

Л. С. ИВАШКЕВИЧ, А. С. ЛЯХОВ,
А. Ф. СЕЛЕВИЧ

МОДУЛИРОВАННАЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ПОЛИФОСФАТА МОЛИБДЕНА(III)

Большинство полифосфатов трехвалентных металлов $M(PO_3)_3$ кристаллизуются в моноклинной сингонии и относятся к кристаллической модификации *C* [1]. Первое структурное исследование полифосфатов $M(PO_3)_3$ —*C* выполнено для $Al(PO_3)_3$ [2], после которого появились структурные работы и для других металлов ($M = V, Fe, Cr, Ga$ и др.). Несмотря на различное представление кристаллографических данных, структура большинства соединений может быть описана в пр. гр. *Cc*, с утроенной ячейкой вдоль оси *b* и моноклинным углом $\beta \sim 127^\circ$ (утроенная сверхструктура). Однако структурные данные некоторых полифосфатов не могут быть сведены к такому представлению. Это касается, например, $Yb(PO_3)_3$, структура которого описана в центросимметричной пространственной группе $P2_1/c$ [3], а также $Ru(PO_3)_3$ [4] и $Er(PO_3)_3$ [5], соответственно с 8- и 11-кратными ячейками вдоль оси *b*.

Длительное время вопрос о причине подобных различий оставался неясным. В значительной мере он прояснился после опубликования работ [6, 7], в которых изучена структура полифосфатов лантанидов, иттрия и скандия. В этих работах показано, что при комнатной температуре некоторые из этих соединений имеют несоразмерно модулированные структуры¹, тесно связанные с упомянутой выше утроенной сверхструктурой, но описываемые в (3+1)-мерном суперпространстве. Принимая во внимание эти результаты, можно предположить, что различие кристаллографических характеристик $M(\text{PO}_3)_3\text{-}C$ может быть обусловлено неадекватной интерпретацией дифракционных данных несоразмерно модулированных структур в трехмерном пространстве. Поэтому структура этих соединений требует более детального и углубленного исследования, что явилось мотивацией настоящего исследования.

Данная работа посвящена одному из представителей полифосфатов типа C — полифосфату молибдена(III). В работе [9] структура $\text{Mo}(\text{PO}_3)_3$ описана в моноклинной пространственной группе Ia , с параметрами элементарной ячейки $a = 10,819(1)$, $b = 19,515(3)$, $c = 9,609(1)$ Å, $\beta = 97,74(1)^\circ$, соответствующими утроенной сверхструктуре. Целью настоящей работы являлось изучение характера позиционной модуляции в кристаллической структуре $\text{Mo}(\text{PO}_3)_3$ с использованием описания кристаллической структуры в (3+1)-мерном суперпространстве.

Для (3+1)-мерных модулированных структур $M(\text{PO}_3)_3\text{-}C$ дифракционная картина кристаллов может быть индцирована четырьмя целочисленными величинами h, k, l, m :

$$\mathbf{H} = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^* + m\mathbf{q},$$

где \mathbf{a}^* , \mathbf{b}^* , \mathbf{c}^* — векторы обратной решетки базовой структуры, $\mathbf{q} = \beta\mathbf{b}^*$ представляет собой волновой вектор искажения вдоль оси \mathbf{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. Но если β является иррациональным числом, кристаллическая структура модулирована несоразмерно и не может быть представлена никакой сверхструктурой. Таким образом, характер позиционной модуляции определяется величиной β .

Решение задачи, поставленной в настоящей работе, выполнено полнопрофильным анализом [10] поликристаллического образца $\text{Mo}(\text{PO}_3)_3$.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Синтез $\text{Mo}(\text{PO}_3)_3$. Синтез соединения осуществляли по следующей методике. Аналитически чистые полифосфат аммония NH_4PO_3 и гидратированный оксид молибдена $\text{MoO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ в мольном соотношении $\text{NH}_4\text{PO}_3 : \text{MoO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O} = 1 : 7$ помещали в керамический тигель и выдерживали при температуре 400°C в течение нескольких часов до прекращения интенсивного выделения газа. Затем температуру повышали до 550°C , и полученный расплав выдерживали в течение 5—7 су-

¹ Если трансляционная симметрия кристалла нарушена волнами смещения или волнами плотности с некоторым вектором, структура кристалла относится к классу модулированных структур. Введение в структурный анализ модулированных структур доступно изложено в работе [8].

ток до наступления массовой кристаллизации вещества желтого цвета, с кристаллами в виде удлинённых скошенных призм. Продукт отмывали от маточного расплава водой и сушили на воздухе. Идентификацию вещества выполняли с помощью бумажной хроматографии, химического и рентгенофазового анализа.

Получение экспериментальных данных. Рентгенограмму поликристаллического образца $\text{Mo}(\text{PO}_3)_3$ регистрировали при комнатной температуре на рентгеновском дифрактометре HZG 4A (Carl Zeiss, Jena), с использованием CuK_α -излучения (Ni-фильтр). Дифракционные данные получены при следующих условиях эксперимента: приемная щель 0,22 мм, щель Соллера на первичном пучке, ток и напряжение на трубке 30 мА и 40 кВ соответственно. Регистрацию осуществляли в пошаговом режиме с $\Delta 2\theta = 0,02^\circ$, при времени счета в точке 30 с.

РСА модулированной структуры $\text{Mo}(\text{PO}_3)_3$. Структурные характеристики модулированного $\text{Mo}(\text{PO}_3)_3$ получены полнопрофильным уточнением в (3+1)-мерном суперпространстве с использованием программы JANA2006 [11]. Для описания профиля рефлексов использована функция Pseudo-Voigt. Фон аппроксимирован 18 термами полинома Лежандра. Учет преимущественной ориентации осуществлен с использованием функции Марша—Долласа [12, 13] для кристаллографического направления [010] пластинчатых кристаллов.

Значения параметров базовой ячейки $\text{Mo}(\text{PO}_3)_3$ ($a = 13,477$, $b = 6,507$, $c = 9,607$ Å, $\beta = 127,3^\circ$, пр. гр. *Cc*) получены с помощью программы TREOR90 [14]. Они хорошо согласуются с данными работы [9], представленными в пр. гр. *Cc* ($a = 13,468$, $b = 6,505$, $c = 9,609$ Å, $\beta = 127,3^\circ$). Анализ индексов главных рефлексов и сателлитов показал, что они удовлетворяют следующим соотношениям: $hklm$, $h + k + m = 2n$; $h0l0$, $l = 2n$, где m — индекс по четвертому направлению в (3+1)-мерном пространстве. Эти соотношения соответствуют центрировке (1/2, 1/2, 0, 1/2) и суперпространственной группе $Xc(0\beta 0)0$. Стартовое значение β было принято равным 0,3333, что соответствует соразмерно модулированной структуре.

Начальные значения координат атомов базовой ячейки оценены из данных работы [9] для утроенной сверхструктуры $\text{Mo}(\text{PO}_3)_3$. Позиционные модуляционные функции атомов аппроксимированы гармониками первого порядка. Стартовые значения параметров позиционных модуляций были приняты равными 0,0001. Уточняемыми структурными параметрами были параметры базовой ячейки, координаты атомов базовой ячейки, величина β вектора модуляции q и параметры модуляционных функций атомов. Уточнение структуры проводили в условиях введения «мягких ограничений» на длины связей P—O, определенных по результатам статистического анализа структуры конденсированных фосфатов [1].

В таблице приведены основные параметры уточнения модулированной структуры $\text{Mo}(\text{PO}_3)_3$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Как видно из значений факторов рассогласования (таблица), в результате полнопрофильного анализа достигнуто хорошее согласование экспериментальной и рассчитанной кривых интенсивности в целом, а также экспериментальных и рассчитанных интегральных интенсивностей как для главных рефлексов, так и сателлитов.

Основные характеристики уточнения модулированной структуры $\text{Mo}(\text{PO}_3)_3$

Характеристика	Значение
Суперпространственная группа	$\text{Xc}(0\beta 0)0$, X: (1/2, S, 0, 1/2)
Вектор модуляции \mathbf{q}	(0, 0,34742(15), 0)
Параметры базовой ячейки:	
a , Å	13,47300(18)
b , Å	6,50710(7)
c , Å	9,60327(13)
β , град	127,3342(6)
Z	4
λ , Å	1,5418
$2\theta_{\min}$, град	6,0
$2\theta_{\max}$, град	130,0
$\Delta 2\theta$, град	0,02
Количество точек	6201
Количество параметров	146
R_p	0,031
R_{wp}	0,039
R_{exp}	0,024
$GOOF$	1,67
Критерий для наблюдаемых рефлексов	$I > 3\sigma(I)$
Основные рефлексy + сателлиты:	
количество рефлексов	1724
$R_{\text{obs}}; R_{\text{all}}$	0,039; 0,040
$wR_{\text{obs}}; wR_{\text{all}}$	0,043; 0,044
Основные рефлексy:	
количество рефлексов	574
$R_{\text{obs}}; R_{\text{all}}$	0,035; 0,035
$wR_{\text{obs}}; wR_{\text{all}}$	0,039; 0,039
Сателлиты 1-го порядка:	
количество сателлитов	1150
$R_{\text{obs}}; R_{\text{all}}$	0,044; 0,046
$wR_{\text{obs}}; wR_{\text{all}}$	0,046; 0,047

П р и м е ч а н и е: $R_p, R_{wp}, R_{\text{exp}}$ — профильные факторы рассогласования экспериментальной и рассчитанной кривых интенсивности рассеяния; $R_{\text{obs}}, R_{\text{all}}, wR_{\text{obs}}, wR_{\text{all}}$ — факторы рассогласования экспериментальных и рассчитанных интегральных интенсивностей рефлексов.

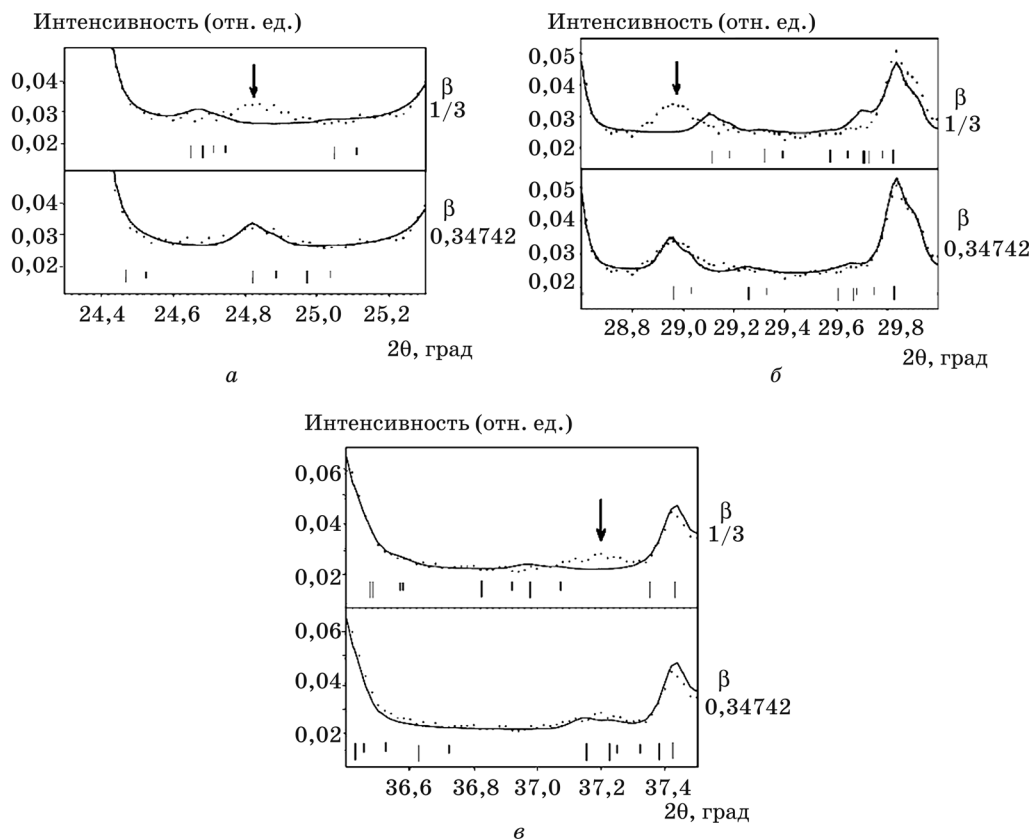
Уточнение параметра β вектора позиционной модуляции \mathbf{q} привело к значению 0,34742(15), которое является иррациональным числом и соответствует несоразмерно модулированной структуре. На рисунке для некоторых областей

углов рассеяния приведены экспериментальная кривая интенсивности рассеяния и соответствующие кривые, рассчитанные для соразмерно и несоразмерно модулированных структур ($\beta = 1/3$ и $\beta = 0,34742$ соответственно). Как видно, модель соразмерно модулированной структуры не позволяет достичь удовлетворительного согласования рассчитанных и экспериментальных кривых интенсивности. В областях наибольшего рассогласования, указанных на рисунках стрелкой, для экспериментально наблюдаемых рефлексов-сателлитов нет соответствующих аналогов на модельной кривой. Хотя различие в величине β для соразмерно и несоразмерно модулированных структур невелико, однако оно существенно выходит за пределы 3σ , составляя $\approx 94\sigma$, где σ — стандартное отклонение в рамках метода наименьших квадратов. Этот факт позволяет сделать однозначный вывод, что структура $\text{Mo}(\text{PO}_3)_3$ является несоразмерно модулированной.

Сравним полученную нами несоразмерно модулированную кристаллическую структуру $\text{Mo}(\text{PO}_3)_3$ с данными работы [9] для утроенной сверхструктуры, представляющей собой трехмерный эквивалент соразмерно модулированной структуры. Как показал детальный анализ положения соответствующих атомов, сверхструктура весьма близка к несоразмерно модулированной структуре. Это свидетельствует о том, что параметры гармонических модуляционных функций атомов, установленные в результате полнопрофильного анализа, являются адекватными, так как именно они наряду с волновым вектором и параметрами базовой структуры определяют положение атомов в структуре. Это важный момент исследования, так как полнопрофильное уточнение включало 146 параметров, что достаточно много и требует повышенного внимания к надежности получаемых структурных данных. Утроенная сверхструктура, несмотря на близость к несоразмерно модулированной структуре, все же является приближением, так как в точности не соответствует реальному периоду модуляции вдоль оси b .

Интересно сопоставить полученные нами данные по структуре $\text{Mo}(\text{PO}_3)_3$ с результатами исследования полифосфатов редкоземельных элементов, а также иттрия и скандия в работах [6, 7]. При комнатной температуре полифосфаты ряда $Ln = \text{Tb}—\text{Yb}$ и иттрия являются несоразмерно модулированными фазами, как и полифосфат молибдена. Однако они кристаллизуются в суперпространственной группе $Cc(0\beta 0)0$, в то время как полифосфат молибдена — в суперпространственной группе $Xc(0\beta 0)0$, характеризующейся наличием дополнительной центрировки по четвертому направлению в суперпространстве, т. е. центрирующего вектора $(1/2, 1/2, 0, 1/2)$. Структура полифосфатов лютеция [6] и скандия [7] интерпретирована в терминах утроенной сверхструктуры, соответствующей соразмерно модулированной структуре в $(3+1)$ -мерном суперпространстве.

Проведенное исследование показало, что опубликованные ранее [9] структурные характеристики $\text{Mo}(\text{PO}_3)_3$, полученные интерпретацией дифракционных данных в трехмерном пространстве, являются приближенными, так как структура соединения адекватно может быть описана только в $(3+1)$ -мерном пространстве. Этот результат, а также результаты работ [6, 7] дают основания полагать, что позиционная модуляция является общим свойством структуры полифосфатов $M(\text{PO}_3)_3—C$. В связи с этим представляется целесообразным



Сопоставление экспериментальной дифракционной кривой (точки) с рассчитанными кривыми (линии) для модуляционных векторов с $\beta = 1/3$ и $\beta = 0,34742$:
 а — для области $2\theta = 24,4-25,2^\circ$; б — $2\theta = 28,8-29,8^\circ$; в — $2\theta = 36,6-37,4^\circ$
 (вертикальные штрихи показывают положения рефлексов)

проведение структурных исследований в (3+1)-мерном суперпространстве и для других полифосфатов $M(PO_3)_3-C$, изученных ранее и еще неизученных. Такие исследования важны для установления закономерностей позиционной модуляции в этом классе соединений, а также природы этого явления.

ВЫВОДЫ

1. С использованием метода порошковой рентгеновской дифрактометрии проведено рентгеноструктурное исследование модулированной кристаллической структуры полифосфата молибдена $Mo(PO_3)_3-C$ в (3+1)-мерном суперпространстве.

2. Установлена суперпространственная группа, определены компоненты вектора позиционной модуляции и параметры гармонических модуляционных функций, определяющие кристаллическую структуру соединения.

3. Показано, что $Mo(PO_3)_3-C$ имеет несоразмерно модулированную кристаллическую структуру, с иррациональным компонентом вектора позицион-

ной модуляции $q = 0,34742(15)b^*$. Полученные результаты уточнили литературные данные по структуре соединения, полученные в трехмерном пространстве.

4. Проведенное исследование показало, что полнопрофильный анализ является удобным инструментом для исследования модулированных структур полифосфатов трехвалентных металлов, несмотря на значительное количество уточняемых параметров.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Durif A.* Crystal Chemistry of Condensed Phosphates. New York and London: Plenum Press. 1995. 408 p.
2. *Van der Meer H.* // Acta Cryst. 1976. Vol. 32. P. 2423—2426.
3. *Hong H. Y. P.* // Acta Cryst. 1974. Vol. 30. P. 1857—1861.
4. *Imoto H., Fukuoka H., Tsunesaw S. et al.* // Inorg. Chem. 1997. Vol. 36. P. 4172—4181.
5. *Мурашова Е. В., Чудинова Н. Н., Илюхин А. Б.* // Кристаллография. 2007. Т. 52. С. 229—232
6. *Höppe H. A., Sedlmaier S. J.* // Inorg. Chem. 2007. Vol. 46. P. 3467—3474.
7. *Höppe H. A.* // J. Solid State Chem. 2009. Vol. 182. P. 1786—1791.
8. *Smaalen van S.* Incommensurate Crystallography. New York: Oxford University Press Inc. 2007. 270 p.
9. *Watson I. M., Borel M. M., Chardon J., Leclaire A.* // J. Solid State Chem. 1994. Vol. 111. P. 253—256.
10. *Rietveld H.* // J. Appl. Cryst. 1969. Vol. 2. P. 65—71.
11. *Petříček V., Dušek M., Palatinus L.* JANA2006. Institute of Physics of the Czech Republic, Praha (<http://www-xray.fzu.cz/jana/jana.html>).
12. *March A.* // Z. Kristallogr. 1932. Vol. 81. P. 285—297.
13. *Dollase W. A.* // J. Appl. Cryst. 1986. Vol. 19. P. 267—272.
14. *Werner P. E. M.* // J. Appl. Cryst. 1985. Vol. 18. P. 367—370.