УДК 546.736

Л. С. ИВАШКЕВИЧ, А. С. ЛЯХОВ

РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СВЕРХСТРУКТУР ПОЛИФОСФАТОВ $M(PO_3)_3$–*C* МЕТОДОМ ПОРОШКОВОЙ ДИФРАКТОМЕТРИИ

Кристаллическая структура веществ, как правило, определяется дифракционными методами на монокристаллах. Однако в тех случаях, когда вещества доступны только в поликристаллическом виде, метод порошковой дифрактометрии, несмотря на свою сложность, не имеет альтернативы. В эту категорию часто попадают вещества, важные для разработки новых технологий, для получения новых материалов и др., что обусловливает развитие структурного анализа поликристаллов и расширение границ его применения.

В настоящее время предпринимаются попытки использования метода порошковой дифрактометрии для определения все более сложных кристаллических структур. В частности, достигнуты определенные успехи в изучении структур низкой симметрии, содержащих большое число атомов в асимметрической ячейке. Достаточно сложными для структурного исследования являются также сверхструктуры, которые характеризуются специфической упаковкой атомов в кристалле, обусловливающей определенные трудности даже для рентгеноструктурного анализа на монокристаллах. Исследования сверхструктур порошковым методом весьма немногочисленны [1].

Настоящая работа посвящена изучению возможностей метода порошковой рентгенографии при исследовании сверхструктур фосфатов металлов — полифосфатов трехвалентных металлов $M(PO_3)_3$ структурного типа *C*. В литературе отсутствуют сведения об определении их структуры порошковым методом, однако структура некоторых представителей ряда $M(PO_3)_3$—*C* изучена с использованием монокристаллов (см. работу [2] и ссылки в ней). Наличие этой структурной информации является благоприятным обстоятельством для изучения возможностей метода порошковой дифрактометрии.

Для решения поставленной задачи нами использовано моделирование порошковых рентгенограмм для одного из представителей полифосфатов структурного типа *C*, а именно — $In(PO_3)_3$, для которого базовая структура и сверхструктура изучены в работах [3] и [4] соответственно. Обе структуры принадлежат к пр. гр. *Cc* и имеют следующие параметры элементарных ячеек: a = 13,55(2), b = 6,538(1), c = 10,894(5) Å, β = 135,03(9)°, V = 682,07 Å^3, Z = 4 (базовая структура [3]); a =13,545(6), b = 19,603(7), c = 9,672(4) Å, β = 127,196(4)°, V = 2045,70 Å^3, Z = 12 (сверхструктура [4]).

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Моделирование порошковой рентгенограммы. Моделирование рентгенограмм базовой структуры и сверхструктуры $In(PO_3)_3$ проведено с помощью программы FULLPROF [5] при использовании структурных данных [3] и [4] соответственно. Ввиду различного выбора осей a и c в работах [3] и [4], в базовой структуре и сверхструктуре направления полифосфатных цепей не совпада-

ют. В целях удобства сопоставления обеих структур нами сделано преобразование ячейки базовой структуры согласно матричному соотношению

$$\begin{pmatrix} a' \\ b' \\ c' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a \\ b \\ c \end{pmatrix}, \quad (1)$$

где a', b', c' — параметры элементарной ячейки после преобразования осей. В результате были получены следующие параметры элементарной ячейки: $a' = 13{,}55(2)$, $b' = 6{,}538(1)$, $c' = 9{,}665(5)$ Å, $\beta' = 127{,}19(9)°$. Соответствующим образом были преобразованы также координаты атомов базовой структуры. В новой ячейке полифосфатные цепи направлены вдоль оси c, т. е. как и в сверхструктуре в работе [4]. Следует отметить, что переход к новой ячейке требует использования пространственной группы Cn.

Моделирование рентгенограмм осуществлено для Cu$K\alpha$ излучения в области углов рассеяния $2\theta = 5$—$90°$. Поляризационный фактор введен для случая фильтрации излучения, однако компонент $K\alpha_2$ в модель рассеяния не вводился. Использовалась функция профиля рефлекса pseudo-Voigt с коэффициентом смешения $\gamma = 0{,}5$. Параметры полуширины профиля U, V, W приняты равными 0,05, −0,03 и 0,02 соответственно. Фон вводился как произвольная линейная функция. Асимметрия профиля не вводилась. При моделировании рентгенограмм использовались значения масштабных множителей, которые обеспечивали различную статистику счета квантов рентгеновского излучения ($0{,}02 < R_{\text{exp}} < 0{,}06$).

Для максимального приближения модельных рентгенограмм к реальным был симулирован «случайный шум». Данная симуляция осуществлена при использовании процедуры генерации случайных чисел в коридоре $N \pm \sigma(N)$, определяемом случайной ошибкой для числа квантов излучения $\sigma(N) = \frac{1}{\sqrt{N}}$.

Определение структурных параметров. Модельная рентгенограмма сверхструктуры $In(PO_3)_3$ была использована для изучения возможности метода рентгеноструктурного анализа поликристаллов при исследовании полифосфатов структурного типа C с утроенной ячейкой. С этой целью был осуществлен полнопрофильный анализ [6] сверхструктуры $In(PO_3)_3$ с использованием программы FULLPROF. В качестве начальных значений координат атомов и их тепловых параметров использованы данные работы [4], которые, однако, были несколько изменены для приближения процесса уточнения к реальной ситуации (например, когда в качестве начального приближения используются данные другого изоструктурного соединения).

Уточнение структуры проводилось в условиях введения «мягких ограничений» («soft restrains»), налагаемых на длины связей P—O полифосфатных цепей, с использованием результатов статистического анализа для большого числа полифосфатов [7]. Необходимость использования «мягких ограничений» обусловлена большим числом атомов в элементарной ячейке сверхструктуры (39 атомов).

Молекулярная графика выполнена с помощью программ ORTEP-3 [8] и PLATON [9].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В обеих структурах $In(PO_3)_3$ параметры элементарных ячеек a, c и β практически одинаковы, однако параметр b в сверхструктуре в три раза превышает таковой в базовой структуре. При этом отчетливо прослеживается близкое сходство двух структур (рис. 1, 2). Их главное отличие состоит в том, что в базовой структуре элементарную ячейку пересекают две полифосфатные цепи, а в сверхструктуре — шесть (за счет утроения параметра ячейки b).

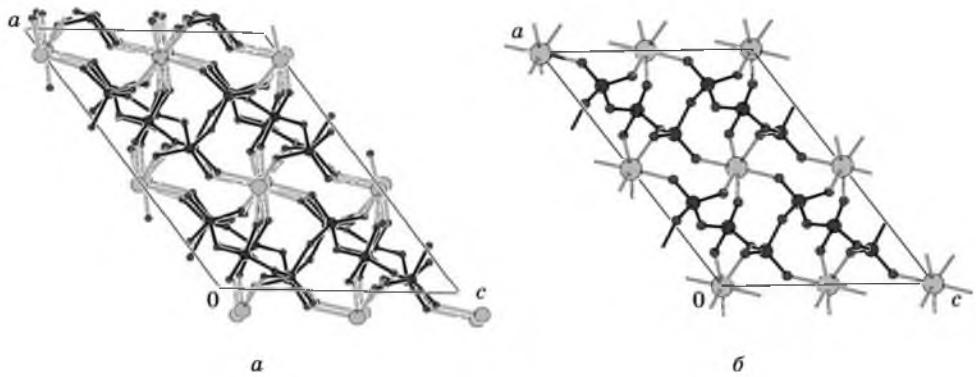


Рис. 1. Проекция кристаллической структуры $In(PO_3)_3$ вдоль оси b:
а — сверхструктура [4], *б* — базовая структура [3]

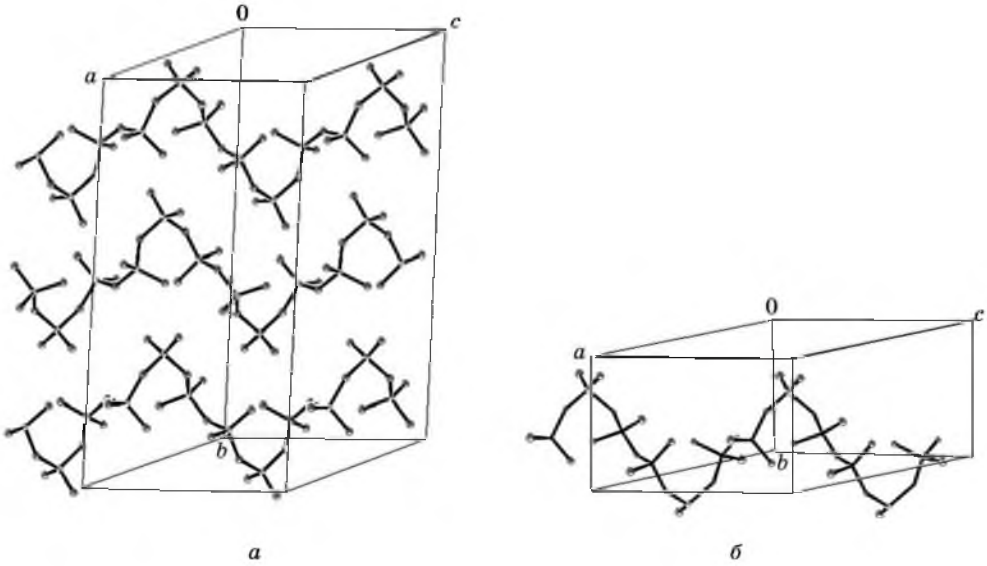
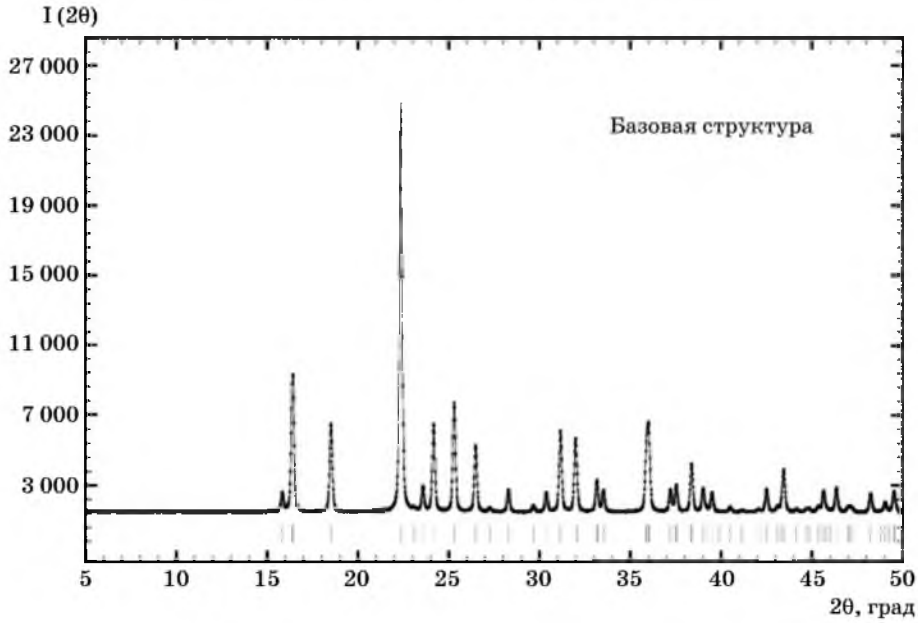


Рис. 2. Полифосфатные цепи $(PO_3)_n$ в кристаллической структуре $In(PO_3)_3$:
а — в сверхструктуре [4]; *б* — в базовой структуре [3]



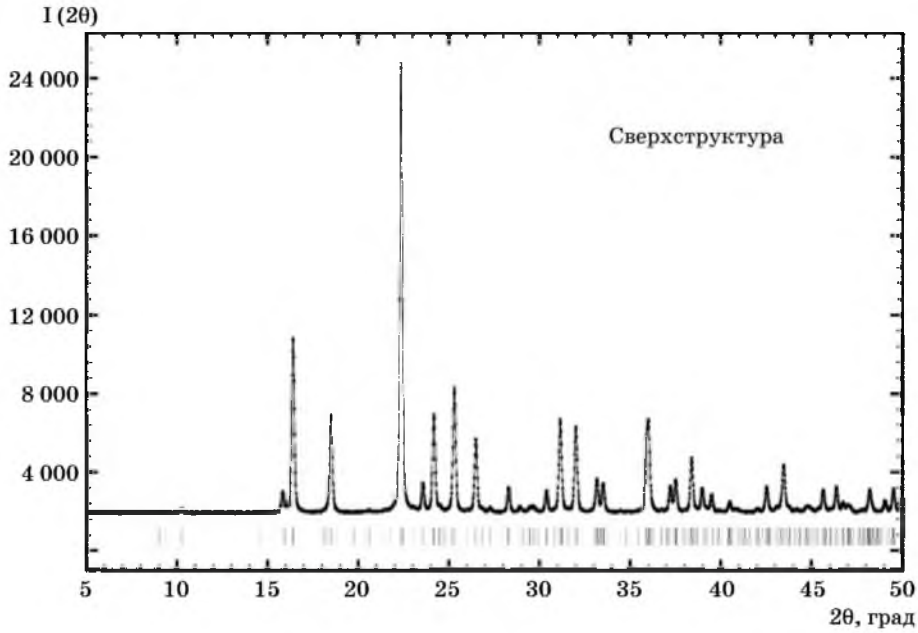


Рис. 3. Модельные рентгенограммы базовой структуры и сверхструктуры $In(PO_3)_3$ в области углов рассеяния $2\theta = 5—50°$ (Rexp $\approx 0{,}02$)

Сходство обеих структур обусловливает близкое сходство их рентгенограмм, что видно из рис. 3. В связи с этим важными являются следующие вопросы: 1) какие отличительные черты рентгенограммы сверхструктуры могут быть использованы для ее идентификации? 2) могут ли эти черты быть обнаружены на фоне «шума»?

Как показывает сопоставление рентгенограмм сверхструктуры и базовой структуры, такие отличительные черты в виде дополнительных (аналитических) рефлексов существуют и принципиально могут быть использованы для идентификации сверхструктуры (рис. 4). Однако следует отметить, что рентгенограммы, которым соответствуют значения фактора $R_{exp} > 0{,}05$, практически не могут быть использованы для этой цели. Это связано с недостаточной статистикой счета, не позволяющей обнаружить малоинтенсивные аналитические рефлексы на фоне «шума». Следовательно, сверхструктура может быть обнаружена только при использовании экспериментальных данных с хорошей статистикой счета.

Ответ на вопрос, позволяют ли порошковые данные определить структурные характеристики сверхструктуры, дают результаты полнопрофильного анализа. В целом процесс уточнения структуры в условиях использования «мягких ограничений» протекал без особых проблем и отличался хорошей сходимостью. Для полного уточнения структуры потребовалось 90 циклов. На рис. 5 показано монотонное уменьшение фактора рассогласования R_{Bragg} в процессе уточнения. В результате сознательно искаженная нами структура приблизилась к реальной (табл.). Отметим, что при отказе от введения «мягких ограничений» процесс уточнения имел крайне неустойчивый характер.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что использование порошковых данных позволяет получать структурные характеристики полифосфатов $M(PO_3)_3$—*C* с утроенной ячейкой методом полнопрофильного анализа. Однако точность их определения достаточно низка (табл.). Прежде всего, это обусловлено большим числом атомов в асимметрической ячейке и, как следствие, большим числом уточняемых параметров.

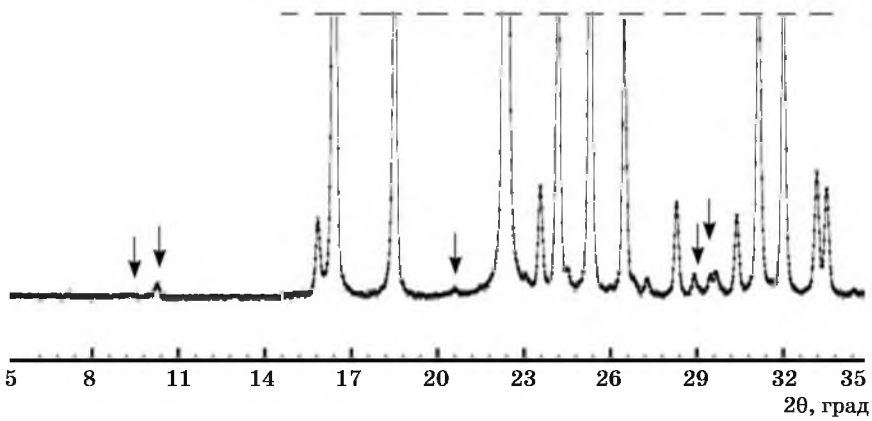


Рис. 4. Фрагмент рентгенограммы сверхструктуры $In(PO_3)_3$ с указанием рефлексов, отсутствующих в базовой структуре (модель с $R_{exp} \approx 0{,}02$)

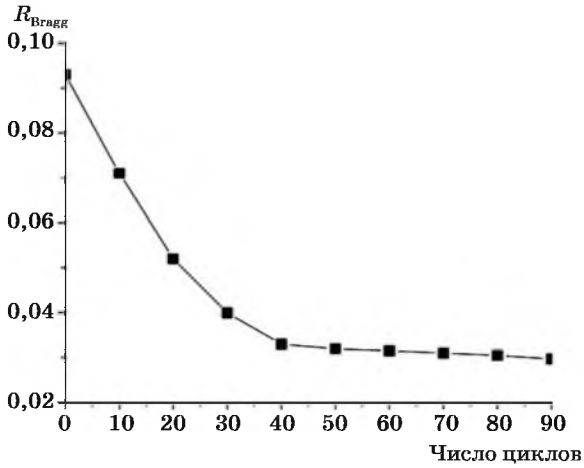


Рис. 5. Фактор рассогласования R_{Bragg} на разных стадиях уточнения сверхструктуры $In(PO_3)_3$

Эволюция длин некоторых связей (А) в процессе уточнения сверхструктуры $In(PO_3)_3$ (N — число циклов уточнения)

Тип связи	$N = 0$	$N = 90$	Данные работы [4]
In—O	1,89—2,32	1,97(4)—2,24(4)	2,092(3)—2,141(4)
$P—O_{мост}$	1,49—1,72	1,51(3)—1,62(3)	1,568(4)—1,603(4)
$P—O_{ср}$	1,38—1,62	1,45(6)—1,50(5)	1,470(3)—1,488(5)

Примечание. $P—O_{мост}$ и $P—O_{ср}$ — соответственно мостиковые и срединные связи P—O в полифосфатной цепи. Ввиду наличия в кристаллической структуре нескольких связей каждого типа, в таблице указан интервал значений длин связей.

Большое количество атомов — это значительная проблема в структурном анализе поликристаллов. Однако для сверхструктур существует возможность обойти эту проблему. Речь идет о возможности описания сверхструктуры в $(3+n)$-мерном пространстве — т. е. как модулированные структуры. Аппарат описания модулированных структур работает с «усредненной» (т. е. маленькой) ячейкой и тем самым позволяет уменьшить количество уточняемых параметров. Этот путь представляется наиболее перспективным для повышения точности определения структурных параметров сверхструктур порошковым методом.

ВЫВОДЫ

1. Используя моделирование порошковых рентгенограмм сверхструктуры и базовой структуры полифосфата индия $In(PO_3)_3$—C, изучена возможность порошкового метода для структурной характеризации сверхструктур $M(PO_3)_3$—C с утроенной ячейкой.

2. Установлено, что отличить рентгенограмму сверхструктуры от базовой структуры возможно только при статистике счета квантов рентгеновского излучения, соответствующей фактору $R_{exp} < 0{,}05$.

3. Показано, что при введении «мягких ограничений» на длины связей P—O метод полнопрофильного анализа позволяет получать адекватные структурные характеристики сверхструктур $M(PO_3)_3$—C, однако точность их определения достаточно низка.

4. Точность определения структурных характеристик сверхструктур может быть повышена использованием аппарата описания их структуры в $(3+n)$-мерном пространстве (модулированные структуры).

ЛИТЕРАТУРА

1. Inorganic Crystal Structure Database (ICSD): Fachinformationszentrum (FIZ) Karlsruhe, 2007.

2. *Мурашова Е. В., Чудинова Н. Н., Илюхин А. Б.* // Кристаллография. 2007. Т. 52. С. 229—232.

3. *Палкина К. К., Максимова С. М., Чибискова Н. Т.* и др. // Журн. структ. химии. 1993. Т. 38. С. 1270—1272.

4. *Kan Zigui, Cheng Wendan, Wu Dongsheng* et al. // Jiegon Huaxue. 2005. Vol. 24. P. 1468—1475.

5. *Rodriguez-Carvajal J.* // Abstracts of the Satellite Meeting on Powder diffraction of the XV Congress of the IUCr. Toulouse, France, 1990. P. 127—132.

6. *Rietveld H.* // J. Appl. Cryst. 1969. Vol. 2. P. 65—71.

7. *Durif A.* Crystal Chemistry of Condensed Phosphates. New York and London: Plenum Press. 1995. 408 p.

8. *Farrugia L. J.* // J. Appl. Cryst. 1997. Vol. 30. P. 565—571.

9. *Spek A. L.* // J. Appl. Cryst. 2003. Vol. 36. P. 7—13.

УДК 541.183.12

Т. И. РАДКЕВИЧ, Н. А. САНКЕВИЧ, А. Н. ТРИФОНОВА, А. В. РАДКЕВИЧ, С. А. МЕЧКОВСКИЙ

ПРОТОННЫЕ БАРЬЕРЫ В СИСТЕМАХ ВЫСОКОДИСПЕРСНЫЙ ФУНКЦИОНАЛЬНЫЙ ПОЛИМЕР — РАСТВОР ЭЛЕКТРОЛИТА

Расширение сферы применения природных и синтетических полифункциональных ионообменных материалов определяет необходимость разработки новых подходов в исследовании их свойств. При варьировании в широких пределах природы и концентрации сорбируемых компонентов, фоновых электролитов и кислотности среды существенно изменяется сорбционная способность этих материалов. Предсказуемость эффектов среды в системах такого рода ограничена. В связи с этим все большую значимость приобретает поиск методов, позволяющих с единых позиций оценивать наиболее существенные изменения характеристик сорбционных центров, степени