

УДК 54(082)
ББК 24я43
С24

Сборник основан в 2004 году

Редакционная коллегия:
академик НАН Беларуси, доктор химических наук,
профессор *О. А. Ивашкевич* (председатель);
доктор химических наук, профессор *Т. Н. Воробьева* (отв. редактор);
доктор педагогических наук, профессор *Е. Я. Аршанский*;
доктор химических наук, профессор *Г. А. Браницкий*;
кандидат химических наук, доцент *Е. И. Василевская*;
доктор химических наук, профессор *П. Н. Гапоник*;
доктор педагогических наук, доцент *З. С. Кунцевич*;
доктор химических наук, профессор *Н. В. Логинова*;
член-корреспондент НАН Беларуси, доктор химических наук,
профессор *С. К. Рахманов*;
доктор химических наук, профессор *Д. В. Свиридов*;
доктор химических наук, профессор *Е. А. Стрельцов*

Рецензенты:
академик НАН Беларуси, доктор химических наук,
профессор *А. И. Лесникович*;
доктор химических наук, профессор *А. И. Кулак*

Свиридовские чтения : сб. ст. Вып. 10 / редкол. : О. А. Ивашкевич
С24 (пред.) [и др.]. — Минск : БГУ, 2014. — 343 с. : ил.
ISBN 978-985-518-993-1.

Сборник содержит научные статьи по химии твердотельных макро-, микро- и наноструктурных систем, молекулярных систем и комплексных соединений, а также по проблемам организации учебного процесса и преподавания химии в высшей школе. Тематика сборника определена направлениями научной школы, основанной известным белорусским ученым и педагогом, академиком НАН Беларуси В. В. Свиридовым.

Для специалистов-химиков — ученых, преподавателей, инженеров, а также аспирантов, магистрантов.

УДК 54(082)
ББК 24я43

ISBN 978-985-518-993-1

© БГУ, 2014

УДК 546.736

Л. С. ИВАШКЕВИЧ,
А. С. ЛЯХОВ**РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОЕ
ИССЛЕДОВАНИЕ ДЕФЕКТНЫХ
И МОДУЛИРОВАННЫХ КРИСТАЛЛОВ
НА ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ОБЪЕКТАХ***НИИ физико-химических проблем
Белорусского государственного университета, Минск, Беларусь*

Приведены результаты исследований некоторых дефектных и модулированных структур, выполненных с использованием метода порошковой рентгеновской дифрактометрии. Для соединений $\text{MnH}_2\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и *транс*- $[\text{PdCl}_2\text{L}_2]$ (L – 1,5-диамино-1*H*-тетразол) установлены структурные характеристики и тип дефектов, а также предложены структурные модели для описания дефектов. Показано, что анизотропное уширение рефлексов на рентгенограмме $\text{MnH}_2\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ согласуется с наличием в кристаллической структуре ошибок упаковки (100)[010]/2. Наблюдаемое анизотропное уширение рефлексов комплекса *транс*- $[\text{PdCl}_2\text{L}_2]$ обусловлено анизотропным микронапряжением в кристаллах соединения. Для модулированных структур полифосфатов трехвалентных металлов $\text{M}(\text{PO}_3)_3$ кристаллической модификации *C* показано, что полнопрофильный анализ структур, описываемых в (3+1)-мерном суперпространстве, позволяет получать адекватные структурные данные, несмотря на большое число определяемых параметров. Приведены результаты исследования $\text{M}(\text{PO}_3)_3\text{-C}$ (M = Y, In, Mo).

The results of X-ray powder diffraction investigations of some defect and modulated structures are presented. For the compounds $\text{MnH}_2\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and *trans*- $[\text{PdCl}_2\text{L}_2]$ (L – 1,5-diamino-1*H*-tetrazole), structural data and defect types are determined as well as structural models for the description of the defects are suggested. Anisotropic peak broadening, observed on X-ray powder diffraction pattern of $\text{MnH}_2\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, was shown to agree with the presence in the crystal structure of stacking faults (100)[010]/2. Anisotropic peak broadening for the complex *trans*- $[\text{PdCl}_2\text{L}_2]$ is due to anisotropic microstrains in crystals of the compound. It was shown for modulated trivalent metal polyphosphates $\text{M}(\text{PO}_3)_3$ of crystal form *C*, that the full-profile analysis of these structures, described in (3+1)-dimensional superspace, allowed to obtain adequate structural data despite a large number of the refined parameters. The results for the compounds $\text{M}(\text{PO}_3)_3\text{-C}$ (M = Y, In, Mo) are presented.

Ключевые слова: кристаллическая структура, рентгеноструктурный анализ, фосфаты, тетразолы.

Keywords: crystal structure, X-ray diffraction analysis, phosphates, tetrazoles.

Когда речь идет о структуре кристаллического вещества, как правило, подразумевается, что она имеет трехмерную трансляционную симметрию. Это означает, что для описания расположения структурных единиц (атомов, молекул, ионов) в кристалле достаточно трех трансляционных векторов, с помощью которых элементарная ячейка размножается на весь объем кристалла. Однако реальные кристаллы могут иметь дефекты, которые нарушают трехмерную упорядоченность. Более того, трехмерная упорядоченность отсутствует в так называемых модулированных структурах. Они не относятся к дефектным, но их периодические свойства описываются не в трехмерном пространстве, а в четырех-, пяти- и даже шестимерном суперпространстве [1–3]. Нарушение трехмерной упорядоченности в случае дефектных кристаллов или ее отсутствие в случае модулированных структур являются осложняющими обстоятельствами при проведении структурных исследований.

Настоящая работа посвящена рентгеноструктурному исследованию дефектных и модулированных кристаллов ряда поликристаллических фосфатов металлов и комплексов переходных металлов с производными тетразола. Авторы ставили перед собой задачу на примере некоторых изученных ими соединений продемонстрировать возможности метода порошковой дифрактометрии при проведении структурного анализа в осложненных условиях — при наличии структурных дефектов и в случае модулированной кристаллической структуры.

ИССЛЕДОВАНИЕ ДЕФЕКТНЫХ КРИСТАЛЛОВ

Задача определения структуры дефектных кристаллов стоит в тех случаях, когда бездефектные кристаллы вырастить не удастся. Эта задача может решаться также тогда, когда дефекты являются желаемыми ввиду того, что они определяют специфические полезные свойства вещества.

Для изучения структуры дефектных кристаллов, как правило, используется метод порошковой дифрактометрии. Это обусловлено тем, что он использует дифракционную картину от огромного числа кристаллов. Метод позволяет установить не только природу дефекта, но и охарактеризовать степень дефектности поликристаллического объекта в целом. Структурный анализ дефектных кристаллов достаточно сложен, так как необходимо решать задачу одновременного определения и структуры вещества, и характеристик дефектов.

Возможность изучения структурных дефектов обусловлена тем, что они влияют на ширину рефлексов на рентгенограмме поликристаллического вещества. В зависимости от характера дефектов уширение рефлексов подчиняется определенным законам, что позволяет устанавливать природу дефектов.

По механизму влияния на уширение рефлексов дефекты можно разделить на две группы: а) размерно-подобные (*size-like*); б) вызывающие микронапряжения (*strain-like*). К первой группе относятся планарные дефекты (ошибки упаковки, антифазные домены), которые нарушают когерентность рассеяния в

результате «разрыва» кристалла по определенной плоскости (т. е. из-за уменьшения размера кристалла, хотя видимой границы его «разрыва» нет). Вторую группу образуют главным образом точечные (вакансии, межузельные атомы, ошибочная ориентация молекул, ионов и т. д.) и линейные дефекты (дислокации), которые вызывают микронапряжения – деформацию кристалла, проявляющуюся в локальном изменении межплоскостных расстояний d_{hkl} .

В настоящей работе приведены результаты рентгеноструктурного анализа соединений, в кристаллах которых присутствуют точечные и планарные дефекты.

Исследование кристаллических структур с планарными дефектами. Продемонстрируем такое исследование на примере дигидрата дигидротрифосфата марганца(III) $\text{MnH}_2\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Его синтез и рентгеноструктурное исследование подробно описаны нами в работе [4].

$\text{MnH}_2\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ кристаллизуется в моноклинной пр. гр. $P2/c$, с параметрами элементарной ячейки $a = 7,8286(2)$, $b = 4,9503(2)$, $c = 12,25415(18)$ Å, $\beta = 95,7922(11)^\circ$, $V = 472,47(2)$ Å³, $Z = 2$. Соединение имеет слоистую структуру, в которой полимерные слои, образованные катионами металла и анионами $\text{H}_2\text{P}_3\text{O}_{10}^{3-}$, параллельны плоскости bc . Молекулы воды, расположенные в межслоевом пространстве, посредством водородных связей соединяют слои в 3D-каркас (рис. 1).

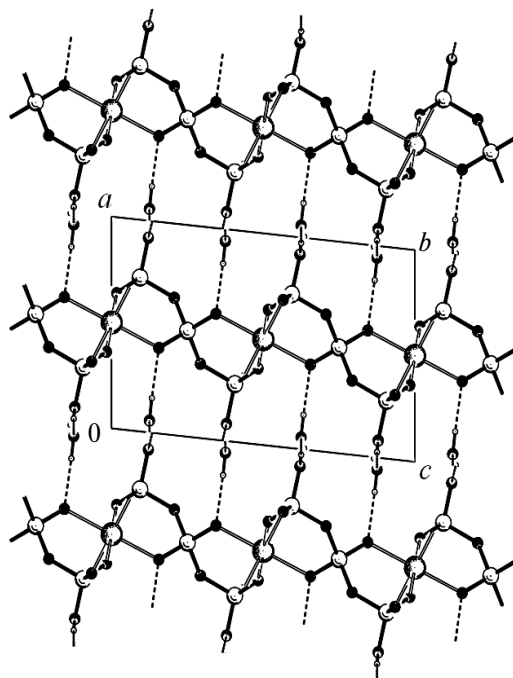


Рис. 1. Проекция кристаллической структуры $\text{MnH}_2\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ вдоль оси b (штриховыми линиями обозначены водородные связи)

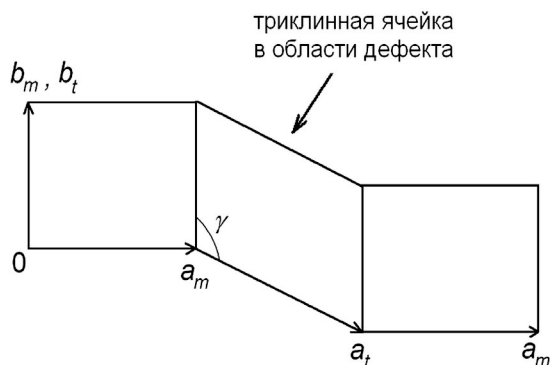


Рис. 2. Проекция вдоль оси c триклинной ячейки (в области структурного дефекта) и моноклинной ячейки $\text{MnH}_2\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Символы « m » и « t » соответствуют моноклинной и триклинной ячейкам соответственно

упаковки $(100)[010]/2$, с плоскостью сдвига bc , направлением сдвига вдоль оси b и величиной сдвига $b/2$. Дефекты такого типа должны приводить к наблюдаемому уширению рефлексов, что следует из рассмотрения изменения структуры в области такого дефекта в прямом и обратном пространстве (рис. 2, 3).

Как видно из рис. 2, в области дефекта возникает триклинная ячейка, расположенная между двумя моноклинными. Вектора триклинной (« t ») и моноклинной (« m ») ячеек связаны соотношениями: $a_t = a_m - \frac{1}{2}b_m$, $b_t = b_m$, $c_t = c_m = c$. Используя их, для обеих ячеек можно сопоставить положение узлов в обратном пространстве (рис. 3). Для четных k узлы моноклинной и триклинной ячеек совпадают, обеспечивая неизменность таких рефлексов. Для нечетных k и $h \neq 0$ узлы моноклинной ячейки расположены между узлами триклинной, приводя к уширению рефлексов (так как существуют более короткие и более длинные вектора триклинной ячейки по обеим сторонам вектора моноклинной ячейки). Для нечетных k и $h = 0$ узлы моноклинной сетки также рас-

В результате проведенного исследования получены надежные структурные данные $\text{MnH}_2\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Однако его успех был бы невозможен без адекватного учета анизотропного уширения рефлексов. Обнаружено, что рефлексы с $k = 2n$ остаются узкими, а рефлексы с $k = 2n + 1$, $h \neq 0$ существенно уширены, что не может быть объяснено морфологией кристаллов. Следовательно, причина явления — наличие дефектов структуры.

Учитывая слоистую структуру $\text{MnH}_2\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, а также наблюдаемое уширение рефлексов с $k = 2n + 1$, $h \neq 0$, была предложена модель дефекта в виде ошибок

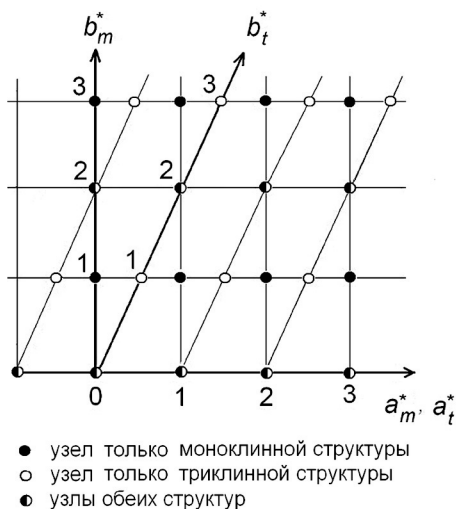


Рис. 3. Узлы обратного пространства триклинной (в области дефекта) и моноклинной структур $\text{MnH}_2\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (проекция вдоль оси $c^* = c_m^* = c_t^*$)

- узел только моноклинной структуры
- узел только триклинной структуры
- узлы обеих структур

положены между узлами триклинной, но в этом случае вектора триклинной сетки длиннее векторов моноклинной сетки. Это вызывает асимметрию рефлексов со стороны больших 2θ . Все эти особенности проявляются на экспериментальной дифрактограмме $\text{MnH}_2\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Таким образом, модель структурного дефекта качественно соответствует экспериментальным данным.

Количественно модель подтверждена расчетом дифракционной картины дефектных кристаллов $\text{MnH}_2\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ рекурсионным методом [5, 6], результаты которого представлены на рис. 4. Как видно, значения вероятности ошибок упаковки $\alpha = 0,10-0,15$ обеспечивают наилучшее согласование расчета с экспериментом. Некоторое рассогласование обусловлено преимущественной ориентацией [010] иглоподобных кристаллов образца, в результате чего рефлекс 010 практически не наблюдается на экспериментальной кривой.

Таким образом, расчет подтвердил, что в кристаллах $\text{MnH}_2\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ присутствуют структурные дефекты, возникающие из-за смещения соседних слоев вдоль оси b на половину этой трансляции. Окончательные структурные данные $\text{MnH}_2\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ получены методом Ритвельда с использованием феноменологического подхода для учета уширения рефлексов.

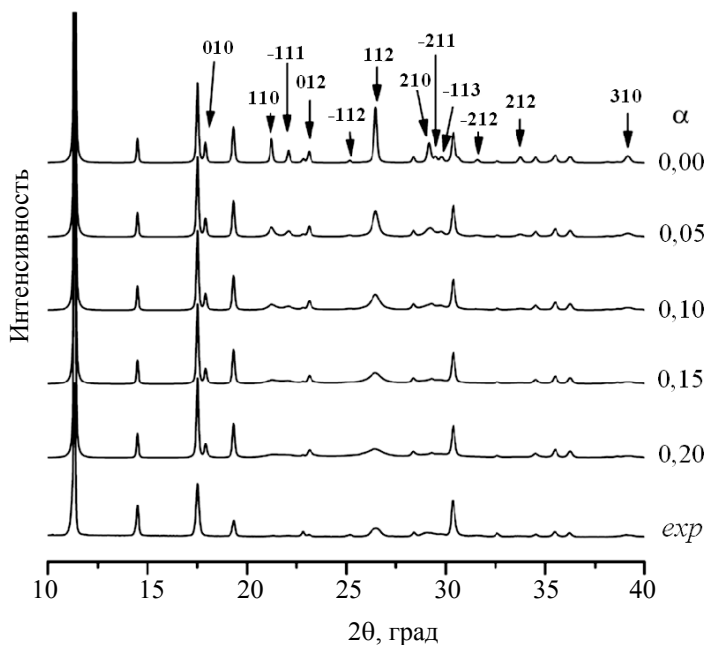


Рис. 4. Дифракционные кривые $\text{MnH}_2\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в области $2\theta = 10-40^\circ$, рассчитанные для разных значений вероятности (α) появления ошибок упаковки, в сопоставлении с экспериментальной кривой «exp»

Проведенное исследование поставило ряд вопросов: почему среди изотипных соединений $M^{III}H_2P_3O_{10} \cdot 2H_2O$ ($M^{III} = Al$ [7], Cr [8], Ga [8], Mn [4]) только в кристаллах соли марганца обнаружены дефекты упаковки; каково влияние дефектов упаковки в кристаллах $MnH_2P_3O_{10} \cdot 2H_2O$ на физико-химические свойства соединения; можно ли регулировать степень дефектности кристаллов $MnH_2P_3O_{10} \cdot 2H_2O$ и др.

Исследование кристаллических структур с точечными дефектами. Такие дефекты обнаружены нами в комплексном соединении *транс*- $[PdCl_2(DAT)_2]$ (где DAT – 1,5-диамино-1*H*-тетразол) [9]. Этот комплекс кристаллизуется в моноклинной пр. гр. $P2_1/c$, с параметрами ячейки $a = 5,73491(4)$, $b = 11,94450(4)$, $c = 8,61685(4)$ Å, $\beta = 99,6367(6)^\circ$, $V = 581,930(5)$ Å³, $Z = 2$. Он является центросимметричным молекулярным комплексом, в котором координационный узел имеет слегка искаженную квадратную геометрию (рис. 5). Тетразольные циклы лигандов наклонены на $53,7(3)^\circ$ по отношению к координационной плоскости и на угол $\approx 15^\circ$ по отношению друг к другу. Межмолекулярные водородные связи аминогрупп $N-H \cdots Cl$ и $N-H \cdots N_{ring}$ формируют 3*D*-структуру.

Для *транс*- $[PdCl_2(DAT)_2]$ было обнаружено, что рефлексы, имеющие отрицательные значения h , существенно уширены (рис. 6).

Анализ дифрактограммы показал, что уширение рефлексов обусловлено микронапряжениями в кристаллах. Для численного описания микронапряжений был использован феноменологический подход, учитывающий угловую зависимость компонентов полуширины рефлексов в виде:

$$H_G^2 = [U_{ins} + (1 - \xi)^2 D_{st}^2(\alpha_{st})] \operatorname{tg}^2\theta + V_{ins} \operatorname{tg}\theta + W_{ins}, \quad (1)$$

$$H_L = [X_{ins} + \xi^2 D_{st}(\alpha_{st})] \operatorname{tg}\theta + Y_{ins}/\cos\theta, \quad (2)$$

где H_G и H_L – соответственно гауссиан- и лоренциан-компоненты полуширины рефлекса; U_{ins} , V_{ins} , W_{ins} , X_{ins} and Y_{ins} – параметры функции инструментального уширения; $D_{st}(\alpha_{st})$ и ξ описывают эффект анизотропного микронапряжения.

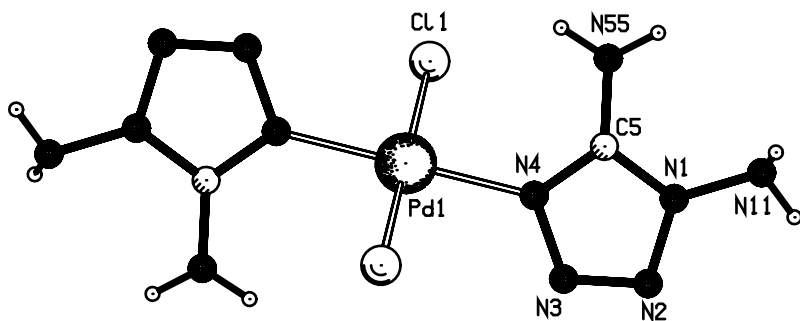


Рис. 5. Молекула комплекса *транс*- $[PdCl_2(DAT)_2]$ с обозначением атомов асимметрической ячейки

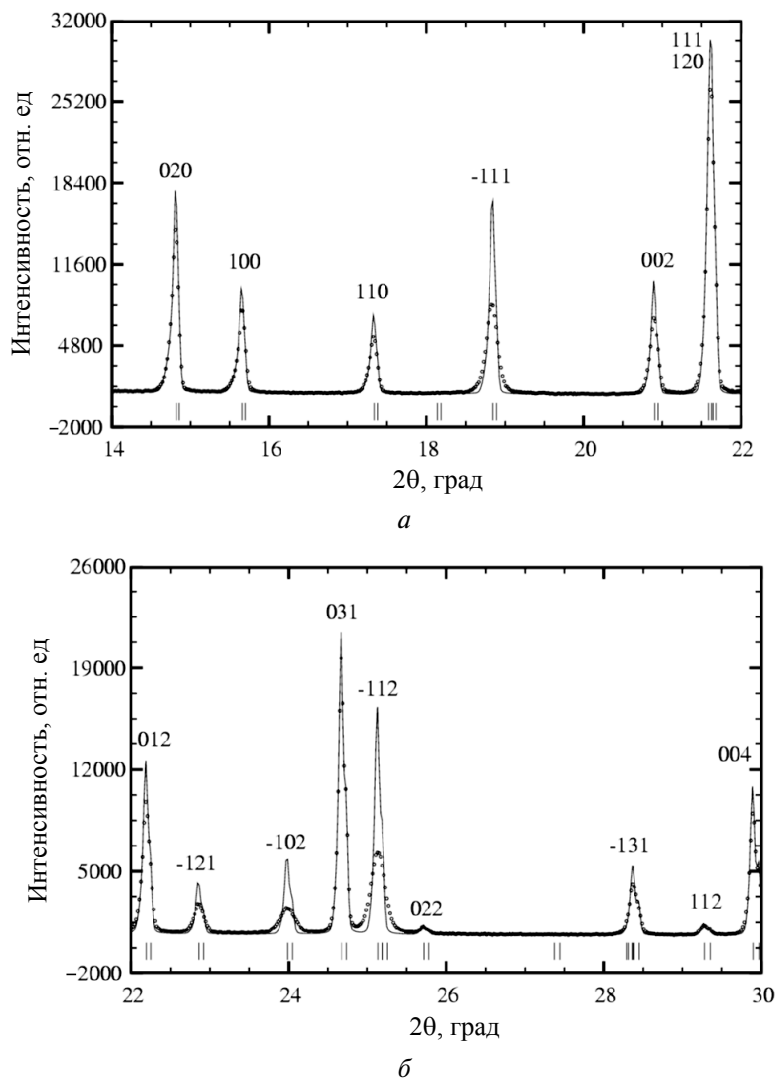


Рис. 6. Экспериментальная рентгенограмма *транс*-[PdCl₂(DAT)₂] (точки) и рассчитанная с использованием функции инструментального уширения (линия) для областей 2θ = 14–22° (а) и 2θ = 22–30° (б)

Для определения величин $D_{st}(\alpha_{st})$ использовался формализм, предложенный в работе [10]. Окончательное полнопрофильное уточнение выполнено для 50 параметров, включая структурные. На рис. 7 показана полученная зависимость величины микронапряжения от кристаллографического направления. Максимальное значение $50,2(9) \cdot 10^{-4}$ соответствует направлению $00'$, лежащему в моноклинной плоскости и близкому к узловому ряду $[-203]$; минимальные значения $(8-10) \cdot 10^{-4}$ присущи направлениям, близким к нормали к $00'$.

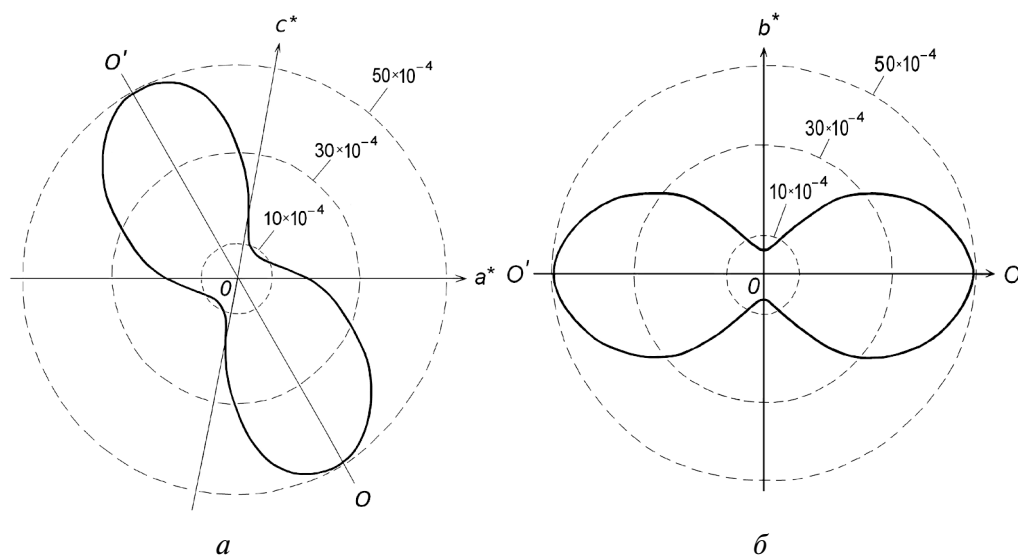


Рис. 7. Зависимость микронапряжений в *транс*-[PdCl₂(DAT)₂] от кристаллографического направления в обратном пространстве: (а) в моноклинной плоскости; (б) в плоскости b^*OO' (штриховые линии определяют уровни микронапряжений)

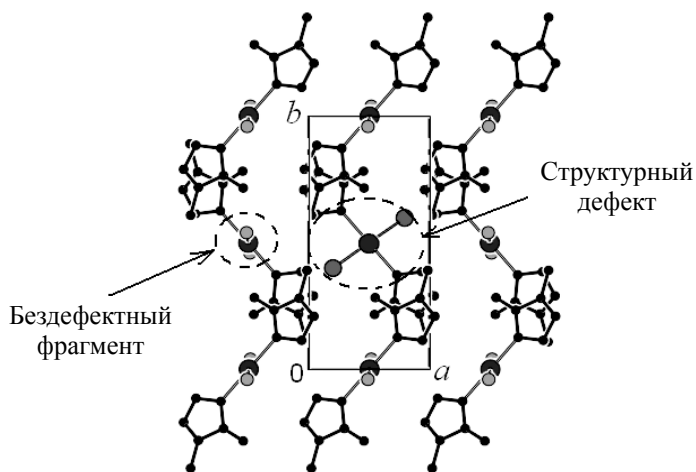


Рис. 8. Проекция структуры *транс*-[PdCl₂(DAT)₂] вдоль оси c (атомы водорода не показаны) с обозначением области дефекта и аналогичной бездефектной области

Используя структурные данные *транс*-[PdCl₂(DAT)₂], предложена модель структурного дефекта, согласующаяся с распределением микронапряжений в пространстве кристалла. Ввиду того, что плоскости тетразольных циклов

близки к плоскости (-203), а нормаль к этой плоскости есть направление максимального значения микронапряжения, было предположено, что микронапряжения возникают из-за ошибочной ориентации некоторых молекул комплекса. На рис. 8 показан такой точечный дефект: два атома хлора, связанные с одним атомом палладия, занимают ошибочную позицию (она установлена из геометрических соображений).

Как следует из анализа стерических факторов в области дефекта, его наличие должно наибольшим образом сказываться в кристаллографическом направлении, близком к $[203]$, что и наблюдается экспериментально как максимальное микронапряжение в этом направлении.

Таким образом, корректный учет анизотропного уширения рефлексов позволил получить адекватные структурные параметры комплекса *транс*- $[\text{PdCl}_2(\text{DAT})_2]$ и выявить характер структурного дефекта.

Следует отметить, что литературные данные по изучению дефектных структур фосфатов металлов и комплексов переходных металлов с производными тетразола весьма немногочисленны. Главным образом это связано с тем, что основная часть структурных исследований выполнена на монокристаллах.

ИССЛЕДОВАНИЕ МОДУЛИРОВАННЫХ СТРУКТУР

Структура модулированных кристаллов описывается с помощью аппарата многомерной кристаллографии в $(3+d)$ -мерном суперпространстве ($d=1-3$). Это сложная, но достаточно бурно развивающаяся область структурных исследований.

Для модулированной структуры существует некоторая усредненная (базовая) кристаллическая структура, которая не соответствует реальной, но может быть использована для описания реальной структуры: правильные положения атомов определяются путем сдвига из позиций базовой структуры. Однако эти сдвиги не являются произвольными — они подчиняются определенным правилам, диктуемым так называемыми модуляционными функциями, что приводит к структуре с совершенным дальним порядком, но без $3D$ -трансляционной симметрии [1–3, 11].

По сравнению с усредненной кристаллической структурой реальная структура модулированных кристаллов описывается большим числом структурных параметров. Это связано с тем, что модуляционные функции представляются в виде рядов Фурье, в которых коэффициенты Фурье являются определяемыми параметрами. Большое число параметров во многом обусловило тот факт, что модулированные структуры большей частью изучаются на монокристаллах.

Однако порошковая дифрактометрия также позволяет получать надежные структурные данные. В настоящей работе это показано на примере модулированных полифосфатов металлов.

Модулированные структуры полифосфатов трехвалентных металлов $\text{M}(\text{PO}_3)_3$ кристаллической модификации С. Структуры трех представителей этого семейства ($\text{M} = \text{In}, \text{Y}, \text{Mo}$) изучены нами на поликристаллических объектах [12, 13].

Так как они описываются большим числом параметров (более 140), необходимо было изучить возможность получения адекватной структурной информации при использовании порошковых данных. Для этой цели были исследованы $\text{In}(\text{PO}_3)_3$ и $\text{Y}(\text{PO}_3)_3$ – модельные объекты, для которых структурные данные получены на монокристаллах в работах [14] и [15] соответственно.

Структура соединений семейства $\text{M}(\text{PO}_3)_3\text{—C}$ может быть описана в моноклинной пр. гр. Cc с утроенной осью b – т. е. в виде сверхструктуры с утроенной элементарной ячейкой. Однако для некоторых представителей семейства описание в виде сверхструктуры невозможно.

Использование аппарата многомерной кристаллографии позволяет использовать единый подход для всех представителей ряда $\text{M}(\text{PO}_3)_3\text{—C}$. В его рамках дифракционная картина соединений может быть проиндицирована четырьмя целыми числами h, k, l, m :

$$H = ha^* + kb^* + lc^* + mq, \quad (3)$$

где a^*, b^*, c^* – векторы обратной решетки базовой структуры, $q = \beta b^*$ есть волновой вектор вдоль оси b^* . Если β – рациональное число, то структура модулирована соразмерно и может быть адекватно представлена в виде сверхструктуры. Так, значение $\beta = 1/3$ соответствует утроенной сверхструктуре (случай $\text{In}(\text{PO}_3)_3$). Если β – иррационально, структура модулирована несоразмерно и не может быть представлена никакой сверхструктурой (случай $\text{Y}(\text{PO}_3)_3$). Сверхструктуры – частный случай модулированных структур с соразмерной модуляцией. Данный подход использован нами при исследовании соединений $\text{M}(\text{PO}_3)_3\text{—C}$.

Соразмерно модулированная структура $\text{In}(\text{PO}_3)_3$ описана нами в суперпространственной группе $Xc(0\beta 0)0$, $\beta = 1/3$ (параметры базовой ячейки $a = 13,55263(7)$, $b = 6,53995(3)$, $c = 9,66724(5)$ Å, $\beta = 127,1969(3)^\circ$, $Z = 4$). Так как структура $\text{In}(\text{PO}_3)_3$ соразмерно модулирована, она была представлена в виде сверхструктуры и сопоставлена с литературными данными [14] (рис. 9). Как видно, данные обоих методов хорошо согласуются.

Несоразмерно модулированная структура $\text{Y}(\text{PO}_3)_3$ описана в суперпространственной группе $Cc(0\beta 0)0$, $\beta = 0,36564(7)$ (параметры базовой ячейки $a = 14,16372(10)$, $b = 6,70271(5)$, $c = 10,07585(8)$ Å, $\beta = 127,5888(3)^\circ$, $Z = 4$). На рис. 10 сопоставлены модуляционные функции атомов, полученные из порошковых [12] и монокристалльных [15] данных. Как видно, в обоих случаях они достаточно близки по амплитуде и положению максимумов.

Таким образом, на тестовых соединениях $\text{In}(\text{PO}_3)_3$ и $\text{Y}(\text{PO}_3)_3$ было показано, что метод порошковой дифрактометрии позволяет получать адекватные структурные параметры модулированных полифосфатов $\text{M}(\text{PO}_3)_3\text{—C}$. Отметим, однако, что обязательным условием получения надежных данных является введение в полнопрофильный анализ «мягких ограничений» на длины связей и валентные углы в тетраэдре PO_4 , а также на углы в координационном октаэдре MO_6 . Для этой цели можно использовать результаты анализа структурных данных конденсированных фосфатов [16]. Следует отметить, что точность определения параметра β в порошковом методе выше, чем в монокристалльном.

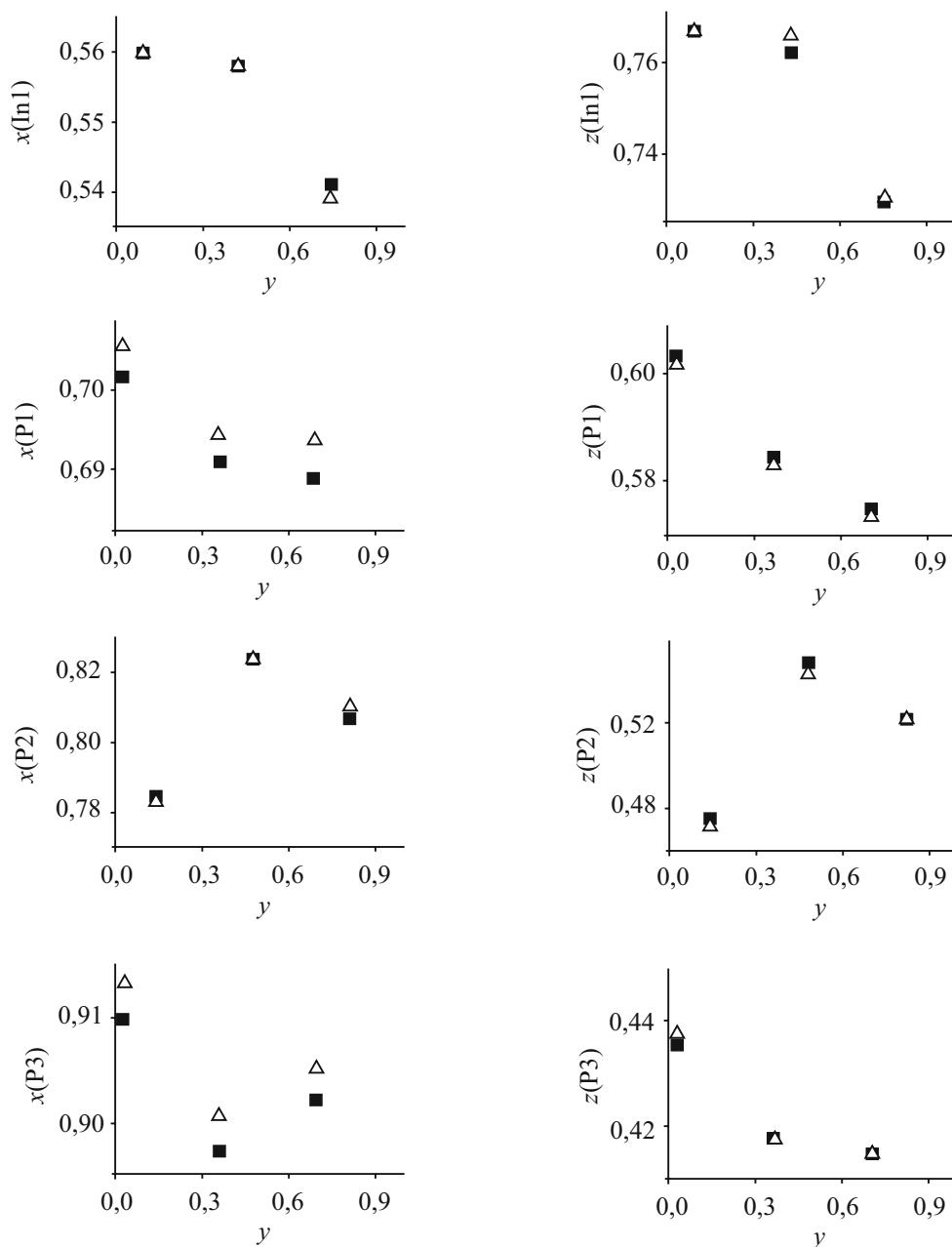


Рис. 9. Координаты x и z атомов In и P в сверхструктуре $\text{In}(\text{PO}_3)_3$, установленные из порошковых (■) [12] и монокристаллических (△) [14] данных.

Три положения атома, показанные на каждом рисунке, связаны модуляцией вдоль y

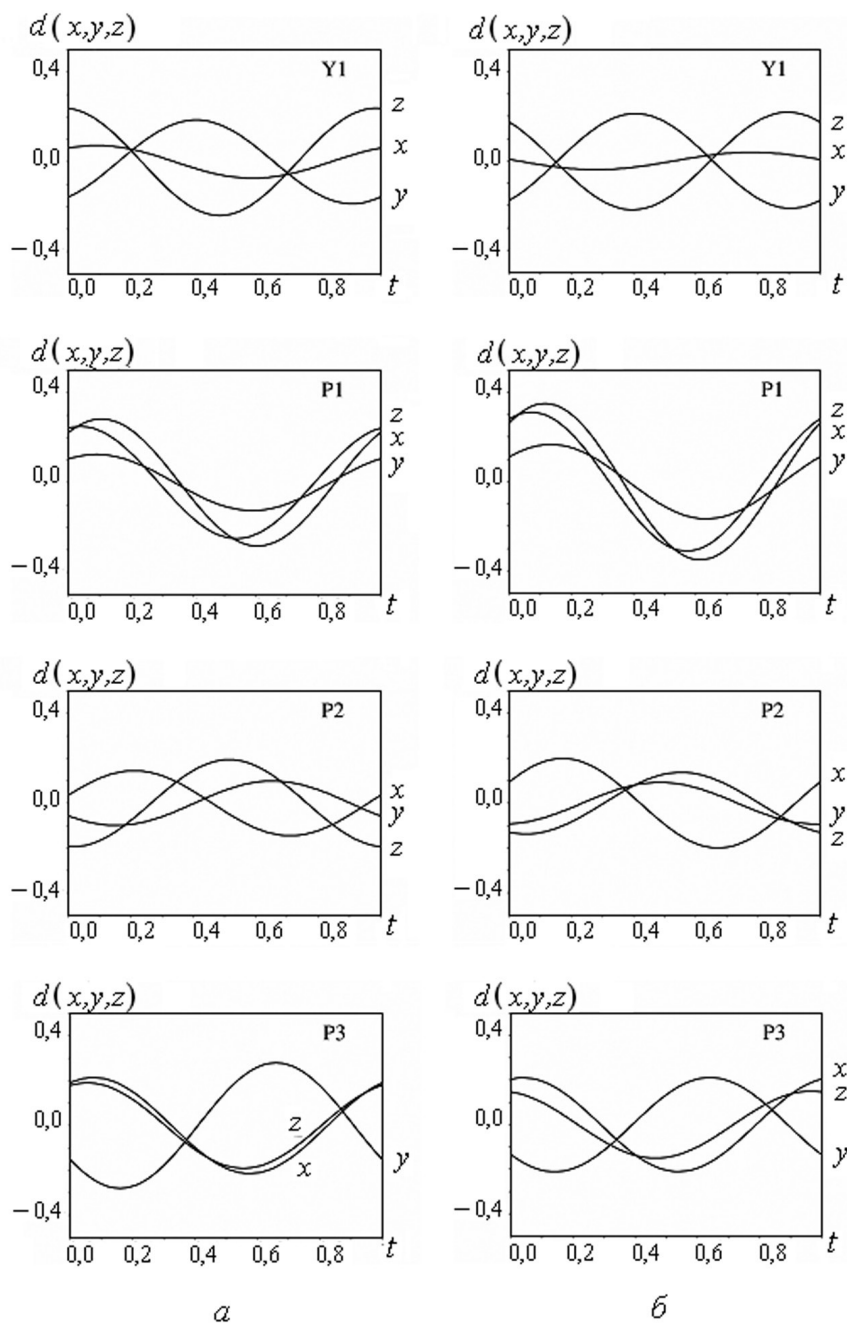


Рис. 10. Смещения (d , Å) атомов иттрия и фосфора вдоль x , y и z как функция модуляционного параметра t в структуре $Y(PO_3)_3$, установленные порошковым (а) и монокристалльным (б) методами

С использованием описания структуры в $(3+1)$ -мерном суперпространстве нами изучен полифосфат молибдена $\text{Mo}(\text{PO}_3)_3$, структура которого приведена в работе [17] в виде утроенной сверхструктуры. В результате проведенного нами исследования [13] было показано, что структура соединения является несоразмерно модулированной, хотя установленный параметр модуляции $\beta = 0,34742(15)$ близок к $\beta = 1/3$ для соразмерно модулированной структуры (утроенной сверхструктуры). На рис. 11 для двух областей 2θ приведены экспериментальная кривая интенсивности рассеяния $\text{Mo}(\text{PO}_3)_3$ и кривые, рассчитанные для соразмерно ($\beta = 1/3$) и несоразмерно ($\beta = 0,34742$) модулированных структур. Как видно, модель соразмерно модулированной структуры не позволяет достичь удовлетворительного согласования расчета и эксперимента. Различие в значениях β для обеих моделей составляет $\approx 94\sigma$ (σ – стандартное отклонение в рамках МНК), что позволяет сделать вывод, что структура $\text{Mo}(\text{PO}_3)_3$ является несоразмерно модулированной. Утроенная сверхструктура, несмотря на близость к несоразмерно модулированной, является приближением.

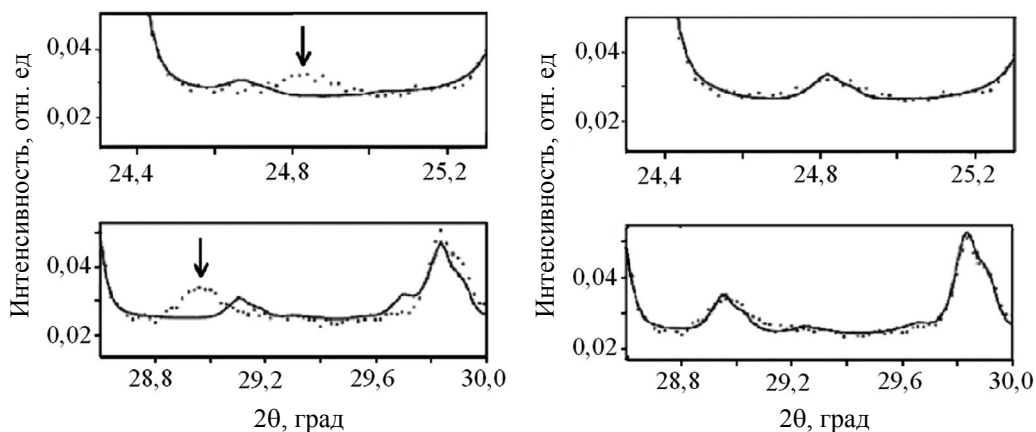


Рис. 11. Экспериментальная дифракционная кривая $\text{Mo}(\text{PO}_3)_3$ (точки) и кривые, рассчитанные для модуляционных векторов с $\beta = 1/3$ (а) и $\beta = 0,34742$ (б) (линии) для областей $2\theta = 24,3\text{--}25,3^\circ$ и $2\theta = 28,6\text{--}30,0^\circ$

Так как позиционная модуляция – общее свойство структуры полифосфатов $\text{M}(\text{PO}_3)_3\text{--C}$, представляется целесообразным проведение структурных исследований в $(3+1)$ -мерном суперпространстве и для других представителей ряда. Детальное изучение характера модуляции необходимо для установления природы и закономерностей явления для данного семейства.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Большинство исследований кристаллической структуры веществ осуществляются на монокристаллах, так как монокристалльный метод является мощным инструментом, обеспечивающим высокую точность и надежность получаемой информации. Структурные исследования на поликристаллических объектах проводятся лишь при отсутствии подходящих монокристаллов. Однако для изучения дефектных кристаллов, как правило, используется метод порошковой дифрактометрии. Ввиду немногочисленности структурных исследований на поликристаллах исследования дефектных кристаллов также достаточно редки.

В настоящей работе представлены результаты исследования кристаллической структуры дефектных кристаллов соединений $\text{MnH}_2\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и *транс*- $[\text{PdCl}_2(\text{DAT})_2]$ (DAT – 1,5-диамино-1*H*-тетразол). Наряду со структурными параметрами установлен характер дефектов в этих соединениях. Показано, что в слоистой структуре $\text{MnH}_2\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ дефект является планарным – он возникает из-за смещения соседних слоев вдоль оси *b* на половину этой трансляции (ошибки упаковки). В комплексе *транс*- $[\text{PdCl}_2(\text{DAT})_2]$ структурный дефект – точечный, возникающий в результате ошибочной ориентации молекул комплекса. Адекватный учет анизотропного уширения рефлексов, вызванного наличием дефектов, позволил получить надежные структурные параметры соединений.

Исследованы возможности порошкового структурного анализа для изучения модулированных структур полифосфатов трехвалентных металлов $\text{M}(\text{PO}_3)_3$ кристаллической модификации *C*. С использованием описания структуры в четырехмерном суперпространстве на тестовых соединениях соразмерно и несоразмерно модулированных $\text{In}(\text{PO}_3)_3$ и $\text{Y}(\text{PO}_3)_3$ показано, что, несмотря на большое число уточняемых параметров (более 140), метод позволяет получать адекватные структурные параметры соединений этого семейства. Установлены условия получения надежных структурных данных. Исследование полифосфата молибдена $\text{Mo}(\text{PO}_3)_3$ показало, что его структура является несоразмерно модулированной, что уточнило имеющиеся в литературе структурные данные соединения.

Полученные результаты продемонстрировали большие возможности метода порошковой дифрактометрии при проведении структурного анализа дефектных кристаллов и модулированных структур. Хотя наличие дефектов и модуляций структуры является осложняющим обстоятельством в структурном анализе, результаты подобных исследований особенно важны. В частности, они представляют интерес для целенаправленного синтеза соединений с заданными свойствами, так как дефектность структуры, а также характер модуляции в модулированных кристаллах оказывают влияние на физико-химические свойства веществ.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. *De Wolf P. M.* // Acta Crystallogr. 1981. Vol. A37. P. 625–636.
2. *Van Smaalen S.* Incommensurate crystallography // IUCr Monographs on Crystallography. Vol. 21. New York: Oxford University Press Inc. 2007.
3. *Janssen T.* Aperiodic Crystals: from modulated phases to quasicrystals // IUCr Monographs on Crystallography. Vol. 20. Oxford: IUCr/Oxford University Press. 2007.
4. *Ivashkevich L. S., Lyakhov A. S., Selevich A. F.* // Z. Kristallogr. 2012. Vol. 227. P. 334–341.
5. *Treacy M. M., Deem M. W., Newsam J. M.* // Diffax. V1.76. 1990.
6. *Treacy M. M. J., Newsam J. M., Deem M. W.* // Proc. R. Soc. London. 1991. Vol. A433. P. 499–520.
7. *Rishi S., Kariuki B. M., Checker N. J.* [et al.] // Chem. Commun. 2006. P. 747–749.
8. *Ivashkevich L. S., Selevich A. F., Lyakhov A. S.* // Phosphorus Res. Bull. 2010. Vol. 24. P. 6–11.
9. *Ivashkevich L. S., Lyakhov A. S., Serebryanskaya T. V.* [et al.] // Z. Kristallogr. 2012. Vol. 227. P. 702–709.
10. *Stephens P. W.* // J. Appl. Crystallogr. 1999. Vol. 32. P. 281–289.
11. *Janssen T.* Incommensurate and commensurate modulated structures // International Tables for Crystallography. Vol. C. / Ed. A. J. C. Wilson. – Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 1992. P. 797–835.
12. *Ivashkevich L. S., Lyakhov A. S., Selevich A. F.* // Z. Kristallogr. 2010. Vol. 225. P. 302–308.
13. *Ивашкевич Л. С., Ляхов А. С., Селевич А. Ф.* // Свиридовские чтения : сб. ст. Вып. 6. Минск, 2010. С. 91–97.
14. *Kan Z. G., Cheng W. D., Wu D. S.* [et al.] // Chin. J. Struct. Chem. 2005. Vol. 24. P. 1468–1475.
15. *Höppe H. A.* // J. Solid State Chem. 2009. Vol. 182. P. 1786–1791.
16. *Durif A.* Crystal Chemistry of Condensed Phosphates. New York and London : Plenum Press. 1995.
17. *Watson I. M., Borel M. M., Chardon J., Leclaire A.* // J. Solid State Chem. 1994. Vol. 111. P. 253–256.

Поступила в редакцию 12.11.2013.