отметим, что на фазовые равновесия в системе $KF-TbF_3$ может оказывать влияние наличие примесей. Исходные реактивы у авторов разных работ могут быть загрязнены как анионными (хлор, кислород), так и катионными примесями. Так, анализ используемых для исследований реактивов, приведенный в [10], показал суммарное содержание только катионных примесей порядка 3000 ppm.

Кристаллическую структуру КТb₃F₁₀ следует рассматривать как удвоенную ячейку флюорита (пр. гр. Fm3m, Z=8). Она впервые описана в [8] на основании мотивов {Tb₆F₃₂}, сформированных из шести антипризм {TbF₈} с анионным кубом {F₈} в центре. Такие кластеры {Tb₆F₃₂} были выявлены при исследовании структуры нового соединения (H₃O)Yb₃F₁₀ · nH₂O [19]. Существует также альтернативная трактовка структуры как 3D-упаковки кластеров { R_6 F₃₆} [20].

Отжиг кристаллов КТF при 700°С показал его переход в упорядоченную фазу, отличающуюся от высокотемпературной кубической наличием сверхструктурных рефлексов [18], которое связано с удвоением параметра решетки КТF. Согласно [21] высокотемпературная флюоритоподобная тетрагональная фаза существует для соединения $\mathrm{KTb}_2\mathrm{F}_7$ в интервале температур 803—1007°С. Там же отмечена предрасположенность к образованию протяженной области флюоритоподобных метастабильных твердых растворов в системе $\mathrm{KF-TbF}_3$ при наличии сразу трех флюоритоподобных фаз в низкотемпературной области:

 $KTbF_4$, KTb_2F_7 и KTF. Вероятно, переохлаждение расплава и кристаллизацию такой метастабильной флюоритовой фазы наблюдали в [10].

По данным диаграммы состояния системы $KF-DyF_3$, изученной в [22], соединение KDy_3F_{10} имеет инконгруэнтный характер плавления. В ряду редкоземельных элементов трифторид DyF_3 расположен правее TbF_3 , и это также говорит в пользу инконгруэнтного характера плавления кристаллов KTF.

Кристаллы КТF ранее выращивали из расплава, содержащего 30 [9] и 28.5 [10] мол. % КF, используя различные модификации метода Чохральского. Приведенные данные нуждаются в уточнении для их применения в методе Бриджмена—Стокбаргера.

Рассмотрим часть диаграммы состояния, прилегающую к составу КТF. Ее изучение методом дифференциального термического анализа затруднено высокой температурой плавления ${\rm TbF_3}$ и легкостью гидролиза КF. Поэтому в данной работе проведена прямая кристаллизация расплава компонентов с последующим изучением состава полученных образцов.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Исследованы две серии образцов: закаленные сплавы составов от 23 и до 29 мол. % КF с шагом 0.5 мол. %; слитки, полученные направленной кристаллизацией шихты составов от 20 до 30 мол. % KF с шагом 0.5 мол. %.

Направленную кристаллизацию слитков проводили из расплава методом Бриджмена в атмосфере СГ₄ в многоячеистых графитовых тиглях. Температурный градиент в ростовой зоне составлял $\sim 60^{\circ}$ С/см, скорость опускания тигля — 2.5 мм/ч. Скорость охлаждения не превышала 100°С/ч. Потери на испарение в процессе кристаллизации не превышали 0.5 мас. %. Закалку сплавов, выдержанных для гомогенизации при температуре 1100°C в течение 2 ч. осуществляли путем отключения электропитания нагревателя и последующей непрерывной прокачкой через объем кристаллизационной камеры инертного газа комнатной температуры. В качестве исходной шихты для экспериментов использовали бой ранее полученных оптических кристаллов TbF₃ [3, 6] и гидрофторид КНГ2, полученный взаимодействием карбоната K₂CO₃ (чистота 99.995 мас. %, Sigma-Aldrich) с концентрированным раствором HF.

Рентгенофазовый анализ (**РФА**) образцов проводили на порошковом рентгеновском дифрактометре MiniFlex 600 (Rigaku, Япония) на излучении CuK_{α} в диапазоне углов дифракции $2\theta = 10^{\circ} - 120^{\circ}$. Идентификацию фаз осуществляли с помощью электронной базы данных ICDD PDF-2

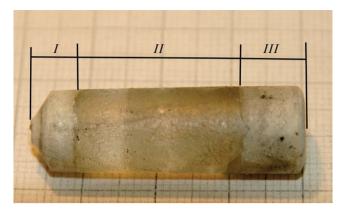


Рис. 2. Внешний вид були, полученной направленной кристаллизацией из стехиометрического состава расплава (75 мол. % TbF_3 —25 мол. % KF).

(2017). Для расчета параметров элементарных ячеек наблюдаемых фаз использовали пакет программ Jana2006, позволяющий проводить полнопрофильный анализ порошковых дифрактограмм методом Le Bail для известного типа структур.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Из расплава стехиометрического состава $(KF/TbF_3 = 25/75)$ кристаллизуется буля с распределением фаз, характерным для варианта с инконгруэнтным характером кристаллизации (рис. 2). На начальном этапе затвердевания (область I) появляется неоднофазная область, переходящая в прозрачный однофазный участок.

Локализацию перитектической точки проводили на сплавах компонентов. По данным РФА следы $\mathrm{TbF_3}$ в убывающем количестве присутствуют в сплавах, содержащих от 23 до 26 мол. % KF. И только сплавы, начиная с содержания 26.5 мол. % KF по шихте, не содержат $\mathrm{TbF_3}$ (рис. 3). Также наблюдается первичная кристаллизация $\mathrm{TbF_3}$ в булях, содержащих от 23 до 26 мол.% KF (рис. 2). Это указывает на перитектический характер плавления—кристаллизации KTF по схеме:

$$L + \text{TbF}_3 \rightarrow \text{KTb}_3\text{F}_{10}$$
.

Следовательно, точке перитектики на диаграмме состояния отвечает состав 73.5 мол. % ${\rm TbF_3-26.5}$ мол. % ${\rm KF}$ с точностью до 0.5 мол. %. Этот вывод хорошо согласуется с данными [10], где в качестве перитектического указан состав шихты, находящийся между 26 и 27 мол. % ${\rm KF}$.

Исследование прозрачных участков выращенных буль (область II на рис. 2) показало, что они являются однофазными (пр. гр. $Fm\overline{3}m$) и соответствуют фазе KTb_3F_{10} (PDF № 074-2165).

В нижней части буль (область I на рис. 2), полученных при кристаллизации заперитектических расплавов, стохастически фиксировалось

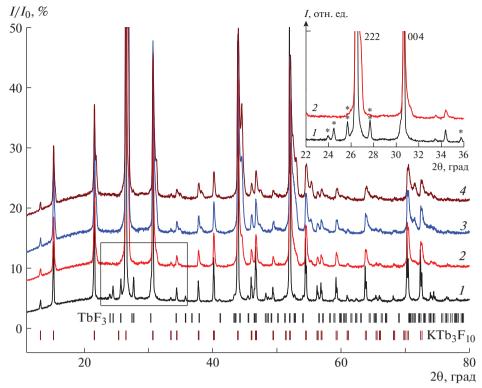


Рис. 3. Дифрактограммы сплавов для составов 23 (*I*), 26 (*2*), 26.5 (*3*), 27 (*4*) мол. % К. Показаны положения рефлексов Брэгга для КТГ (пр. гр. $Fm\overline{3}m$, PDF № 074-2165) и TbF₃ (пр. гр. Pnma, PDF № 084-0179). На вставке: увеличенная область $2\theta = 22^{\circ} - 36^{\circ}$, рефлексы, соответствующие фазе TbF₃, обозначены *.

появление фазы, которая индицируется в пр. гр. *Іттт* с параметрами решетки a=11.6015(2), b=8.1028(3), c=32.4495(3) Å (рис. 4). Эта фаза выделяется как самостоятельно в начальный момент кристаллизации (кривая I), так и в смеси с TbF_3 (пр. гр. Pnma) (кривая $\mathit{2}$) на фоне основной кубической фазы КТF (кривая $\mathit{3}$). Подобная ромбическая фаза (ICSD № 68307) ранее наблюдалась при исследовании системы KF-GdF $_3$ [23] и по данным [24] представляет собой твердый раствор $\mathrm{K}_{1-x}\mathrm{Gd}_x\mathrm{F}_{1+2x}$ (0.665 < x < 0.735), т.е. состав, близкий к $\mathrm{KGd}_2\mathrm{F}_7$. В данном случае, вероятно, это высокотемпературная модификация фазы $\mathrm{KTb}_2\mathrm{F}_7$.

Наблюдаемое явление может быть связано как с недостаточной степенью гомогенизации расплава перед процессом выращивания, так и возможным твердофазным распадом соединения КТГ и требует дополнительного исследования.

С увеличением концентрации КF в верхних частях полученных слитков (область III на рис. 2) в дополнение к кубической фазе КTF обнаруживаются моноклинная низкотемпературная модификация KTb_2F_7 (PDF № 32-0849) [21] и тригональное соединение $KTbF_4$, изоструктурное $KErF_4$ (PDF № 26-1312).

Проведенные ростовые эксперименты показали, что оптимальный состав расплава для выращивания кристаллов KTb_3F_{10} — это доперитекти-

ческий состав с содержанием 27.5 ± 0.5 мол. % KF (рис. 5a), из которого начинает кристаллизоваться непосредственно KTF.

Кристаллы КТF представляют собой фазу переменного состава, параметр решетки которой изменяется от a=11.679(1) Å в начале до 11.663(1) Å в конце кристаллизации (рис. 56). Наличием области гомогенности для фазы КТF объясняются существенное уширение и сдвиг рефлексов на дифрактограммах изученных сплавов (рис. 3).

На основании данных по спонтанной и направленной кристаллизации из расплава построен фрагмент фазовой диаграммы KF— TbF_3 (область, примыкающая к исследуемому составу KTF). Этот фрагмент схематически представлен на рис. 6.

Выводы о фазовых равновесиях в системе KF— TbF₃ сделаны на основании кристаллизации, которая, строго говоря, не является равновесным процессом, хотя близка к нему. Поэтому нельзя исключать роль переохлаждения расплава и появления метастабильных фаз. Результаты кристаллизации зависят от конфигурации теплового поля и других параметров ростового процесса, в том числе кинетических. Отметим, что нижний предел существования фазы KTF нуждается в дополнительном исследовании.

Предварительные эксперименты по выращиванию кристаллов KDy_3F_{10} также подтвердили

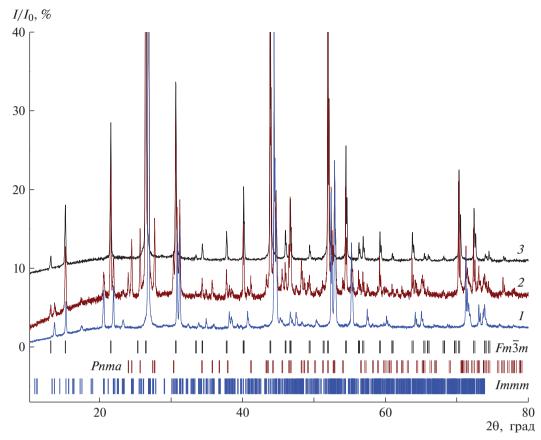


Рис. 4. Дифрактограммы областей из нижней части кристаллов, соответствующие ромбической фазе (1), трехфазной смеси (2) и фазе KTF (3). Показаны положения рефлексов Брэгга для указанных пространственных групп.

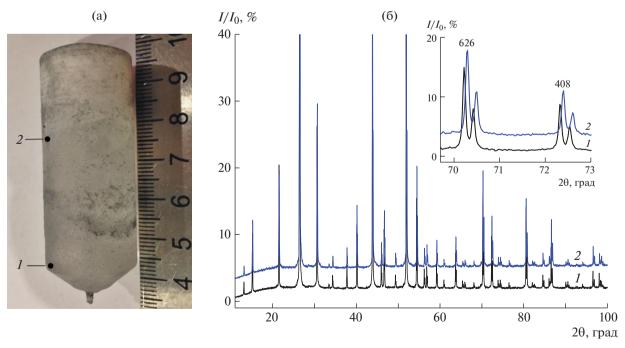


Рис. 5. Внешний вид одного из слитков КТF, полученных направленной кристаллизацией из расплава состава 27.5 мол. % KF (a), и дифрактограммы порошка из нижнего (I) и верхнего (I) участков прозрачной части выращенной були (б). На вставке показан участок дифрактограммы для образцов I и I0 кристалла в окрестности брэгговских рефлексов 626 и 408.

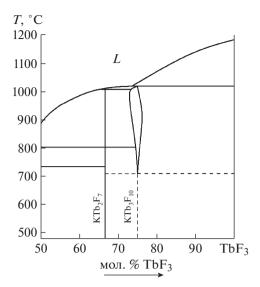


Рис. 6. Вероятный вид фрагмента диаграммы состояния системы $KF-TbF_3$. L- жидкость.

его инконгруэнтный характер плавления. При кристаллизации расплава стехиометрического состава на начальной стадии образуется смесь KDy_3F_{10} и DyF_3 , что подтверждают данные [22]. Соединение TbF_3 находится на границе морфотропного перехода структурных типов (GdF_3 существует в двух полиморфных модификациях: тисонита и β -YF $_3$, а TbF_3 — только в виде β -YF $_3$), поэтому интуитивно здесь ожидается смена характера плавления KR_3F_{10} . Но, вероятно, переход от перитектики к эвтектике для этой фазы происходит только в системе KF—Ho F_3 .

выводы

Уточнено положение перитектической точки образования КТF на диаграмме состояния КF—ТbF $_3$. Экспериментально определены условия для выращивания КТF методом Бриджмена—Стокбаргера. Оптимальный состав расплава для выращивания этих кристаллов соответствует содержанию 27.5 \pm 0.5 мол. % KF. Выявлено, что кристаллы КТF являются фазой переменного состава, что требует детального структурного исследования ее нестехиометрии и пределов существования.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках выполнения работ по Государственному заданию ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" РАН с использованием оборудования ЦКП ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" РАН (проект RFMEFI62119X0035).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Manzi D. // Lasers Optronics. 1989. V. 8. P. 63.
- Vojna D., Slezák O., Lucianetti A., Mocek T. // Appl. Sci. 2019. V. 9. № 15. P. 3160. https://doi.org/10.3390/app9153160

- Valiev U.V., Karimov D.N., Burdick G.W. et al. // J. Appl. Phys. 2017. V. 121. P. 243105. https://doi.org/10.1063/1.4989839
- 4. Vasyliev V., Villora E.G., Nakamura M. et al. // Opt. Express. 2012. V. 20. № 13. P. 14460. https://doi.org/10.1364/OE.20.014460
- 5. *Каримов Д.Н.*, *Соболев Б.П.*, *Иванов И.А.* и *др.* // Кристаллография. 2014. Т. 59. № 5. С. 788. https://doi.org/10.7868/S0023476114050099
- 6. *Каримов Д.Н.*, *Лисовенко Д.С.*, *Сизова Н.Л.*, *Соболев Б.П.* // Кристаллография. 2018. Т. 63. № 1. С. 106. https://doi.org/10.7868/S0023476118010101
- Chamberlain S.L., Luo G., Corruccini L.R. // Phys. Rev. B 2003. V. 67. P. 134414. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.67.134414
- Подберезская Н.В., Потапов О.Г., Борисов С.В., Гатилов Ю.В. // Журн. структур. химии. 1976. Т. 17. № 5. С. 948
- Weber M.J., Morgret R., Leung S.Y. // J. Appl. Phys. 1978. V. 49. P. 3464. https://doi.org/10.1063/1.325255
- Potassium terbium fluoride crystal growth development for faraday rotator discs fabrication, 6 July 1978

 February 1979. United States.
 https://doi.org/10.2172/5983726.
 https://www.osti.gov/servlets/purl/5983726
- Stevens K.T., Schlichting W., Foundos G. et al. // Laser Technik J. 2016. V. 3. P. 18. https://doi.org/10.1002/latj.201600017
- Schlichting W., Stevens K., Foundos G., Payne A. // Proc. SPIE. 2017. P. 104481N. https://doi.org/10.1117/12.2279684
- 13. *Бацанова Л.Р., Доронина В.П.* // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1972. Т. 8. № 12. С. 2142.
- Федоров П.П. // Журн. неорган. химии. 1999. Т. 44. № 11. С. 1791.
- 15. Доронина В.П., Тарышкина О.Г., Подберезская Н.В., Бацанова Л.Р. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1976. Т. 12. № 4. С. 643.
- Диаграммы плавкости солевых систем. Справочник. Ч. 2 / Под ред. Посыпайко В.И., Алексеева Е.А. М.: Металлургия, 1977. 304 с.
- 17. *Sobolev B.P., Fedorov P.P., Steynberg D.B. et al.* // J. Solid State Chem. 1976. V. 17. № 1/2. P. 191. https://doi.org/10.1016/0022-4596(76)90220-6
- Ардашникова Е.И., Борзенкова М.П., Новоселова А.В. // Журн. неорган. химии 1980. Т. 25. № 6. С. 1501.
- 19. *Maguer J.-J.*, *Crosnier-Lopez M.P.*, *Courbion G.* // J. Solid State Chem. 1997. V. 128. № 1. P. 42. https://doi.org/10.1006/jssc.1996.7145
- Bevan D.J.M., Lawton S.E. // Acta Cryst. B. 1986.
 V. 42. P. 55.
 https://doi.org/10.1107/S0108768186098580
- 21. *Хайдуков Н.М.*, *Филатова Т.Г.*, *Икрами М.Б.*, *Федоров П.П.* // Неорган. материалы. 1993. Т. 29. № 7. С. 992.
- De Kozak A., Almai M. // Rev. Chim. Miner. 1978.
 V. 15. P. 139.
- Le Fur Y., Aleonard S., Gorius M.F., Roux M.T. // Z. Kristallogr. 1988. B. 182 S. 281. https://doi.org/10.1524/zkri.1988.182.14.281
- 24. *Gredin P., Labéguerie J., Pierrard A. et al.* // Solid. State Sci. 2004. V. 6. P. 1221. https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2004.07.010

——— РОСТ КРИСТАЛЛОВ ——

УДК 532.6:544.2/7: 54-14/-16: 548.3/5

Памяти В.Д. Александрова (31.08.1942—16.06.2020), автора многочисленных публикаций по кинетике зародышеобразования и массовой кристаллизации переохлажденных жидкостей и аморфных сред

РОСТ ИЗ РАСТВОРОВ И ПОВЕРХНОСТНЫЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ АНТРАЦЕНА

© 2021 г. В. А. Постников^{1,*}, А. А. Кулишов¹, М. С. Лясникова^{1,**}, А. А. Островская¹, А. С. Степко¹, П. В. Лебелев-Степанов¹

¹Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" РАН, Москва, Россия *E-mail: postva@vandex.ru

> ** E-mail: mlyasnikova@yandex.ru Поступила в редакцию 13.07.2020 г. После доработки 14.09.2020 г. Принята к публикации 16.09.2020 г.

Представлены исследования влияния различных растворителей на рост из растворов кристаллов антрацена и их морфологическое качество. Методом висячей капли установлена зависимость поверхностного натяжения растворов антрацена в толуоле от концентрации антрацена в условиях, близких к условиям роста кристаллов на межфазной границе раствор—воздух в атмосфере, насыщенной парами растворителя и осадителя. Значения поверхностной энергии граней (100), (010) и (001) кристалла антрацена рассчитаны методом атомного силового поля OPLS, основываясь на структурных данных. Экспериментально с помощью измерения контактного угла смачивания каплей воды наиболее развитой грани (001) кристаллов получена оценка поверхностной энергии σ_{001}^V на границе с воздухом. На основе полученных данных о поверхностной энергии проведен термодинамический анализ параметров зародышеобразования кристаллов антрацена на межфазной границе раствор—воздух.

DOI: 10.31857/S0023476121030206

ВВЕДЕНИЕ

Развитие методов роста кристаллических пленок или пластин на основе органических сопряженных молекул представляет большой интерес для органической электроники и фотоники [1]. Для получения крупных монокристаллических образцов наиболее привлекательными с точки зрения простоты и обеспечения визуального контроля в ходе эксперимента являются методы роста кристаллов из растворов [2-5]. Также растворные техники роста перспективны для развития технологии формирования ультратонких монокристаллических пленок больших размеров на основе сопряженных полупроводниковых молекул непосредственно на подложках в условиях медленного высыхания растворителя [5, 6]. Как показывают многочисленные исследования, склонность к формированию тонкопленочных кристаллов или пластин на межфазной границе

раствор-воздух - особенность, присущая линейным сопряженным молекулам, кристаллы которых сформированы в виде стопки молекулярных монослоев с "паркетно-елочным" типом упаковки [4, 7–11]. Между данными мономолекулярными слоями имеет место наиболее слабое когезионное взаимодействие, определяющее минимум поверхностной энергии соответствующей грани, а в конечном счете характерную 2D-анизотропию роста кристаллов [12]. Качество поверхности кристаллических пленок или пластин играет решающую роль при разработке оптоэлектронных устройств, таких как полевой транзистор [13]. Для кристаллических пленок, формируемых на границе раздела раствор-воздух, морфология поверхности определяется контактной средой: верхняя грань, контактирующая в процессе роста с паровой фазой (не смачиваемая раствором), как правило, более гладкая в отличие от противоположной грани, смачиваемой раствором [4, 8]. Как показывают исследования, применение того или иного растворителя также может оказывать серьезное влияние на морфологию выращиваемых органических кристаллов [3, 9, 14, 15]. Однако влияние природы растворителя на качество поверхности формируемых органических кристаллов в целом вопрос еще малоизученный.

Антрацен известен как хороший органический сцинтиллятор, монокристаллы которого обладают высоким световыходом и поэтому используются в качестве люминесцентного стандарта [16— 18]. Высокая прозрачность и широкая запрещенная зона (3.1 эВ) кристаллов представляют интерес для разработки нелинейных оптоэлектронных приложений [19]. Доступность и термическая стабильность антрацена при комнатных температурах позволяют тщательно изучить его физико-химические свойства, а также задействовать в качестве модельного объекта в исследованиях роста кристаллов как в нормальных условиях [3, 15, 20], так и в сверхкритическом состоянии растворителя [21]. Высокая симметрия молекул антрацена и наглядная картина кристаллической упаковки способствуют развитию обстоятельных модельных представлений об энергетике межмолекулярных взаимодействий и поверхностных свойствах кристаллов [22, 23].

В данной работе представлены результаты исследований особенностей роста из растворов кристаллов антрацена в ряде растворителей и их поверхностные свойства. Получена оценка поверхностной энергии граней кристалла антрацена методом атомного силового поля OPLS [24, 25]. Известно несколько работ [22, 26-28] о моделировании поверхностных свойств кристалла антрацена. Отметим, что значения поверхностной энергии соответствующих граней в представленных работах серьезно разнятся между собой. На основе полученных сведений о поверхностных свойствах кристалла антрацена и его насыщенного раствора в толуоле проведен анализ изменения свободной энергии Гиббса при образовании кристаллического зародыша на границе раздела фаз раствор—воздух [7]. Подобные исследования для кристаллов n-терфенила представлены в [10].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы. Для выращивания кристаллов использован антрацен производства Sigma-Aldrich (99%). В качестве растворителей использовали толуол (ОСЧ), бензол (ЧДА), *н*-гексан (ОСЧ), а в качестве осадителей — сольватофобные спирты: метанол (ХЧ), этанол (ХЧ), изопропанол (ЧДА) и бутанол-1 (ЧДА).

Рост кристаллов. Для получения кристаллических пластинок антрацена применяли метод ро-

ста из раствора "растворитель-осадитель", в котором обеспечивается условие медленной диффузии осадителя из паровой фазы через границу раздела фаз в раствор [3, 4, 7]. Рост кристаллов происходил как на межфазной границе жидкость-воздух, так и на дне сосуда. В процессе приготовления растворов для полного растворения вещества применяли обработку в ультразвуковой ванне ПСБ-2835-05. После охлаждения до комнатной температуры раствор фильтровали с помощью одноразового ПТФЭ-фильтра (ПТФЭ – политетрафторэтилен) с порами диаметром 0.45 мкм и заливали в стеклянный мерный стакан объемом 50 мл, который далее размещали внутри герметичной стеклянной ростовой камеры с предварительно налитым на дно осадителем. Затем камеру с раствором антрацена выдерживали в термостате при 20°C и по окончании ростового периода в объеме раствора обнаруживали несколько крупных кристаллических пластинок (рис. 1a).

Оптическая микроскопия. Морфологию кристаллических пленок и их толщину изучали с помощью лазерного сканирующего конфокального микроскопа Olympus LEXT OLS 3100.

Рентгеноструктурный анализ. Структуру крупных монокристаллических пластинок антрацена исследовали на порошковом рентгеновском дифрактометре Miniflex 600 (Rigaku, Япония). Излучение CuK_{α} , $\lambda=1.54178$ Å. Скорость записи 2 град/мин. Предварительно кристаллические образцы были приклеены на кварцевую подложку, и рентгенодифракционное отражение фиксировалось от плоской поверхности кристаллов.

Поверхностные свойства растворов и кристалла. Исследования поверхностного натяжения растворов и краевого угла смачивания проведены на оптическом приборе OCA 15EC при 20°C. Поверхностное натяжение насыщенного раствора антрацена в толуоле определяли методом висячей капли. Во избежание интенсивного испарения каплю раствора объемом 4-5 мкл выдавливали внутрь небольшой герметичной кварцевой кюветы с прозрачными стенками. Поверхностное натяжение капли насыщенного раствора было также определено в условиях атмосферы, насыщенной парами изопропилового спирта, который предварительно наливали на дно кварцевой кюветы. Определение поверхностной энергии σ_{001}^{V} проведено на ряде кристаллов только для наиболее развитой грани (001) с помощью модифицированного уравнения Юнга с использованием экспериментально измеренных значений краевого

угла смачивания θ_{001} дистиллированной водой [29]:

$$\cos \theta_{001} = -1 + 2(\sigma_{001}^V \sigma_W^d)^{1/2} / \sigma_W, \tag{1}$$

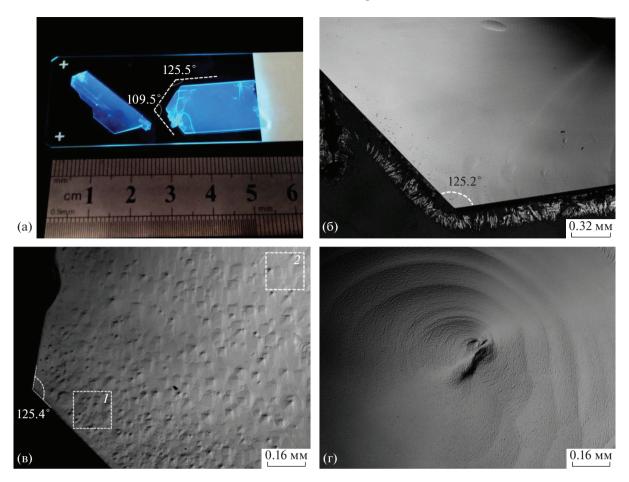


Рис. 1. Кристаллы антрацена под УФ-освещением (а) и их конфокальные изображения поверхности (δ -r): δ – краевой участок с гладкой поверхностной морфологией, ϵ – ямки травления на краевом участке кристалла, ϵ – ростовой холмик конической формы.

где $\sigma_W = 72.8$ и $\sigma_W^d = 21.8$ мДж/м² [30] — поверхностное натяжение воды и вклад дисперсионных сил в данную величину соответственно.

МЕТОДИКА РАСЧЕТА ПОВЕРХНОСТНОЙ ЭНЕРГИИ КРИСТАЛЛА

Поверхностную энергию граней кристалла антрацена рассчитывали методом атомного силового поля OPLS [10, 24, 25]. В расчетах использовали рентгеноструктурные данные [31] о взаимном расположении молекул в кристалле, а также о положении атомов в молекуле, на основе чего были построены параллельные молекулярные бислои, лежащие в одной из трех кристаллографических плоскостей (001), (010) или (100), содержащие по нескольку десятков молекул. Определяли полную ван-дер-ваальсову энергию ориентированного бислоя U_{hkl} , далее аналогично вычисляли энергию идентичных монослоев, составляющих бислой, U_{1hkl} . Энергия связи бислоев равна $\Delta U_{hkl} = U_{hkl} - 2U_{1hkl}$. В модели принято, что положительно

определенная энергия когезии равна $-\Delta U_{hkl}$, а поверхностная энергия равна отношению энергии когезии к удвоенной площади монослоя [30]:

$$\sigma_{hkl} = -\Delta U_{hkl}/(2S_{1hkl}). \tag{2}$$

РЕЗУЛЬТАТЫ

Рост кристаллов из растворов и их поверхностная морфология. Проведена серия опытов по выращиванию кристаллов из растворов с использованием ряда растворителей и осадителей (табл. 1). Ростовые характеристики кристаллов представлены в табл. 1. При выращивании из растворов толуола и бензола образование и рост кристаллов происходили на границе раздела раствор—воздух, но по мере увеличения размеров кристаллы проседали и формировались на дне ростового сосуда. В процессе роста кристаллы в течение нескольких суток достигали размеров, сравнимых с диаметром кристаллизатора. Средняя скорость роста, как правило, была наибольшей при использовании низкокипящих осадителей — метанола и эта-

			•			•		. ,
Растворитель	Осадитель	Т, сут	C_0 , г/л	L_m , MM	H_m , MKM	$V_{(010)}$, мм/ч	Λ	θ, град
Толуол	Метанол	1	10	12	60	0.50	+	
	Этанол	2	10	17	150	0.35	+	99.4 ± 0.4
	Изопропанол	9	10	29	600	0.13	+	89.7 ± 0.3
	Бутанол-1	2	10	10	130	0.21	+	
	Испарение растворителя	10	12	5		0.02		
Бензол	Метанол	2	10	8	190	0.17	+	98.5 ± 0.2
	Этанол	2	10	22	230	0.46	+	100 ± 1
	Бутанол-1	2	10	7	125	0.15	+	97.4 ± 0.2
н-гексан	Этанол	1	1	2	10	0.08		
	Бутанол_1	1	1	0.5	6	0.02		

Таблица 1. Характеристики роста кристаллов антрацена из растворов и краевой угол смачивания θ грани (001)

Примечание. T— период роста, C_0 — начальная концентрация в растворителе, L_m и H_m — максимальные длина и толщина кристаллов соответственно, $V_{(010)}$ — средняя скорость роста граней (010), Λ — рост на межфазной границе жидкость—воздух.

нола (табл. 1), однако морфологическое качество у таких кристаллов не высоко: округленная форма граней и множество паразитных кристаллов на поверхности, контактирующей в процессе роста с раствором. Кристаллы антрацена с наилучшим морфологическим качеством (гладкая поверхность, отсутствие мелких кристалликов — паразитов, наличие огранки) получены из растворов толуола с использованием осадителей изопропанола и бутанола-1 (рис. 1а, 1б). На рис. 1а представлены образцы пластинчатых кристаллов, выращенные из толуола в парах изопропанола в течение 9 сут. Значения внутренних углов между боковыми гранями кристаллов в основном составляют ~109.5° и 125.5°. Размер наибольшего образца достигал 29 мм в длину и 600 мкм в толщину. Для данных кристаллов в целом характерно наличие сравнительно гладкой поверхности, как, например, можно видеть на конфокальном изображении на рис. 1б. Однако на определенных участках можно было наблюдать систему ямок травления, плотность которых при переходе от края кристалла к центральной части стремительно снижается. В качестве примера на рис. 1в представлено конфокальное изображение краевого участка, на котором в области края (пунктирный квадрат 1) плотность ямок $n_D \sim 1 \times 10^9 \,\mathrm{m}^{-2}$, а в области, выделенной пунктирным квадратом 2, $-n_D \sim 0.3 \times 10^9 \,\mathrm{m}^{-2}$. Можно отметить наличие на поверхности кристаллов крупных единичных холмиков роста конической формы (рис. 1г). Наличие ямок травления и холмиков роста на поверхности грани (001) указывает на дислокационный механизм роста кристаллов.

Из раствора *н*-гексана образования кристаллов на поверхности раздела фаз не наблюдалось. В данном случае мелкие кристаллы низкого качества в значительном количестве формировались на дне раствора.

Также для сравнения проведены исследования по росту кристаллов из раствора толуола методом медленного изотермического испарения растворителя через тонкое отверстие (~1 мм) в крышке ростовой виалы. В процессе роста на стенках сосуда и на дне отмечается образование большого количества кристалликов. В данном случае средняя скорость роста наиболее крупных кристаллов, как видно из табл. 1, была наименьшей. Кристаллические образцы формировались ограненными, однако на их поверхности наблюдалось большое количество мелких паразитных кристалликов.

Рентгеноструктурный анализ и кристаллическая структура. Рентгеновская дифрактограмма монокристаллической пластинки, полученная при отражении от основной грани кристалла, приведена на рис. 2. Спектр дифракционных рефлексов представляет собой набор узких пиков, положение которых приблизительно кратно положению первого максимума при $2\theta_1 \approx 9.64^\circ$. Согласно данным монокристального эксперимента [31] наблюдаемая дифракционная картина соответствует отражению от семейства плоскостей (001). Расчет межплоскостного расстояния по уравнению Вульфа—Брэгга для первого максимума дает значение толщины мономолекулярного слоя $h_{001} = 0.917$ нм в ориентации (001).

Кристаллическая структура антрацена состоит из стопки эквивалентных монослоев в ориентации (001), внутри которых молекулы упакованы в "паркетно-елочном" порядке (рис. За). Анизотропия роста кристаллов обусловлена анизотропией межмолекулярных связей. Наиболее сильные связи соответствуют боковым взаимодействиям между молекулами внутри монослоев (001) в направлениях [100], [010], [110]. В данных направлениях скорость роста кристаллов антрацена наиболее высокая. Взаимодействие между сосед-

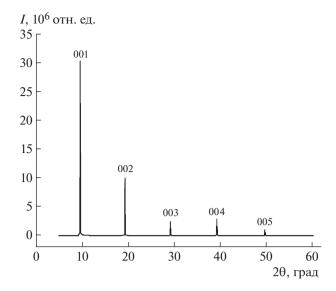


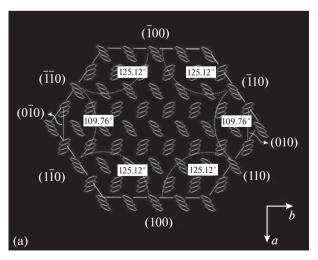
Рис. 2. Рентгеновская дифрактограмма монокристаллической пластинки антрацена.

ними монослоями (00*l*) осуществляется за счет более слабых торцевых контактов между молекулами. Таким образом, среди плоскостей с низкими индексами поверхностная энергия грани (001) в кристалле является минимальной, что обусловливает наиболее низкую нормальную скорость роста кристаллов в данном направлении. Между геометрией упаковки молекул внутри "паркетноелочных" слоев и габитусом кристаллов антрацена не трудно установить соответствие. Выделим внутри монослоя (001) компактный шестиугольный кластер молекул, ограниченный плоскостями (100), (110), ($\overline{1}$ 10), ($\overline{1}$ 00), ($\overline{1}$ 10) и (1 $\overline{1}$ 0) (рис. 3а). Внутренние углы между гранями данного кристаллического прообраза имеют значения 125.12°

и 109.76°. Таким образом, опираясь на схематическую структурную модель на рис. За, по известным внутренним углам кристаллических образцов можно установить кристаллографическую ориентацию боковых граней (рис. 36).

Поверхностные свойства. На рис. 4 представлены экспериментальные значения поверхностного натяжения σ_{LV} растворов антрацена с различной концентрацией в толуоле, измеренные методом висячей капли, выдавливаемой внутрь кварцевой герметичной кюветы. Черными точками отмечены значения σ_{IV} для атмосферы, насыщенной только парами толуола, а полыми точками - значения поверхностного натяжения в атмосфере, насыщенной кроме того парами изопропанола, что приблизительно соответствует условию среды на границе раздела раствор-воздух в методе роста "растворитель-осадитель". В сравнении с соответствующими значениями, определенными для открытой капли (табл. 2), поверхностное натяжение капель толуола в небольшом объеме, насыщенном собственным паром, заметно ниже. Как видно из рис. 4, наличие паров изопропанола в атмосфере кюветы приводит к снижению величины σ_{LV} в пределах 4% от исходных значений. Крайние справа точки на графике соответствуют концентрации насыщенного раствора при 20° С ($C_0 = 12 \text{ г/л}$).

В табл. 2 представлены данные по поверхностным свойствам растворов и расчетные значения поверхностной энергии граней кристалла антрацена вместе с данными [22, 26–28, 32]. Как видно из табл. 2, определенные в настоящей работе значения поверхностной энергии σ_{hkl}^V по методу OPLS коррелируют с литературными данными относительно максимального и минимального значений для граней (010) и (001) соответственно.



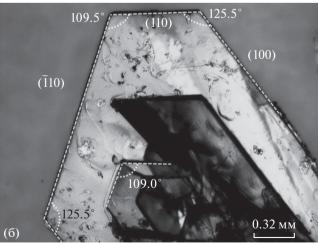


Рис. 3. Схематическая модель компактного кластера молекул антрацена в кристалле внутри слоя (001) (a) и оптическое изображение фрагмента кристалла антрацена (б).

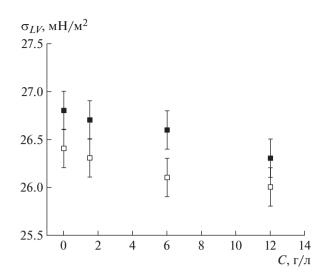


Рис. 4. Зависимость поверхностного натяжения капли раствора антрацена в толуоле в насыщенных парах толуола (черные точки) и смеси насыщенных паров толуола и изопропанола (полые точки) (20°C).

В ходе экспериментов установлено, что на поверхности кристаллов антрацена капля насыщенного раствора толуола практически полностью растекается (контактный угол смачивания $\theta \approx 0$). Для грани (001) также представлено среднее значение поверхностной энергии σ^V_{001} , определенное по методу контактного угла смачивания каплей воды с помощью выражения (1) (значения контактных углов смачивания θ для грани (001) кристаллов, выращенных в различных условиях, приведены в табл. 1). Как видно из табл. 2, экспериментальное значение поверхностной энергии σ_{001}^{ν} реального кристалла значительно ниже, чем рассчитанное для идеальной кристаллической структуры по методу OPLS, но наиболее близко к значению, полученному в [27].

Модель образования зародыша кристалла. Рассмотрим модель плоского кристалла антрацена, образующегося на межфазной границе растворвоздух при наличии движущей силы кристаллизации в области границы раздела фаз (рис. 5). Для упрощения будем считать, что зародыш представляет собой прямоугольный параллелепипед с толщиной h и квадратным основанием со стороной l. Боковые грани зародыша имеют кристаллографическую ориентацию (100) и (010), а верхняя и нижняя -(001) (рис. 5). Для обеспечения флотации зародыша на поверхности жидкой фазы необходимо, чтобы его верхняя грань (001) не смачивалась (контакт с газовой средой). При этом боковые грани смачиваются раствором. В соответствии с рассматриваемой геометрией кристаллического зародыша запишем изменение свободной энергии Гиббса при его образовании на границе раздела раствор-воздух [7, 10]:

$$\Delta G = -\left(\frac{l^2 h}{\Omega}\right) \Delta \mu + (\sigma_{001}^V + \sigma_{001}^{SL} - \sigma_{LV})l^2 + 2(\sigma_{100}^{SL} + \sigma_{010}^{SL})lh,$$
(2)

где первое слагаемое в правой части — объемная составляющая ΔG_V ($\Omega=M/\rho$ — молярный объем, $M=0.17824~\rm kг/моль$ — молярная масса, $\rho=1283~\rm kг/m^3$ — плотность кристаллов при 298 К [33], $\Delta\mu=RT\ln(C/C_0)=RT\ln(1+\xi)$ — движущая сила кристаллизации, C_0 — концентрация насыщенного раствора, $\xi=(C-C_0)/C_0$ — относительное пересыщение раствора на границе фаз). Второе и третье слагаемое в правой части уравнения представляют поверхностную составляющую ΔG_S изменения свободной энергии Гиббса и определяются величинами поверхностных энергий граней на межфазных границах кристалл—воздух (σ_{001}^V) и кристалл—раствор (σ_{001}^{SL} и σ_{010}^{SL}), а также поверхностным натяжением раствора σ_{LV} (рис. 5).

Таблица 2. Поверхностные свойства растворов толуола и кристалла антрацена (20°C)

σ_1	σ_2	σ^1_{LV}	σ_{LV}^2	σ^V_{100}	σ^V_{010}	σ_0^{μ}	001
эксп.	эксп.	эксп.	эксп.	расч.	расч.	расч.	эксп.
29.1	21.8	26.3	25.9	74.9	80.4	70.9	49 ± 7
28.5 [32]	21.7 [32]			111-120 [21]	129-151 [21]	81.5–96.9 [21]	
				100 [26]	115 [26]	81 [26]	
				65.6 [27]	91.2 [27]	52.8 [27]	
				88 [28]	117.5 [28]	75.7 [28]	

Примечание. σ_1 и σ_2 — поверхностное натяжение (мДж/м²) чистого толуола и изопропанола соответственно (измерение проведено на открытых каплях); σ_{LV}^1 и σ_{LV}^2 — поверхностное натяжение насыщенного раствора толуола в воздухе, насыщенном парами толуола и смеси паров толуола и изопропанола соответственно; поверхностная энергия σ_{hkl}^V граней кристалла антрацена (мДж/м²), рассчитанная методом OPLS и определенная экспериментально для σ_{001}^V .

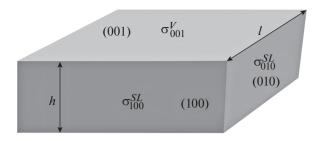


Рис. 5. Модель зародыша кристалла антрацена.

Из условия равновесия формы кристалла ($\Delta G_S = \min$, Sh = const) найдем соотношения между длиной и толщиной кристаллического зародыша, а из экстремума функции ΔG получим выражения для их критических значений [7, 10]:

$$\frac{h}{l} = \frac{(\sigma_{001}^{V} + \sigma_{001}^{SL} - \sigma_{LV})}{\sigma_{100}^{SL} + \sigma_{010}^{SL}}.$$
 (3)

$$\begin{split} l_c &= \frac{2\Omega}{\Delta\mu} (\sigma_{100}^{SL} + \sigma_{010}^{SL}), \\ h_c &= \frac{2\Omega}{\Delta\mu} (\sigma_{001}^V + \sigma_{001}^{SL} - \sigma_{LV}). \end{split} \tag{4}$$

Связь между величинами поверхностных энергий граней, смоченной раствором (σ_{hkl}^{SL}) и сухой (σ_{hkl}^{V}), можно установить с помощью уравнения Юнга:

$$\sigma_{hkl}^{SL} = \sigma_{hkl}^{V} - \sigma_{LV} \cos \theta_{hkl}, \tag{5}$$

где θ_{hkl} — краевой угол смачивания раствором поверхности грани (hkl) кристалла. Тогда выражения (3), (4) с учетом условия полного смачивания поверхности кристалла его насыщенным раствором $(\theta_{hkl}=0)$ будут иметь следующий вид:

$$\frac{h}{l} = \frac{2(\sigma_{001}^{V} - \sigma_{LV})}{\sigma_{100}^{V} + \sigma_{010}^{V} - 2\sigma_{LV}},$$
(6)

$$l_{c} = \frac{2\Omega}{\Delta\mu} (\sigma_{100}^{V} + \sigma_{010}^{V} - 2\sigma_{LV}),$$

$$h_{c} = \frac{4\Omega}{\Delta\mu} (\sigma_{001}^{V} - \sigma_{LV}).$$
(7)

Как видно из выражений (7), с увеличением поверхностного натяжения растворителя и пересыщения раствора будут уменьшаться размеры кристаллического зародыша. На рис. 6 представлены графики величин l_c и h_c в зависимости от величины относительного пересыщения раствора толуола ξ для рассчитанных методом OPLS значений поверхностной энергии грани (табл. 2). Пунктирной кривой представлена зависимость толщины $h_c^{\rm exp}$, рассчитанной на основе эксперитольного поверхностной на основе эксперитольного поверхностного поверхно

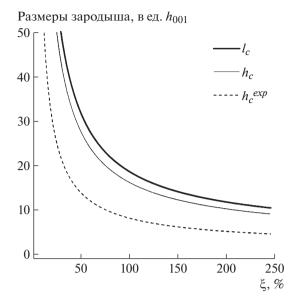


Рис. 6. Зависимость критических размеров зародыша от относительного пересыщения ξ раствора толуола при 20° С (линейные размеры в единицах толщины монослоя $h_{001} = 0.917$ нм).

ментальной оценки поверхностной энергии грани σ_{001}^V . Как видно, при пересыщении $\xi = 100\%$ толщина модельного критического зародыша находится в пределах 10-20 монослоев, параллельных плоскости (001).

На рис. 7а представлены графики изменения свободной энергии Гиббса в зависимости от толщины зародыша (с учетом соотношения (6)) при различных пересыщениях ξ раствора толуола при 20° С. Максимум функции ΔG определяет работу образования и размеры критического зародыша, устойчивого к дальнейшему росту. Как видно, при увеличении пересыщения от 25 до 100% энергетический барьер для образования зародыша уменьшается почти в 10 раз, а его толщина снижается в 3 раза: от 48 до 16 монослоев (001). Пунктирные кривые на рис. 7a — расчет величин ΔG для поверхностного натяжения σ_{LV}^2 насыщенного раствора толуола в атмосфере со смесью насыщенных паров толуола и изопропанола (табл. 2). Как видно из рисунка, максимум кривых ΔG для соответствующих значений ξ увеличивается относительно исходных значений до 2.5%. На рис. 76 представлены графики зависимости $\Delta G = f(h)$ для $\xi = 25\%$ при температурах 20, 30 и 40°С. С повышением температуры ростовой среды заметно снижается работа образования зародыша, что означает рост скорости зародышеобразования и, как следствие, ухудшение качества формирующихся кристаллов.

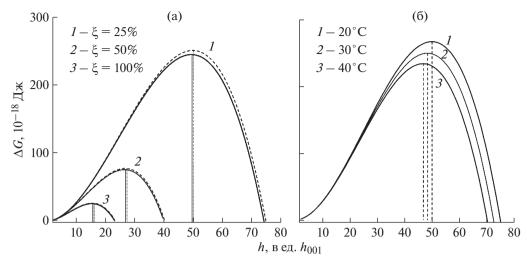


Рис. 7. Зависимость функции ΔG от толщины зародыша h при различных значениях относительного пересыщения ξ раствора толуола при 20°C (a) и при различных температурах при $\xi = 25\%$ (б).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Согласно проведенным экспериментам наиболее качественные кристаллы с точки зрения поверхностной морфологии (наличие четкого габитуса, гладкая поверхность граней) формируются в условиях роста из растворов толуола в насыщенных парах изопропанола и бутанола-1. Повидимому, это может быть связано с более низкой скоростью диффузионных процессов паров данных веществ в сравнении с остальными низкокипящими растворителями (бензол, *н*-гексан) и осадителями (метанол, этанол), что обеспечивает снижение скорости пересыщения раствора и тем самым способствует формированию более совершенной кристаллической структуры.

Как видно из табл. 2, для литературных данных по моделированию поверхностной энергии граней кристалла антрацена имеется значительный разброс значений величин σ_{hkl}^V . При этом для грани (001) полученная в настоящей работе методом OPLS на основе рентгеноструктурных данных величина поверхностной энергии (70.9 мДж/м²) находится приблизительно в середине интервала значений, рассчитанных другими методами (52.8—96.9 мДж/м²), т.е. в неплохом согласии с ними.

Полученная экспериментальная оценка значения σ_{001}^V наиболее развитой грани (001) кристаллических пластинок методом определения контактного угла смачивания каплей дистиллированной воды в сравнении с модельными данными находится на нижнем пределе расчетных значений и в пределах погрешности соответствует результатам [27]. Отметим, что используемая экспериментальная оценка является чувствительной к морфологии исследуемой поверхности, о чем говорит разброс значений контактного угла

смачивания θ внутри серии различных кристаллов антрацена (табл. 1), и поэтому более справедлива для сравнительного анализа энергии реальных поверхностей.

Представленный термодинамический анализ изменения свободной энергии Гиббса при образовании зародыша кристалла на границе раздела жидкой и паровой фаз с учетом анизотропии поверхностной энергии и поверхностного натяжения насыщенного раствора толуола позволяет количественно охарактеризовать минимальные размеры кристаллических агрегатов в данных условиях в зависимости от пересыщения, поверхностных свойств и температуры среды. В силу ограничения применимости термодинамических допущений на уровне нескольких кристаллических монослоев (рис. 6, 7) полученные выражения для критических размеров l_c и h_c (6), (7) могут быть полезны для сравнительных исследований влияния условий среды (пересыщение, различные типы растворителей, температура) на образование органических кристаллов. В частности, полученный результат о повышении работы образования кристаллического зародыша антрацена при диффузии паров изопропанола в раствор может служить объяснением отсутствия формирования пояса паразитных кристалликов на стенках ростового сосуда на границе с раствором, а также заметного снижения числа образуемых спонтанным образом кристаллов в сравнении с ростом по методу изотермического испарения растворителя. Данный эффект можно отнести и к факторам, способствующим улучшению морфологического качества формирующихся в растворе первичных кристаллов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследования по росту кристаллов антрацена методом диффузии паров осадителя в раствор при

комнатной температуре позволили установить, что наиболее высокое морфологическое качество кристаллических образцов достигается при использовании высококипящих растворителей (толуол, изопропанол, бутанол-1) с более низкой скоростью диффузии паров, что обеспечивает более умеренную скорость пересыщения маточной фазы. Полученные теоретические оценки в совокупности с экспериментальными данными для поверхностных свойств кристалла и раствора в условиях роста позволяют проанализировать термодинамическую модель образования анизотропного кристаллического зародыша в области границы раздела фаз. Рассмотренная модель дает представление о размере образуемых в растворе кристаллических зародышей в зависимости от пересыщения, поверхностного натяжения раствора и температуры. Согласно представленной модели в условиях роста из раствора в атмосфере, дополнительно насыщенной парами осадителя изопропанола, имеет место повышение работы образования зародыша. Данный эффект, по-видимому, является причиной предотвращения формирования пояса паразитных кристаллов на стенках ростового сосуда на границе с раствором и способствует формированию крупных монокристаллов в сравнении с методом медленного изотермического испарения растворителя.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках выполнения работ по Государственному заданию ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" РАН с использованием оборудования ЦКП ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" при поддержке Минобрнауки.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Wang C., Dong H., Jiang L., Hu W. // Chem. Soc. Rev. 2018. V. 47. P. 422. https://doi.org/10.1039/c7cs00490g
- Inada Y., Yamao T., Inada M. et al. // Synth. Met. 2011.
 V. 161. P 1869. https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2011.06.026
- Shang H., Wang H., Gao N. et al. // Cryst. Eng. Commun. 2012. V. 14. P. 869. https://doi.org/10.1039/c1ce05989k
- Postnikov V.A., Odarchenko Y.I., Iovlev A.V. et al. // Cryst. Growth Des. 2014. V. 14. P. 1726. https://doi.org/10.1021/cg401876a
- Bruevich V.V., Glushkova A.V., Poimanova O. Yu. et al. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2019. V. 11. № 6. P. 6315. https://doi.org/10.1021/acsami.8b20700
- 6. Vladimirov I., Kellermeier M., Gebner T. et al. // Nano Lett. 2018. V. 18. № 1. P. 9. https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.7b03789
- 7. *Постников В.А.*, *Чертопалов С.В.* // Кристаллография. 2015. Т. 60. № 4. С. 651.
- Постников В.А., Сорокина Н.И., Алексеева О.А. и др. // Кристаллография. 2018. Т. 63. № 1. С. 152.

- 9. Постников В.А., Сорокина Н.И., Алексеева О.А. и др. // Кристаллография. 2018. Т. 63. № 5. С. 801.
- 10. Постников В.А., Кулишов А.А., Островская А.А. и др. // ФТТ. 2019. Т. 61. Вып. 12. С. 2432. https://doi.org/10.21883/FTT.2019.12.48572.45ks
- Postnikov V.A., Sorokina N.I., Lyasnikova M.S. et al. // Crystals. 2020. V. 10. P. 363. https://doi.org/10.3390/cryst10050363
- 12. Постников В.А., Лясникова М.С., Кулишов А.А. и др. // ФТТ. 2019. Т. 61. Вып. 12. С. 2322. https://doi.org/10.21883/FTT.2019.12.48544.42ks
- Kudryashova L.G., Kazantsev M.S., Postnikov V.A. et al. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2016. V. 8. № 16. P. 10088. https://doi.org/10.1021/acsami.5b11967
- Borecka B., Lipinski A. // Cryst. Res. Technol. 1983.
 V. 18. P. 755.
- 15. *Madhurambal G., Anbu Srinivasan P.* // Cryst. Res. Technol. 2006. V. 41. № 3. P. 231. https://doi.org/10.1002/crat.200510565
- Birks B., Fry D.W., Costrell L., Kandiah K. The Theory and Practice of Scintillation Counting. London: Pergamon Press Ltd, 1964.
- 17. *Красовицкий Б.М., Болотин Б.М.* Органические люминофоры. М.: Химия, 1984. 336 с.
- Katoh R., Suzuki K., Furube A. et al. // J. Phys. Chem. C. 2009. V. 113. P. 2961. https://doi.org/10.1021/jp807684m
- 19. *Nawar A.M., Yahia I.S.* // Opt. Mater. 2017. V. 70. P. 1. https://doi.org/10.1016/j.optmat.2017.05.006
- 20. Thirupugalmani K., Shanmugam G., Kannan V., Brahadeeswaran S. // J. Cryst. Growth. 2015. V. 413. P. 67. https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2014.12.009
- Sarve A., George J., Agrawal S. et al. // RSC Adv. 2020.
 V. 10. P. 22480. https://doi.org/10.1039/d0ra03706k
- 22. Massaro F.R., Moret M., Bruno M., Aquilano D. // Cryst. Growth Des. 2012. V. 12. P. 982. https://doi.org/10.1021/cg201458g
- 23. Sancho-García J.C., Aragó J., Ortí E., Olivier Y. // J. Chem. Phys. 2013. V. 138. P. 204304. https://doi.org/10.1063/1.4806436
- Jorgensen W.L., Tirado-Rives J. // J. Am. Chem. Soc. 1988. V. 110. 6. P. 1657. https://doi.org/10.1021/ja00214a001
- 25. Jorgensen W.L., Maxwell D.S., Tirado-Rives J. // J. Am. Chem. Soc. 1996. V. 118. P. 11225. https://doi.org/10.1021/ja9621760
- Puschnig P., Nabok D., Ambrosch-Draxl C. Interface Controlled Organic Thin Films. Springer Proceedings in Physics 129 / Eds. Rubahn H.-G. et al. Springer, 2009. P. 3.
- 27. *Northrup J.E.* // Phys. Rev. B. 2002. V. 66. P. 121404. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.66.121404
- 28. Kitaigorodsky A.I., Ahmed N.A. // Acta Cryst. A 1972. V. 28. P. 207.
- 29. *Щукин Е.Д., Перцов А.В., Амелина Е.А.* Коллоидная химия. М.: Высшая школа, 2004. 445 с.
- 30. Джейкок М., Парфит Д. Химия поверхностей раздела фаз. М.: Мир, 1984. 269 с.
- 31. *Brock C.P., Dunitz J.D.* // Acta Cryst. B. 1990. V. 46. P. 795. https://doi.org/10.1107/S0108768190008382
- 32. Yaws C.L. Thermophysical Properties of Chemicals and Hydrocarbons. Beaumont; TX: William Andrew Inc., 2008.
- 33. *Рабинович В.Я., Хавин З.Я.* Краткий химический справочник. Л.: Химия, 1991. 432 с.

— ЮБИЛЕИ —

СЕРГЕЙ АЛЕКСЕЕВИЧ ПИКИН

(к 80-летию со дня рождения)

DOI: 10.31857/S002347612103019X



8 апреля 2021 г. исполняется 80 лет доктору физико-математических наук, профессору Сергею Алексеевичу Пикину — главному научному сотруднику Отдела теоретических исследований Института кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" РАН, физику-теоретику, работы которого в самых различных областях физики конденсированного состояния получили мировое признание.

Сергей Алексеевич Пикин родился в Архангельске. В 1964 г. он окончил Московский инженерно-физический институт, в 1967 г. — аспирантуру при Институте атомной энергии им. И.В. Курчатова. С декабря 1967 г. вся научная деятельность С.А. Пикина протекает в Институте кристаллографии в теоретическом отделе, в который его пригласил Владимир Львович Инденбом. Здесь, в теоретическом отделе, Сергей Алексеевич воспитал не одно поколение учеников и даже нашел свою любовь — Галю и создал прекрасную семью.

В 1968 г. Сергей Алексеевич защитил кандидатскую диссертацию по фазовым переходам в ферромагнетиках. В аспирантуре он многому научился у замечательных физиков-теоретиков Валентина Григорьевича Вакса и Анатолия Ивановича Ларкина, которые привили ему любовь к научному творчеству. Созданный им в соавторстве с В.Г. Ваксом и А.И. Ларкиным диаграммный метод описания конденсированного состояния вещества получил широкое применение при исследовании ферромагнетиков и сегнетоэлектриков, особенностей ферромагнитных переходов в диэлектриках и металлах, в одномерных цепочках спинов. Классической стала и его совместная с А.И. Ларкиным статья, цитируемая в "Статистической физике" Л.Д. Ландау и Е.М. Лифшица, о фазовых переходах второго рода, которые срываются на первый род из-за флуктуационного взаимодействия с другими степенями свободы.

В Институте кристаллографии Сергей Алексеевич прошел путь от младшего до главного научного сотрудника, заместителя директора по научной работе (1990–2003 гг.). Много лет (с 1998 г. по 2016 г.) он руководил Отделом теоретических исследований Института. С самого начала научной работы Сергея Алексеевича привлекали новые необычные области исследований. В конце 60-х начале 70-х его увлечением стала физика жидких кристаллов (ЖК), которая тогда только начала расцветать. С.А. Пикин развил первую теорию макроструктурных электрогидродинамических неустойчивостей в нематических ЖК. Его работы стимулировали обширные экспериментальные исследования и определили выбор оптимальных составов и режимов работы ЖК в создаваемых тогда первых электрооптических устройствах различного назначения. В 1985 г. совместно с Л.М. Блиновым он был удостоен Государственной премии СССР за цикл работ по теории ЖК в составе коллектива авторов работы "Фундаментальные исследования фоторефрактивных и жидких кристаллов для оптических систем обработки информации".

С.А. Пикин и его ученики заложили основы современной теории разнообразных структурных превращений ЖК, впервые теоретически описали флексоэлектрический эффект в нематиках и смектиках с учетом структурных дефектов и вли-

яния поверхности, предложили теорию развитой ориентационной турбулентности в ЖК. Эти теоретические результаты объяснили многие наблюдаемые явления, были подтверждены специально поставленными экспериментами и активно используются при создании разнообразных современных ЖК-устройств.

Особо следует отметить разработанную С.А. Пикиным феноменологическую теорию фазовых переходов в сегнетоэлектрических ЖК и развитую совместно с сотрудниками микроскопическую теорию ЖК-сегнетоэлектричества. Сложившийся под его руководством коллектив исследователей пользуется заслуженным авторитетом среди отечественных и зарубежных специалистов. Сергей Алексеевич дважды удостоен премии фонда А. Гумбольдта (Германия) за работы в данной области.

В XXI веке на стыке физики, химии и биологии возникают совершенно новые научные направления, и Сергей Алексеевич увлекается теоретическим описанием макромолекулярных моторов, играющих фундаментальную роль в жизнедеятельности клеток. На основе теоретических подходов, созданных ранее для описания ЖК, ему удается построить физические модели функционирования биологических нанообъектов – ферментов АТФ-синтазы, отвечающей за перенос ионов через клеточные мембраны, и ферментов рестрикции, отвечающих за разрезание чужеролных молекул ДНК и их транслокацию. За эти работы С.А. Пикину совместно с Е.Б. Логиновым присуждена премия МАИК как авторам лучшей публикации. Эти работы заложили основу сотрудничества физиков и ученых других специальностей – биохимиков и медиков, экспериментаторов и теоретиков – необходимого для понимания работы иммунных систем и создания способов защиты клеток от инфекционных повреждений.

И одновременно с этим С.А. Пикин делает интересную работу о структуре твердого ядра Земли, о фазовом переходе между его твердым и жидким компонентами, предлагая свое видение этой проблемы. А недавно он открыл для себя мир мультиферроиков и других экзотических магнетиков, предложив несколько нетривиальных идей в этой быстро развивающейся области знаний. За эти работы он совместно с коллегами был удостоен премии им. А.В. Шубникова.

С.А. Пикин — автор около 200 научных работ, в том числе шести монографий, переведенных на иностранные языки, многочисленных научнопопулярных публикаций. В числе его учеников доктора и кандидаты наук, работающие в России и во многих зарубежных странах. Сергей Алексевич — член редколлегий журналов "Кристаллография" и "Molecular Crystals and Liquid Crystals", он много лет возглавлял правление ЖК-общества "Содружество" и руководил общеинститутским семинаром по физическим свойствам кристаллов.

Сергей Алексеевич обладает безупречными человеческими качествами, сочетающими высокую принципиальность, благожелательность, отзывчивость, скромность, подлинную интеллигентность. Его многогранность, широта знаний и интересов поражают. Он пишет замечательные стихи, философские, лирические, издал несколько книжек, и, пожалуй, лучше самого юбиляра не скажешь:

Уж отмечено давно: Та, прошедшая, эпоха Отжита совсем неплохо, Сомневаться тут смешно.

Редакция, коллеги, друзья и ученики горячо поздравляют Сергея Алексеевича с юбилеем и желают ему крепкого здоровья, продолжения плодотворной работы и новых творческих успехов в науке.