

ISSN 0023-4761

Том 69, Номер 5

Сентябрь - Октябрь 2024



КРИСТАЛЛОГРАФИЯ



НАУКА

— 1727 —

СОДЕРЖАНИЕ

Том 69, номер 5, 2024

ДИФРАКЦИЯ И РАССЕЯНИЕ ИОНИЗИРУЮЩИХ ИЗЛУЧЕНИЙ

- Компьютерная дифракционная томография: сравнительный анализ применения управляемого и вейвлет-фильтров для обработки изображений
В. И. Бондаренко, С. Ш. Рехвиашвили, Ф. Н. Чуховский 755
- Численное моделирование рентгеновской секционной топографии газовых пор в кристалле карбида кремния
В. Г. Кон 764

СТРУКТУРА НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

- Дефектная кристаллическая структура $\alpha\text{-Na}_{0.5-x}\text{R}_{0.5+x}\text{F}_{2+2x}$ ($R = \text{Dy-Lu, Y}$) по данным рентгеновской и электронной дифракции.
I. Методика моделирования дефектной структуры на примере $\alpha\text{-Na}_{0.35}\text{Dy}_{0.65}\text{F}_{2.30}$
Е. А. Сульянова, Б. П. Соболев, В. И. Николайчик, А. С. Авилов 771
- Диссимметризация в минералах группы эвдиалита. I. Упорядоченная модель распределения катионов в кристаллической структуре амаблита-(Ce) в рамках $R3$ -симметрии
Р. К. Расцветаева, С. М. Аксенов, В. М. Гридчина, Н. В. Чуканов 787

СТРУКТУРА ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

- Морфология кристаллов этилендиаминтетраацетатозинкатов триэтилендиамина и тетраметилэтилендиамина
В. В. Семенов, Н. В. Золотарева, Н. М. Лазарев, Б. И. Петров, Т. И. Лопатина, Е. Н. Разов 795

СТРУКТУРА МАКРОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

- Молекулярная динамика и малоугловое рентгеновское рассеяние: сопоставление вычислительного и экспериментального подходов к изучению структуры биологических комплексов
М. В. Петухов, Т. В. Ракитина, Ю. К. Агапова, Д. Е. Петренко, Д. Д. Подшивалов, В. И. Тимофеев, Г. С. Петерс, Ю. А. Гапонов, Э. В. Бочаров, Э. В. Штыкова 802

ДИНАМИКА РЕШЕТКИ И ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ

- Процесс сверхглубокого проникания высокоскоростных металлических частиц в твердое тело
А. И. Никитин, В. А. Никитин, А. М. Величко, Т. Ф. Никитина 811

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ

- Температурная эволюция атомной структуры и влияние локального окружения атомов на оптические свойства кристалла Na_2SiF_6
А. П. Дудка, Д. Н. Каримов, Т. Г. Головина, А. Ф. Константинова 821
- Влияние отжига кристаллов катангасита $\text{Ca}_3\text{TaGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ на их оптическую активность
Т. Г. Головина, А. Ф. Константинова, В. М. Касимова, Е. В. Забелина, Н. С. Козлова, Г. Ю. Деев, О. А. Бузанов 834

Многоугольные спектрофотометрические методы отражения для определения коэффициентов преломления <i>Е. В. Забелина, Н. С. Козлова, В. М. Касимова</i>	843
Полярность ретикулярных граней и термодинамическое состояние гранной системы кристалла <i>Л. А. Адмакин, А. Л. Адмакин</i>	851

ПОВЕРХНОСТЬ, ТОНКИЕ ПЛЕНКИ

Фотополимеризация пленок Ленгмюра–Шефера симметричных молекул диинновых <i>N</i> -арилкарбаматов с различным количеством CH_2 -групп в спейсерах <i>А. С. Алексеев, С. Ю. Вязьмин, А. Б. Иванов, В. В. Клечковская, М. С. Лукасов</i>	858
---	-----

НАНОМАТЕРИАЛЫ, КЕРАМИКА

Нанопроволоки из тройных сплавов – особенности синтеза и магнитные свойства <i>Д. Р. Хайретдинова, И. М. Долуденко, И. В. Перунов, И. С. Волчков, Л. В. Панина, Д. Л. Загорский, К. В. Фролов, В. М. Каневский</i>	866
Аномальное упрочнение двухкомпонентных неупорядоченных кристаллов <i>Б. В. Петухов</i>	876

РОСТ КРИСТАЛЛОВ

Проверка применимости крупнозернистого силового поля MARTINI для моделирования белковых олигомеров в кристаллизационном растворе <i>Ю. В. Кордонская, В. И. Тимофеев, М. А. Марченкова, Ю. В. Писаревский, Ю. А. Дьякова, М. В. Ковальчук</i>	885
Кристаллы <i>пара</i> -кватерфенила и его триметилсилильного производного. I. Рост из растворов, структура и кристаллохимический анализ по методу поверхностей Хиршфельда <i>В. А. Постников, Н. И. Сорокина, М. С. Лясникова, Г. А. Юрасик, А. А. Кулишов, Т. А. Сорокин, О. В. Борщев, Е. А. Свидченко, Н. М. Сурин</i>	891
Переходное состояние вещества во флуктуационной модели роста кристалла <i>В. И. Ракин</i>	907

ДИФРАКЦИЯ И РАССЕЯНИЕ ИОНИЗИРУЮЩИХ ИЗЛУЧЕНИЙ

УДК 548.73

**КОМПЬЮТЕРНАЯ ДИФРАКЦИОННАЯ ТОМОГРАФИЯ:
СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ПРИМЕНЕНИЯ УПРАВЛЯЕМОГО
И ВЕЙВЛЕТ-ФИЛЬТРОВ ДЛЯ ОБРАБОТКИ ИЗОБРАЖЕНИЙ**

© 2024 г. В. И. Бондаренко^{1,*}, С. Ш. Рехвиашвили², Ф. Н. Чуховский^{1,2}

¹Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова Курчатовского комплекса кристаллографии и фотоники НИЦ “Курчатовский институт”, Москва, Россия

²Институт прикладной математики и автоматизации – филиал Федерального научного центра “Кабардино-Балкарский научный центр РАН”, Нальчик, Россия

*E-mail: bondarenko.v@crys.ras.ru

Поступила в редакцию 11.05.2024 г.

После доработки 19.06.2024 г.

Принята к публикации 24.06.2024 г.

Проведена цифровая обработка рентгеновских проекционных 2D-изображений точечного дефекта кулоновского типа в кристалле Si(111), регистрируемых детектором на фоне статистического гауссовского шума, с использованием управляемого фильтра и вейвлет-фильтра с функцией Добеши 4-го порядка. Эффективность фильтрации 2D-изображений определяется путем расчета усредненных по всем точкам относительных квадратичных отклонений интенсивностей фильтрованного и эталонного (незашумленного) 2D-изображений. Сравнение рассчитанных величин среднеквадратичных относительных отклонений интенсивностей показывает, что рассматриваемые методы работают достаточно хорошо и могут эффективно использоваться на практике для шумовой обработки рентгеновских дифракционных изображений, используемых для 3D-реконструкции наноразмерных дефектов кристаллических структур.

DOI: 10.31857/S0023476124050012, EDN: ZEGNEP

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время метод рентгеновской дифракционной микротомографии предоставляет уникальную возможность для компьютерной метрологии наноразмерных дефектов кристаллических структур, выводя эти исследования на новый уровень создания на их основе полупроводниковых приборов микроэлектроники с новыми электронными и оптическими свойствами [1–4]. Концептуально (например, [3, 4]) компьютерная рентгеновская дифракционная 3D-микротомография наряду с рентгеновской 3D-птихографией является прямым методом решения обратной задачи декодирования отдельных дефектов кристаллических материалов. В частности, она представляет собой компьютерное восстановление функции упругого поля смещения атомов в кристаллах по набору рентгеновских проекционных изображений в плоскости, перпендикулярной дифрагированной волне после ее прохождения через образец. Отметим, что качество 3D-реконструкции дефектов кристаллической структуры определяется параметром FOM (Figure-Of-Merit) и зависит от уровня зашумления записанных детектором изображений,

которые накапливаются в процессе их сбора при вращении образца вокруг оси вдоль вектора дифракции \mathbf{h} , а затем используются в компьютерной рентгеновской 3D-микротомографии [4].

Известны и широко применяются различные методы шумовой фильтрации 2D-изображений [5–10]. На практике выбор алгоритма шумовой фильтрации связан и обусловлен характерными особенностями эталонного 2D-изображения и его шумовой составляющей, а также лимитируется мощностью доступных вычислительных средств.

В данной работе анализируется проблема снижения уровня шумовой составляющей на примере изображений точечного дефекта кулоновского типа в кристалле Si(111) применительно к области их прямого контраста (классификация механизмов формирования рентгеновских дифракционных изображений (топограм), разработанная A. Authier). Соответственно, вектор дифракции $\mathbf{h} = [220]$, падающая волна – линейное σ -поляризованное $\text{MoK}_{\alpha 1}$ -излучение, $\sigma = 1$, длина экстинкции $\Lambda = 36.287$ мкм, угол Брэгга $\theta_B = 10.65^\circ$. Детали компьютерного моделирования изображений приведены в [4].

Характерная особенность изображений наноразмерных дефектов заключается в том, что в области их прямого контраста имеют место резкие изменения интенсивности на близких, порядка нескольких пикселей, расстояниях от центра изображения [4]. То есть шумовая фильтрация таких изображений требует разработки и применения методов с достаточно высоким пространственным разрешением [5–10].

В данной работе проведен сравнительный анализ применения методов фильтрации гауссовой шумовой составляющей 2D-изображений на примере точечного дефекта кулоновского типа в области его прямого контраста методами управляемого фильтра и вейвлет-преобразования изображений. Было подготовлено эталонное проекционное изображение, полученное на основе расчетного изображения указанного точечного дефекта. Зашумленное изображение получено из эталонного путем добавления к нему 3%-ного аддитивного гауссовского шума с нулевым средним значением.

Ниже приведены результаты исследования снижения шумовой составляющей на примере проекционных 2D-изображений в области их прямого контраста [4]. При этом необходимо обеспечить восстановление важных наноразмерных деталей, расположенных в непосредственной близости друг от друга. Шумовая фильтрация проекционных изображений проведена для двух случаев, изображений 32×32 пикселя и вырезанного из него изображения 16×16 пикселей.

В качестве меры уровня шумовой составляющей изображений в работе использовали параметр

$$\text{RMS} = \sqrt{\frac{1}{N} \sum \frac{(f_{ij} - I_{ij})^2}{I_{ij}^2}}, \quad (1)$$

где I_{ij} и f_{ij} – величины яркости (интенсивности) эталонного и выбранного для сравнения с ним рабочего изображения в пикселе, стоящем на пересечении i -строки и j -столбца; сумма берется по всем N пикселям обоих изображений.

УПРАВЛЯЕМЫЙ ФИЛЬТР

Управляемый фильтр [11] использует для вычисления интенсивности в точках фильтрованного изображения не только исходное, но и дополнительное опорное изображение такого же размера. В зависимости от поставленной задачи описываются различные подходы к формированию опорного изображения, основанные на дополнительной априорной информации об объектах исследования [11–21]. Без потери общности полученных результатов в настоящей работе в качестве опорного использовано само зашумленное изображение.

К положительным качествам управляемого фильтра можно отнести его способность сглаживать изображения при сохранении границ объектов без создания артефактов. Применяемая в работе концепция фильтрации доказала свою эффективность в разнообразных приложениях компьютерного зрения, таких как удаление бликов от вспышки, сглаживание деталей, увеличение разрешения изображений и т.п. [12, 13].

Подробное описание управляемого фильтра дано в [11]. Пусть R_{ij} , f_{ij} и g_{ij} – значения интенсивностей опорного, зашумленного и фильтрованного изображений в $\{ij\}$ -пикселе соответственно.

Представим интенсивность фильтрованного изображения в $\{ij\}$ -пикселе в виде линейной функции интенсивности опорного изображения R_{ij} , определенной в квадратном окне Ω_k , содержащем $\{ij\}$ -пиксель,

$$g_{ij} = \alpha_k R_{ij} + \beta_k, \quad (2)$$

где целый индекс k нумерует все содержащие указанный пиксель окна Ω_k заданного размера ρ .

Коэффициенты α_k и β_k целевой функции $E(\alpha_k, \beta_k)$:

$$E(\alpha_k, \beta_k) = \sum_{\{ij\} \in \Omega_k} \left[(g_{ij} - f_{ij})^2 + \varepsilon \alpha_k^2 \right], \quad (3)$$

$$g_{ij} = \alpha_k R_{ij} + \beta_k,$$

внутри квадратного окна Ω_k определяются в процессе ее минимизации, $E(\alpha_k, \beta_k) = \min$, обеспечивая наилучшее приближение интенсивности зашумленного изображения f_{ij} интенсивностью фильтрованного изображения g_{ij} (2); ε – параметр регуляризации, введенный для предотвращения получения необоснованно больших значений коэффициента α_k .

Стандартная линейная регрессия дает следующие решения для коэффициентов α_k и β_k :

$$\alpha_k = \frac{\frac{1}{|\Omega|} \sum_{ij \in \Omega_k} R_{ij} f_{ij} - \mu_k \bar{f}_k}{\sigma_k^2 + \varepsilon}, \quad (4)$$

$$\beta_k = \bar{f}_k - \alpha_k \mu_k,$$

где μ_k и σ_k – среднее значение и дисперсия интенсивности опорного изображения в окне Ω_k ; $|\Omega_k| = (2\rho + 1)^2$ – количество пикселей в окне Ω_k ; $\bar{f}_k = \frac{1}{|\Omega|} \sum_{ij \in \Omega_k} f_{ij}$ – среднее значение интенсивности зашумленного изображения в окне Ω_k .

Поскольку значения g_{ij} различаются для различных окон, включающих в себя $\{ij\}$ -пиксель, значение интенсивности фильтрованного изображения

в этой точке определяют как среднее по всем таким окнам Ω_k :

$$g_{ij} = \frac{1}{|\Omega|} \sum_{k:(ij) \in \Omega_k} (\alpha_k R_{ij} + \beta_k) = \bar{\alpha}_{ij} R_{ij} + \bar{\beta}_{ij}, \quad (5)$$

$$\bar{\alpha}_{ij} = \frac{1}{|\Omega|} \sum_{m \in \Omega_{ij}} \alpha_m, \quad \bar{\beta}_{ij} = \frac{1}{|\Omega|} \sum_{m \in \Omega_{ij}} \beta_m.$$

В соответствии с формулами (4) и (5) параметрами управляемого фильтра являются величины ρ и ε . Согласно (4), если дисперсия интенсивности в пределах окна много больше ε , расчетное значение g_{ij} по формуле (5) будет мало отличаться от f_{ij} . В противном случае это значение будет равно среднему значению интенсивности f_{ij} в окне.

Отметим, что в литературе существует большое количество модифицированных алгоритмов на основе концепции управляемого фильтра. Как правило, изменения направлены на отказ от линейной зависимости (2) (например, [14, 15]) или изменение определения целевой функции (3) [16, 17], а также на локальную адаптацию параметра регуляризации [18, 19]. Еще одним направлением развития теории управляемого фильтра является отказ от использования внешнего опорного изображения. При таком подходе опорное изображение вычисляется на основе зашумленного изображения [20, 21].

В практических расчетах на выбор значений параметров управляемого фильтра существенное влияние оказывают приведенные выше особенности зашумленного изображения. Так, для

минимизации влияния соседних пикселей на изображение дефекта выбрано минимально возможное значение параметра $\rho = 1$. Хорошей оценкой величины параметра регуляризации ε может служить значение средней дисперсии $\bar{\sigma}$ зашумленного изображения, в качестве которого принимается среднее значение дисперсий, рассчитанных для окон с $\rho = 1$ с центрами в каждом пикселе изображения. Для изображений 32×32 и 16×16 пикселей величина $\bar{\sigma}$ составила 0.2 и 0.3 соответственно. Эти значения использованы в качестве начальных при определении оптимальной величины параметра регуляризации. Для $\rho = 1$ в качестве оптимальной величины параметра регуляризации ε принимали значение, приводящее к минимальному значению RMS (1) в окрестности 12×10 пикселей вокруг дефекта. Минимальные значения были достигнуты при значениях параметра ε , равных 0.4 и 0.5 для изображений 32×32 и 16×16 пикселей соответственно (табл. 1, 2).

ВЕЙВЛЕТ-ФИЛЬТРАЦИЯ

Для обработки зашумленных рентгеновских проекционных изображений применяли подход, который ранее был реализован для анализа изображений с атомным разрешением в сканирующем зондовом микроскопе [22, 23]. Исторически он основан на интегральном вейвлет-преобразовании, которое переводит “временную” функцию сигнала в “частотно-временную”. Преобразование заключается в том, что анализируемая функция сигнала $f(x)$ описывается через уединенную волну (солитон) посредством ее сдвига и масштабирования.

Таблица 1. Значения RMS для изображения 32×32

Фильтрация	Полное изображение	Область вблизи дефекта, 12×10 пикселей
зашумленное изображение	0.00744	0.00694
вейвлет-фильтр	0.00221	0.00127
управл. фильтр, $\varepsilon = 0.2$	0.00465	0.00473
управл. фильтр, $\varepsilon = 0.3$	0.00378	0.00417
управл. фильтр, $\varepsilon = 0.4$	0.00336	0.00410
управл. фильтр, $\varepsilon = 0.5$	0.00318	0.00435

Примечание. Вейвлет-фильтр, параметр $\Delta = 0.75$ и управляемый фильтр, параметр $\rho = 1$; ε – параметр регуляризации.

Таблица 2. Значения RMS для изображения 16×16

Фильтрации	Полное изображение	Область вблизи дефекта, 12×10 пикселей
зашумленное изображение	0.00912	0.00880
вейвлет-фильтр	0.00482	0.00633
управл. фильтр, $\varepsilon = 0.3$	0.00520	0.00515
управл. фильтр, $\varepsilon = 0.4$	0.00453	0.00464
управл. фильтр, $\varepsilon = 0.5$	0.00424	0.00454
управл. фильтр, $\varepsilon = 0.6$	0.00421	0.00476

Примечание. Вейвлет-фильтр, параметр $\Delta = 0.8$ и управляемый фильтр, параметр $\rho = 1$; ε – параметр регуляризации.

Согласно [24] вейвлет-преобразование сигнала $f(x)$ записывается в следующем виде:

$$W(a, b) = \frac{1}{\sqrt{|a|}} \int_{-\infty}^{\infty} f(x) \psi^* \left(\frac{x-b}{a} \right) dx, \quad (6)$$

$$f(x) = \frac{1}{C_\psi} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} W(a, b) \psi \left(\frac{x-b}{a} \right) \frac{db da}{a^2}, \quad (7)$$

$$0 < C_\psi = 2\pi \int_{-\infty}^{\infty} |\widehat{\psi}(\omega)|^2 \frac{d\omega}{\omega} < \infty, \quad (8)$$

где $\psi(t)$ – вейвлет-функция (или просто “вейвлет”), $t = (x-b)/a$, a и b – параметры, задающие масштабирование и сдвиг для покрытия анализируемой функции $f(x)$ вейвлетом, $W(a, b)$ – определяет спектр, C_ψ – коэффициент нормировки, $\widehat{\psi}(\omega)$ – фурье-образ функции $\psi(t)$. Функция $\psi(t)$ является ортонормированной базисной функцией в пространстве $L^2(R)$ и с этой функцией существует обратное преобразование (7).

Главное отличие вейвлет-преобразования (6) от фурье-преобразования заключается в том, что оно проводится по двум переменным a и b , обеспечивая более корректное описание сложных в своем поведении неперiodических функций. В (6) и (7) подразумевается, что базис преобразования обладает свойством самоподобия (масштабирование и сдвиг вейвлета не меняют его форму), что применимо для анализа фрактальных функций. В данном случае это свойство приобретает особую ценность, поскольку анализируемые рентгеновские изображения искажены гауссовским шумом с фрактальной структурой и показателем Херста $H = 1/2$.

В теории вейвлет-преобразования [24] имеет место аналог теоремы Парсервала, а именно полная энергия сигнала может быть выражена следующим образом:

$$\int_{-\infty}^{\infty} f^2(x) dx = \frac{1}{C_\psi} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} W^2(a, b) \frac{dad b}{a^2}.$$

Отсюда следует, что плотность энергии анализируемого сигнала $E_W(a, b) = W^2(a, b)$. Данные свойства позволяют решать задачу о подавлении шума путем редактирования спектра. Таким образом, коэффициенты преобразования предлагается вычислять по формуле

$$\widetilde{W}(a, b) = W(a, b) \theta(|W(a, b)| - \Delta), \quad (9)$$

$$\theta(x) = \begin{cases} 1, & x > 0, \\ 0, & x \leq 0, \end{cases}$$

где $\theta(x)$ – функция Хевисайда, Δ – уровень подавления шума. После замены $W(a, b)$ на $\widetilde{W}(a, b)$ в (7) и обратного преобразования с новыми

коэффициентами получается сглаженная функция $\widetilde{f}(x)$.

Для описания пиксельных изображений требуется перейти к дискретному преобразованию, которое получается из (6) и (7) в результате замены интегрирования на суммирование. Для строки или столбца имеем:

$$f[m] = \sum_{j \in \mathbb{Z}} \sum_{k \in \mathbb{Z}} W_{j,k} \psi_{j,k}[m], \quad (10)$$

$$\psi_{j,k}[m] = 2^{-j/2} \psi[2^{-j} m - k], \quad (11)$$

$$W_{j,k} = \sum_m f[m] \psi_{j,k}[m], \quad (12)$$

где переменные $a = 2^j$ и $b = ka$ задают масштабирование и сдвиг, m – номер пикселя. Функция $f[m]$ определяет интенсивность пикселя с номером m . Как и в случае непрерывного преобразования, новые коэффициенты $\widetilde{W}_{j,k}$ для фильтрованной функции \widetilde{f} получаются с учетом (9).

Вейвлет-функция может быть выбрана как в аналитическом, так и в численном виде. Среди аналитических функций наиболее часто используются WAVE, MHAT, Morlet и Paul; дискретные функции – это прежде всего ортогональные вейвлеты Добеши и LMB [24, 25]. Отметим, что дискретные вейвлеты имеют компактный носитель, что гарантирует их ортогональность. Вейвлеты данного типа строятся рекурсивно по точкам и не выражаются через элементарные функции. Алгоритм дискретного преобразования основан на представлении выражения (10) в виде аппроксимирующей и детализирующей составляющих с их последующим дроблением, задающим уровень декомпозиции сигнала. Нулевым уровнем считается сам сигнал. Число уровней декомпозиции зависит от длины сигнала: $L = \ln(N)/\ln(2) - 1$, где N – длина сигнала в отсчетах (пикселях). По мере перехода от одного уровня к другому точность описания сигнала снижается. Вычисления по (12) на всех уровнях позволяют получить полный спектр сигнала. Прореживание данного спектра с помощью (9) решает задачу фильтрации дискретного сигнала.

Вычисления проводили по следующей схеме:

- преобразование исходного зашумленного изображения в одномерный сигнал;
- фильтрация полученного одномерного сигнала по (9)–(12) и быстрому рекурсивному алгоритму [24, с. 298];
- расчет относительного среднеквадратического отклонения;
- сборка изображения из отфильтрованного одномерного сигнала.

Несмотря на то что схема по реализации является простейшей, она позволяет изучить принципиальные возможности вейвлет-преобразования

применительно к обработке сигналов/изображений в компьютерной дифракционной томографии. Относительное среднеквадратическое отклонение для полного изображения рассчитывали по формуле (1). Оптимальное значение уровня подавления шума Δ выбирали так, чтобы функция $RMS(\Delta)$ (формула (1)) имела минимальное значение.

На рис. 1, 2 представлены результаты вычислительного эксперимента. Число уровней декомпозиции L для изображений размером 32×32 и 16×16 равно 9 и 7. Найденные графически минимальные значения RMS составляют 0.00221 и 0.00482 при $\Delta = 0.75$ и $\Delta = 0.8$ для изображений размером 32×32 и 16×16 соответственно (табл. 1 и 2). Фильтрованные изображения размером 32×32 и 16×16 содержат приблизительно 2 и 4% ненулевых коэффициентов преобразования от их общего числа. Определение Δ по минимальному значению RMS позволяет после фильтрации сохранить только такие значимые коэффициенты преобразования зашумленного сигнала, которые совпадают с соответствующими коэффициентами эталонного сигнала и вместе с этим превышают средний уровень шума.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Анализ приведенных в табл. 1 и 2 значений RMS , полученных с помощью вейвлет- и управляемого фильтров, показывает, что применение обоих

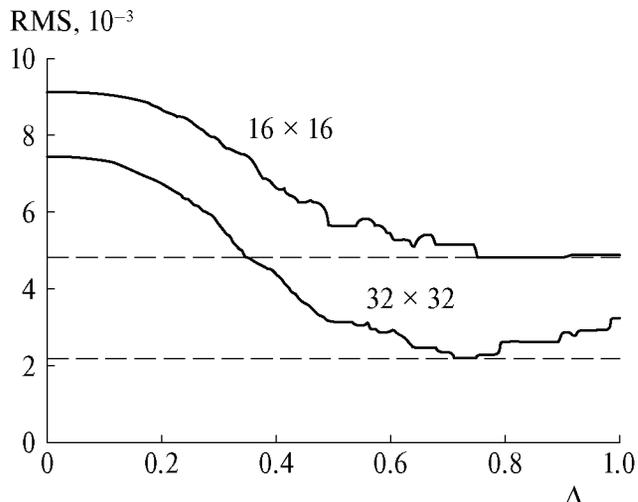


Рис. 1. Зависимость RMS от параметра подавления шума Δ для изображений 16×16 и 32×32 .

алгоритмов шумовой фильтрации позволило существенно приблизить фильтрованные изображения к эталонному.

Для изображения размером 32×32 пикселя (табл. 1) при применении вейвлет-фильтрации минимальное значение показателя RMS было достигнуто при значении параметра Δ , равном 0.75. При этом RMS для полного изображения равно 0.00221, а для области вблизи дефекта – 0.00127.

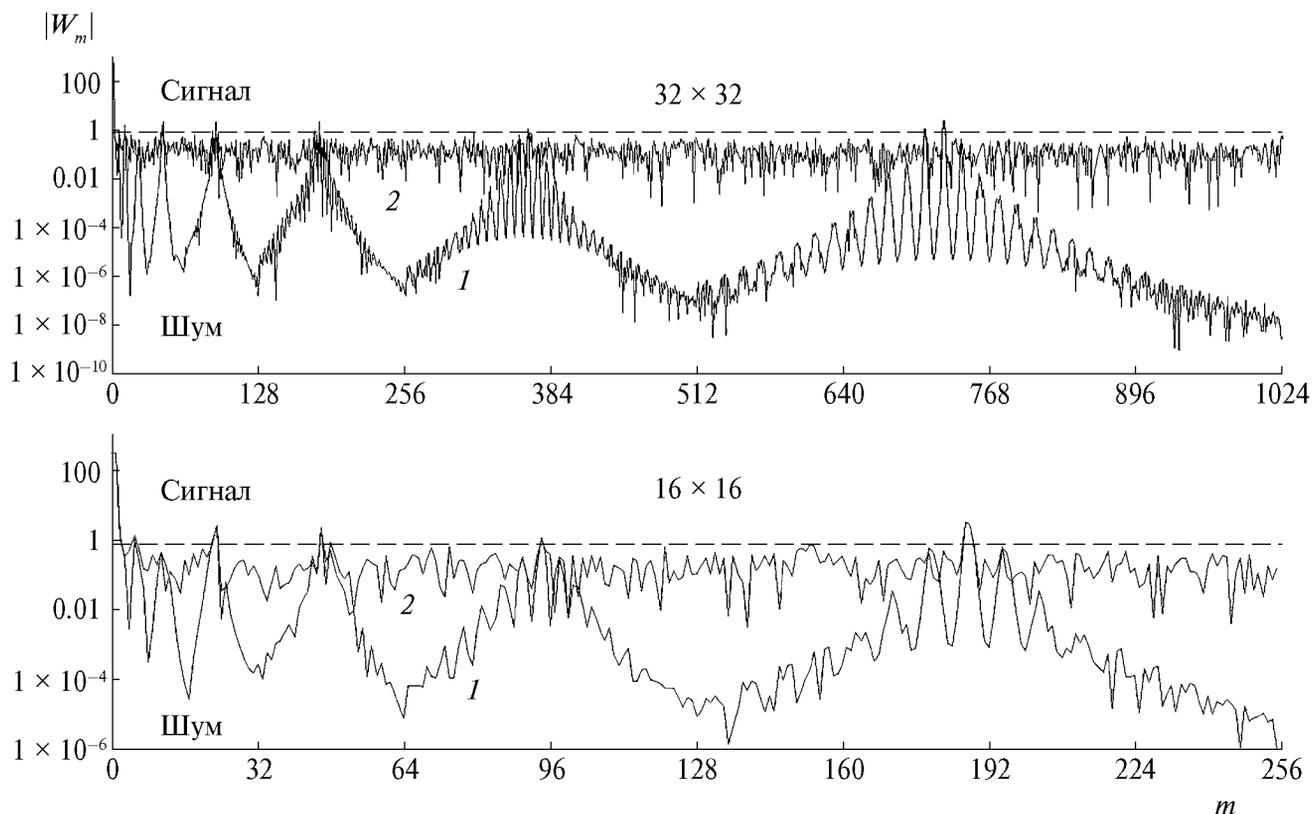


Рис. 2. Спектры коэффициентов вейвлет-преобразования изображений: 1 – эталонные, 2 – зашумленные. Пунктирными линиями отмечены уровни подавления шума.

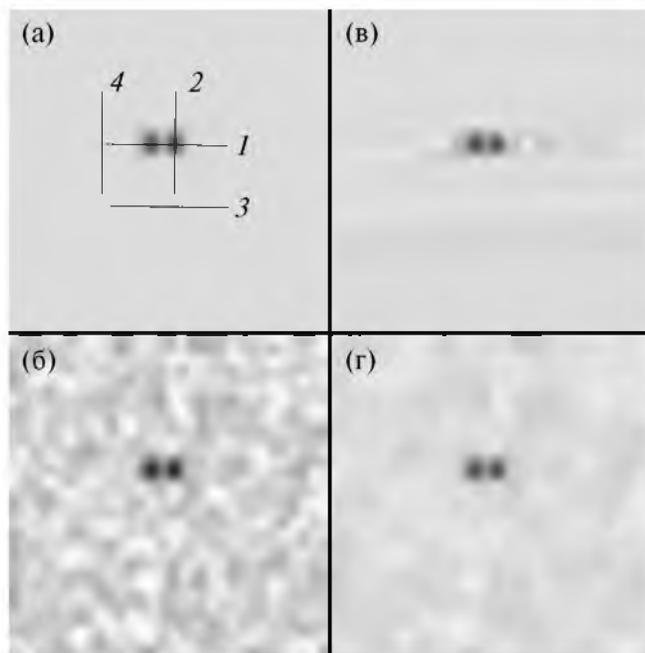


Рис. 3. Изображения 32×32 : эталонное (а), зашумленное (б), вейвлет-фильтр, параметр $\Delta = 0.75$ (в), управляемый фильтр, параметры $\rho = 1$, $\varepsilon = 0.4$ (г).

Таким образом, качество шумовой фильтрации в области вблизи дефекта оказалось лучше, чем для полного изображения.

Лучшее качество фильтрации управляемым фильтром в случае изображения размером 32×32 пикселя (табл. 1) было достигнуто при значении параметра ε , равном 0.4. Соответственно, показатели RMS для полного изображения и в области вблизи дефекта составили 0.00336 и 0.00410. Значение параметра $\varepsilon = 0.4$ выбрано в качестве оптимального, поскольку при нем достигается минимум RMS в окрестности вблизи дефекта, в то время как RMS, отвечающее всему изображению, продолжает уменьшаться с ростом параметра регуляризации ε . Интересно, что в отличие от вейвлет-фильтра качество фильтрации управляемым фильтром в окрестности вблизи дефекта оказывается несколько хуже, чем для полного изображения (табл. 1). При этом в случае применения вейвлет-фильтра имеет место лучшее качество фильтрации как полного изображения, так и изображения в окрестности вблизи дефекта.

Для сравнения величины отклонений от эталонного изображения для зашумленного изображения составили 0.00744 по всему изображению и 0.00694 для окрестности дефекта.

На рис. 3 показаны эталонное и зашумленное изображения размером 32×32 пикселя в сравнении с результатами фильтрации с помощью вейвлет и управляемого фильтра.

Сравнение результатов фильтрации показывает, что управляемый фильтр равномерно уменьшает шум на всей площади изображения, в то время как

одномерное вейвлет-преобразование эффективно удаляет следы шума, но оставляет артефакты (“слабые тени”), вытянутые вдоль горизонтального направления. По-видимому, причиной этого явления является применение одномерного вейвлет-преобразования (10) к 2D-изображению, вытянутому в одну строку длиной 32×32 пикселей.

На рис. 4 показаны соответствующие профили (сечения) эталонного, зашумленного и фильтрованного изображений. Рисунки 4а, 4б показывают профили, построенные вдоль отрезков, обозначенных цифрами 1, 2 на рис. 3а. Сравнение представленных кривых позволяет заключить, что в области вблизи дефекта результаты применения обоих фильтров практически совпадают. Рисунки 4в, 4г относятся к периферии изображения, где эталонное изображение имеет постоянную интенсивность. На рис. 4в показаны профили, взятые вдоль горизонтального направления, расположенного под дефектом (линия 3 на рис. 3а). Из рис. 4в видно, что кривые интенсивности, полученные в результате применения вейвлет-преобразования, практически повторяют поведение соответствующих профилей эталонного изображения, в то время как профили интенсивностей, полученные в результате применения управляемого фильтра, повторяют поведение соответствующих профилей зашумленного изображения с несколько меньшей амплитудой характерных изменений.

Интересно, что похожее поведение демонстрируют профили изображения, полученные в результате применения управляемого фильтра, показанные на рис. 4г. Они построены вдоль вертикального отрезка, обозначенного цифрой 3 на рис. 3а. Отметим, что “вертикальные” профили интенсивности изображения, полученные в результате применения вейвлет-преобразования, показывают поведение, отличное от соответствующих профилей эталонного или зашумленного изображений. Как отмечалось выше, такое поведение (артефакт) обусловлено применением одномерного вейвлет-преобразования. Согласно [26, с. 111] подобные артефакты можно устранить, применяя вейвлет-преобразование последовательно к строкам и столбцам изображения.

Результаты применения вейвлет- и управляемого фильтров к изображению размером 16×16 пикселей приведены в табл. 2. В результате обработки этого изображения с помощью вейвлет-фильтра минимальное значение RMS было достигнуто при значении параметра $\Delta = 0.8$ и составило 0.00482 для полного изображения и 0.00633 для окрестности дефекта. В случае управляемого фильтра эти величины RMS равны 0.00424 и 0.00454 соответственно при значении параметра регуляризации $\varepsilon = 0.5$. Подобно случаю изображения 32×32 пикселя при данном параметре $\varepsilon = 0.5$ значения RMS = 0.00424 и 0.00454 относятся к области 12×10 пикселей вблизи дефекта.

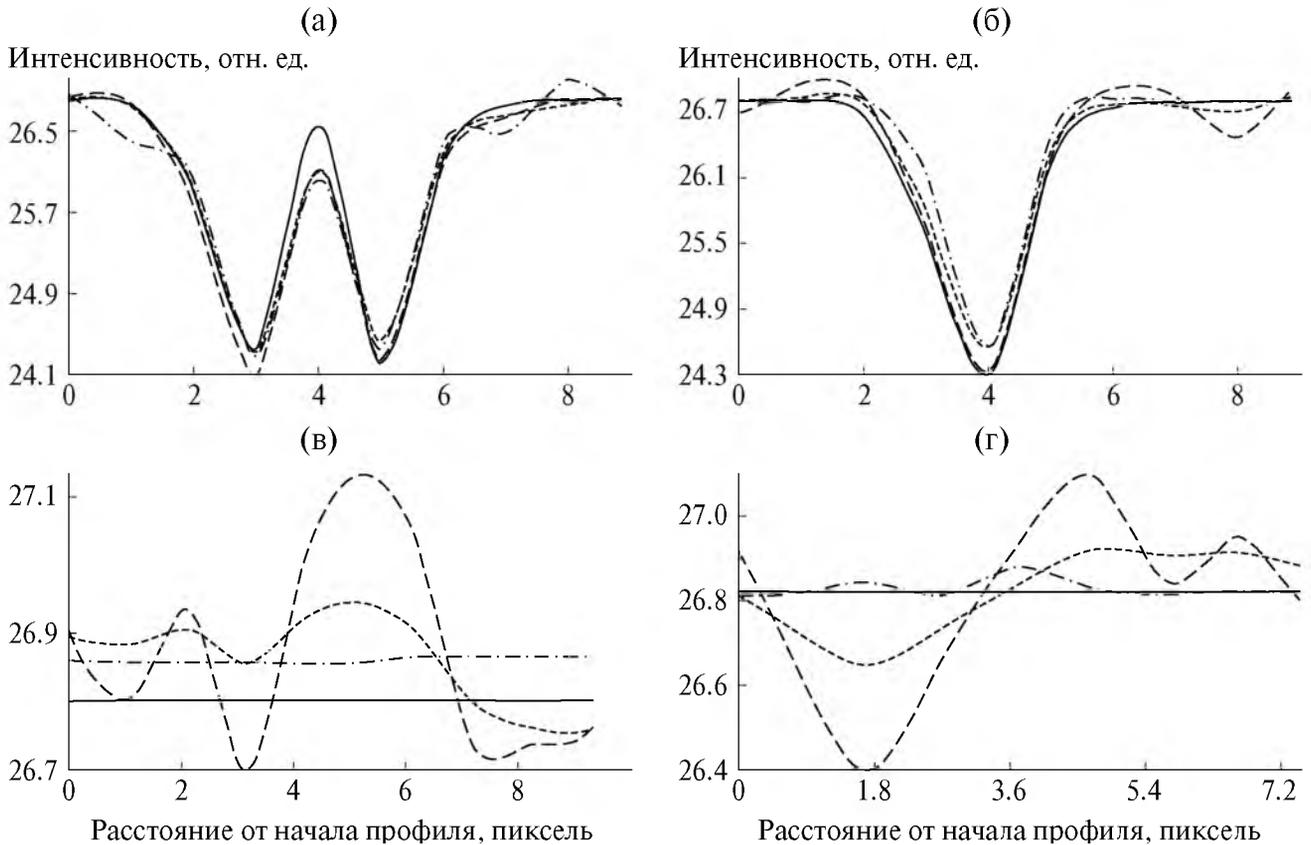


Рис. 4. Изображения 32×32 . Профили интенсивности (а)–(г) вдоль отрезков, обозначенных на рис. За цифрами 1–4 соответственно. Сплошная линия – эталонное, штриховая – зашумленное, штрихпунктирная – вейвлет-фильтрации, точечная – управляемый фильтр.

Для области 12×10 пикселей вблизи дефекта результат применения управляемого фильтра по сравнению с вейвлет-фильтром несколько лучше (табл. 2), в то время как качество фильтрации полного изображения практически одинаково. Расчетные RMS составили 0.00912 для полного изображения и 0.00880 для области вблизи дефекта. Согласно результатам вычислительных вейвлет-экспериментов (табл. 1, 2) повышение ранга анализируемого изображения от значения 16 к 32 приводит к улучшению показателя RMS.

Таким образом, при увеличении общего числа ($N \times N$)-пикселей зашумленных изображений показатель RMS их вейвлет-фильтрации будет улучшаться.

На рис. 5 показаны изображения 16×16 пикселей. Для снижения уровня шумовой составляющей были применены вейвлет- и управляемый фильтры соответственно (рис. 3).

Аналогично тому, как это было в случае изображения 32×32 пикселей, рассчитанные профили интенсивностей показаны на рис. 6.

Анализ профилей, представленных на рис. 6, показывает, что в области вблизи дефекта результаты фильтрации с помощью обоих фильтров

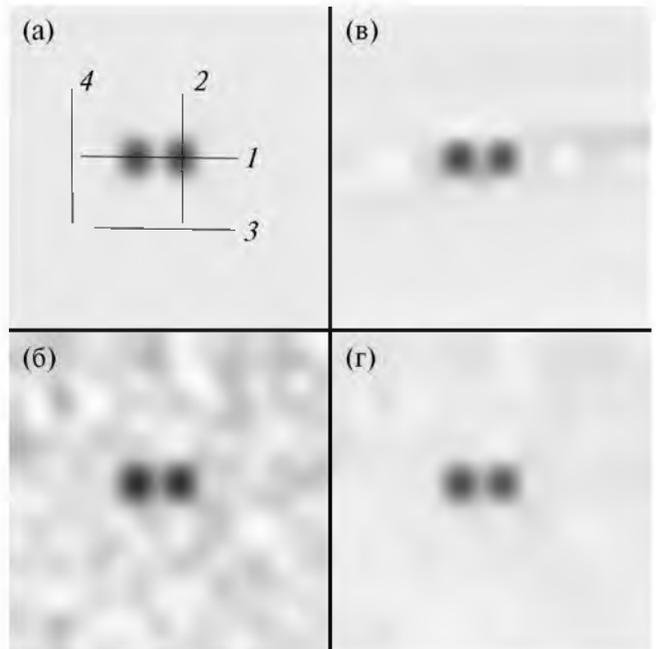


Рис. 5. Изображения 16×16 : эталонное (а), зашумленное (б), вейвлет-фильтр, параметр $\Delta = 0.8$ (в), управляемый фильтр, параметры $\rho = 1$, $\varepsilon = 0.5$ (г).

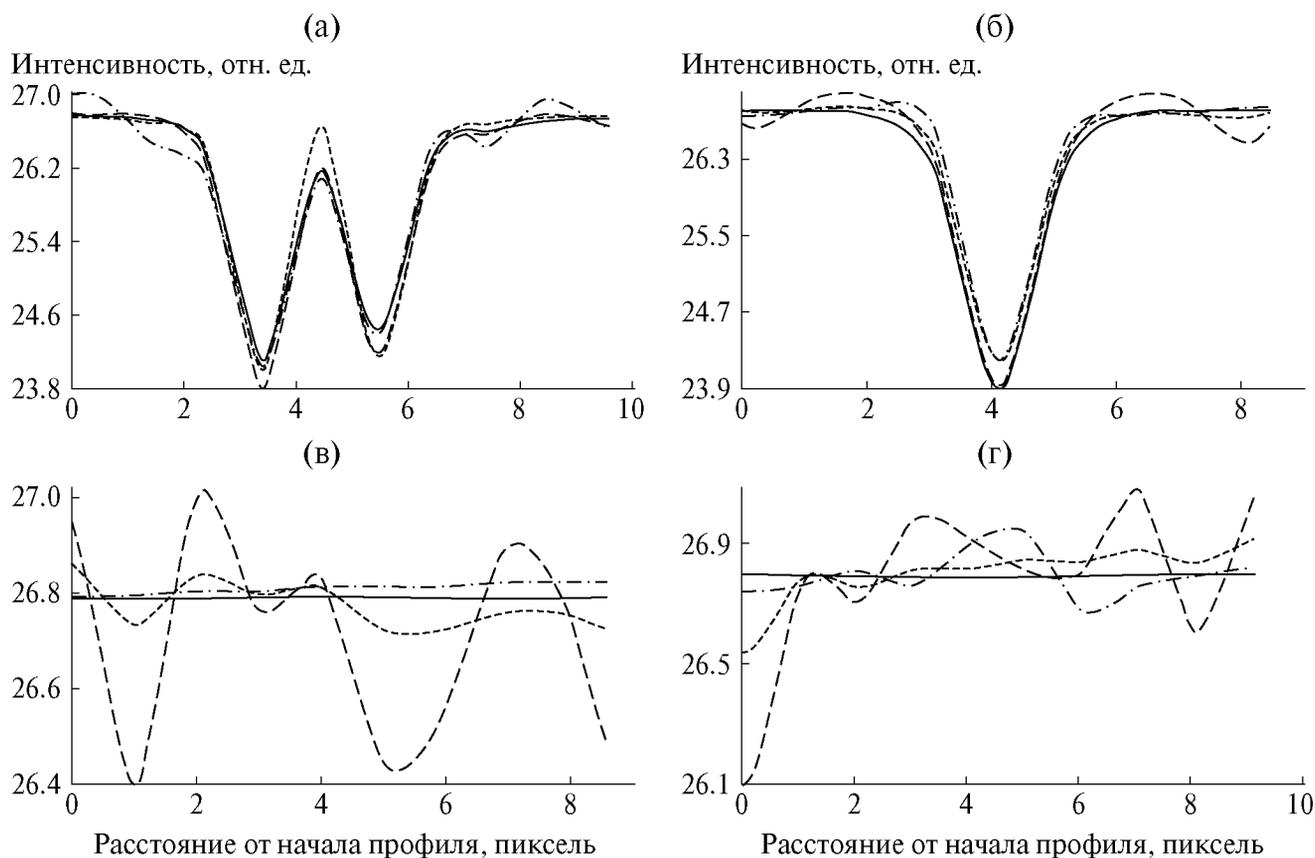


Рис. 6. Изображения 16×16 . Профили интенсивности (а)–(г) вдоль отрезков, обозначенных на рис. 5 цифрами 1–4 соответственно. Сплошная линия – эталонное, штриховая – зашумленное, штрихпунктирная – вейвлет-фильтрации, точечная – управляемый фильтр.

практически совпадают. В периферийных областях изображения результаты фильтрации различаются. Поведение профилей интенсивностей, полученных с помощью управляемого фильтра, в значительной степени повторяет поведение профилей интенсивностей зашумленного изображения в этих областях с меньшей амплитудой колебаний. Зависимость профилей интенсивностей, полученных с помощью вейвлет-фильтра, в горизонтальном и вертикальном направлениях заметно отличаются друг от друга. В случае “горизонтальных” профилей интенсивностей они близки к соответствующим профилям эталонного изображения, в то время как во втором случае поведение профилей интенсивности по крайней мере визуально не связано ни с одним из двух профилей эталонного и зашумленного изображения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведен сравнительный анализ применения методов управляемого фильтра и вейвлет-преобразования, имеющих своей целью снижение уровня гауссовского шума на рентгеновских проекционных изображениях внедренного в кристалл Si(111) точечного дефекта кулоновского типа. Всесторонние вычислительные эксперименты показывают, что данные методы работают с приемлемой точностью и могут использоваться на практике для

шумовой обработки дифракционных 2D-изображений в рентгеновской дифракционной микротомографии кристаллических структур. Отметим, что применение вейвлет-фильтра к зашумленным изображениям приводит к появлению “теней” в области прямого контраста точечного дефекта, в то время как применение управляемого фильтра – к некоторым флуктуациям интенсивности вдали от области прямого контраста точечного дефекта.

Проведенное в работе сравнение шумовой фильтрации с помощью управляемого, формулы (2)–(5), и вейвлет-, формулы (9)–(12), алгоритмов дает основание заключить, что оба фильтра работают в равной степени эффективно. То есть анализ применения алгоритмов вейвлет-фильтрации и управляемого фильтра позволяет уже сейчас определить возможные направления и пути их модификации с целью дальнейшего улучшения качества шумовой фильтрации рентгеновских дифракционных 2D-изображений для компьютерной 3D-реконструкции наноразмерных дефектов кристаллических структур.

Работа проведена в рамках выполнения работ по Государственному заданию НИЦ “Курчатовский институт” и Института прикладной математики и автоматизации – филиал Федерального научного центра “Кабардино-Балкарский научный центр РАН”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Asadchikov V., Buzmakov A., Chukhovskii F. et al. // J. Appl. Cryst.* 2018. V. 51. P. 1616.
<https://doi.org/10.1107/S160057671801419X>
2. *Danilewsky A.N., Wittge J., Croell A. et al. // J. Cryst. Growth.* 2011. V. 318. P. 1157.
<https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2010.10.199>
3. *Danilewsky A., Helfen L., Hamann E., Baumbach T. // Phys. Rev. Lett.* 2017. V. 119. P. 215504.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.119.215504>
4. *Chukhovskii F.N., Konarev P.V., Volkov V.V. // Acta Cryst. A.* 2020. V. 76. P. 16.
<https://doi.org/10.1107/S2053273320000145>
5. *Бондаренко В.И., Конарев П.В., Чуховский Ф.Н. // Кристаллография.* 2020. Т. 65. № 6. С. 845.
<https://doi.org/10.31857/S0023476120060090>
6. *Chukhovskii F.N., Konarev P.V., Volkov V.V. // Crystals.* 2023. V. 13. P. 561.
<https://doi.org/10.3390/cryst13040561>
7. *Yang W., Hong J.-Y., Kim J.-Y. et al. // Sensors.* 2020. V. 20. P. 3063.
<https://doi.org/10.3390/s20113063>
8. *Hendriksen A.A., Bühner M., Leone L. et al. // Sci. Rep.* 2021. V. 11. P. 11895.
<https://doi.org/10.1038/s41598-021-91084-8>
9. *Liu N., Schumacher T. // Sensors.* 2020. V. 20. P. 1423.
<https://doi.org/10.3390/s20051423>
10. *Hamming R.W. Numerical Methods for Scientists and Engineers.* Dover Publications, 2012. 752 p.
11. *He K., Sun J., Tang X. // IEEE Trans. Pattern Anal. Machine Intell.* 2013. V. 35. № 6. P. 1397.
<https://doi.org/10.1109/TPAMI.2012.213>
12. *Karumuri R., Kumari S.A. // IEEE 2nd International Conference on Communication and Electronics Systems (ICCES), 2017.* p. 545.
<https://doi.org/10.1109/CESYS.2017.8321137>
13. *Li Z., Zheng J., Zhu Z. et al. // IEEE Trans. Image Process.* 2015. V. 24. P. 120.
<https://doi.org/10.1109/TIP.2014.2371234>
14. *Caraffa L., Tarel J.P., Charbonnier P. // IEEE Trans. Image Process.* 2015. V. 24. № 4. P. 1199.
<https://doi.org/10.1109/TIP.2015.2389617>
15. *Ham B., Cho M., Ponce J. // IEEE Trans. Pattern Anal. Mach. Intell.* 2018. V. 40. № 1. P. 192.
<https://doi.org/10.1109/TPAMI.2017.2669034>
16. *Sun Z., Han B., Li J. et al. // IEEE Trans. Image Process.* 2020. V. 29. P. 500.
<https://doi.org/10.1109/TIP.2019.2928631>
17. *Pham C.C., Ha S.V.U., Jeon J.W. // Pacific-Rim Symp. on Image and Video Technology, Gwangju, Republic of Korea.* 2011. P. 323.
https://doi.org/10.1007/978-3-642-25367-6_29
18. *Pham C.C., Jeon J.W. // 19th IEEE Int. Conf. on Image Processing.* Orlando, FL, USA. 2012. P. 993.
<https://doi.org/10.1109/icip.2012.6467522>
19. *Tsai C.L., Tu W.C., Chien S.Y. // IEEE Int. Conf. on Image Processing (ICIP), Québec City, Québec, Canada.* 2015. P. 43.
<https://doi.org/10.1109/ICIP.2015.7350756>
20. *Zhang Y.Q., Ding Y., Liu J. // IET Image Process.* 2013. V. 7. № 3. P. 270.
<https://doi.org/10.1049/iet-ipr.2012.0351>
21. *Shujin Zhu, Zekuan Yu // IET Image Process.* 2020. V. 14. № 11. P. 2561.
<https://doi.org/10.1049/iet-ipr.2019.1471>
22. *Рехвиашвили С.Ш. // Письма в ЖТФ.* 2002. Т. 28. № 6. С. 46.
23. *Потанов А.А., Рехвиашвили С.Ш. // ЖТФ.* 2018. Т. 88. № 6. С. 803.
<https://doi.org/10.21883/JTF.2018.06.46008.2159>
24. *Mallat S. A Wavelet Tour of Signal Processing. The Sparse Way.* 3rd Edition. Academic Press, 2008. 832 p.
25. *Дремин И.М., Иванов О.В., Нечитайло В.А. // Успехи физ. наук.* 2001. Т. 171. № 5. С. 465.
<https://doi.org/10.3367/UFN.0171.200105a.0465>
26. *Welstead S. Fractal and Wavelet Image Compression Techniques.* SPIE Publications, 1999. 254 p.

COMPUTER DIFFRACTION TOMOGRAPHY: A COMPARATIVE ANALYSIS OF THE USE OF CONTROLLED AND WAVELET FILTERS FOR IMAGE PROCESSING

© 2024 V. I. Bondarenko^{a,*}, S. S. Rekhviashvili^b, F. N. Chukhovskii^{a,b}

^a*Shubnikov Institute of Crystallography of Kurchatov Complex of Crystallography
and Photonics of NRC "Kurchatov Institute", 119333 Moscow, Russia*

^b*Institute of Applied Mathematics and Automation KBSC RAS, 360000 Nalchik, Russia*

*e-mail: bondarenko.v@crys.ras.ru

Abstract. The paper provides digital processing of 2D X-ray projection images of a Coulomb-type point defect in a Si(111) crystal recorded by a detector against the background of statistical Gaussian noise. A managed filter and a wavelet filter with a 4th-order Daubechies function are used. The efficiency of filtering 2D images is determined by calculating the relative quadratic deviations of the intensities of filtered and reference (noiseless) 2D images averaged over all points. A comparison of the calculated values of the relative deviations of the intensities shows that the considered methods work quite well and both, in principle, can be effectively used in practice for noise processing of X-ray diffraction images used for 3D reconstruction of nanoscale defects of crystal structures.

ДИФРАКЦИЯ И РАССЕЯНИЕ ИОНИЗИРУЮЩИХ ИЗЛУЧЕНИЙ

УДК 548.73

ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ РЕНТГЕНОВСКОЙ СЕКЦИОННОЙ ТОПОГРАФИИ ГАЗОВЫХ ПОР В КРИСТАЛЛЕ КАРБИДА КРЕМНИЯ

© 2024 г. В. Г. Кош^{1,*}¹Национальный исследовательский центр “Курчатовский институт”, Москва, Россия

*E-mail: kohnvict@yandex.ru

Поступила в редакцию 28.05.2024 г.

После доработки 01.07.2024 г.

Принята к публикации 01.07.2024 г.

Впервые представлены результаты компьютерного моделирования изображений газовых пор в кристалле карбида кремния на секционных топограммах, т.е. при дифракции узкого пучка рентгеновских лучей в кристалле. Для этого использовался специальный модуль универсальной компьютерной программы XRWP, которую разрабатывает автор для расчетов эффектов когерентной рентгеновской оптики. Метод расчета сочетает в себе два ранее известных метода, а именно метод преобразования Фурье (метод Като) и метод решения уравнений Такаги–Топена. Показано, что газовые поры могут создавать самые разнообразные изображения в зависимости от условий эксперимента и положения поры внутри кристалла.

DOI: 10.31857/S0023476124050025, EDN: ZDZJMX

ВВЕДЕНИЕ

Рентгеновская секционная топография дефектов структуры почти совершенных кристаллов — широко известный и эффективный метод исследования структуры кристаллов для микроэлектроники, прежде всего кристалла кремния. Метод был впервые предложен в [1] и состоит в том, что квазимонохроматический пучок рентгеновских лучей с длиной волны λ проходит через узкую щель, установленную перед кристаллом. В лабораторных условиях поперечный размер стандартного источника S относительно большой, а расстояние до источника z_0 , наоборот, относительно малое, если сравнивать его с источниками синхротронного излучения (СИ) третьего поколения. По этой причине длина поперечной когерентности $L_{\perp c} = \lambda z_0 / 2S$ очень мала и излучение внутри щели не является когерентным.

Однако в результате динамической дифракции на кристаллической решетке узкий пучок рентгеновских лучей распространяется в кристалле внутри треугольника Бормана с углом $2\theta_B$ при вершине, где θ_B — угол Брэгга. Он может быть равен нескольким десяткам градусов. И в случае отраженного пучка этот треугольник заполняется симметрично. Соответственно, основание треугольника Бормана на глубине кристалла t равно $2t \sin \theta_B$ в проекции на направление, перпендикулярное направлению падающего пучка. Оно может быть намного больше ширины щели в случае достаточно

толстого кристалла. Это позволяет увидеть в изображении кристалла интерференционные полосы с большим периодом, которые имеют когерентную природу, при условии, что размер щели много меньше этого периода. В когерентной теории, когда щель находится сразу перед кристаллом, расчет надо проводить для всех точек внутри щели, считая их независимыми источниками, и затем суммировать изображения (интенсивность), соответствующие всем этим точкам. Как раз особенность дифракции, т.е. сильное увеличение размеров отраженного пучка внутри кристалла, и делает такой эксперимент почти когерентным. Если размер щели мал по сравнению с размером пучка на выходе из кристалла, то суммирование по размеру щели почти ничего не меняет в центральной части изображения. В расчетах обычно просто усредняют поперечное распределение интенсивности по размеру щели.

Теоретический расчет изображения кристалла, получаемого методом секционной топографии, впервые был выполнен Като в 1961 г. [2] методом преобразования Фурье волновой функции падающих на кристалл рентгеновских лучей. Размеры входного пучка считались бесконечно малыми. Использовалось известное аналитическое решение задачи для кристалла в форме пластины и падающей на кристалл плоской рентгеновской волны. В следующем году Такаги [3] предложил более универсальную форму теории в виде системы дифференциальных уравнений для волновых функций

двух пучков, которые проще, чем исходные уравнения Максвелла, но учитывают динамические эффекты при дифракции рентгеновских лучей в монокристаллах в полной мере. Решения уравнений он, однако, не представил. Топен в 1964 г. предложил такие же уравнения, а затем впервые применил их для численного расчета дифракции рентгеновских лучей в кристалле с дислокацией [4].

В результате в литературе закрепились уравнения Такаги–Топена (Takagi–Taurin Equations). А метод Като будем называть методом преобразования Фурье (Fourier Transform Method). В последующие годы появились публикации, в которых численными методами исследовались изображения монокристаллов в форме пластины, содержащих различные дефекты структуры, а также в условиях внешних воздействий. Использовались методы численного решения уравнений Такаги–Топена. Обсуждение этих работ, а также ссылки можно найти в обзорах [5–7].

В процессе роста в объеме некоторых монокристаллов образуются газовые поры достаточно больших размеров, т.е. более 10 мкм. Этот парадоксальный на первый взгляд факт весьма типичный и возникает в самых разных областях физики и в других науках. Пустые места (вакансии) собираются в одном месте по законам теории упругости. Так же ведут себя мелкие капли воды на стекле, собираясь в одну большую каплю, и даже люди, собираясь в огромных мегаполисах. Для наблюдения газовых пор в почти совершенных кристаллах используют разные методы, но наиболее эффективным методом, видимо, является метод рентгеновского фазово-контрастного изображения [8].

Вместе с тем стандартный метод секционной топографии вполне применим для наблюдения газовых пор, например, в карбиде кремния или сапфире. Однако таких исследований в литературе немного. Отметим публикации, которые появились недавно [9, 10]. В них утверждается, что главным источником изображений газовых пор на секционных топографиях являются дислокации, которые их окружают, хотя достоверных доказательств такого утверждения не приводится. Более того, нет ни одной публикации, в которой были бы изучены теоретические изображения газовых пор в объеме кристалла даже в отсутствие дислокаций.

Цель настоящей работы состоит в том, чтобы впервые получить решение данной задачи, а именно теоретически вычислить изображения газовых пор в кристалле карбида кремния, где они образуются весьма часто. Поры относительно небольшого размера, т.е. меньше 20 мкм, как правило, имеют сферическую форму. Сложность такого расчета заключается в том, что неоднородность кристаллической решетки имеет место в небольшой области кристалла, а сам кристалл может быть достаточно толстым. Для расчета газовой поры нужно

использовать метод уравнений Такаги–Топена, требующий намного больше времени, чем метод Като, который использует численный метод быстрого преобразования Фурье [11]. По этой причине в работе впервые применен гибридный метод, совмещающий в себе оба метода сразу.

Метод преобразования Фурье позволяет вычислить двухкомпонентную волновую функцию рентгеновских лучей при прохождении совершенного кристалла до глубины непосредственно перед порой. Сама пора искажает волновую функцию в ограниченной области, и это искажение легко вычислить методом уравнений Такаги–Топена. Затем это искажение необходимо внести в волновую функцию, полученную методом преобразования Фурье для совершенного кристалла на глубине непосредственно после поры. После такой корректировки остальную часть кристалла снова легко вычислить методом преобразования Фурье.

Численные расчеты выполнены с помощью модификации универсальной компьютерной программы XRWP [12]. В ней используется модульный принцип волновой оптики. Он состоит в том, что распределение волновой функции в плоскости, перпендикулярной направлению пучка, учитывается на заданной расчетной сетке, и это распределение последовательно пересчитывается при прохождении каждого объекта и каждого расстояния от одного объекта до другого. Имея набор расчетных модулей для всех объектов, включая пустое пространство, можно выполнить численное моделирование любой экспериментальной схемы.

В рассматриваемом случае кристалл разбит на три объекта, а именно, часть кристалла без дефектов до газовой поры, слой кристалла, содержащий пору, и часть кристалла без дефектов после поры. Соответственно, трижды использован метод преобразования Фурье и один раз метод уравнений Такаги–Топена на ограниченной сетке точек. Результаты однозначно показывают, что пора может давать самые разнообразные изображения в зависимости от условий эксперимента.

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ И МЕТОД ЕЕ РЕШЕНИЯ

Основные расчетные формулы, которые использует программа XRWP, описаны в [13]. Двухволновая дифракция на атомной решетке в кристалле в форме пластины реализуется в плоскости (x, z) , причем ось z выбираем по нормали к поверхности пластины, а ось x — вдоль ее поверхности. Но для пучков до и после кристалла используем другую систему координат, в которой ось z идет вдоль направления пучка, а ось x — перпендикулярно оси z . Переход от одной системы к другой необходим только для оси x , и он выполняется проектированием. То есть ширина пучка в воздухе уменьшается по сравнению с шириной пучка на

входе в кристалл в результате умножения на множитель $\cos\theta_B$.

При дифракции в кристалле в геометрии Лауэ вместо одного падающего пучка получаем два пучка на выходе из кристалла, направленных в разные стороны. Стандартно программа XRWP “двигается” по траектории одного пучка. В этом случае на входе всегда один пучок, а на выходе надо выбирать один из двух для дальнейшего движения. Так работает любой из указанных выше двух методов в стандартной схеме эксперимента. Однако в методе уравнений Такаги–Топена расчет всегда идет с двумя пучками на входе и на выходе. Программа использует модификацию метода, которая детально описана в [14]. Расчет проводится в системе координат, связанной с кристаллом. В методе преобразования Фурье также предусмотрена возможность работы с двумя пучками на входе и на выходе. Это необходимо для расчета дифракции в кристалле с продолжением, т.е. с постепенным увеличением толщины кристалла. В настоящей работе это использовано. Расчетные формулы для этого метода опубликованы в [15]. Повторять здесь все формулы и рисунки [14, 15] нецелесообразно.

На рис. 1 показаны схема численного эксперимента и особенности расчета. Хотя программа способна делать расчет с точечным источником, иногда все же полезно ставить щель конечной толщины перед кристаллом. Как указано выше, размеры реальной щели в лабораторном эксперименте значительно превосходят длину когерентности, но в расчете можно учитывать меньший размер щели, равный длине когерентности. Иногда это снимает проблемы, возникающие при использовании метода преобразования Фурье. Программа также способна учесть расстояние между щелью и кристаллом.

Кристалл разделяется на три слоя. Волновые функции для двух пучков, проходящего и

отраженного, после первого слоя и после первых двух слоев вычисляются методом преобразования Фурье достаточно быстро и в широкой области засветки кристалла. Затем из волновой функции после первого слоя выделяется часть, которая проходит через пору. Она становится входной волновой функцией для метода уравнений Такаги–Топена. В этом методе расчет идет на двумерной сетке точек с разными шагами по осям x и z , поэтому вычисленные волновые функции на оси x нужно интерполировать на новую сетку. Чтобы программа была универсальной, в кристалле выделена прямоугольная область, которая характеризуется двумя параметрами: шириной w и высотой h . Эта область должна полностью содержать неоднородную часть кристалла, в частности газовую пору.

Для области с такими параметрами размер интервала на выходе, на котором получаем измененные волновые функции, равен $w_2 = w + 2htg\theta_B$. Расчет методом уравнений Такаги–Топена позволяет получить волновую функцию на выходе в этом интервале, т.е. на конце второго слоя, если на входе используется интервал $w_1 = w + 4htg\theta_B$. Такую особенность метода иллюстрирует рис. 2. Реально изменения могут быть в меньшей области, все зависит от формы дефекта. Например, для сечения сферической поры имеем $w = h = D$, где D – диаметр круглого сечения. В этом случае интервалы w_1 и w_2 будут несколько меньше. Это бывает полезно, так как можно сравнить решения, полученные двумя способами, на тех участках, где они должны совпадать. Иногда полезно специально задавать интервал w_1 с запасом, чтобы такие участки были более протяженными.

Расчет дифракции в кристалле для трехмерных объектов проводится как простой набор сечений. Щель однородна вдоль оси y . В кристалле на результат влияет только изменение сечения трехмерного объекта плоскостью (x,z) при изменении

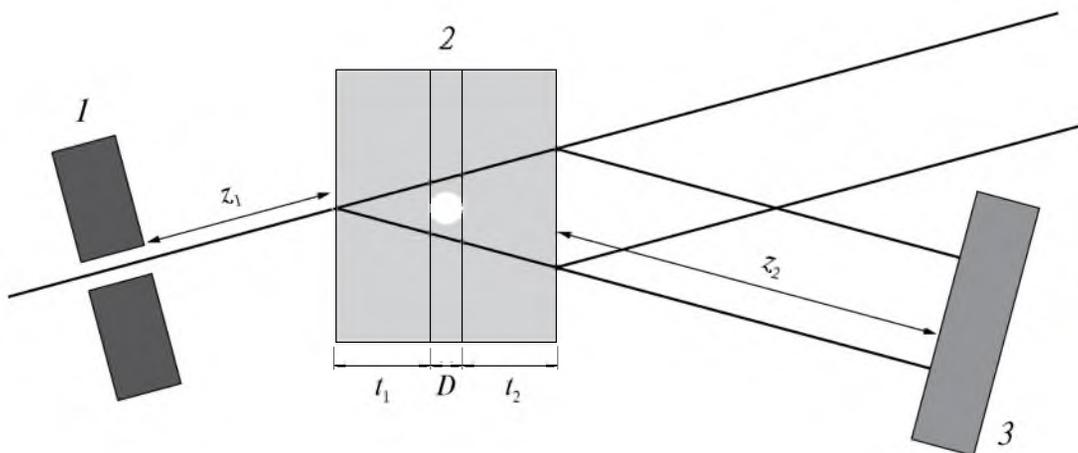


Рис. 1. Схема численного эксперимента и иллюстрация метода расчета: 1 – щель, 2 – кристалл, содержащий газовую пору, 3 – детектор. Кристалл разделен на три слоя: слой перед порой; слой, включающий пору; слой после поры.

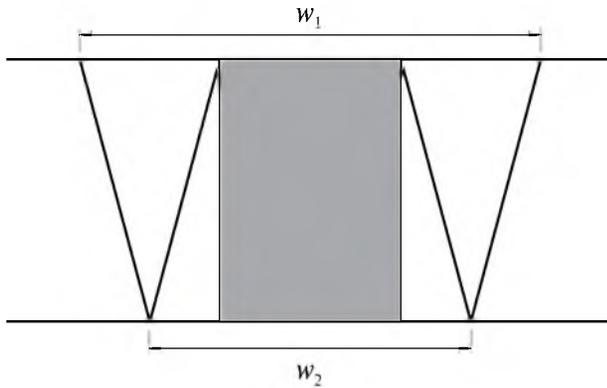


Рис. 2. Слой кристалла, содержащий дефект. Каждая точка на входе является источником возмущений внутри треугольника Бормана с углом $2\theta_B$ при вершине. Соответственно, прямоугольная область искажает волновую функцию пучков на выходе в области w_2 . Для правильного расчета этой области методом уравнений Такаги–Топена необходимо знать волновые функции в области w_1 .

координаты y . Если таких изменений нет, например пора цилиндрическая и ориентирована вдоль поверхности, то ничего не меняется. В случае сферической поры изменения есть. Центр круглого сечения остается на месте, а диаметр D изменяется. Соответственно, меняются толщины t_1 и t_2 для первого и третьего слоев (рис. 1). Изменение волновой функции после кристалла на расстоянии от кристалла до детектора двумерное, если расстояние большое. В экспериментах обычно стараются делать это расстояние как можно меньше. В настоящей работе рассмотрены малые расстояния, когда изменением изображения на этом расстоянии можно пренебречь. В любом случае нужно сначала получить двумерный массив волновых функций на выходной поверхности кристалла и затем вычислить прохождение излучения по воздуху в трехмерном пространстве. Это отдельная задача.

РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ И ИХ АНАЛИЗ

Конкретный расчет был выполнен для кристалла карбида кремния (SiC), для энергии фотонов $E = 17.479$ кэВ ($K_{\alpha 1}$ -линия в спектре молибденового анода рентгеновской трубки) и для отражения 220. Параметры дифракции вычисляли по онлайн-программе [16] и равны:

$$K\chi_0 = -0.3872 + 0.001431i, \\ K\chi_h = -0.19682 + 0.001407i, \theta_B = 13.303^\circ. \quad (1)$$

Здесь $K = 2\pi/\lambda$ – волновое число. Секционная топограмма совершенного кристалла хорошо известна и описана в учебниках [17, 18]. Интенсивность бесконечно узкого пучка распределяется внутри треугольника Бормана, и при относительно малых толщинах внутри него образуются интерференционные полосы Като, вписанные в этот треугольник.

Волновая функция при заданной толщине кристалла в этом случае является пропагатором кристалла в том смысле, что задача прохождения произвольного излучения через кристалл решается методом расчета свертки волновой функции на входной поверхности и пропагатора кристалла [19].

Известно, что пропагатор кристалла описывается функцией Бесселя от комплексного аргумента, который имеет сложную зависимость от координаты x и толщины кристалла t . При наличии когерентной щели и расстояния между ней и кристаллом функция Бесселя искажается, и точное значение вычисляет программа. При малых размерах щели и малом расстоянии искажения тоже малы. На рис. 3 показано изменение интенсивности излучения с ростом толщины кристалла t для указанных выше параметров вдоль нормали к поверхности из вершины треугольника Бормана, полученное с помощью программы для ширины щели $S_1 = 1$ мкм и расстояния между щелью и кристаллом $z_1 = 5$ см. Вдоль этой линии период осцилляций максимальный.

Значение I_0 на рисунке выбрано таким, чтобы хорошо были видны второй и следующие максимумы. Первый максимум в таких единицах обрезан, реально он в 6 раз больше. Если принять за единицу интенсивность излучения перед щелью, то $I_0 = 0.01$. Известно, что пропагатор кристалла равен единице при $t = 0$, и затем он уменьшается. Если $z_1 > 0$ и щель широкая, то существует эффект дифракционной фокусировки [20], при которой максимум смещается вглубь кристалла. В рассматриваемом случае такое микросмещение тоже происходит.

На рис. 4 показаны четыре секционные топограммы, вычисленные по разработанной программе для сферической газовой поры диаметром $D = 18$ мкм, центр которой находится на линии рис. 3. Параметры расчета (рис. 1) следующие: $z_1 = 5$ см, $t_1 = 319$ мкм, $t_2 = 0, 20, 100, 200$ мкм, $z_2 = 0$. Меняется только толщина второго слоя совершенного кристалла (т.е. после дефекта). Порядок очевиден, т.е. сверху вниз. Как следует из рис. 3, первый слой заканчивается в области максимума осциллирующей интенсивности излучения. Начало второго слоя находится в области минимума. На верхнем фрагменте газовая пора выглядит как светлая на темном фоне. Она просто переносит излучение из верхнего слоя в нижний почти без искажений, хотя небольшие искажения все же присутствуют.

По мере увеличения толщины t_2 второго слоя ситуация меняется. В этом слое дефект становится источником искажений стандартной картины, которые распространяются снова в треугольнике Бормана с вершиной в области дефекта. Область возмущений расширяется горизонтально (по оси x) при увеличении толщины t_2 , а вертикально

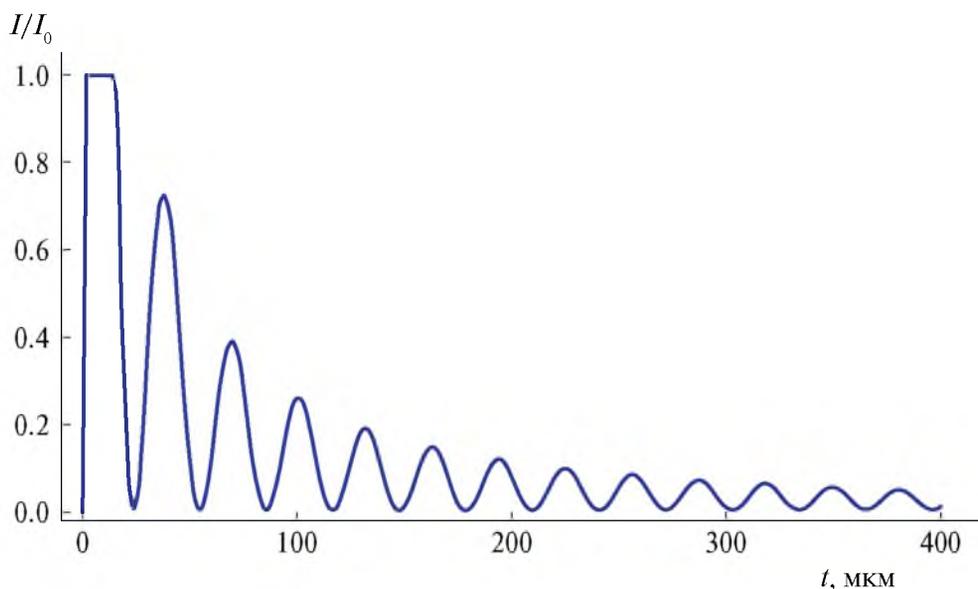


Рис. 3. Зависимость относительной интенсивности от толщины кристалла вдоль центральной линии на секционной топограмме. Первый максимум обрезан, реально он в 6 раз выше.

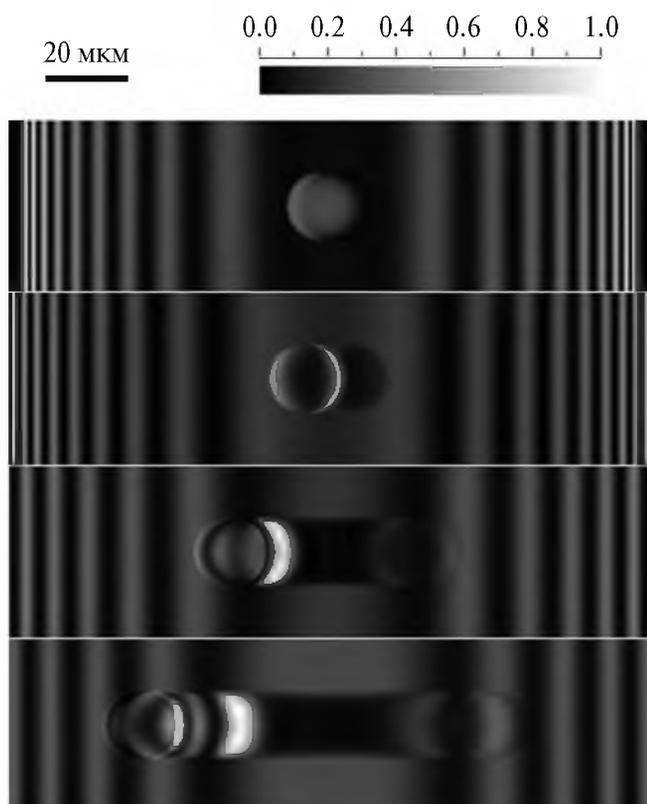


Рис. 4. Серия из четырех секционных топограмм, вычисленных при следующих значениях параметров: энергия фотонов $E = 17.479$ кэВ, ширина щели $S_1 = 1$ мкм, $z_1 = 5$ см, $t_1 = 319$, $t_2 = 0, 20, 100, 200$ мкм, $z_2 = 0$, $D = 18$ мкм. Порядок изменения t_2 сверху вниз.

(по оси y) изменения происходят в пределах диаметра сферической поры. Наиболее яркое изображение поры все же переносится в направлениях

отраженного (слева) и проходящего (справа) пучков. Как и в методе рентгеновского фазово-контрастного изображения, разные части сферы по-разному возмущают волновую функцию. Толщина кристалла в этом случае играет роль расстояния в пустом пространстве в методе фазово-контрастного изображения, которое позволяет показать изменения фазы волновой функции. В некоторых областях возникает эффект, подобный фокусировке.

На верхнем фрагменте размер основания треугольника Бормана в проекции на поперечное сечение отраженного пучка $2t \sin \theta_B = 155$ мкм меньше, чем размер картинка. Максимум достигается на второй с краю осцилляции, а не на самой крайней, как в пропагаторе кристалла. Так происходит по причине конечности размера щели и расстояния z_1 . Область засветки остальных фрагментов кристалла более широкая, чем показано на картинке. На каждом фрагменте контраст показан от нуля до максимального значения, которое на рисунке условно принято за единицу. Реальные значения максимума относительной интенсивности на разных фрагментах разные. Если принять, что относительная интенсивность перед щелью равна единице, то они такие: 1.76×10^{-3} , 1.86×10^{-3} , 1.11×10^{-3} , 0.82×10^{-3} .

Расчет топограмм на рис. 4 был сделан и для $z_1 = 0$, чтобы узнать, как небольшое расстояние влияет на характер изображений. Оказалось, что отличия настолько малы, что их невозможно заметить. По этой причине нет смысла учитывать небольшое расстояние и после кристалла. Так обычно и делали последние 50 лет при расчете секционных топограмм для сравнения с результатами

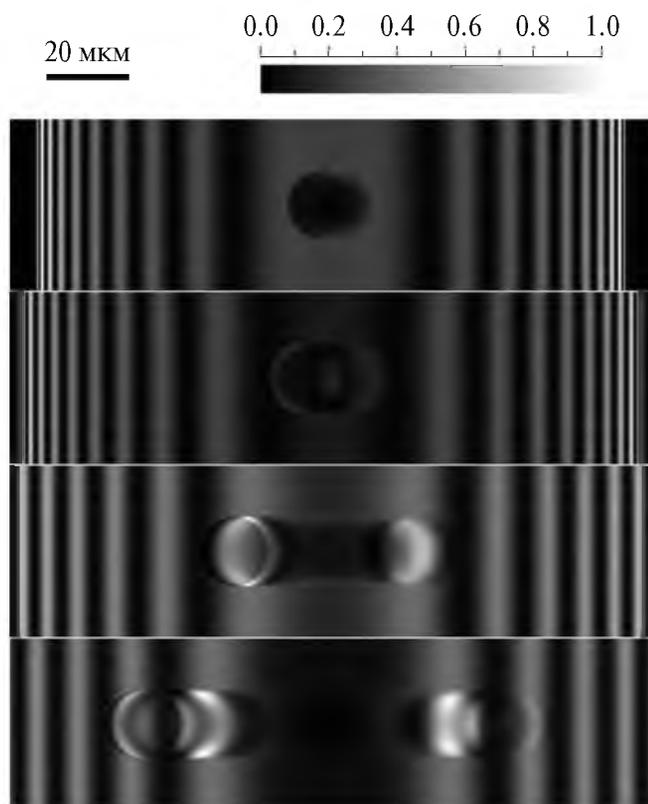


Рис. 5. Серия из четырех секционных топограмм, вычисленных при тех же значениях параметров, что и на рис. 4, и $t_1 = 303$ мкм. Порядок изменения t_2 сверху вниз.

лабораторных измерений. На источниках СИ возможно преобразование волновой функции после кристалла с помощью разных приборов, например преломляющих линз. Но такие эксперименты до сих пор не проводились.

На рис. 5 показаны топограммы, вычисленные при тех же параметрах, что и на рис. 4, кроме одного. Параметр $t_1 = 303$ мкм. Как следует из рис. 3, в этом случае первый слой заканчивается в области минимума интенсивности. По этой причине на верхнем фрагменте изображение получается обратным – пора черная на светлом фоне. На других расстояниях можно заметить определенную закономерность. Она состоит в том, что изображение поры коррелирует с изображением совершенного кристалла. Там, где были светлые полосы, пора тоже светлая, а там, где были темные полосы, она темная. При этом изображения более симметричные, т.е. слева и справа почти одно и то же.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработан новый метод расчета дефектов кристаллической решетки с ограниченными размерами на секционных топограммах. Результаты расчетов для сферической поры диаметром 18 мкм показали, что газовые поры могут давать самые разные изображения в зависимости от их положения в

кристалле. Чтобы детально понять принципы формирования изображений, необходимо провести большую серию расчетов. Пока ясно только то, что изображения пор на секционных топограммах возможны, но для их получения нужно использовать очень узкие щели. В случае щели размером 10 мкм и выше изображения могут сильно усредняться, и их будет сложно заметить. В принципе вместо щелей можно использовать пучок, сфокусированный преломляющей линзой [21]. Но надо иметь в виду, что угловой диапазон преломляющей линзы намного превышает угловой диапазон дифракции в кристаллах, поэтому выигрыша в интенсивности не получится.

Дополнительно необходимо понять, как спектр излучения в сочетании в большом угловом диапазоне линзы влияет на изображения секционных топограмм. На источниках СИ необходимо ограничивать спектр с помощью монохроматора. В лабораторных измерениях угловых зависимостей обычно используют двухкристальные бездисперсионные схемы, но в секционной топографии учитывают весь спектр характеристического излучения, что делает щель некогерентным источником в большей степени. Исследование этих вопросов выходит за рамки настоящей работы, но, возможно, будет выполнено в будущем.

Работа выполнена в рамках государственного задания НИЦ “Курчатовский институт”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kato N., Lang A.R.* // *Acta Cryst.* 1959. V. 12. P. 787. <https://doi.org/10.1107/S0365110X61001625>
2. *Kato N.* // *Acta Cryst.* 1961. V. 14. P. 627. <https://doi.org/10.1107/S0365110X61001947>
3. *Takagi S.* // *Acta Cryst.* 1962. V. 15. P. 1611. <https://doi.org/10.1107/S0365110X62003473>
4. *Taupin D.* // *Acta Cryst.* 1967. V. 23. P. 25. <https://doi.org/10.1107/S0365110X67002063>
5. *Gronkowski J.* // *Phys. Rep.* 1991. V. 206. P. 1. [https://doi.org/10.1016/0370-1573\(91\)90086-2](https://doi.org/10.1016/0370-1573(91)90086-2)
6. *Суворов Э.В., Смирнова И.А.* // *Успехи физ. наук.* 2015. Т. 185. С. 897. <https://doi.org/10.3367/UFNr.0185.201509a.0897>
7. *Шульпина И.Л., Суворов Э.В., Смирнова И.А. и др.* // *ЖТФ.* 2022. Т. 92. С. 1475. <https://doi.org/10.21883/JTF.2022.10.53240.23-22>
8. *Аргунова Т.С., Кон В.Г.* // *Успехи физ. наук.* 2019. Т. 189. С. 643. <https://doi.org/10.3367/UFNr.2018.06.038371>
9. *Argunova T.S., Kohn V.G., Lim J.-H. et al.* // *Materials (MDPI).* 2023. V. 16. P. 6589. <https://doi.org/10.3390/ma16196589>
10. *Argunova T.S., Kohn V.G., Lim J.-H. et al.* // *J. Surf. Invest.: X-ray, Synchrotron Neutron Tech.* 2023. V. 17. Suppl. 1. P. S20. <https://doi.org/10.1134/S1027451023070030>

11. *Cooley J.W., Tukey J.W.* // *Math. Comput.* 1965. V. 19. P. 297.
12. *Кон В.Г.* Программа XRWP. <http://xray-optics.ucoz.ru/XR/xrwp.htm>
13. *Кон В.Г.* <http://xray-optics.ucoz.ru/XR/xrwp-equations.pdf>
14. *Кон В.Г.* // *Кристаллография.* 2023. Т. 68. С. 196. <https://doi.org/10.31857/S002347612302008X>
15. *Кон В.Г., Смирнова И.А.* // *Кристаллография.* 2022. Т. 67. С. 185. <https://doi.org/10.31857/S0023476122020084>
16. *Кон В.Г.* Онлайн-программа <https://kohnvict.ucoz.ru/jsp/3-difpar.htm>
17. *Authier A.* // *Dynamical Theory of X-ray Diffraction.* 3rd ed. Oxford University Press, 2005. 696 p.
18. *Pinsker Z.G.* // *Dynamical Scattering of X-Rays in Crystals.* Springer-Verlag, 1978. 390 p.
19. *Afanasev A.M., Kohn V.G.* // *Acta Cryst. A.* 1971. V. 27. P. 421.
20. *Афанасьев А.М., Кон В.Г.* // *ФТТ.* 1977. Т. 19. С. 1775.
21. *Snigirev A., Kohn V., Snigireva I. et al.* // *Nature.* 1996. V. 384. P. 49.

COMPUTER SIMULATION OF X-RAY SECTION TOPOGRAPHY OF GAS PORES IN A SILICON CARBIDE CRYSTAL

© 2024 V. G. Kohn*

National Research Centre "Kurchatov Institute," Moscow, Russia

**e-mail: kohnvict@yandex.ru*

Abstract. The results of computer simulation of images of gas pores in a silicon carbide crystal in sectional topograms, that is, during diffraction of a narrow beam of X-rays in the crystal, are presented for the first time. For this purpose, a special module of the universal computer program XRWP was used. This program is developing by the author to calculate the effects of coherent X-ray optics. The calculation method combines two methods, previously known, namely, Fourier transform methods (Kato method), and the method of solving the Takagi-Taupin equations. It is shown that gas pores can produce a wide variety of images, depending on the experimental conditions and the position of the gas pore inside the crystal.

УДК 548.55

**ДЕФЕКТНАЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА
 α - $\text{Na}_{0.5-x}\text{R}_{0.5+x}\text{F}_{2+2x}$ ($R = \text{Dy-Lu, Y}$) ПО ДАННЫМ РЕНТГЕНОВСКОЙ
И ЭЛЕКТРОННОЙ ДИФРАКЦИИ.
I. МЕТОДИКА МОДЕЛИРОВАНИЯ ДЕФЕКТНОЙ СТРУКТУРЫ
НА ПРИМЕРЕ α - $\text{Na}_{0.35}\text{Dy}_{0.65}\text{F}_{2.30}$**

© 2024 г. Е. А. Сульянова^{1,*}, Б. П. Соболев¹, В. И. Николайчик², А. С. Авилов¹¹Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова Курчатовского комплекса кристаллографии и фотоники НИИ “Курчатовский институт”, Москва, Россия²Институт проблем технологии микроэлектроники и особочистых материалов РАН, Черноголовка, Россия

*E-mail: sulyanova.e@crys.ras.ru

Поступила в редакцию 23.05.2024 г.

После доработки 10.06.2024 г.

Принята к публикации 11.06.2024 г.

Впервые методом рентгеновской дифракции при 293 и 85 К и дифракции электронов при 293 К изучен кристалл α - $\text{Na}_{0.35}\text{Dy}_{0.65}\text{F}_{2.30}$. Унифицированная кластерная модель дефектной структуры наноструктурированных кристаллов со структурой типа флюорита, основанная на полиморфизме упорядоченных фаз KR_3F_{10} ($R = \text{Er, Yb}$), расширена моделью матричной части на основе структуры соединения KYF_4 . Унифицированная кластерная модель применена для построения дефектной структуры α - $\text{Na}_{0.35}\text{Dy}_{0.65}\text{F}_{2.30}$. Установлено, что матричная часть кристалла содержит катионы Na^+ и Dy^{3+} в соотношении 1 : 1. Часть анионов матрицы смещена в позиции $32f$ (пр. гр. $Fm\bar{3}m$). Избыток Dy^{3+} образует с Na^+ октаэдро-кубические кластеры $[\text{Na}_{14-n}\text{Dy}_n\text{F}_{64+n}]$ с ядрами в виде искаженных и правильных кубооктаэдров $\{\text{F}_{12}\}$. Они составлены межзубельными анионами в двух позициях $32f$ и одной $48i$. Кластерная составляющая кристалла α - $\text{Na}_{0.35}\text{Dy}_{0.65}\text{F}_{2.30}$ содержит октаэдро-кубические кластеры f -, $f-i$ - и i -типов. Методом электронной дифракции показано, что α - $\text{Na}_{0.35}\text{Dy}_{0.65}\text{F}_{2.30}$ является наноструктурированным кристаллом. Его кластерная составляющая имеет форму пластинчатых выделений толщиной ~ 5 нм со сверхструктурным упорядочением и единичные октаэдро-кубические кластеры. Предложена модель их структуры. Понижение температуры до 85 К приводит к увеличению количества межзубельных анионов $\text{F}_{(32)1}$ в матричной составляющей кристалла.

DOI: 10.31857/S0023476124050036, EDN: ZDSYPPF

ВВЕДЕНИЕ

В истории использования неорганических многокомпонентных фторидных материалов на основе редкоземельных элементов (РЗЭ) найдется мало соединений, подобных NaYF_4 , которые широко распространены в многочисленных актуальных направлениях биомедицины [1]. NaYF_4 и более сложные по составу твердые растворы α - $\text{Na}_{0.5-x}(\text{Y}_{1-x-y}\text{R}_x\text{R}''_y)_{0.5+x}\text{F}_{2+2x}$ ($R = \text{РЗЭ}$) на его основе являются одной из лучших биосовместимых кристаллических матриц для антистоксовых люминофоров (ап-конвертеров).

Настоящая работа посвящена изучению структурных и химических характеристик кристаллов α - $\text{Na}_{0.5-x}\text{R}_{0.5+x}\text{F}_{2+2x}$ ($R = \text{Y, Dy-Lu}$) со структурой типа флюорита, представляющих собой продукты

кристаллизации расплавов в конденсированных химических (температура–состав) системах NaF-RF_3 . Для исследований использованы кристаллы в состоянии *as grown* (без термической обработки после выращивания).

Изучение материалов, образующихся в системах NaF-YF_3 , начато в 1963 г. с гидротермального синтеза и идентификации низкотемпературной модификации β - NaYF_4 [2]. На основе рентгенограммы порошка β - NaYF_4 в [2] сделан вывод о принадлежности этой модификации к структурному типу гагаринита NaCaYF_6 [3, 4]. Этот вывод позднее был подтвержден структурным исследованием β - NaNdF_4 [5], изотипного β - NaYF_4 .

Температура перехода β - $\text{NaYF}_4 \rightarrow \alpha$ - NaYF_4 определена как 670°C [2]. Переход частично заторможен.

β - NaYF_4 может быть получен из α - NaYF_4 путем длительного отжига ниже температуры перехода. Сосуществование двух модификаций при комнатной температуре, отмеченное в [6], связано с метастабильностью α - NaYF_4 . В [7] описано длительное сохранение метастабильной смеси модификаций, полученных соосаждением из водного раствора.

Кристаллические матрицы α - $\text{Na}_{0.5-x}\text{R}_{0.5+x}\text{F}_{2+2x}$ с флюоритовой структурой более легкоплавки, чем основные флюоритовые матрицы MF_2 ($M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$). Их температуры плавления на 300 – 400°C ниже температур плавления CaF_2 и BaF_2 . Твердость α - $\text{Na}_{0.5-x}\text{R}_{0.5+x}\text{F}_{2+2x}$ (330 – 420 кг/мм²) в 2 – 5.5 раза превышает твердость промышленных оптических фторидных однокомпонентных кристаллов MF_2 . Для получения монокристаллов α - $\text{Na}_{0.5-x}\text{R}_{0.5+x}\text{F}_{2+2x}$ используют все основные методы: Стокбаргера–Бриджмена, Чохральского, Штобера, раствора в расплаве, твердофазного отжига.

Несмотря на многолетние исследования химических взаимодействий в системах NaF-RF_3 ($R = \text{Y}, \text{La-Lu}$) [8–10], остались нерешенными вопросы, касающиеся дефектного (кластерного) строения флюоритовых нестехиометрических фаз α - $\text{Na}_{0.5-x}\text{R}_{0.5+x}\text{F}_{2+2x}$ и его зависимости от качественного (R) и количественного (x) состава и температуры (T).

Методом дифракции рентгеновских лучей и нейтронов (в разное время и на разных приборах) изучены структуры трех кристаллов: α - $\text{Na}_{0.5-x}\text{R}_{0.5+x}\text{F}_{2+2x}$ с $R = \text{Y}$ [11], Ho и Yb [12]. Установлено, что в α - $\text{Na}_{0.5-x}\text{R}_{0.5+x}\text{F}_{2+2x}$ образуются кластеры структурных дефектов, обогащенные ионами R^{3+} [11, 12]. При понижении температуры кластеры склонны к агломерации с образованием упорядоченных фаз. В упорядоченных кристаллах кластеры становятся структурными единицами с дальним порядком расположения.

Фазы α - $\text{Na}_{0.5-x}\text{R}_{0.5+x}\text{F}_{2+2x}$ относятся к классу наноструктурированных кристаллов [13]. Этот обширный класс включает в себя кристаллы $M_{1-x}R_x\text{F}_{2+x}$ ($M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) также со структурой типа флюорита. Кластерные участки наноструктурированных кристаллов обогащены РЗЭ и имеют отличную от матричной составляющей локальную структуру.

Образование кластеров дефектов является одной из причин двулучепреломления кубических кристаллов α - $\text{Na}_{0.5-x}\text{R}_{0.5+x}\text{F}_{2+2x}$, полученных из расплава методом Бриджмена [14]. Многочисленные исследования методами спектроскопии [15], ЭПР [16], ЯМР [17, 18], измерения диффузного рассеяния нейтронов [19] подтверждают наноструктурированность кристаллов [13]. Во флюоритовой матрице присутствуют обогащенные РЗЭ дефектные области.

Одним из эффективных методов получения информации о строении наноструктурированных кристаллов на нанометровом уровне является

метод дифракции электронов. Он позволяет изучить кластерные агломерации нанометровых размеров, которые не обнаруживаются ни оптическими, ни рентгенодифракционными методами, определить реальную структуру исследуемых кристаллов на нанометровом уровне и установить структурный тип включений во флюоритовой матрице.

Наноструктурированность кристаллов α - $\text{Na}_{0.5-x}\text{R}_{0.5+x}\text{F}_{2+2x}$ подтверждена исследованием их структуры методом дифракции электронов [20–23]. В $\text{Na}_{0.41}\text{Y}_{0.59}\text{F}_{2.18}$ наблюдали участки упорядоченной фазы в форме дисков. Расположение анионов фтора внутри каждого участка описано как комбинация кубов и двух кубооктаэдров.

Для исследования методом дифракции электронов в настоящей работе выбраны кристаллы с $R = \text{Dy}$ и Yb , поскольку они представляют собой двойные системы NaF-RF_3 с различным характером образования упорядоченных фаз. В системе NaF-DyF_3 [9] упорядоченные фазы не обнаружены. Система NaF-YbF_3 [9] характеризуется наибольшим количеством упорядоченных фаз среди всех систем NaF-RF_3 . В ней обнаружены как минимум три упорядоченные фазы со сверхструктурой на основе флюорита.

Несмотря на многочисленные достоинства материалов α - $\text{Na}_{0.5-x}\text{R}_{0.5+x}\text{F}_{2+2x}$, их структура и основные свойства недостаточно изучены. Сложившиеся по данным [1] представления о структуре и химических свойствах фаз в системах NaF-RF_3 ($R = \text{La-Lu}, \text{Y}$) нуждаются в уточнении. От этого зависят задачи оптимизации этих кристаллических сред как эффективных ап-конвертеров.

Целью исследования было изучение методом рентгеновской дифракции эволюции дефектной (кластерной) структуры нестехиометрических флюоритовых фаз α - $\text{Na}_{0.5-x}\text{R}_{0.5+x}\text{F}_{2+2x}$ с конгруэнтным плавлением ($R = \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Lu}, \text{Y}$) при 293 и 85 К и методом дифракции электронов возможной природы химической неоднородности на нанометровом уровне термически необработанных (*as grown*) кристаллов с $R = \text{Dy}$ и Yb .

Работа состоит из двух частей. В первой части методами рентгеновской и электронной дифракции изучена структура α - $\text{Na}_{0.35}\text{Dy}_{0.65}\text{F}_{2.30}$ и на примере этого кристалла изложена методика построения кластерной модели α - $M_{0.5-x}\text{R}_{0.5+x}\text{F}_{2+2x}$ ($M = \text{Na}, \text{K}$). Во второй части, планируемой к отдельной публикации, будут представлены структурные данные α - $\text{Na}_{0.4}\text{R}_{0.6}\text{F}_{2.2}$ с $R = \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Lu}, \text{Y}$, результаты изучения кристалла α - $\text{Na}_{0.4}\text{Yb}_{0.6}\text{F}_{2.2}$ методом дифракции электронов и модель изменения кластерной структуры α - $\text{Na}_{0.5-x}\text{R}_{0.5+x}\text{F}_{2+2x}$ по ряду R .

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Рост кристаллов. Внешний вид изученного в первой части работы кристалла α - $\text{Na}_{0.35}\text{Dy}_{0.65}\text{F}_{2.30}$, а также кристаллов α - $\text{Na}_{0.4}\text{R}_{0.6}\text{F}_{2.2}$ ($R = \text{Ho-Lu}, \text{Y}$),

изученных во второй части работы, представлен на рис. 1. Кристаллы с $R = \text{Dy}–\text{Yb}$, Y получены методом Бриджмена [14]. Кристалл с $R = \text{Lu}$ выращен в аналогичных условиях по международной программе поиска сцинтилляторов для Большого адронного коллайдера [24]. Содержание примеси кислорода 0.003 мас. % в исследуемых кристаллах определено методом вакуум-плавления [25, 26].

Изучение структуры $\alpha\text{-Na}_{0.35}\text{Dy}_{0.65}\text{F}_{2.30}$ методом рентгеновской дифракции. Образцы для исследований отобраны из конусных частей кристаллических буль. Кристалл $\alpha\text{-Na}_{0.35}\text{Dy}_{0.65}\text{F}_{2.30}$ изучен методом рентгеновской дифракции при 293 и 85 К на монокристалльном рентгеновском дифрактометре XtaLAB Synergy-DW (Rigaku, Япония) с вращающимся анодом ($\text{AgK}\alpha$ -излучение) с детектором Rigaku HyPix Arc 150° и температурной приставкой Cobra Plus (Oxford Cryosystems). Дифракционные данные обработаны с помощью программы CrysAlisPro версии 171.42.72 (Agilent Technologies). Параметры дифракционных экспериментов приведены в табл. 1.

Образцы для исследований методом дифракции электронов размалывали в агатовой ступке и затем готовили суспензию в гексане C_6H_{14} с помощью ультразвукового диспергирования. Суспензия, содержащая частицы размером 1–5 мкм, осаждалась на тонкие углеродные пленки на поддерживающих бериллиевых сетках. Дифракционное исследование проводили в электронном микроскопе JEM-2000FX (JEOL), оборудованном системой элементного энергодисперсионного анализа INCA (Oxford Instruments). Ускоряющее напряжение составляло 150 кВ. Картины дифракции электронов получены с области размером ~ 0.5 мкм.

Уточнение структуры проведено в рамках пр. гр. $Fm\bar{3}m$ с использованием программы Jana2020 [27]. В экспериментальный массив интенсивностей введены поправки на поглощение для сферического образца, поляризацию, фактор Лоренца и изотропную экстинкцию в приближении Беккера–Коппенса [28] (I тип, угловое распределение Лоренца блоков мозаики). При уточнении ангармонических компонент тензора тепловых колебаний атомов использовано разложение температурного множителя в ряд Грама–Шарлье [29]. Уточнение структурных параметров МНК проведено по усредненному массиву данных по модулям $|F|$ с использованием атомных кривых рассеяния и поправок на аномальное рассеяние [29].

Разностные карты Фурье электронной плотности кристалла $\alpha\text{-Na}_{0.65}\text{Dy}_{0.35}\text{F}_{2.30}$ при 293 и 85 К показаны на рис. 2а, 2б соответственно. Сплошными и пунктирными линиями обозначены положительная и отрицательная электронная плотность. Координаты указаны в долях элементарной ячейки. Разности получены вычитанием вкладов катионов Na^+ и Dy^{3+} ($\text{Na}_{(4a)}$ и $\text{Dy}_{(4a)}$) в позиции 4а и матричных анионов $\text{F}_{(8c)}$, для которых уточнена заселенность занимаемой ими позиции 8с. Параметры атомных смещений уточнены в изотропном приближении. Изолинии показаны с шагом 0.2 \AA^{-3} . Карты, рассчитанные по экспериментальным данным, полученным при 293 К (рис. 2а), качественно не отличаются от карт при 85 К (рис. 2б). Максимумы электронной плотности, соответствующие межузельным анионам, обозначены на рис. 2а $\text{F}_{(48f)}$, $\text{F}_{(32j)1}$ и $\text{F}_{(32j)3}$. Нижний индекс указывает занимаемую анионом позицию (в скобках) и ее порядковый номер согласно удаленности от матричного аниона (если таких позиций несколько).

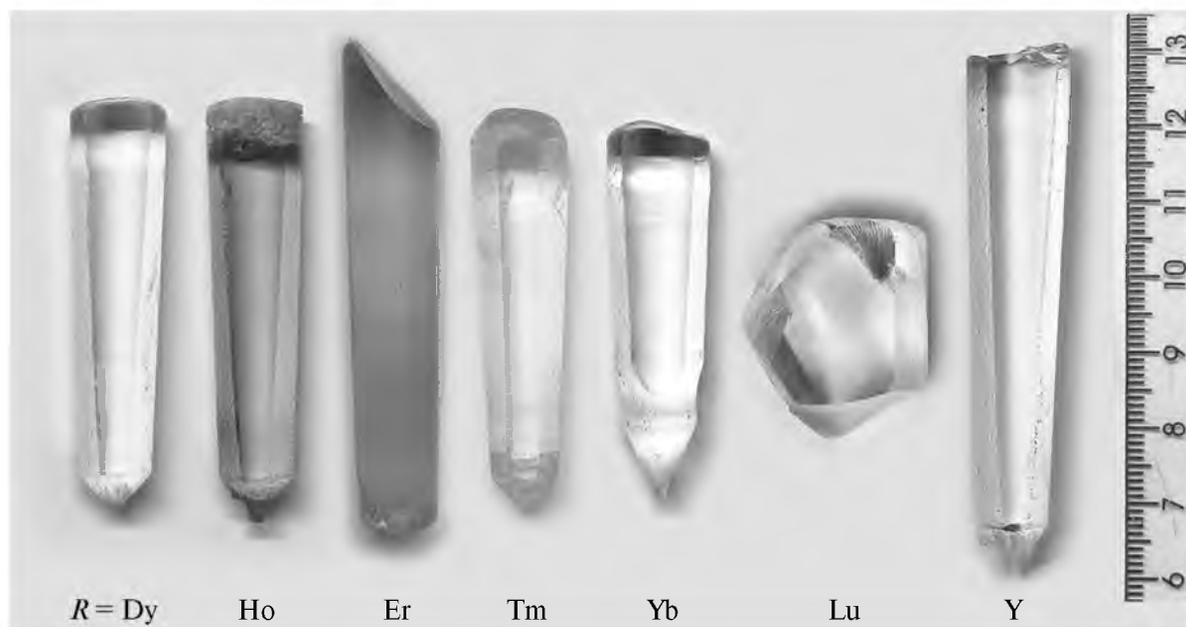


Рис. 1. Кристаллы $\alpha\text{-Na}_{0.5-x}\text{R}_{0.5+x}\text{F}_{2+2x}$ ($R = \text{Dy}–\text{Lu}$, Y).

Таблица 1. Экспериментальные данные, кристаллографические характеристики и результаты уточнения структуры $\alpha\text{-Na}_{0.35}\text{Dy}_{0.65}\text{F}_{2.30}$ при 293 и 85 К

$T, ^\circ\text{C}$	293	85
Сингония, пр. гр., Z	Кубическая, $Fm\bar{3}m, 4$	
$a, \text{Å}$	5.5549(1)	5.5377(1)
$V, \text{Å}^3$	171.41(1)	169.820(9)
$D_x, \text{г} \times \text{см}^{-3}$	6.1130	6.1551
$\mu, \text{мм}^{-1}$	15.229	15.28
T_{\min}, T_{\max}	0.1273, 0.2228	0.1246, 0.2212
Форма образца, цвет	Сферическая, желтый	
Диаметр образца, мм	0.20	
Длина волны; $\lambda, \text{Å}$	$\text{AgK}\alpha; 0.560873$	
$\theta_{\min} - \theta_{\max}, \text{град}$	5.01–72.14	5.03–72.84
Число измеренных отражений/независимых, R_{int}	4827/219, 0.0432	4827/219, 0.0546
Метод уточнения	МНК по F	
Весовая схема	$w = 1/(\sigma^2(F) + 0.000064F^2)$	
Число уточняемых параметров/ограничений	20/1	20/1
$R/wR, \%$	1.02/1.34	1.27/1.55
$\Delta\rho_{\min}/\Delta\rho_{\max}, \text{э} \cdot \text{Å}^{-3}$	–0.41/0.36	–0.48/0.59
Критерий достоверности	1.07	1.29

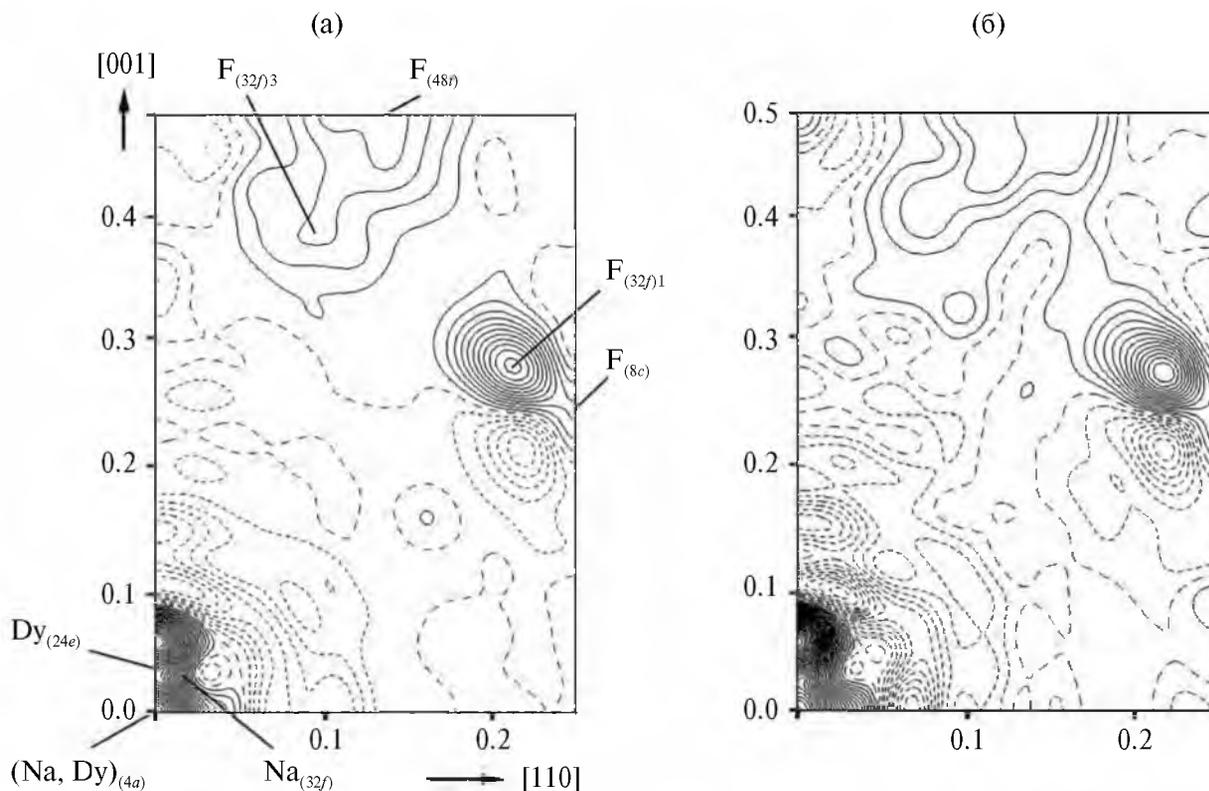


Рис. 2. Разностные карты Фурье электронной плотности $\alpha\text{-Na}_{0.35}\text{Dy}_{0.65}\text{F}_{2.30}$ в плоскости (110) при 293 (а) и 85 К (б). Шаг изолиний 0.2Å^{-3} .

Характер распределения электронной плотности вблизи $F_{(8c)}$ свидетельствует о динамических смещениях анионов матрицы. Учет ангармонизма тепловых колебаний анионов $F_{(8c)}$ до третьего порядка разложения привел к частичному устранению максимумов и полному устранению минимумов электронной плотности. Остаточная электронная плотность принадлежит смещенным (релаксировавшим) анионам матрицы, обозначенным $F_{(32f)1}$. Координаты, заселенности позиций и эквивалентные параметры атомных смещений $\alpha\text{-Na}_{0.35}\text{Dy}_{0.65}\text{F}_{2.30}$ при 293 и 85 К представлены в табл. 2.

Изучение кристаллов $\alpha\text{-Na}_{0.35}\text{Dy}_{0.65}\text{F}_{2.30}$ методом дифракции электронов. На рис. 3 показаны картины дифракции электронов от образца $\alpha\text{-Na}_{0.35}\text{Dy}_{0.65}\text{F}_{2.30}$ вдоль осей различных зон. Их главной особенностью является присутствие на проекциях вдоль осей зон [100] и [110] сверхструктурных отражений, дополнительных к отражениям флюоритовой ячейки. Они имеют слабую интенсивность и размыты, вытянуты вдоль направлений $\langle 100 \rangle$ обратной решетки. Наличие дополнительных отражений указывает на то, что в структуре образца $\alpha\text{-Na}_{0.35}\text{Dy}_{0.65}\text{F}_{2.30}$ наряду с матричной флюоритовой фазой присутствуют области с упорядоченной фазой. Они имеют форму пластин толщиной ~ 5 нм — девять элементарных ячеек флюорита с параметром ~ 5.55 Å состава $\text{Na}_{0.375}\text{Dy}_{0.625}\text{F}_{3.25}$ [30]. Исходя из направлений вытянутости сверхструктурных отражений можно заключить, что

пластинки упорядоченной фазы сопрягаются с флюоритовой матрицей по плоскостям {100}.

На картинах дифракции электронов в $\alpha\text{-Na}_{0.35}\text{Dy}_{0.65}\text{F}_{2.30}$ также присутствуют линии диффузного рассеяния, отмеченные на рис. 3 наклонными стрелками. Их присутствие означает, что во флюоритовой матрице $\alpha\text{-Na}_{0.35}\text{Dy}_{0.65}\text{F}_{2.30}$ наряду с пластинчатыми выделениями фазы со сверхструктурным упорядочением присутствуют выделения с размерами ~ 5.55 Å, что соответствует одной элементарной ячейке флюорита состава $\text{Na}_{0.375}\text{Dy}_{0.625}\text{F}_{3.25}$ [30].

Диффузное рассеяние на дифракционных картинах в виде различных локализованных линий в разных дифракционных зонах (а не изотропный вариант) указывает на то, что выделения нанометровых размеров имеют определенную форму. Пересечение поверхности диффузного рассеяния сферой Эвальда формирует линии диффузного рассеяния на дифракционных картинах.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Наноструктурированность кристаллов подразумевает группировку примеси в матрице и разделение дефектной структуры на кластерную и матричную составляющие.

Дефектная структура кристаллов $M_{1-x}R_xF_{2+x}$ ($M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) изучена достаточно хорошо. Известно, что уже при концентрациях порядка $x = 0.001$ вся примесь РЗЭ сосредоточена в

Таблица 2. Координаты атомов, заселенности позиций (q) и эквивалентные параметры атомных смещений (U_{eq}) в структуре $\alpha\text{-Na}_{0.35}\text{Dy}_{0.65}\text{F}_{2.30}$ при 293 и 85 К

T, K	Атом	Позиция	q	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{eq}}, \text{\AA}^2$
293	$\text{Na}_{(4a)}$	$4a$	0.224(2)	0	0	0	0.0126(6)
	$\text{Dy}_{(4a)}$	$4a$	0.357(1)	0	0	0	0.0126(6)
	$\text{Na}_{(32f)}$	$32f$	0.016(2)	0.038(3)	0.038(3)	0.038(3)	0.009(2)
	$\text{Dy}_{(24e)}$	$24e$	0.049(1)	0.031(2)	0	0	0.0139(4)
	$F_{(8c)}$	$8c$	0.623(2)	0.25	0.25	0.25	0.0293(8)
	$F_{(32f)1}$	$32f$	0.037(2)	0.292(3)	0.292(3)	0.292(3)	0.016(3)
	$F_{(48i)}$	$48i$	0.042(2)	0.143(5)	0.143(5)	0.5	0.042(10)
	$F_{(32f)3}$	$32f$	0.031(2)	0.411(5)	0.411(5)	0.411(5)	0.034(10)
85	$\text{Na}_{(4a)}$	$4a$	0.253(2)	0	0	0	0.0098(3)
	$\text{Dy}_{(4a)}$	$4a$	0.395(2)	0	0	0	0.0098(3)
	$\text{Na}_{(32f)}$	$32f$	0.012(1)	0.041(4)	0.041(4)	0.041(4)	0.003(1)
	$\text{Dy}_{(24e)}$	$24e$	0.043(1)	0.034(2)	0	0	0.0115(6)
	$F_{(8c)}$	$8c$	0.566(3)	0.25	0.25	0.25	0.021(1)
	$F_{(32f)1}$	$32f$	0.058(3)	0.286(4)	0.286(4)	0.286(4)	0.018(3)
	$F_{(48i)}$	$48i$	0.040(2)	0.141(4)	0.141(4)	0.5	0.031(6)
	$F_{(32f)3}$	$32f$	0.028(2)	0.426(6)	0.426(6)	0.426(6)	0.028(9)

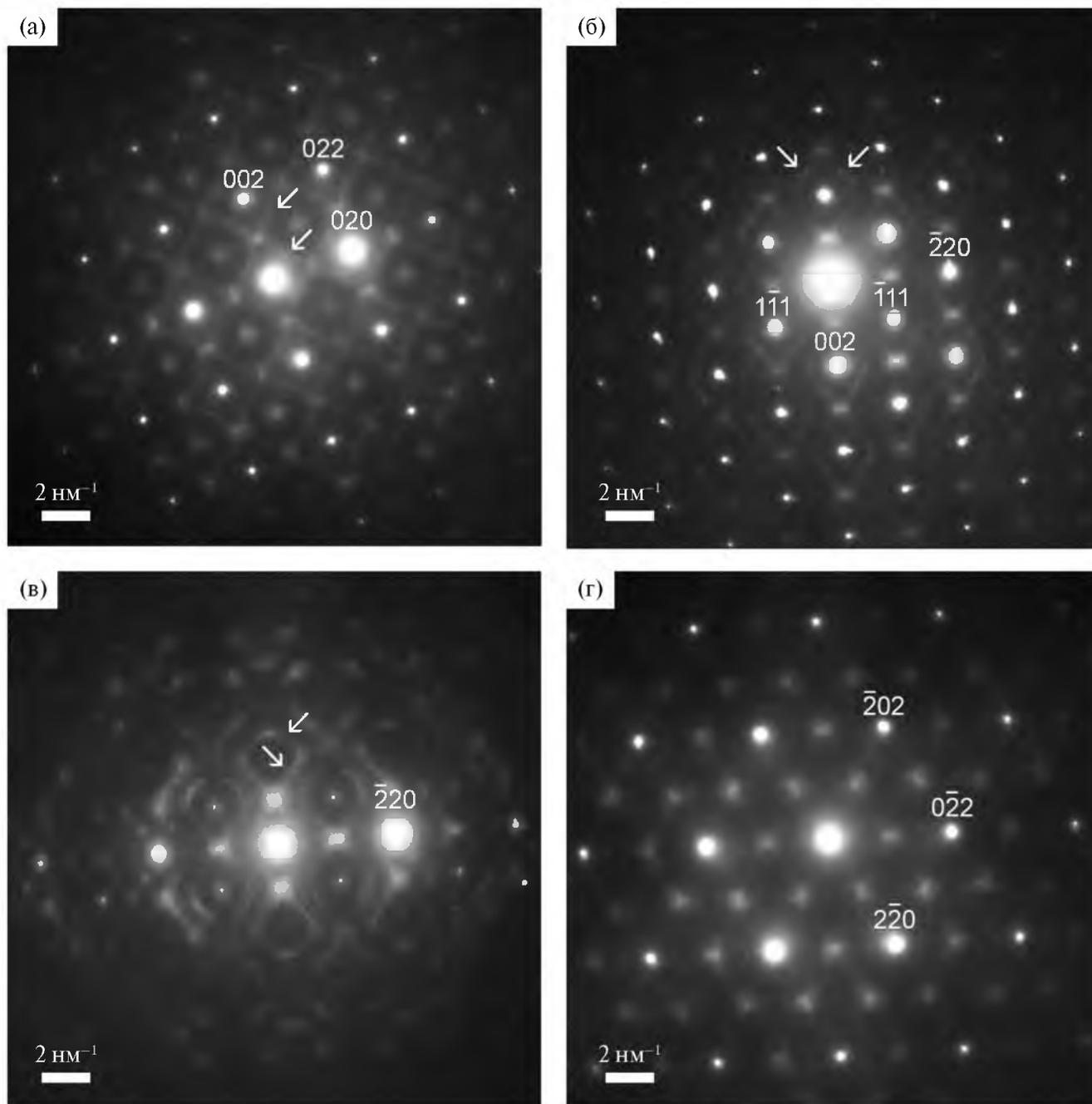


Рис. 3. Картины электронной дифракции образца $\alpha\text{-Na}_{0.35}\text{Dy}_{0.65}\text{F}_{2.30}$, проекции вдоль осей зон: а – [100], б – [110], в – отклоненной [110], г – [111]. Наклонными стрелками указаны линии диффузного рассеяния.

кластерах дефектов (кластерная составляющая структуры) [16]. Матричная составляющая кристаллов имеет структуру типа CaF_2 и дефектов не содержит.

Дефектная структура кристаллов $\alpha\text{-Na}_{0.5-x}\text{R}_{0.5+x}\text{F}_{2+2x}$ в отличие от $M_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$ изучена неполно. Структурных данных для $\alpha\text{-K}_{0.5-x}\text{R}_{0.5+x}\text{F}_{2+2x}$ нет. Присутствие в системах KF-RF_3 упорядоченных фаз с производной от флюорита структурой [31–33] позволяет

использовать их для моделирования дефектной структуры $\alpha\text{-Na}_{0.5-x}\text{R}_{0.5+x}\text{F}_{2+2x}$.

Одно из отличий кристаллов $\alpha\text{-M}_{0.5-x}\text{R}_{0.5+x}\text{F}_{2+2x}$ от кристаллов $M_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$ заключается в их матричной составляющей. При флюоритовой стехиометрии (M^+, R^{3+}) F_2 флюоритовая катионная подрешетка содержит дефекты сортности катионов. Различие их размеров в рядах M^+ (Na, K) и R^{3+} (Y, La–Lu) может вызвать смещение межузельных анионов из позиций флюоритовой структуры для

выравнивания межатомных расстояний между разноразными катионами.

В настоящей работе унифицированная кластерная модель [34] строения наноструктурированных кристаллов со структурой типа флюорита дополнена их матричной составляющей и применена к первому представителю изучаемого ряда $\alpha\text{-Na}_{0.5-x}\text{R}_{0.5+x}\text{F}_{2+2x}$ ($R = \text{Dy-Lu, Y}$) – кристаллу $\alpha\text{-Na}_{0.35}\text{Dy}_{0.65}\text{F}_{2.30}$. Этот кристалл выбран для методической части моделирования, поскольку в нем межузельные анионы занимают максимальное число кристаллографических позиций среди кристаллов, исследуемых в настоящем цикле работ.

Модель кластерной составляющей дефектной структуры кристаллов $\alpha\text{-M}_{0.5-x}\text{R}_{0.5+x}\text{F}_{2+2x}$

Структуры $M_{1-x}R_x\text{F}_{2+x}$ и $\alpha\text{-M}_{0.5-x}\text{R}_{0.5+x}\text{F}_{2+2x}$ содержат дефектные области, называемые кластерами. Их конфигурации описывает унифицированная модель [34]. Кластеры имеют форму куба, в центрах граней и в вершинах которого расположены катионы с разными координационными числами. Их координационные полиэдры показаны на рис. 4. Кластер назван октаэдро-кубическим согласно конфигурациям, образуемым входящими в его состав катионами. Октаэдрическую часть формируют катионы в центрах граней куба, кубическую часть – катионы, расположенные в его вершинах.

Кластер компенсирует избыточный положительный заряд, вносимый в структуру катионами R^{3+} . Межузельные анионы, компенсирующие избыточный заряд, образуют группировки. Эти анионы обозначены на рис. 4 темными и светлыми шарами. Ядром кластера является кубооктаэдрическая анионная группировка $\{F_{12}\}$, образованная межузельными анионами $F_{(48f)}$ и $F_{(32f)3}$. Анионы $F_{(48f)}$ формируют правильные кубооктаэдры $\{F_{(48f)}\}_{12}$, на

основе которых построены октаэдро-кубические кластеры *i*-типа (рис. 4а). Анионы $F_{(32f)3}$ образуют искаженные кубооктаэдры $\{F_{(32f)3}\}_{12}$, составляющие основу кластера *f*-типа (рис. 4б). Внутри искаженного кубооктаэдра могут располагаться до четырех смещенных из позиций 8с матричных (релаксировавших) анионов $F_{(32f)1}$ (рис. 4б). Внутри правильного кубооктаэдра в упорядоченных фазах $M_4R_3F_{17}$ ($M = \text{Sr, Ba}; R = \text{Y, Yb, Lu}$) [35, 36] с производной от флюорита структурой располагаются два аниона. Анионы $F_{(32f)1}$ могут находиться также на периферии кластеров.

Переходное между *f* и *i* состояние характеризуется октаэдро-кубическим кластером гибридного *f-i*-типа (рис. 5) [37]. Он присутствует в качестве структурной единицы в низкотемпературной (упорядоченной) фазе $\beta\text{-KR}_3\text{F}_{10}$ [38, 39] и содержит все типы межузельных анионов, встречающиеся в наноструктурированных кристаллах со структурой типа флюорита.

Тип структуры кластерных областей в таких кристаллах отличен от типа флюорита. Дальний порядок в расположении кластеров в наноструктурированных кристаллах отсутствует, поэтому такие кристаллы сохраняют кубическую симметрию. Распределение катионов по позициям в октаэдро-кубическом кластере происходит согласно их размерам. Большие по размеру катионы располагаются в вершинах элементарной ячейки, поскольку при таком расположении объем их координационного полиэдра наибольший. Меньшие по размеру катионы располагаются в центрах граней элементарной ячейки в полиэдрах меньшего объема. В кластере *f-i*-типа в структуре $\beta\text{-KR}_3\text{F}_{10}$ в центрах граней элементарной ячейки расположены катионы R^{3+} .

При достижении некоторого критического значения соотношения размеров гетеровалентных катионов $M^{2+}(\text{Na}^+)$ и R^{3+} в кристалле происходит смена типа кластера. Это значение определено для каждого ряда $M_{1-x}R_x\text{F}_{2+x}$ и $\alpha\text{-M}_{0.5-x}\text{R}_{0.5+x}\text{F}_{2+2x}$ по рентгеновским дифракционным данным. Катионы в кристаллах с критическим соотношением размеров занимают в октаэдро-кубическом кластере любые позиции. Особенностью флюоритовых наноструктурированных кристаллов $\alpha\text{-M}_{0.5-x}\text{R}_{0.5+x}\text{F}_{2+2x}$ является большая концентрация примеси *R*, часть которой входит и в матричную составляющую кристалла. Ее модель разработана в настоящей работе впервые.

Использование кристаллической структуры MRF_4 для моделирования матричной и кластерной составляющих структуры $\alpha\text{-M}_{0.5-x}\text{R}_{0.5+x}\text{F}_{2+2x}$

Матричная составляющая кристаллов $\alpha\text{-M}_{0.5-x}\text{R}_{0.5+x}\text{F}_{2+2x}$ имеет состав MRF_4 . Используем структуру соединений MRF_4 для моделирования дефектной структуры $\alpha\text{-M}_{0.5-x}\text{R}_{0.5+x}\text{F}_{2+2x}$.

NaRF_4 имеет структуру типа флюорита [40] и состоит из статистически расположенных в позиции

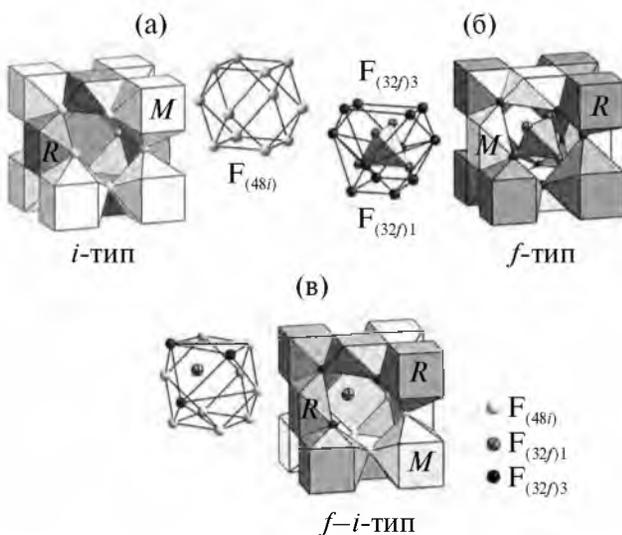


Рис. 4. Октаэдро-кубический кластер в структуре флюоритовых наноструктурированных кристаллов: а – *i*-типа, б – *f*-типа, в – *f-i*-типа.

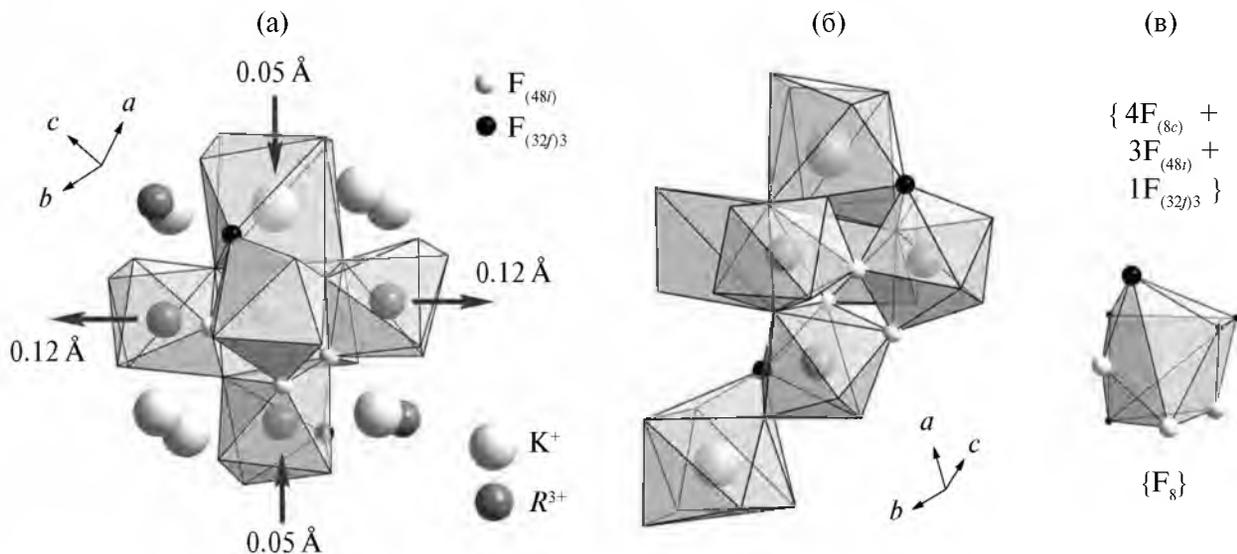


Рис. 5. Матричный кластер в структуре KRF_4 ($R = Y, Ho, Er, Tm, Yb$) (а) и его октаэдрическая часть (б). Ядро $\{F_8\}$ кластера, состоящее из четырех анионов $F_{(8c)}$, трех анионов $F_{(48f)}$ и одного аниона $F_{(32f)3}$ (в).

4а пр. гр. $Fm\bar{3}m$ катионов Na^+ и R^{3+} в соотношении 1 : 1. Анионный мотив матрицы согласно [40] дефектов не содержит. Смещений катионов из позиции 4а нет. Полиморфизм $NaRF_4$ [40] не обнаружен.

Соединение KRF_4 ($R = Y, Ho, Er, Tm, Yb$) является одним из компонентов квазибинарных систем KRF_4-RF_3 . Оно кристаллизуется в тригональной сингонии [32]. Его структура является производной от структуры флюорита. В ней можно выделить октаэдро-кубический кластер (рис. 5а, 5б) с анионным ядром $\{F_8\}$ (рис. 5в). Ядро состоит из четырех анионов $F_{(8c)}$, трех анионов $F_{(48f)}$ и одного аниона $F_{(32f)3}$. Назовем такой кластер матричным, поскольку соединения типа MRF_4 представляют матричную составляющую $\alpha-M_{0.5-x}R_{0.5+x}F_{2+2x}$.

Особенностью матричного октаэдро-кубического кластера в KRF_4 (рис. 5а, 5б) является смешанный катионный состав. Его октаэдрическая часть содержит четыре катиона R^{3+} и два катиона K^+ , а кубическая часть — два катиона R^{3+} и шесть катионов K^+ . В октаэдрической части матричного кластера анионы $F_{(48f)}$ соединяют координационные полиэдры одинаковых катионов R^{3+} , анионы $F_{(32f)3}$ — координационные полиэдры разносортных катионов R^{3+} и K^+ (рис. 5б).

Смещения катионов октаэдрической части кластера в KRF_4 , показанные на рис. 5а, 5б стрелками, рассчитаны относительно граней куба, образованного восемью катионами кубической части кластера (двумя R^{3+} и шестью K^+). Выбор катионов кубической части кластера в качестве базовых для расчета смещений обусловлен их незначительными смещениями (менее 0.02 Å) относительно центра кластера. Катионы октаэдрической части кластера смещены вдоль оси 4 относительно центра кластера: два катиона R^{3+} на ~0.12 Å в направлении от

центра кластера и две пары катионов K^+ и R^{3+} на ~0.1 и 0.05 Å к центру кластера (рис. 5а).

Анализ структурных данных для соединений MRF_4 применительно к моделированию дефектной структуры $\alpha-M_{0.5-x}R_{0.5+x}F_{2+2x}$ проведен впервые. Из него следует, что: в ее матричной составляющей возможно присутствие межзельных анионов ($F_{(48f)}$ и $F_{(32f)3}$); ядро кластера, октаэдрическая часть которого состоит только из катионов R^{3+} , образовано анионами $F_{(48f)}$; присутствие в ядре анионов $F_{(32f)3}$ является следствием разносортного состава (M^{2+} , R^{3+}) октаэдрической части кластера; расположенные в противоположных вершинах октаэдрической части катионы R^{3+} смещаются вдоль оси 4 в направлении от центра кластера.

Результаты проведенного анализа могут быть применены к разработке модели дефектной структуры как матричной, так и кластерной составляющих наноструктурированных кристаллов со структурой флюорита.

Зависимость дефектной кристаллической структуры от температуры и концентрации RF_3

Модель температурной зависимости дефектной структуры флюоритовых наноструктурированных кристаллов основана на полиморфизме соединений KR_3F_{10} [37]. Структура низкотемпературной модификации $\beta-KYb_3F_{10}$ (рис. 6а) построена только из кластеров $f-i$ -типа [38]. Структура $\beta-KEr_3F_{10}$, устойчивого при более высокой температуре, чем $\beta-KYb_3F_{10}$ (рис. 6б), состоит из чередующихся слоев кластеров i - и $f-i$ -типа [39]. Структура высокотемпературной модификации $\alpha-KY_3F_{10}$ (рис. 6в) построена только из кластеров i -типа [33]. На рис. 6 показаны только октаэдрические части октаэдро-кубического кластера. Полиэдры кластеров

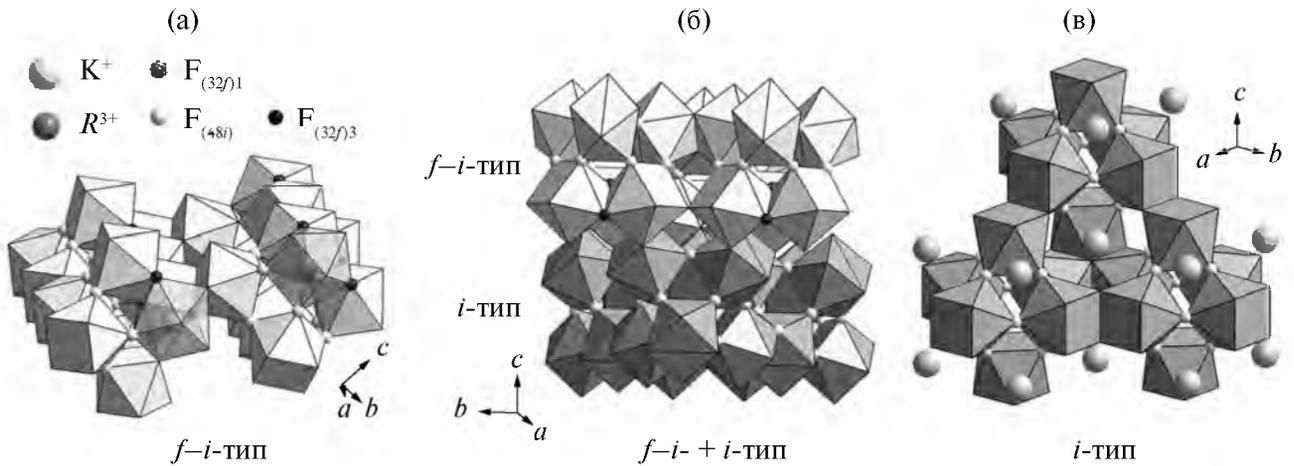


Рис. 6. Структура: а – $\beta\text{-KYb}_3\text{F}_{10}$, построенная из кластеров $f\text{-}i$ -типа; б – $\beta\text{-KEr}_3\text{F}_{10}$ из чередующихся слоев октаэдрокубических кластеров i - и $f\text{-}i$ -типов; в – $\alpha\text{-KY}_3\text{F}_{10}$ из кластеров i -типа.

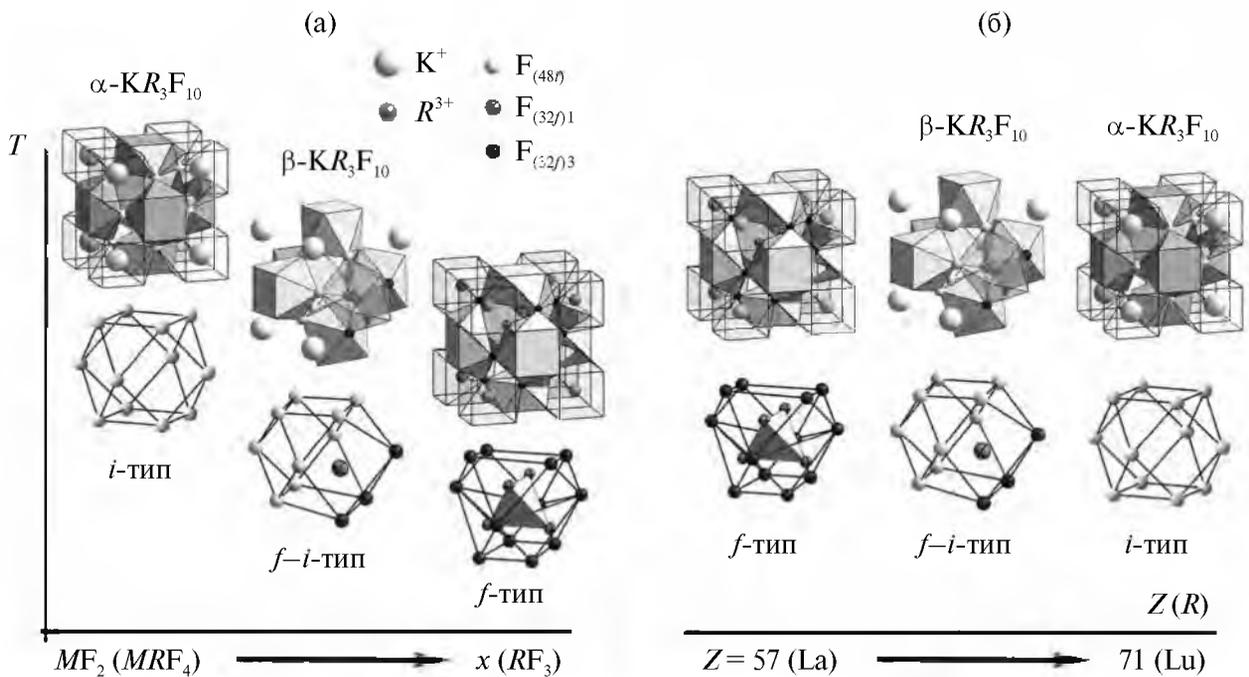


Рис. 7. Зависимость конфигурации октаэдрокубического кластера в наноструктурированном кристалле со структурой типа флюорита от: а – концентрации RF_3 , б – атомного номера Z РЗЭ.

i -типа темные, полиэдры кластеров $f\text{-}i$ -типа – светлые. Шарами обозначены анионы, занимающие в структуре межузельные позиции: светлые шары – анионы $\text{F}_{(48)}$, темные – $\text{F}_{(32)3}$, штрихованные – $\text{F}_{(32)1}$.

Согласно модели дефектной структуры [37] зависимость от температуры конфигурации анионного ядра октаэдрокубического кластера во флюоритовых наноструктурированных кристаллах (рис. 7а) отражает температурные изменения соединения KR_3F_{10} при полиморфных превращениях. Концентрационные изменения конфигурации ядра кластера (рис. 7б) основаны на многочисленных

структурных данных. Кластеры i -типа образуются при высоких температурах и низкой концентрации RF_3 . При понижении температуры и повышении концентрации RF_3 формируются гибридные кластеры $f\text{-}i$ -типа. Модель предполагает, что при дальнейшем понижении температуры и повышении концентрации R образуются кластеры f -типа.

Октаэдрокубический кластер универсален. Он описывает дефектную, производную от флюорита структуру $\alpha\text{-}M_{0.5-x}R_{0.5+x}\text{F}_{2+2x}$ и $M_{1-x}R_x\text{F}_{2+x}$ в широком диапазоне M , R и x в пределах существования фазы [34]. Применим модель строения флюоритовых наноструктурированных кристаллов [34, 37],

дополненную в настоящей работе моделью матричной составляющей, для описания дефектной структуры $\alpha\text{-Na}_{0.35}\text{Dy}_{0.65}\text{F}_{2.30}$ и ее зависимости от температуры.

Дефектная кристаллическая структура $\alpha\text{-Na}_{0.35}\text{Dy}_{0.65}\text{F}_{2.30}$ по данным рентгеновской дифракции

Анализ структуры анионной подрешетки $\alpha\text{-Na}_{0.35}\text{Dy}_{0.65}\text{F}_{2.30}$. В кристалле $\alpha\text{-Na}_{0.35}\text{Dy}_{0.65}\text{F}_{2.30}$ обнаружены все типы дефектов анионной решетки, встречающиеся в наноструктурированных кристаллах со структурой флюорита. Они представляют анионные вакансии в позициях $8c$ и межузельные анионы в двух позициях $32f$ ($F_{(32f)1}$ и $F_{(32f)3}$) и одной $48i$ ($F_{(48i)}$) пр. гр. $Fm\bar{3}m$. Согласно данным рентгеновской дифракции кристалл $\alpha\text{-Na}_{0.35}\text{Dy}_{0.65}\text{F}_{2.30}$ может содержать октаэдро-кубические кластеры всех типов (f -, $f-i$ - и i -) (рис. 4). Возможны пять вариантов строения кластерной

составляющей его дефектной структуры: $f + f-i$, $f-i + i$, $f + i$, $f + f-i + i$, $f-i$.

На основе структурных данных о соединении KR_3F_{10} можно предположить, что в $\alpha\text{-M}_{0.5-x}\text{R}_{0.5+x}\text{F}_{2+2x}$ наиболее вероятно образование октаэдро-кубического кластера гибридного $f-i$ -типа с количеством анионов $F_{(48i)}$ и $F_{(32f)3}$, кратным трем (три, шесть или девять односортовых анионов в ядре кластера). Поэтому отношение количества анионов $F_{(48i)}$ к количеству $F_{(32f)3}$ должно составлять $9 : 3$ ($f + f-i$), $6 : 6$ ($f + f-i + i$) или $3 : 9$ ($f-i + i$).

Полагаем, что пятый вариант конфигурации кластера в $\alpha\text{-Na}_{0.35}\text{Dy}_{0.65}\text{F}_{2.30}$ (только гибридный $f-i$ -тип) не реализуется, поскольку отношение количества анионов $F_{(48i)}$ к количеству $F_{(32f)3}$ в данном кристалле составляет $2 : 1$ (на восемь анионов $F_{(48i)}$ приходится четыре аниона $F_{(32f)3}$).

В табл. 3 представлены количественный состав ядер октаэдро-кубического кластера и число

Таблица 3. Количество анионов в ядрах октаэдро-кубических кластеров (в атомах на одну элементарную ячейку) и количество дефектов в матричной составляющей кристалла $\alpha\text{-Na}_{0.35}\text{Dy}_{0.65}\text{F}_{2.30}$ в четырех моделях его дефектной структуры при 293 и 85 К

Модель	Анион (катион)	293				85			
		1	2	3	4	1	2	3	4
Кластеры + матрица	$F_{(48i)}$	2.016				1.920			
	$F_{(32f)3}$	0.992				0.896			
	$F_{(32f)1}$	1.216				1.856			
	V	3.024				3.472			
	$(F_{(48i)} + F_{(32f)3})/V$	0.994				0.811			
Кластеры	$F_{(48i)}:F_{(32f)3}$	9:3	3:9		6:6	9:3	3:9		6:6
	${}^k\text{Dy}_{(4a)}$	0.532				0.568			
	${}^k\text{Na}_{(32f)}$	0.512				0.384			
	${}^k\text{Dy}_{(24e)}$	1.176				1.032			
Матрица	${}^m\text{Na}_{(4a)}$	0.896				1.012			
	${}^m\text{Dy}_{(4a)}$	0.896				1.012			
	${}^mF_{(32f)1}$	0.885				1.557			
	mV	1.019				1.595			
i	${}^iF_{(48i)}$		1.685	2.016	1.264		1.621	1.920	1.216
	iV		1.124	1.344	0.843		1.081	1.280	0.811
$f-i$	${}^fF_{(48i)}$	2.016	0.331		0.752	1.920	0.299		0.704
	${}^fF_{(32f)3}$	0.672	0.992		0.752	0.640	0.896		0.704
	${}^fF_{(32f)1}$	0.224	0.331		0.251	0.213	0.299		0.235
	fV	1.792	0.882		1.003	1.707	0.796		0.939
f	${}^fF_{(32f)3}$	0.320		0.992	0.240	0.256		0.896	0.192
	${}^fF_{(32f)1}$	0.107		0.331	0.080	0.085		0.299	0.064
	fV	0.213		0.661	0.160	0.171		0.597	0.128

дефектов в матричной составляющей кристалла $\alpha\text{-Na}_{0.35}\text{Dy}_{0.65}\text{F}_{2.30}$ для четырех вариантов кластерной структуры ($f+f-i, f-i+i, f+i$ и $f+f-i+i$) и для двух температур (293 и 85 К). Расчеты проведены по формулам:

$$\begin{aligned} V &= 8 - F_{(8c)}, \\ {}^iV &= {}^iF_{(48i)}/1.5, \\ {}^fV &= ({}^fF_{(48i)} + {}^fF_{(32f)3})/1.5, \\ {}^fV &= {}^fF_{(32f)3}/1.5, \\ {}^fF_{(32f)1} &= {}^fF_{(32f)3}/3, \\ {}^fF_{(32f)1} &= {}^fF_{(32f)3}/3, \end{aligned}$$

где V – количество вакансий в анионной решетке в позициях $8c$. Обозначения анионов в формулах соответствуют параметрам заселенности занимаемых ими позиций. Индексы обозначают тип кластера. При расчете принято, что все анионы $F_{(48i)}$ и $F_{(32f)3}$ расположены в кластерной составляющей кристалла $\alpha\text{-Na}_{0.35}\text{Dy}_{0.65}\text{F}_{2.30}$.

Представленные в табл. 3 результаты расчета количества анионов для первых двух вариантов $f+f-i$ и $f-i+i$ получены исходя из того, что в гибридных кластерах $f-i$ -типа располагаются все анионы $F_{(48i)}$ ($F_{(48i)} : F_{(32f)3} = 9 : 3$) или все анионы $F_{(32f)3}$ ($F_{(48i)} : F_{(32f)3} = 3 : 9$) соответственно. Оставшиеся анионы $F_{(48i)}$ или $F_{(32f)3}$ входят в состав кластеров i - и f -типов соответственно. Один из вариантов расчета четвертой модели ($f+f-i+i$) представлен для равного количества анионов $F_{(48i)}$ и $F_{(32f)3}$ в гибридных кластерах $f-i$ -типа ($F_{(48i)} : F_{(32f)3} = 6 : 6$). Результаты расчетов показали, что матричная составляющая исследуемого кристалла содержит релаксировавшие анионы $F_{(32f)1}$. Их количество соответствует количеству вакансий в основной позиции фтора $8c$.

Анализ структуры катионной подрешетки $\alpha\text{-Na}_{0.35}\text{Dy}_{0.65}\text{F}_{2.30}$. Оценить качественно кластерный состав исследуемого кристалла можно также на основе анализа деформационных изменений его катионной подрешетки. Несовпадение катионных мотивов кластерной и матричной составляющих флюоритовых наноструктурированных кристаллов обнаруживается на разностных картах Фурье в виде остаточной электронной плотности вблизи позиции катиона $4a$. Характер ее распределения (рис. 2) свидетельствует о частичном расщеплении позиции катиона $4a$ на позиции $24e$ и $32f$.

Для определения типа смещенных катионов в кластере используют структурные данные для упорядоченных фаз с производной от флюорита структуры, в которых октаэдро-кубические кластеры являются элементарными единицами.

Упорядоченные фазы в системах NaF-RF_3 . В системе NaF-DyF_3 [9] упорядоченные фазы не обнаружены. В системе NaF-YbF_3 [9] выявлены два типа упорядоченных фаз со сверхструктурой на основе

типа флюорита. Первая фаза – NaYb_2F_7 [41] с моноклинной псевдоромбической симметрией с параметрами решетки $a = a_{\text{ф}}\sqrt{6}$, $b = a_{\text{ф}}\sqrt{2}$, $c = 3a_{\text{ф}}\sqrt{3}$ Å, $\beta \approx 90^\circ$ со структурой, производной от флюорита ($a_{\text{ф}}$ – параметр базовой решетки флюорита). Вторая фаза – $\text{Na}_7\text{Yb}_{13}\text{F}_{46}$ ромбической симметрии с параметрами решетки $a = 7.744$, $b = 38.58$, $c = 5.508$ Å, $\beta \approx 90^\circ$ [42, 43]. В [42] исследовали частично гидролизированные фториды. Фаза $\text{Na}_7\text{Yb}_{13}\text{F}_{46}$ также обнаружена в системах с $R = \text{Tm}, \text{Lu}$.

В системе NaF-LuF_3 найдена фаза $\text{Na}_5\text{Lu}_9\text{F}_{32}$, близкая по составу к фазе $\text{Na}_7\text{Yb}_{13}\text{F}_{46}$. Она также имеет ромбическую симметрию с параметрами решетки $a = 38.628(12)$, $b = 7.743(5)$, $c = 5.513(4)$ Å. Ее структура осложнена двойникованием осью шестого порядка и модуляцией, зарегистрировано диффузное рассеяние [44, 45].

В системе NaF-YF_3 установлена еще одна упорядоченная фаза – $\text{NaY}_3\text{F}_{10}$ с кубической симметрией, $a = 5.675$ Å (пр. гр. $Pm\bar{3}m$) [46]. Соединение $\text{NaY}_3\text{F}_{10}$ впервые синтезировано в [47] и ошибочно отнесено к “кубическому YF_3 ”. Позднее эта фаза охарактеризована как $\text{NaY}_3\text{F}_{10}$ в [46].

Структурные данные для $\text{Na}_7\text{Yb}_{13}\text{F}_{46}$ и NaYb_2F_7 отсутствуют. По рентгенограммам порошка предложены теоретические модели их структур на основе кластера i -типа. Структура $\text{NaY}_3\text{F}_{10}$ не является производной от флюорита. Структурные данные $\text{Na}_5\text{Lu}_9\text{F}_{32}$ [45] не позволяют сделать вывод в пользу строения данной фазы на основе октаэдро-кубического кластера, поскольку уточнение в настоящей работе проведено только для матричных анионов фтора с высокой заселенностью их позиций.

Упорядоченные фазы α - и β - KR_3F_{10} в системах KF-RF_3 . Для построения модели дефектной структуры $\alpha\text{-Na}_{0.35}\text{Dy}_{0.65}\text{F}_{2.30}$ используем структурные данные для упорядоченных фаз KR_3F_{10} , образующихся в системах $\text{KRF}_4\text{-RF}_3$, в которых октаэдро-кубические кластеры являются элементарными структурными единицами.

Структура $\alpha\text{-KY}_3\text{F}_{10}$ [33] (рис. 5в) выбрана [48] в качестве основы для моделирования кластерного строения [37], поскольку она реализуется при плотнейшей из возможных упаковок кластеров. На ее основе можно создать модель $\alpha\text{-M}_{0.5-x}\text{R}_{0.5+x}\text{F}_{2+2x}$ с x до 0.5, что соответствует стехиометрии RF_3 . В кластерах $f-i$ - и i -типов фаз α - и β - KR_3F_{10} катионы R^{3+} в центрах граней элементарной ячейки смещены относительно катионов, расположенных в вершинах куба, вдоль оси 4 от центра кластера в позицию $24e$ пр. гр. $Fm\bar{3}m$ (рис. 7). В кластерах обоих типов фаз β - KR_3F_{10} вследствие симметричных искажений два из семи катионов K^+ в вершинах куба элементарной ячейки также смещены в позицию $32f$ пр. гр. $Fm\bar{3}m$ к центру кластера.

Упорядоченных фаз со структурой на основе кластера f -типа не обнаружено. Информация о

смещениях катионов в кластере этого типа отсутствует. В настоящей работе принимаем, что все катионы в кластере f -типа расположены в позиции $4a$.

В табл. 3 представлен расчет катионного состава октаэдро-кубического кластера в кристалле $\alpha\text{-Na}_{0.35}\text{Dy}_{0.65}\text{F}_{2.30}$. Расчет проведен по формулам:

$$q(\text{Dy}_{(4a)}) = q(\text{Na}_{(4a)}),$$

$$q(\text{K}\text{Dy}_{(4a)}) = q(\text{Dy}_{(4a)}) - q(\text{Na}_{(4a)}).$$

Количество катионов Dy^{3+} в позиции $4a$ ($\text{Dy}_{(4a)}$) превышает количество катионов Na^+ в этой позиции ($\text{Na}_{(4a)}$). Разность между количеством катионов $\text{Dy}_{(4a)}$ и $\text{Na}_{(4a)}$ представляет количество катионов Dy^{3+} , расположенных в кластерной составляющей кристалла ($\text{K}\text{Dy}_{(4a)}$). Размещение катионов Dy^{3+} в позициях $4a$ реализуется в кластерах f - и гибридно- $f-i$ -типов. Часть катионов в позиции $4a$ входит в кластерную составляющую кристалла. Рассчитать их количество по данным рентгеновской дифракции невозможно.

Кластеры гибридного $f-i$ -типа имеют разнородный катионный состав. Отношение количества катионов $\text{K}\text{Dy}_{(24e)}$ к количеству катионов $\text{K}\text{Dy}_{(4a)}$ в кластере $f-i$ -типа с пятью катионами Dy^{3+} составляет 1 : 4, 1 : 1.5, 1.5 : 1 или 4 : 1, с шестью катионами — 1 : 5, 1 : 2, 1 : 1, 2 : 1 или 5 : 1. Отношения в кристалле $\alpha\text{-Na}_{0.35}\text{Dy}_{0.65}\text{F}_{2.30}$ составляют 2.2 : 1 и 1.8 : 1 при 293 и 85 К соответственно. Следовательно, в этом кристалле могут присутствовать октаэдро-кубические кластеры как с пятью, так и с шестью катионами Dy^{3+} . Часть катионов в позиции $4a$ входит в кластерную составляющую кристалла. Рассчитать их количество по данным рентгеновской дифракции невозможно.

Модель кластерной составляющей дефектной структуры $\alpha\text{-Na}_{0.35}\text{Dy}_{0.65}\text{F}_{2.30}$ Модель строения катионной подрешетки кластерной составляющей

кристалла $\alpha\text{-Na}_{0.35}\text{Dy}_{0.65}\text{F}_{2.30}$, построенная на основе данных рентгеновской дифракции с использованием структурных параметров упорядоченных фаз KRF_4 и KR_3F_{10} , показана на рис. 8. Она основана на характере смещений катионов в этих фазах.

В кристалле $\alpha\text{-Na}_{0.35}\text{Dy}_{0.65}\text{F}_{2.30}$ присутствуют кластеры f -типа (рис. 8а), гибридные $f-i$ -типа (рис. 8б) и i -типа (рис. 8в). Катионы Dy^{3+} (темные), расположенные в октаэдрической части кластеров $f-i$ - и i -типа, смещены в позицию $24e$ по направлению от центра кластера (рис. 8б, 8в). Катионы Na^+ в октаэдрической части кластера (светлые) расположены в позиции $4a$ (рис. 8а, 8б). В позицию $32f$ по направлению к центру кластера смещены катионы Na^+ , расположенные в кубической части гибридных кластеров $f-i$ -типа (рис. 8б).

Смещение катионов Na^+ в позицию $32f$ указывает на разнородный состав (Na^+ , Dy^{3+}) октаэдрической части кластера, что является признаком присутствия в кристалле $\alpha\text{-Na}_{0.35}\text{Dy}_{0.65}\text{F}_{2.30}$ гибридных кластеров $f-i$ -типа. Это удовлетворяет представлению дефектной структуры флюоритовых наноструктурированных кристаллов в унифицированной кластерной модели [37]. Согласно ему, в гибридном кластере $f-i$ -типа катионы R^{3+} могут занимать позиции как в октаэдрической, так и в кубической части. На рис. 8б показан кластер $f-i$ -типа в $\alpha\text{-Na}_{0.35}\text{Dy}_{0.65}\text{F}_{2.30}$ с тремя катионами $\text{K}\text{Dy}_{(24e)}$ в октаэдрической части и двумя катионами $\text{K}\text{Dy}_{(4a)}$ в кубической части. Октаэдрическая часть кластеров f - и i -типов состоит из одинаковых катионов, поэтому в них нет смещений катионов кубической части в позицию $32f$.

Модель матричной составляющей дефектной структуры $\alpha\text{-Na}_{0.35}\text{Dy}_{0.65}\text{F}_{2.30}$ В октаэдро-кубическом кластере отношение $(F_{(32f)3} + F_{(48i)})/V$ составляет 1.5. В $\alpha\text{-Na}_{0.35}\text{Dy}_{0.65}\text{F}_{2.30}$ количество межузельных

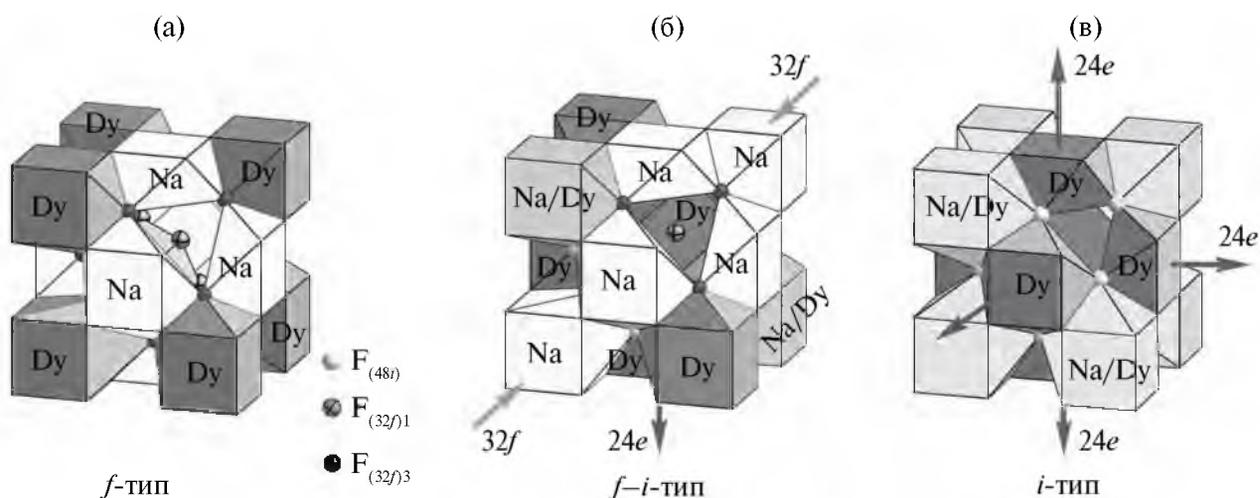


Рис. 8. Модель кластерной составляющей дефектной структуры $\alpha\text{-Na}_{0.35}\text{Dy}_{0.65}\text{F}_{2.30}$, содержащей октаэдро-кубический кластер: а – f -типа, б – гибридного $f-i$ -типа, в – i -типа.

анионов, образующих ядра кластеров ($F_{(32f)3} + F_{(48f)}$), примерно равно количеству вакансий V в основных позициях фтора (8с). Это означает, что вакансии также содержатся в матричной части кристалла. Их количество равно количеству релаксировавших анионов $F_{(32f)1}$ за пределами кластеров.

Установлено, что матричная составляющая кристалла $\alpha\text{-Na}_{0.35}\text{Dy}_{0.65}\text{F}_{2.30}$ имеет структуру типа флюорита. Она содержит катионы Na^+ и Dy^{3+} в соотношении 1 : 1. Часть анионов в матрице смещена в позицию 32f для выравнивания межатомных расстояний между разнородными катионами Na^+ и Dy^{3+} .

Отметим, что анализ структуры KRF_4 и применение ее для моделирования дефектной структуры кристаллов $\alpha\text{-M}_{0.5-x}\text{R}_{0.5+x}\text{F}_{2+2x}$ не исключает возможного присутствия межузельных анионов $F_{(32f)3}$ и $F_{(48f)}$ в матрице. Метод рентгеновской дифракции не позволяет дифференцировать дефекты, относящиеся к кластерам и матрице.

Зависимость дефектной структуры $\alpha\text{-Na}_{0.35}\text{Dy}_{0.65}\text{F}_{2.30}$ от температуры. Уточнение структуры кристаллов $\alpha\text{-M}_{0.5-x}\text{R}_{0.5+x}\text{F}_{2+2x}$ осложнено сильными корреляциями между уточняемыми параметрами: между параметрами заселенности анионов $F_{(8c)}$ и $F_{(32f)1}$, $F_{(32f)3}$ и $F_{(48f)}$, а также катионов $\text{Dy}_{(24e)}$, $\text{Dy}_{(4a)}$, $\text{Na}_{(32f)}$ и $\text{Na}_{(4a)}$. Соотношение заселенностей позиций близко расположенных ионов крайне чувствительно к изменению расстояния между ними. Есть сильная корреляция между параметрами заселенности и атомных смещений.

По приблизительной оценке, при понижении температуры от 293 до 85 К в условиях настоящего эксперимента количество релаксировавших анионов $F_{(32f)1}$ в кристалле $\alpha\text{-Na}_{0.35}\text{Dy}_{0.65}\text{F}_{2.30}$ увеличивается на 53%. Характер смещений катионов при понижении температуры не изменяется. Количество катионов ${}^k\text{Dy}_{(24e)}$ и ${}^k\text{Na}_{(4a)}$ уменьшаются, а количество катионов ${}^k\text{Dy}_{(4a)}$ увеличивается. Это признак уменьшения количества кластеров i -типа при понижении температуры и увеличения количества кластеров f -типа и гибридных f - i -типа, что соответствует унифицированной кластерной модели [37].

Дефектная структура $\alpha\text{-Na}_{0.35}\text{Dy}_{0.65}\text{F}_{2.30}$ по данным дифракции электронов

Присутствие в кристалле $\alpha\text{-Na}_{0.35}\text{Dy}_{0.65}\text{F}_{2.30}$ наноразмерных включений упорядоченной фазы, установленное методом дифракции электронов, подтверждает его принадлежность к наноструктурированным кристаллам [13].

В настоящей работе проведен анализ размеров включений упорядоченной фазы и ее структуры. Набор дифракционных данных, полученных для кристалла $\alpha\text{-Na}_{0.35}\text{Dy}_{0.65}\text{F}_{2.30}$ (табл. 4), был индифференцирован при помощи программы DICVOL14 [49] в рамках тетрагональной симметрии с параметрами решетки $a = 7.821(8)$, $c = 11.03(5)$ Å. В табл. 4

Таблица 4. Таблица индифференцирования данных дифракции электронов в кристалле $\alpha\text{-Na}_{0.35}\text{Dy}_{0.65}\text{F}_{2.30}$ (d – межплоскостное расстояние)

hkl	$d_{\text{эксп}}$	$d_{\text{расч}}$	$d_{\text{эксп}} - d_{\text{расч}}$
001	10.99642	11.03104	-0.03462
100	7.77494	7.82118	-0.04624
101	6.41296	6.38022	0.03274
002	5.55201	5.51552	0.03649
112	3.92081	3.90532	0.01550
103	3.34043	3.32761	0.01282
202	3.19718	3.19011	0.00707
004	2.76522	2.75776	0.00746
213	2.53503	2.53428	0.00075
114	2.47003	2.46794	0.00208
204	2.25182	2.25372	-0.00190

представлены экспериментальные ($d_{\text{эксп}}$) и расчетные ($d_{\text{расч}}$) значения межплоскостных расстояний и их разность.

На основании полученных параметров решетки построена структурная модель микровключений упорядоченной фазы в $\alpha\text{-Na}_{0.35}\text{Dy}_{0.65}\text{F}_{2.30}$. Модель основана на структурных данных для фазы $\text{K}_{0.265}\text{Gd}_{0.735}\text{F}_{2.47}$ [50], которая имеет ромбические искажения решетки CaF_2 с параметрами $a_p \approx 0.5\sqrt{10}a$, $b_p \approx 2a$, $c_p \approx 4\sqrt{10}a$ (рис. 9а).

Модель структуры микровключений упорядоченной фазы в $\alpha\text{-Na}_{0.35}\text{Dy}_{0.65}\text{F}_{2.30}$ с удвоенным параметром решетки c состоит из чередующихся вдоль направления [001] трех кластерных (октаэдро-кубический кластер) и одного матричного слоя катионов (рис. 9б).

Метод электронной дифракции применяли ранее [23] для изучения дефектной структуры наноструктурированных флюоритовых кристаллов. На дифракционной картине кристалла $\text{Na}_{0.41}\text{Y}_{0.59}\text{F}_{2.18}$ были обнаружены сверхструктурные рефлексы и между ними пятна диффузного рассеяния. Установлено, что кристалл $\text{Na}_{0.41}\text{Y}_{0.59}\text{F}_{2.18}$, как и $\alpha\text{-Na}_{0.35}\text{Dy}_{0.65}\text{F}_{2.30}$, содержит микровключения упорядоченной фазы в форме параллелепипедов (одно ребро параллелепипеда короче двух других ребер), т.е. фактически в форме пластинок. Размеры включений рассчитаны по форме пятен диффузного рассеяния только для данных, полученных в рентгеновском и нейтронном дифракционных экспериментах для исследуемого кристалла $\text{Na}_{0.41}\text{Y}_{0.59}\text{F}_{2.18}$. Для этих двух методов рассчитанные размеры микровключений различны и составляют от $2a$ до $6.7a$ в разных направлениях (a – параметр решетки базовой структуры флюорита).

С использованием рентгеновских структурных данных для $\text{Na}_{0.41}\text{Y}_{0.59}\text{F}_{2.18}$ [22] сделан вывод [23],

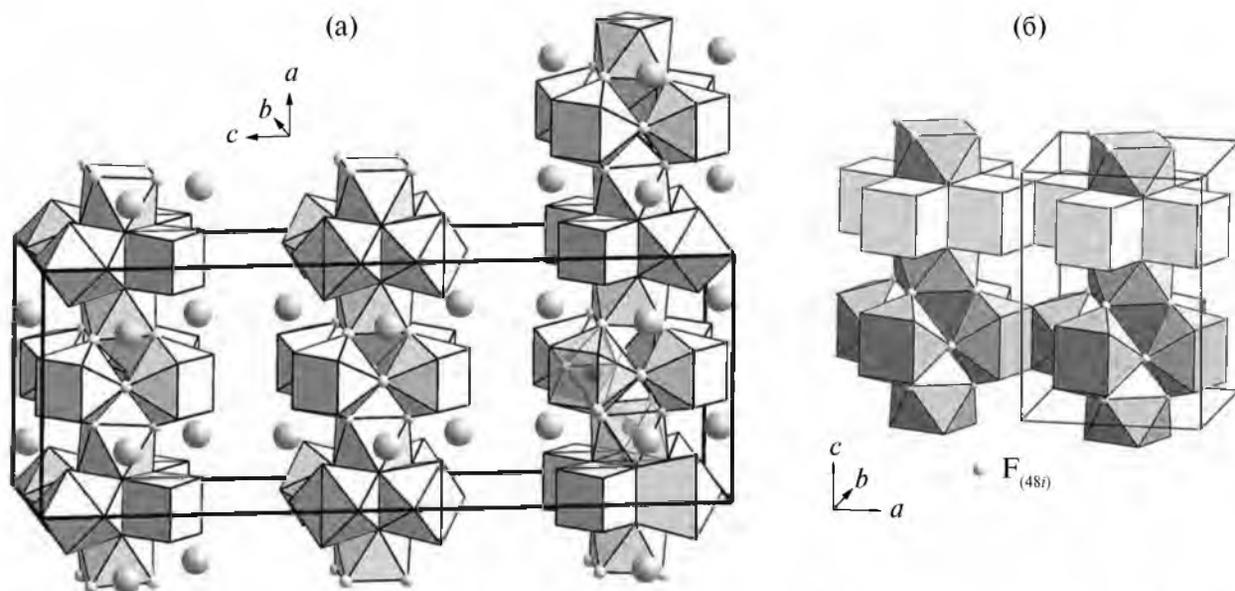


Рис. 9. Структура $K_{0.265}Gd_{0.735}F_{2.47}$ (а). Модель структуры микровключений упорядоченной фазы в $\alpha-Na_{0.35}Dy_{0.65}F_{2.30}$ на основе структуры $K_{0.265}Gd_{0.735}F_{2.47}$ (б).

что структура микродоменов упорядоченной фазы в этом кристалле построена на основе структуры KY_3F_{10} .

ВЫВОДЫ

Унифицированная кластерная модель дефектной структуры наноструктурированных нестехиометрических кристаллов со структурой флюорита [34, 37], основанная на полиморфизме упорядоченных фаз KR_3F_{10} ($R = Er, Yb$), расширена моделью матричной составляющей на основе строения соединения KYF_4 и применена для построения дефектной структуры $\alpha-Na_{0.35}Dy_{0.65}F_{2.30}$, впервые изученного методом рентгеновской дифракции при 293 и 85 К.

Установлено, что матричная составляющая кристалла $\alpha-Na_{0.35}Dy_{0.65}F_{2.30}$ содержит катионы Na^+ и Dy^{3+} в соотношении 1 : 1. Избыточные катионы Dy^{3+} образуют с катионами Na^+ октаэдро-кубические кластеры. Ядра кластеров представляют собой искаженные и правильные кубооктаэдры $\{F_{12}\}$, составленные межзельными анионами в позициях $32f$ и $48i$. Внутри кубооктаэдров располагается часть атомов, смещенных из позиций $8c$.

Предложена модель дефектной структуры кристалла $\alpha-Na_{0.35}Dy_{0.65}F_{2.30}$, согласно которой его кластерная составляющая состоит из кластеров f -, гибридного f - i - и i -типов, а матричная составляющая содержит катионы Dy^{3+} и Na^+ в соотношении 1 : 1. Анионная подрешетка матричной составляющей содержит релаксировавшие анионы $F_{(32f)1}$.

Понижение температуры кристалла $\alpha-Na_{0.35}Dy_{0.65}F_{2.30}$ от 293 до 85 К в условиях

настоящего эксперимента приводит к увеличению в нем количества межзельных анионов $F_{(32f)1}$ в матричной составляющей. Характер смещений катионов при понижении температуры кристалла $\alpha-Na_{0.35}Dy_{0.65}F_{2.30}$ не изменяется. Количество кластеров i -типа в нем уменьшается, а количества кластеров f - и гибридного f - i -типов увеличиваются, что согласуется с унифицированной кластерной моделью.

Методом дифракции электронов показано, что $\alpha-Na_{0.35}Dy_{0.65}F_{2.30}$ является наноструктурированным кристаллом со структурой типа флюорита. Его кластерная составляющая имеет форму пластинчатых выделений толщиной ~ 5 нм со сверхструктурным упорядочением и единичные октаэдро-кубические кластеры. Предложена модель их строения на основе структуры $K_{0.265}Gd_{0.735}F_{2.47}$.

Структурные данные $\alpha-Na_{0.35}Dy_{0.65}F_{2.30}$ при 293 и 85 К депонированы в банк структурных данных Кембриджского кристаллографического центра (CCDC № 2277209, 2277207).

Работа выполнена в рамках госзадания НИЦ “Курчатовский институт” в части роста кристаллов и изучения структуры методом рентгеновской дифракции и дифракции электронов с использованием оборудования центра коллективного пользования КККиФ “Структурная диагностика материалов”, а также в рамках госзадания № 075-00296-24-01 ИПТМ РАН с использованием оборудования центра коллективного пользования ИПТМ РАН в части изучения структуры методом дифракции электронов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Li H., Bai G., Lian Y. et al.* // Mater. Design. 2023. V. 231. P. 112036. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2023.112036>
2. *Соболев Б.П., Минеев Д.А., Пашутин В.П.* // Докл АН СССР. 1963. Т. 150. № 4. С. 791.
3. *Степанов А.В., Северов Е.А.* // Докл. АН СССР. 1961. Т. 141. № 4. С. 954.
4. *Воронков А.А., Шумацкая Н.Г., Пятенко Ю.А.* // Журн. структур. химии. 1962. Т. 3. № 6. С. 691.
5. *Burns J.H.* // Inorg. Chem. 1965. V. 4. № 6. P. 881. <https://doi.org/10.1021/ic50028a025>
6. *Kumar D., Sharma S.K., Verma S. et al.* // Mater. Today: Proc. 2020. V. 21. P. 1868. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.01.243>
7. *Федоров П.П., Кузнецов С.В., Воронов В.В. и др.* // Журн. неорган. химии. 2008. Т. 53. № 11. С. 1802. <https://doi.org/10.1134/S0036023608110028>
8. *Федоров П.П., Соболев Б.П., Белов С.Ф.* // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1979. Т. 15. № 5. С. 816.
9. *Федоров П.П.* // Журн. неорган. химии. 1999. Т. 44. № 11. С. 1792.
10. *Sobolev B.P.* The Rare Earth Trifluorides. Part 1. The High Temperature Chemistry of the Rare Earth Trifluorides. Institute of Crystallography, Moscow; Institut d'Estudis Catalans, Barcelona. Barcelona: Institut d'Estudis Catalans, Spain, 2000.
11. *Журова Е.А., Максимов Б.А., Халл С. и др.* // Кристаллография. 1997. Т. 42. № 2. С. 277.
12. *Отрощенко Л.П., Фыкин Л.Е., Быстрова А.А. и др.* // Кристаллография. 2000. Т. 45. № 6. С. 1006.
13. *Соболев Б.П., Голубев А.М., Эрреро П.* // Кристаллография. 2003. Т. 48. № 1. С. 148. <https://doi.org/10.1134/1.1541755>
14. *Кривандина Е.А., Быстрова А.А., Соболев Б.П. и др.* // Кристаллография. 1992. Т. 37. Вып. 6. С. 1523.
15. *Bagdasarov Kh.S., Voronko Yu.K., Kaminskii A.A. et al.* // Phys. Status. Solidi. 1965. 12. P. 905. <https://doi.org/10.1002/pssb.19650120233>
16. *Казанский С.А.* // Письма в ЖЭТФ. 1983. Т. 38. Вып. 9. P. 430.
17. *Fridman E., Low W.* // J. Chem. Phys. 1960. V. 33. № 4. P. 1275. <https://doi.org/10.1063/1.1731391>
18. *Мацулев А.Н., Бузник В.М., Лифшиц А.И. и др.* // ФТТ. 1987. Т. 29. Вып. 11. С. 3247.
19. *Kadlec F., Moussa F., Simon P. et al.* // Solid State Ionics. 1999. V. 119. № 1–4. P. 131.
20. *Pontonnier L.* Relations entre la Structure et les Propriétés de Conductivité Ionique des Solutions Solides à Structure Fluorine Excédentaire en Anions $\text{Na}_{0.5-x}\text{Y}_{0.5+x}\text{F}_{2+2x}$. These. Grenoble, 1985. 196 p.
21. *Pontonnier L., Aleonard S., Roux M.T.* // J. Solid State Chem. 1987. V. 69. № 1. P. 10. [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(87\)90003-X](https://doi.org/10.1016/0022-4596(87)90003-X)
22. *Pontonnier L., Patrat G., Aleonard S. et al.* // Solid State Ionics. 1983. V. 9–10. № 1. P. 549. [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(83\)90293-X](https://doi.org/10.1016/0167-2738(83)90293-X)
23. *Pontonnier L., Patrat G., Aleonard S.* // J. Solid State Chem. 1990. V. 87. № 1. P. 124. [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(90\)90073-7](https://doi.org/10.1016/0022-4596(90)90073-7)
24. *Sobolev B.P.* Multicomponent Crystals Based on Heavy Metal Fluorides for Radiation Detectors. Arxius Sec. Cien. IEC (Institut d'Estudis Catalans). V. 110. Barcelona, Spain, 1994 (2nd Edition 1995). 265 p.
25. *Главин Г.Г., Карнов Ю.А.* // Заводская лаборатория. 1964. Т. 30. № 3. С. 306.
26. *Главин Г.Г., Карнов Ю.А., Олжатаев Б.А.* // Заводская лаборатория. 1969. Т. 35. № 2. С. 172.
27. *Petricek V., Palatinus L., Plášil J., Dusek M.* // Z. Kristallogr. 2023. V. 238. № 7–8. P. 271. <https://doi.org/10.1515/zkri-2023-0005>
28. *Becker P.J., Coppens P.* // Acta Cryst. A. 1974. V. 30. P. 129. <https://doi.org/10.1107/S0567739474000337>
29. International Tables for Crystallography. Vol. C. / Ed. Wilson A.J.C. Dordrecht; Boston; London: Kluwer Acad. Publ., 1992.
30. *Федоров П.П., Александров В.Б., Бондарева О.С. и др.* // Кристаллография. 2001. Т. 46. № 2. С. 280.
31. *Le Fur Y., Khaidukov N.M., Aleonard S.* // Acta Cryst. C. 1992. V. 48. P. 978. <https://doi.org/10.1107/S010827019101394X>
32. *Grzechnik A., Khaidukov N., Friese K.* // Dalton Trans. 2013. V. 42. P. 441. <https://doi.org/10.1039/C2DT31483E>
33. *Grzechnik A., Nuss J., Friese K. et al.* // Z. Kristallogr. 2002. V. 217. P. 460. <https://doi.org/10.1524/ncrs.2002.217.1.460>
34. *Sulyanova E.A., Sobolev B.P.* // CrystEngComm. 2022. V. 24. P. 3762. <https://doi.org/10.1039/D2CE00280A>
35. *Максимов Б.А., Соланс Х., Дудка А.П. и др.* // Кристаллография. 1996. Т. 41. № 1. С. 51.
36. *Сульянова Е.А., Молчанов В.Н., Верин И.А. и др.* // Кристаллография. 2009. Т. 54. № 3. С. 516.
37. *Sulyanova E.A., Sobolev B.P.* // J. Phys. Chem. C. 2024 V. 128. № 10. P. 4200. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.3c08137>
38. *Aleonard S., Guitel J.C., Le Fur Y. et al.* // Acta Cryst B. 1976. V. 32. № 12. P. 3227. <https://doi.org/10.1107/S0567740876010005>
39. *Aleonard S., Guitel J.C., Roux M. Th.* // J. Solid State Chem. 1978. V. 24. P. 331. [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(78\)90024-5](https://doi.org/10.1016/0022-4596(78)90024-5)
40. *Roy D.M., Roy R.* // J. Electrochem. Soc. 1964. V. 111. P. 421. <https://doi.org/10.1149/1.2426145>
41. *Golubev A.M., Fedorov P.P., Bondareva O.S. et al.* // Soviet Physics Crystallography. 1991. V. 36. № 3. P. 363.

42. *Thoma R.E., Herbert G.M., Insley H. et al.* // Inorg. Chem. 1963. V. 2. № 5. P. 1005.
<https://doi.org/10.1021/ic50009a030>
43. *Голубев А.М., Федоров П.П., Бондарева О.С. и др.* // Кристаллография. 1992. Т. 37. Вып. 3. С. 576.
44. *Das P.P., Palatinus L., Bürgia H.-B. et al.* // Acta Cryst. A. 2010. V. 66. P. s213.
<https://doi.org/10.1107/S0108767310095188>
45. *Das P.P.* α -“NaLuF₄”: a Structure with Sixfold Twinning, Modulation and Diffuse Scattering. Structure Determination and Disorder Modelling. Dissertation zur Erlangung der naturwissenschaftlichen Doktorwürde (Dr. sc. nat.) vorgelegt der Mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Zürich, 2012.
46. *Zalkin A., Templeton D.H.* // J. Am. Chem. Soc. 1953. V. 75. № 10. P. 2453.
<https://doi.org/10.1021/ja01106a052>
47. *Nowacki W.* // Z. Kristallogr. 1938. B. 100. № 3. S. 242.
<https://doi.org/10.1524/zkri.1939.100.1.242>
48. *Голубев А.М., Гарашина Л.С., Закалюкин Р.М. и др.* // Журн. неорган. химии. 2004. Т. 49. № 2. С. 266.
49. *Louër D., Boultif A.* // Powder Diffr. 2014. V. 29. P. 7.
<https://doi.org/10.1017/S0885715614000906>
50. *Le Fur Y., Leonard S., Gorius M.F. et al.* // Z. Kristallogr. 1988. V. 182. P. 281.
<https://doi.org/10.1524/zkri.1988.182.14.281>

DEFECT CRYSTAL STRUCTURE OF α -Na_{0.5-x}R_{0.5+x}F_{2+2x} (R = Dy-Lu, Y) ON X-RAY AND ELECTRON DIFFRACTION DATA. I. METHOD OF DEFECT STRUCTURE MODELLING ON THE α -Na_{0.35}Dy_{0.65}F_{2.30} EXAMPLE

© 2024 E. A. Sulyanova^{a,*}, B. P. Sobolev^a, V. I. Nikolaichik^b, A. S. Avilov^a

^a*Shubnikov Institute of Crystallography of Kurchatov Complex of Crystallography and Photonics of NRC “Kurchatov Institute”, Moscow, Russia*

^b*Institute of Microelectronics Technology Problems and High Purity Materials RAS, 142432 Chernogolovka, Russia*

*e-mail: sulyanova.e@crys.ras.ru

Abstract. For the first time, the crystal α -Na_{0.35}Dy_{0.65}F_{2.30} was studied using X-ray diffraction at 293 K and 85 K and electron diffraction at 293 K. A unified cluster model of the defective structure of nanostructured crystals with a fluorite-type structure, based on the polymorphism of ordered phases KR₃F₁₀ (R = Er, Yb), was expanded with a matrix part model based on the structure of the KYF₄ compound. The unified cluster model was applied to construct the defective structure of α -Na_{0.35}Dy_{0.65}F_{2.30}. It was found that the matrix part of the crystal contains Na⁺ и Dy³⁺ cations in a 1:1 ratio. Some of the anions in the matrix are displaced to the 32*f* positions (space group *Fm* $\bar{3}$ *m*). The excess Dy³⁺ forms octahedral-cubic clusters with Na⁺ [Na_{14-n}Dy_nF_{64+n}] with cores in the form of distorted and regular cuboctahedrons {F₁₂}. These are composed of interstitial anions in two 32*f* positions and one 48*i* position. The cluster component of the α -Na_{0.35}Dy_{0.65}F_{2.30} crystal contains octahedral-cubic clusters of *f*-, *f*-*i*- and *i*-types. Electron diffraction showed that α -Na_{0.35}Dy_{0.65}F_{2.30} is a nanostructured crystal. Its cluster component is in the form of plate-like inclusions about 5 nm thick with superstructural ordering and individual octahedral-cubic clusters. A model of their structure was proposed. Lowering the temperature to 85 K increases the number of interstitial F_{(32*f*)1} anions in the matrix component of the crystal.

УДК 548.736.6

ДИССИММЕТРИЗАЦИЯ В МИНЕРАЛАХ ГРУППЫ ЭВДИАЛИТА. I. УПОРЯДОЧЕННАЯ МОДЕЛЬ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ КАТИОНОВ В КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЕ АМАБЛИТА-(Ce) В РАМКАХ $P3$ -СИММЕТРИИ

© 2024 г. Р. К. Расцветаева^{1,*}, С. М. Аксенов^{2,3}, В. М. Гридчина¹, Н. В. Чуканов⁴¹Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова Курчатовского комплекса кристаллографии и фотоники НИЦ “Курчатовский институт”, Москва, Россия²Лаборатория арктической минералогии и материаловедения, ФИЦ Кольский научный центр РАН, Апатиты, Россия³Геологический институт, ФИЦ Кольский научный центр РАН, Апатиты, Россия⁴ФИЦ Проблем химической физики и медицинской химии РАН, Черноголовка, Россия

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

Поступила в редакцию 22.05.2024 г.

После доработки 15.06.2024 г.

Принята к публикации 18.06.2024 г.

Кристаллическая структура недавно открытого минерала группы эвдиалита амаблита-(Ce) $\text{Na}_{15}[(\text{Ce}_{1.5}\text{Na}_{1.5})\text{Mn}_3]\text{Mn}_2\text{Zr}_3\text{Si}_2[\text{Si}_{24}\text{O}_{69}(\text{OH})_3](\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, найденного в гипергаптитовом пегматите массива Сент-Амабль (Канада), решена методом рентгеноструктурного анализа в рамках пр. гр. $R3$. Амаблит-(Ce) – представитель группы эвдиалита с самым низким содержанием кальция и отличается от других представителей этой группы доминированием лантаноидов в части связанных ребрами октаэдров шестичленного кольца. Параметры элементарной ячейки минерала: $a = 14.1340(2)$, $c = 30.378(1)$ Å, $V = 5255.6(3)$ Å³. Предложена модель распределения катионов в кристаллической структуре амаблита-(Ce) в рамках низкосимметричной пр. гр. $P3$. Полученные 162 независимые позиции уточнены в изотропно-анизотропном приближении атомных смещений с использованием 3968 $F > 3\sigma(F)$, $R = 4.6\%$. Несмотря на достаточно близкие результаты, переход от пр. гр. $R3$ к $P3$ позволяет получить более детальную информацию о локальном распределении ряда элементов по позициям каркаса. Проведено сравнение моделей кристаллической структуры амаблита в рамках симметрии $R3$ и $P3$, а также других низкокальциевых минералов группы эвдиалита, изученных ранее в рамках нескольких пространственных групп.

DOI: 10.31857/S0023476124050047, EDN: ZDOJHZ

ВВЕДЕНИЕ

Вопрос о реальной симметрии и симметричной статистике минералов и кристаллических структур неорганических соединений в настоящее время стоит достаточно остро [1–3], так как она зависит в большой степени от условий их кристаллизации, связана со структурной сложностью [4] и служит диагностическим признаком для ряда породообразующих минералов [5]. Среди породообразующих минералов это было показано, в частности, на примере представителей надгруппы амфибола [6], групп пироксенов [7] и везувиана [8]. Поскольку симметрия минерала зависит от локальных особенностей распределения катионов по позициям [9], для минералов сложного состава предложено

уточнение их кристаллических структур в рамках нескольких пространственных групп, что позволяет сравнить полученные модели и выбрать оптимальную. Данный подход хорошо себя зарекомендовал при структурном анализе минералов ташелгита [10] и кристофшеферита-(Ce) [11].

В случае сложных микропористых цирконо- и титаносиликатов изменение симметрии преимущественно связано с характером упорядочения внекаркасных катионов и анионов по позициям, располагающимся в крупных пустотах и широких каналах [12, 13], а их подвижность определяет важные ионообменные свойства [14] и способность к гидратации с образованием сложных гидратных комплексов протона $[\text{H}_{2n+1}\text{O}_n]^+$ [15–17].

Цирконосиликаты группы эвдиалита [18] характеризуются сложной кристаллической структурой с каркасом состава $\{Ca_6Zr_3[Si_3O_9]_2[Si_9O_{27}]_2\}^{24-}$ из кремнекислородных колец двух типов, объединенных изолированными октаэдрами циркония и уникальными шестичленными кольцами, состоящими из связанных ребрами октаэдров кальция [19–23]. Широкий изоморфизм в позициях каркаса и его полостей – причина чрезвычайного кристаллохимического разнообразия минералов этой группы [24]. Симметрия минералов группы эвдиалита в основном зависит от особенностей химического состава [25], а также от условий их кристаллизации. Эвдиалиты, формирующиеся на ранней стадии кристаллизации при высоких температурах, характеризуются центросимметричной пр. гр. $R\bar{3}m$. С понижением температуры в условиях более медленной кристаллизации сложный состав эвдиалитов упорядочивается в рамках ацентричных пр. гр. $R\bar{3}m$ и $R\bar{3}$. Этот переход является следствием скорее кинетических факторов, чем термодинамических (температура, давление), и связан с уменьшением скорости процесса при понижении температуры. Однако химический состав также влияет на симметрию минералов этой группы. Причиной понижения симметрии в них в первую очередь является упорядочение относительно тяжелых элементов гетерополиэдрического каркаса, в то время как вклад в понижение симметрии более легких внекаркасных атомов менее существенен. Установлено [26], что среди минералов с пр. гр. $R\bar{3}$ возможно упорядочение с дальнейшим понижением симметрии и переходом в пр. гр. $P\bar{3}$ в семействе низкокальциевых представителей, в которых отсутствие плоскости симметрии обусловлено упорядочением состава в уникальных шестичленных кольцах, образованных связанными по ребрам октаэдрами, при замещении кальция марганцем, железом, редкоземельными элементами и рядом других элементов.

Минералы группы эвдиалита характеризуются широкими вариациями содержания кальция, что является важным геохимическим маркером [19]. Как правило, этот элемент доминирует во всех октаэдрах шестичленного кольца. В представителях группы с наиболее высоким содержанием кальция (фекличевите, моговидите и гольшевите) кальций не только полностью заселяет эти октаэдры, но и доминирует в одной или двух внекаркасных позициях. Низкое содержание кальция характерно для минералов группы эвдиалита из ультраагпаитовых горных пород. В этих минералах кальций преобладает только в трех октаэдрах шестичленного кольца, упорядочиваясь там с Mn^{2+} или Fe^{2+} . В структуре минерала воронковита с еще более низким содержанием кальция Са-доминантные позиции отсутствуют, и в октаэдрах шестичленного кольца чередуются Na- и Mn-доминантные позиции.

Факт нарушения R -центрировки ячейки установлен в ряде минералов группы эвдиалита благодаря присутствию в экспериментальных данных значительного количества неслабых рефлексов, не отвечающих законам погасания R -решетки, что позволило в рамках пр. гр. $P\bar{3}$ получить дополнительную информацию о распределении катионов по позициям их структуры [26, 27]. В настоящей работе повторно изучена структура нового минерала амаблита-(Ce) – редкоземельного представителя группы эвдиалита, характеризующегося наименьшим среди всех известных минералов группы эвдиалита содержанием Са [28].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Амаблит-(Ce) $Na_{15}[(Ce_{1.5}Na_{1.5})Mn_3]Mn_2Zr_3\Box Si[Si_{24}O_{69}(OH)_3](OH)_2 \cdot H_2O$ – новый минерал, найденный в ультраагпаитовом пегматите массива Сент-Амабль (Канада) и названный по месту находки, утвержден Комиссией по новым минералам, номенклатуре и классификации Международной минералогической ассоциации в качестве нового минерального вида с симметрией $R\bar{3}$ [28]. Его химический состав исследован методом рентгеноспектрального микроанализа с использованием растрового электронного микроскопа Tescan Vega-II XMU (ускоряющее напряжение 20 кВ, ток 400 пА) и системы INCA Energy 450 для регистрации рентгеновского излучения и расчета состава образца. Химическая формула, рассчитанная на 25.12 атомов Si (согласно данным рентгеноструктурного анализа), имеет следующий вид ($Z = 3$): $H_{5.76}Na_{14.0}K_{0.27}Ca_{1.03}Ce_{0.78}La_{0.58}Nd_{0.11}Pr_{0.03}Mn_{3.55}Fe_{0.92}Ti_{0.26}Zr_{2.77}Hf_{0.035}Nb_{0.35}Si_{25.12}Cl_{0.22}O_{75.36}$.

Для сбора дифракционных данных использован монокристалльный CCD-дифрактометр Rigaku XtaLAB Synergy-S (MoK_{α} -излучение). Параметры тригональной элементарной ячейки: $a = 14.1340(2)$, $c = 30.378(1)$ Å, $V = 5255.6(3)$ Å³. Повторное исследование проведено на основе того же массива дифракционных данных в рамках пр. гр. $P\bar{3}$.

Модель структуры в пр. гр. $P\bar{3}$ была получена с использованием процедуры “коррекции фаз”, разработанной в рамках программы AREN [29]. В качестве стартового набора взяты координаты атомов каркаса $R\bar{3}$ -амаблита-(Ce). После нескольких итераций из исходного фрагмента, содержащего 35 каркасных позиций, были получены 162 позиции, отвечающие полной модели $P\bar{3}$ -структуры с R -фактором ~26%. Элементы распределяли по позициям на основе кристаллохимических критериев с учетом рассеивающей способности каждой позиции [30] и в соответствии с данными химического состава. Совокупность редкоземельных элементов моделировали атомом церия. Дальнейшее уточнение в изотропно-анизотропном приближении снизило R -фактор до 4.6%. Ряд позиций уточняли с

использованием смешанных кривых атомного рассеяния минерала. Все расчеты выполнены по системе кристаллографических программ AREN [29]. Характеристика кристалла и данные эксперимента приведены в табл. 1, а уточненные структурные параметры и характеристики основных координационных полиэдров каркаса – в табл. 2, 3. Позиции SiO_4 -тетраэдров и атомов O каркаса, а также позиции $M3$, $M4$ и внекаркасных атомов N близки по своим характеристикам к значениям, полученным в рамках R -центрированной решетки, и в настоящей работе не приведены.

ОПИСАНИЕ СТРУКТУРЫ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Амаблит-(Ce) изоструктурен остальным 12-слоиным представителям группы эвдиалита с пр. гр. $R3$ и относится к подгруппе онейллита. Повторное изучение минерала показало, что он обладает рядом химических и структурных особенностей, которые детализированы в ключевых позициях структуры при понижении симметрии до $P3$.

Единая в R -ячейке позиция Z распадается на три независимые позиции ($Z1$, $Z2$ и $Z3$), занятые атомами Zr с примесью Hf и Ti , которые распределены по этим позициям неравномерно. В одной из них ($Z3$ -октаэдр) фиксируется Hf , а другая ($Z1$ -октаэдр) содержит в качестве примеси атомы Ti . Октаэдры $Z2$ и $Z3$ более правильные (расстояния катион–анион находятся в пределах

1.98–2.13 Å), в то время как содержащий Ti октаэдр $Z1$ более искажен с расстояниями катион–лиганд в пределах 1.93–2.17 Å (табл. 3).

Особенностью химического состава амаблита-(Ce) является низкое содержание кальция, он дополнен атомами Mn , а также Na и Ce приблизительно в равных количествах. Эти элементы упорядочились в пр. гр. $R3$ следующим образом: один октаэдр ($M1.1O_6$) занят преимущественно атомами марганца [$Mn_{0.83}Ce_{0.10}Ca_{0.07}$], в то время как во втором ($M1.2O_6$ -октаэдр) присутствуют натрий, кальций и церий в близких количествах с доминированием последнего [$Ce_{0.38}Na_{0.35}Ca_{0.27}$]. В $P3$ -модели амаблита-(Ce) каждому из двух октаэдров соответствуют три октаэдра, связанные псевдотрансляциями R -решетки. Все шесть независимых $M1$ -позиций характеризуются индивидуальными составами (табл. 3), а также размерами октаэдров с разной степенью их искажения. Октаэдру $M1.1O_6$ соответствуют три октаэдра ($M1.1$ – $M1.3$), в которых доминируют атомы Mn . Второму $M1.2O_6$ -октаэдру соответствуют три октаэдра ($M1.4$ – $M1.6$), в которых доминирует каждый из элементов: Ce , Na и Ca . Если в первой тройке октаэдров средние расстояния между центрирующими их катионами и анионами находятся в пределах 2.36–2.42 Å, то во второй тройке октаэдры искажены сильнее. Наиболее искажен NaO_6 -октаэдр с расстояниями Na – O = 2.00–2.69 Å (среднее 2.32 Å), в то время как атомы Ce образуют наиболее правильный октаэдр (Ce – O = 2.01–2.27 Å, среднее 2.15 Å).

Хотя в $P3$ -модели амаблита-(Ce) все три позиции в $M2$ -микрообласти заняты атомами Mn , заселенность этих позиций и их полиэдры различны. Две позиции $M2.2$ и $M2.3$ с заселенностью (Mn, Fe) 0.7 и 0.9 соответственно находятся в квадратной координации с расстояниями до вершин квадрата в пределах 2.12–2.36 Å (средние 2.16 и 2.19 Å соответственно). Наименее заселенная позиция $M2.1$ находится в искаженном пятивершиннике с расстояниями 1.93–2.42 Å (среднее 2.24 Å). Эти особенности, понижающие симметрию амаблита, могут усиливаться также за счет распределения атомов Mn и Fe .

Поскольку $M2$ -позиции находятся между ребрами различных по составу $M1$ -октаэдров соседних шестерных колец, их полиэдры объединяют эти октаэдры, и таким образом в структуре амаблита-(Ce) реализуется послойный (в плоскостях, перпендикулярных осям третьего порядка) блочный изоморфизм на трех уровнях структуры (рис. 1). Распределение атомов Mn и Fe в $M2$ -позициях с учетом локального баланса зарядов на анионах позволяет выделить четыре типа триплетов: [Mn^{VI} – Mn^{IV} – Na^{VI}], [Mn^{VI} – Fe^{IV} – Ce^{VI}], [Mn^{VI} –□– Ca^{VI}] и статистически замещающий третий тип триплета (Mn^{VI} – Mn^V – Ca^{VI}) на уровне z = 0.33 и 0.66 соответственно.

Таблица 1. Кристаллографические характеристики, данные эксперимента и результаты уточнения структуры амаблита-(Ce)

Упрощенная формула ($Z = 3$)	$Na_{15}[(Ce_{1.5}Na_{1.5})Mn_3]Mn_2Zr_3\Box Si[Si_{24}O_{69}(OH)_3](OH)_2 \cdot H_2O$
$a, c, \text{Å}$	14.134(3), 30.3780(11)
$V, \text{Å}^3$	5255.6(3)
Сингония, пр. гр., Z	Тригональная, $P3$, 3
Размеры кристалла, мм	0.18 × 0.12 × 0.09
Дифрактометр	Rigaku XtaLAB Synergy-S
Излучение; $\lambda, \text{Å}$	MoK_{α} ; 0.71073
Пределы h, k, l	–19 < h < 21, –21 < k < 21, –41 < l < 45
Общее количество / число независимых отражений с $F > 3\sigma F$, $R_{\text{ср}}, \%$	6914 / 3968 / 0.021
Метод уточнения	МНК по F
$R, \%$	4.6
Программы	AREN [29]

Таблица 2. Координаты и эквивалентные параметры атомных смещений, кратность (Q) и заселенность (q) позиций в ключевых фрагментах каркаса $P3$ -амаблита-(Ce)

Позиция	x/a	y/b	z/c	Q	q	$B_{\text{экв}}, \text{\AA}^2$
Z1	-0.0035(1)	0.5105(1)	0.5000(1)	3	1	1.67(2)
Z2	0.1656(1)	0.3303(1)	0.8337(1)	3	1	1.62(3)
Z3	0.3334(1)	0.1733(1)	0.1671(1)	3	1	1.00(2)
M1.1	-0.0006(1)	0.2357(1)	0.0002(1)	3	1	0.56(2)
M1.2	0.6666(2)	0.5972(2)	0.3335(1)	3	1	0.96(3)
M1.3	0.0855(1)	0.4200(1)	0.6669(1)	3	1	0.63(5)
M1.4	0.2385(5)	0.2349(4)	-0.0005(2)	3	1	1.29(9)
M1.5	0.3914(1)	0.3338(1)	0.3336(1)	3	1	1.75(1)
M1.6	0.0741(2)	0.6656(2)	0.6670(1)	3	1	1.38(3)
M2.1	0.3851(5)	0.1882(5)	0.6708(2)	3	1	1.59(9)
M2.2	0.1768(3)	0.3622(4)	0.3317(1)	3	1	1.78(8)
M2.3	0.5020(2)	0.5144(2)	0.0013(1)	3	1	1.78(6)
O1	0.0430(15)	0.2584(14)	0.7897(3)	3	1	2.6(3)
O2	0.0696(13)	0.4348(10)	0.4609(4)	3	1	2.0(3)
O3	0.4096(10)	0.1016(8)	0.1347(3)	3	1	1.2(3)
O4	0.3102(10)	0.1686(10)	0.3618(3)	3	1	1.4(4)
O5	0.1696(16)	0.3498(16)	0.0311(6)	2	1	3.2(4)
O6	0.5167(12)	0.0264(13)	0.6947(5)	3	1	2.2(3)
O7	0.4225(12)	0.3134(10)	0.1259(4)	3	1	2.1(4)
O8	0.0793(13)	0.6422(12)	0.4624(5)	3	1	2.3(3)
O9	0.2276(12)	0.2541(12)	0.7972(5)	3	1	2.3(3)
O10	0.3928(13)	0.0522(16)	0.0460(5)	3	1	3.4(3)
O11	0.0647(9)	0.3778(10)	0.3791(3)	3	1	1.4(3)
O12	0.2966(11)	0.0423(11)	0.7118(4)	3	1	1.8(3)
O13	0.3824(13)	0.0578(12)	0.6205(4)	3	1	2.7(4)
O14	0.0431(12)	0.4015(10)	0.9560(3)	3	1	1.9(3)
O15	0.2537(8)	0.0343(10)	0.2074(4)	3	1	1.5(4)
O16	0.3110(13)	0.4024(16)	0.8696(6)	3	1	3.2(3)
O17	0.6371(12)	0.0788(12)	0.5393(4)	3	1	2.1(4)
O18	0.2491(11)	0.2310(10)	0.2058(4)	3	1	1.8(3)
O19	0.2492(17)	0.4699(11)	0.7923(4)	3	1	2.9(4)
O20	0.0396(11)	0.2974(11)	0.2884(4)	3	1	1.9(3)
O21	0.2960(16)	0.3685(14)	0.3762(4)	3	1	2.9(4)
O22	0.6157(13)	0.0265(13)	0.0462(6)	3	1	2.7(3)
O23	0.6430(11)	0.5673(11)	0.5315(4)	3	1	1.8(3)
O24	0.0980(12)	0.3939(12)	0.8752(5)	3	1	2.4(3)
O25	0.1934(13)	0.0920(15)	0.1309(4)	3	1	2.6(3)
O26	0.5912(12)	0.1347(13)	0.4632(4)	3	1	2.0(3)
O27	0.2860(9)	0.2563(9)	0.7131(3)	3	1	1.4(3)
O28	0.3539(13)	0.1897(12)	0.9711(4)	3	1	1.9(3)
O29	0.4644(15)	0.2584(14)	0.2081(5)	3	1	2.5(4)
O30	0.3766(11)	0.3036(15)	0.6194(3)	3	1	2.3(4)
O31	0.1524(13)	0.3131(13)	0.6354(5)	3	1	2.4(3)

Окончание таблицы 2.

Позиция	x/a	y/b	z/c	Q	q	$B_{\text{экв}}, \text{\AA}^2$
O32	0.0916(14)	0.1993(14)	0.8719(5)	3	1	3.0(3)
O33	0.1434(9)	0.5875(11)	0.5377(3)	3	1	1.6(3)
O34	0.2558(11)	0.2994(10)	0.2890(4)	3	1	1.9(3)
O35	0.0320(11)	0.6268(12)	0.9578(4)	3	1	2.1(3)
O36	0.4457(11)	0.2552(8)	0.2951(3)	3	1	1.6(3)
O37	0.1241(12)	0.2171(13)	0.9583(4)	3	1	2.4(3)
O38	0.4805(9)	0.5074(9)	0.3064(4)	3	1	1.5(3)
O39	0.4435(14)	0.5541(16)	0.6268(4)	3	1	3.0(3)
O40	0.2464(12)	0.4426(11)	0.7090(3)	3	1	2.1(5)
O41	0.2278(13)	0.1235(17)	0.0444(5)	3	1	3.2(4)
O42	0.5772(13)	0.1183(13)	0.3697(4)	3	1	2.5(4)
OH	0.5433(34)	0.2709(33)	0.2709(33)	3	1	1.0(6)

Таблица 3. Состав позиций и характеристика координационных полиэдров амаблита-(Ce)

Позиция	Состав ($Z=3$)	КЧ	Расстояние, \AA		
			Минимальное	Максимальное	Среднее
Z1.1	Zr _{0.9} Ti _{0.1}	6	1.93(1)	2.17(1)	2.05
Z1.2	Zr _{1.0}	6	1.98(1)	2.12(1)	2.04
Z1.3	Zr _{0.97} Hf _{0.03}	6	2.04(1)	2.13(1)	2.08
M1.1	Mn _{0.6} Ce _{0.4}	6	2.24(1)	2.49(1)	2.37
M1.2	Mn _{0.79} Ca _{0.21}	6	2.17(1)	2.65(1)	2.42
M1.3	Mn _{1.0}	6	2.15(1)	2.524(8)	2.36
M1.4	Na _{1.0}	6	2.00(1)	2.69(1)	2.31
M1.5	Ce _{0.9} Mn _{0.1}	6	2.01(1)	2.27(1)	2.15
M1.6	Ca _{0.85} Ce _{0.15}	6	2.002(8)	2.42(1)	2.28
M2.1	(Mn,Fe) _{0.4}	5	1.93(4)	2.42(1)	2.24
M2.2	(Mn,Fe) _{0.7}	4	2.12(2)	2.23(1)	2.16
M2.3	(Mn,Fe) _{0.9}	4	2.129(8)	2.36(1)	2.19

Каждая из двух других видообразующих позиций $M3$ и $M4$ на оси третьего порядка по обе стороны от центров девятичленных кремнекислородных колец Si_9O_{27} расщеплена в рамках R -симметрии на две позиции, находящиеся на коротких расстояниях друг от друга и статистически заселенные атомами Si и Nb. Расщепление в P -ячейке сохраняется, однако распределение катионов по этим позициям в $P3$ -модели детализировано. На двух осях третьего порядка, как в $M3$ -, так и в $M4$ -позициях, наблюдается обычная ориентация SiO_4 -тетраэдров внутрь межкольцевой полости $N5$, а октаэдры Nb развернуты наружу от полости. Однако на третьей оси с координатами (0.33, 0.66, z) позиции $M3$ и $M4$ занимают только атомы Si, а их тетраэдры попарно развернуты в противоположные

стороны от полости $N5$. Все четыре позиции $M3$ и $M4$ заселены статистически и частично вакантные.

Катионы Na в R -ячейке занимают пять позиций без расщепления (за исключением позиции $N2$, расщепленной на две) и одна из них смешанная $\text{Na}_{0.89}\text{K}_{0.09}\text{Ce}_{0.02}$. Как показывает переход в P -ячейку, среди 15 независимых позиций четыре находятся на укороченных расстояниях друг от друга и заняты атомами Na, а атомы Ce и K не полностью заселяют собственные позиции. Анионные позиции $X1$ и $X2$, расположенные на оси третьего порядка, как и в R -ячейке, заняты атомами O, OH-группами и молекулами воды.

Результаты сравнения амаблита-(Ce) с низкокальциевыми представителями группы эвдиалита даны в табл. 4, где приведены суммарная статистически реализуемая заселенность полиэдров

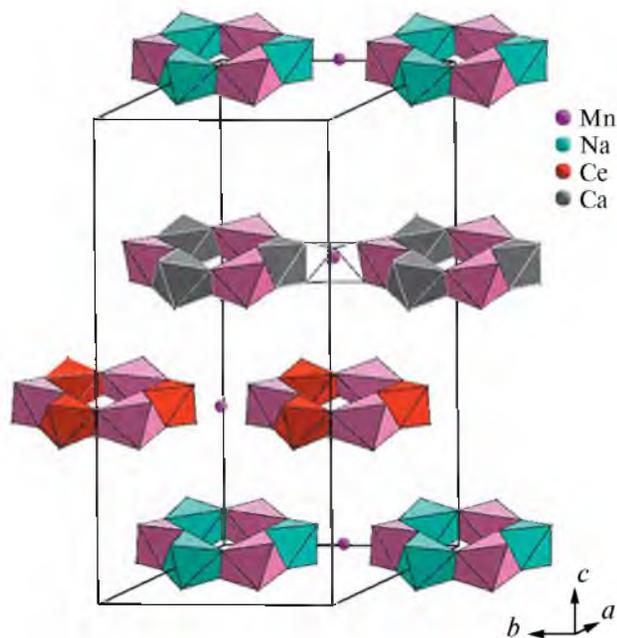


Рис. 1. Упорядочение Mn, Ca, Ce и Na в октаэдрах шестичленного кольца вокруг трех кристаллографически независимых осей третьего порядка и распределение $M2$ -катионов между ними на высоте $z \sim 0, \sim 0.33, \sim 0.66$.

в $R3$ -структурах и индивидуальная в $P3$ -моделях. Низкокальциевые минералы, как правило, относятся к структурным типам онейллита или раслакита или являются промежуточными членами твердых растворов между ними. В отличие от

высококремнистых представителей, к которым относятся раслакит и сергеванит, в структуре амалита со структурным типом онейллита осевые тетраэдры содержат вакансии, особенно позиция $M3$, частично занятая атомами Si и Nb.

Комбинация структурных особенностей отличает амалит-(Ce) от наиболее близкого по составу минерала той же подгруппы – воронковита $\text{Na}_{15}[(\text{Mn}, \text{Ca})_3(\text{Na}, \text{Ca})_3]\text{Fe}^{2+}_3\text{Zr}_3\text{Si}_2(\text{Si}_{24}\text{O}_{72})(\text{OH}, \text{O})_4\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ [34]. Наиболее важное различие касается заполнения октаэдров шестичленного кольца. Второе отличие от воронковита касается группы ключевых позиций $M2$ между параллельными ребрами октаэдров соседних описанных выше шестерных колец, занятых атомами Mn^{2+} вместо одной статистически заполненной группы позиций $[\text{Fe}^{\text{IV}}_{1.5}\text{Zr}^{\text{V}}_{0.65}\text{Na}^{\text{VI}}_{0.55}(\text{Ti}, \text{Nb})^{\text{V}}_{0.3}]$ в воронковите [34].

ВЫВОДЫ

Таким образом, распределение катионов по позициям P -структуры амалита-(Ce) в целом соответствует найденному в рамках R -структуры, но исследование с понижением симметрии позволило установить ряд новых закономерностей катионного упорядочения в этом минерале. Результатом упорядочения катионов в структуре амалита-(Ce) является минимальное количество смешанных позиций по сравнению с более высокой симметрией. Предположительно, в структурах раслакита, воронковита и онейллита и промежуточных членов этого ряда возможна подобная детализация

Таблица 4. Состав ($Z = 3$) и характеристика полиэдров в ключевых позициях низкокальциевых эвдиалитов

Минерал	$M1.1$	$M1.2$	$M2$	Z
$R3$ -амалит-(Ce) [28]	$[\text{Mn}_{2.49}\text{Ce}_{0.3}\text{Ca}_{0.21}]$	$[\text{Ce}_{1.14}\text{Na}_{1.05}\text{Ca}_{0.81}]$	$^{\text{V,IV,V}}[\text{Mn}_{1.05}\text{Fe}_{0.9}]$	$[\text{Zr}_{2.85}\text{Ti}_{0.12}\text{Hf}_{0.03}]$
$P3$ -амалит-(Ce) [наст. раб.]	$[\text{Mn}_{0.6}\text{Ce}_{0.4}]$ $[\text{Mn}_{0.79}\text{Ca}_{0.21}]$ $[\text{Mn}_1]$	$[\text{Na}_1]$ $[\text{Ce}_1]$ $[\text{Ca}_{0.85}\text{Ce}_{0.15}]$	$^{\text{IV}}[\text{Mn}_{0.9}]$ $^{\text{IV}}[\text{Fe}_{0.7}]$ $^{\text{V}}[\text{Mn}_{0.4}]$	$[\text{Zr}_{0.74}\text{Ti}_{0.26}]$ $[\text{Zr}_1]$ $[\text{Zr}_{0.96}\text{Hf}_{0.04}]$
$P3$ -эвдиалит [26]	$[(\text{Mn}, \text{Fe})_{0.8}\text{Ca}_{0.2}]$ $[\text{Ca}_1]$ $[(\text{Mn}, \text{Fe})_1]$	$[\text{Ca}_1]$ $[(\text{Mn}, \text{Fe})_1]$ $[\text{Ca}_{0.7}\text{Ce}_{0.3}]$	$^{\text{IV,VI}}[\text{Zr}_{0.75}\text{Na}_{0.25}]$ $^{\text{V}}[\text{Na}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}]$ $^{\text{V}}[\text{Na}_1]$	$[\text{Zr}_{0.93}\text{Hf}_{0.07}]$ $[\text{Zr}_1]$ $[\text{Zr}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}]$
$R3$ -сергеванит [31]	$[\text{Mn}_{1.8}\text{Ca}_{1.2}]$	$[\text{Ca}_{2.8}\text{REEe}_{0.2}]$	$[\text{Na}_{2.4}\text{Fe}^{2+}]_{0.6} \text{ } ^{\text{IV,VI}}$	$[\text{Zr}_{2.75}\text{Nb}_{0.25}]$
$P3$ -сергеванит [27]	$[\text{Mn}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}]$ $[\text{Mn}_1]$ $[\text{Ca}_1]$	$[\text{Ca}_1]$ $[\text{Ca}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}]$ $[\text{Ca}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}]$	$^{\text{V}}[\text{Na}_1]$ $^{\text{VI}}[\text{Fe}_{0.7}\text{Na}_{0.3}]$ $^{\text{V}}[\text{Na}_1]$	$[\text{Zr}_{0.96}\text{Hf}_{0.04}]$ $[\text{Zr}_1]$ $[\text{Zr}_{0.86}\text{Nb}_{0.14}]$
$R3$ -раслакит [32]	$[\text{Fe}_{2.2}\text{Ca}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}]$	$[\text{Ca}_{2.7}\text{REE}_{0.3}]$	$^{\text{V}}[\text{Na}_{1.5}]^{\text{IV}}[\text{Zr}_{0.9}]$ $^{\text{V}}[\text{Mn}_{0.6}]$	$[\text{Zr}_{2.59}\text{Hf}_{0.1}]$
$R3$ -онейллит [33]	$[\text{Mn}]_3$	$[\text{Ca}_3]$	$[\text{Fe}^{\text{V}}_{1.43}\text{Mn}^{\text{V}}_{0.96}\text{Zr}^{\text{V}}_{0.25}]$	$[\text{Zr}_3]$
$R3$ -воронковит [34]	$[\text{Mn}_{2.1}\text{Ca}_{0.72}\text{Ce}_{0.18}]$	$[\text{Na}_{1.35}\text{Ca}_{1.05}\text{Ce}_{0.45}]$ $[\text{Sr}_{0.15}]$	$[\text{Fe}^{\text{IV}}_{1.5}\text{Zr}^{\text{V}}_{0.65}\text{Na}^{\text{VI}}_{0.55}]$ $(\text{Ti}, \text{Nb})^{\text{V}}_{0.3}$	$[\text{Zr}_3]$

Примечание. Квадратными скобками выделены составы позиций, римскими надстрочными цифрами обозначены координационные числа катионов.

в распределении состава в результате понижения симметрии при сочетании химического состава (низкое содержание кальция) с необычными условиями кристаллизации.

Работа проведена в рамках государственного задания НИЦ “Курчатовский институт” в части рентгеноструктурного анализа P3-амаблита, а также при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 20-77-10065-П). Минералогические исследования и определение химического состава выполнены в соответствии с темой государственного задания (номер государственной регистрации 124013100858-3).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Urusov V.S.* // *Geol. Ore Deposits*. 2007. V. 49. P. 497. <https://doi.org/10.1134/S107570150707001X>
2. *Bermanec M., Vidović N., Gavryliv L. et al.* // *Geosci. Data J.* 2024. V. 11. P. 69. <https://doi.org/10.1002/gdj3.177>
3. *Bermanec M., Vidović N., Ma X., Hazen R.M.* // *Minerals*. 2024. V. 14. P. 387. <https://doi.org/10.3390/min14040387>
4. *Krivovichev S.V., Krivovichev V.G., Hazen R.M.* // *Eur. J. Mineral.* 2018. V. 30. P. 321. <https://doi.org/10.1127/ejm/2018/0030-2694>
5. *Holland T., Powell R.* // *Am. Mineral.* 1996. V. 81. P. 1425. <https://doi.org/10.2138/am-1996-11-1215>
6. *Yang H., Hirschmann M.M.* // *Am. Mineral.* 1995. V. 80. P. 916. <https://doi.org/10.2138/am-1995-9-1006>
7. *Mottana A., Murata T., Wu Z.Y.* // *Phys. Chem. Mineral.* 1997. V. 24. P. 500. <https://doi.org/10.1007/S002690050065>
8. *Паниковский Т.Л., Яковенчук В.Н., Кривовичев С.В.* // *Зап. Рос. минерал. о-ва*. 2023. Т. 152. № 2. С. 94. <https://doi.org/10.31857/S0869605523020041>
9. *Hawthorne F.C.* // *Eur. J. Mineral.* 2016. V. 28. P. 513. <https://doi.org/10.1127/ejm/2016/0028-2538>
10. *Зарубина Е.С., Расцветаева Р.К., Русаков В.С. и др.* // *Журн. структур. химии*. 2024. Т. 65. № 6. С. 127721. https://doi.org/10.26902/JSC_id127721
11. *Аксенов С.М., Зарубина Е.С., Расцветаева Р.К. и др.* // *Литосфера*. 2024. Т. 24. № 2. С. 264. <https://doi.org/10.24930/1681-9004-2024-24-2-264-283>
12. *Аксенов С.М., Портнов А.М., Чуканов Н.В. и др.* // *Кристаллография*. 2016. Т. 61. № 3. С. 380. <https://doi.org/10.7868/S0023476116030024>
13. *Расцветаева Р.К., Аксенов С.М., Чуканов Н.В., Тремль Г.* // *Докл. РАН*. 2013. Т. 452. № 5. С. 525. <https://doi.org/10.7868/S0869565213300154>
14. *Чуканов Н.В., Пеков И.В., Расцветаева Р.К.* // *Успехи химии*. 2004. Т. 73. С. 227. <https://doi.org/10.1070/RC2004v073n03ABEH000825>
15. *Chukanov N.V., Vigasina M.F., Rastsvetaeva R.K. et al.* // *J. Raman Spectr.* 2022. V. 53. P. 1188. <https://doi.org/10.1002/jrs.6343>
16. *Chukanov N.V., Rastsvetaeva R.K., Zubkova N.V. et al.* // *J. Raman Spectr.* 2024. <https://doi.org/10.1002/jrs.6656>
17. *Вайтмиева Ю.А., Чуканов Н.В., Вигасина М.Ф. и др.* // *Журн. структур. химии*. 2024. Т. 65. № 7. С. 128968. https://doi.org/10.26902/JSC_id128968
18. *Mikhailova J.A., Stepenshchikov D.G., Kalashnikov A.O., Akseonov S.M.* // *Minerals*. 2022. V. 12. P. 224. <https://doi.org/10.3390/min12020224>
19. *Расцветаева Р.К., Чуканов Н.В., Аксенов С.М.* *Минералы группы эвдиалита: кристаллохимия, свойства, генезис*. Нижний Новгород: Изд-во НГУ, 2012. 229 с.
20. *Rastsvetaeva R.K., Chukanov N.V., Pekov I.V. et al.* // *Minerals*. 2020. V. 10. P. 587. <https://doi.org/10.3390/min10070587>
21. *Rastsvetaeva R.K., Chukanov N.V.* // *Minerals*. 2020. V. 10. P. 720. <https://doi.org/10.3390/min10080720>
22. *Расцветаева Р.К., Хомяков А.П., Некрасов Ю.В.* // *Кристаллография*. 1999. Т. 44. № 5. С. 824. eLibrary ID: 14997806
23. *Аксенов С.М., Расцветаева Р.К.* // *Кристаллография*. 2013. Т. 58. № 5. С. 660. <https://doi.org/10.7868/S0023476113040024>
24. *Akseonov S.M., Kabanova A.A., Chukanov N.V. et al.* // *Acta Cryst. B*. 2022. V. 78. P. 80. <https://doi.org/10.1107/S2052520621010015>
25. *Розенберг К.А., Расцветаева Р.К., Аксенов С.М.* // *Сб. докл. Междунар. минералог. семинара “Минералогическая интервенция в микро- и наномир”*. Сыктывкар, 9–11 июня 2009. С. 149.
26. *Расцветаева Р.К., Чуканов Н.В.* // *Кристаллография*. 2021. Т. 66. № 6. С. 884. <https://doi.org/10.31857/S0023476121060308>
27. *Расцветаева Р.К.* // *Вестн. геонаук*. 2023. № 8. С. 26. <https://doi.org/10.19110/geov.2023.8.3>
28. *Chukanov N.V., Zolotarev A.A., Schäfer Ch. et al.* // *Mineral. Mag.* 2024. <https://doi.org/10.1180/mgm.2024.26>
29. *Андрианов В.И.* // *Кристаллография*. 1987. Т. 32. С. 228.
30. *Hawthorne F.C., Ungaretti L., Oberti R.* // *Can. Mineral.* 1995. V. 33. P. 907.
31. *Chukanov N.V., Akseonov S.M., Pekov I.V. et al.* // *Can. Mineral.* 2020. V. 58. P. 421. <https://doi.org/10.3749/canmin.2000006>
32. *Екименкова И.А., Расцветаева Р.К., Чуканов Н.В.* // *Докл. РАН*. 2000. Т. 374. № 3. С. 352.
33. *Johnsen O., Grice J.D., Gault R.A.* // *Can. Mineral.* 1999. V. 37. P. 865.
34. *Rastsvetaeva R.K., Khomyakov A.P.* // *Crystallography Reports*. 2000. V. 45. № 2. P. 219. <https://doi.org/10.1134/1.171167>

DISSYMMETRIZATION IN EUDIALYTE-GROUP MINERALS. I. A MODEL OF ORDERED CATION ARRANGEMENT IN THE CRYSTAL STRUCTURE OF AMABELLITE-(Ce) USING THE $P3$ SYMMETRY

© 2024 R. K. Rastsvetaeva^{a,*}, S. M. Aksenov^{b,c}, V. M. Gridchina^a, N. V Chukanov^d

^a*Shubnikov Institute of Crystallography, Kurchatov Complex of Crystallography and Photonics,
National Research Centre "Kurchatov institute," Moscow, Russia*

^b*Laboratory of Arctic Mineralogy and Material Sciences, Kola Science Center,
Russian Academy of Sciences, Apatity, Russia*

^c*Geological Institute, Kola Science Center, Russian Academy of Sciences, Apatity, Russia*

^d*FRC of Problems of Chemical Physics and Medicinal Chemistry, RAS, Chernogolovka, Russia*

*e-mail: rast.crys@gmail.com

Abstract. The crystal structure of the recently discovered eudialyte group mineral, amabellite-(Ce) $\text{Na}_{15}[(\text{Ce}_{1.5}\text{Na}_{1.5})\text{Mn}_3]\text{Mn}_2\text{Zr}_3\text{Si}[\text{Si}_{24}\text{O}_{69}(\text{OH})_3](\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, found in the hyperagpaitic pegmatite of the Saint-Amable massif (Canada), has been solved by X-ray structural analysis within the space group $R3$. Amabellite-(Ce) is a member of the eudialyte group with the lowest calcium content and differs from other members of this group by the dominance of lanthanides in the part of the edge-sharing octahedra of the six-membered ring. The unit cell parameters of the mineral are: $a = 14.1340(2)$, $c = 30.378(1)$ Å, $V = 5255.6(3)$ Å³. A model of the cation distribution in the crystal structure of amabellite-(Ce) within the low-symmetry space group $P3$ has been proposed. The obtained 162 independent positions were refined in the isotropic-anisotropic approximation of atomic displacements using $3968 F > 3\sigma(F)$, $R = 4.6\%$. Despite the fairly close results, the transition from space group $R3$ to $P3$ allows for more detailed information on the local distribution of a number of elements over the framework positions. A comparison was made between the crystal structure models of amabellite within the symmetries $R3$ and $P3$, as well as other low-calcium eudialyte group minerals previously studied within several space groups.

УДК 543.442.2; 543.442.3; 543.51; 546.47; 547.333.4; 547.466

МОРФОЛОГИЯ КРИСТАЛЛОВ ЭТИЛЕНДИАМИНТЕТРААЦЕТАТОЦИНКАТОВ ТРИЭТИЛЕНДИАМИНИЯ И ТЕТРАМЕТИЛЭТИЛЕНДИАМИНИЯ

© 2024 г. В. В. Семенов^{1,*}, Н. В. Золотарева¹, Н. М. Лазарев¹, Б. И. Петров¹,
Т. И. Лопатина¹, Е. Н. Разов²

¹Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН, Нижний Новгород, Россия

²Институт проблем машиностроения РАН – филиал ФГБНУ “Федеральный исследовательский центр
Институт прикладной физики РАН”, Нижний Новгород, Россия

*E-mail: vvsemenov@iomc.ras.ru

Поступила в редакцию 28.12.2023 г.

После доработки 13.02.2024 г.

Принята к публикации 20.02.2024 г.

Тригидрат триметилендиаминий этилендиаминтетраацетатоцинката ($[\text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_3\text{NH}]\text{ZnL} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) и дигидрат тетраметилэтилендиаминий этилендиаминтетраацетатоцинката ($[\text{H}(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{H}]\text{ZnL} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) синтезировали взаимодействием оксида цинка с этилендиаминтетрауксусной кислотой и затем с ее триэтилендиаминиевой или тетраметилэтилендиаминиевой солями. Полученные соединения выделяются из водного или органических растворителей в виде нитевидных, кубических и пирамидальных кристаллов, которые охарактеризованы методами элементного анализа, сканирующей электронной микроскопии, ИК-спектроскопии, термогравиметрии и дифференциальной сканирующей калориметрии.

DOI: 10.31857/S0023476124050058, EDN: ZDNGLI

ВВЕДЕНИЕ

Координационные соединения цинка с промышленными комплексами используются в качестве эффективных ингибиторов солеотложений и коррозии стали [1, 2]. Морфология отлагающихся из растворов пленок определяет, в частности, механические свойства покрытия. Оптическая и сканирующая электронная микроскопия – важные методы изучения их качества. Микроскопические методы необходимы для изучения таких процессов, как контроль выщелачивания цинка, свинца, железа и кадмия [3] из минерала гемиморфита, извлечение цинка из почвы [4] и промышленных растворов [5] посредством комплексования и отложения на оксидах и гидроксидах марганца, железа и кальция.

Координационные соединения марганца(II), железа(II) и (III), кобальта(II) и цинка(II) с промышленными комплексами (нитрилотриуксусной (НТА), этилендиаминтетрауксусной (ЭДТА), (1-гидроксиэтилиден)дифосфоновой (ОЭДФ), нитрилотриметиленфосфоновой (НТФ) кислотами) часто выделяются из пересыщенных растворов в виде игольчатых и нитевидных кристаллов (вискеров), упакованных в листы [6]. Невысокая растворимость в водной среде не позволяет использовать их в качестве лекарственных препаратов в медицине и в качестве растворимых микроудобрений в сельском хозяйстве. Для перевода

синтезированных малорастворимых соединений в раствор используется обработка вискером аминами. Получающиеся аминопроизводные чаще всего подвергаются аморфизации, но иногда снова выделяются в виде нитей и длинных игл. На примере комплекса эрбия(III) с ОЭДФ продемонстрирована [7] возможность очистки массивных кристаллов от вискером за счет эффекта более быстрого растворения в водной среде. Необычное явление аморфизации при сохранении формы нитевидных кристаллов обнаружено на примере (1-гидроксиэтилиден)дифосфоната железа(II), обработанного пероксидом водорода [8].

В настоящей работе описано образование кристаллов различной морфологии при осаждении тригидрата триметилендиаминий этилендиаминтетраацетатоцинката ($[\text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_3\text{NH}]\text{ZnL} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) и дигидрата тетраметилэтилендиаминий этилендиаминтетраацетатоцинката $[\text{H}(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{H}]\text{ZnL} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, получающихся в результате взаимодействия оксида цинка с этилендиаминтетрауксусной кислотой и затем с ее аминиевыми солями.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

ИК-спектры соединений в виде суспензии в вазелиновом масле между пластинами КВг регистрировали на ИК-фурье-спектрометре ФСМ 1201.

Элементный анализ выполнен на автоматическом элементном анализаторе Vario EL cube (Elementar Analysensysteme GmbH) в конфигурации CHNS, газ-носитель – гелий марки 6.0. Рентгеновский фазовый анализ выполнен на рентгеновском дифрактометре Shimadzu XRD-7000, термогравиметрический анализ (ТГА) – на приборе синхронного термического анализа TGA/DSC 3 + (METTLER TOLEDO), скорость нагрева составляла 5°C/мин, скорость подачи аргона – 20 мл/мин. Измерения проводили в температурном интервале от +25 до +500°C.

Для регистрации масс-спектров соединений использовали хромато-масс-спектрометр Trace GC Ultra/Polaris Q (Thermo Electron Corporation, США), оснащенный системой прямого ввода, масс-анализатор – ионная ловушка. Масс-спектры в режиме положительных ионов регистрировали при энергии ионизирующих электронов 70 эВ в диапазоне массовых чисел 50–700. Температура образца изменялась по следующей программе: мгновенный нагрев до 50°C, изотерма в течение 1 мин, нагрев со скоростью 100°C/мин⁻¹ до 450°C. Температура ионного источника составляла 230°C.

Электронная микроскопия выполнена на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) Tescan VEGA II. Микрорельеф исследовали при увеличениях от ×500 до ×50000. Съемку проводили при ускоряющем напряжении 20 кВ и рабочем расстоянии 2–8 мм, использовали детекторы вторичных и обратнорассеянных электронов.

В работе использовали триэтилендиамин (диазобицикло-2,2,2-октан гидрат, ДАБКО), тетраметилэтилендиамин (ТМЕДА, Sigma-Aldrich Chemie GmbH), динатриевую соль ЭДТА (Трилон-Б) квалификации “ч” ГОСТ 10652-73 (АО “Химреактив”, Н. Новгород), ЭДТА получали обработкой динатриевой соли соляной кислотой.

Тригидрат триметилендиаминий этилендиаминтетраацетатоцинката ($[\text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_3\text{NH}]\text{ZnL} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, I) синтезировали следующим образом. Смешивали и растирали в ступке 1.67 г (5.76×10^{-3} моль) ЭДТА и 0.94 г (1.15×10^{-2} моль) ZnO. Полученный белый порошок присыпали к 20 мл H₂O при перемешивании. Через 1.5 ч к реакционной смеси приливали раствор, полученный из 1.67 г (5.76×10^{-3} моль) ЭДТА и 1.50 г (1.15×10^{-2} моль) ДАБКО в 10 мл H₂O. Смесь перемешивали 1 ч, фильтровали, фильтрат упаривали, остаток сушили при 110°C. Получили 4.80 г (9.20×10^{-3} моль, 80%) соединения I в виде твердой массы, размалывающейся до белого порошка.

ИК-спектр: 3363, 3208, 2561, 2457, 2314, 1974, 1700, 1596, 1435, 1396, 1346, 1322, 1307, 1262, 1247, 1215, 1176, 1110, 1054, 1003, 973, 929, 857, 810, 759, 723, 646, 613, 589, 524, 464 см⁻¹.

Элементный анализ. Найдено: С – 37.10, Н – 6.07, N – 10.76 мас. % C₁₆H₃₂N₄O₁₁Zn. Вычислено: С – 36.83, Н – 6.18, N – 10.74 мас. %. Мелкие шарики из слипшихся нитевидных кристаллов (“ежи”) выпадали из пересыщенного водного раствора.

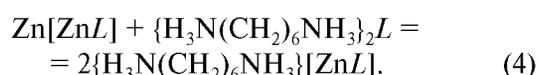
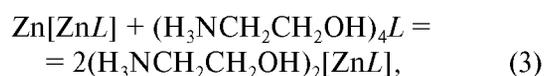
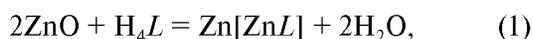
Дигидрат тетраметилэтилендиаминий этилендиаминтетраацетатоцинката ($[\text{H}(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2]\text{ZnL} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, II) синтезировали по следующей методике. Смешивали и растирали в ступке 1.67 г (5.76×10^{-3} моль) ЭДТА и 0.94 г (1.15×10^{-2} моль) ZnO. Полученный белый порошок присыпали к 20 мл H₂O при перемешивании. Через 1.5 ч к реакционной смеси приливали раствор тетраметилэтилендиаминиевой соли ЭДТА ($[\text{H}(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2]\text{L}$), полученной из 1.67 г (5.76×10^{-3} моль) ЭДТА и 1.34 г (1.15×10^{-2} моль) ТМЕДА в 10 мл H₂O. Смесь перемешивали 1 ч, фильтровали, фильтрат упаривали, остаток сушили на воздухе при 110°C и затем нагревали в вакууме до 175°C. Получили 4.77 г (9.39×10^{-3} моль, 81%) соединения II в виде белой пемзы, размалывающейся до белого гигроскопичного порошка, не растворяющегося в ацетоне, диоксане, этилацетате, плохо растворяющегося в метаноле и ацетонитриле. Кристаллы для микроскопии получали из горячих растворов в MeOH и CH₃CN.

ИК-спектр: 3413, 3294 пл, 2722, 2691, 2624, 2466, 1709 пл, 1599, 1462, 1390, 1325, 1307, 1277, 1218, 1110, 1000, 973, 917, 860, 723, 649, 592, 518, 464 см⁻¹.

Элементный анализ. Найдено: С – 37.43, Н – 6.80, N – 10.87 мас. % C₁₆H₃₄N₄O₁₀Zn. Вычислено: С – 37.84, Н – 6.75, N – 11.03 мас. %.

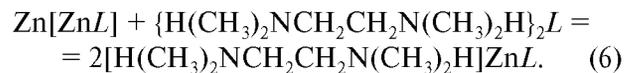
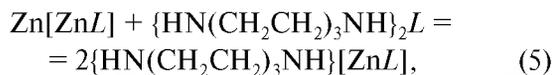
РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Комплексы двухвалентных металлов $M[ML] \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $M = \text{Mn}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Cd}^{2+}, \text{Pb}^{2+}$, получают [9] взаимодействием суспензий их оксидов и карбонатов с ЭДТА. Соединения отличаются малой растворимостью в водной среде. Для цинка она составляет только 0.039 моль/л. Производное цинка $\text{Zn}[\text{ZnL}]$ взаимодействует [10] с тетраацетатом натрия, тетракалийевой, тетрааммониевой, моноэтаноламиниевой и гексаметилен-1,6-диаминиевой солями ЭДТА, давая растворимые этилендиаминтетраацетатоцинкаты:



Производные $\text{Na}_2[\text{ZnL}]$, $\text{K}_2[\text{ZnL}]$, $(\text{NH}_4)_2[\text{ZnL}]$, $(\text{H}_3\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2[\text{ZnL}]$, $\{\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_2)_6\text{NH}_3\}[\text{ZnL}]$ имеют высокую растворимость и выделяются из

водных растворов в виде порошкообразных аморфных или мелкокристаллических продуктов. Иначе ведут себя тригидрат триметилендиаминий этилендиаминтетраацетатоцинкат (I) и дигидрат тетраметилэтилендиаминий этилендиаминтетраацетатоцинкат (II):



Из пересыщенных водных растворов они выделяются в виде различно упакованных нитевидных кристаллов или микрокристаллов кубической формы.

Соединение I выпадает в виде мелких ошетилившихся шариков (рис. 1а). На поверхности шара присутствуют участки с заметно различающейся

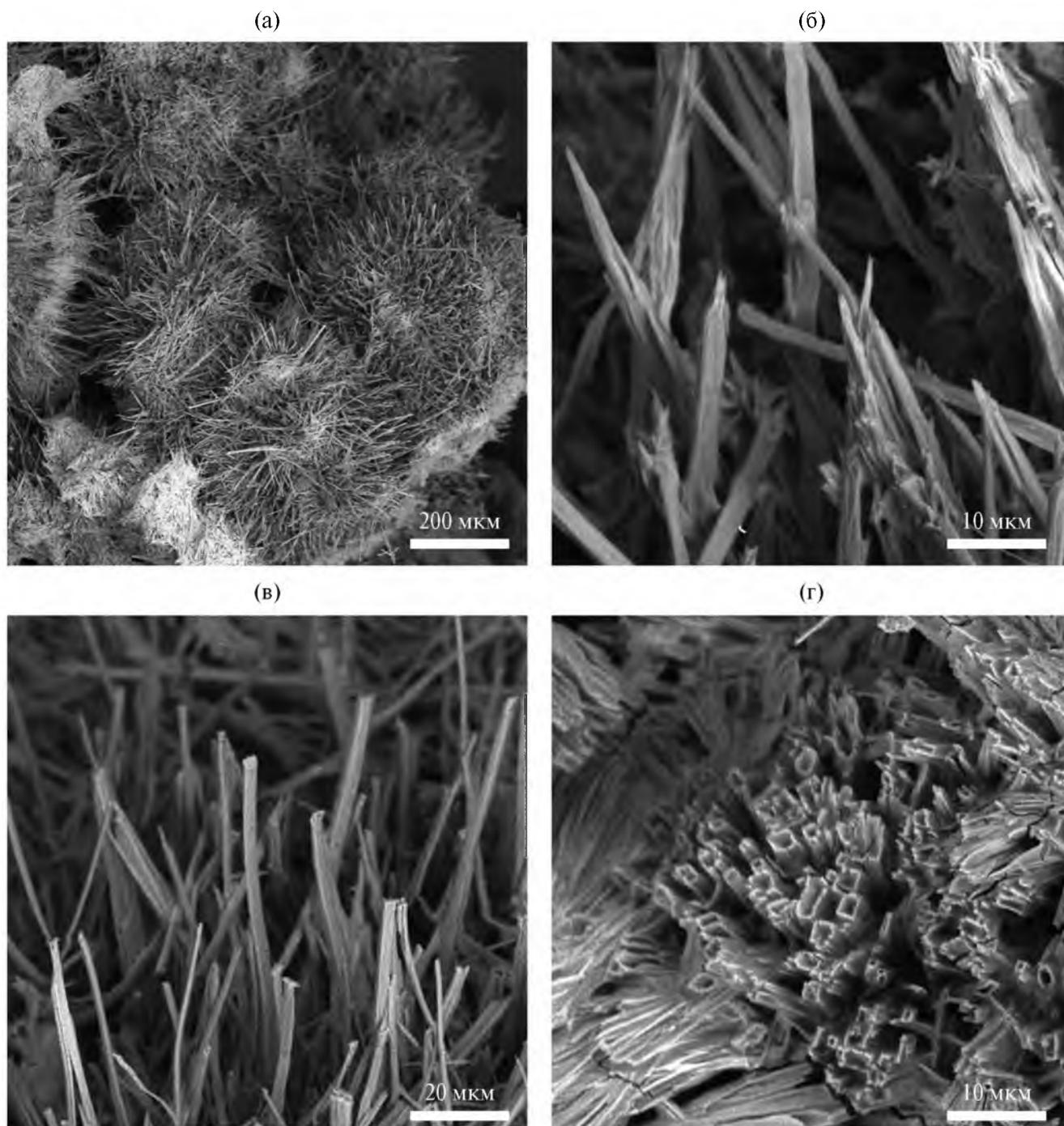


Рис. 1. СЭМ-изображение нитевидных кристаллов тригидрата триметилендиаминий этилендиаминтетраацетатоцинката $[\text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_3\text{NH}][\text{ZnL} \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$ (I): а – шарики, б – иглы острые, в – отрезки нитей, г – трубки.

морфологией. Окончания игл (или коротких отрезков нитей) могут иметь заостренную (рис. 1б) или тупую форму (рис. 1в). Размеры этих образований в сечении составляют от 0.5 до 4 мкм, длиной до 60 мкм. Длинные нити слабо изогнуты. Плотнупакованные сечения размером 1–3 мкм представлены на рис. 1г. Пучки плотноупакованных трубок располагаются хаотично друг относительно друга.

Соединение II кристаллизуется из метанола в виде беспорядочно расположенных прямых отрезков нитей длиной до 70 мкм и толщиной 1.0–1.5 мкм (рис. 2а, 2б). Из ацетонитрила выпадают кристаллы кубической и пирамидальной форм с длиной грани 3–6 мкм (рис. 2в, 2г). Фракция, формирующаяся в ацетонитриле, имеет небольшую примесь нитевидных кристаллов, характерных для

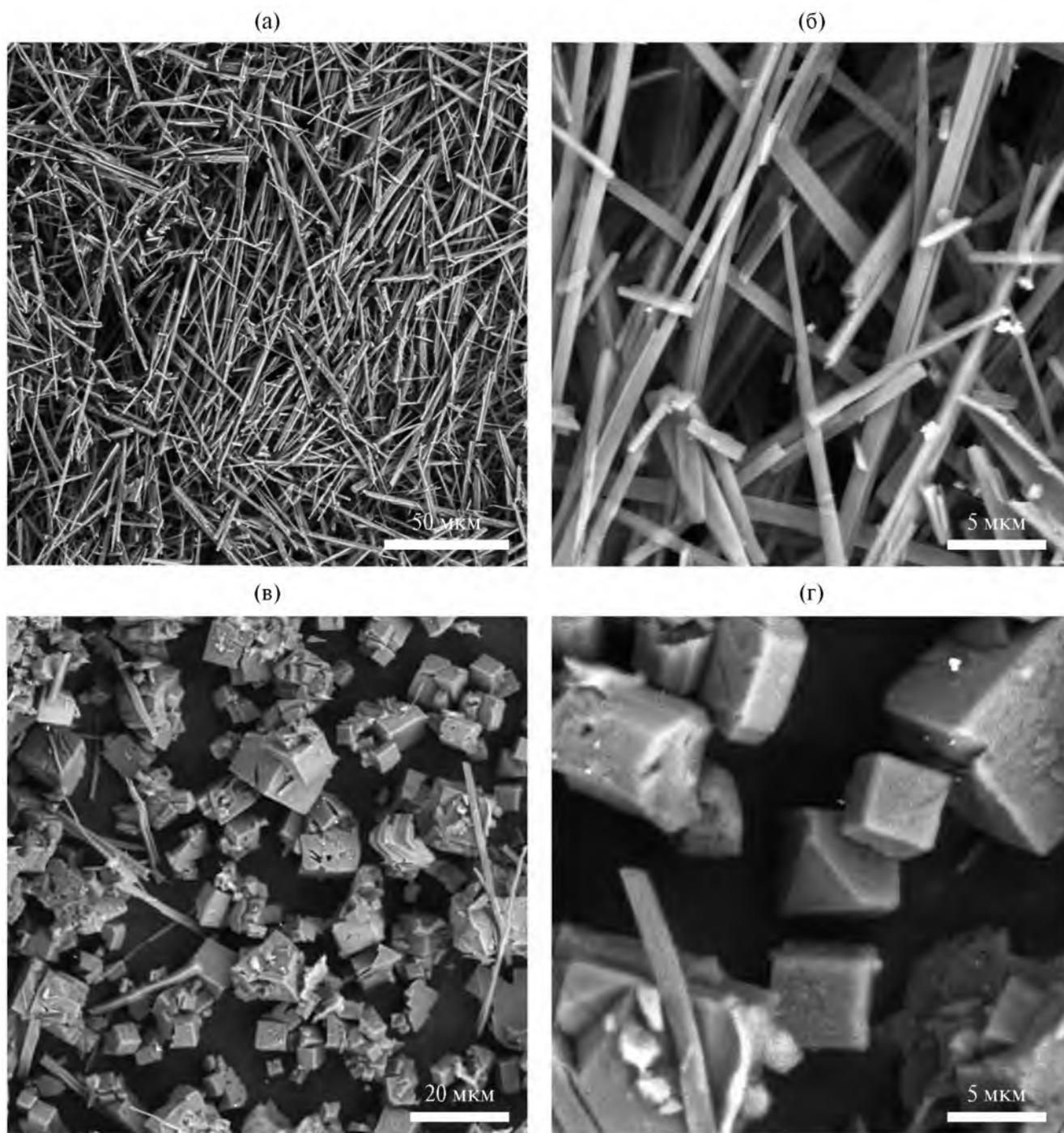


Рис. 2. СЭМ-изображение кристаллов дигидрата тетраметилэтилендиаминий этилендиаминтетраацетатоцинката $[H(CH_3)_2NCH_2CH_2N(CH_3)_2H]ZnL \cdot 2H_2O$ (II), выпадающих из метанола (а, б) и ацетонитрила (в, г).

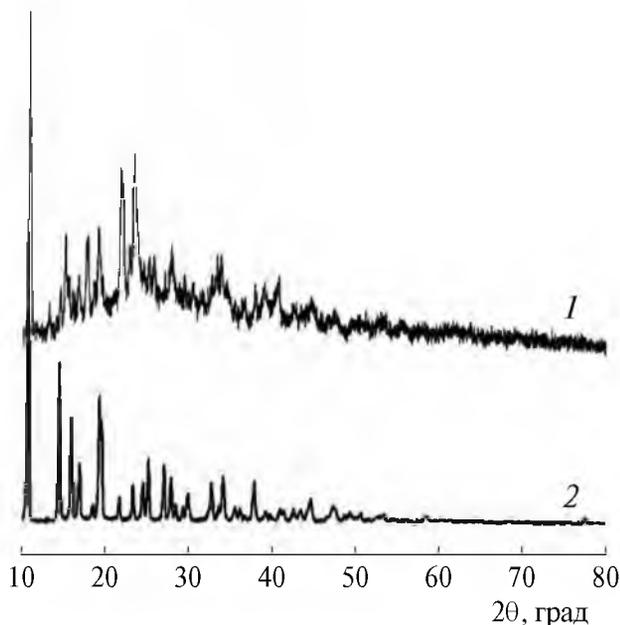


Рис. 3. Дифрактограммы кристаллов тетраметилэтилендиаминий этилендиаминтетраацетатоцинката $[\text{H}(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{H}]\text{ZnL}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (II), сформированных в метиловом спирте (1) и в ацетонитриле (2).

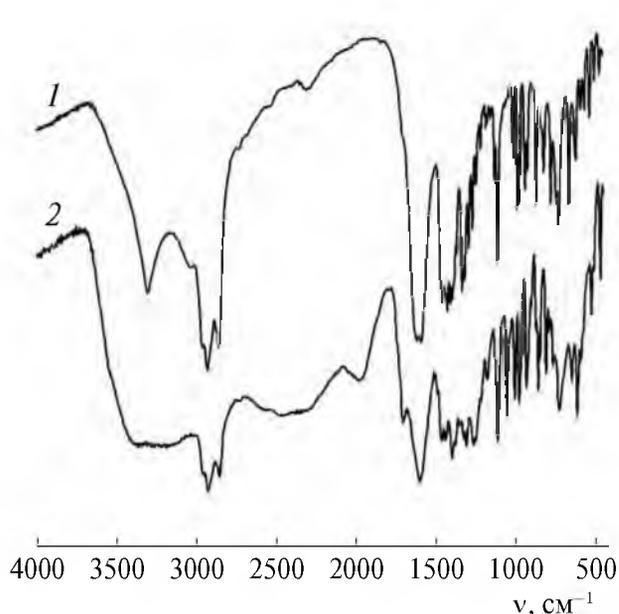


Рис. 4. ИК-спектры гексагидрата этилендиаминтетраацетата цинка $\text{Zn}[\text{ZnL}]\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (1) и тригидрата триметилендиаминий этилендиаминтетраацетатоцинката $[\text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_3\text{NH}]\text{ZnL}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (1) (2).

метанола. Рентгенофазовый анализ показывает, что из ацетонитрила выпадают более совершенные и чистые кристаллы (рис. 3, кривая 2). Нитевидные кристаллы имеют заметную примесь аморфной фазы (рис. 3, кривая 1).

Присоединение аминиевой соли ЭДТА к комплексу цинка $\text{Zn}[\text{ZnL}]\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ кардинальным образом изменяет вид его ИК-спектра (рис. 4). Узкая полоса поглощения связей О–Н координационно связанных молекул воды при 3300 см^{-1} перекрывается очень широкой плохо структурированной полосой, простирающейся от 3400 до 2200 см^{-1} и происходящей от валентных колебаний связей О–Н (H_2O) и N–H аминиевого катиона. Известно [11], что полосы деформационных колебаний N–H в третичных аминах при $1620\text{--}1560\text{ см}^{-1}$ очень слабые. В связи с этим присоединение аминиевой соли оказывает незначительное влияние на поглощение карбоксилатного аниона COO^- в области $1610\text{--}1580\text{ см}^{-1}$.

Масс-спектры соединений I и II оказались полностью идентичными между собой и между ранее измеренными спектрами [12] аналогичных соединений с другими аминами. Абсолютное совпадение спектров возможно в том случае, когда в результате электронной бомбардировки положительно заряженная часть комплекса превращается в нейтральную молекулу и не регистрируется. Ионизации с получением положительно заряженных осколков подвергается «ядро», одинаковое для всего ряда соединений, т.е. $[\text{ZnL}]^{2+}$, вследствие чего и

наблюдается практически полное совпадение спектров исследованных комплексов.

На рис. 5 представлены данные ТГА и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) соединений I и II. При нагревании до 600°C комплекс I теряет 68% массы. Первая стадия (-8% , 110°C) соответствует потере трех молекул воды. До 250°C комплекс проявляет относительную устойчивость, после чего разлагается на две приблизительно равные ступени (-25 и -26%), следующие одна за другой: $290\text{--}350$ и $350\text{--}400^\circ\text{C}$. Кривая ДСК указывает на отсутствие каких-либо фазовых превращений.

Термическое разложение производного ТМЕДА протекает в четыре стадии. Подъем температуры до 100°C вызывает удаление H_2O (-8%). Разложение основы кристаллов начинается с 200°C и осуществляется в три постепенно увеличивающиеся ступени -12 , -22 , -24% , располагающиеся в интервалах $200\text{--}250$, $280\text{--}330$, $350\text{--}390^\circ\text{C}$. Кривая дифференциальной термогравиметрии (ДТГ) (в потоке аргона) показывает, что первая стадия разложения основы $200\text{--}250^\circ\text{C}$, в свою очередь, протекает неравномерно и имеет три максимума. Третий эндотермический пик на кривой ДСК свидетельствует о том, что на разложение в интервале температур $280\text{--}330^\circ\text{C}$ тратится больше тепловой энергии, чем на две другие стадии $200\text{--}250$ и $350\text{--}390^\circ\text{C}$. В то же время на удаление воды требуется приблизительно столько же тепла. Уход вверх кривой ДСК после 400°C свидетельствует о том, что разложение протекает не с поглощением, а с выделением

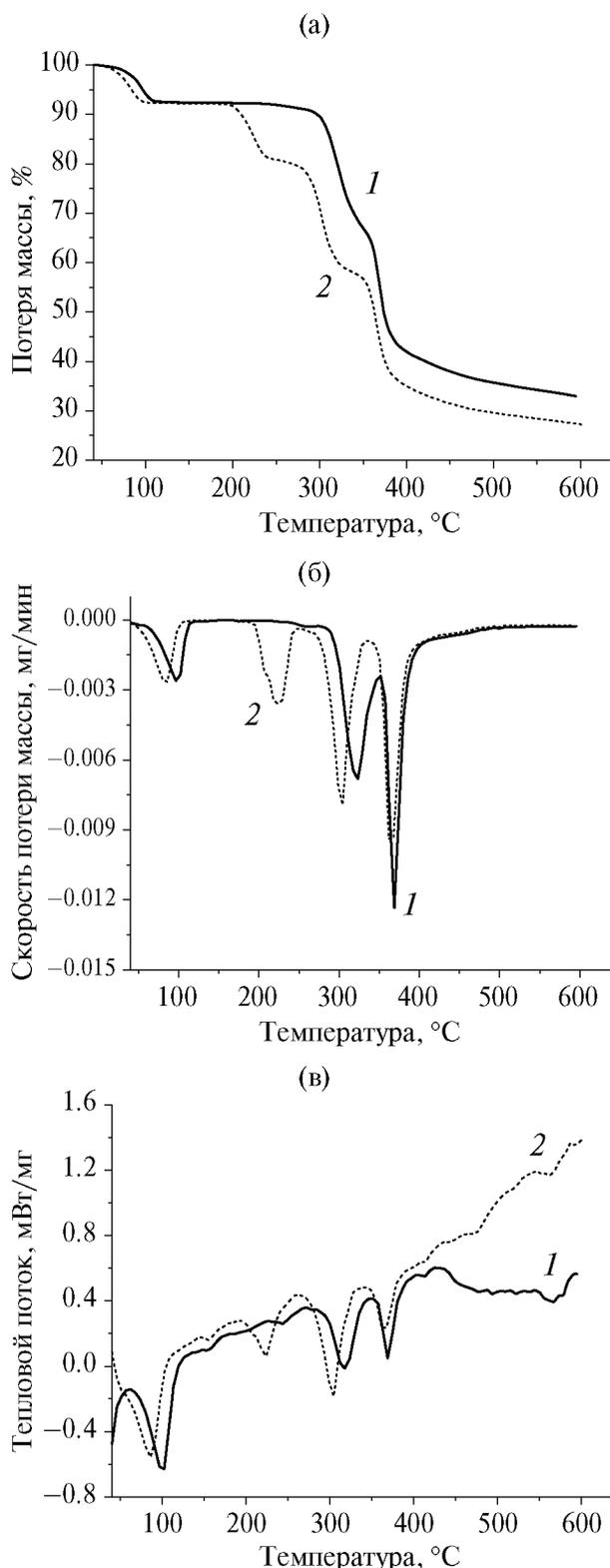


Рис. 5. Зависимости потери массы от температуры (а – ТГА, б – ДТГ) и кривые ДСК (в) кристаллов тригидрата триметилендиаминий этилендиаминтетраацетатоцинката $[\text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_3\text{NH}]\text{ZnL}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (1) и дигидрата тетраметилэтилендиаминий этилендиаминтетраацетатоцинката $[\text{H}(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{H}]\text{ZnL}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (2).

тепла. Исходя из общих потерь массы соединения II (–73%) следует признать термически менее устойчивым по сравнению с I (–68%).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Этилендиаминтетраацетатоцинкаты натрия, калия, аммония, моноэтаноламиния и гексаметилендиаминия выпадают из водных растворов в виде порошкообразных аморфных или мелкокристаллических продуктов. В отличие от этого производные триэтилендиамина $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}$ и тетраметилэтилендиамина $(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$ кристаллизуются в виде нитевидных кристаллов различной морфологии.

На примере тетраметилэтилендиаминий этилендиаминтетраацетатоцинката показано, что замена растворителя (метанола на ацетонитрил) приводит к образованию кристаллов кубической и пирамидальной форм, а формирование нитевидных кристаллов в метаноле сопровождается образованием аморфной фазы. Соединения теряют до 73% массы при нагревании до 600°C.

Исследования выполнены в рамках госзадания (Тема № FFSE-2023-0005 “Органические, элементорганические и координационные соединения – компоненты материалов для современных наукоемких технологий”, рег. № 123031000051-4) с использованием оборудования центра коллективного пользования “Аналитический центр ИМХ РАН” в Институте металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН (грант Минобрнауки РФ “Обеспечение развития материально-технической инфраструктуры центров коллективного пользования научным оборудованием” (Уникальный идентификатор RF----2296.61321X0017, Соглашение № 075-15-2021-670). При выполнении работы использовались приборы Центра коллективного пользования ННГУ Научно-образовательного центра “Физика твердотельных наноструктур”. Эксперименты с использованием сканирующей электронной микроскопии выполнены в рамках государственного задания Института прикладной физики РАН на проведение фундаментальных научных исследований на 2024–2026 гг. FFUF-2024-0031 № НИОКТР 1023032800130-3-2.3.2.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сомов Н.В., Чаусов Ф.Ф. // Кристаллография. 2014. Т. 59. С. 71.
<https://doi.org/10.1134/S1063774513050118>
2. Шабанова И.Н., Чаусов Ф.Ф., Наймушина Е.А., Казанцева И.С. // Журн. структур. химии. 2011. Т. 52. С. S111. UDC548.545:532.785.
3. Rao S., Zhang D., Yang T. et al. // Hydrometallurgy. 2017. V. 169. P. 508.
<https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2017.03.012>
4. Collins R.N., Merrington G., McLaughlin M.J., Knudsen C. // Environ. Toxicol. Chem. 2002. V. 21. P. 1940.
<https://doi.org/10.1002/etc.5620210923>

5. *Woitke P., Henrion G.* // Acta Hydrochimica Hydrobiologica. 1991. V. 19. P. 85.
<https://doi.org/10.1002/ahch.19910190111>.
6. *Семенов В.В., Золотарева Н.В., Новикова О.В. и др.* // Изв. РАН. Сер. хим. 2022. № 6. С. 1231.
<https://doi.org/10.1007/s11172-022-3524-0>
7. *Семенов В.В., Золотарева Н.В., Новикова О.В. и др.* // Кристаллография. 2020. Т. 65. С. 235.
<https://doi.org/10.31857/S0023476120020216>.
8. *Семенов В.В., Новикова О.В., Золотарева Н.В. и др.* // Кристаллография. 2020. Т. 65. С. 56.
<https://doi.org/10.1134/S002347612001021X>
9. *Леонтьева М.В., Дятлова Н.М.* // Координац. химия. 1990. Т. 16. С. 823.
10. *Фридман А.Я., Леонтьева М.В., Дятлова Н.М.* // Координац. химия. 1986. Т. 12. С. 736.
11. *Сильверстейн Р., Басслер Г., Моррил Т.* Спектротрическая идентификация органических соединений. М.: Мир, 1977. 590 с.
12. *Семенов В.В., Золотарева Н.В., Новикова О.В. и др.* // Координац. химия. 2023. Т. 49. С. 205.
<https://doi.org/10.31857/S0132344X22600436>

CRYSTALS MORPHOLOGY OF ETHYLENEDIAMINETETRAACETATOZINCATE TRIETHYLENEDIAMINIUM AND TETRAMETHYLETHYLENEDIAMINIUM

© 2024 V. V. Semenov^{a,*}, N. V. Zolotareva^a, N. M. Lazarev^a,
B. I. Petrov^a, T. I. Lopatina^a, E. N. Razov^b

^a*G.A. Razuvaev Institute of Organometallic Chemistry, Russian Academy of Sciences, 603950 Nizhny Novgorod, Russia*

^b*Institute for Mechanical Engineering Problems, Russian Academy of Sciences, 603024 Nizhny Novgorod, Russia*

*e-mail: vvsemenov@iomc.ras.ru

Abstract. Trimethylenediamine ethylenediaminetetraacetate zincate trihydrate $[\text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_3\text{NH}]\text{ZnL} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ and tetramethylethylenediamine ethylenediaminetetraacetate zincate dihydrate $[\text{H}(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{H}]\text{ZnL} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ were synthesized by reacting zinc oxide with ethylenediaminetetraacetic acid (H_4L) and then with its triethylenediamine or tetramethylethylenediamine salts. The resulting compounds precipitate from aqueous or organic solvents in the form of thread-like, cubic and pyramidal crystals, which are characterized by elemental analysis, scanning electron microscopy, IR spectroscopy, thermogravimetry and differential scanning calorimetry.

Keywords: zinc, ethylenediaminetetraacetic acid, triethylenediamine, tetramethylethylenediamine

УДК 539.26

МОЛЕКУЛЯРНАЯ ДИНАМИКА И МАЛОУГЛОВОЕ РЕНТГЕНОВСКОЕ РАССЕЙЯНИЕ: СОПОСТАВЛЕНИЕ ВЫЧИСЛИТЕЛЬНОГО И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО ПОДХОДОВ К ИЗУЧЕНИЮ СТРУКТУРЫ БИОЛОГИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСОВ

© 2024 г. М. В. Петухов^{1,3,4,*}, Т. В. Ракитина^{2,3}, Ю. К. Агапова², Д. Е. Петренко², Д. Д. Подшивалов^{2,5}, В. И. Тимофеев¹, Г. С. Петерс², Ю. А. Гапонов², Э. В. Бочаров³, Э. В. Штыкова^{1,4}

¹Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова Курчатковского комплекса кристаллографии и фотоники НИИЦ “Курчатовский институт”, Москва, Россия

²Национальный исследовательский центр “Курчатовский институт”, Москва, Россия

³Институт биоорганической химии им. академиков М.М. Шемякина и Ю.А. Овчинникова РАН, Москва, Россия

⁴Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия

⁵Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

*E-mail: pmxmv1@yandex.ru

Поступила в редакцию 04.06.2024 г.

После доработки 10.06.2024 г.

Принята к публикации 10.06.2024 г.

Сопоставляются результаты изучения ДНК-белковых комплексов двумя независимыми структурными методами – молекулярной динамики (МД) и малоуглового рентгеновского рассеяния (МУРР). МД – это вычислительный метод, позволяющий визуализировать поведение макромолекул в условиях реальной среды, который базируется на законах физики, но страдает от многочисленных упрощений. МУРР – это рентгеновский метод, позволяющий восстановить трехмерную структуру объекта в растворе по одномерному профилю малоуглового рассеяния, при применении которого встает проблема неоднозначности решения обратных задач. Использование структурных характеристик комплексов, полученных методом МУРР, для валидации структурных 3D-моделей, полученных в МД-эксперименте, позволило значительно снизить амбивалентность теоретических предсказаний и показать эффективность сочетания методов МД и МУРР для решения задач структурной биологии.

DOI: 10.31857/S0023476124050069, EDN: ZDJRFY

ВВЕДЕНИЕ

Малоугловое рентгеновское рассеяние (МУРР), ставшее традиционным и эффективным методом исследования в структурной биологии, используется для изучения макромолекул в растворе, т.е. в условиях, близких к физиологическим [1, 2]. Однако при использовании МУРР следует учитывать неоднозначность полученных решений, возникающую из-за плохой обусловленности обратной задачи восстановления трехмерной структуры рассеивающего объекта по одномерному профилю рассеяния. Кроме того, потеря информации при построении структурных моделей по данным МУРР происходит за счет усреднения картины рассеяния по всем ориентациям частиц в пространстве, что в целом приводит к получению структурных моделей

со сравнительно низким разрешением ~1–2 нм. Поэтому наиболее эффективно МУРР используется в комбинации с другими экспериментальными структурными методами, такими как рентгеновская кристаллография [3], ядерный магнитный резонанс [4, 5], атомно-силовая [6] и крио-электронная микроскопия [7].

В последнее время МУРР все чаще сочетается с чисто теоретическим методом моделирования молекулярной динамики (МД) [8, 9]. Как и для МУРР, для МД характерна неоднозначность результатов, так как в процессе отдельных моделирований получают структуры различных конформаций молекулы, и для выбора конечной модели требуется применение комплементарных методов [10]. Кроме того, результаты МД-экспериментов в значительной степени определяются параметрами,

заданными при расчетах. В связи с этим встает вопрос, насколько два метода (МД и МУРР) пригодны для совместного использования с целью нивелирования их общего недостатка, состоящего в неоднозначности полученных решений.

Одной из задач, решаемых с помощью МУРР, является определение структуры низкого разрешения *ab initio*, т.е. исключительно по кривой рассеяния. При наличии структурных моделей, полученных другими методами, включая МД-моделирование, МУРР позволяет проводить их скрининг для определения наиболее вероятных конфигураций молекулы в растворе. Выбор оптимальной структурной модели происходит путем сравнения теоретических кривых малоуглового рассеяния, рассчитанных для набора разных моделей, с экспериментальными данными МУРР для выявления наилучшего согласия.

Данная работа является примером совместного применения МД и МУРР с целью сужения коридора возможных решений, удовлетворяющих требованиям обоих методов. Для доказательства комплементарности МД и МУРР были сопоставлены результаты структурного моделирования, проведенного с помощью двух методов. В качестве объектов исследования использовали структурные ансамбли гистонподобного белка HU патогенной микоплазмы *Mycoplasma gallisepticum* (HUMgal) с модельными двухцепочечными ДНК (дцДНК) разной длины и природы. Актуальность изучения комплексов HU-белков с ДНК-дуплексами, имитирующими правильную и поврежденную ДНК, определяется ролью данных нуклеоид-ассоциированных белков в процессах хранения и реализацией генетической программы в бактериальных клетках, а также возможностью их использования в качестве фармакологических мишеней для разработки антибактериальных препаратов [11, 12].

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Приготовление образцов. Препарат рекомбинантного белка HUMgal был наработан в системе экспрессии *Escherichia coli* и очищен до гомогенного состояния, как описано в [13] и [14] соответственно. Олигонуклеотиды длиной 14 и 25 пар оснований (п.о.): 14F (5'-GGTGCGGTTGAGTC-3'), 14R (3'-CCACGCCAACTCAG-5'), 25F (5'-GGTGCGGTTGAGTCCTTGCTACGGA-3') и 25R (3'-CCACGCCAACTCAGCAACGATGCCT-5'), были синтезированы компанией Евроген (Москва). Олигонуклеотидные дуплексы (DS14, DS25 и Overhang), имитирующие правильную и поврежденную дцДНК, получены, как описано в [12]. DS14 получен путем отжига комплементарных нуклеотидов 14F и 14R. DS25 состоял из олигонуклеотидов 25F и 25R и содержал неспаренную пару оснований CC в позиции 15 по 25F. Дуплекс Overhang, содержащий неспаренный (липкий)

3'-конец длиной 11 нуклеотидов, получен путем отжига олигонуклеотидов 25F и 14R.

Приготовление комплексов HU-ДНК проводили при варьировании концентрации белка в диапазоне ~5–10 мг/мл, а концентрации ДНК в диапазоне ~1–2.7 мг/мл. Формирование комплексов контролировали с помощью не денатурирующего электрофореза в полиакриламидном геле, как описано в [12]. Минимальная концентрация белка и максимальная концентрация ДНК из данного диапазона позволили получить комплексы со стехиометрией один димер белка на один дуплекс ДНК при минимальном избытке свободной ДНК, которые были использованы для получения экспериментальных кривых МУРР.

Моделирование ДНК-белковых комплексов. Получение стартовых 3D-моделей ДНК-белковых комплексов проводили с помощью интерактивной графической программы COOT [15] путем совмещения структуры HUMgal (PDB ID: 2NDP [13]) со структурой HU-белка *Borrelia burgdorferi*, закристаллизованного в комплексе с дцДНК длиной 36 п.о. (PDB ID: 2NP2) [16], с последующим переносом координат ДНК на структуру микоплазменного HU-белка, а также заменой нуклеотидов и удалением избыточной ДНК.

Моделирование методом МД. Молекулярная динамика комплексов была проведена с использованием программы GROMACS версии 2020.3 [17] и оборудования Центра коллективного пользования сверхвысокопроизводительными вычислительными ресурсами МГУ им. М.В. Ломоносова [18]. Для параметризации молекул использовали поле AMBER99SB-ILDN [19]. В систему были добавлены молекулы воды типа TIP3P и ионы Na^+ и Cl^- в концентрации 0.15 М для нейтрализации заряда системы и создания ионного давления. Минимизацию энергии проводили методом наискорейшего спуска до тех пор, пока максимальная сила, действующая на каждый атом, не оказывалась меньше 1000 кДж/М·нм. После минимизации энергии в системе постепенно была установлена температура 300 К и давление 1 атм в ходе NVT- и NPT-моделирования по 100 пс каждая. Для контроля температуры использовали модифицированный баростат Берендсена [20], а для контроля давления – баростат Парринелло–Рахмана [21] с временными константами $\tau_t = 0.1$ пс и $\tau_p = 2$ пс соответственно. Итоговое моделирование динамики для каждого комплекса составляло 100 нс. Для расчетов связей, включающих водород, использовали алгоритм LINCS [22].

Валидацию комплексов проводили с помощью оценки среднеквадратичного отклонения (СКО) всех атомов и радиуса инерции (R_g). Значения СКО и R_g были рассчитаны с помощью команд `gmx rms` и `gmx gyrate` программы GROMACS соответственно [23].

Эксперимент и анализ данных МУРР. Эксперимент по МУРР проводили на станции “БиоМУР” [24, 25] Курчатовского источника синхротронного излучения (НИЦ “Курчатовский институт”, Москва, Россия) в геометрии на пропускание. Растворы с образцами помещали в тонкостенные кварцевые капилляры диаметром 2 мм и толщиной стенок 0.01 мм. Для регистрации рентгенограмм использовали двухкоординатный детектор Pilatus3 1M (DECTRIS, Швейцария) с площадью рабочей поверхности 168.7×179.4 мм, разрешением 981×1043 точек и размером пикселя – 172 мкм, установленный на расстоянии около 750 мм от образца. Интенсивность рассеяния $I(s)$ измеряли в области значений векторов рассеяния $0.09 < s < 4 \text{ нм}^{-1}$, где $s = (4\pi \sin\theta)/\lambda$, 2θ – угол рассеяния и $\lambda = 0.1445 \text{ нм}$ – длина волны рассеяния. Измерения проводили при температуре 20°C.

Для каждого образца было снято по четыре экспериментальных кривых рассеяния со временем экспозиции 300 с каждая (суммарное время облучения – 20 мин) с целью контроля возможных радиационных повреждений. Точную калибровку расстояния образец–детектор осуществляли в программе Fit2D [26] по образцу бегената серебра (“Sigma-Aldrich”, Германия).

Первичную обработку данных, включающую в себя усреднение кривых рассеяния и вычет сигнала от буфера, а также определение структурных инвариантов МУРР, проводили с помощью программы PRIMUS [27]. Рассеяние в нулевой угол $I(0)$ и радиус инерции R_g были вычислены с использованием приближения Гинье [28]. В качестве дополнительной структурной характеристики комплексов рассчитывали общий исключенный объем частицы V_p с помощью инварианта Порода [29, 30].

Дальнейшую обработку полученных данных проводили с помощью программ специального пакета ATSAS [31]. Функции распределения по расстояниям $p(r)$, связанные с интенсивностью рассеяния $I(s)$ преобразованием Фурье, вычисляли в программе GNOM [32], которая также определяет максимальный размер D_{\max} рассеивающего объекта исходя из условия $p(r) = 0$ при $r > D_{\max}$.

Для *ab initio*-восстановления формы низкого разрешения комплексов НУ–ДНК использовали программу MONSA [33]. В данной программе сложная частица представляется в виде ансамбля фиксированных шариков разного контраста на плотной гексагональной сетке. Эти шарики заключены в сферу диаметром, равным максимальному размеру частицы D_{\max} . Контраст шарика, соответствующего фазе растворителя, задается равным нулю, а шарикам, принадлежащим различным областям частицы, присваиваются контрасты (т.е. разница в электронной плотности между данной фазой и растворителем), соответствующие области, к которой они принадлежат. Так, для белковой фазы задавали контраст, равный единице, а для нуклеиновой кислоты – двум. В начале фазы

все шарики распределяются случайным образом. Затем программа использует метод моделирования отжига для минимизации с тем, чтобы найти распределение контрастов шариков, соответствующее связанным фазам, контакты шариков, в которых образуют связанный граф, и согласующееся с экспериментальным профилем рассеяния всего комплекса. При таком подходе моделирования определяется не только общая форма частицы, но и выявляются детали внутренней структуры: отдельно выделяются белковая часть и нуклеиновая кислота.

Результирующая модель минимизирует невязку χ^2 между кривой рассеяния от модели I_{calc} и экспериментальной кривой I_{exp} :

$$\chi^2 = \frac{1}{N-1} \sum_j \left[\frac{I_{exp}(S_j) - cI_{calc}(S_j)}{\sigma(S_j)} \right]^2, \quad (1)$$

где N – число экспериментальных точек, $\sigma(s_j)$ – экспериментальные погрешности, c – шкалирующий множитель, совмещающий кривые рассеяния по независимому критерию наименьших квадратов перед вычислением разности.

Сравнение кривых МУРР, полученных от МД-моделей комплексов, и экспериментальных данных осуществляли с помощью программы CRY SOL [34]. Программа использует мультипольное разложение амплитуд рассеяния для расчета сферически усредненной картины рассеяния и учитывает рассеяние атомной структурой исключенным объемом, недоступным растворителю, и гидратной оболочкой, окружающей макромолекулу в растворе. Экспериментальные данные МУРР приближаются путем оптимизации расчетной кривой рассеяния, минимизируя расхождение χ^2 между ними.

Для оценки возможности приближения кривой рассеяния в виде смеси конформаций использовали программу OLIGOMER [27], которая находит объемные доли компонентов w_i в смеси k различных компонентов. При этом интенсивность рассеяния $I(s)$ вычисляется как линейная комбинация кривых рассеяния от компонентов смеси $I_i(s)$:

$$I(s) = \sum_k w_k \cdot I_k(s), \quad (2)$$

а объемные доли компонентов находятся путем решения системы линейных уравнений с использованием алгоритма наименьших квадратов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В качестве объектов структурного моделирования методами МД и МУРР выбрали комплексы гистоноподобного белка HUMgal с олигонуклеотидными дуплексами DS14 и DS25, а также с ДНК-дуплексом Overhang, одна цепь которого содержала 25 нуклеотидов, а другая – 14. Для каждого из трех исследуемых комплексов были получены две–три

стартовые модели (суммарно восемь моделей), различающиеся положением ДНК на поверхности HU-белка (рис. 1). Как видно из рисунка, для выбора позиций ДНК-дуплексов использовали кристаллическую структуру HU-белка *B. burgdorferi* в комплексе с дцДНК длиной 36 п.о. (PDB ID 2NP2). В случае DS14 были выбраны позиции 1–14, 5–18 и 11–25, в случае DS25 – позиции 1–25 и 6–30, в случае дуплекса Overhang длинную цепь 25F располагали в позициях 1–25, 6–30 и 11–35 (рис. 1).

В результате МД-эксперимента получили восемь МД-траекторий продолжительностью по

100 нс, провели их анализ, который включал в себя построение графиков изменения величин СКО всех атомов и колебаний радиусов инерции комплексов в процессе моделирования (рис. 2, 3). Данные, представленные на рисунках, в целом свидетельствуют о стабильности полученных моделей в условиях МД-эксперимента. Для построения теоретических кривых МУРР из всего пула структур, сгенерированных в процессе одного моделирования, было выбрано по 100 МД-моделей.

Экспериментальные кривые МУРР от комплексов HUMgal-DS14, HUMgal-DS25,

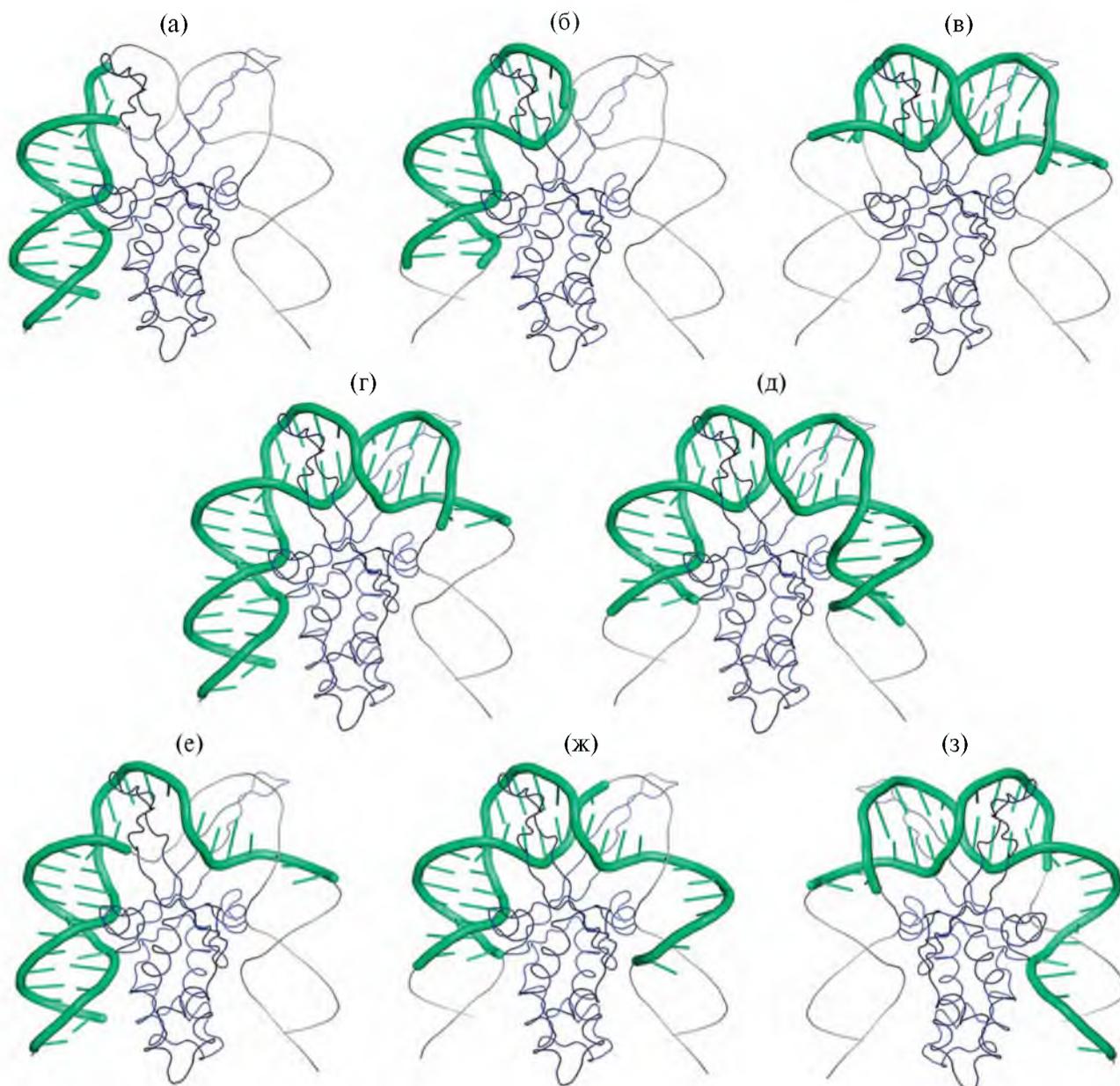


Рис. 1. Стартовые 3D-модели ДНК-белковых комплексов, полученные на основе кристаллической структуры комплекса HU-белка *B. burgdorferi* с дцДНК длиной 36 п.о. Белок показан синим цветом, ДНК – серым, позиции ДНК-дуплексов на исходной дцДНК – зеленым: а – DS14 в позиции 1–14, б – DS14 в позиции 5–18, в – DS14 в позиции 11–25, г – DS25 в позиции 1–25, д – DS25 в позиции 6–30, е – Overhang в позиции 1–25, ж – Overhang в позиции 6–30, з – Overhang – в позиции 11–35.

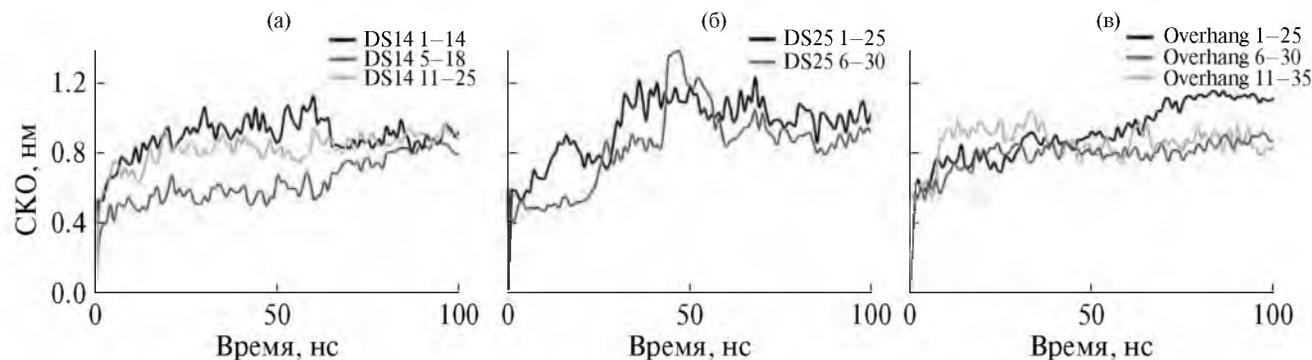


Рис. 2. Среднеквадратичные отклонения (СКО) всех атомов от начального положения в процессе МД-моделирования, вычисленные для комплексов HUMgal с тремя ДНК-дуплексами: а – DS14 в позиции 1–14 (черный), 5–18 (серый) и 11–25 (светло-серый); б – DS25 в позиции 1–25 (черный) и 6–30 (серый); в – Overhang в позиции 1–25 (черный), 6–30 (серый) и 11–35 (светло-серый).

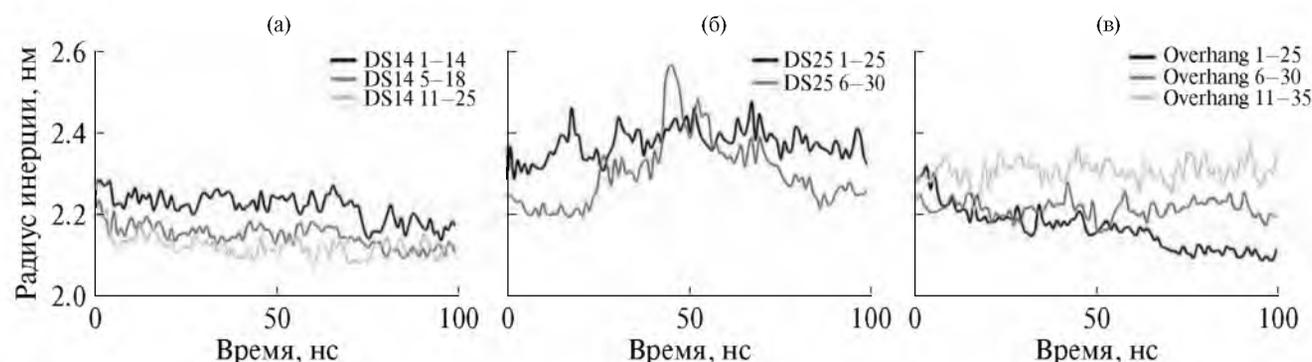


Рис. 3. Колебания величины радиусов инерции в процессе МД-моделирования, вычисленные для комплексов HUMgal с тремя ДНК-дуплексами: а – DS14 в позиции 1–14 (черный), 5–18 (серый) и 11–25 (светло-серый); б – DS25 в позиции 1–25 (черный) и 6–30 (серый); в – Overhang в позиции 1–25 (черный), 6–30 (серый) и 11–35 (светло-серый).

Таблица 1. Общие структурные параметры (инварианты), полученные по данным МУРР

Образец	Радиус инерции, R_g , нм	Максимальный размер, D_{max} , нм	Исключенный объем частицы, V_p , нм ³	Ожидаемый объем комплекса димер–дуплекс, V , нм ³
HUMgal + DS14	2.65	9.6	66.3	45.0
HUMgal + DS25	2.59	9.0	54.6	51.0
HUMgal + Overhang	2.77	9.3	65.8	48.0

HUMgal-Overhang показаны на рис. 4а, 5а и 6а соответственно. Все образцы, за исключением HUMgal-Overhang, демонстрируют поведение, характерное для монодисперсных систем. В случае HUMgal-Overhang наблюдается небольшой загиб кривой рассеяния кверху в малых углах (рис. 6а, вставка), что может свидетельствовать о возможной частичной агрегации, тем не менее не влияющей значительно на результаты анализа данных МУРР. Рассчитанные по кривым рассеяния величины R_g , максимального размера D_{max} и породовского объема V_p приведены в табл. 1. Найденные

величины находятся в согласии с ожидаемыми теоретическими значениями для комплекса димера HUMgal с соответствующим дуплексом ДНК. Таким образом, в растворе по данным малоуглового рассеяния в основном присутствуют индивидуальные ДНК-белковые комплексы, необходимые для сравнения их структуры с данными молекулярного моделирования.

Многofазное трехмерное *ab initio*-моделирование методом конечных объемных элементов проводили в программе MONSA, позволяющей задавать желаемое соотношение объемов отдельных фаз.

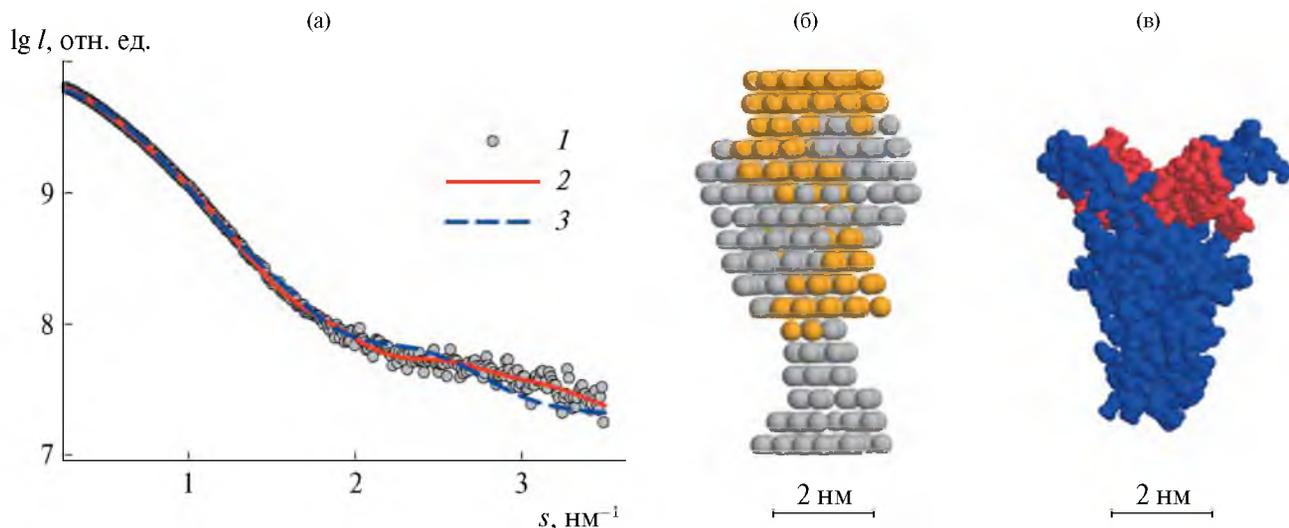


Рис. 4. Моделирование структуры комплекса белка HUMgal с олигонуклеотидом DS14 в растворе: а – профили МУРР: 1 – экспериментальные данные МУРР, 2 – приближение мультифазной *ab initio*-моделью, 3 – приближение наилучшей моделью, полученной МД; б – шариковая *ab initio*-модель, полученная в программе MONSA; в – МД-конформация комплекса, выбранная с помощью программы CRY SOL. Белок и ДНК на панелях б и в показаны разным цветом.

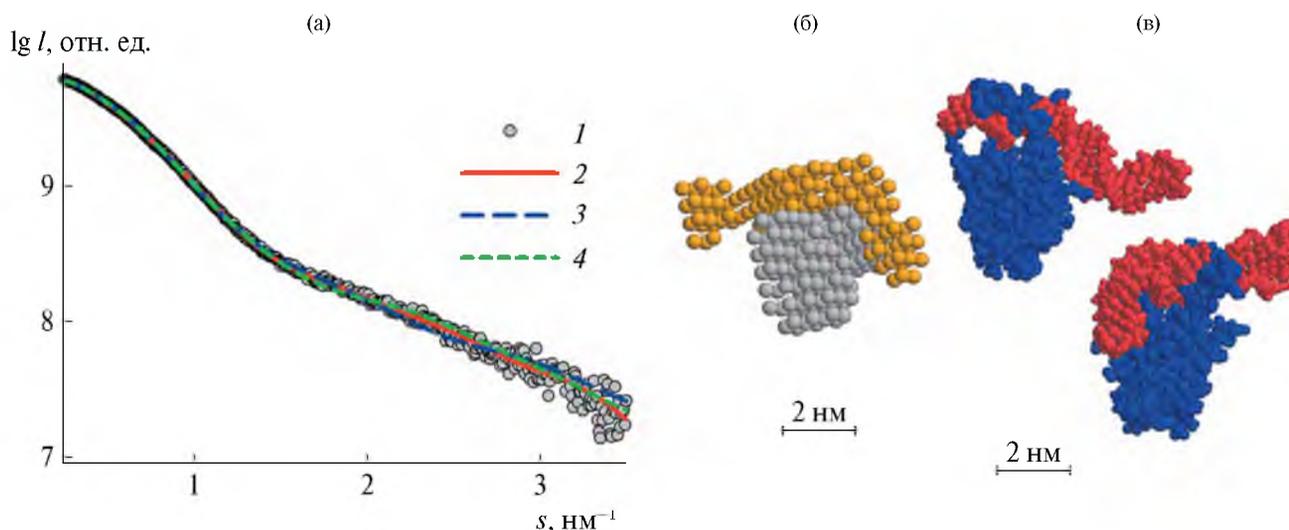


Рис. 5. Моделирование структуры комплекса белка HUMgal с олигонуклеотидом DS25 в растворе: а – профили МУРР: 1 – экспериментальные данные МУРР, 2 – приближение мультифазной *ab initio*-моделью, 3, 4 – приближения двумя наилучшими моделями, полученными МД; б – шариковая *ab initio*-модель, полученная в программе MONSA; в – две наилучших МД-конформации комплекса, выбранные с помощью программы CRY SOL. Белок и ДНК на панелях б и в показаны разным цветом.

Исходя из полученной стехиометрии комплексов, содержащих один димер НУ и один дуплекс ДНК, использовали следующие соотношения объемов: 1 : 0.4 (белок : ДНК) для комплексов с DS14, 1 : 0.7 для комплексов с DS25 и 1 : 0.6 для комплексов с Overhang. Соотношения рассчитаны на основе молекулярных масс димера НУ-белка ~20 кДа и дуплексов ДНК: ~8, ~15 и ~12 кДа для DS14, DS25 и Overhang соответственно. В результате такого моделирования экспериментальные данные комплексов НУ-ДНК были достаточно хорошо приближены (χ^2 2.3 для HUMgal-DS14, 2.0 для HUMgal-DS25,

6.1 для HUMgal-Overhang) в диапазоне s до 3.5 nm^{-1} (рис. 4а–6а). Типичное восстановление структуры комплексов НУ с различными ДНК-дуплексами приведено на рис. 4б–6б. Полученные формы хорошо согласуются с моделями ДНК-белковых комплексов, представленных на рис. 1, в которых один димер белка связан с одним ДНК-дуплексом.

Результаты структурного восстановления ДНК-белковых комплексов, полученных в МУРР-эксперименте, сравнивали с моделями комплексов, сгенерированными в процессе МД-моделирования, используя программу CRY SOL,

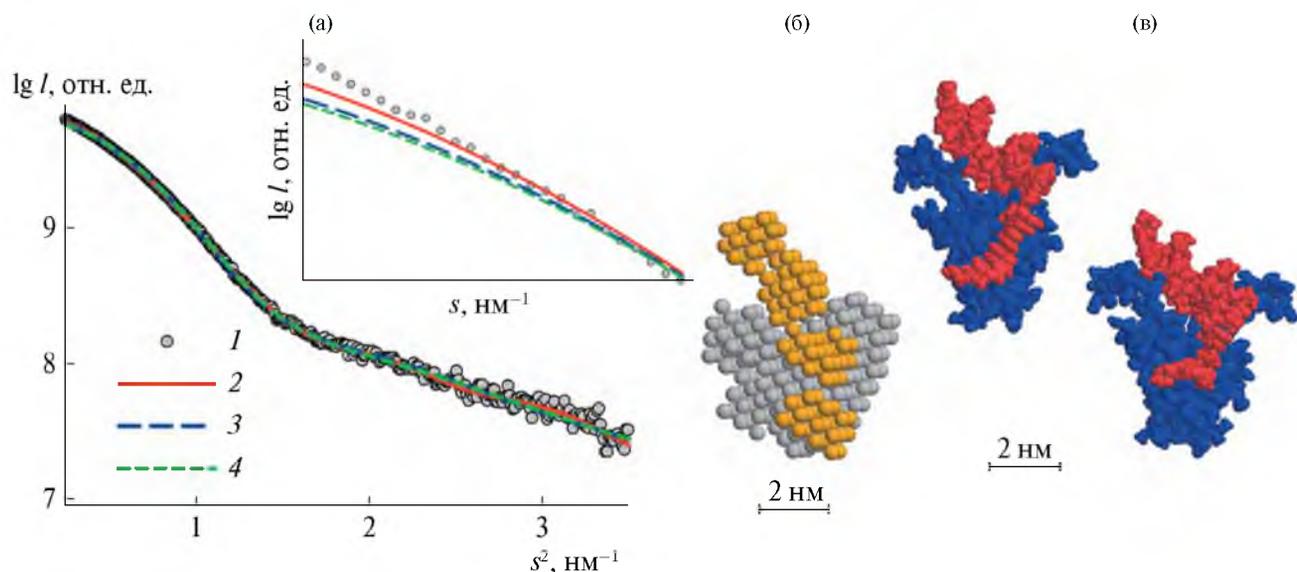


Рис. 6. Моделирование структуры комплекса белка HUMgal с олигонуклеотидом Overhang в растворе: а – профили МУРР: 1 – экспериментальные данные МУРР, 2 – приближение мультифазной *ab initio*-моделью, 3, 4 – приближения двумя наилучшими моделями, полученными МД; Вставка: начальная часть кривой рассеяния, демонстрирующая загиб вверх в экспериментальных данных; б – шариковая *ab initio*-модель, полученная в программе MONSA; в – две наилучших МД-конформации комплекса, выбранные с помощью программы CRYSOLOG. Белок и ДНК на панелях б и в показаны разным цветом.

которая рассчитывает невязку между теоретическими кривыми рассеяния от МД-моделей и экспериментальными данными МУРР. С помощью такой процедуры были выбраны по одной–две репрезентативной модели с наименьшей невязкой для комплексов HUMgal с DS14 ($\chi^2 = 12.8$), HUMgal с DS25 ($\chi^2 = 12.5–16.1$) и HUMgal с Overhang ($\chi^2 = 7.1–7.4$) (рис. 4в–6в). Все расчетные кривые хорошо ложатся на экспериментальные точки (рис. 4а–6а), возможно, за некоторым исключением для моделей комплекса HUMgal с Overhang, для которого, как обсуждалось ранее, не исключена частичная агрегация.

Тем не менее отметим небольшие остаточные отклонения теоретических кривых, полученных от моделей МД, по сравнению с *ab initio*-моделями, что объясняет довольно высокие значения χ^2 по сравнению с невязкой в *ab initio*-моделировании по данным МУРР. Можно предположить, что это связано с сосуществованием нескольких конформаций комплексов в растворе, находящихся в равновесии друг с другом. В этом случае *ab initio*-моделирование дает усредненную форму, которая может включать в себя особенности различных конформаций, тогда как МД-модели имеют жестко зафиксированную атомную структуру.

Попытка представить экспериментальную кривую в виде равновесной смеси разных конформаций с помощью программы OLIGOMER не позволила получить лучшее приближение по сравнению с отдельными МД-моделями. Программа OLIGOMER однозначно свидетельствовала о наличии в растворе только одной выбранной формы

комплекса для каждого из образцов, что скорее всего говорит о том, что существующие в растворе конформационные различия между индивидуальными частицами комплекса незначительны, а сравнительно высокие значения χ^2 для МД-моделей объясняются жестко зафиксированной атомной структурой в отличие от гибких макромолекул в растворе. Данный вывод подтверждается тем, что отклонение теоретических кривых МД-моделей от экспериментальных кривых МУРР происходит в основном в области больших углов, т.е. там, где начинают проявляться элементы атомной структуры.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основной целью работы было изучение возможностей совместного использования двух методов структурной биологии: МД и МУРР для сужения коридора возможных решений обратных задач. С помощью вычислительных подходов с учетом использования различных стартовых условий при МД-моделировании было получено 200–300 моделей комплексов гистонподобного белка HUMgal с ДНК-дуплексами различной длины и природы. Сравнение теоретических кривых малогоуглового рассеяния от этих моделей с экспериментальными кривыми МУРР позволило выбрать одну–две лучшие модели для каждого типа комплекса из общего пула предсказанных структур. Было показано, что стехиометрия всех комплексов соответствовала связыванию одного димера HU с одним ДНК-дуплексом. То есть чисто теоретическое МД-моделирование, предполагавшее *a priori*

такую стехиометрию, полностью соответствова-
ло стехиометрии комплексов в растворе по дан-
ным МУРР. Высказано предположение, что более
точное приближение экспериментальных данных
МУРР *ab initio*-моделями по сравнению с моделя-
ми МД объясняется гибкостью конформаций ком-
плекса в растворе, которое не может быть идеально
описано с помощью единственной жесткой атом-
ной модели.

В целом работа служит иллюстрацией как
взаимодействие таких дополняющих друг друга
методов, как МД и МУРР, позволило практически
однозначно охарактеризовать строение ДНК-бел-
ковых комплексов, что должно способствовать
лучшему пониманию природы взаимодействия
гистонподобных белков бактерий с их ДНК-суб-
стратами. В свою очередь, экспериментальное
подтверждение того, что МД позволяет значитель-
но снизить неточность в определении структуры,
связанную с неоднозначностью решения обратных
задач, характерной для МУРР, доказывает пер-
спективность использования данной комбинации
в структурных исследованиях сложных биологиче-
ских систем.

Работа выполнена при поддержке Россий-
ского научного фонда (грант № 23-44-10021
<https://rscf.ru/project/23-44-10021/>). Измерения
на станции “БиоМУР”, входящей в уникальный
научный комплекс “Курчатовский источник син-
хротронного излучения”, проводили при частич-
ной поддержке Министерства науки и высшего об-
разования Российской Федерации в рамках тема-
тического плана НИЦ “Курчатовский институт”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Feigin L.A., Svergun D.I. Structure analysis by small-angle x-ray and neutron scattering. New York: Plenum Press, 1987. 335 p.
2. Svergun D.I., Koch M.H., Timmins P.A. et al. Small Angle X-ray and Neutron Scattering from Solutions of Biological Macromolecules. London: Oxford University Press, 2013. 358 p.
3. Petrenko D.E., Timofeev V.I., Britikov V.V. et al. // Biology (Basel). 2021. V. 10. № 10. P. 1021. <https://doi.org/10.3390/biology10101021>
4. Bengtsen T., Holm V.L., Kjolbye L.R. et al. // Elife. 2020. V. 9. P. e56518. <https://doi.org/10.7554/eLife.56518>
5. Gaponov Y.A., Timofeev V.I., Agapova Y.K. et al. // Mendeleev Commun. 2022. V. 32. № 6. P. 742. <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2022.11.011>
6. Shtykova E.V., Petoukhov M.V., Mozhaev A.A. et al. // J. Biol. Chem. 2019. V. 294. № 47. <https://doi.org/10.1074/jbc.RA119.010390>
7. Kamyshinsky R., Chesnokov Y., Dadinova L. et al. // Biomolecules. 2020. V. 10. № 1. <https://doi.org/Artn 3910.3390/Biom10010039>
8. Larsen A.H., Wang Y., Bottaro S. et al. // PLoS Comput. Biol. 2020. V. 16. № 4. P. e1007870. <https://doi.org/10.1371/journal.pcbi.1007870>
9. Timofeev V.I., Gaponov Y.A., Petrenko D.E. et al. // Crystals. 2023. V. 13. P. 1642. <https://doi.org/10.3390/cryst13121642>
10. He W., Henning-Knechtel A., Kirmizialtin S. // Front. Bioinform. 2022. V. 2. P. 781949. <https://doi.org/10.3389/fbinf.2022.781949>
11. Bhowmick T., Ghosh S., Dixit K. et al. // Nat. Commun. 2014. V. 5. P. 4124. <https://doi.org/10.1038/ncomms5124>
12. Agapova Y.K., Altukhov D.A., Timofeev V.I. et al. // Sci. Rep. 2020. V. 10. № 1. P. 15128. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-72113-4>
13. Altukhov D.A., Talyzina A.A., Agapova Y.K. et al. // J. Biomol. Struct. Dyn. 2016. V. 36. № 1. P. 45. <https://doi.org/10.1080/07391102.2016.1264893>
14. Timofeev V.I., Altukhov D.A., Talyzina A.A. et al. // J. Biomol. Struct. Dyn. 2018. V. 36. № 16. P. 4392. <https://doi.org/10.1080/07391102.2017.1417162>
15. Emsley P., Lohkamp B., Scott W.G. et al. // Acta Cryst. D. 2010. V. 66. Pt 4. P. 486. <https://doi.org/10.1107/S0907444910007493>
16. Mouw K.W., Rice P.A. // Mol. Microbiol. 2007. V. 63. № 5. P. 1319. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2958.2007.05586.x>
17. Abraham M.J., Murtola T., Schulz R. et al. // SoftwareX. 2015. V. 1–2. P. 19. <https://doi.org/10.1016/j.softx.2015.06.001>
18. Voevodin V., Antonov A., Nikitenko D. et al. // Supercomputing Frontiers and Innovations. 2019. V. 6. № 2. P. 4. <https://doi.org/10.14529/jsfi190201>
19. Lindorff-Larsen K., Piana S., Palmo K. et al. // Proteins. 2010. V. 78. № 8. P. 1950. <https://doi.org/10.1002/prot.22711>
20. Berendsen H.J.C., Postma J.P.M., van Gunsteren W.F. et al. // J. Chem. Phys. 1984. V. 81. № 8. P. 3684. <https://doi.org/10.1063/1.448118>
21. Parrinello M., Rahman A. // J. Chem. Phys. 1982. V. 76. № 5. P. 2662. <https://doi.org/10.1063/1.443248>
22. Hess B., Bekker H., Berendsen H.J.C. et al. // J. Comput. Chem. 1997. V. 18. № 12. P. 1463. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1096-987X\(199709\)18:12<1463::AID-JCC4>3.0.CO;2-H](https://doi.org/10.1002/(SICI)1096-987X(199709)18:12<1463::AID-JCC4>3.0.CO;2-H)
23. Roe D.R., Cheatham T.E. // J. Chem. Theory Comput. 2013. V. 9. № 7. P. 3084. <https://doi.org/10.1021/ct400341p>
24. Peters G.S., Zakharchenko O.A., Konarev P.V. et al. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A. 2019. V. 945. P. 162616.
25. Peters G.S., Gaponov Y.A., Konarev P.V. et al. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A. 2022. V. 1025. P. 166170.
26. Hammersley A.P. // J. Appl. Cryst. 2016. V. 49. № 2. P. 646.

27. Konarev P.V., Volkov V.V., Sokolova A.V. et al. // J. Appl. Cryst. 2003. V. 36. P. 1277.
https://doi.org/10.1107/S0021889803012779
28. Guinier A., Fournet G. Small Angle Scattering of X-Rays. New York: Wiley, 1955. 268 p.
29. Porod G. // Small-angle X-ray scattering / Ed Glatter O., Kratky O. London: Academic Press, 1982. P. 17.
30. Petoukhov M.V., Franke D., Shkumatov A.V. et al. // J. Appl. Cryst. 2012. V. 45. № 2. P. 342.
https://doi.org/10.1107/S0021889812007662
31. Manalastas-Cantos K., Konarev P.V., Hajizadeh N.R. et al. // J. Appl. Cryst. 2021. V. 54. P. 343.
https://doi.org/10.1107/S1600576720013412
32. Svergun D.I. // J. Appl. Cryst. 1992. V. 25. P. 495.
https://doi.org/10.1107/S0021889892001663
33. Svergun D.I., Nierhaus K.H. // J. Biol. Chem. 2000. V. 275. № 19. P. 14432.
34. Svergun D.I., Barberato C., Koch M.H.J. // J. Appl. Cryst. 1995. V. 28. P. 768.
https://doi.org/10.1107/S0021889895007047

MOLECULAR DYNAMICS AND SMALL-ANGLE X-RAY SCATTERING: A COMPARISON COMPUTATIONAL AND EXPERIMENTAL APPROACHES TO STUDYING THE STRUCTURE OF BIOLOGICAL COMPLEXES

© 2024 M. V. Petoukhov^{a,c,d,*}, T. V. Rakitina^{b,c}, Yu. K. Agapova^b,
D. E. Petrenko^b, D. D. Podshivalov^{b,e}, V. I. Timofeev^a, G. S. Peters^b,
Yu. A. Gaponov^b, E. V. Bocharov^c, E. V. Shtykova^{a,d}

^aShubnikov Institute of Crystallography of Kurchatov Complex of Crystallography and Photonics
of NRC "Kurchatov Institute", Moscow, Russia

^bNational Research Centre "Kurchatov Institute," 123182 Moscow, Russia

^cShemyakin–Ovchinnikov Institute of Bioorganic Chemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian

^dA.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry
of Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian

^eM.V. Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russian

*e-mail: pmxmv1@yandex.ru

Abstract. The results of studying DNA-protein complexes using two independent structural methods – molecular dynamics (MD) and small-angle X-ray scattering (SAXS) – are compared. MD is a computational method that allows visualization of macromolecule behavior in real environmental conditions based on the laws of physics but suffers from numerous simplifications. SAXS is an X-ray method that allows the reconstruction of the three-dimensional structure of an object in solution based on the one-dimensional profile of small-angle scattering, which presents the problem of ambiguity in solving inverse problems. The use of structural characteristics of complexes obtained by the SAXS method for validating 3D structural models obtained in MD experiments has significantly reduced the ambivalence of theoretical predictions and demonstrated the effectiveness of combining MD and SAXS methods for solving structural biology problems.

УДК 53.09:53.092:538.9:551.594.223

ПРОЦЕСС СВЕРХГЛУБОКОГО ПРОНИКАНИЯ ВЫСОКОСКОРОСТНЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ЧАСТИЦ В ТВЕРДОЕ ТЕЛО

© 2024 г. А. И. Никитин^{1,*}, В. А. Никитин¹, А. М. Величко¹, Т. Ф. Никитина¹

¹Институт энергетических проблем химической физики им. В.Л. Тальрозе
Федерального исследовательского центра химической физики им. Н.Н. Семёнова РАН, Москва, Россия

*E-mail: anikitin@chph.ras.ru; anikitin1938@gmail.com

Поступила в редакцию 05.06.2024 г.

После доработки 05.07.2024 г.

Принята к публикации 05.07.2024 г.

Объясняются эффекты, возникающие при столкновении с твердой мишенью потока металлических частиц размером 10–100 мкм, движущихся со скоростью 1–3 км/с. Сделано предположение, что в момент удара о мишень частица теряет часть электронов и в течение некоторого времени благодаря наличию окисной оболочки удерживает на себе положительный заряд. Поток электронов, проходящий по мишени в момент удара, генерирует импульс электромагнитного поля. Частица, обладающая зарядом $\sim 10^{-9}$ Кл, внедрившись внутрь твердой мишени, давит на стенку канала с силой ~ 500 МПа и движется в нем под действием сил, вызванных поляризацией вещества мишени. Комбинация высокого давления и смещения приводит к существенному снижению силы трения частицы о стенку. Предложенная гипотеза в случае своего подтверждения может помочь найти способы защиты электронных приборов космических аппаратов от ударов потоков быстрых пылевых частиц.

DOI: 10.31857/S0023476124050071, EDN: ZDEOYN

ВВЕДЕНИЕ

В промышленности важную роль играют процессы с применением штамповки металлических изделий. Штамповая оснастка изнашивается неравномерно: основной износ наблюдается в областях, где происходит прогиб и затекание материала заготовки. Проблему износа можно решить двумя способами: изготовить всю штамповую оснастку из материала, способного работать в условиях интенсивного износа (как правило, для этого используется дорогой сплав вольфрама с кобальтом), изготовить сборную штамповую оснастку из материалов разной износостойкости. Это позволит уменьшить массу твердого сплава в 3–5 раз, но увеличит затраты на механическую обработку и сборку изделия. Однако исследования, проведенные Европейской ассоциацией порошковой металлургии, показали, что вольфрамо-никелевые сплавы являются канцерогенами, и их применение было ограничено. В связи с этим возникла проблема поиска методов повышения износостойкости обычных инструментальных штамповых сталей. В данном случае перспективен способ локального упрочнения стальных деталей потоком порошковых частиц твердого материала, разогнанных до больших скоростей

энергией взрыва. Уровень износостойкости штамповых сталей в 50–100 раз ниже, чем у твердых сплавов типа карбид–вольфрам–кобальт, однако ударная вязкость, предел прочности на изгиб и технологичность изготовления штамповой оснастки у них значительно выше.

Многие годы существовало мнение, что независимо от параметров удара глубина проникания быстрой порошковой частицы в преграду не должна быть больше величины, равной шести ее размерам. В 1974 г. в Институте импульсных процессов (г. Минск) было обнаружено явление проникания частиц, движущихся со скоростью больше 500 м/с, в металлическую преграду на глубину в десятки и сотни миллиметров (эффект Ушеренко) [1]. В мишени появлялись длинномерные каналные образования, плотность которых достигала 1500 шт./мм². При внедрении в сталь частиц карбида кремния или бориды ниобия происходило размывание вводимого материала по стенке канала. После захопывания канала образовывались волокна, состоящие из матричного и вводимого материала. Стальная деталь превращалась в композиционный материал. При обработке стали потоком частиц бориды титана (TiB₂) или карбонитрида титана с

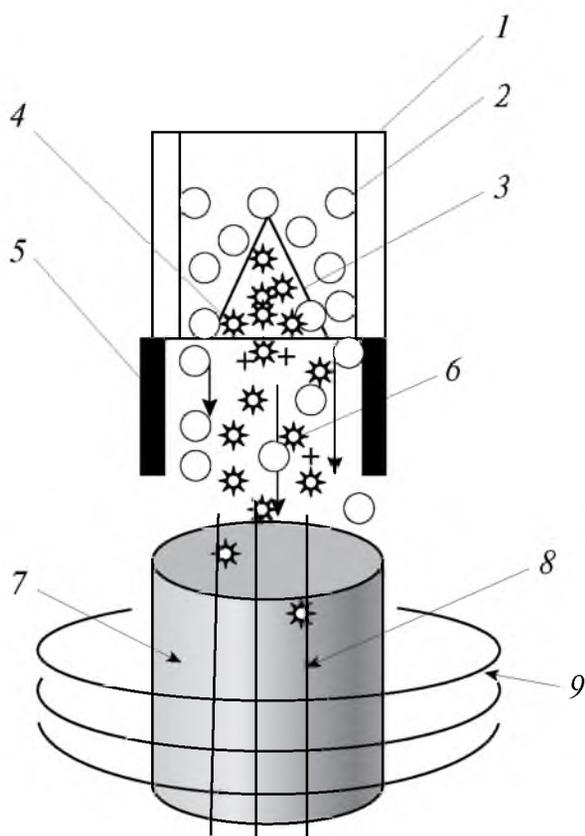


Рис. 1. Схема проведения опыта по исследованию действия потока микрочастиц SiC на металлическую мишень: 1 – корпус заряда, 2 – взрывчатое вещество, 3 – кумулятивная воронка, 4 – частицы порошка, 5 – регулирующая опора, 6 – поток частиц порошка и плазмы, 7 – металлический образец, 8 – силовые линии электрического поля, 9 – силовые линии магнитного поля.

никелем (TiCN + Ni) ее износостойкость увеличилась в 2 раза [2].

На рис. 1 показана схема установки для внедрения в металлическую матрицу быстрых частиц порошка [3]. Порцию частиц порошка размерами от 10 до 200 мкм и массой 20–200 г помещали в капсулу, находившуюся внутри заряда взрывчатого вещества. При инициировании взрыва частицы порошка разгонялись продуктами взрыва до скорости 1–3 км/с и ударялись в поверхность металлической преграды. В момент удара частицы ее давление на мишень достигало 15 ГПа. Расчет показал, что запас кинетической энергии сферической частицы мог позволить ей внедриться внутрь твердого тела на глубину не больше 5–6 значений ее диаметра. На рис. 2а показана такая частица [4], для получения фотографии стальная мишень была разрезана вдоль траектории частицы и отшлифована. Можно видеть, что внедрившаяся частица оставила широкий кратер, а образовавшийся канал заполнен зернами материала мишени. На рис. 2б показана частица, сумевшая внедриться в мишень на большую глубину [5, 6]. Хорошо видно, что картина радикально отличается от показанной на рис. 2а. Внедрившаяся частица на рис. 2б находится в канале, который позади нее не заполнен посторонними вкраплениями. Этот канал сужается позади частицы и на некотором расстоянии от нее схлопывается. Давление в канале повышалось до 12 ГПа, и из кратера выбрасывались микроструктуры плотной плазмы, что сопровождалось интенсивным свечением. Глубина проникновения зависела от размера частиц (рис. 3) [5–8]. На максимальную глубину проникли частицы размером около 60 мкм, а частицы размером меньше 5 мкм и больше 200 мкм тормозились на

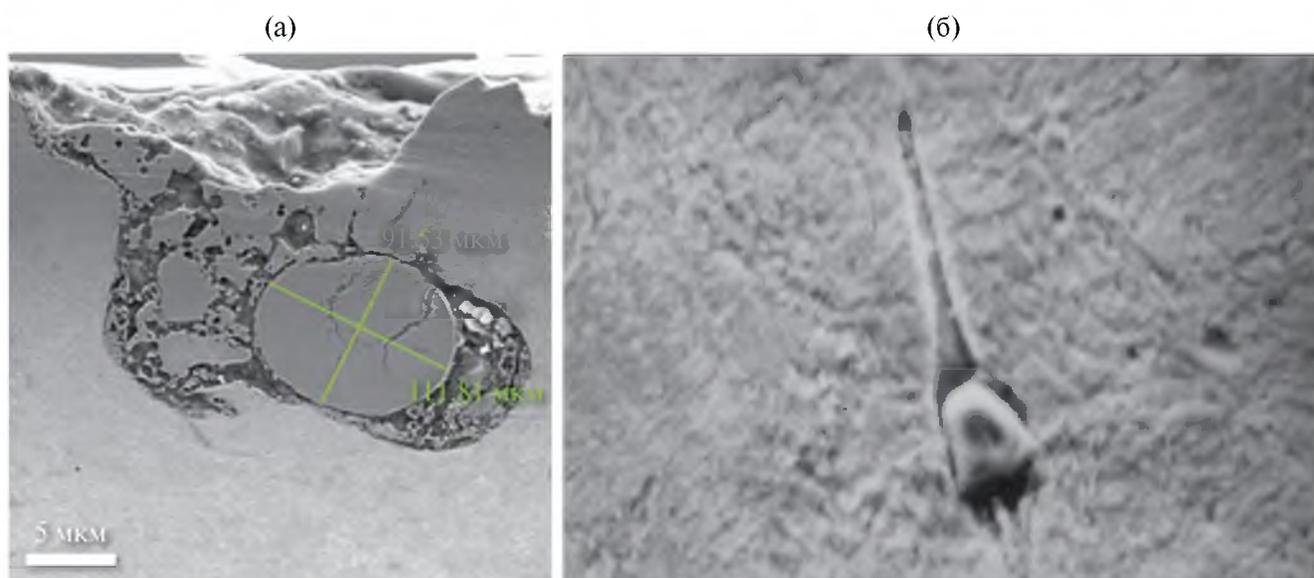


Рис. 2. Частица железа, внедрившаяся в поверхность мишени из железо-никелевого сплава (а); частица, проникшая в сталь на большую глубину (б).

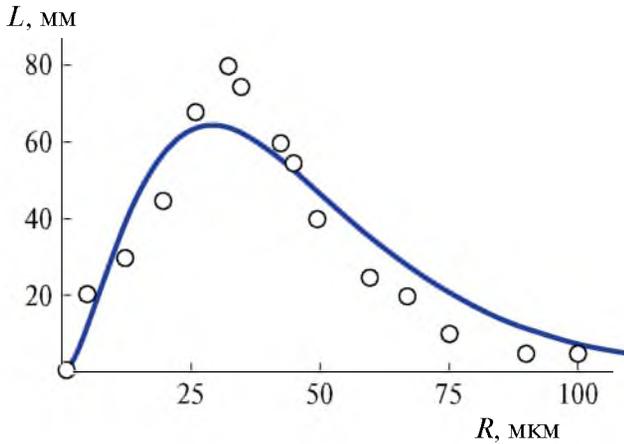


Рис. 3. Зависимость глубины L проникания быстрой частицы от ее радиуса R .

небольших глубинах. Было обнаружено, что эффект сверхглубокого проникания частиц происходит только при столкновении с преградой сгустка частиц. При столкновении с преградой одиночных частиц эффекта сверхглубокого проникания не наблюдалось. Во время взаимодействия потока микрочастиц SiC с цилиндрической мишенью из стали-10 возникал импульс электромагнитного поля [3]. Магнитное поле измеряли с помощью трехкоординатного датчика Холла, расположенного на расстоянии 15 см от мишени. Вид силовых линий магнитного поля (окружности с центром на оси цилиндра) показан на рис. 1. Время действия импульса магнитного поля – $(5-12) \times 10^{-6}$ с, его индукция $B = (5-80) \times 10^{-3}$ Тл. При увеличении массы заряда взрывчатого вещества от 100 до 600 г индукция выросла с 20 до 80 мТл, она была максимальной при размере частиц $r = 60$ мкм и уменьшалась до нуля при увеличении размера до $r = 220$ мкм.

При проведении исследований поверхность цилиндрической мишени оборачивали рентгеновской фотопленкой, завернутой в несколько слоев черной бумаги. После проявления на фотопленке обнаружены линии (треки) длиной $(10-15) \times 10^{-3}$ м и шириной $(2-4) \times 10^{-6}$ м. Вид треков был разный – наблюдались как непрерывные, так и треки сложной формы, похожие на спирали или меандр. На рис. 4 показан вид треков при большом увеличении [3]. Частицы, оставившие треки, двигались параллельно плоскости фотопленки. Энергия частиц, оцененная по длине пробега, была не меньше 80–100 МэВ. Такие же треки обнаружены на поверхности пластины кремния, расположенной рядом с цилиндрической мишенью [3].

За годы, прошедшие после обнаружения эффекта сверхглубокого проникания частиц, эти опыты повторяли многие исследователи. Помимо подтверждения факта проникания частиц на большую глубину появились сведения об обнаружении изменения концентраций элементов в канале, оставленном частицей. Так, при исходном содержании марганца в материале мишени 0,2% его содержание в канале увеличилось до 40%, алюминия – до 14%, свинца – до 18%. Более того, в волокне, образовавшемся в канале, был обнаружен изотоп железа Fe^{55} с периодом полураспада $T_{1/2} = 2,7$ г. (Изотоп Fe^{55} путем захвата орбитального электрона превращается в стабильный изотоп Mn^{55}) [5, 6].

Главной проблемой создания теории сверхглубокого проникания частиц является поиск источника энергии, необходимой для осуществления данного процесса. Кинетическая энергия облака микрочастиц не превышает 5×10^4 Дж, тогда как на образование кратеров, каналов (разрушение химических связей в материале мишени), закрытие каналов (образование новых химических связей), изменение размера зерен металла и двойникование

(a)



(б)



Рис. 4. Треки, образовавшиеся на фотопленке, обернутой вокруг цилиндрического образца: а – образец из алюминия ($\times 500$), б – образец из стали ($\times 600$).

требуется энергия как минимум в 10 раз больше. В связи с этим предполагается [5, 6] существование неучтенного источника энергии, возникающего только в режиме сверхглубокого проникания и независимого от внешнего воздействия. По мнению исследователей, возможным источником дополнительной энергии служит плотная плазма, которая образуется на границах раздела частица–мишень. На поверхности трущихся частиц возникают электрические заряды. Заряженные бомбардирующие частицы сближаются с химическими связями вещества мишени на расстояния порядка межатомных. Чем больше заряд на поверхности частицы-ударника, тем выше вероятность того, что энергия будет передана химической связи – электронам. Благодаря этому в пределах границы раздела частица–мишень в качестве первичных продуктов образуются ионы и электроны. Смещение атомов при соударении возбуждает связи, а кулоновское влияние поверхностных зарядов частицы вызывает разрушение этих связей. Ударно-волновые процессы в мишени увеличивают амплитуду колебаний атомов в узлах решетки. Происходит разрыв связей в материале решетки. Поскольку расстояние, проходимое частицей, превышает ее размер, предполагается, что потери энергии компенсируются непрерывным поступлением плазмы в зону, образованную поверхностями частицы и мишени. Обновление плазмы осуществляется за счет диссоциации связей каждого последующего атомного слоя мишени и частично – связей материала ударника. Появление электромагнитного излучения и следов на фотопленках, оставленных частицами с энергией 10–100 МэВ, объясняется гипотезой о протекании в каналах реакций термоядерного синтеза. По-видимому, источником дополнительной энергии могут быть многочисленные микровзрывы (термоядерные микровзрывы по объему металлической преграды) вдоль треков порошковых частиц [5, 6].

Другим направлением развития теории сверхглубокого проникания частиц является поиск природы сил, действующих на частицы, и причин уменьшения силы трения частиц. Предложено много гипотез. Согласно одной из них считается, что при движении частицы внутри твердого тела перед ней выделяется энергия. Это модифицирует материал мишени, делая его пластичным. Источником движущей силы является процесс “схлопывания” канала за частицей. Из-за отвода тепла от канала в зоне схлопывания возникает напряжение металла при его отвердевании, создающее силу типа клина, давящего на частицу [7]. В [8] предложена гипотеза захвата микрочастиц фронтом ударной волны, имеющей конечную ширину. В [9] предполагалось, что у мелких частиц предел текучести много выше, чем у сплошной среды. Каждая частица пробивает себе дорогу за счет кинетической энергии, и позади нее возникает канал. При

его схлопывании образуется кумулятивная струя. Она догоняет частицу, подталкивает ее и возвращает затраченную энергию.

Согласно [10] проникание частиц на глубину 0,2 м может происходить из-за аномально низких значений вязкости металла. При этом вязкость изменяется только в пределах зоны, ограниченной поверхностью контакта преграды и микрочастиц. Температура микрочастиц в облаке кумулятивного выстрела не превышает 1200 К, т.е. в момент удара она намного меньше температуры плавления металла. Предполагается, что частица может захватить 10^2 – 10^5 электронов или ионов. При этом кулоновская энергия взаимодействия частиц будет намного превышать тепловую энергию. В результате удара возникает ударная волна со скоростью 5100 м/с (для стали). Фононы взаимодействуют со свободными электронами металла и электронами, образующими химические связи, а также с зарядами на поверхности микрочастиц. Время действия звуковой волны для частиц диаметром 20–120 мкм составляет $(2-12) \times 10^{-8}$ с. Звуковые волны опережают микрочастицы и взаимодействуют с химически связанными и свободными электронами. Электроны переходят на более высокий энергетический уровень. Переход электрона с уровня на уровень длится 10^{-13} – 10^{-12} с, а релаксация валентных электронов при переходе на более низкие уровни происходит за время $t_{rel} = 10^{-5}$ – 10^{-4} с. То есть свободные электроны играют роль доноров энергии, разрыхляющей химические связи. Связи дополнительно возбуждаются и рвутся, частицы начинают движение в “плазме твердого тела”. Разность времен возбуждения и релаксации дает промежуток времени, в течение которого снижается вязкость в канале, ограниченном поверхностью контакта микрочастицы и преграды. Расчет показывает, что величина вязкости уменьшается до $\eta = 0.005$ – 0.08 Н/м.

В [11] предполагалось, что инородное вещество движется в преграде не в виде макроскопических частичек, а в виде групп разрозненных молекул, перемещающихся внутри ударных фронтов под действием градиентов давления, т.е. посредством бародиффузии. Согласно [12] при движении частицы в вязкой несжимаемой среде из-за локального нагрева слоев, примыкающих к плоскости скольжения, возникает разупорядочение среды и происходит ее нагрев до температуры плавления. При $2P/\rho v^2 > 1$ (P – давление, ρ – плотность преграды, v – скорость частицы) реализуется условие “парадокса Даламбера” – возникает фаза ламинарного обтекания частицы без сопротивления. Для стальных мишеней при давлениях 1–4 ГПа скорость стационарного движения частицы составляет 0,5 км/с. При условии, что время существования полей давления равно 2×10^{-5} с, частица проникает на глубину 10^{-2} м.

Попытки объяснить причины появления магнитного поля и треков на фотопленках встречаются лишь в нескольких работах. В [3] возникновение магнитного поля объясняется движением магнитных диполей в электрическом поле, которое появляется из-за перераспределения электрических зарядов в потоке частиц, перемешанных с продуктами взрывчатого вещества. Никаких оценок и описания деталей происходящих процессов не приводится. Еще более сомнительно объяснение причин появления треков на фотопленках. Предполагается, что в неких “горячих точках” внутри мишени генерируются высокоэнергетические “галактические” ионы, которые, выйдя наружу, движутся с большой скоростью вдоль поверхности пленки. Никаких количественных оценок этого процесса не приводится.

К сожалению, почти полувековая работа по созданию теории сверхглубокого проникания частиц в твердую среду так и не принесла результата. Многие модели не согласуются, и, более того, противоречат друг другу. Например, утверждается, что твердая частица движется в твердой фазе без трения, но может прочертить в ней след своим веществом, т.е. она движется с трением [9]. Все объяснения опираются на предположение, что у мелких частиц предел текучести много выше, чем у сплошной среды. Известно, что при движении в сплошной среде диссипация механической энергии у крупных тел относительно меньше, чем у мелких частиц, поэтому они должны проникать на большую глубину. Однако этот вывод противоречит экспериментам. Есть критический размер $d_c \sim 10^{-4}$ м, и для $d > d_c$ проникания не наблюдается. В большинстве моделей проникания предполагается, что каждая частица пробивает себе дорогу за счет кинетической энергии. Позади нее появляется канал. При его схлопывании возникает кумулятивная струя. Она догоняет частицу, подталкивает ее и возвращает затраченную энергию. При этом не учитывается, что любое распределение давления, порождаемое в преграде потоком частиц, не является стационарным. Зона, в которой существует нужное распределение давления, должна двигаться со скоростью звука (4 км/с). С такой же скоростью, чтобы не выйти из этой зоны, должна двигаться и частица. При этой скорости в преграде возникает ударная волна с амплитудой 200 ГПа, что в несколько раз превосходит теоретическую прочность σ_T любого твердого тела. Например, для частиц вольфрама $\sigma_T \sim E/(2\pi) = 60$ ГПа (E – модуль Юнга). В частицах размером 10^{-5} – 10^{-4} м есть дислокации. Предел прочности таких частиц на порядок меньше, поэтому при движении они разрушатся. Обнаружено, что при движении микрочастиц каналы схлопываются. Вблизи каналов образуются области интенсивного пластического течения с высокодефектной, частично аморфизированной структурой

[12, 13], что противоречит концепции упругой деформации и хрупкого разрушения среды опережающей трещиной [14, 15].

В настоящей работе предлагается новая гипотеза объяснения причин проникания частиц на большие глубины.

ГИПОТЕЗА ЭФФЕКТА СВЕРХГЛУБОКОГО ПРОНИКАНИЯ ЧАСТИЦ В ТВЕРДОЕ ТЕЛО

Начнем с объяснения природы странных прерывистых следов, появившихся на фотопленках и кремниевых пластинках в опытах по исследованию эффекта сверхглубокого проникания частиц. Такие же необычные следы неоднократно обнаруживались при электрических разрядах в воде [16–25] (рис. 5). Самыми интересными из них были симметричные следы (“следы-близнецы”) [19, 24]. В [23–25] показано, что наиболее подходящим объектом, способным оставить такие следы, являются многозарядные кластеры из молекул воды. В этих кластерах некий ансамбль ионов с суммарным зарядом Q удерживается внутри сферической оболочки из поляризованных молекул воды. Кулоновская сила расталкивания ионов, находящихся на поверхности сферы радиусом r , равна

$$F_Q = Q^2/(8\pi\epsilon_0 r^2). \quad (1)$$

Эта сила компенсируется давлением на поверхность сферы слоя поляризованных молекул воды толщиной a :

$$F_{at} = (\sigma a 4\pi R^2) \text{grad}(Q/4\pi\epsilon_0 R^2) = (2\sigma a Q)/(\epsilon_0 R), \quad (2)$$

где $\sigma = 1$ Кл/м² – плотность зарядов концов диполей воды на поверхности сферы. Радиус такого кластера $R = r + a$.

Заряженный кластер, приближающийся к поверхности твердого тела, поляризует его вещество и притягивается к ней. Оказавшись вблизи поверхности, он отделяет от себя часть заряда, который, ударившись о поверхность (фотопленки или кремниевой пластины), оставляет на ней след. Кластер, получив импульс отдачи, взлетает над пленкой. Затормаживаясь из-за действия силы притяжения к поверхности, кластер останавливается и начинает снова “падать” на пленку [23, 24]. В результате на пленке образуется цепь следов, похожих на следы, показанные на рис. 4, 5. Самое непонятное свойство таких кластеров – способность внедряться в твердые тела и оставлять в них следы в виде каналов [22]. Мигрируя внутри твердого тела, эти кластеры иногда выходят на его поверхность.

Предположим, что частицы, оставившие следы на пленках и зарегистрированные в опытах по исследованию эффекта сверхглубокого проникания, идентичны описанным многозарядным кластерам. Сначала рассмотрим: как могли образоваться такие

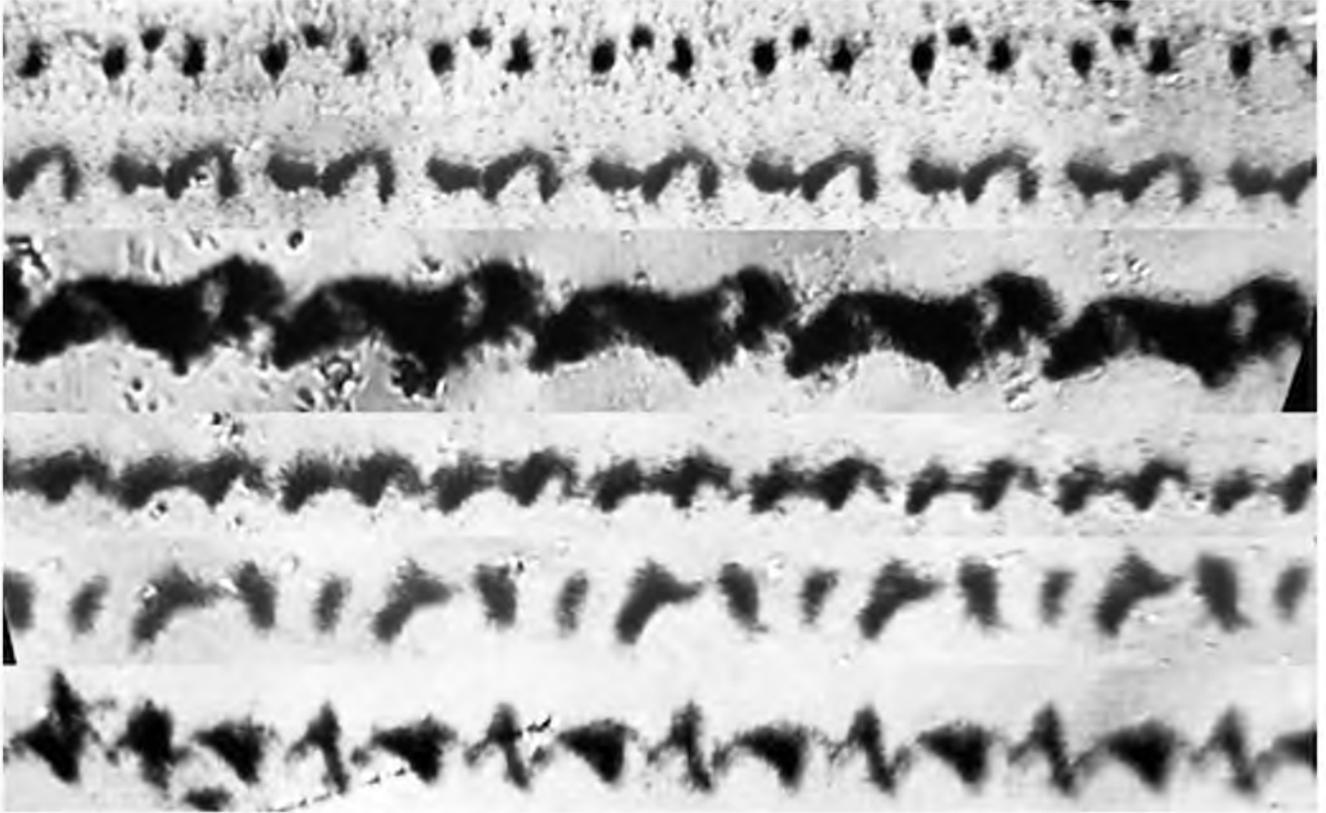


Рис. 5. Треки, образовавшиеся на фотопленке, расположенной вблизи зоны электрического разряда в воде.

частицы? В [26] обсуждались эффекты, возникающие при ударе снаряда в броню, и было высказано предположение, что при торможении снаряда часть электронов, двигаясь по инерции, покидает снаряд. В результате снаряд становится положительно заряженным.

Воспользуемся идеей, приведенной в [26], и предположим, что частицы металлического порошка, летящие со скоростью 1–3 км/с, при столкновении с преградой теряют часть электронов и приобретают положительный заряд. Пусть с мишенью соударяется сферический шарик из титана. Оценим, какой заряд может приобрести титановый шарик радиусом $R = 30$ мкм, столкнувшийся со стальной мишенью. Плотность титана 4.5×10^3 кг/м³. При $R = 3 \times 10^{-5}$ м объем $V = 1.13 \times 10^{-13}$ м³, масса $M = 5 \times 10^{-10}$ кг. Кинетическая энергия шарика, летящего со скоростью 3000 м/с, равна $E_c = 2.25 \times 10^{-3}$ Дж. Рассмотрим процесс перехода электронов с частицы на мишень. При этом будем учитывать, что по мере изъятия части отрицательного заряда шарика величина оставшегося у него положительного заряда растет, следовательно, работа по отъему следующей порции отрицательного заряда постоянно увеличивается. Пусть сначала в мишень перешла порция отрицательного заряда Δq . Частица приобрела положительный заряд Δq . Работа по разведению зарядов от расстояния R до ∞ равна

$\Delta A_1 = (\Delta q)^2 / (4\pi\epsilon_0 R)$. После этого положительный заряд частицы стал $2\Delta q$. При отделении от этой частицы отрицательного заряда величиной Δq будет сделана работа $\Delta A_2 = (2\Delta q)(\Delta q) / (4\pi\epsilon_0 R)$. При отделении n -го заряда Δq будет затрачена работа $\Delta A_n = (n\Delta q)(\Delta q) / (4\pi\epsilon_0 R)$. Полная работа при совершении n шагов $A = \sum(\Delta A_n) \approx (n^2/2)(\Delta q)^2 / (4\pi\epsilon_0 R)$. Приравняем ее к кинетической энергии частицы E_c :

$$(n^2)(\Delta q)^2 = E_c \cdot 8\pi\epsilon_0 R. \quad (3)$$

Положительный заряд Q , оставшийся на частице, равен $n\Delta q$, поэтому

$$Q = (E_c \cdot 8\pi\epsilon_0 R)^{1/2}. \quad (4)$$

Подставив в эту формулу $R = 3 \times 10^{-5}$ м и $E_c = 2.25 \times 10^{-3}$ Дж, находим заряд Q , приобретенный шариком: $Q = 1.145 \times 10^{-9}$ Кл (7.16×10^9 элементарных зарядов).

Электроны, перешедшие от шарика к цилиндрическому стержню, двигаясь вдоль его оси, уйдут в землю (рис. 1). Пусть заряд, доставленный одним шариком, равен $Q = 10^{-9}$ Кл. Масса шарика равна $M = 5 \times 10^{-10}$ кг. Пусть полная масса облака частиц равна $M_c = 10$ г. Отсюда находим количество шариков $N_b = M_c/M = 2 \times 10^7$ и их суммарный заряд $Q_c = N_b Q = 2 \times 10^{-2}$ Кл. Приняв линейный размер облака частиц равным $L = 0.1$ м и считая, что скорость

частиц равна $v = 3 \times 10^3$ м/с, находим время действия облака на мишень: $\tau = L/v = 0.33 \times 10^{-4}$ с. Таким образом, ток, прошедший по стержню, равен $I = Q/\tau = 6 \times 10^2$ А. В [3] измерялась магнитная индукция вблизи стального цилиндра, в торец которого ударяется поток частиц. На расстоянии $R_{ex} = 0.15$ м от оси цилиндра ее величина оказалась равной $B = 10^{-3} - 10^{-2}$ Тл. Напряженность магнитного поля на расстоянии R от прямого провода, по которому течет ток I , равна $H = I/2\pi R$ (А/м) [27]. Магнитное поле связано с индукцией соотношением $H = B/\mu_0 = B/4\pi \times 10^{-7}$. Отсюда находим ток $I = H \times 2\pi R = B \times 2\pi R/4\pi \times 10^{-7}$ А. Приняв $B = 10^{-3}$ Тл и $R_{ex} = 0.15$ м, получаем $I = 7.5 \times 10^2$ А. Это близко к полученной в настоящей работе оценке. Определим величину давления на поверхность стальной мишени титанового шарика радиусом $R = 3 \times 10^{-5}$ м, обладающего зарядом $Q = 10^{-9}$ Кл. Рассмотрим момент, когда шарик только что коснулся поверхности. Сила его притяжения к проводящей плоскости равна

$$F_{at} = Q^2/[4\pi\epsilon_0(2R)^2] = 2.498 \text{ Н.} \quad (5)$$

Площадь сечения шарика $s = \pi R^2 = 2.826 \times 10^{-9}$ м². Давление шарика на поверхность равно $P = F_{at}/s = 8.84 \times 10^8$ Па = 884 МПа. Предел прочности стали-10 равен $P_t = 330$ МПа. Следовательно, шарик должен внедриться внутрь материала мишени.

Оказавшись внутри мишени, заряженный шарик давит на стенки образовавшегося канала. Оценим величину этого давления. Окружим заряд $Q = 10^{-9}$ Кл сферой радиусом $R = 3 \times 10^{-5}$ м. Заряд будет оказывать на эту сферу давление

$$P_Q = [Q^2/(8\pi\epsilon_0 R^2)]/(4\pi R^2) = 442 \text{ МПа.} \quad (6)$$

В многозарядных кластерах, состоящих из поляризованных молекул воды, кулоновское давление ионов компенсируется противоположно направленным давлением водной оболочки [23–25]. Пусть ионы с суммарным зарядом $Q = 10^{-9}$ Кл находятся внутри сферы радиусом r и растягивают ее с силой $F_Q = Q^2/(8\pi\epsilon_0 r^2)$. Сфера окружена оболочкой из поляризованных молекул воды толщиной a , которая сжимает полость с ионами с силой

$$F_a = (\sigma a \cdot 4\pi r^2 \cdot 2Q)/(4\pi\epsilon_0 r^3) = (2\sigma Qa)/(\epsilon_0 r). \quad (7)$$

Здесь $\sigma = 1$ Кл/м² – плотность зарядов концов диполей воды на поверхности сферы с ионами. Приравняв F_a к F_Q , находим $a = Q/16\pi\sigma$. Подставив в это выражение $r = R - a$, получаем уравнение $a^2 - aR + Q/4\pi\sigma = 0$. Подставив в уравнение $R = 3 \times 10^{-5}$ м, находим $a = 2.964 \times 10^{-5}$ м, что чуть меньше радиуса R . Таким образом, если бы вокруг заряда титанового шарика появилась оболочка из поляризованных диполей (например, из оксида металла) со способностью поляризоваться, как молекулы воды, то он мог бы существовать без внешнего давления. Однако толщина пленки

из оксида, адсорбированных молекул воды и продуктов взрывчатого вещества вряд ли может быть больше $a_1 = 10^{-7}$ м. Она будет оказывать давление на шарик

$$P_{sh} = (\sigma Qa_1)/(2\pi\epsilon_0 R^3) = 66.6 \text{ МПа.} \quad (8)$$

При этом давление шарика на материал мишени снизится до 375 МПа (формула (6)), но все равно оно останется большим.

Рассмотрим, как будет двигаться внутри материала мишени шарик, обладающий положительным электрическим зарядом Q_b . Пусть центр шарика углубился внутрь мишени на расстояние чуть больше, чем радиус шарика $l = 4 \times 10^{-5}$ м. При внедрении шарика внутрь материала стальной мишени на ее стенках появятся положительные заряды и возникнет сила, отталкивающая шарик от этих зарядов. Сила эта принимает максимальное значение при отталкивании шарика от ближайшей поверхности мишени. При нахождении центра шарика на расстоянии $r_{in} = 4 \times 10^{-5}$ м от поверхности мишени на него будет действовать сила F_{rp} , направленная вглубь мишени:

$$F_{rp} = Q_b^2/[4\pi\epsilon_0(2r_{in})^2]. \quad (9)$$

Если заряд шарика Q_b останется равным 10^{-9} Кл, $F_{rp} = 1.4$ Н. По мере перемещения шарика вглубь мишени величина F_{rp} будет уменьшаться. При $r_{in} = 5 \times 10^{-2}$ м получим $F_{rp} = 8.99 \times 10^{-7}$ Н, а при нахождении шарика в точке на половине длины мишени $F_{rp} = 0$.

Однако нет оснований считать, что эффективное значение величины заряда тела, погруженного в проводящую среду, будет равно его истинной величине. Когда заряженный шарик окажется внутри проводящей среды, вокруг него соберутся электроны, ослабляющие действие электрического поля шарика (образуется сферический конденсатор). Фактически произойдет как бы уменьшение заряда шарика. Однако уменьшение напряженности внешнего электрического поля будет неполным. Благодаря тепловому движению электроны обладают кинетической энергией, и на некотором расстоянии от центра заряда напряженность поля станет недостаточной для удержания электрона. Определим, при какой величине заряда Q_b сферической частицы радиусом $R = 3 \times 10^{-5}$ м работа отрыва электрона от ее поверхности станет равной $W_c = k_B T$ (k_B – постоянная Больцмана). При $T = 300$ К получим $W_c = 4.14 \times 10^{-21}$ Дж. Сила притяжения электрона к сфере радиусом R_b равна $F_q = (Q_b q)/(4\pi\epsilon_0 R_b^2)$. Работа по удалению электрона с расстояния R_b на ∞ : $A = \int F_q dR_b = (Q_b q)/(4\pi\epsilon_0 R_b)$. Приравнявая A к W_c , получаем

$$Q_b = (k_B T \cdot 4\pi\epsilon_0 R_b)/q, \quad (10)$$

где $q = 1.6 \times 10^{-19}$ Кл – заряд электрона. Подставляя в (10) численные значения, находим $Q = 8.63 \times 10^{-17}$ Кл (540 элементарных зарядов).

При такой величине заряда напряженность поля на поверхности частицы равна всего 8.6×10^2 В/м.

Возможно, предположение, что $T = 300$ К, неправильно. В кластере с оболочкой из молекул воды, согласно критерию Ланжевена, критическая напряженность поля равна 2×10^9 В/м (в 10^6 раз больше) [24, 25]. Таким образом получается, что сила, требуемая для поворота диполя, почему-то должна быть в миллион раз больше, чем для удержания электрона. Похоже на то, что электрон не свободен, а довольно сильно связан с кристаллической решеткой. Кроме этого, во-первых, электронная температура (а именно она важна в рассматриваемом случае) может быть гораздо больше ионной. Во-вторых, в образце присутствуют ударные волны, трясущие решетку. Это эквивалентно некоторой температуре, которая выше 300 К на 2–3 порядка. Поэтому заряд Q_b в течение времени сотрясения решетки может быть не меньше 10^5 – 10^6 элементарных зарядов. Можно предположить, что заряженный шарик будет перемещаться внутри мишени скачками: замирать, когда она не колеблется, и двигаться, когда она сильно трясется. Вероятно, это объясняет тот факт, что сверхглубокое проникание происходит при ударах не одиночных частиц, а является эффектом коллективного действия многих частиц. В предлагаемой модели время, в течение которого происходит проникание частиц, может быть намного больше, чем длительность удара сгустка частиц или воздействие звуковой либо ударной волны. Согласно [22] частицы, появляющиеся при электрических разрядах в воде (свойства которых можно считать близкими к свойствам обсуждаемых частиц), могут находиться внутри твердого тела в течение времени, измеряемого сутками.

Обсудим, как сильно сдавленный металлический шарик под действием довольно слабой электрической силы может переместиться в твердом теле на большое расстояние. Единственный шанс сделать это – как можно больше уменьшить силу трения среды в зоне контакта. Внедрившаяся частица при этом должна обладать способностью длительное время удерживать приобретенный электрический заряд. Для этого ее оболочка (состоящая из диэлектрика, например оксидов и воды) должна быть хорошим изолятором.

В течение всей истории развития химии считалось, что в твердом теле химические реакции не идут из-за пренебрежимо низкой скорости диффузии реагентов. Однако в конце XX века ученым из Института химической физики АН СССР удалось показать: если в твердом теле, подвергнутом высокому давлению, осуществить деформацию сдвига, в нем начинают интенсивно идти химические реакции [28, 29]. Они обнаружили, что химическая реакция протекает именно в момент деформации твердого тела. В опытах по демонстрации этого эффекта испытываемое вещество (например, металл) помещали между двумя дисками (“наковальнями Бриджмена” [30]) и подвергали сильному сжатию. В момент приложения силы одна из “наковален” поворачивалась на некоторый угол вокруг своей оси. При этом связи между атомами в

кристаллической решетке рвались, и металл приобретал большую пластичность. Эффективная константа диффузии в металле увеличивалась на 10 порядков и была на 3–4 порядка больше, чем в жидком металле [31].

Это явление интересно тем, что в момент деформации сильно уменьшается вязкость металла. Поверхность металлического шарика, вклинившегося в металл, сдавливается деформированной кристаллической решеткой. В момент действия на шарик силы, вызывающей его смещение, межатомные связи между поверхностью шарика и поверхностью металла мишени рвутся. При этом сила трения падает практически до нуля. После смещения шарика на некоторое расстояние канал, созданный им, закрывается силой давления кристаллической решетки металла мишени. Движение заряженного шарика внутри металла определяется действием сил, возникающих из-за поляризации близлежащих кристаллических зерен. Некоторые заряженные шарики могут выйти наружу и оставить следы на фотографических пленках.

Обогащение зоны контакта марганцем, алюминием и свинцом, по-видимому, могло произойти из-за разной скорости диффузии различных веществ в зоне сверхнизкой вязкости материала. Факт изменения изотопного состава элементов (например, появление изотопа железа Fe^{55}) опережает с результатами опытов [17]. В этих опытах было обнаружено, что при взрывах пластинок титановой фольги в воде содержание изотопа Ti^{48} уменьшилось на 4%. Не исключено, что указанные превращения могли быть каким-то образом связаны с фактом долгого пребывания частиц, обладающих большим электрическим зарядом, внутри твердого тела [25].

Попробуем найти объяснение тому, что частицы радиусом $R = 30$ мкм способны проникать на большую глубину, а частицы радиусом меньше 3 мкм и больше 120 мкм такой способностью не обладают (рис. 3). Выше установлено (формула (2)), что частица радиусом R при ударе в мишень приобретает заряд $Q = (E_c \cdot 8\pi\epsilon_0 R)^{1/2}$ Кл. Кинетическая энергия $E_c = Mv^2/2 = (\rho \cdot 4\pi R^3/3)(v^2/2)$, где M – масса частицы, v – ее скорость, а ρ – плотность материала частицы. Тогда заряд частицы

$$Q = [(\rho \cdot 2\pi R^3 v^2 \cdot 8\pi\epsilon_0 R)/3]^{1/2} = K(R^4)^{1/2} = KR^2, \quad (11)$$

где

$$K = [(16\pi^2\epsilon_0\rho v^2)/3]^{1/2}. \quad (12)$$

Подставив в (12) $\rho = 4.5 \times 10^3$ кг/м³ и $v = 3 \times 10^3$ м/с, находим $K = 4.34$ Кл/м². Согласно (9) сила F_p , действующая на заряженную частицу, находящуюся внутри проводящего тела, пропорциональна величине квадрата ее заряда:

$$F_p \sim Q^2 = K^2 R^4. \quad (13)$$

Для удобства анализа отложим по горизонтальной оси значения R^2 . В этом случае зависимость

$F_{rp} = f(R^2)$ на рис. 6 имеет вид параболы. Противоположно силе F_{rp} действует сила F_{fr} трения частицы о стенку канала в мишени. Эта сила появляется из-за роста числа дислокаций в материале мишени [32]. При небольшой скорости образования дислокаций (и, соответственно, при малых значениях радиуса частицы) величину силы торможения можно считать пропорциональной площади поверхности трущейся частицы: $F_{fr} \sim R^2$. Однако при некотором значении радиуса R_{cr} плотность образующихся дислокаций достигает максимального значения и в результате резко увеличивается твердость металла. Поэтому можно считать, что при $R > R_{cr}$ закон торможения частицы меняется на $F_{fr} \sim nR^2$, где $n > 1$. На рис. 6 показана эта зависимость при $n = 2$. Можно видеть, что в областях $0 < R^2 < R_0^2$ и $R^2 > R_{max}^2$ сила трения больше электрической силы F_{rp} , следовательно, движение частицы невозможно. При $R^2 = R_{cr}^2$ степень превышения силой F_{rp} величины силы F_{fr} максимальна, что способствует прониканию частиц с $R = R_{cr}$ на большие расстояния.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложена новая гипотеза объяснения комплекса явлений, сопровождающих процесс сверхглубокого проникания в мишень быстрых металлических частиц: появление прерывистых следов на фотопленках и генерирование импульса магнитного поля. По-видимому, магнитное поле создается потоком электронов, срывающихся с частицы при торможении, в результате чего она приобретает положительный заряд. Этот заряд заставляет частицу внедриться внутрь мишени. Оказавшись внутри твердого тела, заряженная частица в течение некоторого времени, пока длится колебания кристаллической решетки, движется в нем под действием электрических полей. Благодаря комбинации эффектов сверхвысокого давления и сдвига сжатой частицы существенно уменьшается вязкость металла. Часть заряженных частиц выходит наружу из материала мишени и, взаимодействуя с поверхностью фотопленки или твердой пластины, оставляет на ней цепь следов. Данная гипотеза требует более полной проработки. В частности, предстоит найти количественное объяснение поведения заряженных кластеров внутри проводника, причин преимущественного проникания частиц среднего размера и других тонких деталей [33]. Не предлагаем здесь идеи объяснения механизмов изменения изотопного состава элементов, но надеемся, что эти процессы будут изучены в будущем [34].

Отметим, что создание теории эффекта сверхглубокого проникания важно не только для совершенствования процесса легирования материалов, но и для поиска путей нейтрализации этого эффекта. Дело в том, что космические аппараты постоянно подвергаются действию ударов высокоскоростных микроразмерных частиц, которые, проникая сквозь металлическую оболочку аппаратов, выводят из строя электронные приборы [3, 35, 36]. Многослойные металлические экраны не могут защитить

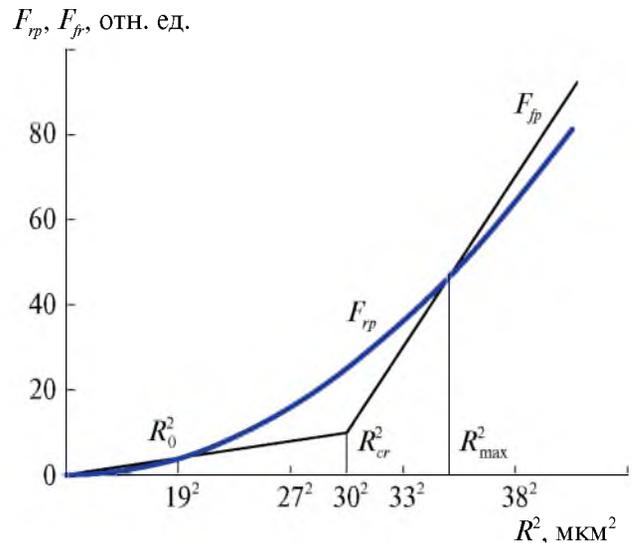


Рис. 6. Зависимость от квадрата радиуса частицы R^2 силы действия на нее электрического поля F_{rp} и силы трения о стенку канала F_{fr} .

электронику. В [37] проводились исследования действия потоков высокоскоростных частиц на микросхемы, помещенные в герметичный алюминиевый контейнер с толщиной стенки 200 мкм. Контейнер подвергался действию ударов сгустков пылевых частиц, летящих со скоростью 300–3000 м/с. Было обнаружено, что при однократном действии потока частиц внутри контейнера повреждалось 10% микросхем, при трехкратном воздействии повреждались 33%, а при пятикратном — 85%. При этом герметичность контейнера не нарушалась. Если гипотеза, что внутрь космического аппарата проникают частицы с положительным зарядом, верна, можно попытаться затормозить их движение в оболочке, приложив к ней импульс электрического поля.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ушеренко С.М. Сверхглубокое проникание частиц в преграды и создание композиционных материалов. Минск: Изд-во НИИ импульсных процессов, 1998. 210 с.
2. Ушеренко С.М., Овчинников В.И., Коваль О.И., Зиolkович С. // Вестник Полоцкого государственного университета. Сер. 2. Прикладные науки. Упрочнение деталей. 2003. Т. 2. № 4. С. 189.
3. Белоус А.И., Солодуха В.А., Шведов С.В. Космическая электроника. В 2-х книгах. Книга 2. М.: Техносфера, 2015.
4. Ганигин С.Ю., Калашников В.В., Журавлёв А.Н. и др. // Известия Самарского научного центра РАН. 2012. Т. 14. № 1 (2). С. 537.
5. Соболев В.В., Ушеренко С.М. // Физика и техника высоких давлений. 2005. Т. 15. № 2. С. 86.
6. Sobolev V.V., Usherenko S.M. // J. Physique. 2006. V. IV. № 134. P. 977.

7. *Марукович Е.И., Ушеренко Ю.С.* // Литейное производство. Литье и металлургия. 2012. Т. 4. № 88. С. 120.
8. *Симоненко В.А., Скоркин Н.А., Башуров В.В.* // Физика горения и взрыва. 1991. № 4. С. 46.
9. *Роман О.В., Андилевко С.К., Карпенко С.С. и др.* // Инженерно-физический журнал. 2002. Т. 75. № 4. С. 187.
10. *Баскевич А.С.* // Вісті Донецького гірничого інституту. 2017. Т. 2. № 4. С. 182.
11. *Трофимов В.С., Петров Е.В., Алымов М.И.* // Вестник Тамбовского университета. Сер. Естественные и технические науки. Физика. 2016. Т. 21. № 3. С. 1365.
12. *Альтшулер Л.В., Андилевко С.К., Романов Г.С. и др.* // Письма в ЖТФ. 1989. Т. 15. № 5. С. 55.
13. *Андилевко С.К., Романов Г.С., Ушеренко С.М. и др.* // Письма в ЖТФ. 1990. Т. 16. № 22. С. 42.
14. *Чёрный Г.Г.* // Докл. АН СССР. 1987. Т. 292. № 6. С. 1324.
15. *Григорян С.С.* // Докл. АН СССР. 1987. Т. 292. № 6. С. 1319.
16. *Matsumoto T.* // Proc. 5th International Symposium on Ball Lightning (ISBL97). Tsugawa-Town, Niigata, Japan, 1997. P. 193.
17. *Уруцкоев Л.И., Ликсонов В.И., Циноев В.Г.* // Прикладная физика. 2000. № 4. С. 83.
18. *Жигалов В.А.* // РЭНСИТ: Радиоэлектроника. Наносистемы. Информационные технологии. 2021. Т. 13. № 3. С. 329. <https://doi.org/10.17725/rensit.2021.13.329>
19. *Fredericks K.A.* Possible detection of tachyon monopoles in photographic emulsions. June 7, 2013. <https://www.researchgate.net/publication/289165518>
20. *Ивойлов Н.Г.* // Георесурсы. 2005. Т. 2. № 17. С. 84.
21. *Богданович Б.Ю., Волков Н.В., Косточко Ю.П. и др.* // Инженерная физика. М.: МИФИ, 2000. № 1. С. 19.
22. *Нестерович А.В., Фетисов Г.П.* // Инженерная физика. М.: МИФИ, 2007. № 5. С. 7.
23. *Nikitin A.I., Nikitin V.A., Velichko A.M. et al.* // J. Atm. Solar-Terr. Phys. 2021. V. 218. P. 105525. <https://doi.org/10.1016/j.jastp.2020.105525>
24. *Никитин А.И., Никитин В.А., Величко А.М. и др.* // РЭНСИТ: Радиоэлектроника. Наносистемы. Информационные технологии. 2021. Т. 13. № 3. С. 355. <https://doi.org/10.17725/rensit.2021.13.355>.
25. *Никитин А.И., Никитин В.А., Величко А.М. и др.* // РЭНСИТ: Радиоэлектроника. Наносистемы. Информационные технологии. 2022. Т. 14. № 3. С. 249. <https://doi.org/10.17725/rensit.2022.14.249>.
26. *Марахтанов М., Марахтанов А.* // Наука и жизнь. 2002. № 4. С. 16.
27. *Калашников С.Г.* Электричество. Учебное пособие. 5-е изд. М.: Наука, 1985. 576 с.
28. *Жорин В.А., Жаров А.А., Казакевич А.Г. и др.* // ФТТ. 1975. Т. 17. № 2. С. 393.
29. *Ениколопян Н.С., Жаров А.А., Жорин В.А. и др.* // Журнал прикладной механики и технической физики. 1974. № 1. С. 143.
30. *Бриджмен П.* Исследования больших пластических деформаций и разрыва. Влияние высокого гидростатического давления на механические свойства материалов. М.: ИИЛ, 1955.
31. *Ениколопов Н.С.* // Избранные труды. Воспоминания. Черноголовка: Изд-во ИСМАН, 1999. С. 102.
32. *Лактин Ю.М., Леонтьева В.П.* Материаловедение. Учебник для машиностроительных вузов. 2-е изд. М.: Машиностроение, 1980. 493 с.
33. *Глезер А.М., Сундеев Р.В., Шалимова А.В. и др.* // Успехи физ. наук. 2023. Т. 193. № 1. С. 33. <https://doi.org/10.3367/UFNr:2021.07.039029>
34. *Mosier-Ross P.A., Forsley L.P., Miles M.H.* // J. Condens. Matter Nucl. Sci. 2021. V. 34. P. 1.
35. *Новиков Л.С.* Воздействие твердых частиц естественного и искусственного происхождения на космические аппараты. МГУ НИИ ядерной физики. М.: Университетская книга, 2009. 104 с.
36. *Bernhard R.P., Christiansen E.L., Hude J.* // Int. J. Impact Engng. 1995. V. 17. P. 57.
37. *Ушеренко Ю.С., Ушеренко С.М., Шарифзянов В.Г.* // Труды Международной конференции XIX Харитоновские чтения. 17–21 апреля 2017. Саров, 2018. С. 10.

THE PROCESS OF SUPERDEEP PENETRATION OF HIGH-SPEED METALLIC PARTICLES IN SOLID BODY

© 2024 A. I. Nikitin*, V. A. Nikitin, A. M. Velichko, T. F. Nikitina

*V.L. Talrose Institute for Energy Problems of Chemical Physics at N.N. Semenov Federal Research Center
for Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia*

*e-mail: anikitin@chph.ras.ru

Abstract. An explanation of the effects arising at the collision of a stream of metal particles with a size of 10–100 microns, moving at a speed of 1–3 km/s, with a solid target is proposed. It is assumed that at the moment of impact on the target, the particle loses some electrons and for some time, due to the presence of an oxide shell, retains a positive charge. The flow of electrons passing through the target at the moment of impact generates an electromagnetic field pulse. A particle with a charge of about 10^{-9} C, having penetrated into a solid target, presses on the channel wall with a force of about 500 MPa and moves in it under the action of forces caused by the polarization of the target substance. The combination of high pressure and displacement leads to a significant reduction in the particle-wall friction force. The proposed hypothesis, if confirmed, can help find ways to protect electronic devices of spacecraft from impacts from streams of fast dust particles.

УДК 546.161, 539.26, 535.323, 535.56

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЭВОЛЮЦИЯ АТОМНОЙ СТРУКТУРЫ И ВЛИЯНИЕ ЛОКАЛЬНОГО ОКРУЖЕНИЯ АТОМОВ НА ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛА Na_2SiF_6

© 2024 г. А. П. Дудка¹, Д. Н. Каримов¹, Т. Г. Головина^{1,*}, А. Ф. Константинова¹¹Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова Курчатовского комплекса кристаллографии и фотоники НИЦ “Курчатовский институт”, Москва, Россия

*E-mail: tatgolovina@mail.ru

Поступила в редакцию 25.06.2024 г.

После доработки 25.06.2024 г.

Принята к публикации 04.07.2024 г.

Методом гидротермального синтеза выращены кристаллы гексафторосиликата натрия Na_2SiF_6 миллиметрового размера. В ходе рентгеноструктурного анализа выявлено, что образцы Na_2SiF_6 sdвойникованы по мероздрическому закону и кристаллизуются в пр. гр. $P321$ с параметрами элементарной ячейки при 295 К $\langle a \rangle = 8.8582(12)$, $\langle c \rangle = 5.0396(11)$ Å, $\langle V \rangle = 342.47(17)$ Å³, усредненными по результатам повторных измерений. Проведено многотемпературное дифракционное исследование Na_2SiF_6 , по данным которого рассчитана температурная динамика оптических свойств кристаллов. Обнаружено структурное сходство кристаллов Na_2SiF_6 с кристаллами семейства лангасита $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$. Это позволило объяснить оптическую активность Na_2SiF_6 путем рассмотрения аналогичных с лангаситом спиралей электронной плотности, закрученных вокруг тройной оси симметрии, проходящей через начало координат ячейки Na_2SiF_6 . Изломы на температурных зависимостях показателей преломления и вращения плоскости поляризации света объясняются благодаря учету аномальных особенностей межатомных взаимодействий вдоль тройной оси ячейки кристалла, проходящей через позицию $\text{Si}2(2d)$ с координатами $(1/3, 2/3, z)$. Обнаружено, что главным фактором, влияющим на температурную динамику оптических параметров, является расстояние $\text{Si}2(2d)\text{—F}2(6g)$, аномально возрастающее при охлаждении.

DOI: 10.31857/S0023476124050082, EDN: ZDBNZY

ВВЕДЕНИЕ

Гексафторосиликат натрия Na_2SiF_6 в природе встречается как минерал малладрит. По наиболее достоверным результатам [1] Na_2SiF_6 кристаллизуется в пр. гр. $P321$. Соединение слабо растворимо в воде и разлагается на составляющие фториды при нагревании свыше 550°C [2].

Оно используется в традиционных отраслях промышленности: в строительном, стекольном деле, горнодобыче, металлургии, деревообработке, сельском хозяйстве, а также для синтеза NaF [2]. Кристаллы Na_2SiF_6 – широкозонные диэлектрики (ширина запрещенной зоны ~7.41 эВ), они проявляют нелинейно-оптические свойства [3]. При легировании различными ионами (Mn^{4+} , Eu^{3+} , Tb^{3+} , Ce^{3+}) их можно использовать в качестве люминофоров для светодиодных ламп [4–6], красные люминофоры состава $\text{Na}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ коммерчески доступны [7].

Кристалл Na_2SiF_6 является интересным модельным материалом, поскольку его показатель преломления близок к показателю преломления льда

в видимом диапазоне длин волн, морфологические особенности кристаллов Na_2SiF_6 напоминают морфологию льда. Поэтому Na_2SiF_6 известен как материал, аналогичный льду. На основе его исследования можно сделать выводы о рассеивающих свойствах мелких кристалликов льда в облаках [8].

Кристалл Na_2SiF_6 описывается той же пр. гр. $P321$, что и кристаллы семейства лангасита, параметры их элементарных ячеек близки (Na_2SiF_6 : $a = 8.859(2)$, $c = 5.038(2)$ Å [1], $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$: $a = 8.1652(6)$, $c = 5.0958(5)$ Å [9–11]). В связи с большим структурным сходством Na_2SiF_6 и кристаллов семейства лангасита было бы интересно сравнить структуры этих кристаллов и показать, что обуславливает разницу в их оптических свойствах. Известно, что кристалл Na_2SiF_6 оптически отрицательный ($n_o > n_e$), $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ – оптически положительный ($n_o < n_e$). Показатели преломления Na_2SiF_6 гораздо меньше показателей преломления лангасита (для Na_2SiF_6 $n \sim 1.3$ [12, 13], для лангасита $n \sim 1.9$ [14]), что также нуждается в объяснении.

Кроме того, полезно изучить температурную зависимость параметров кристалла Na_2SiF_6 . Дело

в том, что существуют многочисленные исследования [15–17], где выбор пр. гр. $P321$ подвергается сомнению. По-видимому, такая неоднозначность связана с существованием фазового перехода, который может происходить при смене химического состава кристаллов или при изменении температуры и давления.

Исследование структуры $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ проводили при 295 и 90 К [18], было обнаружено, что в этом диапазоне температур не наблюдаются фазовые переходы, но атомы сильно разупорядочены. Выявление и объяснение причин фазового перехода в кристаллах семейства лангасита и изоструктурных им соединений имеют большое значение, так как могут послужить теоретической базой для конструирования технологически важных материалов на основе железосодержащих лангаситов, которые являются мультиферроиками [19, 20].

Цель работы – изучение температурной эволюции атомной структуры кристалла Na_2SiF_6 для поиска возможных структурных аномалий и трансформаций, а также анализ локального окружения атомов и выявление причин различия оптических и других свойств Na_2SiF_6 и $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$.

РОСТ КРИСТАЛЛОВ Na_2SiF_6

Наиболее крупные кристаллы миллиметрового размера Na_2SiF_6 выращивали из водных растворов методом испарения растворителя, используя различные прекурсоры [21]. Работ по выращиванию объемных кристаллов Na_2SiF_6 не обнаружено, так как традиционно используют методы “мокрой химии” для получения легированных микрокристаллов Na_2SiF_6 для спектроскопических приложений [22]. Термическая нестабильность этого соединения препятствует применению для роста кристаллов расплавных методов или твердофазного синтеза.

В настоящей работе кристаллы Na_2SiF_6 выращивали методом гидротермального синтеза, незначительно модифицировав условия роста [3]. В качестве исходного реактива использовали химически чистый порошок фторсиликата натрия (Химкрафт, Россия). Пересыщенный водный раствор (концентрация 2.5 г/100 мл) помещали в автоклав с тефлоновым вкладышем объемом 50 см³. Автоклав нагревали до 500 К, выдерживали при данной температуре в течение суток и далее медленно охлаждали до комнатной температуры со скоростью 10 К/ч. В результате были получены бесцветные прозрачные призматические кристаллы с латеральными размерами до 5 мм (рис. 1). Увеличение размеров кристаллов требует перехода к автоклавам большей емкости и использованию гетерогенной кристаллизации.

СТРУКТУРА КРИСТАЛЛОВ Na_2SiF_6

Поиск закономерностей в структурах кристаллов Na_2SiF_6 и семейства лангасита осуществляли на основе обширного массива дифракционных



Рис. 1. Фотографии выращенных кристаллов Na_2SiF_6 .

экспериментов. Для лангаситов использовали результаты исследований структуры и оптических свойств [9–11, 14], а для Na_2SiF_6 провели несколько серий экспериментов до получения устойчивых результатов. Лучший образец Na_2SiF_6 для дифракционного исследования имел форму эллипсоида с минимальным и максимальным диаметрами 0.10 и 0.12 мм. После 36 полноценных подготовительных экспериментов с отобраным образцом провели заключительную многотемпературную серию из 14 экспериментов ультравысокого разрешения при 85–450 К. Съемку осуществляли на дифрактометре XtaLAB Synergy R, DW system (MoK_α -излучение) с детектором HyPix-Arc 150 (Rigaku Oxford Diffraction). Для многотемпературных измерений использовали температурную приставку Cobra Oxford Instruments (82–500 К). Расчет интегральных интенсивностей проведен с помощью программы CrysAlisPro [23]. Обработка данных включала в себя учет геометрических особенностей съемки (поправку Лоренца) и коррекцию на поляризацию излучения, коррекцию интенсивностей на поглощение излучения. Структурные параметры уточняли с использованием программ ASTRA [24] и Jana2020 [25]. Синтезы Фурье электронной плотности построены с использованием программы Jana2020.

Результаты дифракционного исследования при 85 и 295 К представлены в табл. 1, а данные, полученные при остальных температурах, обсуждаются в тексте и на графиках. Исследованные образцы кристалла Na_2SiF_6 (все девять из разных партий) оказались мероздрическими микродвойниками, элементарные ячейки доменов развернуты на угол 60°. Соотношение объемов доменов в отобранном образце было 58 : 42.

Сравнение структур $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ и Na_2SiF_6 . Обнаружено большое структурное сходство кристаллов Na_2SiF_6 с кристаллами семейства лангасита (рассмотрено на примере $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$). Кристаллы принадлежат к одной пр. гр. $P321$, параметры

Таблица 1. Кристаллографические характеристики, данные эксперимента и результаты уточнения структуры кристалла Na₂SiF₆ при T = 85 и 295 К

T, К	85	295
a, c, Å	8.84134(4), 5.00229(3)	8.85909(7), 5.04035(5)
V, Å ³	338.638(3)	342.530(5)
μ, мм ⁻¹	0.754	0.745
Дифрактометр	XtaLAB Synergy R, HyPix-Arc 150	XtaLAB Synergy R, HyPix-Arc 150
Излучение; λ, Å	MoK _α ; 0.71073	MoK _α ; 0.71073
Тип сканирования	ω	ω
Пределы h, k, l	-23 ≤ h ≤ 24, -23 ≤ k ≤ 24, -13 ≤ l ≤ 13	-23 ≤ h ≤ 24, -23 ≤ k ≤ 24, -13 ≤ l ≤ 13
θ _{max} , град	75.47	75.54
Покрытие по θ _{max} , %	99.5	99.1
Число измеренных рефлексов	46700	46652
Избыточность*	9.861	9.784
<σ(F ²)/F ² >	0.0078	0.0079
R1 _{вер} (F ²), %	2.16	1.58
Число рефлексов в уточнении	4736	4768
Число рефлексов с F ² > 3σ(F ²)/ параметров в уточнении	4661/45	3551/45
R1(F)/wR2(F), %	1.64/5.00	1.90/5.21
S	1.01	1.01
Δρ _{min} /Δρ _{max} , э/Å ³	-0.51/0.40	-0.25/0.21

Примечание. R1(|F|) = Σ||F_{obs}| - |F_{calc}||/Σ|F_{obs}|; wR2(|F|) = √{Σw(|F_{obs}|² - |F_{calc}|²)²/Σw(F_{obs})⁴}.

*Избыточность – отношение числа измеренных рефлексов к числу независимых рефлексов, используемых в уточнении.

Таблица 2. Параметры элементарной ячейки a и c для La₃Ga₅SiO₁₄ и Na₂SiF₆ при 295 К

Кристалл	Пр. гр.	Z	a	c	Литература
La ₃ Ga ₅ SiO ₁₄	P321	1	8.1652(6)	5.0958(5)	[9–11]
Na ₂ SiF ₆	P321	3	8.859(2)	5.038(2)	[1]
			8.8715(3)	5.0484(5)	[3]
			8.85742(8)	5.03877(6)	Настоящая работа
			8.85909(7)	5.04035(5)	
			Среднее	Среднее	
8.8582(12)	5.0396(11)				

их элементарных ячеек близки (табл. 2), локальная симметрия шести из семи базисных атомов, включая все катионы, совпадает.

Таким образом, мотивы структур La₃Ga₅SiO₁₄ и Na₂SiF₆ различаются мало (рис. 2), за исключением локальной симметрии одного аниона. Это единственный анион в La₃Ga₅SiO₁₄, который находится в частной позиции O1(2d), а в Na₂SiF₆ ему соответствует F1(6g) в общей позиции. Причиной является малый размер катиона Si1 в позиции 1a в Na₂SiF₆: соответствующий октаэдр из F3(6g) в

начале координат “сжимается” по сравнению с лангаситом (рис. 2), а в ячейке появляется дополнительное свободное пространство для анионов, что также соответствует балансу валентностей. Таким образом, в Na₂SiF₆ координация катионов в позициях 2d и 3f становится октаэдрической, а в лангасите окружение этих позиций тетраэдрическое. При учете сходства сравниваемых структур (рис. 2) не удивляет то, что координаты базисных атомов достаточно близки (табл. 3). Именно описанное подобие структур дает основание для их сравнительного анализа.

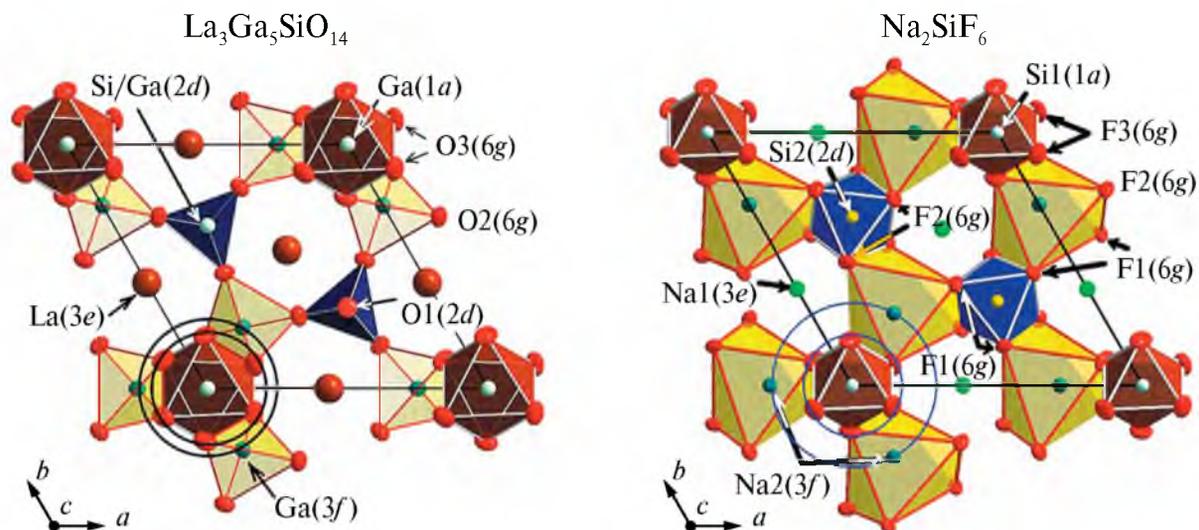


Рис. 2. Структура кристаллов $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ (а) и Na_2SiF_6 (б).

Таблица 3. Координаты атомов, заселенность позиций Q и эквивалентные тепловые параметры U_{obs} в кристаллах $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ (выделены полужирным шрифтом) и Na_2SiF_6 при 295 К

АТОМ	ПОЗ	x/a	y/b	z/c	Q	$U_{\text{obs}}, \text{\AA}^2$
La	3e	0.4159(1)	0	0	1	0.00938(5)
Na1	3e	0.38135(4)	0	0	1	0.02036(7)
Ga1	1a	0	0	0	1	0.0109(2)
Si1	1a	0	0	0	1	0.01476(4)
Ga3	3f	0.7599(1)	0	0.5	1	0.0095(3)
Na2	3f	0.71494(3)	0	0.5	1	0.01973(6)
Si + Ga2	2d	0.33333	0.66667	0.5335(4)	0.5 + 0.5	0.0091(7)
Si2	2d	0.33333	0.66667	0.49291(5)	1	0.01347(3)
O1	2d	0.33333	0.66667	0.2167(3)	1	0.014(1)
F1	6g	0.40065(5)	0.55602(4)	0.29953(8)	1	0.02296(9)
O2	6g	0.4757(2)	0.3174(3)	0.3353(3)	1	0.0186(3)
F2	6g	0.48779(4)	0.22594(5)	0.31449(8)	1	0.02296(9)
O3	6g	0.2136(5)	0.0662(4)	0.7517(7)	1	0.0183(5)
F3	6g	0.17917(5)	0.08336(8)	0.80935(11)	1	0.03536(15)

Температурные изменения структуры Na_2SiF_6 . В интервале $T = 85\text{--}450$ К не наблюдаются скачкообразные изменения или аномалии параметров элементарной ячейки (рис. 3). Ступенька на зависимостях в повторных экспериментах при 295 К указывает на то, что реальная точность результатов заметно хуже расчетной. Изменение R -факторов уточнения также монотонно по температуре.

Наиболее информативно температурная динамика атомной структуры выявляется при анализе изменений атомных смещений. Программа DebyeFit [26] сравнивает многотемпературный набор $U_{\text{obs}}(T)$ с расчетными величинами $u_{\text{calc}}(T) = u_{\text{zero}} + u_{\text{static}} + u_{\text{temp}}(T)$, разделяя, таким образом, квантовые нулевые колебания u_{zero} , статические смещения атомов u_{static} (смещения из статических позиций) и динамические тепловые колебания $u_{\text{temp}}(T)$. Также DebyeFit

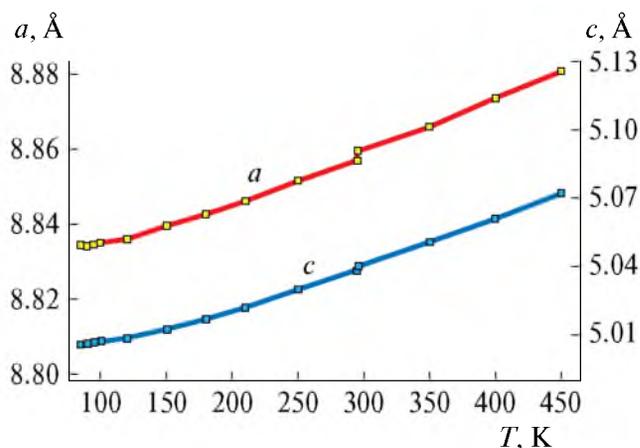


Рис. 3. Зависимость параметров элементарной ячейки a и c кристалла Na_2SiF_6 от температуры.

оценивает температуры Дебая (T_D) и Эйнштейна (T_E) [26], характеризующие максимальные и средние частоты колебаний атомов соответственно (табл. 4, приведены только величины T_E). Изломы на зависимостях $U_{\text{obs}}(T)$ или отклонения $u_{\text{calc}}(T)$ от $U_{\text{obs}}(T)$ указывают на структурные перестройки или фазовые переходы.

Статическая и динамическая подвижность атомов (тепловое движение) играет заметную роль в межатомных взаимодействиях, так как изменяет эффективные межатомные расстояния, напрямую влияющие на оптическую активность кристаллов. Если будет обнаружено аномальное изменение атомных смещений, то это укажет на возможную немонотонность температурных зависимостей оптических свойств.

На рис. 4а показано, что подгонка теоретических зависимостей к экспериментальным точкам для анионов не является удовлетворительной, особенно для F3(6g). Экспериментальные точки для $U_{\text{obs}}[\text{F3}(6g)]$ соединены ломаной линией, чтобы показать отклонение от теоретической зависимости. Наличие прогибов $U_{\text{obs}}(T)$ с минимумом в области 210 К и высокие невязки (обычно при отсутствии

структурных перестроек $R \leq 1\%$) (табл. 4) указывают на небольшую перестройку структуры с сохранением симметрии, что может отразиться на физических свойствах кристаллов на количественном уровне.

Для катионов зависимости похожи, наблюдается перестройка натриевой решетки, менее выраженная для мелких атомов кремния, заполняющих пустоты между натриевыми октаэдрами.

Проведем подгонку экспериментальных значений U_{obs} двумя теоретическими зависимостями в наиболее очевидном случае аниона F3(6g) (рис. 4б). Проверим предположение, что в области 250 К происходит структурная перестройка. Тогда низкотемпературной области 85–210 К и высокотемпературной 295–450 К будут соответствовать разные характеристические температуры, нулевые колебания и статическое разупорядочение, что должно дать разные траектории для теоретических кривых. Такое предположение справедливо, так как качество подгонки улучшается до $R = 0.48\%$ в диапазоне 85–210 К и $R = 0.73\%$ в диапазоне 295–450 К (для рис. 4а точность подгонки для $U_{\text{obs}}[\text{F3}(6g)]$ равна $R = 5.25\%$) (табл. 4).

Таблица 4. Температуры Эйнштейна T_E , среднеквадратичные значения статических сдвигов u_{static} и нулевых колебаний u_{zero} атомов в кристалле Na_2SiF_6 и точность подгонки R

Атом, позиция	T_E , К	u_{zero} , Å^2	u_{static} , Å^2	R , %
Na1(3f)	168.8(1.9)	0.0062	0.0049(4)	3.65
Na2(3e)	171.9(1.8)	0.0061	0.0049(4)	3.44
Si1(1a)	185.1(0.8)	0.0047	0.0042(1)	1.25
Si2(2d)	195.5(0.6)	0.0044	0.0042(1)	0.83
F1(6g)	185.4(1.4)	0.0069	0.0059(3)	2.31
F2(6g)	176.0(1.5)	0.0073	0.0059(3)	2.64
F3(6g)	134.5(1.9)	0.0095	0.0044(10)	5.25

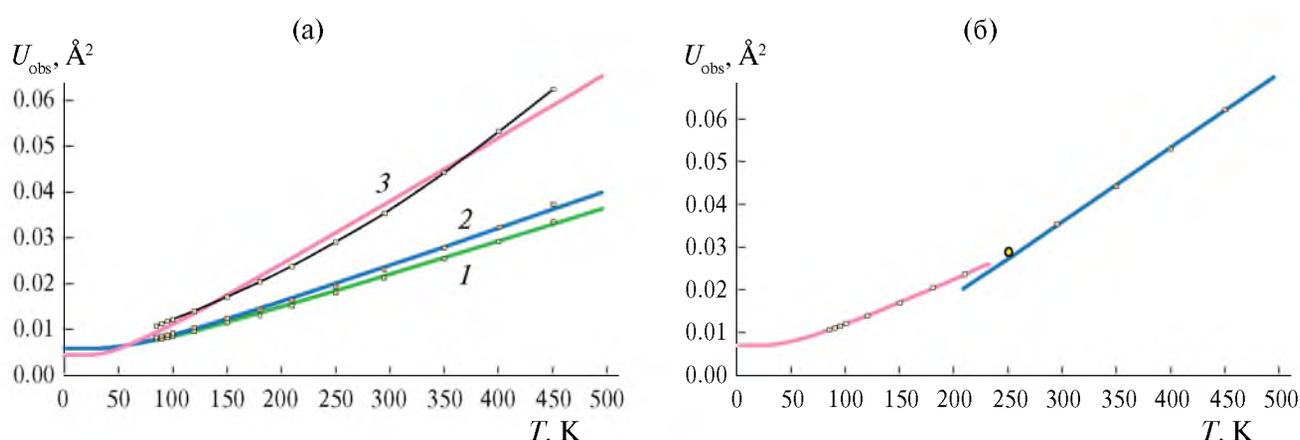


Рис. 4. Температурные зависимости эквивалентных параметров смещений атомов фтора $U_{\text{obs}}(T)$ в кристалле Na_2SiF_6 : а – F1(6g) (1), F2(6g) (2), F3(6g) (3), б – F3(6g). Точки – экспериментальные данные. Сплошные кривые – подгонка экспериментальных U_{obs} с помощью расширенной модели Эйнштейна [26] (а) и двух расширенных моделей Эйнштейна [26] (б).

Таким образом, в кристалле Na_2SiF_6 при охлаждении в интервале 280–220 К происходит смена спектра колебательных частот атомов (наиболее значимая для $\text{F3}(6g)$ и $\text{Na1}(3e)$). В частности, для $\text{F3}(6g)$ увеличивается как средняя частота колебаний $T_E = 120.8(1.2) \text{ К} \rightarrow 149.2(0.5) \text{ К}$, так и максимальная граница достижимых частот $T_D = 209.2(2.0) \text{ К} \rightarrow 259.0(1.0) \text{ К}$, которые характеризуются температурами Эйнштейна и Дебая соответственно.

Анализ межатомных расстояний в Na_2SiF_6 . Выявлено, что причиной смены спектра колебательных частот атомов является аномальное температурное изменение межатомных расстояний (отдаление атомов при охлаждении).

При идеальном нормальном охлаждении твердое тело будет сжиматься монотонно и изотропно. В кристалле как в анизотропной среде возможно появление выделенных направлений с ускоренным и замедленным процессами. Однако наблюдаемое отдаление атомов при понижении температуры вплоть до увеличения параметров элементарной ячейки, т.е. аномальное отрицательное тепловое расширение, может указывать на начинающуюся структурную перестройку.

Большая часть межатомных расстояний уменьшается при охлаждении ожидаемым образом, однако размеры кремниевых октаэдров аномально увеличиваются (рис. 5). Расстояние $\text{Si1}(1a)\text{--F3}(6g)$ определяет геометрию спирали электронной плотности, которая наделяет кристаллы Na_2SiF_6 хиральностью и оптической активностью. Можно ожидать, что это приведет к определенным немонотонным изменениям физических свойств Na_2SiF_6 . Увеличение октаэдра вокруг $\text{Si1}(1a)$ при охлаждении является аномалией, приводящей к усилению взаимодействия атомов вдоль линии спирали за счет сближения атомов $\text{F3}(6g)$ и $\text{Na2}(3f)$. Вторая аномалия – расширение октаэдра вокруг $\text{Si2}(2d)$ в

Na_2SiF_6 (расстояния $\text{Si2}(2d)\text{--F1}(6g)/\text{F2}(6g)$) – новый эффект, так как соответствующие тетраэдры в кристаллах семейства лангасита весьма прочные и мало деформируемые. Можно ожидать, что это приведет к определенным немонотонным изменениям физических свойств Na_2SiF_6 , тем более что этот октаэдр деформируется анизотропно.

Таким образом, атомная структура демонстрирует ряд интересных особенностей и аномалий. Теперь определим, каким образом эти особенности сказываются на оптических свойствах кристаллов Na_2SiF_6 .

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛА Na_2SiF_6

Зависимость показателей преломления и параметров оптической активности Na_2SiF_6 от длины волны при $T = 295 \text{ К}$. Так как выращенные кристаллы оказались слишком малы для оптических измерений, их оптические свойства определяли посредством расчета на основе структурных данных. Для расчета использовали программу WinOptAct [27]. В качестве входных данных брали атомную структуру исследуемого кристалла (сорта атомов, их координаты и анизотропные параметры атомных смещений) и поляризуемость ионов. Программа позволяет рассчитать показатели преломления n_o , n_e и параметры оптической активности кристалла. Отметим, что WinOptAct дает возможность провести расчет параметров оптической активности не только вдоль оптической оси, но и в других направлениях.

Под проявлением оптической активности в одноосном кристалле в направлении оптической оси обычно подразумевают вращение плоскости поляризации света ρ_z , а в направлении, перпендикулярном оптической оси, – величину ρ_x , которая была бы вращением плоскости поляризации при отсутствии двупреломления [28, 29]:

$$\rho_z = \frac{\pi g_{33}}{\lambda n}, \quad \rho_x = \frac{\pi g_{11}}{\lambda n}, \quad (1)$$

где g_{ij} – компоненты тензора гирации, n – средний показатель преломления, λ – длина волны. Также можно ввести угол θ_0 между оптической осью и направлением, в котором оптическая активность равна нулю, в соответствии с выражением $\rho_x \sin^2 \theta_0 + \rho_z \cos^2 \theta_0 = 0$.

Проведем расчеты по структурным данным показателей преломления n_o , n_e и величин ρ_z и ρ_x кристалла Na_2SiF_6 . Так как решение, получаемое при расчете по WinOptAct, сильно зависит от величин поляризуемости ионов, которые неизвестны, для правильного расчета необходимо сравнение с экспериментальными результатами для части рассчитанных величин. В связи с этим проводили сравнение рассчитанных по WinOptAct показателей преломления с экспериментальными данными [12, 13].

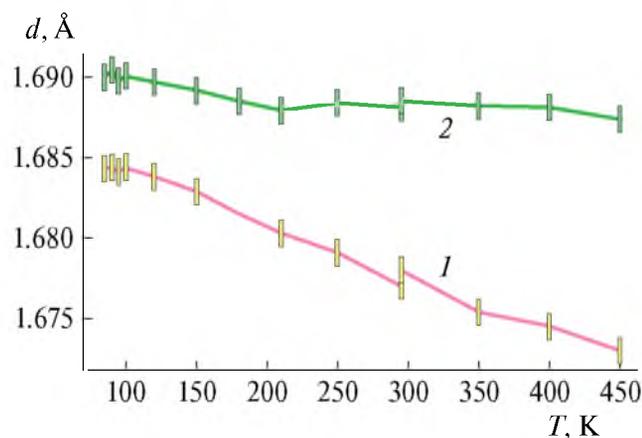


Рис. 5. Аномальное расширение кремниевых октаэдров (расстояний $\text{Si1}(1a)\text{--F3}(6g)$ (1) и $\text{Si2}(2d)\text{--F1}(6g)$ и $\text{Si2}(2d)\text{--F2}(6g)$ (2)) при охлаждении в кристалле Na_2SiF_6 .

Для определения суммарной поляризуемости можно использовать формулу Клаузиуса–Моссотти [30]:

$$R = \left(\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right) \frac{M}{D} = \frac{4\pi}{3} N_A \alpha, \quad (2)$$

где R – молекулярная рефракция, n – средний показатель преломления, D – плотность вещества, M – молярная масса, α – поляризуемость молекулы, $N_A = 6.022 \times 10^{23}$ молекул/моль – число Авогадро. Поляризуемость молекулы равна сумме величин поляризуемости ионов:

$$\alpha_{\text{Na}_2\text{SiF}_6} = 2\alpha_{\text{Na}} + \alpha_{\text{Si}} + 6\alpha_{\text{F}} \quad (3)$$

Результаты расчетов величин n_o , n_e и ρ_z по программе WinOptAct и используемые значения поляризуемости приведены в табл. 5. Величины R_n рассчитаны по показателям преломления из [13], R_w – по сумме величин поляризуемости из WinOptAct. Получено удовлетворительное согласование экспериментальных и расчетных значений n_o , n_e и рефракции.

Из табл. 5 видно, что для полученных величин вращения плоскости поляризации $\rho_z > 0$, $\rho_x < 0$. Знаки противоположны тем, что были получены для правых кристаллов семейства лангасита ($\rho_z < 0$, $\rho_x > 0$) [31]. Отметим также, что кристалл Na_2SiF_6 оптически отрицательный ($n_o > n_e$) [12, 13], а лангаситы – оптически положительные ($n_o < n_e$) [14].

На рис. 6 приведены зависимости величин n_o , n_e и ρ_z от длины волны. Сплошные кривые на рис. 6а – показатели преломления, рассчитанные на основе данных [13] в соответствии с формулами:

$$\begin{aligned} n_o^2 - 1 &= K_o \lambda^2 / (\lambda^2 - \lambda_o^2), \\ n_e^2 - 1 &= K_e \lambda^2 / (\lambda^2 - \lambda_e^2). \end{aligned} \quad (4)$$

Точки – показатели преломления, рассчитанные по WinOptAct.

Зависимость ρ_z (линия на рис. 6б) от длины волны получена по формуле [32]:

$$\rho_z = \frac{K_0 \lambda^2}{(\lambda^2 - \lambda_0^2)^2}. \quad (5)$$

Для нахождения коэффициента K_0 использовали величину ρ , рассчитанную при $\lambda = 0.589$ мкм по WinOptAct, а λ_0 взяли такое же, как для n_o ($\lambda_0 = 0.0655$ мкм). Рассчитанные величины ρ_z (точки на рис. 6б) удовлетворительно согласуются с полученной зависимостью.

Зависимость показателей преломления и параметров оптической активности Na_2SiF_6 от температуры при $\lambda = 0.589$ мкм. Изменение показателя преломления в первую очередь связано с изменением плотности кристалла. Уменьшение плотности при увеличении температуры приводит к уменьшению показателей преломления. Также на показатели преломления влияет изменение природы межатомной связи, например увеличение степени ковалентности связи при нагревании приводит к повышению показателей преломления. Показатели преломления диэлектрических кристаллов обычно уменьшаются при повышении температуры, а полупроводниковых кристаллов, наоборот, увеличиваются [30].

Проведем расчет n_o , n_e и ρ на основе структурных данных при разных температурах. Согласно [30] молекулярная рефракция слабо зависит от температуры и пропорциональна сумме величин поляризуемости ионов. В первом приближении будем считать, что поляризуемость ионов также мало зависит от температуры.

Таблица 5. Расчет показателей преломления и вращения плоскости поляризации света по программе WinOptAct [27] для Na_2SiF_6 при разных длинах волн и $T = 293$ К

Длина волны, мкм	Поляризуемость	Рефракции R_n, R_w	Эксп. n_o, n_e [13]	Расч. n_o, n_e	ρ , град/мм
0.436	$\alpha(\text{Na}) = 0.461$ $\alpha(\text{Si}) = 0.1$ $\alpha(\text{F}) = 0.707$	$R_n = 13.38$ $R_w = 13.28$	$n_o = 1.3153$ $n_e = 1.3115$	$n_o = 1.3152$ $n_e = 1.3122$	$\rho_z = 7.227$ $\rho_x = -3.315$
0.478	$\alpha(\text{Na}) = 0.46$ $\alpha(\text{Si}) = 0.1$ $\alpha(\text{F}) = 0.705$	$R_n = 13.34$ $R_w = 13.24$	$n_o = 1.3142$ $n_e = 1.3104$	$n_o = 1.3142$ $n_e = 1.3113$	$\rho_z = 5.963$ $\rho_x = -2.736$
0.536	$\alpha(\text{Na}) = 0.46$ $\alpha(\text{Si}) = 0.1$ $\alpha(\text{F}) = 0.702$	$R_n = 13.29$ $R_w = 13.20$	$n_o = 1.3131$ $n_e = 1.3094$	$n_o = 1.3130$ $n_e = 1.3101$	$\rho_z = 4.694$ $\rho_x = -2.155$
0.589	$\alpha(\text{Na}) = 0.46$ $\alpha(\text{Si}) = 0.1$ $\alpha(\text{F}) = 0.7$	$R_n = 13.27$ $R_w = 13.17$	$n_o = 1.3124$ $n_e = 1.3088$	$n_o = 1.3122$ $n_e = 1.3093$	$\rho_z = 3.861$ $\rho_x = -1.773$
0.633	$\alpha(\text{Na}) = 0.459$ $\alpha(\text{Si}) = 0.1$ $\alpha(\text{F}) = 0.699$	$R_n = 13.25$ $R_w = 13.15$	$n_o = 1.3119$ $n_e = 1.3082$	$n_o = 1.3117$ $n_e = 1.3088$	$\rho_z = 3.326$ $\rho_x = -1.527$

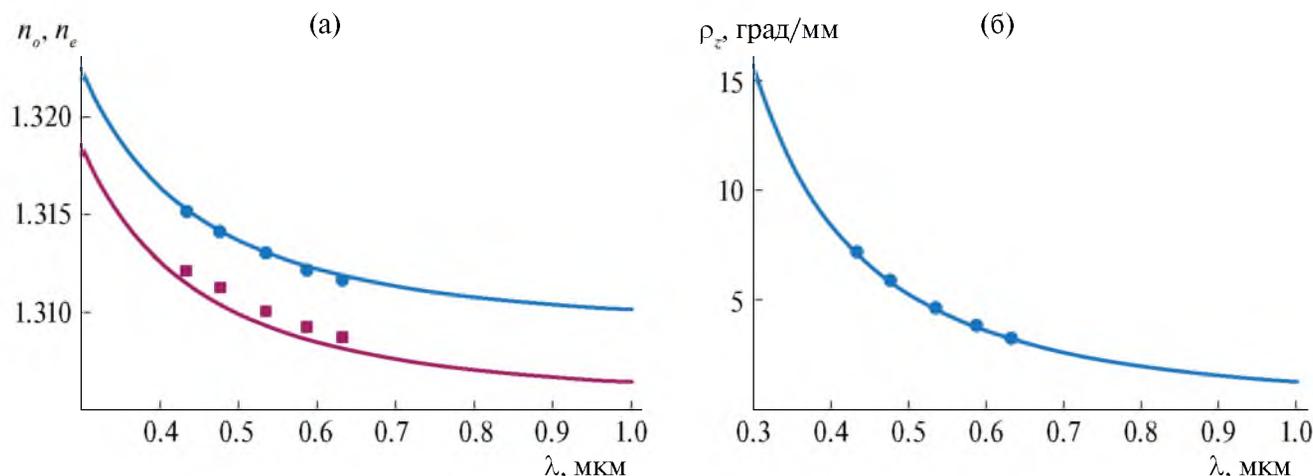


Рис. 6. Зависимости от длины волны: а – показателей преломления n_o , n_e ; б – вращения плоскости поляризации света ρ_z . Точки – значения, рассчитанные по WinOptAct, линии – аппроксимация, рассчитанная по экспериментальным данным [13] (а) и по данным WinOptAct (б).

Таблица 6. Расчет n_o , n_e и ρ для Na_2SiF_6 по программе WinOptAct при разных температурах и $\lambda = 0.589$ мкм

T , К	n_o, n_e (WinOptAct)	$n_{\text{ср}}$ (молекул. рефр.)	ρ , град/мм	T , К	n_o, n_e (WinOptAct)	$n_{\text{ср}}$ (молекул. рефр.)	ρ , град/мм
85	$n_o = 1.3164$ $n_e = 1.3128$	1.3151	$\rho_z = 3.904$ $\rho_x = -1.786$	210	$n_o = 1.3143$ $n_e = 1.3111$	1.3131	$\rho_z = 3.900$ $\rho_x = -1.789$
90	$n_o = 1.3163$ $n_e = 1.3128$	1.3151	$\rho_z = 3.905$ $\rho_x = -1.787$	250	$n_o = 1.3133$ $n_e = 1.3103$	1.3121	$\rho_z = 3.875$ $\rho_x = -1.778$
95	$n_o = 1.3163$ $n_e = 1.3128$	1.3150	$\rho_z = 3.908$ $\rho_x = -1.789$	295	$n_o = 1.3122$ $n_e = 1.3093$	1.3111	$\rho_z = 3.861$ $\rho_x = -1.773$
100	$n_o = 1.3162$ $n_e = 1.3127$	1.3149	$\rho_z = 3.904$ $\rho_x = -1.787$	295	$n_o = 1.3120$ $n_e = 1.3091$	1.3108	$\rho_z = 3.845$ $\rho_x = -1.765$
120	$n_o = 1.3160$ $n_e = 1.3126$	1.3148	$\rho_z = 3.907$ $\rho_x = -1.789$	350	$n_o = 1.3107$ $n_e = 1.3080$	1.3096	$\rho_z = 3.829$ $\rho_x = -1.760$
150	$n_o = 1.3155$ $n_e = 1.3121$	1.3142	$\rho_z = 3.898$ $\rho_x = -1.785$	400	$n_o = 1.3094$ $n_e = 1.3069$	1.3083	$\rho_z = 3.799$ $\rho_x = -1.747$
180	$n_o = 1.3149$ $n_e = 1.3117$	1.3137	$\rho_z = 3.903$ $\rho_x = -1.790$	450	$n_o = 1.3081$ $n_e = 1.3057$	1.3071	$\rho_z = 3.778$ $\rho_x = -1.737$

Примечание. Для сравнения приведены результаты расчета $n_{\text{ср}}$ методом молекулярных рефракций.

Можно провести расчет среднего показателя преломления n методом молекулярных рефракций по формуле (2). Без учета температурного изменения рефракции в формуле (2) меняется только плотность кристалла. Результаты расчетов n_o , n_e и ρ по программе WinOptAct и методом молекулярных рефракций приведены в табл. 6. Показатели преломления уменьшаются при повышении температуры, как и ожидалось, так как кристалл Na_2SiF_6 является диэлектриком с ионной связью.

На рис. 7 приведены зависимости n_o , n_e и ρ от температуры. Видно, что зависимости $n_o(T)$, $n_e(T)$ меняют ход при температуре ниже 180 К, а зависимости $\rho_z(T)$ и $\rho_x(T)$ – при температуре около

200 К. В диапазоне 150–450 К зависимости $n_o(T)$, $n_e(T)$ можно аппроксимировать прямой линией. Изломы на температурных зависимостях оптических свойств могут указывать на структурные перестройки, например величина ρ_z для кристалла кварца резко меняет ход в точке фазового перехода при $T = 573^\circ\text{C}$ [33].

СТРУКТУРНОЕ ОБОСНОВАНИЕ ПОЛУЧЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

Кратко обсудим различия пьезосвойств $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ и Na_2SiF_6 . При переходе $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14} \rightarrow \text{Na}_2\text{SiF}_6$ большая полость для атома $\text{NaI}(3e)$ сохраняется (рис. 2), и, казалось бы, кристалл

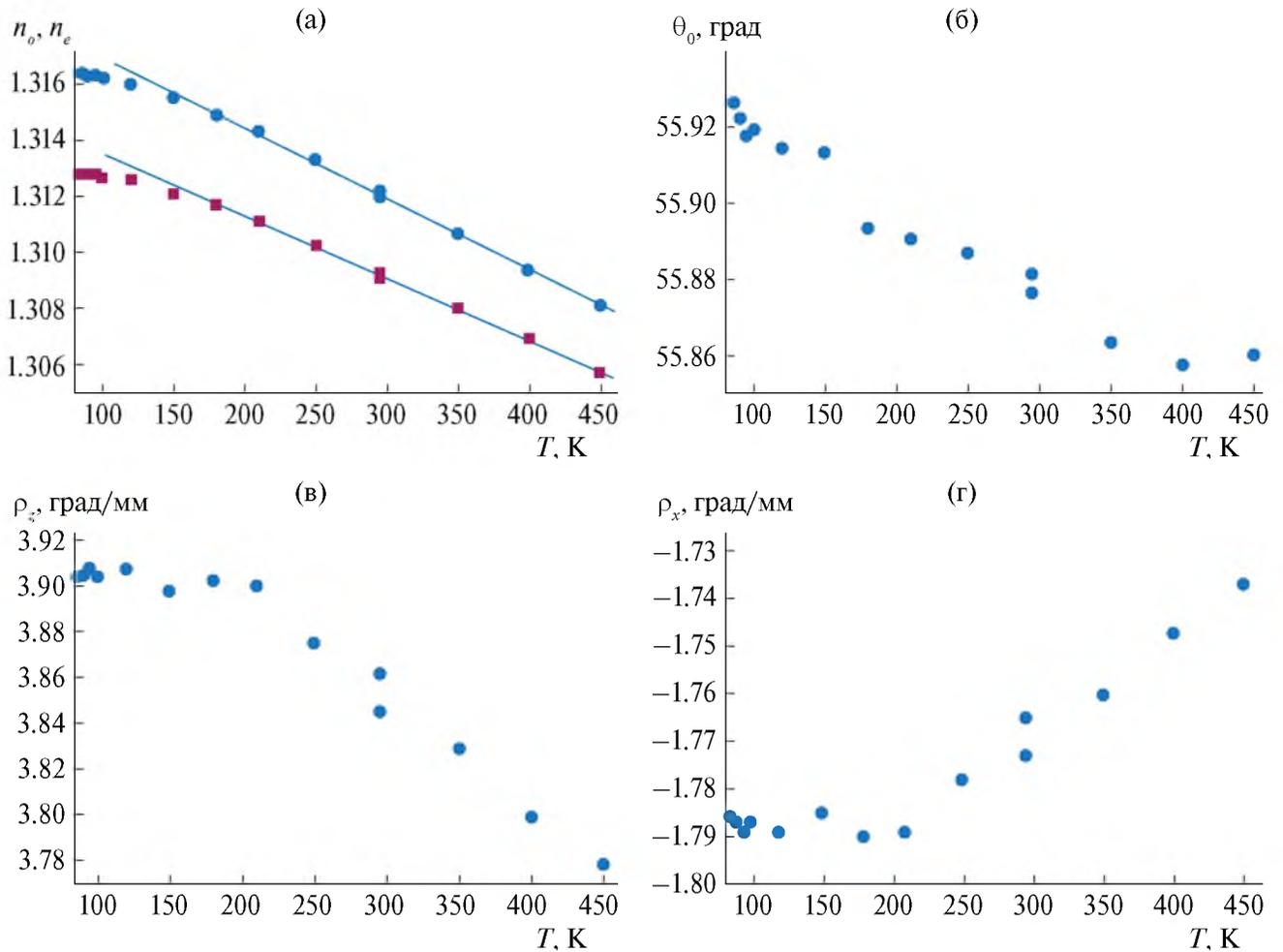


Рис. 7. Зависимости от температуры: а – показателей преломления; б – угла θ_0 , характеризующего направление, в котором $\rho = 0$; в – вращения плоскости поляризации света вдоль оптической оси ρ_z , г – вращения плоскости поляризации света перпендикулярно оптической оси ρ_x .

Na₂SiF₆ также должен проявлять пьезосвойства, основной вклад в которые вносит именно смещение атома, заселяющего позицию 3e [34]. Однако в Na₂SiF₆ атом-антагонист в позиции 3f, а именно Na2, получил большую свободу, размещаясь в обширном октаэдре вместо Ga(3f), расположенного в тесном тетраэдре в лангасите. Противоположное движение Ga(3f) по отношению к La(3e) при наложении давления частично гасит пьезосвойства в лангасите. Вероятно, Na2(3f) может смещаться намного сильнее, так, чтобы почти компенсировать смещение Na1(3e) при наложении давления. Поэтому неудивительно, что нет сообщений о найденных пьезосвойствах Na₂SiF₆.

Выделим три обнаруженные особенности оптических свойств Na₂SiF₆: близость величины вращения плоскости поляризации ρ_z к величине в лангасите (при $\lambda = 589$ нм для Na₂SiF₆ $\rho_z = 3.88$, для La₃Ga₃SiO₁₄ $\rho_z = -3.55$ град/мм); существенное различие показателей преломления, которые в случае Na₂SiF₆ гораздо меньше (1.312 против 1.904 для

La₃Ga₃SiO₁₄); излом зависимости $n_o(T), n_e(T)$ ниже 180 К, изломы зависимостей $\rho_z(T)$ и $\rho_x(T)$ при температуре около 210 К (рис. 7).

Оптические свойства кристаллов зависят от их химического состава, межатомных расстояний и конфигурации атомов (от симметрии). Методически простыми приемами являются изменение каких-либо факторов и оценка их влияния на свойства. В настоящем исследовании доступно лишь варьирование межатомных расстояний, например, путем охлаждения, так как в случае Na₂SiF₆ в отличие от семейства лангасита смена химического состава чаще всего приводит к смене симметрии.

Возможное объяснение наблюдения 1. В Na₂SiF₆ имеет место уменьшенный размер 1a-октаэдра по сравнению с лангаситом. С одной стороны, такое изменение в Na₂SiF₆ локального окружения атомов нарушает регулярность строения спиралей электронной плотности, отвечающих за хиральность и оптическую активность (увеличенное расстояние F3(6g)–Na2(3f) по сравнению с лангаситом)

(рис. 2), что должно ослаблять оптическую активность. С другой стороны, тепловое движение и статическое разупорядочение в Na_2SiF_6 в 2–3 раза выше, что, наоборот, уменьшает эффективные межатомные расстояния, увеличивает межатомное взаимодействие и оптическую активность. Конкуренция этих двух факторов оставляет близкими величины ρ_z для $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ и Na_2SiF_6 .

Возможное объяснение наблюдений 2 и 3. Покажем, что для таких практически изоструктурных соединений, как Na_2SiF_6 и кристаллы семейства лангасита, величина показателей преломления зависит от специфических межатомных расстояний. Сначала убедимся, что геометрический эффект выражен настолько сильно, что показатели преломления зависят от общей метрики, т.е. от размеров элементарных ячеек. Общая тенденция состоит в том, что показатель преломления n_o возрастает с уменьшением параметра ячейки a и увеличением параметра c (рис. 8, табл. 7). Конечно, такое

рассмотрение является упрощением, более точно зависимости можно описать параболами. Но и такая аппроксимация не выявляет конкретный активный фактор.

Определим, какие именно межатомные расстояния наиболее сильно влияют на величину показателя преломления. Наиболее правдоподобной выглядит гипотеза, что это именно те расстояния, температурная динамика которых коррелирует с температурной динамикой показателя преломления (рис. 7а). Это уже рассмотренные выше расстояния $\text{Si}1(1a)\text{--F}3(6g)$ и $\text{Si}2(2d)\text{--F}(1 \text{ и } 2)(6g)$. Особенности температурной зависимости расстояния $\text{Si}2(2d)\text{--F}(1 \text{ и } 2)(6g)$ модулируют изгиб на соответствующих зависимостях величин оптических параметров на рис. 7.

Обнаружено, что наилучшая корреляция наблюдается между температурными зависимостями оптических характеристик Na_2SiF_6 , например показателя преломления n_o , и межатомного

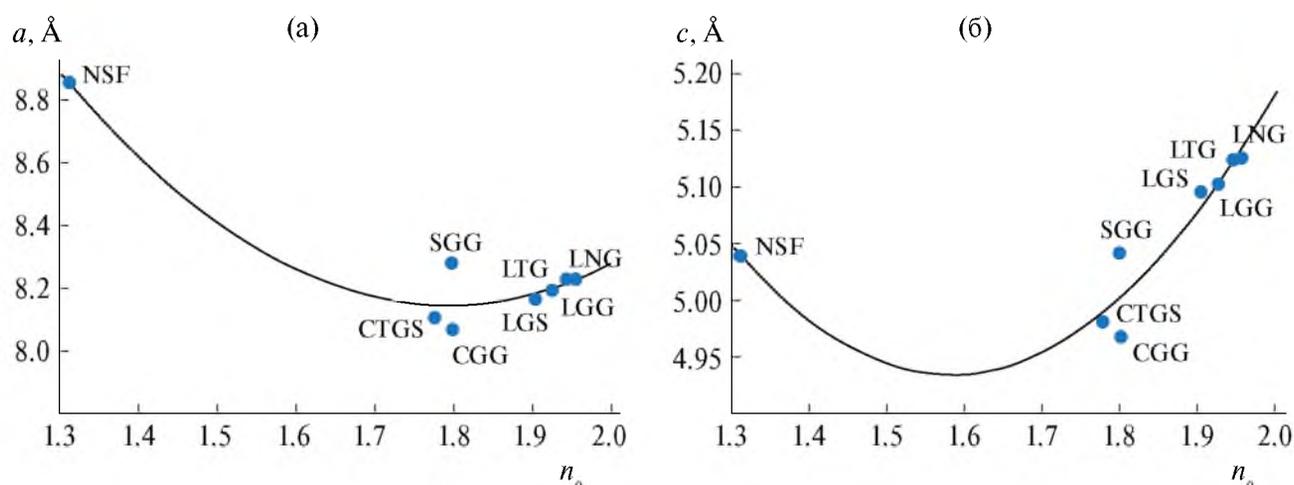


Рис. 8. Зависимость параметров элементарной ячейки a (а) и c (б) от показателя преломления обыкновенного луча n_o для кристалла Na_2SiF_6 и кристаллов семейства лангасита, для которых известны экспериментальные значения n_o , n_e . NSF – Na_2SiF_6 , CTGS – $\text{Ca}_3\text{TaGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$, CGG – $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$, SGG – $\text{Sr}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$, LGS – $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$, LGG – $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{GeO}_{14}$, LTG – $\text{La}_3\text{Ga}_{5.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_{14}$, LNG – $\text{La}_3\text{Ga}_{5.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_{14}$.

Таблица 7. Параметры элементарной ячейки a и c , расстояние d между катионом в позиции $2d$ и вторым анионом в позиции $6g$ и величины n_o в кристаллах семейства лангасита и Na_2SiF_6 при 295 К для длины волны 589 нм

Кристалл	a , Å	c , Å	Катион	Анион-2	d , Å	n_o [13, 14]
Na_2SiF_6	8.8582	5.0396	Si2	F2	1.6884(4)	1.3124
$\text{Ca}_3\text{TaGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$	8.1048	4.9804	Si2	O2	1.64344(8)	1.7777
$\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$	8.0672	4.9675	Ge2	O2	1.7593(8)	1.8003
$\text{Sr}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$	8.2776	5.0414	Ge2	O2	1.7626(4)	1.7990
$\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$	8.1652	5.0958	Ga2	O2	1.7400(9)	1.9041
$\text{La}_3\text{Ga}_5\text{GeO}_{14}$	8.1939	5.1022	Ge2	O2	1.8179(9)	1.9262
$\text{La}_3\text{Ga}_{5.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_{14}$	8.2312	5.1234	Ga2	O2	1.8404(8)	1.9442
$\text{La}_3\text{Ga}_{5.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_{14}$	8.2260	5.1255	Ga2	O2	1.8414(5)	1.9559

расстояния Si2(2d)–F2(6g) (рис. 9а). Общая тенденция состоит в том, что n_o возрастает с увеличением расстояния Si2(2d)–F2(6g) (аномальным при нагревании данного кристалла). При комнатной температуре расстояние Si2(2d)–F2(6g) в Na₂SiF₆ равно 1.6884(4) Å, а в лангаситах увеличение этого расстояния сопровождается ростом показателя преломления (табл. 7). Конечно, и химические сорта атомов (сравним Na₂SiF₆ и Ca₃TaGa₃Si₂O₁₄), и другие факторы влияют на зависимость $n_o = f[d(\text{Катион}(2d)\text{–Анион}(2(6g)))]$.

Обращает на себя внимание то обстоятельство, что показатели преломления кристаллов Ca₃Ga₂Ge₄O₁₄ и Sr₃Ga₂Ge₄O₁₄, имеющих разные параметры элементарной ячейки, практически равны (рис. 8, табл. 7), что нарушает тенденцию и делает оптические измерения маловероятными. Обстоятельство “обратного” смысла наблюдается при сравнении случаев La₃Ga_{5.5}Ta_{0.5}O₁₄ и La₃Ga_{5.5}Nb_{0.5}O₁₄: даже небольшое увеличение параметров элементарной ячейки и совсем уж незначительный рост расстояния Ga2(2d)–O2(6g) приводят к увеличению показателя преломления в La₃Ga_{5.5}Nb_{0.5}O₁₄. Кристаллы La₃Ga_{5.5}Ta_{0.5}O₁₄ и La₃Ga_{5.5}Nb_{0.5}O₁₄ являются структурными и функциональными “близнецами”. Это доказывает, что при прочих равных условиях расстояние Ga2(2d)–O2(6g) детерминирующее, а совокупность всех результатов позволяет обобщить найденную закономерность для всех рассмотренных соединений.

В случае Na₂SiF₆ на зависимости $n_o = f(d)$ имеется область, где кривизна меняет знак (рис. 9а). Это область структурной перестройки (изменений локальной симметрии) при 210–250 К, в которой результаты являются по смыслу неустойчивыми. Ниже этих температур происходит излом зависимостей $n_o(T)$ (рис. 7). Примечательно, что точки (d, n) расположились в порядке убывания температуры (кроме “перестроечных” при 210 и 250 К и

малоразличимых данных при 85 и 95 К). Такое невозможно при серьезных ошибках и является доказательством высокой точности и самосогласованности всего многотемпературного исследования. Остальные зависимости оптических параметров от межатомного расстояния Si2(2d)–F2(6g) (рис. 7) имеют аналогичный вид (на рис. 9б дан пример для величины ρ_z).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Кристаллы гексафторосиликата натрия Na₂SiF₆ интересны из-за сходства их структуры со структурой кристаллов семейства лангасита, обладающих набором полезных физических свойств. Кристаллы Na₂SiF₆ менее востребованы, особенно в сфере высоких технологий. В работе была предпринята попытка объяснить такое положение дел и ответить на вопрос, существуют ли перспективы для гипотетического семейства кристаллов “насиф” (по первым буквам Na₂SiF₆) стать такими же мультифункциональными материалами. Для этого методом гидротермального синтеза были выращены бесцветные прозрачные призматические кристаллы Na₂SiF₆ с латеральными размерами до 5 мм.

Особое внимание было уделено повышению точности рентгеноструктурного исследования. Полученные выводы основаны на результатах многотемпературной серии из 14 экспериментов ультравысокого разрешения при 85–450 К и на расчетах оптических свойств кристаллов (показателей преломления и параметров оптической активности) на базе структурных данных.

Обнаружено, что в кристалле Na₂SiF₆ при охлаждении ниже 250 К начинается структурная трансформация с сохранением средней симметрии. При охлаждении ниже 80 К в этом кристалле возможен фазовый переход. Предпосылки к этому – аномальное расширение кремниевых [Si1(1a)–F3(6g)]- и [Si2(2d)–F(1 и 2)(6g)]-октаэдров (начинающаяся

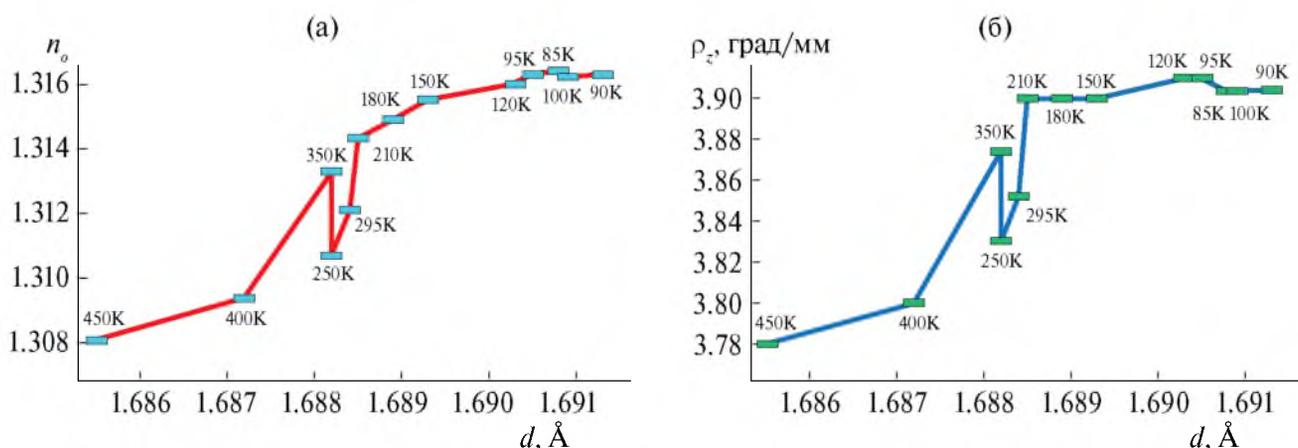


Рис. 9. Зависимость показателя преломления n_o (а) и коэффициента вращения плоскости поляризации света ρ_z (б) для кристалла Na₂SiF₆ от межатомного расстояния Si2(2d)–F2(6g) при разных температурах.

перестройка локального окружения атомов) и излом температурной зависимости параметров атомных смещений. Ее моделирование в приближениях Эйнштейна и Дебая показало, что в этой температурной области обнаружен сдвиг спектра колебаний атомов в сторону более высоких частот (наиболее сильный для F3(6g)). Особенности аномального увеличения межатомных расстояний Si2(2d)–F1(6g) и Si2(2d)–F2(6g) однозначно коррелируют с температурной динамикой показателей преломления и параметров оптической активности (например, рост n_o , n_e и $|\rho_z|$, $|\rho_x|$ при увеличении расстояния Si2(2d)–F2(6g)). Принципиально, что излом структурных и оптических зависимостей имеет место ниже температурной области 210–250 К. Показано, что в кристаллах семейства лангасита при 295 К также пропорционально увеличивается n_o при возрастании характеристического расстояния Cation2(2d)–O2(6g).

Полученную близость удельного вращения плоскости поляризации света в лангасите и Na₂SiF₆ можно объяснить влиянием конкурирующих факторов в области спирали электронной плотности, закрученной вокруг главной тройной оси симметрии, проходящей через начало координат ячейки. В работе доказано, что для более полного структурного объяснения оптических свойств Na₂SiF₆ необходимо включить в рассмотрение аномальные особенности межатомных взаимодействий и локального окружения атомов вдоль второй тройной оси ячейки кристалла (проходящей через позицию Si2(2d)).

Отметим, что нет оснований ожидать выраженных пьезосвойств Na₂SiF₆ из-за рыхлой и податливой структуры, которая препятствует сохранению поляризованных участков в элементарной ячейке при приложении давления.

Таким образом, при изменении химического состава кристаллов Na₂SiF₆ гибкость, усложнение и аномальный характер температурной динамики их структуры могут привести к комплексу полезных физических свойств, если при этом возможно сохранение исходной симметрии при нормальных условиях.

Авторы выражают благодарность Н.И. Сорокиной и Е.С. Смирновой за помощь при уточнении атомной структуры кристалла Na₂SiF₆.

Работа проведена в рамках государственного задания НИЦ “Курчатовский институт”. Дифракционные эксперименты выполнены на оборудовании ЦКП “Структурная диагностика материалов” КК-КиФ НИЦ “Курчатовский институт”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Zalkin A., Forrester J.D., Templeton D.H. // Acta Cryst. 1964. V. 17. P. 1408.
<https://doi.org/10.1107/S0365110X64003516>
- Arianpour F., Arianpour A.C., Aali B. // Silicon. 2021. V. 13. P. 4381.
<https://doi.org/10.1007/s12633-020-00755-0>
- Zhang W., Jing Q., Fang Yu., Chen Z. // Z. Anorg. Allg. Chem. 2017. V. 643. P. 1739.
<http://dx.doi.org/10.1002/zaac.201700322>
- Lang T.-C., Han T., Peng L.-L., Tu M.-J. // Mater. Chem. Front. 2017. V. 1. P. 928.
<https://doi.org/10.1039/C6QM00284F>
- Ha J., Novitskaya E., Lam N. et al. // J. Lumin. 2020. V. 218. P. 116835.
<https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2019.116835>
- Zhao J.-Y., Wang X.-G. // Appl. Phys. A. 2019. V. 125. P. 178.
<https://doi.org/10.1007/s00339-019-2468-1>
- Beers W., Brik M., Ma C.-G. et al. // ECS J. Solid State Sci. Technol. 2024.
<https://doi.org/10.1149/2162-8777/ad561b>
- Krasinski M.J., Prywer J. // J. Cryst. Growth. 2007. V. 303. P. 105.
<https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2006.10.228>
- Миль Б.В., Буташин А.В., Ходжабаган Г.Г. и др. // Докл. АН СССР. 1982. Т. 264. № 6. С. 1385.
- Mill B.V., Pisarevsky Yu.V. // Proc. 2000 IEEE/EIA Intern. Frequency Control Symp., Kansas City, Missouri, USA. P. 133.
- Максимов Б.А., Молчанов В.Н., Миль Б.В. и др. // Кристаллография. 2005. Т. 50. № 5. С. 813.
- Винчелл А.Н., Винчелл Г. Оптические свойства искусственных минералов. М.: Мир, 1967. 528 с.
- Shannon R.D., Shannon R.S., Medenbach O., Fischer R.X. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 2002. V. 31. № 4. P. 931.
<https://doi.org/10.1063/1.1497384>
- Батурина О.А., Гречушников Б.Н., Каминский А.А. и др. // Кристаллография. 1987. Т. 32. Вып. 2. С. 406.
- Cipriani C. // Period. Mineral. 1955. V. 24. P. 361.
- Piret P. // Bull. Soc. Chim. Belg. 1961. V. 70. P. 193.
- Schäfer G.F. // Z. Kristallogr. 1986. B. 175. S. 269.
<https://doi.org/10.1524/zkri.1986.175.3-4.269>
- Дудка А.П. // Кристаллография. 2017. Т. 62. № 2. С. 202.
<https://doi.org/10.7868/S0023476117020102>
- Marty K., Bordet P., Simonet V. et al. // Phys. Rev. B. 2010. V. 81. P. 054416.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.81.054416>
- Pikin S.A., Lyubutin I.S. // Phys. Rev. B. 2012. V. 86. P. 064414.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.86.064414>
- Wang Z., Ji H., Zhang Z. et al. // J. Am. Ceram. Soc. 2021. V. 104. P. 5077.
<https://doi.org/10.1111/jace.17739>
- Singh V.S., Moharil S.V. // Mater. Today Proc. 2020. V. 28. P. 37.
<https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.01.047>

23. Rigaku Oxford Diffraction, 2018, CrysAlisPro Software system, version 1.171.39.46, Rigaku Corporation, Oxford, UK.
24. *Dudka A.* // J. Appl. Cryst. 2010. V. 43. № 6. P. 1440. <https://doi.org/10.1107/S0021889810037131>
25. *Petricek V., Dusek M., Palatinus L.* // Z. Kristallogr. 2014. B. 229. № 5. S. 345. <https://doi.org/10.1515/zkri-2014-1737>
26. *Dudka A.P., Bolotina N.B., Khrykina O.N.* // J. Appl. Cryst. 2019. V. 52. P. 690. <https://doi.org/10.1107/S1600576719005818>
27. *Glazer A.M.* // J. Appl. Cryst. 2002. V. 35. P. 652. <https://doi.org/10.1107/S0021889802013997>
28. *Шубников А.В.* Основы оптической кристаллографии. М.: Изд-во АН СССР, 1958. 207 с.
29. *Константинова А.Ф., Гречушников Б.Н., Бокунь Б.В., Валяшко Е.Г.* Оптические свойства кристаллов. Минск: Наука и техника, 1995. 304 с.
30. *Бацанов С.С.* Структурная рефрактометрия. М.: Высшая школа, 1976. 304 с.
31. *Константинова А.Ф., Головина Т.Г., Дудка А.П.* // Кристаллография. 2018. Т. 63. № 2. С. 218. <https://doi.org/10.7868/S0023476118020091>
32. *Кизель В.А., Бурков В.И.* Гиротропия кристаллов. М.: Наука, 1980. 304 с.
33. *Lowry T.M.* Optical Rotatory Power. London: Longmans, Green and Co., 1935. 524 p.
34. *Araki N., Ohsato H., Kakimoto K. et al.* // J. Eur. Ceram. Soc. 2007. V. 27. P. 4099. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2007.02.177>

THE TEMPERATURE EVOLUTION OF THE ATOMIC STRUCTURE AND THE INFLUENCE OF THE LOCAL ENVIRONMENT OF ATOMS ON THE OPTICAL PROPERTIES OF THE Na_2SiF_6 CRYSTAL

© 2024 A. P. Dudka, D. N. Karimov, T. G. Golovina*, A. F. Konstantinova

Shubnikov Institute of Crystallography of Kurchatov Complex of Crystallography and Photonics of NRC "Kurchatov Institute," 119333 Moscow, Russia

**e-mail: tatgolovina@mail.ru*

Abstract. Crystals of sodium hexafluorosilicate Na_2SiF_6 millimeter size were grown by the hydrothermal method. According to X-ray diffraction analysis, it was revealed that Na_2SiF_6 samples are twinned according to the merohedral law and crystallize in sp. gr. P321 with unit cell parameters equal at 295 K $\langle a \rangle = 8.8582(12)$, $\langle c \rangle = 5.0396(11)$ Å, $\langle V \rangle = 342.47(17)$ Å³ on average the results of repeated measurements. A multi-temperature diffraction study of Na_2SiF_6 was carried out, based on the results of which the temperature dynamics of the optical properties of crystals was calculated. The structural similarity of Na_2SiF_6 crystals with crystals of the langasite family $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ was found. This made it possible to explain the optical activity of Na_2SiF_6 by considering electron density spirals similar to langasite, twisted around a triple axis of symmetry passing through the origin of the Na_2SiF_6 cell. The fractures in the temperature dependences of the refractive indices and rotation of the plane of polarization of light are explained by taking into account the anomalous features of interatomic interactions along the triple axis of the crystal cell passing through the Si2(2d) position with coordinates (1/3, 2/3, z). It was found that the main factor influencing the temperature dynamics of optical parameters is the Si2(2d)–F2(6g) distance, which increases abnormally with cooling.

УДК 548.55, 535.3, 535.56

ВЛИЯНИЕ ОТЖИГА КРИСТАЛЛОВ КАТАНГАСИТА $\text{Ca}_3\text{TaGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ НА ИХ ОПТИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ

© 2024 г. Т. Г. Головина^{1,*}, А. Ф. Константинова¹, В. М. Касимова², Е. В. Забелина², Н. С. Козлова², Г. Ю. Деев², О. А. Бузанов³

¹Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова Курчатовского комплекса кристаллографии и фотоники НИЦ “Курчатовский институт”, Москва, Россия

²Национальный исследовательский технологический университет “МИСИС”, Москва, Россия

³АО “Фомос-Материалы”, Москва, Россия

*E-mail: tatgolovina@mail.ru

Поступила в редакцию 15.06.2024 г.

После доработки 24.06.2024 г.

Принята к публикации 25.06.2024 г.

Измерены спектральные зависимости пропускания и поглощения в диапазоне длин волн 200–2500 нм кристаллов $\text{Ca}_3\text{TaGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$, вырезанных перпендикулярно оптической оси, в исходном состоянии (без отжига) и после изотермических отжигов в вакууме и на воздухе. Установлено, что отжиг в вакууме приводит к снижению, а отжиг на воздухе — к увеличению интенсивности полос поглощения. Рассмотрен спектрофотометрический метод измерения и расчета удельного угла вращения ρ плоскости поляризации света в гиротропных кристаллах по спектрам коэффициентов пропускания при разных углах между поляризатором и анализатором. Проведена нормировка спектров пропускания с целью устранения сдвигов на спектрах, связанных с особенностями измерения. Получены спектральные зависимости величин ρ для всех трех образцов, которые аппроксимированы расширенной формулой Друде; установлено влияние атмосферы отжига на величины коэффициентов данной формулы.

DOI: 10.31857/S0023476124050092, EDN: ZCXNSI

ВВЕДЕНИЕ

Кристаллы катангасита $\text{Ca}_3\text{TaGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ относятся к структурному типу кальций-галлиевого германата, пр. гр. $R\bar{3}21$ [1, 2], $a = 8.112(1)$, $c = 4.9862(6)$ Å [3, 4]. Основные области применения этих кристаллов в настоящее время связаны с их электрофизическими и пьезоэлектрическими свойствами — высокотемпературные изделия на объемных и поверхностных акустических волнах, пьезоэлектрические датчики физических величин, волноводные датчики сдвиговой горизонтальной волны и др. [5–10]. Рассматриваются также возможности оптических применений, в частности для нелинейной оптики в качестве матрицы для легирования редкоземельными элементами [11–15]. Такие применения требуют высокого оптического качества кристаллов, для достижения которого могут использоваться послеростовые обработки, такие как изотермические отжиги в различных атмосферах.

Полная характеристика, уточнение известных свойств кристаллов и определение влияния на них

послеростовых отжигов позволят открыть новые области их применения.

Свойства анизотропных сред определяются в первую очередь их симметрией [16]. Так, тригональные кристаллы средней категории 32 являются оптически анизотропными, двулучепреломляющими, характеризуются наличием дихроизма и оптической активности (гиротропии), в частности в них наблюдается вращение плоскости поляризации света [17]. Если на такой кристалл в направлении оптической оси падает линейно поляризованный свет, то на выходе плоскость его поляризации поворачивается на угол ρ .

Вращение плоскости поляризации света в кристаллах $\text{Ca}_3\text{TaGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ исследовано в [18, 19] в видимой области спектра с использованием спектрофотометрического метода, представленного в [20, 21]. Суть этого метода состоит в следующем: гиротропный образец толщиной d помещают между скрещенными или параллельными поляризаторами, далее измеряются спектральные зависимости коэффициента пропускания $T(\lambda)$ света,

прошедшего через такую систему. Полученные спектральные зависимости $T(\lambda)$ имеют периодический характер, максимумы и минимумы зависимостей при скрещенных и параллельных поляризаторах соответствуют величине $\rho d = \pi/2 + \pi n$, где n – целое число. Такой метод позволяет получить дискретные величины ρ в некотором диапазоне длин волн, в котором наблюдается периодическая зависимость $T(\lambda)$. Это является существенным ограничением метода, так как при малой величине ρ или недостаточной толщине образца либо не наблюдается периодическая зависимость, либо присутствует малое количество экстремумов в узком диапазоне длин волн.

Отметим, что вращение плоскости поляризации света в кристалле $\text{Ca}_3\text{TaGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ достаточно велико: $\rho = 34.6$ град/мм при $\lambda = 589$ нм [18, 19], что заметно больше соответствующей величины для многих кристаллов семейства лангасита, например $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$, $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{GeO}_{14}$, $\text{La}_3\text{Ga}_{5.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_{14}$ [2, 22]. Помимо катангасита большие величины ρ имеют кристаллы $\text{Ca}_3\text{NbGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$, $\text{Sr}_3\text{NbGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$, $\text{Sr}_3\text{TaGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ [18, 19, 21]. При этом знак оптической активности, определяющий направление поворота плоскости поляризации света, для всех исследованных правых кристаллов семейства лангасита одинаковый [23]. При использовании спектрофотометрического метода величина ρ определяется по модулю без учета ее знака.

Цель данной работы – исследование влияния послеростовых изотермических отжигов в вакууме и на воздухе на дисперсионные зависимости величины удельного угла вращения плоскости поляризации света в кристаллах $\text{Ca}_3\text{TaGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ в диапазоне длин волн от 300 до 2500 нм.

СПЕКТРЫ ПРОПУСКАНИЯ ОБРАЗЦОВ $\text{Ca}_3\text{TaGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ В НЕПОЛЯРИЗОВАННОМ СВЕТЕ

Кристаллы $\text{Ca}_3\text{TaGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ выращены в компании АО “Фомос-Материалы” методом Чохральского в Иг-тиглях в атмосфере аргона с добавлением кислорода [4]. Все кристаллы были прозрачными, не содержали видимых включений, в лучах He–Ne-лазера рассеяние не наблюдалось. Из этих кристаллов подготовлены образцы в виде полированных пластин толщиной $d = 1$ мм, вырезанных перпендикулярно оптической оси (z -срезы). Для измерений использовали три образца: в исходном состоянии без отжига (образец 1), с отжигом в вакууме при 1000°C (образец 2) и с отжигом на воздухе при 1200°C (образец 3).

В первую очередь были измерены спектральные зависимости коэффициентов пропускания T всех образцов в неполяризованном свете. Полученные результаты представлены на рис. 1а, 1б. На рис. 1в показаны спектры показателей поглощения

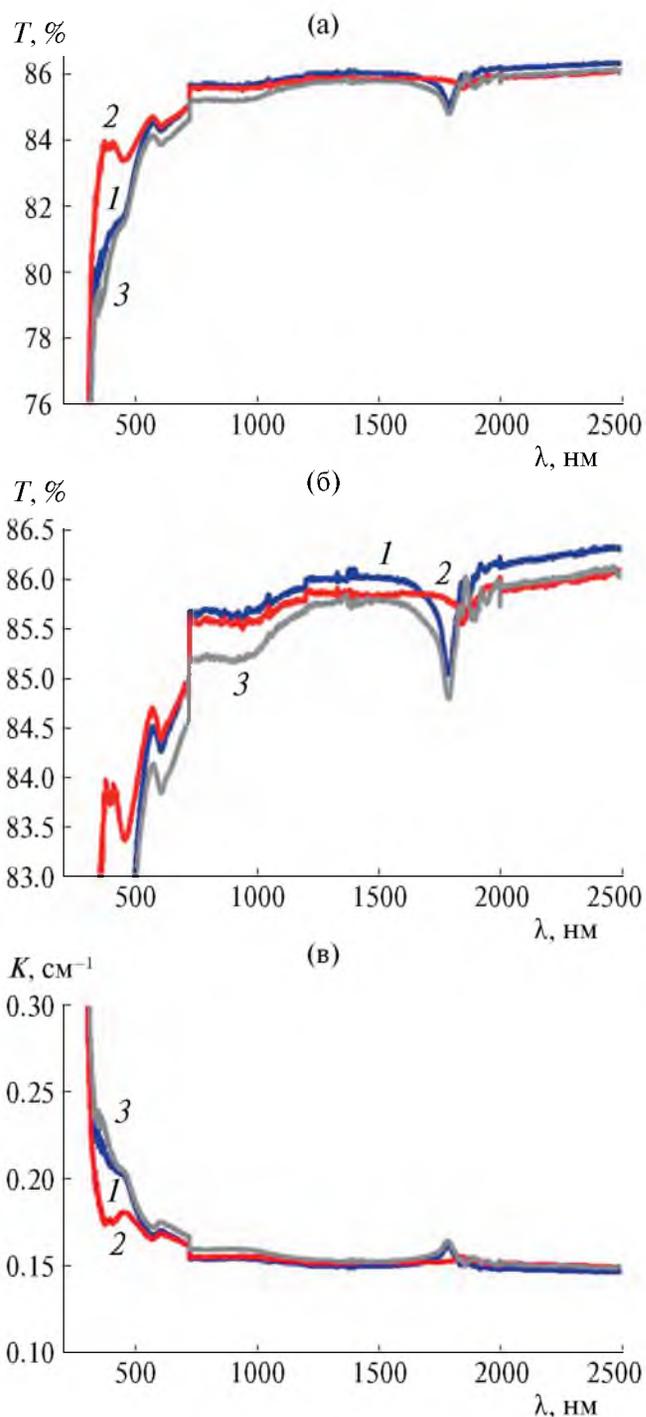


Рис. 1. Спектры пропускания (а, б) и поглощения (в) кристалла $\text{Ca}_3\text{TaGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ для образцов z -среза в неполяризованном свете: 1 – без отжига, 2 – отжиг в вакууме при 1000°C , 3 – отжиг на воздухе при 1200°C .

K , рассчитанных по приближенной формуле $K = -\ln T/d$ [24].

Видно, что на спектральных зависимостях коэффициентов пропускания образца в исходном состоянии наблюдаются полосы поглощения

при $\lambda \sim 360, 480, 600$ и 920 нм и группа полос поглощения в ИК-области при $\lambda \sim 1700\text{--}2000$ нм, при этом максимум наиболее ярко выраженной полосы составляет $\lambda \sim 1790$ нм. Отжиг на воздухе приводит к увеличению интенсивности поглощения в области всех этих длин волн. Отжиг в вакууме приводит к существенному снижению поглощения при $\lambda \sim 360$ и 480 нм, максимум наиболее интенсивной полосы поглощения в ИК-области при $\lambda \sim 1790$ нм смещается к $\lambda \sim 1850$ нм, а ее интенсивность снижается. Природа полос поглощения в кристаллах катангасита не установлена, по всей видимости, они могут быть связаны с собственными дефектами и комплексами на их основе. В частности, полоса при $\lambda \sim 460\text{--}490$ нм наблюдается на спектральных зависимостях пропускания и других кристаллов семейства лангасита, таких как $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$, $\text{La}_3\text{Ga}_{5,5}\text{Ta}_{0,5}\text{O}_{14}$, $\text{Ca}_3\text{NbGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$, $\text{Sr}_3\text{NbGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$, $\text{Sr}_3\text{TaGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ [25–28]. В кристаллах $\text{La}_3\text{Ga}_{5,5}\text{Ta}_{0,5}\text{O}_{14}$ полоса при $\lambda \sim 480$ нм достоверно приписана F -центрам [29].

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВРАЩЕНИЯ ПЛОСКОСТИ ПОЛЯРИЗАЦИИ СВЕТА ПО ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫМ ДАННЫМ

Для определения вращения плоскости поляризации света в направлении оптической оси необходимы измерения спектров коэффициентов пропускания в поляризованном свете. Такие измерения выполнены в диапазоне $200\text{--}2500$ нм с шагом 1 нм на спектрофотометре Cary-5000 с универсальной измерительной приставкой UMA с использованием двух поляризаторов Глана–Тейлора.

Пусть α и β – углы между направлениями наибольшего пропускания поляризатора и анализатора и осью x в выбранной системе координат (ось x перпендикулярна оптической оси кристалла). Тогда интенсивность прошедшего света при произвольном угле $\tau = \alpha - \beta$ между поляризатором и анализатором рассчитывается по формуле [20]:

$$I_{\pm\tau} = \frac{I_0}{2} e^{-\xi} (1 + \cos 2(pd \mp \tau)),$$

где $\xi = Kd$, ρ – вращение плоскости поляризации света, $T = I/I_0$ – измеренный коэффициент пропускания, d – толщина образца.

Наиболее часто при расчетах используют интенсивности света при параллельных (I_{\parallel}) и скрещенных (I_{\perp}) поляризаторах, но иногда целесообразно использовать другие углы τ . При разных углах τ между поляризатором и анализатором получим формулы:

$$I_{\perp} = I_0 e^{-\xi} \sin^2 \rho d, \quad I_{\parallel} = I_0 e^{-\xi} \cos^2 \rho d, \\ \rho d = \arctg \sqrt{I_{\perp} / I_{\parallel}}, \quad (1)$$

$$I_{\pm 45} = \frac{I_0}{2} e^{-\xi} (1 \pm \sin 2\rho d), \\ \rho d = \frac{1}{2} \arcsin \left[\frac{I_{45} - I_{-45}}{I_{45} + I_{-45}} \right], \quad (2)$$

$$I_{\pm 30} = \frac{I_0}{2} e^{-\xi} \left(1 + \cos \left(2\rho d \mp \frac{\pi}{3} \right) \right), \\ I_{\pm 60} = \frac{I_0}{2} e^{-\xi} \left(1 - \cos \left(2\rho d \pm \frac{\pi}{3} \right) \right), \quad (3)$$

$$\rho d = \frac{\pi}{6} - \frac{1}{2} \arccos \left[\frac{I_{30} - I_{-60}}{I_{30} + I_{-60}} \right], \quad (3a)$$

$$\rho d = -\frac{\pi}{6} + \frac{1}{2} \arccos \left[\frac{I_{-30} - I_{60}}{I_{-30} + I_{60}} \right]. \quad (3b)$$

Максимумы и минимумы зависимостей I_{\perp} и I_{\parallel} от λ соответствуют величине $\rho d = \pi/2 + \pi n$, для I_{45} и $I_{-45} - \rho d = \pi/4 + \pi n$, для I_{30} и $I_{-60} - \rho d = \pi/6 + \pi n$, для I_{60} и $I_{-30} - \rho d = \pi/3 + \pi n$, где n – целое число.

Обычно рассчитывают ρ , используя только максимумы и минимумы спектров коэффициентов пропускания при $\tau = 0^\circ, 90^\circ$. Но по формулам (1)–(3) можно провести расчет ρ в каждой точке с условием, что эти формулы не применимы вблизи максимумом и минимумов. При этом можно более точно оценить дисперсионную зависимость $\rho(\lambda)$, особенно в той спектральной области, где максимумы и минимумы отсутствуют. Именно такой способ расчета использован в настоящей работе.

Экспериментальные спектры коэффициентов пропускания показаны на рис. 2. На рисунке видно, что кривые для всех трех кристаллов имеют “ступеньку” (правая часть кривой сдвинута по вертикали относительно левой) при $\lambda = 1050$ нм, величина которой зависит от угла поворота анализатора. Связано это, вероятно, с разной нормировкой при измерении спектров при $\lambda < 1050$ и $\lambda > 1050$ нм, так как при данной длине волны происходит смена канала в детекторе прибора (переход с Si на InGaAs в соответствии со штатными настройками спектрофотометра Cary-5000 с приставкой UMA [30]).

Для получения гладких кривых можно перенормировать либо часть спектра при $\lambda < 1050$ нм, либо часть при $\lambda > 1050$ нм. Более рационально взять область спектра при $\lambda > 1050$ нм, не имеющую максимумов и минимумов. Перенормировку проводили делением величин пропускания T при длинах волн $\lambda \geq 1050$ нм на отношение $h = T(1050 \text{ нм})/T(1049 \text{ нм})$, характеризующее относительный сдвиг кривых. При $\tau = 0^\circ$ нет сдвига: $h = 1$, при $\tau = 90^\circ$ $h = 1.147$, при $\tau = -45^\circ$ $h = 1.065$, при $\tau = 45^\circ$ $h = 1.09$,

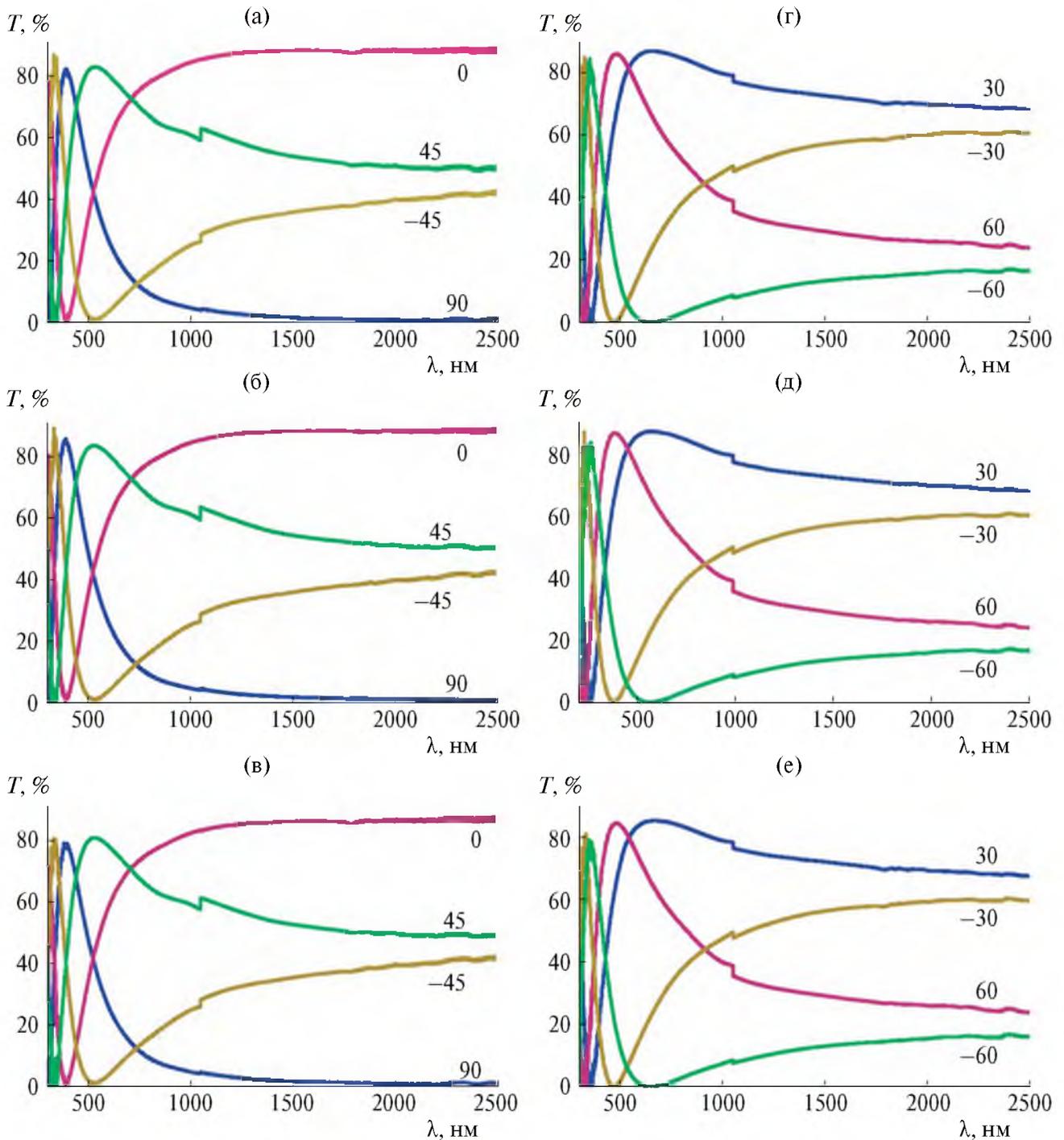


Рис. 2. Спектры пропускания кристалла $\text{Ca}_3\text{TaGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ в поляризованном свете: а, г – без отжига (образец 1), б, д – отжиг в вакууме при 1000°C (образец 2), в, е – отжиг на воздухе при 1200°C (образец 3). Цифрами указаны углы τ (в градусах) между поляризатором и анализатором.

при $\tau = 30^\circ$ $h = 0.9756$, при $\tau = -30^\circ$ $h = 0.964$, при $\tau = 60^\circ$ $h = 0.916$, при $\tau = -60^\circ$ $h = 0.90$. Нормированные спектры на примере кристалла без отжига (образец 1) показаны на рис. 3, для других образцов получены аналогичные результаты.

По исходным и нормированным спектрам коэффициентов пропускания с использованием формул (1–3) проведен расчет величины ρ при разных длинах волн. Полученные экспериментальные зависимости $\rho(\lambda)$ приведены на рис. 4а, 4б на

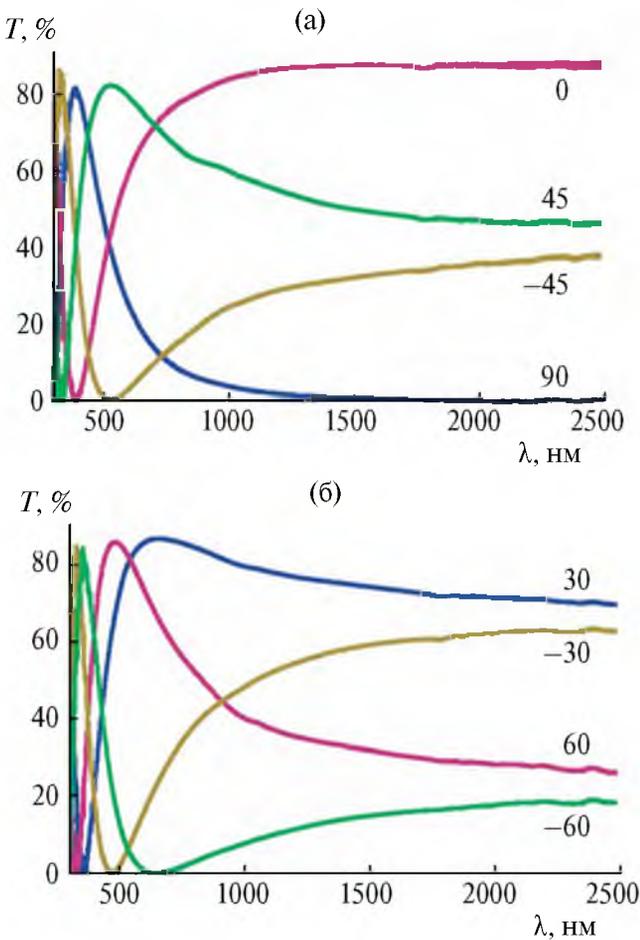


Рис. 3. Нормированные спектры коэффициентов пропускания для образца 1, нормировка проводилась делением части спектра при $\lambda > 1050$ нм на величину $h = T(1050 \text{ нм})/T(1049 \text{ нм})$.

примере образца 1. Погрешность определения величины ρ в видимой области не превышает 1%, а в ИК-области несколько увеличивается (~2%). При расчете из исходных спектров пропускания на зависимостях $\rho(\lambda)$ получается сдвиг при $\lambda = 1050$ нм (рис. 4а), а при использовании нормированных спектров все кривые идут гладко (рис. 4б). Отметим, что расчет по формуле (1) при $\tau = 0^\circ, 90^\circ$ (а именно такой расчет является общепринятым) в обоих случаях дает некорректные результаты в ИК-области (кривые 1 на рис. 4а, 4б), что связано с малыми величинами ρ и I_\perp . Поэтому при $\lambda > 1000$ нм (и в принципе при малых величинах ρ) лучше не использовать формулу (1) и проводить расчеты при других углах τ .

Результаты, полученные по формулам (2), (3а) и (3б), несколько различаются, особенно в ИК-области. Для более точной оценки значений ρ проведено усреднение результатов, полученных для образца 1 по всем экспериментальным спектрам при $\tau = 0^\circ, 90^\circ, \pm 30^\circ, \pm 45^\circ, \pm 60^\circ$. При этом результаты,

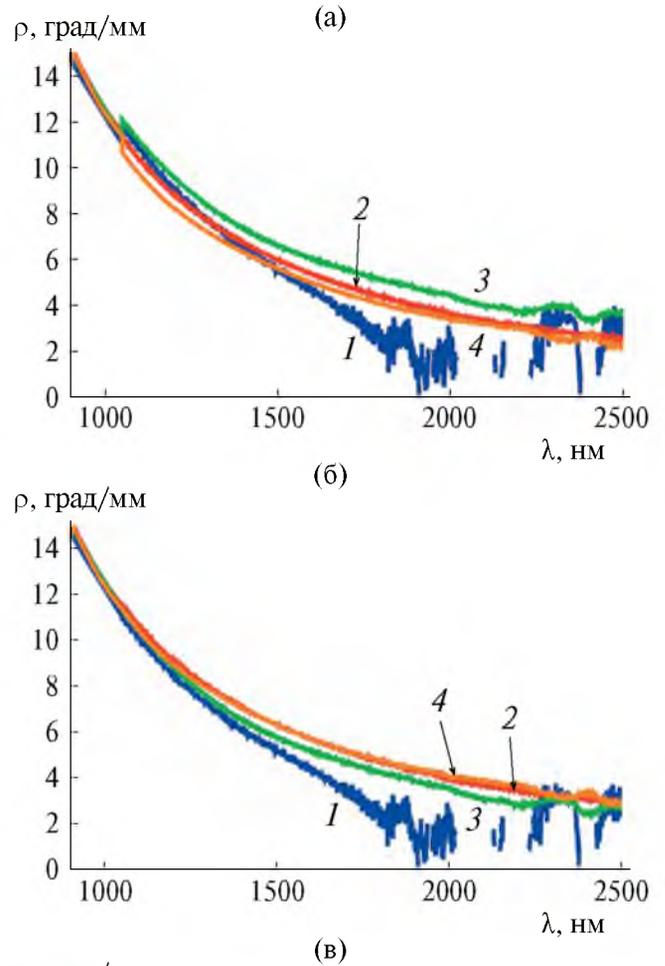


Рис. 4. Дисперсии ρ для кристалла без отжига (образец 1) в диапазоне 900–2500 нм: а – полученные по исходным спектрам коэффициентов пропускания; б – полученные по нормированному спектру: 1 – формула (1), 2 – формула (2), 3 – формула (3а), 4 – формула (3б); в – сравнение усредненных дисперсий для образца 1, полученных по исходным (сплошная линия) и нормированным спектрам (пунктир).

полученные по формуле (1), использовали только в диапазоне 300–1050 нм, для остальных спектров усреднение проводили по всему диапазону.

Полученная экспериментальная дисперсия ρ приведена на рис. 4в. Несмотря на разницу при расчете по отдельным спектрам коэффициентов пропускания, усредненные значения ρ , вычисленные по исходным и нормированным спектрам, очень близки (рис. 4в).

Аналогичные расчеты ρ проведены для образцов 2 и 3. Учитывая практически одинаковые спектры коэффициентов пропускания (рис. 2), следует ожидать близких значений оптической активности для всех трех образцов.

РАСЧЕТ ДИСПЕРСИИ ВРАЩЕНИЯ ПЛОСКОСТИ ПОЛЯРИЗАЦИИ СВЕТА

Найдем дисперсионные формулы для описания зависимости $\rho(\lambda)$ для трех образцов. Для экстраполяции экспериментальной дисперсии ρ сначала рассмотрим формулу Друде [31]:

$$\rho = \frac{K_0}{\lambda^2 - \lambda_0^2}. \quad (4)$$

Из (4) следует, что зависимость $1/\rho$ от λ^2 должна экстраполироваться прямой линией. Но на рис. 5а видно, что данная зависимость не является линейной во всем диапазоне и может быть экстраполирована прямой линией только при $\lambda < 900$ нм. Поэтому рассмотрим другую дисперсионную формулу, которую можно назвать расширенной формулой Друде [31]:

$$\rho = \frac{K_{0i}}{\lambda^2 - \lambda_{0i}^2} + K_i, \quad (5)$$

где индексы $i = 1, 2, 3$ соответствуют номерам образцов. Тогда прямой должна экстраполироваться зависимость $1/(\rho - K_i)$ от λ^2 , исходя из этого подбирали величину K_i для каждого кристалла (рис. 5б). Далее рассчитывали величины K_{0i} и λ_{0i} . Полученные значения коэффициентов K_i , K_{0i} и λ_{0i} для всех кристаллов приведены в табл. 1 отдельно для исходных и нормированных спектров. Видно, что нормировка спектров коэффициентов пропускания не

приводит к заметному изменению коэффициентов K_i , K_{0i} и λ_{0i} .

Отклонение между экспериментальными данными и рассчитанной зависимостью оценивали по критерию R^2 (коэффициент детерминации). Значение R^2 может меняться от 0 до 1. Чем ближе R^2 к единице, тем лучше подобранная зависимость соответствует аппроксимируемому данным. Видно (табл. 1), что вращательная способность в исследованных образцах хорошо соответствует выбранному типу уравнений.

На рис. 6 приведено сравнение экспериментальных (сплошные линии) и рассчитанных по формуле (5) (пунктир) дисперсий ρ на примере кристалла без отжига. Видно, что рассчитанные и экспериментальные зависимости достаточно хорошо согласуются. Для других образцов зависимости $\rho(\lambda)$ аналогичны.

При отжиге $\text{Ca}_3\text{TaGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ в вакууме уменьшается параметр K_{0i} , характеризующий степень вращения плоскости поляризации света в кристалле. При отжиге на воздухе данный параметр незначительно увеличивается. Параметр K_i , определяющий нелинейность экстраполяции обратного угла вращения плоскости поляризации на квадратичную длину волны, увеличивается независимо от атмосферы отжига. Характеристическая длина волны λ_{0i} незначительно увеличивается после отжига в вакууме и уменьшается после отжига на воздухе.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Измерены спектральные зависимости пропускания в неполяризованном свете образцов $\text{Ca}_3\text{TaGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$, вырезанных перпендикулярно оптической оси. В спектрах образцов в исходном состоянии наблюдаются полосы поглощения при $\lambda \sim 360, 480, 610$ и 1790 нм. Отжиг в вакууме приводит к снижению интенсивности этих полос поглощения, а отжиг на воздухе, напротив, к ее усилению.

Также измерены спектры коэффициентов пропускания в поляризованном свете при разных углах между поляризатором и анализатором. Проведена нормировка полученных спектров с целью устранения сдвига на кривых при $\lambda = 1050$ нм.

Таблица 1. Коэффициенты в дисперсионной формуле (5), рассчитанные по исходным и нормированным спектрам, и коэффициенты детерминации R^2

Образец	Без отжига		Отжиг в вакууме		Отжиг на воздухе	
	Исх.	Норм.	Исх.	Норм.	Исх.	Норм.
$K_{0i}, 10^6$ (град/мм) нм ²	10.951	10.943	10.909	10.902	10.961	10.983
K_i , град/мм	1.073	1.117	1.129	1.172	1.147	1.128
λ_{0i} , нм	174.93	175.06	175.39	175.50	173.94	173.32
R^2	0.9999	0.99989	0.99989	0.99988	0.99989	0.99989

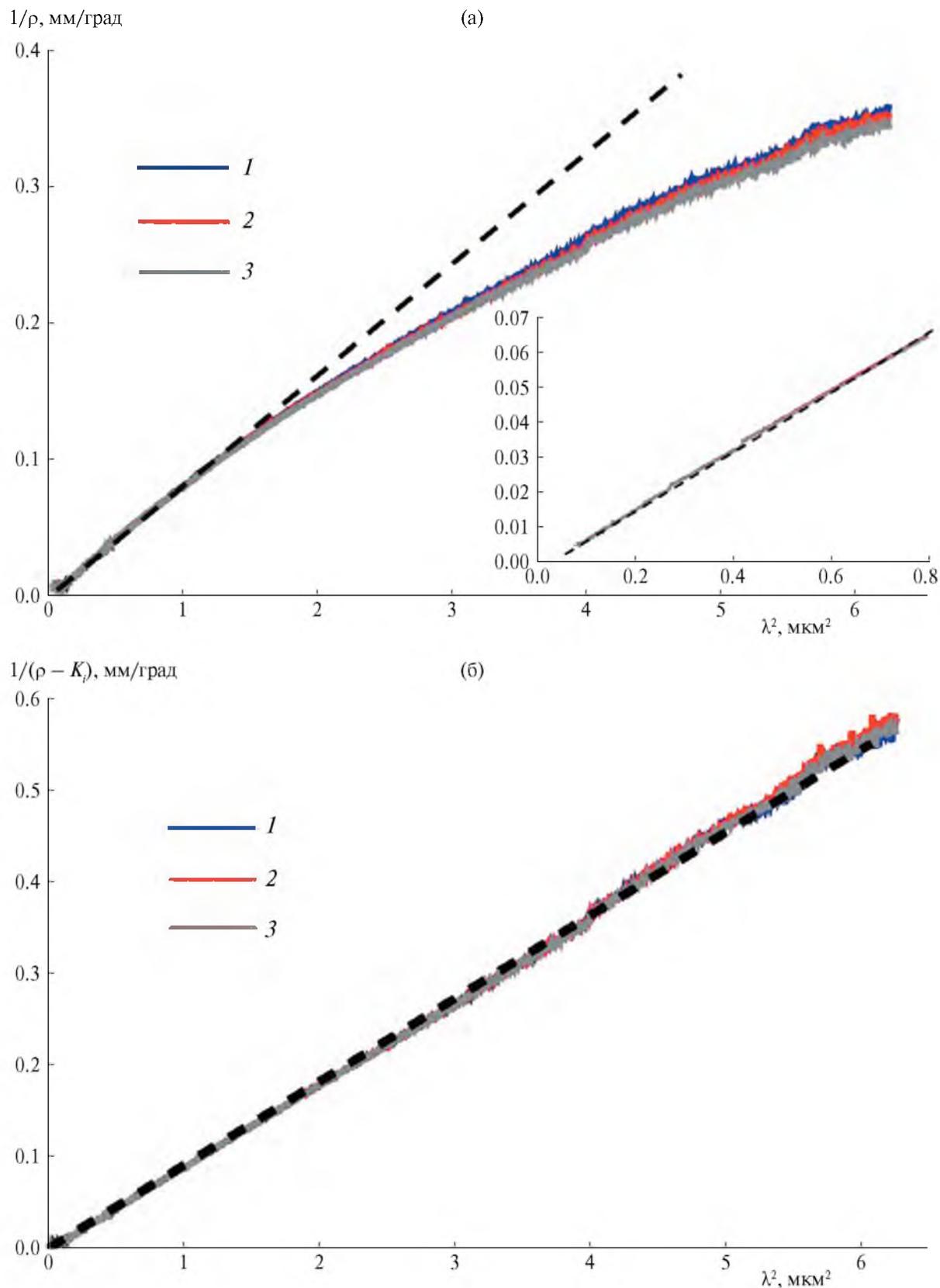


Рис. 5. Расчет ρ по нормированным спектрам: а – зависимость $1/\rho$ от λ^2 в диапазоне 300–2500 нм, на вставке – часть рисунка в диапазоне 300–900 нм; б – зависимость $1/(\rho - K)$ от λ^2 , $K_1 = 1.117$, $K_2 = 1.172$, $K_3 = 1.128$ град/мм, пунктирная прямая – линейная экстраполяция. Номера кривых соответствуют номерам образцов.

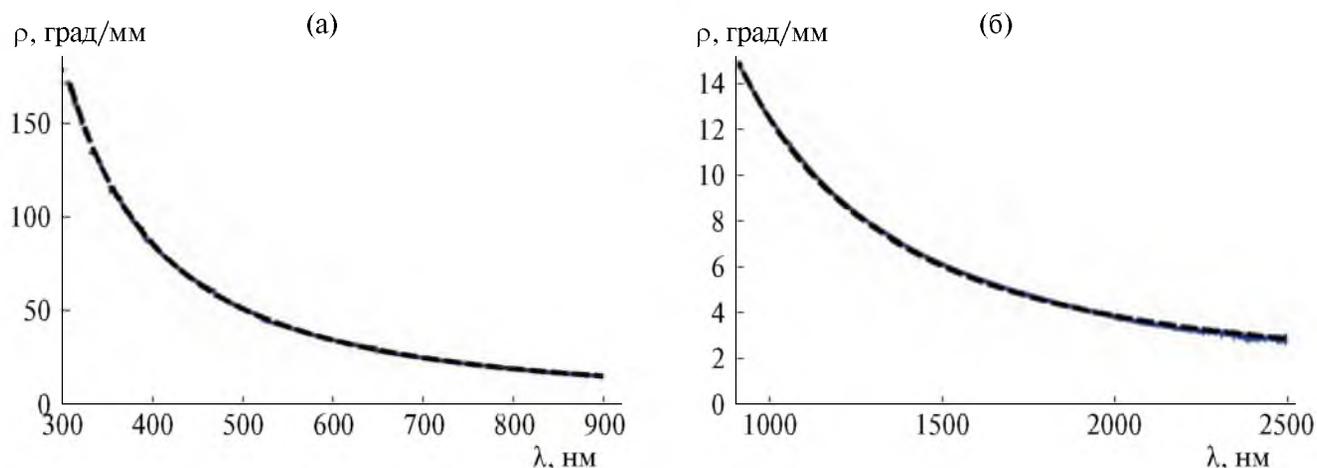


Рис. 6. Сравнение экспериментальных дисперсий (сплошные линии) и рассчитанных по формуле (5) (пунктир) в диапазоне 300–900 (а) и 900–2500 нм (б) на примере образца 1.

Предложен спектрофотометрический метод измерения величин удельного угла вращения плоскости поляризации света, позволяющий определять дисперсионные зависимости ρ . Получены спектральные зависимости величин ρ образцов в исходном состоянии и после изотермических отжигов с учетом и без учета нормировки спектров коэффициентов пропускания. Показано, что отжиги в выбранных режимах практически не влияют на спектральные зависимости ρ .

Полученные зависимости $\rho(\lambda)$ аппроксимированы расширенной формулой Друде, установлено влияние атмосферы отжига и нормировки спектров пропускания на величины коэффициентов данной формулы.

Работа проведена в рамках выполнения государственного задания НИЦ “Курчатовский институт” в части расчета параметров оптической активности кристаллов $\text{Ca}_3\text{TaGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$. Измерения спектров пропускания кристаллов выполнены в МУИЛ ППМид “Монокристаллы и заготовки на их основе” при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания ВУЗам FSME-2023-0003.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Милль Б.В., Бутащин А.В., Ходжабабян Г.Г. и др. // Докл. АН СССР. 1982. Т. 264. № 6. С. 1385.
2. Каминский А.А. Физика и спектроскопия лазерных кристаллов. М.: Наука, 1986. 271 с.
3. Клименкова А.А., Максимов Б.А., Молчанов В.Н. и др. // Кристаллография. 2007. Т. 52. № 2. С. 238.
4. Roshchupkin D.V., Irzhak D.V., Emelin E.V. et al. // 2012 IEEE Int. Ultrasonics Symp., Dresden, Germany, 2012. P. 2730. <https://doi.org/10.1109/ULTSYM.2012.0684>
5. Sakharov S., Zabelin A., Medvedev A. et al. // 2013 IEEE Int. Ultrasonics Symp., Prague, Czech Republic, 2013. P. 1085. <https://doi.org/10.1109/ULTSYM.2013.0278>
6. Рошчупкин Д.В., Иржак Д.В., Емелин Е.В. и др. // Изв. вузов. Материалы электронной техники. 2015. № 3. С. 25.
7. Fu X., Villora E.G., Matsuchita Y. et al. // J. Ceram. Soc. Jpn. 2016. V. 124. № 5. P. 523. <https://doi.org/10.2109/jcersj2.15293>
8. Fritze H., Suhak Y., Johnson W.L., Tulleret H.L. // Electrochem. Soc. Meet. Abstracts. 2023. № 49. P. 2551. <https://doi.org/10.1149/MA2023-01492551mtgabs>
9. Suzuki R., Suzuki M., Kakio S., Kimura N. // Jpn. J. Appl. Phys. 2023. V. 62. № SJ. P. SJ1022. <https://doi.org/10.35848/1347-4065/acb4fd>
10. Wang G., Hou S., Xie L. et al. // Adv. Electron. Mater. 2024. P. 2300851. <https://doi.org/10.1002/aelm.202300851>
11. Chen F., Yu F., Hou S. et al. // CrystEngComm. 2014. V. 16. № 44. P. 10286. <https://doi.org/10.1039/C4CE01740D>
12. Kurosawa S., Kitahara M., Yokota Y. et al. // IEEE Trans. Nucl. Sci. 2014. V. 61. № 1. P. 339. <https://doi.org/10.1109/TNS.2013.2287123>
13. Han B., Huang Y., Huang J. et al. // J. Lumin. 2023. V. 258. P. 119790. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2023.119790>
14. Han B., Xiao H., Chen Y. et al. // J. Lumin. 2022. V. 251. P. 119219. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2022.119219>
15. Yang S., Zhao C., Yu P., Wang Z. // IEEE Photon. J. 2024. V. 16. № 2. P. 1. <https://doi.org/10.1109/JPHOT.2024.3371466>

16. *Вайнштейн Б.К.* Современная кристаллография. Т. 1. Симметрия кристаллов. Методы структурной кристаллографии. М.: Наука, 1979. 384 с.
17. *Шубников А.В.* Основы оптической кристаллографии. М.: Изд-во Академии наук СССР, 1958. 205 с.
18. *Shi X., Yuan D., Wei A. et al.* // Mater. Res. Bull. 2006. V. 41. № 6. P. 1052.
<https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2005.11.019>
19. *Wei A., Wang B., Qi H., Yuan D.* // Cryst. Res. Technol. 2006. V. 41. № 4. P. 371.
<https://doi.org/10.1002/crat.200510589>
20. *Константинова А.Ф., Гречушников Б.Н., Бокуть Б.В., Валяшко Е.Г.* Оптические свойства кристаллов. Минск: Наука и техника, 1995. 302 с.
21. *Heimann R.B., Hengst M., Rossberg M., Bohm J.* // Phys. Status Solidi. A. 2003. V. 195. № 2. P. 468.
<https://doi.org/10.1002/pssa.200305950>
22. *Батурина О.А., Гречушников Б.Н., Каминский А.А. и др.* // Кристаллография. 1987. Т. 32. Вып. 2. С. 406.
23. *Константинова А.Ф., Головина Т.Г., Дудка А.П.* // Кристаллография. 2018. Т. 63. № 2. С. 218.
<https://doi.org/10.7868/S0023476118020091>
24. *Шубников А.В., Флинт Е.Е., Бокий Г.Б.* Основы кристаллографии. М.: Изд-во АН СССР, 1940. 488 с.
25. *Забелина Е.В., Козлова Н.С., Бузанов О.А.* // Оптика и спектроскопия. 2023. Т. 131. Вып. 5. С. 634.
<https://doi.org/10.21883/OS.2023.05.55715.67-22>
26. *Wang Z., Cheng X., Yuan D. et al.* // J. Cryst. Growth. 2003. V. 249. № 1–2. P. 240.
[https://doi.org/10.1016/S0022-0248\(02\)02112-7](https://doi.org/10.1016/S0022-0248(02)02112-7)
27. *Chen J., Shi E., Zheng Y. et al.* // J. Cryst. Growth. 2006. V. 292. № 2. P. 404.
<https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2006.04.044>
28. *Wang Z., Yuan D., Shi X. et al.* // J. Alloys Compd. 2004. V. 373. № 1–2. P. 287.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2003.11.008>
29. *Забелина Е.В.* Дис. “Неоднородности в кристаллах лантан-галлиевого танталата и их влияние на оптические свойства”... канд. физ.-мат. наук. М.: МИСИС, 2018. 150 с.
30. Standard Operating Procedure Agilent Technologies – Cary 7000 Universal Measurement Spectrophotometer (UMS). University at Buffalo, 2024. P. 1. <https://www.buffalo.edu/shared-facilities-equip/facilities-equipment/MaterialsCharacterizationLabs.host.html/content/shared/www/shared-facilities-equip/equipment-list/agilent-cary-7000.detail.html>
31. *Кизель В.А., Бурков В.И.* Гиротропия кристаллов. М.: Наука, 1980. 304 с.

ANNEALING EFFECT OF $\text{Ca}_3\text{TaGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ CATANGASITE CRYSTALS ON THEIR OPTICAL ACTIVITY

© 2024 T. G. Golovina^{a,*}, A. F. Konstantinova^a, V. M. Kasimova^b, E. V. Zabelina^b,
N. S. Kozlova^b, G. Yu. Deev^b, O. A. Buzanov^c

^a*Shubnikov Institute of Crystallography of Kurchatov Complex of Crystallography and Photonics of NRC “Kurchatov Institute,” Moscow, 119333 Russia*

^b*National University of Science and Technology MISIS, Moscow, 119049 Russia*

^c*AO Fomos Materials, 107023 Moscow Russia*

*e-mail: tatgolovina@mail.ru

Abstract. The spectral dependences of transmission and absorption in the wavelength range of 200–2500 nm were measured for $\text{Ca}_3\text{TaGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ crystals cut perpendicular to the optical axis in the initial state (without annealing) and after isothermal annealing in vacuum and in air. It was found that annealing in vacuum leads to a decrease, and annealing in air leads to an increase in the intensity of absorption bands. A spectrophotometric method for measuring and calculating the specific rotation angle ρ of the plane of polarization of light in gyrotropic crystals from the transmission coefficient spectra at different angles between the polarizer and the analyzer is considered. The transmission spectra were normalized in order to eliminate shifts in the spectra associated with measurement features. Spectral dependences of the values of ρ for all three samples, which are approximated by the extended Drude formula, are obtained; the influence of the annealing atmosphere on the values of the coefficients of this formula is established.

УДК 535.321.9

МНОГОУГЛОВЫЕ СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ОТРАЖЕНИЯ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОЭФФИЦИЕНТОВ ПРЕЛОМЛЕНИЯ

© 2024 г. Е. В. Забелина^{1,*}, Н. С. Козлова¹, В. М. Касимова¹¹Национальный исследовательский технологический университет “МИСИС”, Москва, Россия

*E-mail: zabelina.ev@misis.ru

Поступила в редакцию 28.06.2024 г.

После доработки 08.07.2024 г.

Принята к публикации 08.07.2024 г.

Представлен опыт разработки и применения методик выполнения измерений коэффициентов преломления кристаллов высшей и средней категорий, основанных на многоугловых спектрофотометрических методах отражения: по спектру отражения от одной грани при угле падения света, близком к нормальному, и методом отражения при падении света при угле Брюстера. Описаны преимущества и ограничения методов, требования к образцам. Показано, что метод отражения при угле падения, близком к нормальному, применим для оптически изотропных сред. Метод угла Брюстера применим для кристаллов высшей и средней категорий. Определена точность измерения обоих методов. Применимость данных методов показана для образцов кристаллов высшей и средней категорий $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}:Ce$ и $La_3Ga_{5,5}Ta_{0,5}O_{14}$ соответственно.

DOI: 10.31857/S0023476124050109, EDN: ZCWPXJ

ВВЕДЕНИЕ

Преломление характеризуется величиной, рассчитываемой как безразмерное соотношение скорости распространения света в первой среде c_1 к скорости распространения света во второй среде c_2 или отношением синусов угла падения θ_i к синусу угла преломления θ_r на границе раздела этих сред – закон Снеллиуса [1]:

$$n = \frac{c_1}{c_2} = \frac{\sin \theta_i}{\sin \theta_r}. \quad (1)$$

Необходимо определить, является ли эта величина показателем или коэффициентом преломления. В соответствии с ГОСТ [2] к коэффициентам относятся безразмерные величины, рассчитываемые как отношение величин, а к показателям – размерные величины, обратные расстоянию, на котором величина уменьшается в e или 10 раз. В связи с этим считаем верным использовать термин “коэффициент преломления”.

При этом в части использования терминологии – “коэффициент” или “показатель” преломления – до сих пор существует неоднозначность: в одних работах используется термин “показатель преломления” [1, 3–5], в других – “коэффициент преломления” [6–9]. В [10] величина задается как “показатель (коэффициент) преломления”.

В соответствии с ГОСТ 28869-90 [11] для измерения коэффициентов преломления используются

гониометрические и рефрактометрические методы. Гониометрический метод призмы – важнейший метод измерения коэффициентов преломления. Данный метод заключается в измерении угла наименьшего отклонения луча монохроматического света, проходящего через призму, и позволяет получать величины коэффициентов преломления с точностью до 10^{-5} [11]. Диапазон измерения коэффициентов преломления неограничен, однако требуется изготовление призмы с жесткими требованиями по габаритным размерам и качеству: размеры рабочих граней не менее 30×50 мм², допуск плоскостности рабочих граней образца кристалла – не более 0.5 интерференционной полосы; угол между рабочими гранями и опорной плоскостью, параллельной главному сечению призмы – $90^\circ \pm 1'$; параметр шероховатости не более 0.050 мкм; оптическая однородность материала образца – первой категории и др. [11–13].

К основным особенностям рефрактометрических методов можно отнести ограниченный диапазон определения коэффициентов преломления, например для рефрактометра Пульфриха $n = 1.33–1.78$. Для новых материалов с неизвестными свойствами такие ограничения неприемлемы.

На практике при исследовании коэффициентов преломления неизвестных оптических материалов наиболее предпочтительным является гониометрический метод призмы. Однако в ходе поисковых

исследований получают небольшое количество материала, изготовление из которого образцов требуемого размера и качества может оказаться невозможным. В таком случае гониометрические методы оказываются неприменимы, поэтому используются спектрофотометрические методы отражения, в том числе с использованием ориентированных образцов [14, 15]. Методология таких измерений обычно в литературе не приводится [15] или описана в самом общем виде [14], в частности не представлены требования к образцам, не ясно, как учитывается поглощение или анизотропия образцов. Величины коэффициентов преломления, полученные разными авторами, могут не совпадать. Например, для кристаллов $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}:Ce$ (GAGG:Ce) коэффициент преломления на длине волны 520 нм составляет 1.87 по данным [15] и 1.90 по данным [16].

Гониометрический метод дает возможность получения коэффициентов преломления только для дискретного набора в видимом диапазоне длин волн, тогда как для современных применений требуются экспериментальные дисперсионные зависимости, в том числе в УФ- и ИК-областях спектра.

При исследовании оптических свойств кристаллов необходимо гарантировать точность получаемых данных. Для этого нужно разработать методики выполнения измерений и стандартные образцы с полной метрологической проработкой. Аттестованные значения оптических параметров стандартных образцов используются, в том числе, для непрерывного контроля достоверности, стабильности и воспроизводимости получаемых экспериментальных данных.

Таким образом, существует потребность в развитии новых методов измерения коэффициентов преломления. Цель данной работы – представление опыта разработки методик и измерения коэффициентов преломления образцов многоугловыми спектрофотометрическими методами в аккредитованной испытательной лаборатории “Монокристаллы и заготовки на их основе” (ИЛМЗ, МИСИС).

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Пусть луч света распространяется из воздуха ($n_{\text{возд}} = 1$) в более плотную среду с коэффициентом преломления n . Если вторая среда непоглощающая, нерассеивающая и для нее выполняется закон Снеллиуса (1), явления отражения света от границы двух сред описываются уравнениями Френеля [3]:

$$R_p = \left(\frac{n \cos \theta_i - \cos \theta_t}{n \cos \theta_i + \cos \theta_t} \right)^2 = \left(\frac{\text{tg}(\theta_i - \theta_t)}{\text{tg}(\theta_i + \theta_t)} \right)^2,$$

$$R_s = \left(\frac{\cos \theta_i - n \cos \theta_t}{\cos \theta_i + n \cos \theta_t} \right)^2 = \left(\frac{\sin(\theta_i - \theta_t)}{\sin(\theta_i + \theta_t)} \right)^2. \quad (2)$$

На угловых зависимостях коэффициентов Френеля имеются два особых положения, позволяющих определить коэффициент преломления [3].

Во-первых, это случай нормального падения (R_0). Тогда $\theta_i = \theta_t = 0$ и уравнения (2) преобразуются в виде

$$R_p = R_s = \left(\frac{n-1}{n+1} \right)^2. \quad (3)$$

Таким образом, коэффициент преломления может быть определен по формуле

$$n = \frac{1 + \sqrt{R}}{1 - \sqrt{R}}. \quad (4)$$

Во-вторых, это случай, когда угол между падающим и преломленным лучом составляет $\pi/2$. По закону Снеллиуса (1) $\sin \theta_i = n \sin \theta_t$. Поскольку $\theta_i + \theta_t = \pi/2$, тогда $\sin \theta_t = \sin(\pi/2 - \theta_i) = \cos \theta_i$. То есть уравнение (1) будет переписано в форме $\sin \theta_i = n \cos \theta_i$ и коэффициент преломления может быть выражен следующим образом:

$$n = \text{tg} \theta_i. \quad (5)$$

Угол θ_i в такой ситуации называется углом Брюстера $\theta_i = \theta_{\text{БР}}$.

Для анализа вида спектральных зависимостей коэффициентов отражения при $\theta_i + \theta_t = \pi/2$ воспользуемся уравнениями Френеля в тангенциальной форме (2). Тогда при $\theta_i + \theta_t = \pi/2$ величина $\text{tg}(\theta_i + \theta_t) = \infty$ и в соответствии с уравнением (2) $R_p = 0$ – т.е. свет, отраженный при падении под таким углом, не имеет составляющей в плоскости падения. Это позволяет определить коэффициент преломления по угловым зависимостям отражения.

ОБОРУДОВАНИЕ И ОБРАЗЦЫ

Для измерения спектрально-угловых зависимостей отражения поляризованного и неполяризованного света в лаборатории ИЛМЗ использовали калиброванный спектрофотометр Cary-5000 с универсальной измерительной приставкой UMA (Universal Measurement Accessory) фирмы Agilent Technologies. В приставке UMA реализована схема, состоящая из неподвижного источника света, предметного столика, который вращается на 360° , и независимого детектора, перемещающегося вокруг предметного столика в горизонтальной плоскости в диапазоне углов $\theta = 5^\circ - 355^\circ$. Такая схема позволяет измерять оптические характеристики образцов при разной поляризации падающего света и разным угле его падения на поверхность в одной и той же области образца. Возможный шаг по углам вращения образца – до 0.02° , поляризаторы – призмы Глана-Тейлора, точность измерения спектральных коэффициентов отражения не хуже 1% от измеряемой величины.

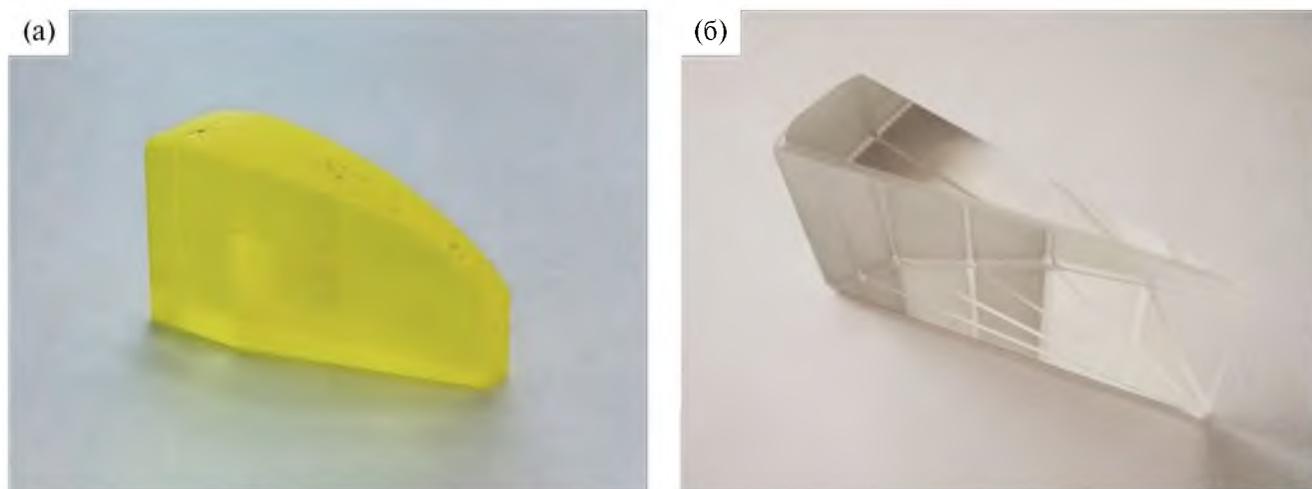


Рис. 1. Фотографии призм $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}:Ce$ (а) и $La_3Ga_{5.5}Ta_{0.5}O_{14}$ (б).

В качестве исследуемого материала для обработки спектрофотометрических методик использовали модельные образцы из монокристаллов, предоставленные АО «Фомос-Материалы»:

- образцы кристаллов высшей категории GAGG:Ce – оптически изотропные кристаллы точечной группы симметрии $m\bar{3}m$, характеризующиеся одним главным коэффициентом преломления N ;

- образцы кристаллов средней категории $La_3Ga_{5.5}Ta_{0.5}O_{14}$ (LGT) – оптически анизотропные одноосные кристаллы точечной группы симметрии 32, характеризующиеся двумя главными коэффициентами преломления N_o и N_e .

Фотографии образцов представлены на рис. 1.

В силу существенной анизотропии механических свойств GAGG:Ce изготовить призму требуемого качества для гониометрического метода не удалось.

Коэффициенты преломления кристалла LGT, включая их неоднородность, подробно изучены на призмах высокого качества гониометрическим методом на поверенном гониометре-спектрометре ГС-2 с использованием аттестованной методики выполнения измерений [17, 18].

Точность измерений оценивали на основании требований [19–23] и в соответствии с [24–26].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При использовании многоугловых спектрофотометрических методов в первую очередь визуализируются области, соответствующие определению коэффициентов преломления n по закону Брюстера и по R_0 . Для этого необходимо построить спектрально-угловые зависимости коэффициентов отражения p - и s -поляризованного и неполяризованного света [27]. Пример таких измерений для образца GAGG:Ce представлен на рис. 2. В данном случае минимальная величина интенсивности p -поляризованного света находится в интервале углов 60° – 70° .

Метод Брюстера. При использовании данного метода необходимо выбрать конкретную длину волны и провести измерение спектрально-угловых зависимостей отражения p -поляризованного света под разными углами падения с определенным большим шагом по углам. Поскольку значение коэффициента преломления материалов не может быть меньше единицы, начинать угловые измерения отражения с целью определения коэффициентов преломления следует с угла в 45° , так как $\text{tg}45^\circ = 1$.

Измерения проводили на клинообразном участке образца GAGG:Ce для дискретного набора длин волн 420, 440, 460, 500, 589 и 650 нм. Данные длины волн выбраны, поскольку рабочим диапазоном

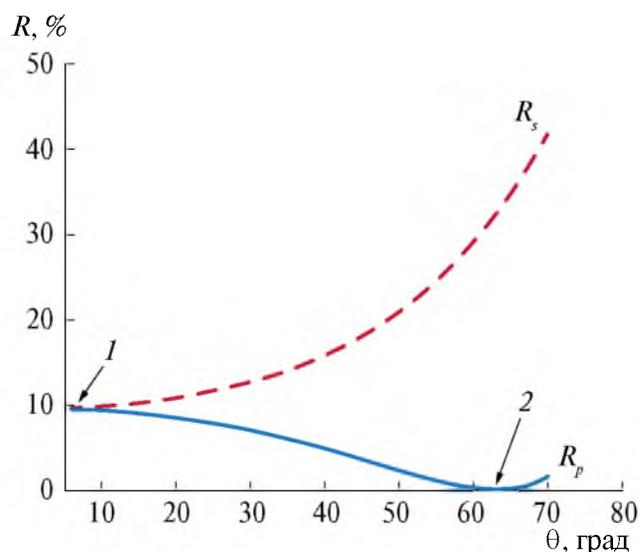


Рис. 2. Угловые зависимости спектрального коэффициента отражения R для p - и s -поляризованного света: 1 – область применения метода отражения от одной грани при угле падения, близком к нормальному, 2 – область применения метода угла Брюстера.

этих кристаллов является видимая часть спектра. В первую очередь измеряли угловые зависимости отражения в диапазоне углов от 50° до 70° с шагом 5° . Было установлено, что интенсивности спектральных зависимостей отражения уменьшаются с увеличением угла падения света до 60° , а с дальнейшим повышением угла падения света интенсивность увеличивается. Следовательно, при угле, равном 60° , наблюдается минимальное значение коэффициента отражения p -поляризованного света $R_p \approx 0\%$. Дальнейший поиск точных значений $\theta_{\text{Бр}}$ осуществляли в интервале углов $60^\circ \pm 5^\circ$ с использованием метода итераций (постепенного сужения диапазона углов), с изменением шага угла падающего светового потока от 1° до 0.05° и со статистическим накоплением данных. Чем больше значение угла Брюстера, тем больше угол падения света и тем больше растягивается световое пятно на измеряемой поверхности образца. Это накладывает ограничение на исследуемые образцы: с увеличением угла падения увеличивается площадь поверхности, на которую падает световой луч, следовательно, для экспериментов требуются образцы с большой поверхностью.

Преимущества метода Брюстера:

- поскольку важно положение экстремума на угловых зависимостях отражения, а не его интенсивность, то можно использовать любой образец, в том числе полированную с двух сторон пластинку;

- точность: третий знак после запятой.

Ограничения метода Брюстера:

- трудоемкий и затратный по времени;
- дискретные значения коэффициентов преломления.

Метод R_0 чрезвычайно чувствителен к однородности, качеству подготовки поверхности и форме образца, поскольку основывается на измерении интенсивности света. Любые неоднородности, объемные дефекты, границы блоков, домены, включения, царапины, выколки и т.п. на рабочей поверхности образца приведут к рассеянию света, что снизит интенсивность зеркальной составляющей отражения и приведет к неадекватным величинам коэффициентов преломления. Многократное отражение, напротив, приводит к усилению общей интенсивности света от образца, что также дает ошибку при определении коэффициентов преломления.

При использовании этого метода в первую очередь оценивают коэффициент экстинкции материала, так как поглощение света вносит вклад в величину коэффициента отражения [28]:

$$R = \frac{(n+1)^2 + \kappa^2}{(n-1)^2 + \kappa^2}, \quad (6)$$

где κ – коэффициент экстинкции; $\kappa = \frac{\alpha\lambda}{4\pi l}$; α – показатель поглощения, см^{-1} ; $\alpha = -\frac{\ln \tau}{l}$; l – толщина образца, см ; τ – пропускание, отн. ед.

При проведении измерений коэффициентов преломления по методу R_0 в первую очередь на параллельной части образца были измерены спектральные зависимости пропускания с пересчетом в коэффициент экстинкции. Показано [27], что в диапазоне длин волн 220–720 нм для GGAG:Ce коэффициент экстинкции составляет $\kappa = 10^{-6} - 10^{-4}$. Эта величина пренебрежимо мала по сравнению с первыми слагаемыми в уравнении (6), и коэффициент преломления можно определить по формуле (4). На клиновидной части образца (для исключения многократного отражения) измерены интенсивности отражения неполяризованного света при малом угле падения $\theta = 6^\circ$ в диапазоне длин волн 220–720 нм, а затем проведены расчеты по формуле (4). Выбранный диапазон длин волн обусловлен возможностями спектрофотометра с приставкой UMA и рабочим диапазоном кристалла – видимая часть спектра.

Преимущества данного метода:

- подходит для изотропных образцов с одной полированной гранью, отражение от второй грани должно быть исключено;

- получение непрерывной экспериментальной дисперсионной зависимости коэффициента преломления, в том числе в спектральных УФ- и ИК-диапазонах;

- данный метод является так называемым “экспресс-методом”, т.е. измерение спектральной зависимости отражения осуществляется в кратчайшие сроки.

Ограничения данного метода:

- метод чрезвычайно чувствителен к измеряемой интенсивности света, что обуславливает жесткие требования к однородности и оптическому качеству образца, его форме и качеству обработке поверхности.

На рис. 3 представлены дисперсионные зависимости коэффициента преломления GGAG:Ce, полученные двумя спектрофотометрическими методами: методом R_0 и методом Брюстера для p -поляризованного света [27].

На длине волны 520 нм коэффициент преломления, полученный в настоящей работе, составляет 1.894. Это значение находится между величинами, полученными в [16] и [17].

Провели аппроксимацию полученных величин коэффициентов преломления с использованием известных уравнений Коши и Зельмейра [17], однако рассчитанные по этим уравнениям зависимости плохо соответствовали экспериментальным данным. Для аппроксимации коэффициентов преломления кристаллов GGAG:Ce наиболее

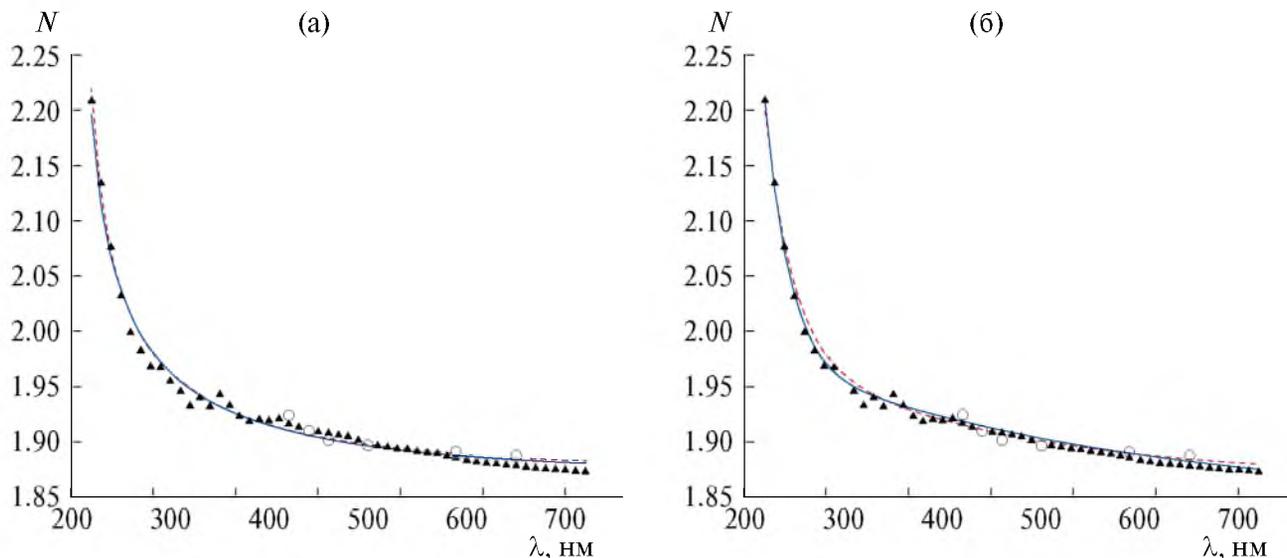


Рис. 3. Коэффициенты преломления образца $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}:Ce$, полученные методами R_0 (треугольники) и по углу Брюстера (круги). Аппроксимация результатов с использованием модифицированного уравнения Зельмейера (а) и уравнения Скотта (б): для результатов, полученных методом R_0 – сплошные линии, по углу Брюстера – штриховые.

Таблица 1. Константы аппроксимационных уравнений для коэффициентов преломления N образца GAGG:Ce

Методы	Коэффициенты уравнения Скотта				
	A	$B, \text{нм}^{-2}$	$C, \text{нм}^2$	$D, \text{нм}^4$	$E, \text{нм}^6$
Метод R_0	1.83	5.5×10^{-9}	26000	-2.43×10^9	1.01×10^{14}
Метод Брюстера	1.84	1.30×10^{-8}	19387	-1.58×10^9	7.20×10^{13}
Методы	Коэффициенты модифицированного уравнения Зельмейера				
	M_1	M_2	M_3	$\lambda_{01}, \text{нм}$	$\lambda_{02}, \text{нм}$
Метод R_0	-19.3	22.6	0.218	26.73	200.7
Метод Брюстера	-16.5	19.77	0.22	29.88	198.6

подходящими оказались уравнение Скотта и модифицированное уравнение Зельмейера [17]:

$$N = A + B\lambda^2 + \frac{C}{\lambda^2} + \frac{D}{\lambda^4} + \frac{E}{\lambda^6}, \quad (7)$$

$$N = \sqrt{M_1 + \frac{M_2\lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_{01}^2} + \frac{M_3\lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_{02}^2}}, \quad (8)$$

где A, B, C, D, E – константы уравнения Скотта; M_1, M_2, M_3 – константы, $\lambda_{01}, \lambda_{02}$ – характеристические длины волн модифицированного уравнения Зельмейера.

Построенные дисперсионные зависимости представлены на рис. 3, а константы аппроксимационных уравнений (7), (8) – в табл. 1. По результатам полученных аппроксимаций наилучшим уравнением для коэффициентов преломления GAGG:Ce является уравнение Скотта. Наблюдается

удовлетворительное совпадение дисперсионных зависимостей коэффициентов преломления (рис. 3), рассчитанных двумя разными методами.

Оценка точности определения коэффициентов преломления методами Брюстера и R_0 была проведена на стандартном образце из плавленого кварца и для обоих методов составила $\Delta = \pm 0.001$ при доверительной вероятности $P = 0.95$.

В результате проведенных исследований в ИЛИМЗ разработаны методики выполнения измерений [29, 30] с полной метрологической проработкой и оформлены в виде Стандартов предприятия и ноу-хау.

Особенности измерения коэффициентов отражения кристаллов средней категории. Формула (5) справедлива для оптически изотропных сред. В случае оптически анизотропных одноосных сред главные коэффициенты преломления могут быть определены по закону Брюстера при отражении

p -поляризованного света от поверхностей заданных известных ориентаций [5, 31, 32].

Для определения главных коэффициентов преломления обыкновенной волны N_o рабочая поверхность образца должна быть параллельна оптической оси (оси Z). Если при этом оптическая ось перпендикулярна плоскости падения света, отражение p -поляризованного света определяется только обыкновенной волной, а угол Брюстера рассчитывается следующим образом [32]:

$$\operatorname{tg}\theta_{\text{Бр}}^{\parallel Z} = N_o. \quad (9)$$

Если оптическая ось перпендикулярна поверхности раздела двух сред (рабочая поверхность образца перпендикулярна оптической оси, Z -срез), угол Брюстера определяется по формуле [5, 31, 32]:

$$\operatorname{tg}^2\theta_{\text{Бр}}^{\perp Z} = \frac{N_e^2(N_o^2 - 1)}{(N_e^2 - 1)}. \quad (10)$$

Главный коэффициент преломления N_e может быть получен из формулы (10) следующим образом:

$$N_e = \sqrt{\frac{\operatorname{tg}^2\theta_{\text{Бр}}^{\perp Z}}{\operatorname{tg}^2\theta_{\text{Бр}}^{\perp Z} - N_o^2 + 1}}. \quad (11)$$

Измерения коэффициентов преломления LGT многоугловым спектрофотометрическим методом отражения проводили на тех же длинах волн, что и гониометрическим методом призмы [17, 18]. Результаты измерений представлены на рис. 4 и в табл. 2.

Точность измерения коэффициентов преломления спектрофотометрическим методом отражения в поляризованном свете существенно меньше точности гониометрического метода и составляет 0.5% от измеряемой величины.

Для аппроксимации коэффициентов преломления кристаллов LGT использовали уравнение Зельмейера [17, 33]:

$$N_{o,e}^2 - 1 = \frac{M_{o,e}\lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_{o,e}^2}. \quad (12)$$

Построенные дисперсионные зависимости представлены на рис. 4, а параметры уравнения Зельмейера – в табл. 3.

Дисперсионные зависимости (рис. 4), рассчитанные на основе величин коэффициентов преломления, полученных разными методами, неодинаковы. Это связано с меньшей точностью метода угла Брюстера. Из анализа полученных результатов (рис. 4, табл. 2, 3) следует заключение – если есть возможность получить дисперсионную зависимость на основе результатов, полученных гониометрическим методом, то необходимо пользоваться именно такой дисперсией. При невозможности используется дисперсия, полученная спектрофотометрическим методом отражения по углу Брюстера, однако точность такой дисперсии будет ниже: точность дисперсии по гониометрическим данным ± 0.0003 для обыкновенной волны и ± 0.0004 для необыкновенной, точность дисперсии

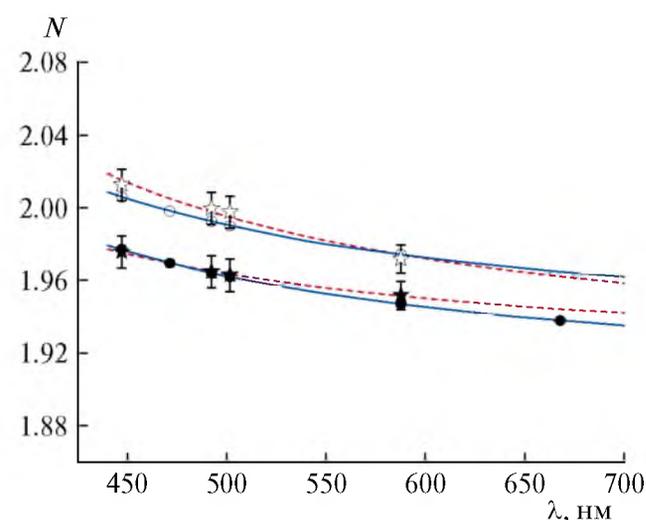


Рис. 4. Коэффициенты преломления образца $\text{La}_3\text{Ga}_{5.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_{14}$, полученные гониометрическим методом призмы (круги) и спектрофотометрическим методом Брюстера (звездочки), закрашенные маркеры – N_o , незакрашенные маркеры – N_e . Аппроксимация значений, полученных гониометрическим методом – сплошные линии, методом Брюстера – штриховые.

Таблица 2. Величины коэффициентов преломления образцов $\text{La}_3\text{Ga}_{5.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_{14}$, полученные гониометрическим методом и методом угла Брюстера

Длина волны, нм	Коэффициент преломления			
	Гониометрический метод		Метод угла Брюстера	
	$N_o \pm 0.01\%$	$N_e \pm 0.02\%$	$N_o \pm 0.5\%$	$N_e \pm 0.5\%$
447.1	1.9772	2.0062	1.976	2.013
471.3	1.9696	1.9986		
492.2	1.9643	1.9927	1.965	2.000
501.5	1.9621	1.9903	1.963	1.998
587.5	1.9470	1.9743	1.952	1.972
667.8	1.9381			

Таблица 3. Константы аппроксимационного уравнения Зельмейера для коэффициентов преломления N_o и N_e образцов $\text{La}_3\text{Ga}_{5.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_{14}$

Параметры аппроксимационного уравнения	N_o		N_e	
	ГС-2	Cary-5000	ГС-2	Cary-5000
$M_{o,e}$	2.6433	2.6886	2.7392	2.6989
$\lambda_{o,e}$, нм	135.06	121.38	137.44	154.07

по спектрофотометрическим данным ± 0.01 для обеих волн.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представлены математические основы многоугловых спектрофотометрических методов отражения от одной грани для определения коэффициентов преломления оптических материалов: метод, основанный на измерении угла Брюстера, и метод, основанный на измерении интенсивности света при угле падения, близком к нормальному (метод R_0).

На основании опыта измерений в лаборатории ИЛМЗ по описанным методам установлены их преимущества и особенности, требования к образцам. Показано, что метод отражения при угле падения, близком к нормальному, применим для оптически изотропных сред. Метод угла Брюстера применим для кристаллов высшей и средней категорий.

Проведены измерения коэффициентов преломления модельных образцов кристаллов $\text{Gd}_3\text{Al}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}:\text{Ce}$ и $\text{La}_3\text{Ga}_{5.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_{14}$ высшей и средней категории соответственно. Для образца $\text{Gd}_3\text{Al}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}:\text{Ce}$ экспериментально получены дискретные величины коэффициентов преломления для шести длин волн видимого диапазона методом Брюстера и дисперсионная зависимость коэффициентов преломления в диапазоне длин волн 220–720 нм методом R_0 . Для образца $\text{La}_3\text{Ga}_{5.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_{14}$ получены дискретные величины коэффициентов преломления в видимом диапазоне длин волн гониометрическим методом призмы и методом угла Брюстера. Для аппроксимации экспериментальных результатов использовались уравнение Зельмейера в случае образца $\text{La}_3\text{Ga}_{5.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_{14}$, модифицированное уравнение Зельмейера и уравнение Скотта в случае образца $\text{Gd}_3\text{Al}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}:\text{Ce}$.

Показано, что результаты измерений коэффициентов преломления, полученных разными методами и на разном оборудовании, сопоставимы друг с другом.

Авторы выражают благодарность АО “Фомос-Материалы” и лично О.А. Бузанову за предоставленные образцы, а также Т.Г. Головиной за помощь с теоретическими основами определения коэффициентов преломления кристаллов средней категории и обсуждение результатов.

Работа выполнена в МУИЛ ППМиД “Монокристаллы и заготовки на их основе” при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания вузам FSME-2023-0003.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шубников А.В. Основы оптической кристаллографии. М.: Изд-во АН СССР, 1959. 205 с.
2. ГОСТ 8.654-2016 “Государственная система обеспечения единства измерений. Фотометрия. Термины и определения”. М.: Стандартинформ, 2019. 13 с.
3. Борн М., Вольф Э. Основы оптики. М.: Наука, 1973. 720 с.
4. Меланхолин Н.М., Грум-Гржимайло С.В. Метод исследования оптических свойств кристаллов. М.: Изд-во АН СССР, 1954. 192 с.
5. Федоров Ф.И. Оптика анизотропных сред. Минск: Изд-во АН БССР, 1958. 381 с.
6. Лодочников В.Н. Основы кристаллооптики. 3-е изд. М.; Л.: Гостеолиздат, 1947. 268 с.
7. Фабелинский И.Л. Молекулярное рассеяние света. М.: Наука, 1965. 512 с.
8. Веселаго В.Г. // Успехи физ. наук. 2003. Т. 173. № 7. С. 790.
<https://doi.org/10.3367/UFNr.0173.200307m.0790>
9. Мехтиев А.Д., Юрченко А.В., Нешина Е.Г. и др. // Изв. вузов. Физика. 2020. Т. 63. № 2. С. 129.
<https://doi.org/10.17223/00213411/63/2/129>
10. Сивухин Д.В. Общий курс физики. Учебное пособие для вузов (в 5 т.). Т. 4. Оптика. М.: Физмалит, 2005. 792 с.
11. ГОСТ 28869-90 “Материалы оптические. Методы измерений показателя преломления”. М.: ИПК Изд-во стандартов, 1992. 17 с.
12. ГОСТ 23136-93 “Материалы оптические. Параметры”. М.: ИПК Изд-во стандартов, 1995. 21 с.
13. ГОСТ 2789-73 “Шероховатость поверхности. Параметры и характеристики”. М.: Стандартинформ, 2018. 6 с.
14. Pujol M.C., Rico M., Zaldo C. et al. // Appl. Phys. B. 1999. V. 68. P. 187.
<https://doi.org/10.1007/s003400050605>
15. Kamada K., Shoji Y., Kochurikhin V.V. et al. // J. Cryst. Growth. 2016. V. 452. P. 81.
<https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2016.04.037>

16. *Makek M., Bosnar D., Kožuljević A.M., Pavelić L.* // Crystals. 2020. V. 10. № 12. P. 1073. <https://doi.org/10.3390/cryst10121073>
17. *Забелина Е.В.* Дис. “Неоднородности в кристаллах лантан-галлиевого танталата и их влияние на оптические свойства”... к.ф.-м.н. М.: НИТУ МИСИС, 2018. 150 с.
18. *Бузанов О.А., Забелина Е.В., Козлова Н.С.* // Кристаллография. 2007. Т. 52. № 4. С. 716.
19. ГОСТ Р ИСО 5725-1-2002 “Государственный стандарт Российской Федерации. Точность (правильность и прецизионности) методов и результатов измерений. Часть 1. Основные положения и определения”. М.: Госстандарт России, 2002. 23 с.
20. ГОСТ Р ИСО 5725-2-2002 “Государственный стандарт Российской Федерации. Точность (правильность и прецизионности) методов и результатов измерений. Часть 2. Основной метод определения повторяемости и воспроизводимости стандартного метода измерений”. М.: Госстандарт России, 2002. 42 с.
21. ГОСТ Р ИСО 5725-4-2002 “Государственный стандарт Российской Федерации. Точность (правильность и прецизионности) методов и результатов измерений. Часть 4. Основной метод определения правильности стандартного метода измерений”. М.: Госстандарт России, 2002. 23 с.
22. ГОСТ Р 8.736-2011 “Государственная система обеспечения единства измерений. Измерения прямые многократные. Методы обработки результатов измерений. Основные положения”. М.: Стандартинформ, 2013. 19 с.
23. РМГ 61-2010 “Государственная система обеспечения единства измерений. Показатели точности, правильности, прецизионности методик количественного химического анализа. Методы оценки”. М.: Стандартинформ, 2012. 58 с.
24. *Бурдун Г.Д., Марков Б.Н.* Основы метрологии. М.: Изд-во стандартов, 1975. 312 с.
25. *Янко Я.* Математико-статистические таблицы. М.: Госстатиздат, 1961. 243 с.
26. *Кассандрова О.Н., Лебедев В.В.* Обработка результатов наблюдений. М.: Наука, 1970. 104 с.
27. *Забелина Е.В., Козлова Н.С., Гореева Ж.А., Касимова В.М.* // Изв. вузов. Материалы электронной техники. 2019. Т. 22. № 3. С. 168. <https://doi.org/10.17073/1609-3577-2019-3-168-178>
28. *Palik E.D.* Handbook of optical constants of solids. New-York: Academic press, 1998. 3224 p.
29. *Козлова Н.С., Козлова А.П., Быкова М.Б. и др.* Методика выполнения измерений коэффициента отражения и показателей преломления спектрофотометрическим методом // ИЛМЗ. Стандарт предприятия – СТО МВИ Б II 5. СПП. 2016. (Депозитарий НИТУ МИСИС).
30. *Козлова Н.С., Забелина Е.В., Касимова В.М., Быкова М.Б.* Материалы оптические. Методика выполнения измерений коэффициента преломления методом Брюстера // ИЛМЗ. Стандарт предприятия – СТО МВИ Б II 7. КПБ. 2023. (Депозитарий НИТУ МИСИС).
31. *Головина Т.Г.* Дис. “Особенности оптических свойств поглощающих и гиротропных кристаллов”... к.ф.-м.н. М.: ИК РАН, 2017. 178 с.
32. *Федоров Ф.И., Филиппов В.В.* Отражение и преломление света прозрачными кристаллами. Минск: Наука и техника, 1976. 222 с.
33. *Калдыбаев К.А., Константинова А.Ф., Перекалина З.Б.* Гиротропия одноосных поглощающих кристаллов. М.: Институт социально-экономических и производственно-экологических проблем инвестирования, 2000. 294 с.

MULTI-ANGLE SPECTROPHOTOMETRIC REFLECTANCE METHODS FOR DETERMINING REFRACTIVE INDICES

© 2024 E. V. Zabelina*, V. M. Kasimova, N. S. Kozlova

University of Science and Technology MISIS, 119049 Moscow, Russia

*e-mail: zabelina.ev@misis.ru

Abstract. The experience of developing and applying methods for measuring the refractive coefficients of crystals of the highest and middle categories based on multi-angle spectrophotometric reflection methods is presented: by the reflection spectrum from one face at an angle of incidence of light close to normal, and by the reflection method when light falls at Brewster angle. The advantages and limitations of the methods and the requirements for the samples are described. It is shown that the reflection method at an angle of incidence close to normal is applicable for optically isotropic media. The Brewster angle method is applicable for crystals of the highest and middle categories. The measurement accuracy of both methods has been determined. The applicability of these methods is shown for samples of crystals of the highest and middle categories $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}:Ce$ and $La_3Ga_{5.5}Ta_{0.5}O_{14}$ respectively.

УДК (548.0+549):536.7

ПОЛЯРНОСТЬ РЕТИКУЛЯРНЫХ ГРАНЕЙ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ СОСТОЯНИЕ ГРАННОЙ СИСТЕМЫ КРИСТАЛЛА

© 2024 г. Л. А. Адмакин^{1,*}, А. Л. Адмакин¹¹ООО «Международная ассоциация последипломного образования», Санкт-Петербург, Россия

*E-mail: admakin.leonid@yandex.ru

Поступила в редакцию 24.08.2023 г.

После доработки 12.10.2023 г.

Принята к публикации 27.04.2024 г.

В кристаллографию вводится новое понятие – полярность ретикулярных граней кристалла. Ретикулярные грани разделяются на базисные и дополнительные. Базисные грани, систематические в гранной системе, увеличиваются лишь при росте кристалла. Форма кристалла инвариантная, устойчивая в границах его стабильности и не влияет на состояние его равновесия. Дополнительные грани, напротив, сокращаются и исчезают, поэтому являются переменными экстенсивными параметрами гранной системы. Они не образуют собственной системы и ассоциируют с базисными, определяя вариантность гранной системы. Полярная система неравновесная, самопроизвольно и необратимо преобразуется в конечную базисную гранную систему и находится в квазистатическом равновесии. Габитус базисного кристалла инвариантной формы изменяется в процессе его роста по механизму трансляционной симметрии.

DOI: 10.31857/S0023476124050113, EDN: ZCNPYT

ВВЕДЕНИЕ

О. Браве [1] разделил совокупность граней кристалла на два типа: грани первого рода, или идентичные по Р.Ж. Гаюи [2], и грани ретикулярные, образующие замкнутый геометрический многогранник. Грани первого рода – индикаторы элементов симметрии, которыми приводятся к соответствующим ретикулярным граням. Бинарную систематику Браве считают в геометрической кристаллографии вполне достаточной и используют до сих пор. В ней ретикулярные грани представляются динамически однородными, т.е. они ведут себя при росте кристалла идентично. Критериев их разделения нет. Этого же представления об однородности придерживался Дж.В. Гиббс [3] при выводе условия равновесия кристалла. В его функции минимума все ретикулярные грани идентичны:

$$\sum \sigma_i F_i = \min \text{ при } V = \text{const}, \quad (1)$$

где σ_i – парциальная свободная энергия грани, F_i – площадь ретикулярной грани, V – объем кристалла. Можно произвольно исключить любую ретикулярную грань, но смысл функции не изменится. Гранную систему кристалла нередко считают случайной [4].

Гранная система кристалла – естественное материальное образование. Она характеризуется собственной термодинамической устойчивостью, самопроизвольно преобразуется и приходит в состояние равновесия. Однако условие равновесия Гиббса, основанное на представлении об однородности ретикулярных граней, не выполняется. В последнее время констатировалось [5, 6], что ретикулярные грани любого кристалла полярные. Соответственно, стиль развития гранной системы преобразился коренным образом.

ТИПЫ РЕТИКУЛЯРНЫХ ГРАНЕЙ

Ретикулярные грани – основные термодинамические элементы гранной системы, идентичные грани Гаюи – грани симметрии кристалла. До последнего времени ретикулярные грани рассматривали как однородные совокупности гранной системы. Этого же представления, как отмечено выше, придерживался Дж.В. Гиббс [3] при выводе условия равновесия кристалла. Однако это представление о ретикулярных гранях оказалось ошибочным [6]. Актуальным стало их разделение на два самостоятельных типа: базисные и дополнительные, с подразделением дополнительных ретикулярных граней на реберные и вершинные.

Базисные ретикулярные грани, или b-грани, характеризуются миллеровскими индексами $\{100\}$ и $\{110\}$, идентичными индексам элементарной ячейки. Они систематические, регулярные, могут образовывать собственную замкнутую *b*-гранную систему типа простого кристаллического базисного полиэдра. Это специфический тип ретикулярных граней в том отношении, что *b*-грани характеризуются наибольшими ретикулярными плотностями, соответственно, наименьшими значениями свободной поверхностной энергии, скоростями роста. Базисный кристалл однороден, лишь в этом случае выполняется условие равновесия Гиббса.

Дополнительные ретикулярные грани, или s-грани. Их плоскости ориентированы косо относительно системы базисных граней, имеют индексы $\{hkl\}$, $\{hkl\}$, не образуют собственной гранной системы, ассоциируют с *b*-гранями, подчиняясь симметрии кристаллической решетки. Они характеризуются наименьшими ретикулярными плотностями и скоростями роста, соответственно, наибольшей парциальной свободной энергией. Наибольшие значения свободной поверхностной энергии делают эти грани неустойчивыми. При росте кристалла они самопроизвольно и необратимо сокращаются и исчезают, т.е. являются переменными экстенсивными параметрами гранной системы.

ОДНОРОДНОСТЬ И ПОЛЯРНОСТЬ РЕТИКУЛЯРНЫХ ГРАНЕЙ

Однородность и полярность – два фундаментальных свойства гранной системы кристалла. Ретикулярные грани считают однородными начиная с кристаллографических работ О. Браве [1]. Представление об однородности интуитивно вытекает из геометрических понятий и принципов Браве, основанных на точечном методе, в котором ретикулярные грани исследуют в статическом режиме с помощью элементов симметрии. Лишь спустя почти 130 лет Н.Н. Шефтал [7] осторожно отметил, что “уравнение (условие равновесия Гиббса (1) – авторы Л.А. и А.А.) относится к равновесию, а кристалл в равновесной форме все же вырастает”. Так как динамическое состояние гранной системы прежде не принимали во внимание, все ретикулярные грани считали однородными, с собственными ретикулярными плотностями, но не различимыми по поведению при росте кристалла. Затем представление об однородности было воспринято Дж.В. Гиббсом [3] при выводе условия равновесия (1), в котором индекс *i* учитывает все без исключения ретикулярные грани системы как однородные. И это естественно, так как исследовали статическую гранную систему, и в этом случае нет критерия дифференциации ретикулярных граней. Лишь в динамическом режиме можно выявить неоднородность ретикулярных граней по стилям поведения. Таких групп ретикулярных граней всего

две – они ведут себя диаметрально противоположно и являются полярными. В полярной системе каждую группу ретикулярных граней в динамическом режиме необходимо учитывать отдельно, так как базисные ретикулярные грани только растут, а дополнительные, наоборот, лишь сокращаются и исчезают. Каждая группа граней однородная, но система, состоящая из их совокупности, является неоднородной, полярной [6], и функция $\sum \sigma_i F_i$ изменяется сложным образом; возможен даже вариант, когда $\sum \sigma_i F_i = 0$. Наконец, функция $\sum \sigma_i F_i$ непрерывная, гладкая, и точечные определения дают множество частных ее значений, поэтому рассмотрение каждого такого значения в качестве показателя равновесия гранной системы лишено смысла. Следовательно, минимум функции (1) не существует, условие равновесия Гиббса не может выполняться.

ГРАННЫЕ СИСТЕМЫ КРИСТАЛЛА

Термодинамика кристалла исследует совокупности ретикулярных граней гранной системы. В зависимости от того, находятся ли в системе в совокупности с базисными гранями дополнительные ретикулярные грани или нет, различаются две группы гранных систем: полярная и базисная [6]. Это разделение новое в теории роста кристалла. Оно привело к открытию полярности ретикулярных граней, которое прежде оставалось недостающим звеном. Полярная гранная система бинарная, комбинированная – *bs*-гранная система. Базисная, простая – *b*-гранная система.

Полярная гранная система, или bs-гранная система. Эта система образована совокупностью базисных и дополнительных ретикулярных граней и характеризуется особыми динамическими свойствами при росте кристалла. Ее базисные грани систематические, инвариантные в системе любого кристалла, могут лишь расти, оставаясь в квазистатическом равновесии. Дополнительные ретикулярные грани – переменные кристаллографические элементы, не образуют собственной замкнутой системы, ассоциируют с базисными ретикулярными гранями, сопрягаясь по общим ребрам. Преобразование полярной гранной системы совершается по схеме

bs-гранная система → *b*-гранная система.

Этот процесс однонаправленный, как превращение содержащейся в *bs*-гранной системе свободной энергии в теплоту. В качестве иллюстрации приведем преобразование полярной призматически-ромбоэдрической формы кристалла β -кварца в базисную гранную систему, представленную последовательностью призматически-бипирамидальной и бипирамидальной форм (рис. 1). Призматически-ромбоэдрическая форма (рис. 1а) низкотемпературная [8]. На экспозиции этой формы показаны базисные грани $\{1011\}$, $\{1101\}$, $\{0111\}$ и

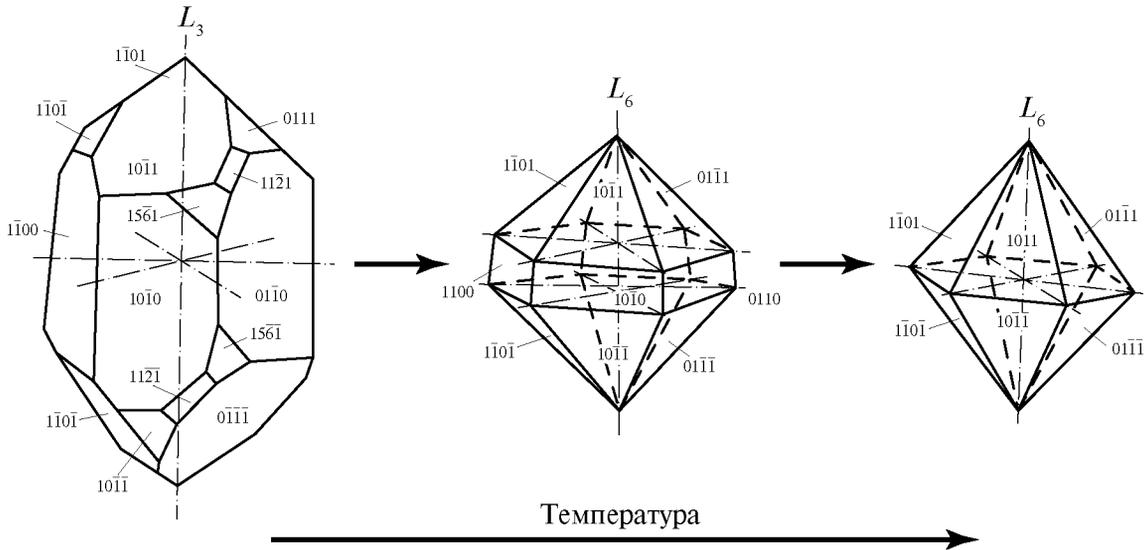


Рис. 1. Ряд преобразований кристалла β-кварца: а – полярный, призматически-ромбоэдрический, низкотемпературный; б – базисный, призматически-бипирамидальный, относительно высокотемпературный; в – базисный, конечный бипирамидальный, высокотемпературный.

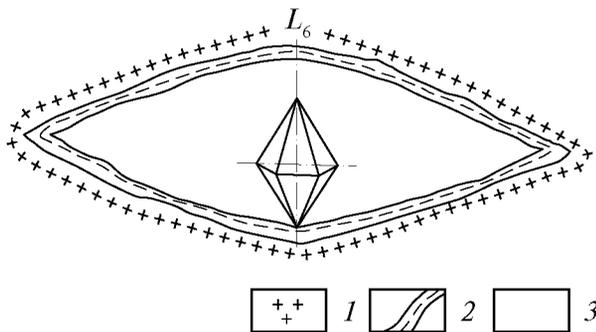


Рис. 2. Бипирамидальный кристалл β-кварца в жеоде порфиroidного гранита (зарисовка): 1 – порфиroidный гранит, включающий в себя жеоду; 2 – кристобалитовая подложка; 3 – кремнисто-флюидная камера в процессе роста кристалла бипирамидального β-кварца. Масштаб 1 : 1.

дополнительные {5161}, {1121}. Призматически-бипирамидальная форма (рис. 1б) относительно высокотемпературная; бипирамидальная форма (рис. 1в) высокотемпературная, это конечная форма кристалла. Бипирамидальная форма была приведена А.Н. Заварицким [9] в качестве примера фенокристалла кварца в порфиroidных породах. Обнаружена бипирамидальная форма β-кварца в жеоде лейкократовых порфиroidных гранитов в северном обрамлении Итакинской впадины (Забайкалье) [10]. Жеода пустая, стенки выстланы кристобалитом. Бипирамидальный кристалл длиной 17 мм по вертикальной оси L_6 рос на кристобалитовой подложке (рис. 2). Нахождение кристалла в пустой жеоде свидетельствует о его росте в кремнистом водном флюиде. Однако извлечь жеоду, к сожалению, не удалось.

Преобразование призматически-бипирамидальной формы в бипирамидальную весьма любопытно. С кристаллографической точки зрения это

преобразование можно интерпретировать следующим образом. Исчезновение призматической формы структурно возможно, при этом замкнутость бипирамидального многогранника сохраняется. Такая простая призма ведет себя подобно s -границе, т.е. может сокращаться и исчезать. Таким образом, призматически-бипирамидальная форма – это промежуточное состояние базисной граничной системы. Бипирамидальный кристалл является конечной формой, характеризуется наибольшей ретикулярной плотностью, соответственно, наименьшей свободной поверхностной энергией.

Вариантность bs -гранной системы определяется функцией [6]:

$$v = \psi + 1 - \chi, \quad (2)$$

где ψ – максимальное число ретикулярных граней в кристалле, χ – число действительных ретикулярных граней в граничной системе, 1 – число внешних интенсивных параметров (температура).

При $T = const$

$$v^* = \psi - \chi. \quad (2a)$$

В функции (2) визуально не проявлено свойство полярности ретикулярных граней. Входящие в нее грани равнозначные, поэтому точечные оценки вариантыности дают случайные величины $\sum_i F_i$.

Далее разложим функцию (2) по группам ретикулярных граней

$$v = (\psi_b + \psi_s) + 1 - (\chi_b + \chi_s), \quad (3)$$

при условии $T = const$

$$v^* = (\psi_b + \psi_s) - (\chi_b + \chi_s), \quad (4)$$

где интенсивные параметры с индексом b относятся к базисным ретикулярным граням, с индексом s – к дополнительным.

Теперь вариантность гранной системы является функцией внутренних интенсивных параметров полярных ретикулярных граней и одного внешне-го интенсивного параметра — температуры. Этот прием служит надежным инструментом получения априорных оценок равновесия гранных систем разных кристаллов. Представление о полярности ретикулярных граней открывает новые свойства системы. Прежде всего bs -гранная система неравновесная, так как всегда $\sum \sigma_b F_b < \sum \sigma_s F_s$, поэтому может подвергаться самопроизвольному, необратимому преобразованию, т.е. является незавершенной. При росте кристалла она теряет дополнительные ретикулярные грани и преобразуется в b -гранную систему. Но b -грани, как подчеркнута выше, систематические, инвариантные ($\psi_b = \chi_b$), вариантность полярной bs -гранной системы принимает вид

$$v = \psi_s + 1 - \chi_s, \quad (5)$$

при $T = const$

$$v^* = \psi_s - \chi_s. \quad (6)$$

Функции (5) и (6) демонстрируют тот факт, что вариантность bs -гранной системы не зависит от базисных граней. Дополнительные ретикулярные грани переменные в гранной системе, базисные — индифферентные. Дополнительные ретикулярные грани характеризуются собственными значениями парциальной свободной поверхностной энергии, дающими тепловые эффекты, которые обратно пропорциональны ретикулярным плотностям. В результате последовательность сокращения и исчезновения s -граней подчиняется правилу Бергло [11], согласно которому “в данной системе, где может происходить несколько химических превращений, реально происходит то превращение, которое освобождает наибольшее количество тепла”. Следовательно, дополнительные ретикулярные грани сокращаются и исчезают не все сразу, а в порядке понижения величин тепловых эффектов. Первой сокращается и исчезает ретикулярная грань (приведенная), освобождающая наибольшее количество тепла, характеризующаяся наименьшей ретикулярной плотностью, соответственно, наибольшей парциальной свободной поверхностной энергией. Затем следующая и так далее. На рис. 1а присутствуют две приведенные дополнительные грани {5161} и {1121}. Так как базисные грани инвариантные, призматически-ромбоэдрический кристалл β -кварца имеет при $T = const$ всего две степени свободы. Так как базисные ретикулярные грани инвариантные, преобразование bs -гранной системы можно идентифицировать двумя путями: сначала моновариантным, затем дивариантным. В моновариантном случае сокращается и исчезает ретикулярная грань {5161}, в дивариантном — грань {1121}.

Однако в bs -гранной системе возможно установление стационарного состояния, в котором интенсивные параметры принимают постоянные значения. Кратко обсудим этот вопрос, используя принцип возрастания энтропии в необратимом процессе [12]. Предположим, что энергия гранной системы в состояниях bs и b одинакова, что допустимо, так как это состояния в одной и той же системе. Если энтропия состояния b больше энтропии состояния bs , то состояние b (базисная гранная система) может расти в bs -полярной гранной системе самопроизвольно и необратимо. Процесс преобразования завершится полным исчезновением s -ретикулярных граней; останется инвариантная b -гранная система. Она характеризуется квазистатическим, обратимым равновесием. В стационарном bs -состоянии общее изменение энтропии гранной системы не зависит от времени [13], следовательно,

$$dS/dt = dS_e/dt + dS_i/dt = 0, \quad (7)$$

где dS_i — приращение энтропии, обусловленное ростом b -граней и сокращением s -граней, dS_e — поток энтропии, обусловленный взаимодействием bs -гранной системы с окружающей средой. Так как

$$dS_i/dt > 0, \quad (8)$$

тогда

$$dS_e/dt < 0. \quad (9)$$

Условие (9) свидетельствует о самопроизвольном потоке тепла из системы, что является критерием стационарного состояния bs -гранной системы. Можно сказать, что полярная гранная система всегда потенциально способна создавать поток тепла, она неравновесная. Напротив, базисная гранная система химически индифферентная, квазиравновесная, обратимая, является конечной формой кристалла. Кристаллографическая специфика базисного кристалла состоит в том, что его габитус при росте остается подобным себе, т.е. инвариантным. Процесс роста b -кристалла осуществляется по трансляционному/переносному механизму.

Итак, bs -гранная система неравновесная. Чем больше в ней s -ретикулярных граней, тем меньше ее энтропия, соответственно, тем выше склонность к самопроизвольному сокращению и исчезновению s -ретикулярных граней. При последовательном исчезновении s -граней энтропия возрастает. С исчезновением последней из этих граней остается конечная квазистатическая b -гранная система, обратимая. В этом состоянии ресурс переменных дополнительных ретикулярных граней исчерпан, энтропия достигла максимума.

Базисная гранная система, или b -гранная система. Миллеровские индексы ретикулярных граней

{100} и {110} идентичны индексам элементарной ячейки. Эта форма возникает при исчезновении в полярной системе всех дополнительных ретикулярных граней. Соответственно, из соотношений (3) и (4) получаем

$$v = \psi_b + 1 - \chi_b, \quad (10)$$

при условии $T = const$

$$v^* = \psi_b - \chi_b. \quad (11)$$

Согласно функции (10) максимальное число ретикулярных граней не может превышать

$$v_{bmax} = \psi_b + 1. \quad (12)$$

Вариация температуры увеличивает на единицу степень свободы гранной системы. Возможно возникновение дополнительной ретикулярной грани, обусловленное вариацией температуры. Такую грань можно назвать термической.

Далее, учитывая инвариантность базисных ретикулярных граней ($\psi_b = \chi_b$), получаем

$$v = 1, \quad (13)$$

при $T = const$

$$v^* = 0. \quad (14)$$

Равенства (13) и (14) отражают конечные состояния кристалла. Равенство (13) идентифицирует моновариантное состояние при вариации температуры. Возникает габитус кристалла консервативной формы, изменяющийся в процессе роста по трансляционному/переносному механизму, сохраняется морфологическое подобие. Равновесие b -гранной системы инвариантное, и невозможно появление хотя бы одной дополнительной ретикулярной грани с меньшей ретикулярной плотностью; это свойство не зависит от сингонии кристалла. Равенство (14) представляет условие равновесия базисной гранной системы кристалла. Это равновесие особенное, оно абсолютно консервативное в границах стабильности кристалла. Возникновение новой грани с меньшей ретикулярной плотностью структурно невозможно. Поэтому условие (14) является показателем достижения конечного состояния гранной системы. Такой вывод из геометрических принципов кристаллографии не вытекает.

Итак, полярность ретикулярных граней является фундаментальным понятием, характеризующим вариантность и равновесие гранной системы кристалла, составляет основу теории его роста. Кристаллографический многогранник по своим свойствам перестал быть геометрическим понятием и как материальное образование характеризуется собственными свойствами, из которых на первом месте по значению стоит полярность.

В гранной системе возможны вариации соотношений площадей b - и s -граней при росте кристалла,

так как базисные и дополнительные ретикулярные грани полярные. Согласно условию (10), пока число действительных ретикулярных граней остается постоянным, вариантность гранной системы не изменяется. В этом случае базисные грани могут расти, а дополнительные сокращаться. Вариантность bs -гранной системы изменяется вследствие исчезновения s -ретикулярных граней.

Преобразование bs -гранной системы – сложный процесс, и это обусловлено полярностью ретикулярных граней. В замкнутом кристаллическом bs -многограннике s -грани ассоциируют с b -гранями по общим ребрам, но стили их развития диаметрально противоположные. Кристаллический bs -многогранник неравновесный, в котором сопряженный рост b -граней и исчезновение s -граней – процесс самопроизвольный, необратимый, сопровождается изменением соотношения сопряженных площадей b - и s -граней (F_s/F_b). Это соотношение проявляется в условиях самопроизвольно преобразующейся и неравновесной bs -гранной системы. Оно может быть определено на основе принципа Бергло – последовательного сокращения s -граней при росте кристалла, т.е. в любой момент может сокращаться лишь одна из совокупности граней. Именно та, которая характеризуется наименьшей ретикулярной плотностью, соответственно, наибольшей парциальной поверхностной свободной энергией, дающей наибольший тепловой эффект. Остальные s -грани остаются нейтральными до исчезновения активной грани. Этот процесс представлен геометрически на диаграмме [6]. Представляя функции поверхностной энергии (1) в дифференциальной форме

$$d\varepsilon_i = \sigma_i dF_i,$$

получим отношение площадей b - и s -граней:

$$dF_s/dF_b = -\sigma_s/\sigma_b d\varepsilon_s/d\varepsilon_b, \quad (15)$$

где ε_s и ε_b – свободная поверхностная энергия дополнительных и базисных ретикулярных граней соответственно, σ_s и σ_b – парциальная свободная поверхностная энергия дополнительных и базисных ретикулярных граней соответственно. Знак “минус” в уравнении (15) обусловлен тем, что дополнительные ретикулярные грани при росте кристалла сокращаются и исчезают. Так как σ_s/σ_b для каждой s -грани – величина постоянная, приращение площадей обратно пропорциональны друг другу. Особенностью динамики bs -гранной системы является последовательное исчезновение s -граней в соответствии с правилом Бергло. Так как bs -гранная система преобразуется путем последовательного, самопроизвольного и необратимого исчезновения s -граней, площадь каждой активной s -грани прирастает с разной скоростью. В результате профиль трека роста b -гранной системы изломанный, последовательно уменьшаются углы наклона

треков. Следует подчеркнуть, что движущей силой взаимодействия полярных граней является различие значений свободной поверхностной энергии ретикулярных граней разных типов, что создает разность потенциалов, а условие Бергло определяет последовательность исчезновения s -граней.

С геометрической точки зрения любопытен вопрос изменения формы ретикулярных граней в процессе преобразования полярной гранной системы в базисную. Эта проблема в геометрической кристаллографии исследована недостаточно. Понятие полярности гранной системы позволяет рассмотреть некоторые зависимости. В bs -гранной системе b - и s -границы представляют собой сопряженные по ребрам многоугольники, вершины которых имеют различные индексы Миллера. Вершины многогранника, имеющие отличные от простой формы индексы, назовем вторичными. Количество углов в этих гранях зависит от числа s -граней, ассоциирующихся с b -гранью. При сокращении s -границы число вершин сохраняется постоянным относительно исходной гранной формы, при исчезновении изменяется в соответствии с последовательностью Бергло. В результате число углов в сопряженном базисном многоугольнике уменьшается за счет исчезновения идентичных s -граней. Уменьшение числа углов распространяется на оба типа граней и происходит каждый раз при последовательном исчезновении s -границы. Процесс продолжается до полного исчезновения вторичных углов базисного многоугольника, который превращается в грань элементарной ячейки. Самопроизвольное и необратимое структурное преобразование bs -многогранника в b -гранную систему завершено, образован консервативный габитус. Однако квазистатический рост обратимый, может продолжаться по трансляционному/переносному механизму, но консервативная форма остается инвариантной.

БАЗИСНЫЙ ГАБИТУС – КОНЕЧНАЯ ФОРМА ЛЮБОГО КРИСТАЛЛА

Базисная гранная система специфическая. Она возникает при исчезновении всех дополнительных граней (рис. 1). Процесс исчезновения самопроизвольный и необратимый. Образуется замкнутый базисный кристаллический многогранник с собственным набором ретикулярных граней с наибольшими ретикулярными плотностями, соответственно, с наименьшими значениями парциальной свободной энергии. В базисной гранной системе невозможно образование ретикулярной грани с меньшей ретикулярной плотностью, соответственно, с большей парциальной свободной поверхностной энергией. Из возможного многообразия в bs -гранной системе базисный многогранник имеет наименьшее число ретикулярных граней, которое может изменяться в зависимости от категории сингонии от единицы до трех. Базисная гранная

система инвариантна, является конечной формой кристалла. Любой bs -кристалл, самопроизвольно и необратимо преобразовавшись в b -кристалл, принимает инвариантный габитус. Особенность конечной формы кристалла состоит в том, что он индифферентен при вариациях интенсивных параметров в границах его стабильности. Такое состояние можно назвать по аналогии с фазовой системой квазистатическим, а равновесие – квазистатическим равновесием [14]. Кристаллы конечной формы растут медленно. Те, что характеризуются большой кристаллизационной силой, образуются на ранних стадиях кристаллизации магматического расплава. В петрографии они именуются акцессорными [9] и, как правило, имеют относительно более совершенную форму.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В геометрической кристаллографии господствует представление о ретикулярных гранях как однородных совокупностях кристалла. Оно лежит в основе условия равновесия Гиббса. В последнее время появились очевидные свидетельства ошибочности функции Гиббса, и нахождение термодинамического состояния кристалла стало актуальным. Совокупность ретикулярных граней кристалла названа гранной системой, являющейся аналогом фазовой системы, а ретикулярные грани – аналогами фаз. Вместо представления об однородности ретикулярных граней введено понятие об их полярности в кристалле. Возник новый метод анализа вариантности и равновесия кристалла – метод полярности. Его основу составляют типы ретикулярных граней (базисных и дополнительных) и образуемые ими полярная и базисная гранные системы. Приведены подробные характеристики этих термодинамических элементов. Базисные грани образуют собственную гранную систему. Они систематические, могут лишь расти или находиться в состоянии покоя. Дополнительные ретикулярные грани не образуют собственной системы, ассоциируют с базисными гранями и при росте кристалла самопроизвольно и необратимо сокращаются и исчезают, т.е. являются переменными гранной системы. Подчеркнуто, что сокращение и исчезновение s -граней осуществляется в последовательности, определяемой принципом Бергло. Проведен анализ вариантности полярной и базисной гранных систем, установлены критерии равновесия. Впервые установлено, что полярная гранная система неравновесная, преобразуется путем сокращения и исчезновения s -граней при росте кристалла, превращаясь самопроизвольно и необратимо в базисную гранную систему. Приведен пример преобразования bs -гранной формы β -кварца в базисную систему. Полярная гранная система может находиться в стационарном состоянии и быть охарактеризована энтропией. Базисная гранная система

инвариантна, систематическая, составляет основу системы, с которой ассоциируют дополнительные переменные варианты ретикулярные грани. Базисная гранная система является конечной формой кристалла, устойчива в границах его стабильности. В ней невозможно возникновение хотя бы одной грани с меньшей ретикулярной плотностью, соответственно, с большей (относительно базисных граней) парциальной свободной поверхностной энергией. Габитус базисного кристалла инвариантен, может изменяться в процессе роста по трансляционному/переносному механизму. Открытие полярности ретикулярных граней изменило метод исследования и оценки равновесия кристалла. Кристалл перестал олицетворять собой однородную геометрическую форму. Теперь совокупность его ретикулярных граней полярная, представляет реальную специфическую термодинамическую систему.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Браве О.* Избранные научные труды. Л.: Наука, 1974. 420 с.
2. *Гаюи Р.Ж.* Структура кристаллов. М.: Изд-во АН СССР. 1962, 176 с.
3. *Гиббс Дж. В.* Термодинамика и статистическая механика. М.: Наука, 1982. 584 с.
4. *Мильбурн Г.* Рентгеновская кристаллография. М.: Мир, 1975. 256 с.
5. *Адмакин Л.А., Трубочёв А.И.* // Кулагинские чтения: техника и технология процессов. Матер. XXI Международ. науч.-практ. конф. Чита: ЗабГУ, 2021. С. 87.
6. *Адмакин Л.А., Адмакин А.Л.* // Кристаллография. 2023. Т. 68. № 2. С. 323. <https://doi.org/10.31857/S0023476123020029>
7. *Шефталъ Н.Н.* // Процессы реального кристаллообразования / Ред. Белов Н.В. М.: Наука, 1977. С. 36.
8. *Винчелл А.Н., Винчелл Г.* Оптическая минералогия. М.: ИЛ, 1953. 561 с.
9. *Заварицкий А.Н.* Изверженные горные породы. М.: Изд-во АН СССР, 1956. 480 с.
10. *Адмакин Л.А.* // Докл. АН СССР. 1972. Т. 222. № 4. С. 82.
11. *Шамбадаль П.* // Развитие и приложения понятия энтропии. М.: Наука, 1967. С. 137.
12. *Эткинс П.* Порядок и беспорядок в природе. М.: Мир, 1987. 224 с.
13. *Пригожин И.* Введение в термодинамику необратимых процессов. М.: ИЛ, 1960. 128 с.
14. *Леонтович М.А.* Введение в термодинамику. Статистическая физика. М.: Наука, 1983. 416 с.

POLARITY OF RETICULAR FACES AND THE THERMODYNAMIC STATE OF THE FACE SYSTEM OF A CRYSTAL

© 2024 L. A. Admakin*, A. L. Admakin

ООО International Association of Postgraduate Education (МАРО), St. Petersburg, Russia

*e-mail: admakin.leonid@yandex.ru

Abstract. A new concept is introduced into crystallography – the polarity of the reticular faces of a crystal. Reticular faces are divided into basic and additional. The basal faces, systematic in a facet system, only increase as the crystal grows. The shape of the crystal is invariant, stable within the limits of its stability and does not affect the state of its equilibrium. Additional faces, on the contrary, shrink and disappear, and therefore are variable extensive parameters of the facet system. They do not form their own system and associate with the basic ones, determining the variation of the facet system. The polar system is nonequilibrium, spontaneously and irreversibly transforms into the final basic facet system and is in quasi-static equilibrium. The habit of a basic crystal of an invariant shape changes during its growth according to the mechanism of translational symmetry.

УДК 538.975

ФОТОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ПЛЕНОК ЛЕНГМЮРА–ШЕФЕРА СИММЕТРИЧНЫХ МОЛЕКУЛ ДИИНОВЫХ *N*-АРИЛКАРБАМАТОВ С РАЗЛИЧНЫМ КОЛИЧЕСТВОМ CH_2 -ГРУПП В СПЕЙСЕРАХ

© 2024 г. А. С. Алексеев^{1,*}, С. Ю. Вязьмин², А. Б. Иванов¹,
В. В. Клечковская³, М. С. Лукасов³

¹Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, Москва, Россия

²Санкт-Петербургский национальный исследовательский академический университет им. Ж.И. Алферова РАН, Санкт-Петербург, Россия

³Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова Курчатовского комплекса кристаллографии и фотоники НИЦ “Курчатовский институт”, Москва, Россия

*E-mail: alexanderalekseev@yandex.ru

Поступила в редакцию 28.06.2024 г.

После доработки 28.06.2024 г.

Принята к публикации 09.07.2024 г.

Изучена фотополимеризация пленок Ленгмюра–Шеффера симметричных молекул диацетиленовых *N*-арилкарбаматов, содержащих различное количество метиленовых групп в составе молекул. Результатом УФ-облучения пленок диinov стал эффективный переход пленок в стабильное состояние полидиацетилена голубой фазы. Количество CH_2 -групп в составе молекул влияло на эффективность перехода пленки мономеров в полимер и длину сопряжения полимерных цепей. Исследование морфологии пленок с помощью метода сканирующей электронной микроскопии показало горизонтальное положение молекул диinov на подложках в состоянии доменов, размеры которых зависели от количества CH_2 -групп в молекулах.

DOI: 10.31857/S0023476124050123, EDN: ZCAFNQ

ВВЕДЕНИЕ

Реакция твердофазной топохимической полимеризации (ТТП) диацетиленов (ДА) представляет собой бездиффузионный переход прозрачных монокристаллов мономеров в интенсивно окрашенные монокристаллы полимеров [1]. При этом кристаллографическое положение центров масс мономеров в кристаллической решетке сохраняется. В результате полимеризации образуется полимер с линейным расположением молекул [2]. Реакция ТТП может инициироваться различными видами воздействия, включая УФ-излучение [3].

Реакция ТТП имеет место, когда между сопряженными тройными связями и боковыми заместителями в структуре молекулы ДА имеются метиленовые (CH_2) группы [4]. Присутствие CH_2 -групп способствует вращению диацетиленовых фрагментов молекул в процессе полимеризации. Жесткие ограничения в отношении пространственной упаковки молекул мономеров определяют их активность в реакции ТТП [5]. Наиболее удобными способами приготовления организованных тонких монослойных пленок диinov являются методы

Ленгмюра–Блуджетт (ЛБ) и Ленгмюра–Шеффера (ЛШ) [6]. Данные методы часто используются для получения структурно упорядоченных монослоев различных производных ДА.

Переход под воздействием УФ-излучения пленки молекул ДА в пленку полидиацетилена (ПДА) легко регистрируется с помощью спектроскопии поглощения, поскольку полимерные пленки в видимой области спектра обладают высокой оптической плотностью [7, 8]. Положение полосы оптического поглощения в видимой области спектра зависит от структурного состава диinov и условий полимеризации. Длина сопряжения полимерной цепи ПДА определяет его цвет (фазу) [9]. Так, красный цвет ($\lambda_{\text{max}} = 490\text{--}520$ нм) соответствует примерно 15 сопряженным звеньям мономеров, а голубой цвет ($\lambda_{\text{max}} = 605\text{--}650$ нм) появляется, когда длина сопряжения достигает 30 и более повторяющихся звеньев. Гораздо реже удается наблюдать промежуточную пурпурную фазу ПДА ($\lambda_{\text{max}} \approx 580$ нм) [10, 11].

Проблема получения стабильной голубой фазы (особенно для спиртовых производных ДА)

существовала на протяжении многих лет. Недавние исследования пленок ЛШ спиртовых производных несимметричных дииновых *N*-арилкарбаматов позволили обнаружить переход под действием УФ-излучения бесцветных пленок молекул мономеров в ПДА-пленки красной, пурпурной и голубой фазы [11]. В дальнейшем на основе ряда спиртовых производных несимметричных дииновых *N*-арилкарбаматов были приготовлены и изучены пленки ПДА голубой фазы, продемонстрировавшие свои стабильные характеристики в условиях длительного УФ-облучения образцов [12].

Настоящая работа посвящена изучению процессов фотополимеризации мономолекулярных пленок дииновых *N*-арилкарбаматов с симметричной структурой молекулы, когда на концах молекул находятся метоксигруппы. При этом отличались молекулы друг от друга только количеством метиленовых групп (спейсеров). Отсутствие каких-либо данных в литературе о монослойных пленках молекул симметричных дииновых *N*-арилкарбаматов явилось стимулом для проведения данного исследования. Цель работы – создание мономолекулярных пленок дииновых *N*-арилкарбаматов с симметричным строением молекул и изучение изменений их спектральных и структурных характеристик в результате фотоиндуцированного перехода пленок ДА в ПДА-пленки в зависимости от количества CH_2 -групп в составе молекул ДА.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследования проводили на тонкопленочных образцах, приготовленных с использованием молекул дииновых *N*-арилкарбаматов с симметричной структурой: $\text{MeOC}_6\text{H}_4\text{NH}(\text{C}=\text{O})\text{O}(\text{CH}_2)_n\text{C}\equiv\text{CC}\equiv\text{C}(\text{CH}_2)_n\text{O}(\text{C}=\text{O})\text{NHC}_6\text{H}_4\text{OMe}$. Здесь n – количество метиленовых групп в молекулах трех диинов; $n = 3, 6$ или 9 для диинов, обозначенных далее как $n3$ -3, $n6$ -6 и $n9$ -9 соответственно. Условия химического синтеза данных диинов описаны в [13].

Для создания экспериментальных монослойных образцов использовали технологическую установку KSV LB 5000 System 2 (KSV Ltd., Финляндия). Для получения ленгмюровского монослоя исследуемого вещества на водную (Milli-Q) поверхность ванны наносили раствор молекул диина в хлороформе с помощью шприца Гамильтона. Концентрацию раствора выбирали в пределах 0.08 – 0.1 мМ. Температура субфазы составляла 22°C . Для удаления частиц ПДА, присутствующих в исходном порошке диина, раствор предварительно очищали, пропуская через полипропиленовый фильтр (0.2 мкм). Монослой каждого вещества формировался на водной поверхности ленгмюровской ванны при одновременном движении двух барьеров ванны навстречу друг другу с суммарной скоростью 3 мм/мин. После достижения в монослое заданного поверхностного давления система управления установкой продолжала поддерживать это давление

вплоть до окончания работы по переносу монослоев диина на твердую подложку. В качестве подложек использовали пластинки кварца и полированного кремния, которые предварительно очищали по стандартной технологии [6]. Кроме того, каждая кварцевая подложка предварительно покрывалась пятью ЛБ-слоями октадециламина (ОДА). Затем на подложку наносили методом ЛШ монослой диина. Наличие подслоев ОДА способствовало качественному переносу диина на подложку с коэффициентом переноса, равным единице. Для проведения структурных исследований монослой диина успешно переносили методом ЛШ непосредственно на чистую полированную поверхность кремния. Перенос монослоев диинов на твердые подложки осуществляли при величинах поверхностного давления 28 мН/м для $n3$ -3, 19 и 35 мН/м для $n6$ -6.

Пленки диинов на твердых подложках полимеризовались при излучении ртутной лампы низкого давления (Philips, $\lambda_{\text{max}} = 254$ нм). Мощность излучения составляла 30 Вт. Источник излучения находился на стандартном расстоянии от образца, равном 25 см. Спектрофотометр Cintra 4040 (GBC Scientific Equipment, Австралия) использовали для измерения спектров поглощения образцов диинов на кварцевых подложках. Спектры измеряли как до облучения, так и после каждого сеанса УФ-воздействия на образец. Время непрерывного облучения образцов не превышало 5 мин. Это позволяло исключить нежелательный побочный эффект от возможного нагрева образца. Морфологию поверхностей монослойных пленок, перенесенных на кремниевые подложки, изучали с помощью метода сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с использованием автоэмиссионного сканирующего двухлучевого электронно-ионного микроскопа FEI Scios (Thermo Fisher Scientific, США).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Недавние исследования фотополимеризации монослойных пленок ЛШ ряда спиртовых производных несимметричных диацетиленовых *N*-арилкарбаматов показали возможность получения ПДА-пленок голубой фазы, сохраняющих свои оптические и структурные свойства при различных внешних воздействиях (продолжительное УФ-облучение, повышение температуры, длительное хранение при комнатной температуре) [12]. Высокая упорядоченность ленгмюровских пленок на поверхности водной субфазы достигалась за счет амфифильности молекул мономеров, способствовавшей достижению их преимущественной ориентации относительно нормали к поверхности субфазы.

В представленной работе использовались молекулы диинов с симметричной структурой, не обладавшие амфифильными свойствами. Такие молекулы располагались на поверхности водной субфазы в горизонтальном положении. Однако это не

исключало возможности для формирования из них лентгюровского монослоя на поверхности водной субфазы вплоть до наступления коллапса. Образованию монослоя способствовало наличие сильных водородных связей в этих соединениях [13].

Способность органического соединения к образованию лентгюровского монослоя легко обнаруживается путем измерения изотермы сжатия молекул вещества на поверхности субфазы. На рис. 1 показаны результаты измерения π - A -изотерм сжатия трех дииннов с симметричной структурой молекул. Изменение количества метиленовых групп в молекулах заметно отразилось на характере π - A -зависимостей. Для молекул диина $n3$ -3 уменьшение средней площади, приходящейся на одну молекулу на поверхности субфазы во время движения барьеров ванны навстречу друг другу, и одновременное увеличение поверхностного давления в формируемом монослое происходили непрерывно по классической схеме (рис. 1, кривая 1). Монослой последовательно переходил в газообразное, жидкое, а затем в жидкокристаллическое состояние. Плавный коллапс наблюдался при поверхностном давлении в монослое более 40 мН/м.

Увеличение количества метиленовых групп в молекулах диина до шести ($n6$ -6) изменило характер π - A -изотермы (рис. 1, кривая 2). Так, при достижении поверхностного давления 20 мН/м в формируемом монослое произошли небольшое изменение наклона кривой и переход к более медленному росту поверхностного давления. Это свидетельствовало об изменении структуры монослоя, характер которого определился при изучении структуры пленки с помощью метода СЭМ (результаты представлены ниже). Окончательный плавный коллапс в монослое происходил при поверхностном давлении более 50 мН/м.

Присутствие девяти CH_2 -групп в молекулах диина $n9$ -9 оказалось избыточным для успешного формирования лентгюровского монослоя. После медленного нарастания поверхностного давления в пределах от нуля до 10 мН/м происходил коллапс монослоя в состоянии жидкости (рис. 1, кривая 3). По этой причине приготовление монослойной пленки из молекул диина $n9$ -9 и ее фотополимеризация оказались невозможными.

Оптические свойства монослоев двух других молекул симметричных дииннов изучали с помощью измерения спектров оптического поглощения монослойных пленок, перенесенных на кварцевые подложки методом ЛШ. Из-за прозрачности дииннов в видимой области спектра поглощение света в пленках молекул мономеров отсутствовало. Под воздействием УФ-излучения происходил постепенный переход ДА в состояние ПДА, и пленки начинали поглощать свет в видимой области спектра. Измерения спектров оптического поглощения монослоев начинали непосредственно после их переноса на кварцевые подложки и затем повторяли

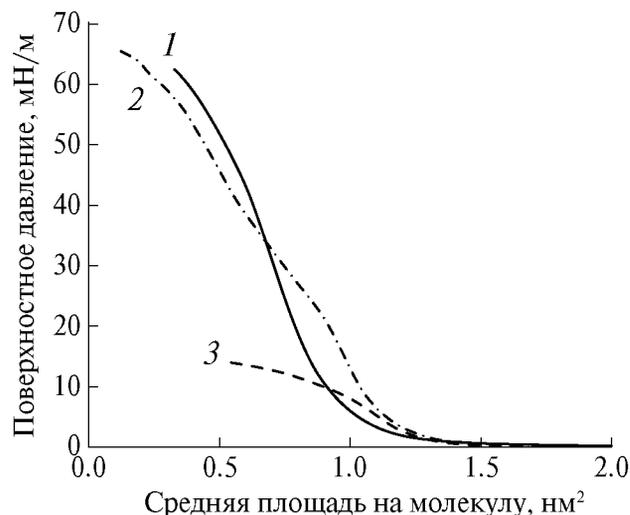


Рис. 1. Изотермы сжатия монослоев молекул симметричных диинновых N -арилкарбаматов на поверхности водной субфазы: $n3$ -3 (1) [14], $n6$ -6 (2) и $n9$ -9 (3).

после каждого сеанса УФ-облучения образцов. На рис. 2 показаны спектры поглощения монослоев дииннов $n3$ -3 и $n6$ -6 после УФ-облучения в различные интервалы времени в пределах от 30 с до 60 мин. В результате УФ-облучения образцов происходило превращение пленки мономеров в пленку ПДА голубой фазы. Последовательное увеличение времени облучения образцов УФ-светом приводило не только к росту интенсивности полосы поглощения, обусловленному увеличением количества полимеризованных молекул дииннов, но и к смещениям спектральных полос поглощения в длинноволновую область. Последнее свидетельствовало об увеличении длины сопряжения полимерных цепей в процессе фотополимеризации. Отметим несколько важных различий в протекании реакций ТТП в монослоях дииннов $n3$ -3 и $n6$ -6: динамика перехода пленки ДА в пленку ПДА; полуширина на полувысоте экситонной полосы оптического поглощения ПДА голубой фазы после 60 мин УФ-облучения; положение максимума экситонной полосы поглощения после 60 мин УФ-облучения. Разобраться в причинах возникших различий помогли зависимости (рис. 3) амплитуд экситонных полос поглощения и спектральных положений максимумов этих полос от времени воздействия УФ-излучения на образцы. Из рис. 3а следует, что основной рост амплитуды полосы поглощения ПДА голубой фазы в пленке на основе дииннов $n3$ -3 (кривая 1) происходил в первые 5 мин воздействия УФ-излучения. На это указывает и тот факт, что за первые 30 с фотополимеризации амплитуда поглощения достигла половины от величины поглощения после 60 мин УФ-облучения (рис. 2а). Если посмотреть на изменение спектрального положения максимума полосы поглощения пленки диина $n3$ -3 в течение 60 мин УФ-воздействия (рис. 3б,

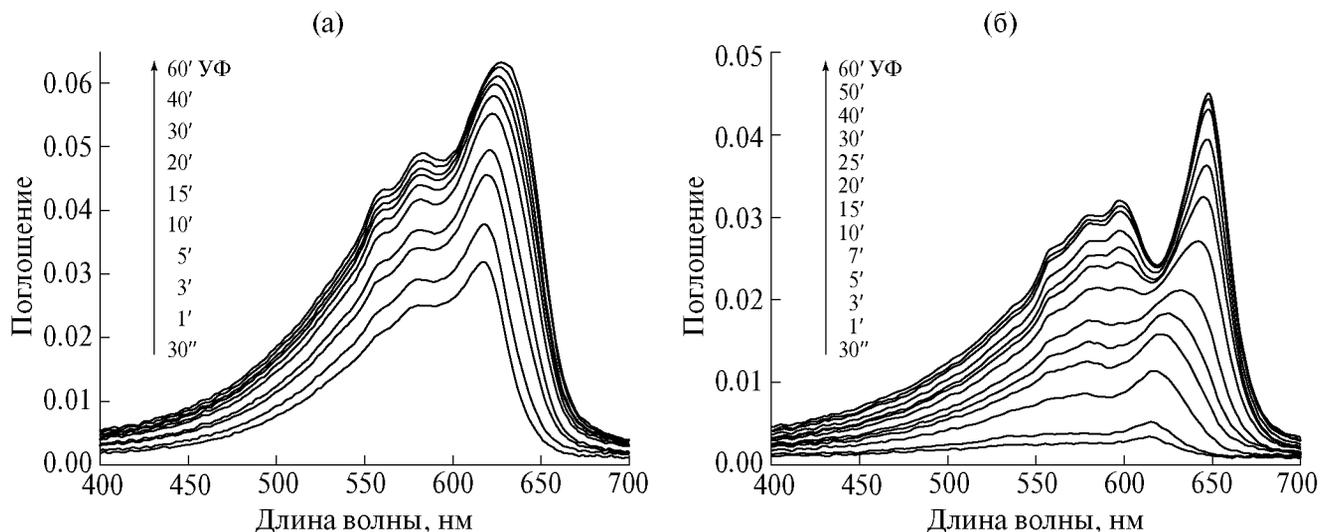


Рис. 2. Спектры оптического поглощения монослойных ЛШ-пленок диенов *n*3-3 (а) и *n*6-6 (б), измеренных после УФ-облучения образцов в разные промежутки времени.

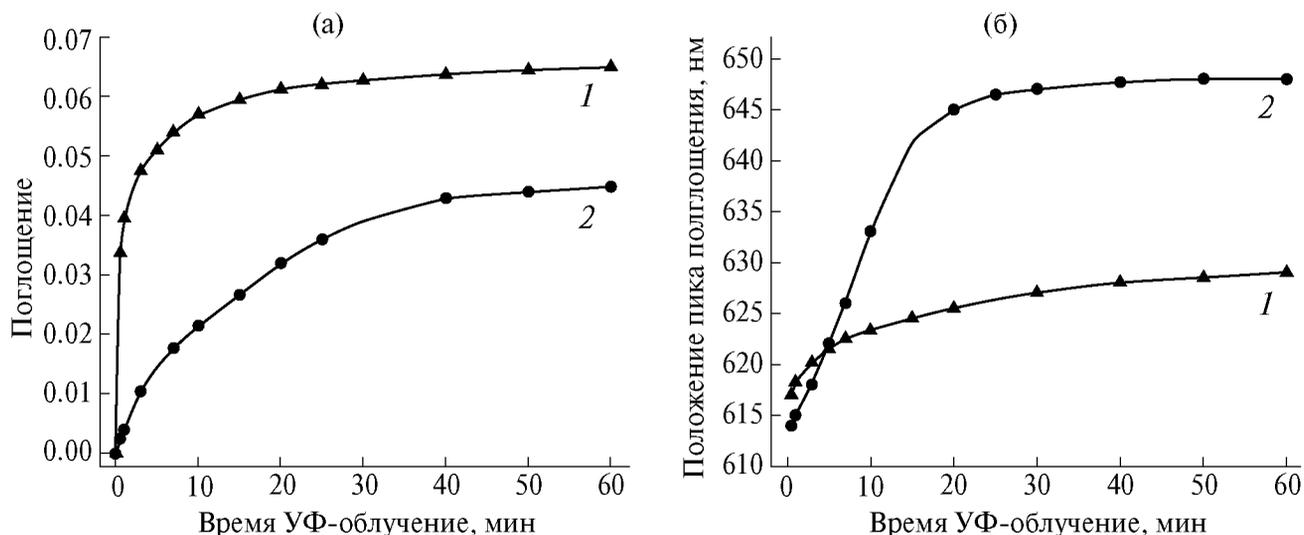


Рис. 3. Изменения интенсивности экситонной полосы поглощения ПДА (а) и ее смещения в длинноволновую область спектра (б) с увеличением времени воздействия УФ-излучения на пленки диенов *n*3-3 (1) и *n*6-6 (2).

кривая 1), то величина сдвига в длинноволновую область спектра составит 12 нм. Это означает, что за 60 мин облучения средняя длина сопряжения полимерных цепей в пленке увеличилась незначительно по сравнению с первыми минутами возникновения реакции ТПП, и максимум полосы поглощения сместился к 628 нм. Значительная активность диена *n*3-3 в реакции ТПП в первые минуты УФ-облучения стала причиной образования большого количества областей, в которых длина сопряжения полимерных цепей для ПДА голубой фазы оказалась на среднем уровне. Присутствие в пленке полимеров с различной длиной сопряжения полимерных цепей нашло свое отражение в небольшом уширении экситонной полосы поглощения после 60 мин УФ-облучения образца (рис. 2а).

Для монослоя диена *n*6-6 характер аналогичных зависимостей амплитуды поглощения (рис. 3а, кривая 2) и смещения ее максимума в длинноволновую область спектра (рис. 3б, кривая 2) с увеличением времени УФ-воздействия оказался совершенно другим. В отличие от диена *n*3-3 в процессе фотополимеризации диена *n*6-6 амплитуда полосы поглощения ПДА голубой фазы после 30 с облучения была небольшой и в дальнейшем плавно увеличивалась, не достигнув насыщения даже после 60 мин УФ-облучения (рис. 3а, кривая 2). Одновременно в течение первых 20 мин УФ-облучения происходило быстрое смещение экситонной полосы поглощения монослоя в длинноволновую область спектра (рис. 3б, кривая 2). Затем зависимость выходила на насыщение, а положение

максимума полосы поглощения достигало 648 нм. Характер поведения обеих зависимостей для диина *n*6-6 позволяет предположить, что под действием УФ-излучения в образце в течение первых 20–30 мин происходил непрерывный переход молекул мономеров в состояние ПДА голубой фазы (рис. 3а, кривая 2). Одновременно увеличивались длины сопряжения полимерных цепей за счет присоединения молекул диина из ближайшего окружения (рис. 3б, кривая 2). Во временном интервале облучения от 30 до 60 мин оба процесса замедлялись. Окончательное положение экситонной полосы поглощения, близкое к максимальному значению для ПДА голубой фазы [9], свидетельствовало о значительном увеличении длины сопряжения полимерных цепей ПДА голубой фазы по сравнению с образцом на основе диина *n*3-3. Такой вывод подтверждался сужением экситонной полосы оптического поглощения образца на основе диина *n*6-6 по сравнению с дином *n*3-3 (рис. 2б).

Для изучения структурной организации образцов монослои диinov переносили на кремниевые

подложки. Морфологию пленочных образцов диinov и ПДА на их основе исследовали с помощью метода СЭМ. Обнаруженная доменная структура образцов являлась следствием горизонтального положения молекул диinov на поверхности субфазы при формировании ленгмюровского монослоя. Отсутствие амфифильных свойств у данных молекул диinov определяло их положение. Перенос монослоев на твердые подложки методом ЛШ сохранял исходную организацию молекул в монослоях.

На рис. 4–6 показаны СЭМ-изображения поверхностей пленок ДА и ПДА, приготовленных на основе молекул диinov *n*3-3 ($\pi = 28$ мН/м), *n*6-6 ($\pi = 19$ мН/м) и *n*6-6 ($\pi = 35$ мН/м) соответственно (в скобках указаны поверхностные давления в пленках при их переносе на подложки). Первоначально структурная организация пленки на основе диина *n*3-3 была рассмотрена при сравнительном исследовании морфологии монослоя этого диина и диина с несимметричным строением молекулы [14]. На данном этапе работы с симметричными молекулами единственным фактором,

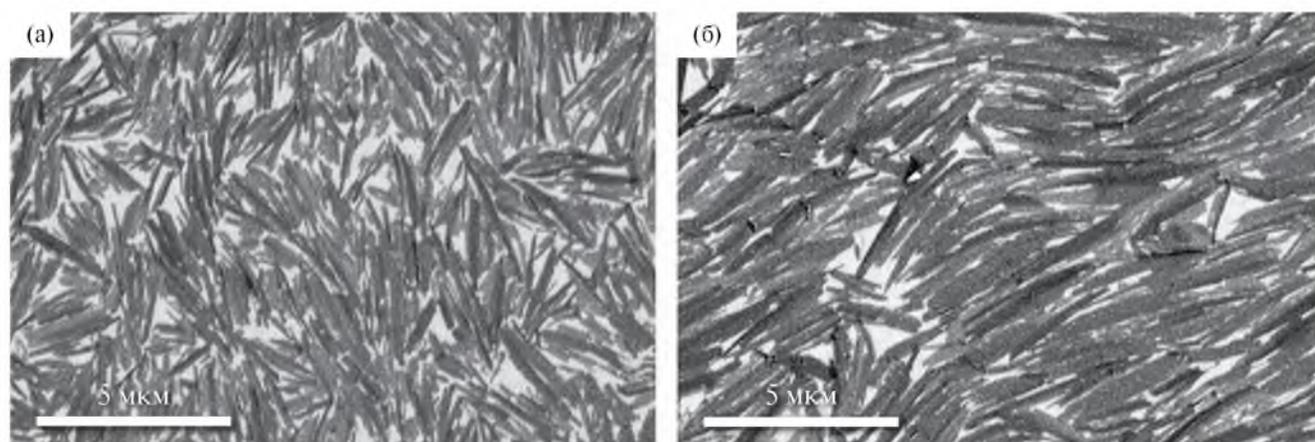


Рис. 4. СЭМ-изображения монослоя молекул диина *n*3-3 ($\pi = 28$ мН/м) на поверхности кремниевой подложки, полученные до УФ-воздействия на пленку (а) и после 20 мин облучения (б).

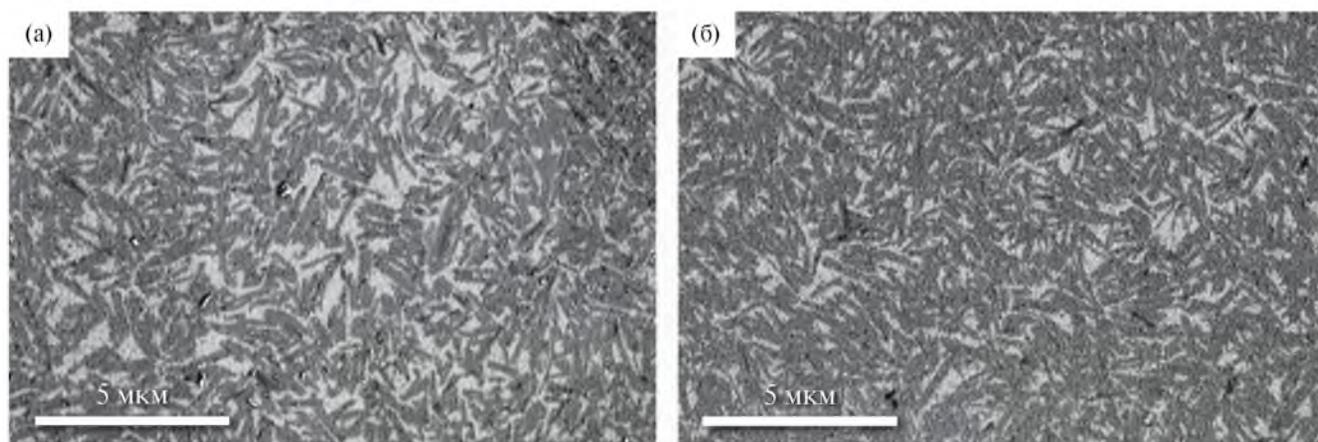


Рис. 5. СЭМ-изображения монослоя молекул диина *n*6-6 ($\pi = 19$ мН/м) на поверхности кремниевой подложки, полученные до УФ-воздействия на пленку (а) и после 20 мин облучения (б).

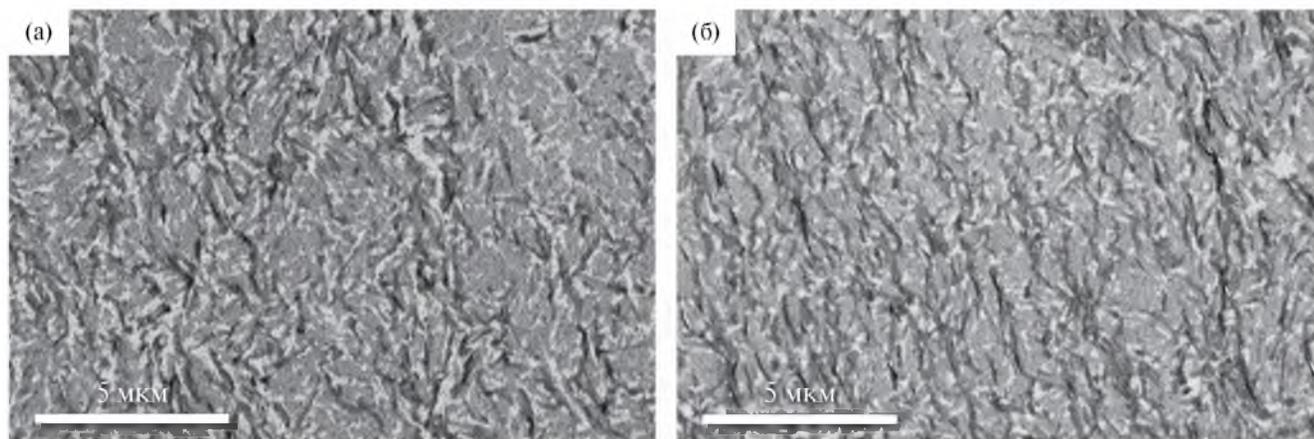


Рис. 6. СЭМ-изображения монослоя молекул диена *n*6-6 ($p = 35$ мН/м) на поверхности кремниевой подложки, полученные до УФ-воздействия на пленку (а) и после 20 мин облучения (б).

определявшим различия в протекании и в конечном продукте реакции ТТП, включая морфологию поверхности образцов, являлось количество метиленовых групп в исходных молекулах диенов.

На рис. 4 представлены изображения поверхности монослоя диена *n*3-3 до (а) и после (б) УФ-облучения образца. Пленка диена продемонстрировала четко выраженную доменную структуру в виде полосок, достигавших 3 мкм в длину и 0,4 мкм в ширину (рис. 4а). Такая доменная структура монослоя явилась следствием горизонтального положения молекул диена на поверхности водной субфазы. Форма доменов в виде полосок была обусловлена значительными размерами молекул диена и сильными водородными связями молекул внутри доменов. На рис. 4б показана поверхность пленки диена *n*3-3 после УФ-облучения в течение 20 мин. В результате фотополимеризации произошло увеличение размеров доменов и появилась преимущественная ориентация для большей части доменов в пленке. Структура пленки уплотнилась. Сравнение изображений поверхности пленки на рис. 4а и 4б позволяет прийти к заключению о том, что в течение первых 15–20 мин УФ-облучения домены объединялись в более крупные образования. Одновременно внутри доменов активно шла реакция ТТП-полимеризации (рис. 3а, кривая 1). Происходило быстрое образование областей ПДА голубой фазы с длиной сопряжения полимерных цепей, не достигавшей значительных размеров (рис. 3б, кривая 1).

Наличие в молекулах симметричного диена *n*6-6, вдвое большего количества метиленовых групп, серьезно повлияло на результаты протекания реакции ТТП и морфологию монослойной пленки. Учитывая сложный характер p - A -изотермы сжатия монослоя данного диена (рис. 1, кривая 2), образцы для проведения спектральных и структурных исследований были перенесены на твердые подложки при поверхностных давлениях 19 и 35 мН/м.

Отметим, что при измерении оптического поглощения этих образцов под действием УФ-излучения их спектры различались почти в 2 раза по амплитуде поглощения, но были полностью идентичны по форме полос поглощения.

СЭМ-изображения поверхности монослоя диена *n*6-6 ($p = 19$ мН/м) и ПДА на его основе после полимеризации показаны на рис. 5а и 5б соответственно. Как и в предыдущем случае, монослой диена имел доменную структуру. Размеры доменов были гораздо меньше, но сохраняли форму полосок, лежащих горизонтально на поверхности подложки. Отсутствие в монослое диена доменов большего размера могло быть обусловлено только присутствием в структуре молекулы вдвое большего количества метиленовых групп, которые могли препятствовать сближению молекул мономеров. В результате фотополимеризации размеры доменов практически не изменились, что указывает на протекание реакции ТТП в каждом домене без взаимодействия с соседними доменами (рис. 5б).

На рис. 6а показано СЭМ-изображение поверхности монослоя диена *n*6-6, перенесенного на твердую подложку при поверхностном давлении 35 мН/м. Видно, что при более высоком поверхностном давлении монослой имеет более плотную упаковку доменов. После полимеризации монослоя УФ-излучением (рис. 6б) изображение поверхности не претерпело существенных изменений. Этот факт подтверждает предположение, что реакция ТТП происходила в каждом домене без взаимодействия с соседними доменами. Отмеченная выше идентичность изменений под действием УФ-облучения спектров оптического поглощения образцов, приготовленных при поверхностных давлениях 19 и 35 мН/м (за исключением амплитуд поглощения), указывает на одинаковую организацию молекул диена в доменах. Удвоение амплитуды полосы оптического поглощения ПДА-пленки, приготовленной при давлении 35

мН/м, обусловлено уплотнением ленгмюровского монослоя в процессе его формирования до наступления коллапса. Уплотнение монослоя стало результатом изменения положения полосок доменов на водной поверхности, произошедшего при достижении поверхностного давления ~ 20 мН/м. Можно предположить, что при движении барьеров ленгмюровской ванны навстречу друг другу полоски доменов на поверхности водной субфазы стремились располагаться в направлении, параллельном барьерам. Структура доменов не изменялась, но плотность монослоя возрастала.

Рассматривая различия в морфологии образцов на основе молекул *n3-3* и *n6-6*, можно прийти к заключению, что невозможность образования ленгмюровского монослоя на основе молекул диинна *n9-9* и приготовления из него пленок на твердых подложках была обусловлена избыточным количеством метиленовых групп в молекулах диина. При движении барьеров ленгмюровской ванны происходило сближение молекул на поверхности водной субфазы. Попытка измерения изотермы сжатия показала (рис. 1, кривая 3), что при достаточно малом значении поверхностного давления в слое происходили коллапс и образование трехмерных агрегатов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучение новой разновидности производных ДА, а именно диацетиленовых *N*-арилкарбаматов с симметричной структурой молекул, позволило обнаружить важные фундаментальные свойства этих соединений, которые могут оказаться полезными для их практического использования. Установлено, что отсутствие амфифильных свойств у молекул таких соединений не является препятствием для образования ленгмюровских монослоев на поверхности водной субфазы. На поверхности субфазы молекулы находились в горизонтальном положении, образуя в процессе формирования домены в виде полосок разного размера. Монослои успешно переносились на твердые подложки по методу ЛШ. При работе с такими соединениями необходимо учитывать тот экспериментальный факт, что избыточное количество CH_2 -групп в структурах молекул могло нарушить условия формирования ленгмюровской пленки. Именно это произошло с диинном *n9-9*. В то же время в монослоях двух других дииннов, перенесенных на твердые подложки, под действием УФ-излучения в результате реакции ТТП происходил переход в состояние ПДА-пленки. Отметим, что в результате фотополимеризации пленок симметричных дииннов *n3-3* и *n6-6*, так же как и изученных ранее спиртовых производных несимметричных диинновых *N*-арилкарбаматов, происходил переход в устойчивое состояние ПДА голубой фазы (проблемы с получением голубой фазы для многих производных ДА упоминались

в литературе на протяжении многих лет). Примечательным является и тот факт, что максимальная эффективность реакции ТТП (интенсивность экситонной полосы оптического поглощения) наблюдалась для ПДА-пленки диинна *n3-3*, в то время как максимальная длина сопряжения полимерных цепей была обнаружена в ПДА-пленке диинна *n6-6*. Эти характеристики могут быть приняты во внимание при создании устройств молекулярной электроники с фотоиндуцированным переносом зарядов, когда необходимо учитывать не только количество фотовозбужденных электронов, но и время их релаксации.

Исследование выполнено в рамках государственного задания Института общей физики им. А.М. Прохорова РАН и Института кристаллографии им. А.В. Шубникова КККиФ НИЦ “Курчатовский институт” с использованием оборудования Центра коллективного пользования КККиФ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wegner G. // *Z. Naturforsch.* В. 1969. V. 24. P. 824. <https://doi.org/10.1515/znb-1969-0708>
2. Vinogradov G.A. // *Russ. Chem. Rev.* 1984. V. 53. № 1. P. 77.
3. Polydiacetylenes: Synthesis, Structure and Electronic Properties / Eds. Bloor D., Chance R. 1985. 409 p.
4. Kruchinin V.N., Repinsky S.M., Sveshnikova L.L. // *Thin Solid Films.* 1994. V. 240. P. 131.
5. Kim T., Ye Q., Sun I. et al. // *Langmuir.* 1996. V. 12. P. 6065. <https://doi.org/10.1021/la960810h>
6. *Langmuir-Blodgett Films* / Ed. Roberts G. New York: Plenum Press, 1990. P. 425.
7. Tieke B., Lieser G., Wegner G. // *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* 1979. V. 17. P. 1631.
8. Tamura H., Mino N., Ogawa K. // *Thin Solid Films.* 1989. V. 179. P. 33.
9. Patel G.N., Khanna Y.P., Ivory D.M. et al. // *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* 1979. V. 17. P. 899. <https://doi.org/10.1002/pol.1979.180170513>
10. Zhong L., Zhu X., Duan P., Liu M. // *J. Phys. Chem. B.* 2010. V. 114. P. 8871. <https://doi.org/10.1021/jp1020565>
11. Alekseev A., Ihalainen P., Ivanov A. et al. // *Thin Solid Films.* 2016. V. 612. P. 463. <https://dx.doi.org/10.1016/j.tsf.2016.06.044>
12. Alekseev A.S., Ivanov A.B., Klechkovskaya V.V. et al. // *Rev. Adv. Chem.* 2023. V. 13. № 3. P. 265. <https://doi.org/10.1134/S263482762360010X>
13. Marinichev A.N., Vyaz'min S. Yu., Domnin I.N. // *Russ. J. Appl. Chem.* 2005. V. 78. № 10. P. 1662.
14. Alekseev A.S., Vyaz'min S. Yu., Ivanov A.B. et al. // *Crystallography Reports.* 2024. V. 69. № 4. P. 541 <https://doi.org/10.1134/S1063774524600455>

SYMMETRICAL DIYNYLIC *N*-ARYLCARBAMATE MOLECULES WITH DIFFERENT NUMBERS OF CH₂ GROUPS IN SPACERS

© 2024 A. S. Alekseev^{a,*}, S. Yu. Vyaz'min^b, A. B. Ivanov^a,
V. V. Klechkovskaya^c, M. S. Lukasov^c

^a*A.M. Prokhorov General Physics Institute of the Russian Academy of Science, Moscow, Russia*

^b*Zh.I. Alferov Federal State Budgetary Institution of Higher Education and Science St. Petersburg National Research Academic University of the Russian Academy of Science, St. Petersburg, Russia*

^c*Shubnikov Institute of Crystallography of Kurchatov Complex of Crystallography and Photonics of NRC "Kurchatov Institute", Moscow, Russia*

**e-mail: alexanderalekseev@yandex.ru*

Abstract. The photopolymerization of Langmuir-Schaefer films of diacetylene *N*-arylcarbamate symmetrical molecules containing different numbers of methylene groups in the molecules was studied. The result of diyne films UV irradiation was the effective transition of the films into the stable state of blue phase polydiacetylene. The number of CH₂ groups in the molecules affected the efficiency of the monomers film transition into the polymer and the conjugation length of the polymer chains. Studying the morphology of the films using scanning electron microscopy showed the horizontal position of diyne molecules on the substrates in the state of domains, the sizes of which depended on the number of CH₂ groups in the molecules.

Keywords: Langmuir-Schaefer monolayer, diyne, diacetylene, photopolymerization, polydiacetylene chain conjugation length, morphology.

УДК 537.622.4

НАНОПРОВОЛОКИ ИЗ ТРОЙНЫХ СПЛАВОВ – ОСОБЕННОСТИ СИНТЕЗА И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

© 2024 г. Д. Р. Хайретдинова^{1,2,3,*}, И. М. Долуденко², И. В. Перунов², И. С. Волчков²,
Л. В. Панина³, Д. Л. Загорский², К. В. Фролов², В. М. Каневский²

¹Лаборатория интеллектуальных сенсорных систем, Национальный исследовательский
технологический университет “МИСИС”, Москва, Россия

²Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова Курчатовского комплекса кристаллографии
и фотоники НИЦ “Курчатовский институт”, Москва, Россия

³Национальный исследовательский технологический университет “МИСИС”, Москва, Россия

*E-mail: hairretdr@gmail.com

Поступила в редакцию 24.06.2024 г.

После доработки 24.06.2024 г.

Принята к публикации 15.07.2024 г.

Исследованы нанопроволоки из сплавов $Fe_xCo_yCu_{(100-x-y)}$ и $Fe_xNi_yCu_{(100-x-y)}$. Изучены особенности получения таких структур методом матричного синтеза. Элементный анализ нанопроволок, выращенных при последовательно увеличивающихся напряжениях, выявил значительное уменьшение количества меди, а также изменение соотношения основных магнитных элементов. Методом рентгенофазового анализа показано, что $FeCoCu$ является трехкомпонентным твердым раствором, а $FeNiCu$ содержит три фазы твердых растворов – $FeCu$ с содержанием Cu до 80%, $FeNi$ с высоким содержанием железа, а также $NiCu$ в аморфном или мелкокристаллическом состоянии с содержанием Ni до 80%. Методом мессбауэровской спектроскопии выявлено, что добавление меди может приводить к изменению угла разориентации магнитных моментов в нанопроволоках, что коррелирует с данными магнитометрии.

DOI: 10.31857/S0023476124050132, EDN: ZBTPNL

ВВЕДЕНИЕ

Изменение соотношения компонентов в сплавах из ферромагнитных и немагнитных металлов позволяет варьировать их магнитные свойства в широких пределах. Так, одним из эффективных способов изменения магнитной анизотропии, намагниченности насыщения и других магнитных параметров сплавов на основе железа является добавление в состав Co , Ni или других $3d$ -элементов, например хрома [1, 2], а также редкоземельных металлов [3]. Перспективность этого направления отмечена в [4].

Широко распространены двухкомпонентные соединения $3d$ -металлов: так, сплав $FeCo$ при составе, близком к эквиаtomному, обладает максимальной намагниченностью насыщения и малой константой анизотропии. Сплав $Fe_{20}Ni_{80}$ (пермаллой) является превосходным магнитомягким материалом, поскольку и константа анизотропии, и магнитострикция малы. Дополнительный способ варьирования свойств этих материалов – получение трехкомпонентных или многокомпонентных сплавов Fe , Co , Ni и Cu в различных комбинациях

[5, 6]. Данные материалы перспективны для широкого спектра применений, например сплавы $FeCo$ могут использоваться в качестве функциональных материалов для магнитной спинтроники и энергонезависимой памяти, а сплавы $FeNi$ – в экранирующих устройствах и биомедицинских приложениях.

По сравнению с объемными сплавами магнитные свойства наноструктур значительно зависят от размерных эффектов. Например, для нанопроволок (НП) из сплавов $FeCo$ и $FeNi$ магнитная анизотропия в значительной степени определяется анизотропией формы, т.е. их аспектным отношением. В этих материалах возможно достижение высококоэрцитивного состояния даже в сплавах с низкой константой магнито-кристаллической анизотропии.

Большинство работ по НП посвящено одноили двухкомпонентным сплавам. Однако, как и для объемного материала, можно предположить, что переход на более сложные составы позволит значительно расширить диапазон изменения свойств. В частности, добавление меди может привести к

усилению магнито жестких свойств в FeCo-нанопроволоках [7]. Известно, что определенное количество примеси Cu в сплавах FeCo и FeNi может влиять на магнито-кристаллическую анизотропию [8]. Кроме того, на магнитную анизотропию сплава может влиять вероятность образования двухфазных систем, где существует отдельная мелкодисперсная фаза из меди или медьсодержащего сплава, которая, в свою очередь, может препятствовать процессу перемагничивания и тормозить движение доменных стенок [9].

В [10] получены предварительные результаты по синтезу трехкомпонентных НП в матрицах из полиэтилентерефталата (ПЭТФ). В настоящей работе продолжено исследование особенностей получения трехкомпонентных НП и изменения их свойств в зависимости от состава. Ставилась задача получения НП из сплавов, содержащих два магнитных металла (железо–кобальт или железо–никель) и немагнитный металл – медь. Для роста НП предложено использовать ранее подобранный электролит и, не изменяя его состава, регулировать содержание элементов в НП (прежде всего содержание меди) за счет изменения потенциала осаждения.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

Матрица. Для проведения синтеза НП в качестве матриц были выбраны полимерные трековые мембраны из ПЭТФ производства ОИЯИ (г. Дубна). Толщина пленок составляла 12 мкм, плотность облучения (и, соответственно, плотность пор) – 1.2×10^9 пор/см², диаметр пор – 100 нм. В качестве контактного слоя на одну из поверхностей пленки методом термического распыления в вакууме наносили тонкий медный или серебряный слой. В случае применения меди слой затем наращивали гальваническим способом.

Электрохимическое осаждение НП. Нанопроволоки получали методом электрохимического осаждения материала в поры описанной выше матрицы. Для получения НП $Fe_xCo_yCu_{(100-x-y)}$ использовали водные растворы сернокислых солей соответствующих металлов в следующих концентрациях: $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ – 24 г/л, $CoSO_4 \cdot 7H_2O$ – 63 г/л, $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ – 0.5 г/л. Для НП $Fe_xNi_yCu_{(100-x-y)}$ использовали следующие соли: $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ – 40 г/л, $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ – 80 г/л, $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ – 1 г/л. Концентрация ионов металлов в электролитах представлена в табл. 1.

Кроме того, в обоих электролитах использовали определенные добавки: борная кислота (H_3BO_3) – в качестве буферной добавки для поддержания pH (ее концентрация в обоих электролитах составляла 25 г/л), аскорбиновая кислота (в концентрации ~2 г/л) – для предотвращения окисления ионов

Fe^{2+} до трехвалентного состояния, лаурилсульфат натрия (ПАВ, в концентрации ~1 г/л) – для увеличения смачиваемости поверхности пор и предотвращения образования крупных пузырьков H_2 , образующихся в ходе электроосаждения.

Электрохимическое осаждение проводили с использованием потенциостата-гальваностата Elins P-2X (Electrochemical Instruments, Россия) по двух-электродной схеме. В качестве анода выступала медная пластина. Выбор медного анода обусловлен необходимостью исключить обеднение электролита ионами Cu^{2+} в процессе электроосаждения, так как концентрация ионов Cu^{2+} в электролите предельно мала, и даже незначительный их расход может сильно изменить нужное соотношение концентраций и, соответственно, условия роста. Процесс проходил в потенциостатическом режиме. На первом этапе работы для определения оптимальных потенциалов осаждения в потенциостатическом режиме были получены поляризационные кривые для обоих электролитов.

Электронная микроскопия. Исследование морфологии и элементного состава полученных образцов проводили методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) на растровом электронном микроскопе JSM 6000 plus (JEOL, Япония) с приставкой для энергодисперсионного анализа (ЭДС). Использовали режим вторичных электронов с ускоряющим напряжением 15 кВ. Подготовка образцов для исследования их морфологии включала в себя травление ростовой полимерной матрицы в 6N-растворе NaOH при температуре 65°C в течение 6 ч, при этом общее медное основание не удаляли. Для исследований методом ЭДС полученные свободно стоящие НП механически отделяли от медного основания и переносили на проводящий углеродный скотч для исключения дополнительного вклада медной подложки в результаты ЭДС.

Рентгеновская дифрактометрия. На образцах для рентгеновских исследований проводящее покрытие делали из серебра. Выбор последнего обусловлен необходимостью исключения вклада

Таблица 1. Процентное соотношение ионов металлов в электролитах

Состав НП	Ион	Доля в электролите, %
$Fe_xCo_yCu_{(100-x-y)}$	Fe^{2+}	27.5
	Co^{2+}	71.5
	Cu^{2+}	1.0
$Fe_xNi_yCu_{(100-x-y)}$	Fe^{2+}	33.1
	Ni^{2+}	65.5
	Cu^{2+}	1.4

медной подложки при проведении рентгенофазового анализа (РФА) медьсодержащих образцов. Исследования проводили на порошковом дифрактометре X'PERT PRO MPD (PANalytical, Нидерланды) с излучением $\lambda\text{-CuK}\alpha = 0.154$ нм. Использовали напряжение 40 кВ и ток 40 мА, съемку проводили в интервале $2\theta = 20^\circ\text{--}80^\circ$ в геометрии по Брэггу–Брентано. Расшифровку дифрактограмм проводили в программе High Score Plus с использованием базы данных ICSD PDF 2014.

Мессбауэровская спектроскопия. Тестовые мессбауэровские спектры поглощения на ядрах ^{57}Fe были измерены при комнатной температуре на стандартном спектрометре MS-1104Em в геометрии пропускания и в режиме постоянных ускорений с использованием источника γ -излучения $^{57}\text{Co}(\text{Rh})$ Ritverg MCo7.114. Изомерные сдвиги рассчитывали относительно стандартного поглотителя Ritverg MRA.1.6 из фольги $\alpha\text{-Fe}$ толщиной 3 мкм. Коллимированный поток γ -излучения был направлен перпендикулярно плоскости полимерной матрицы. Компьютерная обработка экспериментальных спектров выполнена с использованием программного обеспечения Univem MS.

Магнитометрия. Исследования магнитного гистерезиса проводили с помощью вибрационного магнитометра MB-07 (Россия) в диапазоне полей от -4 до 4 кЭ для двух ориентаций образца – при поле, приложенном параллельно нормали к плоскости образца (out of plane, OOP), и в плоскости пленки (in plane, IP).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Выбор режимов электроосаждения. В [10] показано, что контролируемо изменять состав НП за счет изменения состава электролита достаточно сложно. Так, в получаемых трехкомпонентных НП количество меди часто сильно превышало ее содержание в ростовом растворе. Основная сложность заключалась в том, что добавление небольших количеств меди приводило к непредсказуемому изменению содержания основных магнитных металлов. Известно, что характер гальванического процесса во многом определяется электродными потенциалами металлов-участников. Так, у ферромагнитных металлов эти потенциалы достаточно близки ($E_{\text{Co}} = -0.277$ В, $E_{\text{Ni}} = -0.250$ В, $E_{\text{Fe}} = -0.441$ В), а потенциал меди сильно отличается ($E_{\text{Cu}} = 0.337$ В). Равновесные потенциалы указаны относительно водородного электрода при стандартных условиях [11]. Отметим, что помимо существенных различий равновесных потенциалов осаждения у выбранных ионов различаются механизмы электроосаждения. В отличие от ионов ферромагнитных металлов ионы меди осаждаются только по диффузионному механизму. По этой причине небольшие изменения концентрации ионов в растворе могут существенно повлиять на процесс осаждения и на

итоговый состав осадка. Эти факторы и являются основной причиной наблюдаемых эффектов. Другой особенностью, осложняющей контролируемое получение НП заданного состава, является эффект так называемого аномального соосаждения железа – содержание железа в НП обычно превышает его содержание в исходном растворе [12].

На основании выявленных особенностей, предварительных экспериментов и их анализа было предложено изменять состав НП, не изменяя состав электролита, а меняя условия осаждения, а именно потенциал осаждения. Исходя из этого выбраны составы двух электролитов, показавших наилучшие результаты (табл. 1)

Для разработанных составов определены диапазоны потенциалов осаждения в потенциостатическом режиме. С этой целью сняты поляризационные кривые для обоих электролитов в интервале напряжений $0\text{--}2$ В. Данный интервал выбран исходя из ранее полученных данных по средним значениям потенциалов осаждения металлов в поры трековых мембран. Полученные зависимости приведены на рис. 1, где для большей наглядности изменения силы тока также показана логарифмическая зависимость $\ln I(U)$.

Характер поляризационных кривых схож для обоих составов электролитов, что обусловлено близостью электродных потенциалов Co и Ni. Кривые имеют характерные для осаждения многокомпонентных систем участки. Так, при напряжении меньше 0.8 В в обоих случаях присутствует плато на графике, которое соответствует критическому току осаждения меди как материала с наименьшим равновесным потенциалом осаждения. По мере роста напряжения (при значениях больше 0.8 В) начинается осаждение Co и Ni в соответствующих электролитах, что выражается в заметном изменении силы тока. При напряжении выше 1.2 В в обоих случаях начинается интенсивное осаждение Fe, что также выражается в изменении характера поляризационной кривой.

По полученным из поляризационных кривых данным выбран интервал напряжений $0.9\text{--}2.0$ В, соответствующий осаждению всех трех элементов в НП $\text{Fe}_x\text{Co}_y\text{Cu}_{(100-x-y)}$ и $\text{Fe}_x\text{Ni}_y\text{Cu}_{(100-x-y)}$. Далее в этом интервале в потенциостатическом режиме получен ряд образцов с шагом по напряжению 0.1 В для обоих электролитов. Продолжительность осаждения регулировали количеством прошедшего заряда (2.5 Кл). Данное значение прошедшего заряда было выбрано на основе предыдущих работ авторов [13]. Выбранный метод контроля позволял исключить образование переростов и осаждения материала вне матрицы.

Микроскопия и элементный анализ. Пример полученных РЭМ-изображений НП приведен на рис. 2. Результаты РЭМ показали схожесть морфологии

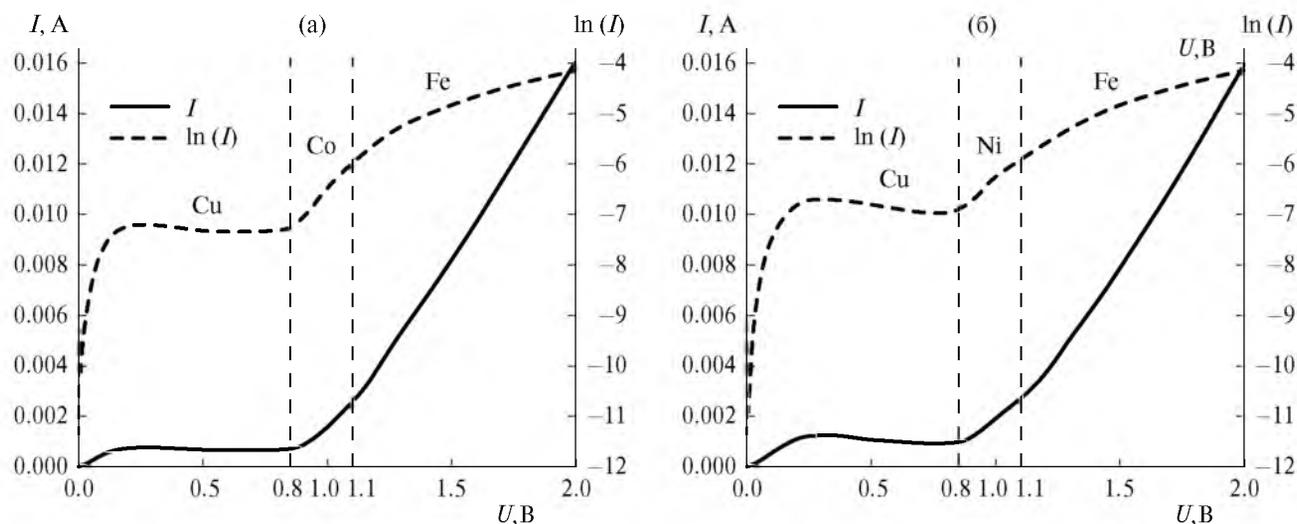


Рис. 1. Поляризационные кривые для составов: а – $Fe_xCo_yCu_{(100-x-y)}$, б – $Fe_xNi_yCu_{(100-x-y)}$. Вертикальными штриховыми линиями обозначены потенциалы начала осаждения соответствующего металла.

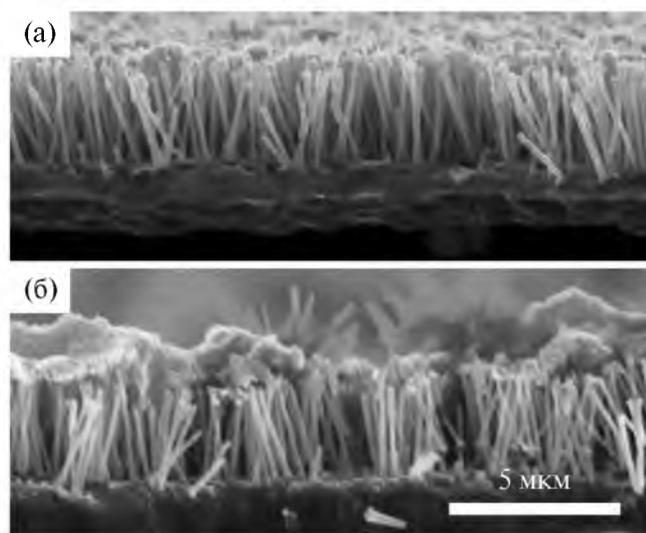


Рис. 2. Примеры РЭМ-изображений НП, полученных при напряжении осаждения 1.8 В: а – $Fe_{36}Co_{59}Cu_5$, б – $Fe_{61}Ni_{31}Cu_8$.

НП, получаемых из разных электролитов. Рост НП достаточно равномерен, во всех случаях различим фронт заполнения матрицы.

Средняя длина НП увеличивалась по мере роста напряжения осаждения, что связано с увеличением скорости электрохимической реакции. Причиной этого также является достижение критического тока для всех ионов, что приводит к уменьшению доли побочных реакций при электроосаждении.

На следующем этапе методом ЭДС был определен элементный состав для каждого образца. Результаты элементного анализа образцов НП, полученных при различных ростовых напряжениях, показаны на рис. 3 (выделены составы, исследуемые подробно в настоящей работе).

Из рис. 3 видно, что изменение состава НП в зависимости от напряжения осаждения имеет нелинейный характер с выходом на плато при напряжении U выше 1.6 В. Преимущественное осаждение ферромагнитных металлов для обоих составов происходит при напряжении, превышающем 1 В, что соответствует значениям, полученным из поляризационной кривой. Концентрация Cu с ростом напряжения уменьшается. При этом значения концентрации меди ниже 10 ат. % наблюдаются при достижении напряжения 1.6 В.

Также видно, что в полученных структурах не сохраняется отношение ферромагнитных металлов, заданное отношением соответствующих ионов в электролите. Известно, что при получении НП из двухкомпонентных железосодержащих сплавов имеет место явление аномального соосаждения железа, приводящее к отклонению состава НП в сторону большей концентрации Fe [14]. В двухкомпонентных НП из сплавов FeCo эффект аномального соосаждения ведет к увеличению содержания Fe приблизительно на 10% относительно содержания ионов Fe^{2+} в электролите, в то время как для НП из сплавов системы FeNi превышение содержания железа может составлять 25% и более.

Для изучаемых образцов также обнаружен эффект аномального соосаждения. Отметим, что этот эффект выше, чем для двухкомпонентных НП. Однако для двух составов имеются заметные различия в изменении соотношения магнитных металлов в составе НП по мере увеличения напряжения. Так, для НП $Fe_xCo_yCu_{(100-x-y)}$ при низких напряжениях осаждения (до 1.1 В) содержание Fe превалирует относительно Co, при 1 В доля железа относительно кобальта составляет 71%, в то время как в электролите эта доля составляет 28%. При повышении напряжения

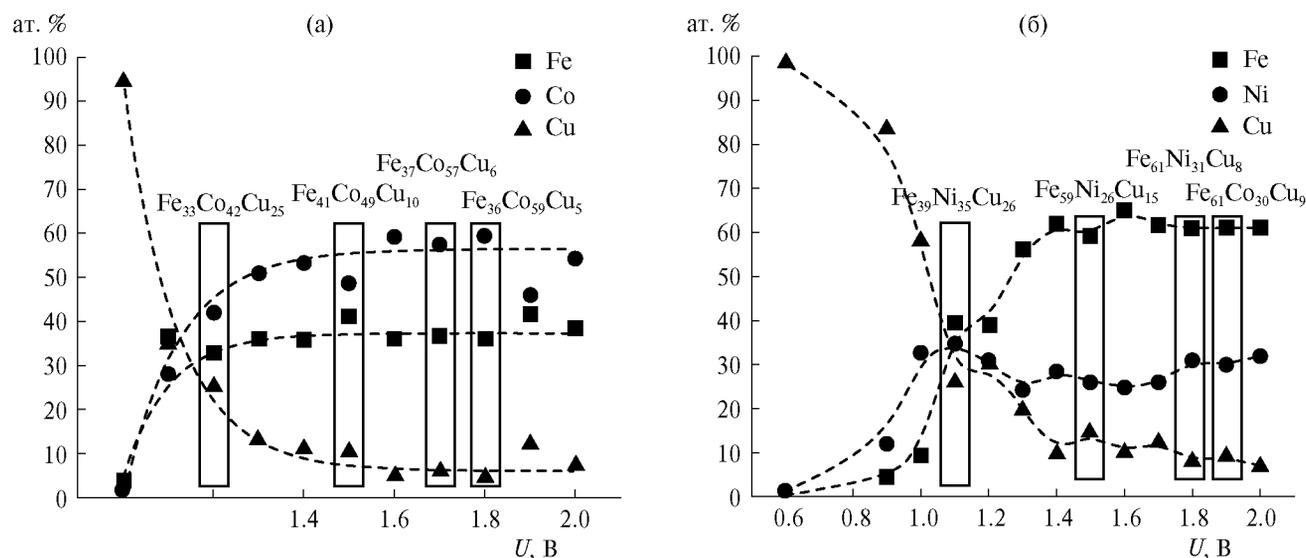


Рис. 3. Зависимость состава НП от напряжения осаждения: а – $\text{Fe}_x\text{Co}_y\text{Cu}_{(100-x-y)}$, б – $\text{Fe}_x\text{Ni}_y\text{Cu}_{(100-x-y)}$. Выделены составы, подробно исследуемые в настоящей работе.

происходит снижение эффекта аномального соосаждения, и отличие содержания железа в составе НП по отношению к составу электролита не превышает 15–20%. Для НП $\text{Fe}_x\text{Ni}_y\text{Cu}_{(100-x-y)}$ при напряжении осаждения <1.1 В превалирует содержание Ni, что может быть связано с его более высоким относительно Fe электродным потенциалом. С повышением напряжения осаждения эффект аномального соосаждения железа увеличивается, и среднее процентное содержание Fe относительно Ni в НП достигает 69%, что в 2 раза превышает таковое в электролите. Таким образом, при увеличении напряжения аномальное осаждение Fe в кобальтовом электролите снижается, в то время как в никелевом электролите увеличивается. В целом можно сделать вывод о том, что, несмотря на наличие сложных эффектов, рост трехкомпонентных НП по предложенному способу дает прогнозируемый результат и имеет хорошую повторяемость.

Результаты рентгенофазового анализа. Для исследований методом РФА выбраны образцы $\text{Fe}_x\text{Co}_y\text{Cu}_{(100-x-y)}$ и $\text{Fe}_x\text{Ni}_y\text{Cu}_{(100-x-y)}$ с наименьшим и наибольшим содержаниями Cu (5, 25% для $\text{Fe}_x\text{Co}_y\text{Cu}_{(100-x-y)}$ и 8, 26% для $\text{Fe}_x\text{Ni}_y\text{Cu}_{(100-x-y)}$), а также промежуточные составы с содержаниями Cu ~ 10 и 15% соответственно. На рис. 4 представлены рентгенограммы исследуемых образцов. На рентгенограммах образцов $\text{Fe}_x\text{Co}_y\text{Cu}_{(100-x-y)}$ (рис. 4а) присутствует пик при $2\theta \sim 44.8^\circ$, соответствующий плоскости (110) ОЦК FeCo. Положение дифракционного пика согласуется с данными [15] для НП состава $(\text{FeCo})_{1-x}\text{Cu}_x$ ($x = 0.1-0.5$).

На рентгенограммах образцов $\text{Fe}_x\text{Ni}_y\text{Cu}_{(100-x-y)}$ (рис. 4б) присутствуют пики при $2\theta \sim 43.0^\circ-43.3^\circ$, $50.1^\circ-50.4^\circ$. Дифракционные пики при $2\theta = 43.04^\circ$, 50.3° соответствуют кристаллическим плоскостям

(110) и (200) FeNi, а дифракционные пики при $2\theta = 43.3^\circ$, 50.4° – плоскостям (110) и (200) FeCu. При этом наблюдается смещение пиков при $2\theta \sim 43.0^\circ-43.3^\circ$, $50.1^\circ-50.4^\circ$ в сторону больших углов при увеличении содержания меди. Связано это, по-видимому, с увеличением содержания Cu в НП $\text{Fe}_x\text{Ni}_y\text{Cu}_{(100-x-y)}$, что приводит как к увеличению содержания фазы твердого раствора на основе FeCu в образцах, так и к образованию твердого раствора на основе FeNi с высоким содержанием железа. Все это приводит к смещению пиков в сторону больших углов. Похожее смещение пиков сплавов FeNiCu наблюдали в [16] при образовании сплавов с основными фазами FeNi и NiCu.

Положение пиков фазы твердого раствора на основе FeNi говорит о высоком содержании Fe в данной фазе. Положение пиков твердого раствора на основе FeCu может говорить о значительном избытке Cu в твердом растворе. Так, на один атом Fe в среднем приходится не менее четырех атомов Cu. Предварительный анализ по методу Ритвельда показал, что доля фазы FeCu в НП FeNiCu увеличивается с ~5–6% для $\text{Fe}_{61}\text{Ni}_{31}\text{Cu}_8$ до ~26–30% для $\text{Fe}_{39}\text{Ni}_{35}\text{Cu}_{26}$. Кроме того, присутствует незначительный аморфный пик при $2\theta \sim 46.3^\circ$, соответствующий твердому раствору на основе NiCu с содержанием Ni до 80%.

Таким образом, в случае НП состава $\text{Fe}_x\text{Co}_y\text{Cu}_{(100-x-y)}$ наблюдаются пики ОЦК FeCo, которые согласуются с пиками FeCoCu. В случае НП $\text{Fe}_x\text{Ni}_y\text{Cu}_{(100-x-y)}$ наблюдается смесь трех твердых растворов на основе: FeCu со значительным количеством Cu в твердом растворе (~1 : 4); FeNi со значительным содержанием Fe; NiCu с содержанием Ni не менее 80%. Данная фаза находится в аморфном или мелкокристаллическом состоянии.

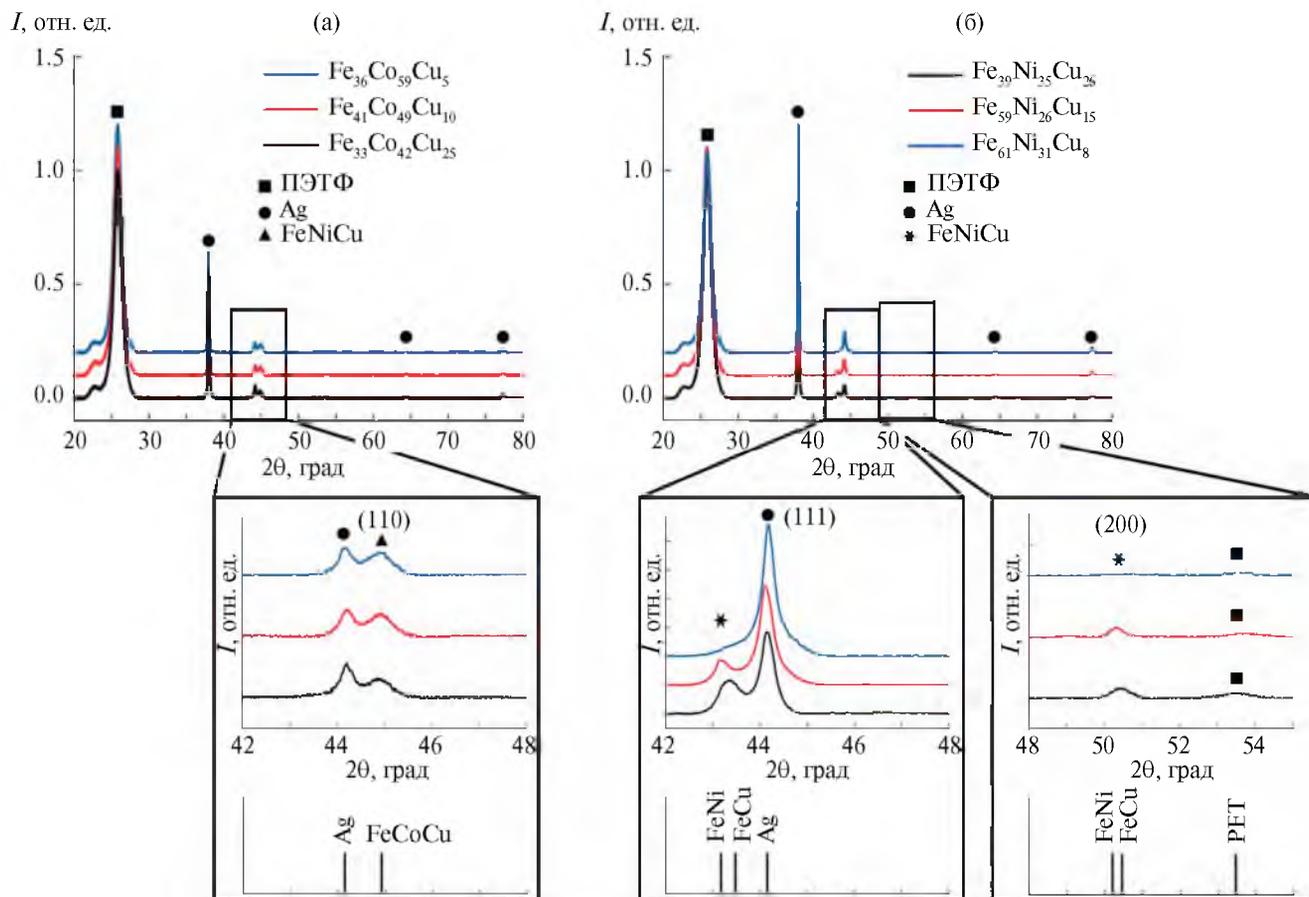


Рис. 4. Рентгеновские дифрактограммы образцов НП: а – $Fe_xCo_yCu_{(100-x-y)}$, б – $Fe_xNi_yCu_{(100-x-y)}$. На врезках представлены увеличенные области в интервалах 42° – 48° и дополнительно в интервале 48° – 55° для (б).

Мессбауэровская спектроскопия. Примеры мессбауэровских спектров исследованных образцов массивов НП, измеренных при комнатной температуре, демонстрируют характерную для магнитоупорядоченных ионов железа шестилинейную форму. На рис. 5 приведены мессбауэровские спектры исследованных образцов с составами $Fe_{36}Co_{59}Cu_5$ и $Fe_{39}Ni_{26}Cu_{15}$, измеренные с наилучшим качеством.

Спектр образца $Fe_{36}Co_{59}Cu_5$ может быть аппроксимирован одним секстетом S , сверхтонкие мессбауэровские параметры которого (табл. 2) в пределах погрешности обработки близки к параметрам, полученным в [17–19] для образцов массивов НП $FeCo$ с близкой стехиометрией, что вполне ожидаемо для состава НП с малым содержанием меди.

В спектре образца $Fe_{39}Ni_{26}Cu_{15}$ с наибольшим содержанием меди кроме магнитоупорядоченной компоненты присутствует парамагнитный вклад, и для аппроксимации спектра необходимо использовать суперпозицию (комбинацию) магнитного секстета S и парамагнитного дублета D .

Для секстета S значение среднего сверхтонкого магнитного поля на ядрах ^{57}Fe (табл. 2) составило

$\langle B_{hf} \rangle = 33.8(1)$ Тл. Это значение больше, чем величина поля $\langle B_{hf} \rangle \approx 29$ Тл, полученная в [19, 20] из мессбауэровских спектров образцов массивов НП $FeNi$ с концентрацией железа 25–44%. Вероятно, такое повышение величины среднего сверхтонкого магнитного поля может быть обусловлено изменением окружения атомов железа. Можно предположить, что в НП $FeNiCu$ с большим содержанием меди образуется фаза твердого раствора на основе $NiCu$ (что подтверждается и рентгеновскими данными). Вследствие этого происходит уменьшение числа ионов никеля в окружении железа, что и должно приводить к значениям сверхтонких магнитных полей на ядрах ^{57}Fe в диапазоне 33–34 Тл [21].

Причина появления дублета D до конца не ясна. Отметим, что близкими значениями мессбауэровских сверхтонких параметров обладают дублеты, соответствующие парамагнитным фазам оксидов железа, например $\beta-Fe_2O_3$. Однако полученные результаты РФА не подтвердили наличие фаз оксидов железа. Известно, что в равновесном состоянии Fe и Cu имеют очень малую взаимную растворимость в твердых телах и не образуют интерметаллических соединений [22, 23], а Ni и Cu легко образуют твердые растворы [24–26].

Таблица 2. Расчетные параметры мессбауэровских спектров для НП из тройных сплавов

Образец	Компонента (A , %)	$\langle B_{\text{лф}} \rangle$, Тл	δ , мм/с	ε , мм/с	Δ , мм/с	$\theta_{\text{ср}}$, град
$\text{Fe}_{36}\text{Co}_{59}\text{Cu}_5$	S (100%)	33.72(5)	0.047(10)	0.0002(2)		39(2)
$\text{Fe}_{39}\text{Ni}_{35}\text{Cu}_{26}$	S (69%)	33.8(1)	0.072(17)	-0.08(3)		49(2)
	D (31%)		0.317(26)		0.89(4)	

Примечание. Мессбауэровские параметры магнитоупорядоченного секстета S и парамагнитного дублета D : A – относительная площадь компоненты, $\langle B_{\text{лф}} \rangle$ – среднее сверхтонкое магнитное поле на ядрах ^{57}Fe , δ – изомерный сдвиг, ε – квадрупольное смещение в секстете, Δ – квадрупольное расщепление в дублете, $\theta_{\text{ср}}$ – оценка угла отклонения магнитного момента ионов железа от направления распространения γ -квантов

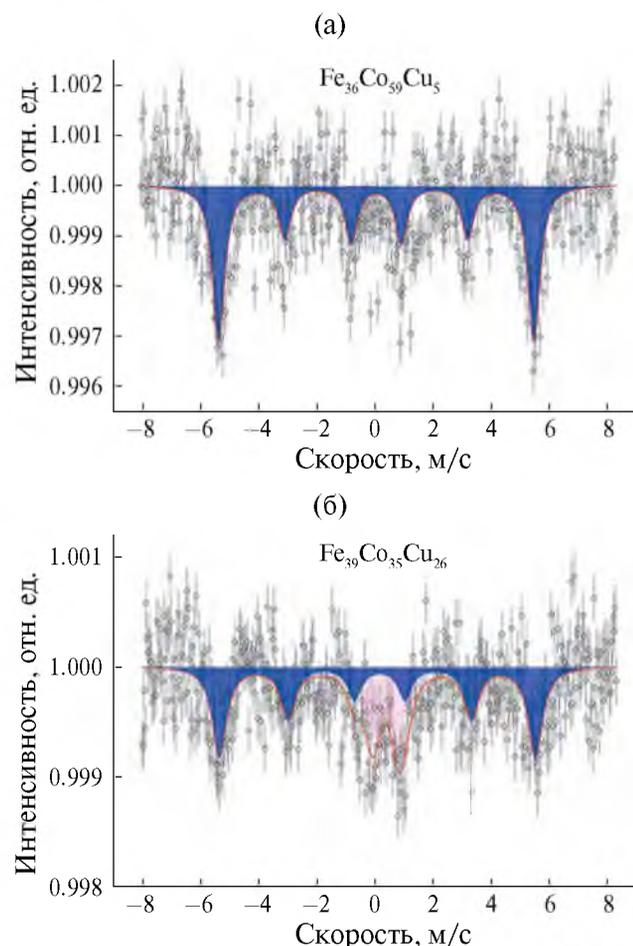


Рис. 5. Мессбауэровские спектры образцов НП: а – $\text{Fe}_{36}\text{Co}_{59}\text{Cu}_5$, б – $\text{Fe}_{39}\text{Ni}_{35}\text{Cu}_{26}$. Темным цветом обозначена ферромагнитная компонента, светлым – парамагнитная.

Значения сверхтонких параметров парамагнитного дублета D близки к значениям параметров дублета, наблюдавшегося ранее в НП, синтезированных в порах полимерных трековых мембран [27] и соответствовавших ионам железа в окружении ионов меди [28–32]. В настоящем случае можно предположить аналогичную литературе картину. Для корректного и однозначного определения фазовой принадлежности парамагнитной компоненты необходимо проведение дополнительных низкотемпературных мессбауэровских измерений.

Отметим, что отношение площадей секстета S и дублета D для образца $\text{Fe}_{39}\text{Ni}_{35}\text{Cu}_{26}$ ($A_S : A_D \approx 70 : 30$) хорошо согласуется с результатами РФА о количественном соотношении фаз твердых растворов на основе FeNi и FeCu .

Мессбауэровские спектры позволяют оценить и направления магнитных моментов атомов железа. Анализ значений относительных площадей линий магнитных секстетов тестовых мессбауэровских спектров указывает на то, что площади второй и пятой линий секстетов A_{25} не подчиняются соотношению площадей $A_{16} : A_{25} : A_{34} = 3 : 2 : 1$, характерному для шестилнейных мессбауэровских спектров магнитоупорядоченных поликристаллических образцов. Подобное отклонение, наблюдавшееся для массивов НП Fe , FeNi и FeCo , связано с формированием в процессе синтеза (роста) НП спонтанной намагниченности, направленной преимущественно вдоль их осей. Для образца НП $\text{Fe}_{36}\text{Co}_{59}\text{Cu}_5$ значение относительной площади A_{25} секстета S несколько меньше значения A_{34} . С учетом геометрии мессбауэровских измерений и разброса в углах отклонения осей пор полимерной матрицы, а значит, и осей НП от нормали к плоскости матрицы можно оценить угол $\theta_{\text{ср}}$. Здесь $\theta_{\text{ср}}$ – угол среднего отклонения направления магнитных моментов атомов железа от нормали к плоскости полимерной матрицы и направления распространения γ -квантов – составляет примерно 40° . В образце $\text{Fe}_{39}\text{Ni}_{35}\text{Cu}_{26}$ значение A_{25} в секстете S заметно больше значения A_{34} и близко к отношению $3 : 2 : 1$, что указывает на больший разброс направлений магнитных моментов ионов Fe – около 50° . Результаты оценки угла $\theta_{\text{ср}}$ представлены в табл. 2.

Исследование магнитных свойств. Для ряда образцов проведена вибрационная магнитометрия для двух конфигураций поля, из которой были получены основные магнитные характеристики НП: коэрцитивная сила (H_c) и приведенная остаточная намагниченность. Примеры полученных петель гистерезиса представлены на рис. 6.

Петли гистерезиса полученных образцов обоих сплавов не имеют характерной для одномерных наноструктур прямоугольной формы в направлении ООР. При этом они имеют сильный наклон и

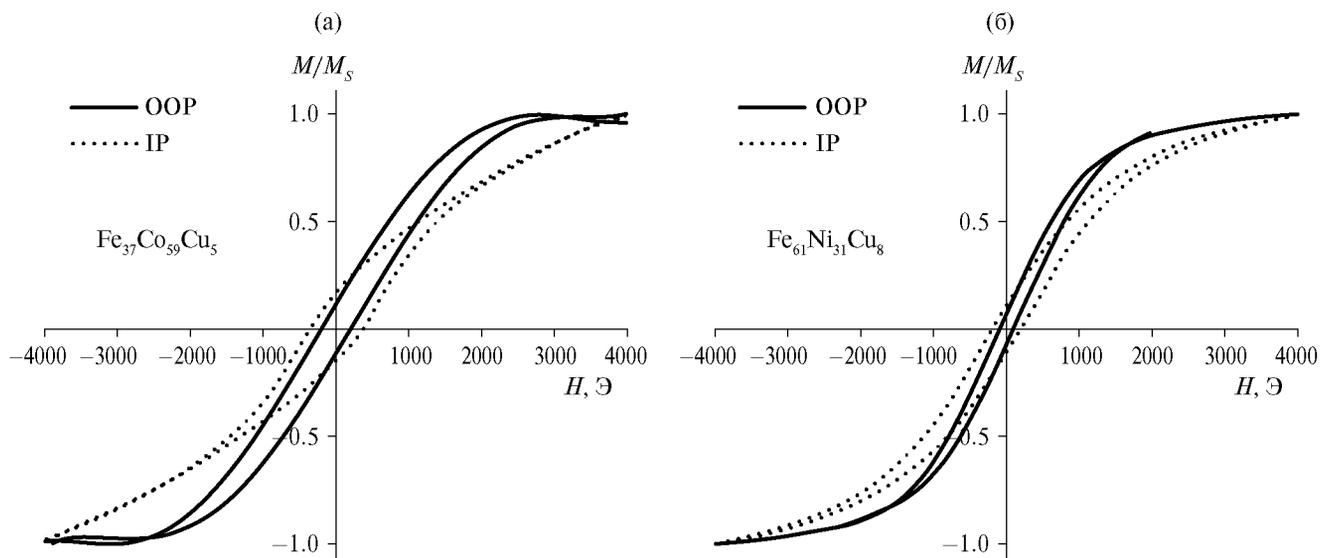


Рис. 6. Петли магнитного гистерезиса для НП: а – $\text{Fe}_{36}\text{Co}_{39}\text{Cu}_5$, б – $\text{Fe}_{61}\text{Ni}_{31}\text{Cu}_8$.

высокие поля насыщения для обоих направлений поля, что согласуется с разориентацией магнитных моментов в НП. Дополнительным фактором является то, что большая часть НП наклонена к нормали поверхности мембраны, т.е. измерения проводятся под углом к оси НП. Большой угол наклона петель, по-видимому, также может быть обусловлен значительным магнитодипольным взаимодействием между НП в матрице, так как расстояния между порами меньше 200 нм, т.е. порядка диаметра пор [33]. Перекрещивание НП также усиливает магнитодипольное взаимодействие, что подтверждается исследованиями ферромагнитного резонанса на системах перекрещивающихся НП, где обнаружены уширение резонансной кривой и увеличение эффективного поля анизотропии [34]. В области пересечения НП внутри матриц могут формироваться сложные доменные структуры с вихревым распределением намагниченности, что объясняет существенную разориентацию магнитных моментов и приводит к уменьшению остаточной намагниченности [35].

Величина H_c оказывается большей в направлении IP для всех образцов. Если предположить, что средний угол отклонения намагниченности от направления OOP равен α , то коэрцитивная сила в направлении OOP $H_c = H_{c0}/\cos\alpha$, тогда как для направления IP $H_c = H_{c0}/\sin\alpha$, где H_{c0} соответствует H_c за счет смещения доменов для параллельной ориентации магнитного поля и оси легкого намагничивания. То есть при $\alpha < 45^\circ$ значение H_c для направления IP оказывается выше. Процессы, связанные с когерентным вращением намагниченности, на начальных этапах перемагничивания должны быть несущественны. Петли гистерезиса для НП FeNiCu почти идентичны в обоих направлениях, что обусловлено хаотической ориентацией магнитных моментов.

Максимальное значение H_c для НП FeCoCu достигается при поле в конфигурации IP и содержания меди 6 ат. % и составляет 370 Э, что превышает значения H_c для бинарного сплава FeCo с аналогичным отношением элементов [36]. Отметим, что это увеличение достигнуто при случайном выборе концентрации, и можно предположить, что дальнейшая работа в этом направлении позволит добиться значительно большего эффекта. Также отметим, что длина НП FeCoCu не превышает 4 мкм: можно предположить, что при большей длине НП значения H_c могут возрасти за счет большего вклада эффекта анизотропии формы.

Для НП FeNiCu максимальное значение H_c (275 Э) достигается при содержании 9 ат. % Cu в НП. Аналогично для НП из сплавов системы FeCoCu изменение H_c может быть связано с изменениями кристаллической структуры НП. Схожие эффекты наблюдаются в других нанокристаллических материалах на основе FeNiCu [37], а также с присутствием фаз, отличных от FeNiCu.

При увеличении количества меди в составе НП дополнительный вклад в изменение магнитных свойств может вносить и изменение длин НП. Для полной характеристики образцов необходимо проанализировать зависимости, полученные для НП с одинаковой длиной, для исключения возможности влияния изменения вклада магнитной анизотропии формы в магнитные свойства НП.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что предложенный метод получения НП FeCoCu и FeNiCu, при котором используется электролит одного состава, а изменение соотношений элементов в НП достигается за счет условий роста (напряжения), позволяет предсказуемо

регулировать состав НП. Определены условия для получения трехкомпонентных НП с заданным составом при использовании этого метода.

Результаты РФА показали для первого состава образование трехкомпонентного твердого раствора FeCoCu. Во втором случае образуются НП из смеси фаз твердого раствора на основе: FeCu с содержанием Cu до 80%, FeNi с высоким содержанием Fe, а также NiCu с содержанием Ni до 80% предположительно в аморфном или мелкокристаллическом состоянии. Все это приводит к смещению наблюдаемого пика на рентгенограммах в сторону больших углов. Предварительный анализ по методу Ритвелда показал, что доля фазы твердого раствора на основе FeCu относительно FeNi увеличивается с ~5–6% для Fe₆₁Ni₃₁Cu₈ до ~26–30% для Fe₃₉Ni₃₅Cu₂₆, что соотносится с данными мессбауэровской спектроскопии.

На основании данных магнитометрии можно сделать вывод о том, что сходство кривых гистерезиса при продольном и поперечном приложении внешнего магнитного поля в основном обусловлено разориентацией магнитных моментов в НП, а не отсутствием их анизотропных свойств, что подтверждается данными мессбауэровской спектроскопии. В мессбауэровских спектрах FeNiCu проявляется парамагнитная фаза (31%) и ферромагнитная фаза (69%).

Таким образом, переход от НП из двухкомпонентных сплавов к НП из трехкомпонентных сплавов дает дополнительную возможность изменения магнитных свойств, например достижения изотропности магнитных свойств или повышения коэрцитивной силы, что в дальнейшем может иметь потенциал применения в элементах магнитной спинтроники, гибкой электроники и сенсорики, а также в энергонезависимой памяти.

Синтез и часть РЭМ-исследований НП проведены при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 22-22-00983). Магнитные измерения проведены на базе Национального исследовательского технологического университета МИСИС в рамках программы “Приоритет 2030” (проект К6-2022-043). Часть РЭМ-исследований, уточнение элементного состава, рентгеновские и мессбауэровские исследования проведены в рамках выполнения государственного задания НИЦ “Курчатовский институт”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Tabrett C.P., Sare I.R., Ghomaschi M.R.* // *Int. Mater. Rev.* 1996. V. 41. № 2. P. 59. <https://doi.org/10.1179/imr.1996.41.2.59>
2. *Hume-Rothery F.R.S.W., Coles B.R.* // *Adv. Phys.* 1954. V. 3. № 10. P. 149. <https://doi.org/10.1080/00018735400101193>
3. *Jiles D.C.* // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 1994. V. 27. № 1. P. 1. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/27/1/001>
4. *Slater J.C.* // *J. Appl. Phys.* 1937. V. 8. № 6. P. 385. <https://doi.org/10.1063/1.1710311>
5. *James P., Eriksson O., Johanson B. et al.* // *Phys. Rev. B.* 1999. V. 59. № 1. P. 419. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.59.419>
6. *Cooper E.I., Bonhote C., Heidmann J. et al.* // *IBM J. Res. Dev.* 2005. V. 49. № 1. P. 103. <https://doi.org/10.1147/rd.491.0103>
7. *Bran C., Ivanov Yu.P., García J. et al.* // *J. Appl. Phys.* 2013. V. 114. № 4. P. 043908. <https://doi.org/10.1063/1.4816479>
8. *Palmero E.M., Salikhov R., Wiedwald U. et al.* // *Nanotechnology.* 2016. V. 27. № 36. P. 365704. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/27/36/365704>
9. *Bran C., Palmero E.M., del Real R.P. et al.* // *Phys. Status Solidi. A.* 2014. V. 211. № 5. P. 1076. <https://doi.org/10.1002/pssa.201300766>
10. *Хайретдинова Д.Р., Долуденко И.М., Панина Л.В. и др.* // *ФТТ.* 2022. Т. 64. № 9. С. 1144. <https://doi.org/10.21883/ФТТ.2022.09.52798.24НН>
11. *Глушка Н.Л.* // *Общая химия. М.: Интеграл пресс,* 2008. С. 281.
12. *Mansouri N., Benbrahim-Cherief N., Chainet E. et al.* // *J. Magn. Magn. Mater.* 2020. V. 493. P. 165746. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2019.165746>
13. *Долуденко И.М.* // *Перспективные материалы.* 2021. № 8. С. 74. <https://doi.org/10.30791/1028-978X-2021-8-74-80>
14. *Загорский Д.Л., Долуденко И.М., Хайретдинова Д.Р.* // *Мембраны и мембранные технологии.* 2023. Т. 13. № 2. С. 137. <https://doi.org/10.31857/S2218117223020074>
15. *Ahmad N., Shafiq M.Z., Khan S. et al.* // *J. Supercond. Nov. Magn.* 2020. V. 33. P. 1495. <https://doi.org/10.1007/s10948-019-05394-0>
16. *Shuai L., Liuting Z., Fuying W. et al.* // *Chinese Chem. Lett.* 2024. P. 109566. <https://doi.org/10.1016/j.ccllet.2024.109566>
17. *Фролов К.В., Загорский Д.Л., Любутин И.С. и др.* // *Письма в ЖЭТФ.* 2017. Т. 105. № 5. С. 297. <https://doi.org/10.7868/S0370274X17050095>
18. *Загорский Д.Л., Фролов К.В., Бедин С.А. и др.* // *ФТТ.* 2018. Т. 60. № 11. С. 2075. <https://doi.org/10.21883/ФТТ.2018.11.46642.08NN>
19. *Долуденко И.М., Загорский Д.Л., Фролов К.В. и др.* // *ФТТ.* 2020. Т. 62. № 9. С. 1464. <https://doi.org/10.21883/ФТТ.2020.09.49772.04НН>
20. *Frolov K.V., Chuev M.A., Lyubutin I.S. et al.* // *J. Magn. Magn. Mater.* 2019. V. 489. P. 165415. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2019.165415>
21. *Valderruten J.F., Alcázar G.A.P., Greneche J.M.* // *J. Phys.: Condens. Matter.* 2008. V. 20. № 48. P. 485204. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/20/48/485204>

22. Chien C.L., Liou S.H., Kofalt D. et al. // Phys. Rev. B. 1986. V. 33. № 5. P. 3247.
https://doi.org/10.1103/PhysRevB.33.3247.
23. Miedema A. // Int. J. Mater. Res. 1979. V. 70. № 6. P. 345.
https://doi.org/10.1515/ijmr-1979-700601
24. Klassert A., Tikana L. // Corrosion behaviour and protection of copper and aluminium alloys in seawater. Cambridge: Woodhead Publishing Ltd, 2007. P. 47.
25. Банных О.А., Будберг П.Б., Алисова С.П. и др. Диаграммы состояния двойных и многокомпонентных систем на основе железа. М.: Металлургия, 1986. 440 с.
26. Шухардин С.В. Двойные и многокомпонентные системы на основе меди. М.: Наука, 1979. 248 с.
27. Фролов К.В., Загорский Д.Л., Любутин И.С. и др. // Письма в ЖЭТФ. 2014. Т. 99. № 9. С. 6556.
https://doi.org/10.7868/S0370274X14100038
28. Campbell S.J., Clark P.E., Liddell P.R. // J. Phys. F: Met. Phys. 1972. V. 2. № 5. P. L114.
https://doi.org/10.1088/0305-4608/2/5/006
29. Herr U., Jing J., Gonser U. et al. // Solid State Commun. 1990. V. 76. № 2. P. 197.
https://doi.org/10.1016/0038-1098(90)90542-J
30. Roy M.K., Verma H.C. // J. Magn. Magn. Mater. 2004. V. 270. № 1–2. P. 186.
https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2003.08.017
31. Verma H.C. // Indian J. Pure Ap. Phys. 2006. V. 45. P. 851.
32. Gavriluk A.G., Aksenov S.N., Sadykov R.A. и др. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. ис- след. 2014. № 12. С. 16.
https://doi.org/10.7868/S0207352814120087
33. Carignan L.-P., Lacroix C., Ouimet A. et al. // J. Appl. Phys. 2007. V. 102. № 2. P. 023905.
https://doi.org/10.1063/1.2756522
34. Araujo E., Encinas A., Velasquez-Galvan Y. et al. // Nanoscale. 2015. V. 7. № 4. P. 1485.
https://doi.org/10.1039/C4NR04800H
35. Burks E.C., Gilbert D.A., Murray P.D. et al. // Nano Lett. 2020. V. 21. № 1. P. 716.
https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.0c04366
36. Panina L.V., Zagorskiy D.L., Shymyskaya A. et al. // Phys. Status Solidi. A. 2022. V. 219. № 3. P. 2100538.
https://doi.org/10.1002/pssa.202100538
37. Younes A., Dilmi N., Khorchef M. et al. // Appl. Surf. Sci. 2018. V. 446. P. 258.
https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.12.160

NANOWIRES MADE OF TERNARY ALLOYS – SYNTHESIS FEATURES AND MAGNETIC PROPERTIES

© 2024 D. R. Khairetdinova^{a,b,c,*}, I. M. Doludenko^b, I. V. Perunov^b,
I. S. Volchkov^b, L. V. Panina^c, D. L. Zagorskiy^b, K. V. Frolov^b, V. M. Kanevskii^b

^aSmart Sensors Laboratory, Department of Electronic Materials Technology, National University of Science and Technology MISIS, Moscow, Russia

^bShubnikov Institute of Crystallography of Kurchatov Complex of Crystallography and Photonics of NRC “Kurchatov Institute”, Moscow, Russia

^cNational University of Science and Technology “MISIS,” Moscow, Russia

*e-mail: hairtdr@gmail.com

Abstract. Nanowires of $\text{Fe}_x\text{Co}_y\text{Cu}_{(100-x-y)}$ and $\text{Fe}_x\text{Ni}_y\text{Cu}_{(100-x-y)}$ alloys have been studied. The features of obtaining such structures by the matrix synthesis method have been investigated. Elemental analysis of nanowires grown at sequentially increasing voltages revealed a significant decrease in the amount of copper, as well as a change in the ratio of the main magnetic elements. X-ray phase analysis showed that FeCoCu is a three-component solid solution, while FeNiCu contains three phases of solid solutions: FeCu with copper content up to 80%, FeNi with high iron content, and NiCu in an amorphous or fine-crystalline state with nickel content up to 80%. Mössbauer spectroscopy revealed that the addition of copper can lead to a change in the angle of magnetic moment misalignment in nanowires, which correlates with magnetometry data.

УДК 548.4

АНОМАЛЬНОЕ УПРОЧНЕНИЕ ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ НЕУПОРЯДОЧЕННЫХ КРИСТАЛЛОВ

© 2024 г. Б. В. Петухов^{1,*}

¹Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова Курчатовского комплекса кристаллографии и фотоники НИЦ “Курчатовский институт”, Москва, Россия

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

Поступила в редакцию 15.05.2024 г.

После доработки 21.05.2024 г.

Принята к публикации 21.05.2024 г.

Изучена природа повышения прочности неупорядоченных двухкомпонентных твердых растворов по сравнению с материалами, состоящими из атомов одного компонента. С этой целью рассчитан вклад экстремальных флуктуаций в распределение атомов раствора, создающих препятствия для движения дислокационных перегибов (кинков). Показано, что медленное – степенное – убывание вероятности больших задержек на таких препятствиях приводит к аномальной кинетике кинков. Она сопровождается замедлением движения дислокаций. Это может быть причиной упрочнения материала.

DOI: 10.31857/S0023476124050141, EDN: ZBSPKJ

ВВЕДЕНИЕ

Поиск материалов с нужными для конкретных приложений свойствами требует расширения базы кристаллов, находящихся в круге внимания исследователей. Переход от однокомпонентных кристаллов к многокомпонентным значительно увеличивает возможности подбора материала с оптимальными характеристиками. В плане повышения прочности большой интерес в последние годы привлекают неупорядоченные твердые растворы, в том числе высокоэнтропийные сплавы. Однако описание механических свойств таких материалов начиная от динамики дислокаций требует нетрадиционных подходов с широким привлечением статистических методов и теории случайных процессов. Такое описание далеко от завершения.

Механизмы упрочнения твердых растворов различны для материалов с разной микроструктурой, в которых дислокации движутся в различных энергетических ландшафтах. В настоящей работе рассмотрены материалы с высоким потенциальным рельефом кристаллической решетки, называемым также барьерами Пайерлса [1–3]. К ним относятся полупроводники, металлы с объемно-центрированной кубической (ОЦК) решеткой, интерметаллиды, некоторые щелочно-галоидные кристаллы и другие [2]. Многие из этих материалов образуют непрерывные твердые растворы во всем диапазоне концентраций компонентов: KCl–KBr [4], ОЦК-металлы [5]. В микроэлектронике важную роль играет твердый раствор GeSi [6, 7]. В качестве

одной из актуальных тенденций материаловедения можно отметить переход от однокомпонентных материалов как основы к многокомпонентным, в которых каждый компонент играет примерно одинаково важную роль. Количество работ, посвященных так называемым высокоэнтропийным сплавам, поистине неисчислимо в связи с ожиданиями их полезности в разнообразных приложениях. Укажем только несколько обзоров [8–11]. Промежуточной стадией перехода к многокомпонентным материалам, уже позволяющей выявить некоторые важные механизмы, которые приводят к повышению их прочности, является изучение бинарных кристаллических твердых растворов.

Твердые растворы, состоящие из атомов даже с мало различающимися размерами (до 5%), могут заметно превосходить по величине деформирующего напряжения материалы из компонента одного из сортов, что делает их перспективными для высокотемпературных приложений [12]. Исследованию аспектов механизмов подвижности дислокаций, а точнее подвижности элементарных носителей пластической деформации – дислокационных перегибов (кинков), в неупорядоченных двухкомпонентных кристаллах посвящена настоящая работа.

ОПИСАНИЕ МОДЕЛИ

Рассмотрим кристаллический материал, состоящий из атомов двух сортов *A* и *B*, сравнительно мало различающихся своими химическими и

геометрическими параметрами, что является условием образования непрерывного твердого раствора. Отсутствие тенденции к сегрегации и расслоению позволяет моделировать такие материалы, как хаотические твердые растворы. Также предположим, что однокомпонентные кристаллы, состоящие из атомов одного сорта, обладают высоким собственным потенциальным рельефом решетки, препятствующим перемещению дислокаций. Для перехода дислокации в метастабильном положении из одной долины потенциального рельефа в соседнюю требуются тепловая флуктуация с образованием пары кинков и их расхождение вдоль дислокационной линии [1–3]. В составном кристалле с мало различающимися атомами и потенциальным рельефом решетки, близким к исходным рельефам, естественно принять к рассмотрению тот же кинковый механизм движения дислокаций с учетом описываемого ниже ограничения.

В неупорядоченном твердом растворе конкурирующим механизмом торможения дислокаций может быть сетка локальных центров зацепления, создаваемых отдельными атомами раствора. В [3] в качестве критерия преобладания кинкового механизма рассматривали условие, когда напряжение Пайерлса σ_p превышает независимо вычисленное напряжение продавливания дислокации через сетку локальных препятствий σ_F (порог перколяции), оцениваемое по порядку величины как $\sigma_F \sim \sqrt{\frac{c}{ka}}(u/a^2)^{3/2}$. Здесь u – вносимое атомом раствора возмущение в энергетический рельеф, k – энергия единицы длины дислокации, a – период решетки вдоль дислокации, σ_p – напряжение, снимающее барьеры Пайерлса. Критерий $\sigma_p > \sigma_F$ можно преобразовать к несколько иному виду:

$$u < E_k^{4/3}/(cka)^{1/3}, \quad (1)$$

где E_k – энергия кинка. Это условие легко выполняется для разбавленных твердых растворов с $c \ll 1$, но чтобы кинковый механизм преобладал во всей области концентраций вплоть до $c \sim 1$, локальное возмущение должно быть малым по сравнению с $E_k^{4/3}/(ka)^{1/3}$. Так как $E_k \leq ka$, u может составлять лишь относительно небольшую долю энергии кинка.

В соответствии с подходом, предложенным для описания высокоэнтропийных сплавов [13], примем за отправную точку некоторый гипотетический “средний” материал, обладающий периодическим потенциальным рельефом кристаллической решетки $U(y)$ в расчете на единицу длины дислокации. Здесь y – координата, перпендикулярная выбранной долине кристаллической решетки, координату вдоль дна долины обозначим x . Во всяком случае в большей области изменения концентраций атомов раствора параметры, характеризующие прочность

двухкомпонентного материала, намного превосходят разницу между такими параметрами для однокомпонентных материалов, так что последней будем пренебрегать. Также будем пренебрегать нередко встречающимися при низких концентрациях раствора явлениями разупрочнения на стадии зарождения пар кинков [14, 15].

Для описания элементарных актов движения дислокаций достаточно рассматривать две соседние долины в потенциальном рельефе кристалла, различающиеся периодом решетки h . В неупорядоченном твердом растворе с хаотическим распределением составляющих атомов вносимые конкретными атомами искажения накладывают случайный потенциальный рельеф на периодические барьеры Пайерлса. Атомы имеют средние концентрации, обозначаемые как $c_A = c$ и $c_B = 1 - c_A = 1 - c$ и меняющиеся от нуля до единицы.

Расчет удобно проводить в дискретном представлении, как в [16]. Следим за атомами, привязанными либо к первой (нижней на рис. 1) долине, либо ко второй (верхней, отстоящей на h). В каждом узле расположен атом либо сорта A , либо сорта B . При заполнении двух долин кристаллической решетки встречаются четыре варианта конфигураций пар атомов в зависимости от относительного расположения находящихся друг над другом атомов разных сортов (рис. 1).

Конфигурации с одинаковыми атомами друг над другом в обеих долинах не меняют энергии дислокации при перемещении через них кинка, конфигурации с различными атомами меняют эту энергию. Вообще перемещение через одинаковое число атомов разных сортов, как, например, на рис. 1, приводит к энергетически эквивалентному состоянию дислокации. Это соответствует одинаковому по величине и противоположному по знаку изменению энергии дислокации, связанному с атомами раствора в той или иной из рассматриваемых долин решетки. Эта величина обозначается как u .

Введем случайные величины ξ_i , равные единице, если в узле i первой долины есть атом сорта A ,

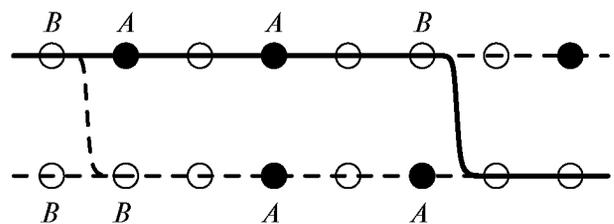


Рис. 1. Иллюстрация перемещения кинка через хаотически распределенные атомы раствора из начального положения (штриховая линия) в конечное (сплошная линия). Пустые кружки показывают атомы компонента B , закрашенные – компонента A . Отмечены четыре возможные конфигурации атомов в соседних долинах кристаллической решетки, вносящие различные вклады в потенциальный рельеф для перемещения кинка.

над которым во второй долине атом другого сорта (B , обозначим такую конфигурацию AB), равные минус единице, если расположение атомов противоположное, и равные нулю, если оба атома одного сорта (такие конфигурации обозначим AA и BB). Вероятности того, что $\xi_i = 1$ или -1 равны $c(1-c)$, вероятность того, что $\xi_i = 0$ есть $c^2 + (1-c)^2$.

Полагая началом дислокационного сегмента $x = 0$, что допустимо в силу статистической однородности задачи, имеем в дискретном представлении $x \approx ja$, $L = Na$. Запишем энергию сегмента при случайном расположении атомов раствора без учета внешней движущей силы как

$$E_r(x) = \sum_{i=0}^j u \xi_i = u(n_1 - n_2), \quad (2)$$

где n_1 и n_2 – случайные числа на рассматриваемом дислокационном сегменте от нуля до x конфигураций AB и BA соответственно. Задачей является изучение статистических свойств динамики кинков в хаотическом потенциальном рельефе (2).

СРЕДНЕЕ ВРЕМЯ ПРЕОДОЛЕНИЯ ПРЕПЯТСТВИЙ, СОЗДАВАЕМЫХ СЛУЧАЙНЫМИ СКОПЛЕНИЯМИ В РАСПРЕДЕЛЕНИИ АТОМОВ РАСТВОРА

Время задержки на препятствии чаще всего описывают формулой Аррениуса $\tau = \tau_0 \exp(U_{\max}/kT)$, где U_{\max} – высота максимума потенциала барьера, отсчитанная от предшествующего минимума, k – постоянная Больцмана, T – температура, τ_0 – не слишком важный для дальнейшего полуквантитативного-полукачественного анализа предэкспоненциальный фактор. В неупорядоченном материале высоты барьеров представляют собой спектр случайных значений энергии, для изучения статистических свойств которого будем использовать общее выражение [17]:

$$\tau = C \int_0^L \exp[E(x)/kT] dx, \quad (3)$$

где C – нормировочная постоянная, о которой речь будет ниже.

В рассматриваемом случае $E(x) = E_r(x) - Fx$. За среднее время преодоления препятствия $\langle \tau \rangle = \langle C \int_0^L \exp[E(x)/kT] dx \rangle$, если пренебречь второстепенным влиянием фактора C , случайный потенциал $E_r(x)$ входит под интеграл в виде $\langle \exp(E_r(x)/kT) \rangle = \langle \exp\left\{ \frac{u}{kT} \sum_{i=0}^j \xi_i \right\} \rangle$. Проводя усреднение с учетом независимости величин ξ_i в разных узлах хаотического раствора, получаем

$$\begin{aligned} \langle \exp\left\{ \frac{u}{kT} \sum_{i=0}^j \xi_i \right\} \rangle &= \prod_{i=0}^j \langle \exp\left\{ \frac{u}{kT} \xi_i \right\} \rangle \approx \\ &\approx \{1 + [\exp(\frac{u}{kT}) + \exp(-\frac{u}{kT}) - 2]c(1-c)\}^{j/a}. \end{aligned}$$

Для сходимости интеграла в $\langle \tau \rangle$ при $L \rightarrow \infty$, чтобы среднее время преодоления препятствия было конечным, требуется

$$F > F_c = (kT/a) \ln\{1 + [\exp(\frac{u}{kT}) + \exp(-\frac{u}{kT}) - 2]c(1-c)\}. \quad (4)$$

При $F < F_c$ и $L \rightarrow \infty$ среднее время задержки на флуктуациях плотности атомов раствора неограниченно возрастает, что свидетельствует об изменении характера миграции кинков. Определяемые соотношением (4) границы своеобразного кинетического фазового перехода по движущей силе и температуре иллюстрирует рис. 2. Чтобы полнее представить причины и характер этой более медленной миграции, нужно изучить поведение функции распределения больших времен задержек кинков на вариациях потенциального рельефа неупорядоченного твердого раствора.

ФУНКЦИЯ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ БОЛЬШИХ ВРЕМЕН ЗАДЕРЖЕК КИНКОВ НА СЛУЧАЙНЫХ ПРЕПЯТСТВИЯХ, ОБРАЗОВАННЫХ ФЛУКТУАЦИЯМИ КОНЦЕНТРАЦИИ АТОМОВ РАСТВОРА

Вариация энергии $E_r(x)$ при перемещении кинка вдоль линии дислокации представляет собой случайное блуждание по шкале энергии, подобное броуновскому движению [18]. Закономерностям случайных процессов такого типа и более общих в последнее время уделяют большое внимание, соответствующая теория хорошо разработана [18–23]. Аналогия с процессом Винера с дрейфом использована в [24, 25] и неявно в [26]. Более общий случайный процесс рассматривали в [27–29]. В [27] в частном случае значений параметров, сводящемся к процессу Винера с дрейфом, полностью была рассчитана функция распределения времен задержек. Хаотический рельеф Пайерлса для многокомпонентных сплавов изучали в [30, 31].

В [27] было также обнаружено, что характеризовать перемещение кинков локальной скоростью в случайном рельефе можно лишь в ограниченной области параметров. Имеется в виду, что вне этой области торможение кинков определяется не типичными барьерами, образованными флуктуациями рельефа в массе, а наиболее сильным – экстремальным – барьером, встречающимся на всей длине пробега. То есть перемещение кинков имеет ярко выраженный гетерогенный характер, сопровождающийся неограниченным ростом среднего времени задержки на случайных препятствиях с увеличением интервала движения. Подобное поведение можно ожидать и в рассматриваемой ситуации при соответствующих значениях параметров, определяемых ниже.

Так как главный интерес представляет вероятность больших времен задержек, расчет нагляднее всего проводить методом “оптимальной флуктуации”. Этот метод, разработанный в теории энергетических спектров неупорядоченных систем [32],

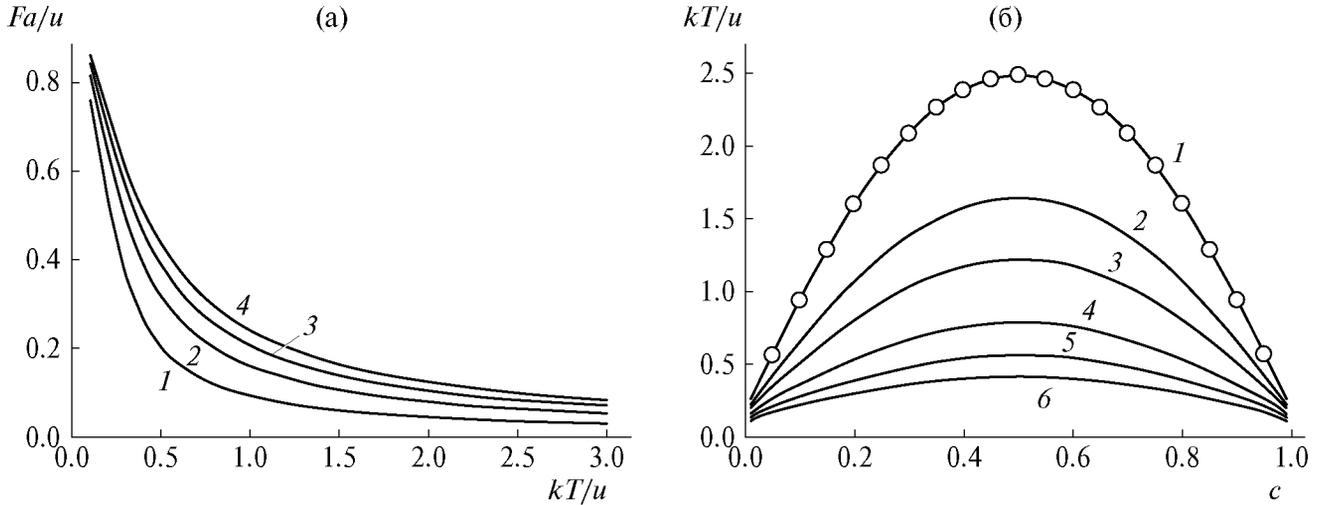


Рис. 2. Пороговое напряжение (а) в зависимости от температуры $T_u = kT/u$ при различных концентрациях атомов раствора c : 0.1 (1), 0.2 (2), 0.3 (3), 0.4 (4). Пороговая температура (б) в зависимости от концентрации атомов раствора при различных значениях безразмерной движущей силы Fa/u : 0.1 (1), 0.15 (2), 0.2 (3), 0.3 (4), 0.4 (5), 0.5 (6). Расчет с помощью соотношения (4) (сплошные линии) и альтернативный расчет (кружки), приводящий к условию $\delta = 1$, как и зависимость порогового напряжения от концентрации атомов раствора.

эффективен при расчетах вероятностей больших отклонений случайных величин и заключается в нахождении наиболее вероятных флуктуаций неупорядоченности, приводящих к требуемой величине интересующего параметра. Рассмотрим некоторую флуктуацию концентрации атомов раствора, повышающую энергию дислокации и, следовательно, создающую барьер для перемещения кинка с заданным временем задержки t . В соответствии с законом Аррениуса время задержки связано с высотой барьера E соотношением $t = t_1 \exp(E/kT)$, где t_1 – некоторый малосущественный предэкспоненциальный фактор, оцениваемый ниже. Такая высота барьера может быть обеспечена при различных параметрах флуктуации: протяженности $l = aN$ и содержании n_1 конфигураций атомов типа AB и n_2 конфигураций типа BA с остальными конфигурациями типа AA и BB . Распределение этих конфигураций в пределах оптимальной флуктуации однородно, так что параметров всего три. Так как высоту барьера, как и время задержки, считают заданной, эти параметры подчинены условию $E = un_1 - un_2 - FaN$, но в остальном два из трех можно выбирать произвольно. Задачей является поиск флуктуаций, встречающихся наиболее часто, т.е. с максимальной вероятностью.

Вероятность флуктуации, содержащей на длине $l = aN$ n_1 конфигураций атомов типа AB и n_2 конфигураций типа BA с остальными конфигурациями типа AA и BB , есть

$$P = \exp(S) = \frac{N!}{n_1!n_2!(N - n_1 - n_2)!} \times [c(1 - c)]^{n_1+n_2} [c^2 + (1 - c)^2]^{N-n_1+n_2}, \quad (5)$$

где S – энтропия. Будем искать флуктуацию с соотношением параметров, отвечающих максимальной

энтропии. Флуктуации, создающие большие времена задержек, содержат много атомов, поэтому выражение для S может быть записано с использованием формулы Стирлинга:

$$S = S_1 + S_2, \quad (6)$$

$$S_1 = N \ln N/e - n_1 \ln n_1/e - n_2 \ln n_2/e - (N - n_1 - n_2) \ln [(N - n_1 - n_2)/e],$$

$$S_2 = (n_1 + n_2) \ln [c(1 - c)] + (N - n_1 - n_2) \ln [c^2 + (1 - c)^2],$$

где $e \approx 2.71828\dots$ – число Эйлера.

Учтем в выражении для энтропии условие фиксированности высоты барьера $E = un_1 - un_2 - FaN$, заменив переменные $n_1 = Ny$, $n_2 = Nz$ и исключив $N = [un_1 - un_2 - k \ln(t/t_1)]/Fa = (kT/u) \ln(t/t_1)/(y - z - Fa/u)$. Получаем

$$S = (kT/u) \ln(t/t_1) F(y, z), \quad (7)$$

где

$$F(y, z) = [f_1(y, z) + f_2(y, z)] / (y - z - Fa/u). \quad (8)$$

$$f_1(y, z) = -y \ln y - z \ln z - (1 - y - z) \ln(1 - y - z),$$

$$f_2(y, z) = (y + z) \ln [c(1 - c)] + (1 - y - z) \ln [c^2 + (1 - c)^2].$$

Максимум энтропии соответствует максимуму функции $F(y, z)$ по y и z , определяемому условиями экстремальности

$$\frac{dF(y, z)}{dy} = \frac{dF(y, z)}{dz} = 0. \quad (9)$$

Из этих условий получаем соотношения, фактически сводящие систему двух уравнений к одному с одним неизвестным

$$z = 1 - y + y/(2Z_0^2) - (y^{1/2}/Z_0)[y/(4Z_0^2) + 1 - y]^{1/2}, \quad (10)$$

$$Fa/u = [\ln(c(1 - c)) - (1/2)\ln y - \ln\{y/(4Z_0^2) + 1 - y\}^{1/2} - (1/2)y^{1/2}/Z_0]/[(1/2)\ln y - \ln\{y/(4Z_0^2) + 1 - y\}^{1/2} - 1/2y^{1/2}/Z_0], \quad (11)$$

где $Z_0 = c(1 - c)/[c^2 + (1 - c)^2]$.

Численное (или графическое) решение уравнения (11) дает оптимальное значение параметра $y = y_{opt}$, подстановка которого в (10) дает z_{opt} , завершая поиск значений параметров оптимальной флуктуации. Вычисление вторых производных $F(y, z)$ по y и z , доказывающее, что найденное решение дает действительно максимум энтропии, опустим ввиду громоздкости получаемых выражений.

Зависимость параметров y_{opt} и z_{opt} от движущей силы и средней концентрации атомов раствора иллюстрируют рис. 3, 4. Отметим, что при изменении, например, движущей силы меняются и контролирующие подвижность кинков флуктуации распределения атомов раствора даже внутри одного и того же материала. Форма барьера, создаваемого оптимальной флуктуацией, показана на вставке к рис. 4.

Зная устройство контролирующего движение кинков препятствия, можно оценить и соответствующий ему предэкспоненциальный фактор, используя в явном виде формулу Крамерса [17] для времени преодоления барьера:

$$\tau = \frac{1}{D} \int_{\Omega_m} \exp[-E(x)/kT] dx \int_{\Omega_M} \exp[E(x)/kT] dx. \quad (12)$$

Здесь Ω_m и Ω_M – окрестности минимума x_m и максимума x_M потенциала соответственно, D – коэффициент диффузии кинка. Для линейно меняющегося потенциала барьера в трех областях: $E(x) = [u(c_A - c_B) - Fa]x/a$ при $x < x_m$ и $x > x_M$, $[u(y_{opt} - z_{opt}) - Fa]x/a$ при $x_m < x < x_M$ вычисление интегралов в (12) дает

$$\tau = \tau_1 \exp(U_M/kT), \quad (13)$$

где $\tau_1 = \frac{1}{D} \left[\frac{kT}{F} - \frac{kT}{(y_{opt} - z_{opt})u/a - F} \right]^2$.

С использованием соотношений (10), (11) выражения для $F(y, z)$ и энтропии приводятся к виду

$$F(y, z) = -\ln[y_{opt}/c(1 - c)]/(1 - Fa/u),$$

$$S = (kT/u)\ln(t/\tau_1)F(y, z) = -[kT/(u - Fa)]\ln[y_{opt}/c(1 - c)]\ln(t/\tau_1). \quad (14)$$

Таким образом, вероятность больших времен задержки на флуктуациях концентрации атомов раствора убывает степенным образом:

$$P = \exp(S) \approx (t/\tau_1)^{-\delta} \quad (15)$$

с показателем степени

$$\delta = [kT/(u - Fa)]\ln[y_{opt}/c(1 - c)]. \quad (16)$$

При малой концентрации раствора $c \ll 1$ приближенное решение уравнения (11) есть

$$y_{opt} \approx 1 - c^{Fa/(u - Fa)}. \quad (17)$$

Показатель степени δ в этом случае мало отличается от получающегося в континуальном расчете [33] $\delta \approx [kT/(u - Fa)]\ln(1/\rho a)$, что естественно, так как дискретность решетки при низкой плотности раствора $\rho = c/a$ малосущественна.

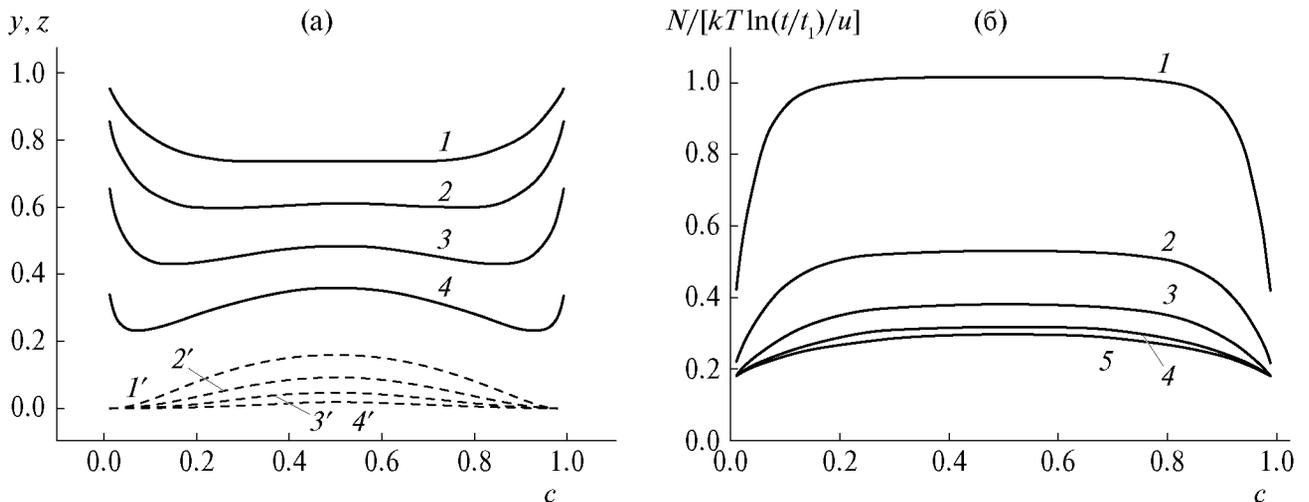


Рис. 3. Параметры оптимальной флуктуации, характеризующие числа конфигураций атомов сортов AB $y = n_1/N$ (сплошные кривые) и BA $z = n_2/N$ (штриховые кривые) (а), для значений движущей силы Fa/u : 0.1 (I, I'), 0.2 ($2, 2'$), 0.3 ($3, 3'$), 0.4 ($4, 4'$). Полное число конфигураций в барьере N в зависимости от средней концентрации раствора при различных значениях безразмерной движущей силы Fa/u : 0.1 (I), 0.2 (2), 0.3 (3), 0.4 (4), 0.5 (5).

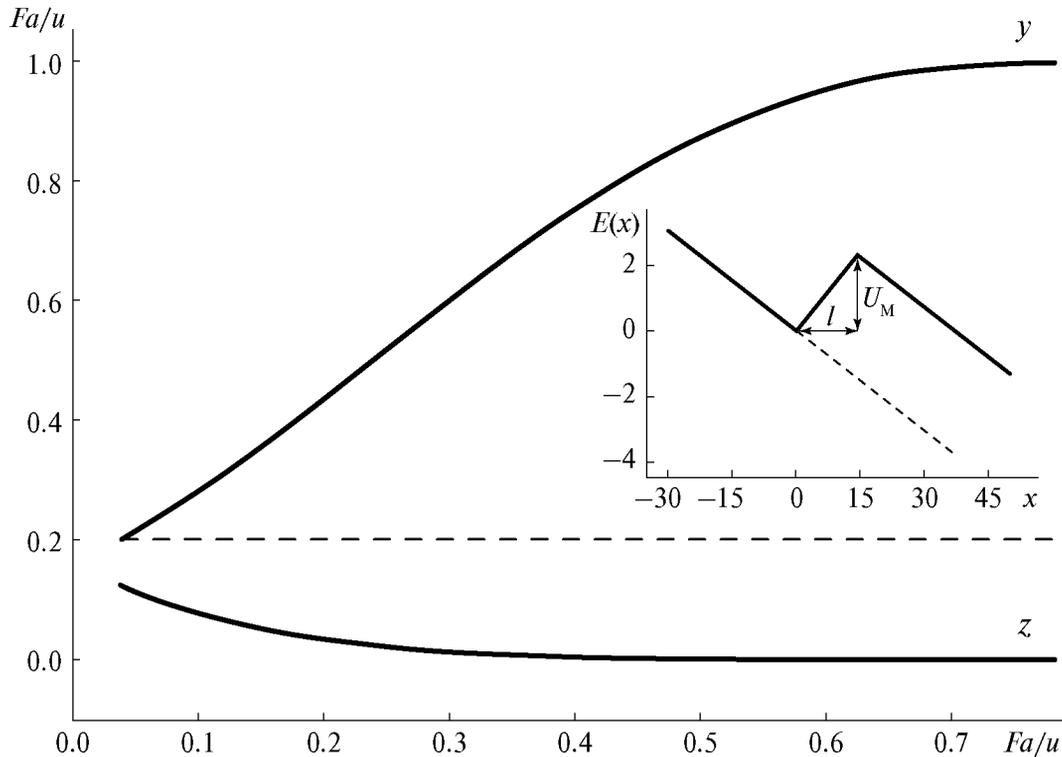


Рис. 4. Зависимость от движущей силы Fa/u параметров оптимальной флуктуации – концентраций y атомов сорта A и z атомов сорта B внутри флуктуации – при средней концентрации атомов раствора A в объеме материала (штриховая линия) $c = 0.2$. На вставке – форма барьера, создаваемого оптимальной флуктуацией, при $c = 0.3$, $Fa/u = 0.1$.

АНОМАЛЬНАЯ КИНЕТИКА КИНКОВ

Величина показателя степени δ имеет важное значение для кинетики кинков, так как определяет, будет ли среднее время задержки $\langle t \rangle = \int_0^\infty P(t)dt$ ограниченным или нет. Согласно (15) вклад больших времен в среднее время задержки $\langle t \rangle = \int_0^\infty P(t)dt$ дает при $\delta > 1$ сходящийся результат, так что это время конечно и существует усредненная скорость движения кинков. Иная ситуация при $\delta \leq 1$, когда из-за медленного убывания вероятности больших задержек интеграл $\int_0^\infty P(t)dt$ расходится и среднее время неограниченно возрастает с ростом длины преодолеваемого дислокационного сегмента. В этом случае типичная длина пробега кинка за время t не может превышать среднего расстояния $x \sim 1/P(t)$ между препятствиями со временем преодоления порядка или больше t . Следовательно, согласно (15) длина пробега растет со временем по сублинейному закону:

$$x \sim t^\delta, (\delta < 1). \tag{18}$$

Таким образом, при $\delta = 1$ имеет место своеобразный фазовый переход с изменением характера кинетики кинков и линейный в среднем дрейф

кинков сменяется аномальным нелинейным дрейфом. Аномальность, в частности, проявляется в том, что скорость кинков не может быть оценена дифференцированием соотношения (18), имеющего статистическую интерпретацию. Кинетический закон типа (18) известен также как движение в фазе крипа, или гетерогенная динамика. Более полно свойства такой кинетики можно представить с помощью функций Леви [20], описывающих и смещение, и расползание распределения задержек со временем движения.

Температура перехода T_c , определяемая условием $\delta = 1$, составляет согласно (16) $T_c = [(u - Fa)/k] \ln[y_{opt}/c(1 - c)]$. Ранее путем непосредственного вычисления было выведено условие расходимости среднего времени задержки, представленное соотношением (4). Естественно ожидать, что полученное другим способом и имеющее другой вид условие $\delta = 1$ или $T = T_c = [(u - Fa)/k] \ln[y_{opt}/c(1 - c)]$ должно совпадать с прежним, что и демонстрируют на рис. 2 кружки, наложенные на сплошную линию (показан один случай, чтобы не загромождать рисунок). Такое соответствие может также свидетельствовать об эффективности метода оптимальной флуктуации.

Рисунок 5 иллюстрирует зависимость критической движущей силы, представляющей собой

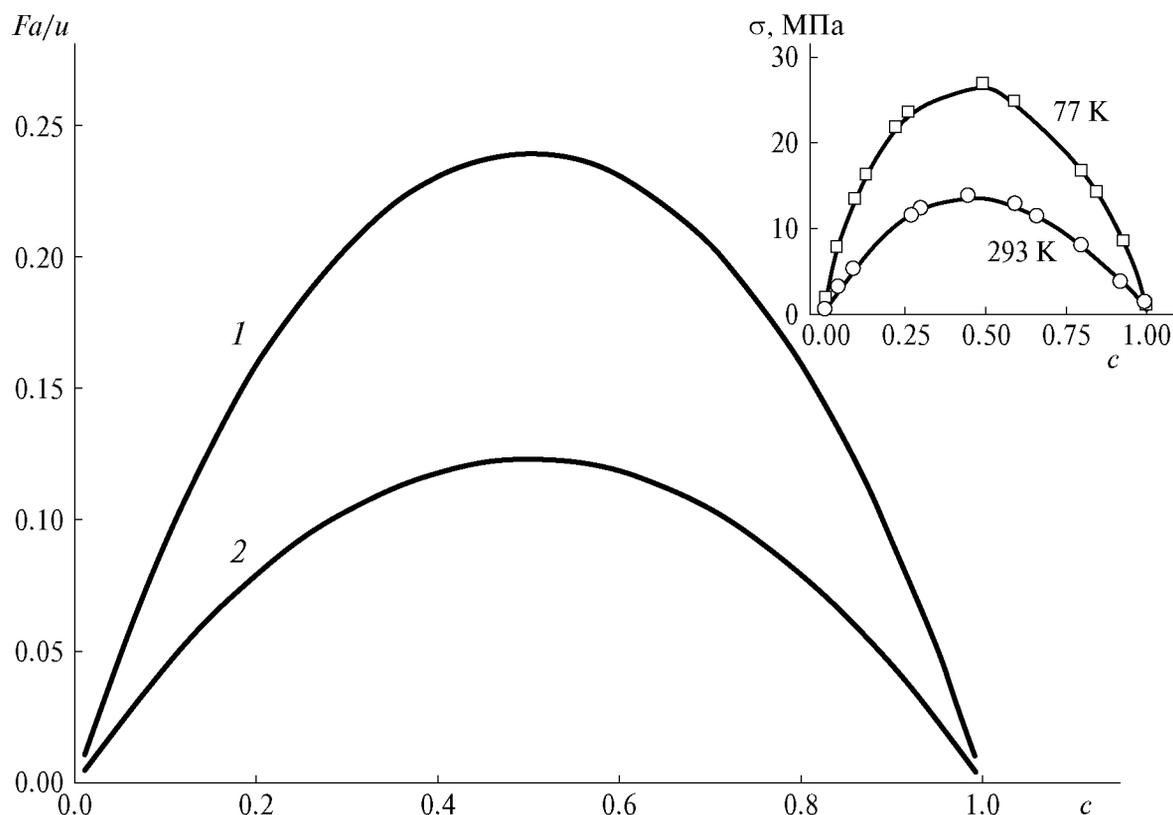


Рис. 5. Зависимость пороговой движущей силы от средней концентрации атомов раствора при 77 (1) и 293 К (2) (в безразмерных единицах Fa/u и kT/u соответственно). На вставке для качественного сравнения показано деформирующее напряжение твердого раствора КС1–КВг при тех же температурах по данным [4].

границу перехода к аномальной кинетике, от средней концентрации атомов раствора при различающихся в 2 раза температурах $T = u/k$ (верхняя кривая) и $T = 2u/k$ (нижняя кривая). На вставке для качественного сравнения приведен пример экспериментальных зависимостей деформирующего напряжения твердого раствора КС1–КВг при 77 и 293 К по данным [4]. Высокая симметрия экспериментальных кривых свидетельствует о близости материальных параметров компонентов твердого раствора КС1 и КВг, что, предположительно, делает его подходящим объектом для применения излагаемой теории. Количественной мерой близости материальных параметров может служить, например, относительная разность напряжений Пайерлса ($\sigma_p = 29.8$ МПа в КС1 и 29.4 МПа в КВг [34]), равная ~ 0.0135 , что удовлетворяет требуемым условиям.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В экспериментальных данных обращает на себя внимание сильное различие параметров, характеризующих механические свойства материала в твердом растворе и в случае однокомпонентных составляющих. Многие параметры составного материала, например постоянную решетки, можно

получить линейной интерполяцией между однокомпонентными материалами. В то же время механические характеристики имеют ярко выраженную колоколообразную концентрационную зависимость. Так, прочность по Виккерсу многих металлических ОЦК-сплавов при сравнимых значениях концентраций компонентов в разы превосходит прочность однокомпонентных материалов. Аналогично ведет себя деформирующее напряжение в щелочно-галогидных кристаллах (рис. 4, вставка). Исключение, по данным [4], составляет небольшая область концентраций при температуре 4.2 К, где наблюдается тенденция к разупрочнению раствора, обусловленная влиянием флуктуаций распределения компонентов раствора на зарождение кинков [15]. Качественно различие статических свойств твердых растворов, определяемых динамикой дислокаций и кинков, объяснено в настоящей работе путем расчета границы существования линейного дрейфа кинков, имеющей колоколообразную зависимость от состава. Расходимость среднего времени преодоления кинками барьеров хаотического потенциального рельефа, приводящего к обращению в нуль скорости кинков, называемому также квазилокализацией, вызвано тем обстоятельством, что в динамическом случае важны не средние характеристики композиций, а

экстремальные флуктуации распределения атомов раствора, создающие труднопреодолимые барьеры. Это соответствует тому, что вероятность $P(\tau)$ больших времен задержек τ на таких препятствиях убывает медленнее, чем $1/\tau^\delta$, $\delta \leq 1$, и интеграл, дающий среднее время задержки $\langle \tau \rangle = \int_0^\infty P(\tau) d\tau$, расходится. Для таких медленно убывающих асимптотик вероятности больших значений случайных величин $P(\tau) \sim 1/\tau^\delta$, играющих важную роль в различных приложениях теории вероятности, существует специальный термин “тяжелые хвосты” [35].

Проведенный в настоящей работе расчет кинетики кинков в неупорядоченном двухкомпонентном кристалле качественно проиллюстрировал возможную причину сильного упрочнения многокомпонентных твердых растворов, заключающуюся в определяющей роли экстремальных флуктуаций в распределении атомов раствора. Высоким значениям силовых параметров в области сравнимых концентраций компонентов неупорядоченных растворов соответствует сильное смешивание атомов различных типов, наблюдаемое в бинарных кристаллах. Это моделирует повышенные значения энтропии, еще большие в многокомпонентных сплавах, что и дало название этому классу материалов как высокоэнтропийных материалов. Возможно, стоит отметить, что некоторая корреляция в расположении атомов раствора, понижающая энтропию по сравнению с полностью хаотическим распределением, но повышающая тенденцию к образованию скоплений, может усиливать торможение кинков [28] и тем самым способствовать большему упрочнению материала.

Таким образом, вследствие двухкомпонентности в неупорядоченных бинарных кристаллах реализуется сложный энергетический рельеф для носителей пластического течения. Флуктуации распределения атомов в хаотическом растворе компонентов создают широкий спектр барьеров для движения кинков и дислокаций. При условиях, изученных в работе, это движение определяется экстремально сильными барьерами и приобретает аномальный характер. Соответствующее замедление пластического течения является причиной упрочнения двухкомпонентных кристаллов по сравнению с однокомпонентными.

Работа выполнена в рамках государственного задания НИЦ “Курчатовский институт”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Хирт Дж., Ломе И. Теория дислокаций. М.: Атомиздат, 1972. 598 с.
2. Messerschmidt U. Dislocation Dynamics during Plastic Deformation / Ed. Hull R. Berlin; Heidelberg, Springer Science and Business Media, 2010.
3. Петухов Б.В. Динамика дислокаций в кристаллическом рельефе. Дислокационные кинки и пластичность кристаллических материалов. Saarbrücken: Lambert Academic Publishing, 2016. 385 с.
4. Kataoka T., Uematsu T., Yamada T. // Jpn. J. Appl. Phys. 1978. V. 17. № 2. P. 271.
5. Kim I.H., Oh H.S., Kim S.J., Park E.S. // J. Alloys Compd. 2021. V. 886. P. 161320. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.161320>
6. Yonenaga I. // J. Phys.: Conf. Ser. 2013. V. 471. P. 012002. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/471/1/012002>
7. Иунин Ю.Л., Никитенко В.И., Орлов В.И. и др. // ЖЭТФ. 2002. Т. 121. С. 129.
8. George E.P., Raabe D., Ritchie R.O. // Nat. Rev. Mater. 2019. V. 4. P. 515. <https://doi.org/10.1038/s41578-019-0121-4>
9. Tang Y., Wang R., Xiao B. et al. // Progr. Mater. Sci. 2023. P. 101090. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2023.101090>
10. Zhou X., Wang X., Fey L. et al. // MRS Bull. V. 48. P. 777. <https://doi.org/10.1557/s43577-023-0057-y>
11. Рогачев А.С. // Физика металлов и металловедение. 2020. Т. 121. С. 807.
12. Pink E., Eck R. // Mater. Sci. Technol. 2006. <https://doi.org/10.1002/9783527603978.mst0088>
13. Varvenne C., Luque A., Nohring W.G. Curtin W.A. // Phys. Rev. B. 2016. V. 93. P. 104201. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.93.104201>
14. Pink E., Arsenaault R.J. // Progr. Mater. Sci. 1980. V. 24. P. 1. [https://doi.org/10.1016/0079-6425\(79\)90003-3](https://doi.org/10.1016/0079-6425(79)90003-3)
15. Петухов Б.В. // Кристаллография. 2007. Т. 52. С. 113.
16. Iunin Yu.L., Nikitenko V.I., Orlov V.I., Petukhov B.V. // Phys. Rev. Lett. 1997. V. 78. P. 3137. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.78.3137>
17. Kramers H.A. // Physica. 1940. V. 7. P. 284. [https://doi.org/10.1016/S0031-8914\(40\)90098](https://doi.org/10.1016/S0031-8914(40)90098)
18. Hughes B.D. Random Walks and Random Environment. Cambridge: Cambridge University Press, 1995. <https://doi.org/10.1093/oso/9780198537892.001.0001>
19. Majumdar S.N., Pal A., Schehr G. // Phys. Rep. 2020. V. 840. P. 1. <https://www.elsevier.com/open-access/userlicense/1.0/>
20. Bouchaud J.P., Georges A. // Phys. Rep. 1990. V. 195. P. 127. [https://doi.org/10.1016/0370-1573\(90\)90099](https://doi.org/10.1016/0370-1573(90)90099)
21. Bouchaud J.P., Comtet A., Georges A., Le Doussal P. // Ann. Phys. 1990. V. 201. P. 285. [https://doi.org/10.1016/0003-4916\(90\)90043](https://doi.org/10.1016/0003-4916(90)90043)
22. Учайкин В.В. // Успехи физ. наук. 2003. Т. 173. С. 847. <https://doi.org/103367/UFNr.0173.200308c.0847>

23. *Risken H.* Fokker-Planck Equation. Berlin; Heidelberg: Springer, 1996.
<https://doi.org/10.007/978-3-642-61544-3>
24. *Maresca F., Curtin W.A.* // *Acta Mater.* 2020. V. 162. P. 144.
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2019.10.007>
25. *Ghafarirollahi A., Curtin W.* // *Acta Mater.* 2021. V. 215. P. 117078. <https://doi.org/j.actamat.2021.117078>
26. *Suzuki H.* // *Nachrichten der Akademie der Wissenschaften in Gottingen II. Mathematisch-Physikalische Klasse.* 1971. V. 6. P. 113.
27. *Петухов Б.В.* // *ФТТ.* 1971. Т. 13. С. 1445.
28. *Petukhov B.V.* // *Phys. Rev. E.* 2008. V. 77. P. 026601.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevE.77.026601>
29. *Петухов Б.В.* // *ФТТ.* 2024. Т. 66. С. 473.
<https://doi.org/10.61011/FTT.2024.03.57490.275>
30. *Jiang T., Xiang Y., Zhang L.* // *Nat. Commun.* 2022. V. 13. P. 4777.
<https://doi.org/10.1137/20M1332888>
31. *Yin Sh., Ding J., Asta M., Ritchie R.O.* // *npj Comput. Mater.* 2020. V. 6. P. 110.
<https://doi.org/10.1038/s41524-020-00377-5>
32. *Лифшиц И.М., Педескул С.А., Пастур Л.А.* Введение в теорию неупорядоченных систем. М.: Наука, 1982. 360 с.
33. *Петухов Б.В.* // *ФТТ.* 1988. Т. 30. С. 2893.
34. *Kamimura Y., Edagawa K., Takeuchi S.* // *Acta Mater.* 2013. V. 61. P. 294.
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2012.09.059>
35. *Resnick S.I.* Heavy Tail Phenomena: Probabilistic and Statistical Modeling. New York: Springer Science–Business Media, 2007. 403 p.
<https://doi.org/10.1007/978-0-387-45024-7>

ANOMALOUS HARDENING OF TWO-COMPONENT DISORDERED CRYSTALS

© 2024 B. V. Petukhov*

*Shubnikov Institute of Crystallography of Kurchatov Complex of Crystallography
and Photonics of NRC "Kurchatov Institute", Moscow, Russia*

*e-mail: petukhov@crys.ras.ru

Abstract. The nature of increasing the strength of disordered two-component solid solutions in comparison with materials consisting of atoms of one component is studied. For this purpose, the contribution of extreme fluctuations in the distribution of solution atoms, which create obstacles for the movement of dislocation kinks, is calculated. It is shown that a slow - power - decrease in the probability of large delays on such obstacles leads to anomalous kinetics of kinks. It is accompanied by a slowdown in the movement of dislocations. This may be the reason for the hardening of the material.

УДК 548.5

ПРОВЕРКА ПРИМЕНИМОСТИ КРУПНОЗЕРНИСТОГО СИЛОВОГО ПОЛЯ MARTINI ДЛЯ МОДЕЛИРОВАНИЯ БЕЛКОВЫХ ОЛИГОМЕРОВ В КРИСТАЛЛИЗАЦИОННОМ РАСТВОРЕ

© 2024 г. Ю. В. Кордонская^{1,*}, В. И. Тимофеев^{1,2}, М. А. Марченкова^{1,2},
Ю. В. Писаревский², Ю. А. Дьякова¹, М. В. Ковальчук^{1,2}

¹Национальный исследовательский центр “Курчатовский институт”, Москва, Россия

²Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова Курчатовского комплекса кристаллографии и фотоники
НИИЦ “Курчатовский институт”, Москва, Россия

*E-mail: yukord@mail.ru

Поступила в редакцию 07.06.2024 г.

После доработки 17.06.2024 г.

Принята к публикации 17.06.2024 г.

В кристаллизационных условиях смоделирована молекулярная динамика двух типов октамеров лизоцима в крупнозернистом силовом поле MARTINI. Сравнительный анализ полученных результатов с данными моделирования этих же октамеров в полноатомном поле Amber99sb-ildn показал, что октамер А демонстрирует большую стабильность по сравнению с октамером В в обоих силовых полях. Таким образом, результаты моделирования молекулярной динамики октамеров с помощью обоих силовых полей согласуются. Несмотря на ряд различий в поведении белка в разных полях, они не влияют на справедливость данных, полученных с помощью MARTINI. Это подтверждает применимость силового поля MARTINI для изучения кристаллизационных растворов белков.

DOI: 10.31857/S0023476124050159, EDN: ZBQTXI

ВВЕДЕНИЕ

Выращивание белковых кристаллов является ключевым этапом в изучении функций белков и разработке новых фармацевтических препаратов. Это связано с тем, что экспериментально структура белка, которая определяет его функции, в большинстве случаев расшифровывается методом рентгеноструктурного анализа белковых кристаллов. Однако получение таких кристаллов – сложная задача, нередко требующая больших усилий и осуществляемая методом проб и ошибок. Поэтому исследования механизмов кристаллизации белков и характеристик белковых кристаллов (таких как наличие дефектов, степень мозаичности и концентрация воды в кристаллической решетке) играют важную роль при разработке методик для определения оптимальных условий кристаллизации.

С помощью малоуглового рентгеновского рассеяния в ряде работ было обнаружено, что в кристаллизационных растворах некоторых белков (лизоцима [1, 2], протеиназы К [3], термолизина [4], и аминотрансферазы [5]) образуются белковые олигомеры (кластеры-прекурсоры кристаллов). Вероятно, структура этих кластеров является фрагментом кристаллической структуры будущего кристалла. Как показано в [6], стадии роста кристалла

белка обязательно предшествует формирование его олигомеров (при этом оно не гарантирует образования кристалла), что подчеркивает важность участия кластеров-прекурсоров в формировании белковых кристаллов.

Для изучения белковой кристаллизации среди прочих успешно применяется метод молекулярной динамики (МД). Например, с его использованием устанавливали конкретную форму кластера-прекурсора кристаллов лизоцима [7], протеиназы К [8], термолизина [9]. Помимо этого, с помощью МД моделировалось поведение квазибесконечного (из-за периодических граничных условий) белкового кристалла с воспроизведением точных кристаллизационных условий [10]; устанавливалась разница между стабильностью стрептавидин-биотинового комплекса в кристалле и растворе [11]; моделировалась динамика кристалла белка с использованием различных силовых полей и моделей воды [12]; исследовалось связывание молекул белка в процессе формирования кристалла [13]; анализировалась частота колебаний кристаллической решетки белковых кристаллов [14].

Однако “полноатомное” моделирование, где каждому атому ставится в соответствие одна частица,

имеет ряд ограничений, особенно в отношении пространственных и временных масштабов молекулярных систем и процессов, которые можно эффективно исследовать. Одним из способов их преодоления является использование крупнозернистых силовых полей, в которых несколько атомов специфическим образом объединяются в одну крупную (псевдо)частицу (или “зерно”). Это уменьшает количество взаимодействующих частиц в ячейке моделирования, что, в свою очередь, сокращает число арифметических операций, проводящихся при расчете сил, действующих на каждый атом (или зерно), и численном решении уравнений движения каждого атома (зерна). Более того, шаг интегрирования в крупнозернистом подходе увеличивается по сравнению с полноатомным моделированием, поскольку, во-первых, основное из множества допущений такой параметризации — игнорирование некоторых атомистических степеней свободы. В результате взаимодействия между частицами становятся эффективными, а энергетический ландшафт значительно упрощается, что позволяет существенно увеличить скорость выборки за счет потери деталей. Во-вторых, структурные и термодинамические свойства малочувствительны к размеру шага интегрирования [15]. Ускорение расчетов на 2–3 порядка открывает новые возможности для моделирования более крупных систем и более продолжительных процессов, значительно расширяя горизонты исследований в области молекулярного моделирования.

Среди крупнозернистых силовых полей одним из наиболее популярных и универсальных является поле MARTINI [16], изначально созданное для моделирования липидов, но затем его применение было распространено на белки [17]. Обычно четыре неводородных атома представляются одним зерном (частицей), за исключением кольцевых фрагментов молекул, которые задаются большим числом частиц (рис. 1). Также в MARTINI четыре молекулы воды объединяются в одно зерно. Зерна различаются по полярности и относительной силе взаимодействия друг с другом.

Несмотря на появление метода изучения белковой кристаллизации с помощью моделирования олигомеров, выделенных из кристаллической структуры белков [7–9], дополнительное использование крупнозернистого поля могло бы предоставить больше возможностей в отношении пространственных и временных масштабов. Как правило, продолжительность моделируемых процессов для систем размеров порядка сотен тысяч атомов (например, олигомер лизоцима в водном растворе) составляет 100 нс–1 мкс. По сравнению с этим, например, при МД-моделировании образования олигомеров (путем связывания мономеров) в условиях кристаллизации количество атомов в несколько раз увеличится, при этом время, за которое формируются олигомеры, неизвестно.

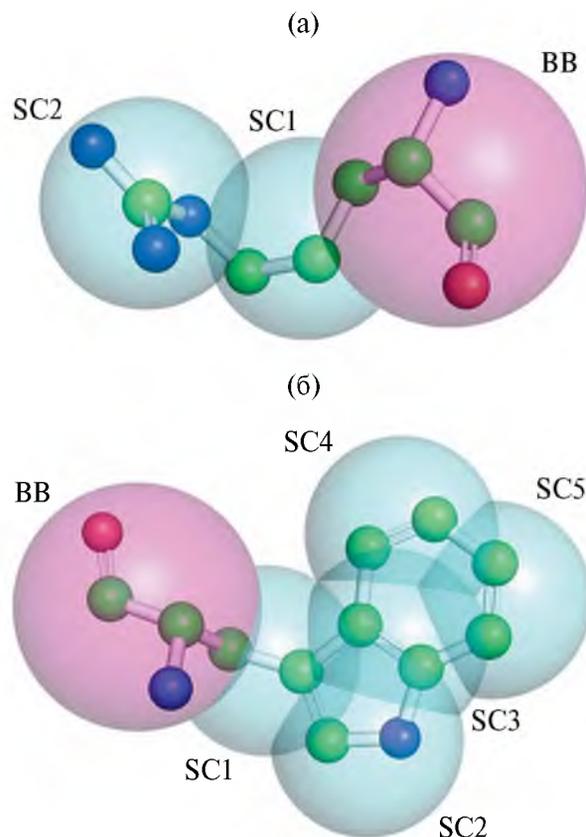


Рис. 1. Соответствие атомистической и крупнозернистой (в поле MARTINI) структуры аминокислотных остатков аргинина (а) и триптофана (б). Для наглядности атомы водорода скрыты. Полупрозрачными сферами показаны частицы в MARTINI: BB (Backbone) относятся к основной цепи белка, а SC (Side Chain) — к боковой.

Таким образом, проверка применимости крупнозернистого моделирования МД для изучения кристаллизационных растворов белков, безусловно, представляет собой важную и актуальную задачу. Для ее решения в рамках данной работы с помощью крупнозернистого силового поля MARTINI [16, 18] в кристаллизационном растворе была смоделирована динамика двух типов (А и В, рис. 2) октамеров лизоцима, являющихся фрагментами его кристаллической (тетрагональной) структуры. Результаты моделирования были сопоставлены с данными, полученными ранее путем вычисления полноатомной МД [7]. В [7] было установлено, что лишь один из типов октамеров (А) представляет собой кластер-прекурсор кристалла лизоцима, в то время как другой (В) — распадается на составные элементы.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Атомистические модели двух типов (А и В) октамеров лизоцима сначала были построены как в работе [7]. Затем на основе данных полноатомных структурных моделей с помощью скрипта martinize2.py [19] была сгенерирована топология белка в формате силового поля MARTINI 3 [16, 20].

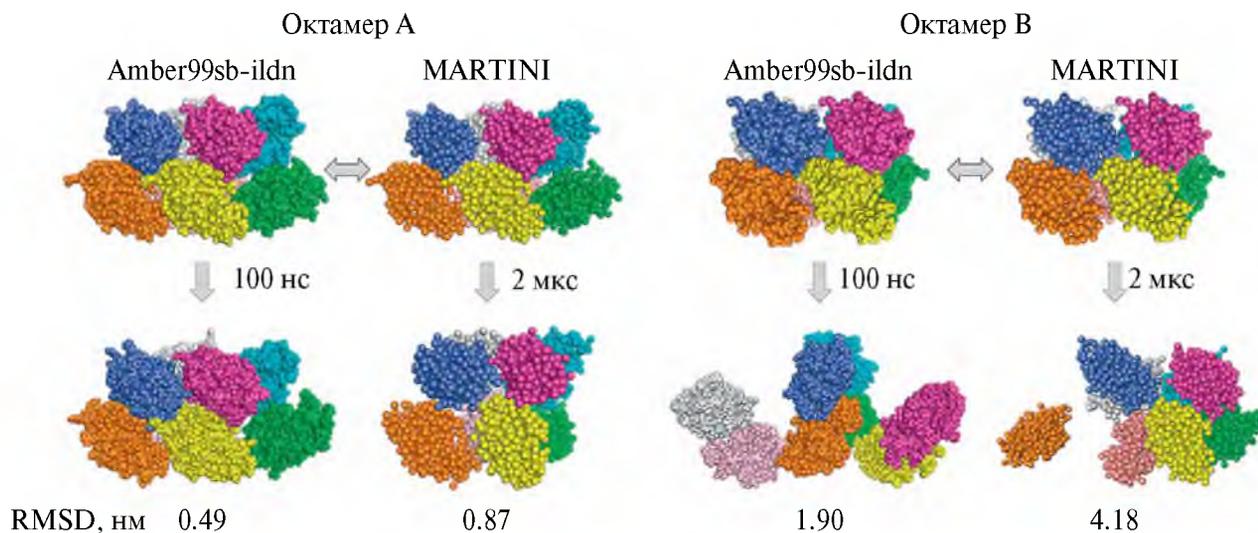


Рис. 2. Структура октамеров А (слева) и В (справа) в начале (сверху) и в конце (снизу) моделирования в полноатомном (Amber99sb-ildn) и крупнозернистом (MARTINI) силовых полях. В Amber99sb-ildn одна сфера соответствует одному атому, в MARTINI – группе атомов. Одна молекула содержит 1022 атома в Amber99sb-ildn и 304 зерна в MARTINI. Снизу приведены попарные RMSD между начальной и конечной структурой. Наглядно показано, что в обоих полях октамер В распадается, в то время как октамер А остается более стабильным.

В результате чего одна молекула лизоцима, состоящая из 129 аминокислотных остатков (а.о.), вместо 1022 атомов стала содержать 304 зерна (в 3.4 раза меньше, рис. 2).

Молекулярную динамику проводили с помощью пакета GROMACS версии 2023 [21]. Каждый олигомер помещали в центр кубической ячейки моделирования с периодическими граничными условиями. Добавление молекул воды и ионов осадителя (Na^+ , Cl^-) в концентрации 0.4 М (как в кристаллизационных условиях [1]) происходило с использованием скрипта insane.py [22], при этом минимальное расстояние между белком и гранью ячейки составило 7 нм. Для нейтрализации суммарного заряда каждой ячейки в раствор добавляли незначительное количество Cl^- .

Перед запуском продуктивной МД моделируемые системы подвергали минимизации энергии методом наискорейшего спуска до тех пор, пока максимальная сила на атом не становилась меньше 100 кДж/(М·нм). После этого ячейки уравнивали в течение 50 нс с использованием баростата C-rescale [23] в NPT-ансамбле. Расчеты продуктивной МД проводили в NPT-ансамбле с использованием термостата шкалирования скоростей (V-rescale [24]) при 20°C и баростата Парринелло–Рамана [25]. Интегрирование уравнений движения выполняли с помощью алгоритма “leap-frog” [26] с шагом 20 фс. Рассчитываемые методом реакционного поля [27] нековалентные электростатические взаимодействия вычисляли явно только в сфере радиусом 1.1 нм, а за ее пределами диэлектрическая постоянная оставалась однородной ($\epsilon_r = 15$). Ограничения на длины валентных связей в олигомерах

накладывались алгоритмом LINCS [28]. Продолжительность каждой рассчитанной траектории составила 2 мкс.

Для анализа полученных траекторий атомы белка были возвращены в начальную ячейку с помощью *gmx trjconv* с флагом *-pbc nojump*. Для структурного выравнивания по начальному положению атомов лизоцима использовали команду *gmx trjconv* с опцией *-fit rot+trans*. Значения среднеквадратичных флуктуаций положений атомов (RMSF), среднеквадратичных отклонений (RMSD) и радиус гирации (R_g) вычисляли только для C_α -атомов с помощью команд *gmx rmsf*, *gmx rms* и *gmx gyrate* соответственно.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для оценки гибкости полипептидной цепи использовали график RMSF (рис. 3а, 3б) атомов C_α , который показывает степень отклонения каждого атома C_α от его среднего положения за все время моделирования. Большие значения RMSF и их широкий диапазон указывают на нестабильность белка. График RMSD (рис. 3в, 3г) демонстрирует усредненные отклонения атомов от их первоначального положения. В качестве показателя компактности октамера использовали радиус гирации R_g (рис. 3д, 3е).

Сравнение результатов моделирования октамеров лизоцима в различных полях на рис. 2, 3 выявляет ряд различий. На рис. 3а, 3б интервал между делениями горизонтальной оси составляет 129, что соответствует количеству а.о., входящих в одну полипептидную цепь лизоцима. Рисунок 3б показывает, что в поле MARTINI молекула октамера В с

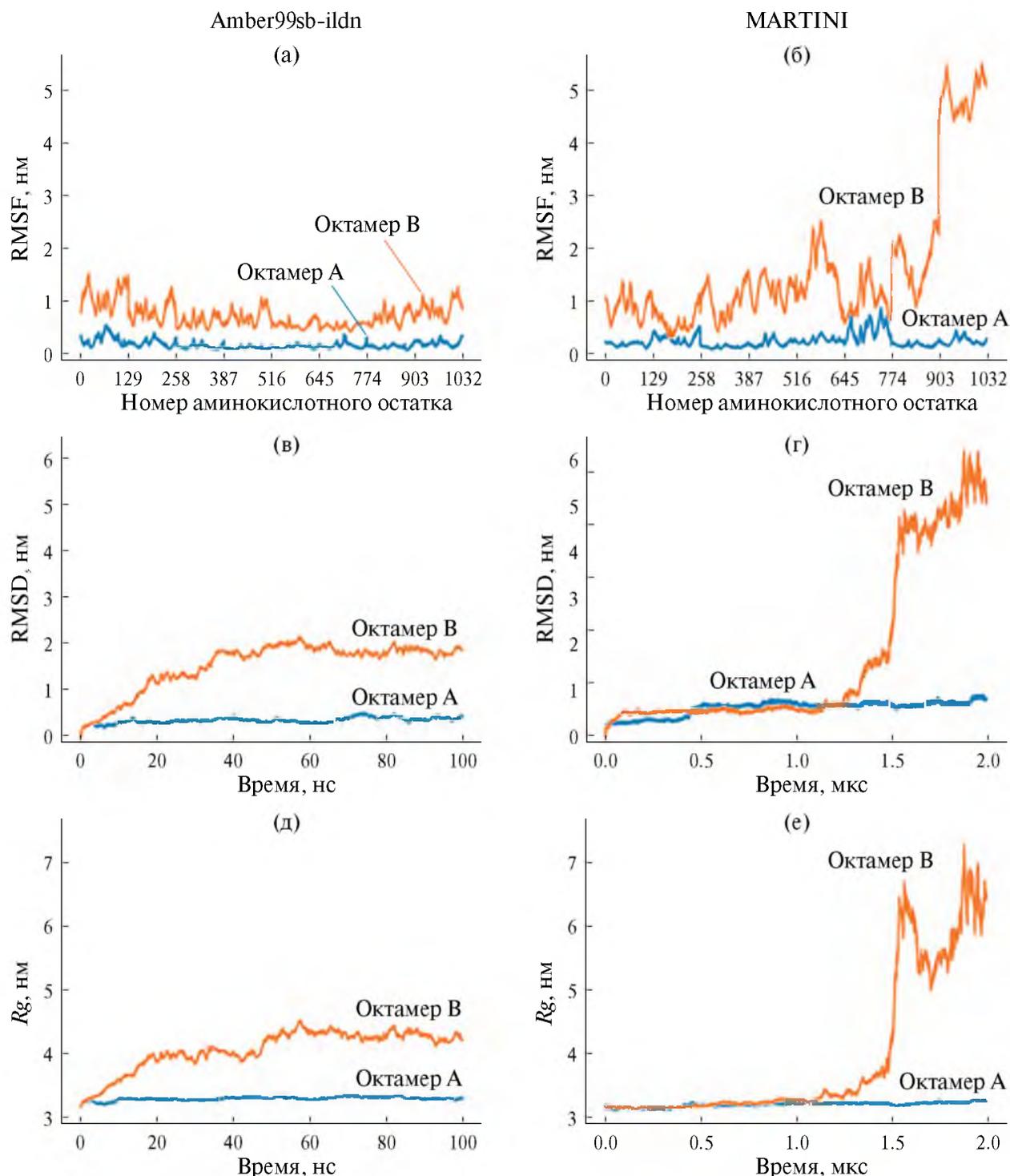


Рис. 3. Стабильность октамеров А и В в кристаллизационном растворе в ходе молекулярной динамики, смоделированной в разных силовых полях: “полноатомном” поле Amber99sb-ildn (слева) и крупнозернистом поле MARTINI (справа). Стабильность оценивалась с помощью характеристик RMSF (а, б), RMSD (в, г) и R_g (д, е). На всех графиках (а–е) октамер А стабильнее октамера В, что говорит о согласованности результатов моделирования в силовых полях Amber99sb-ildn и MARTINI.

номерах остатков 904–1032 обладает крайне высокими значениями RMSF (больше 5 нм), что говорит о ее существенной нестабильности. Рисунок 2 указывает на то, что данная молекула полностью потеряла все связи с остальной частью октамера В.

При этом в случае поля Amber99sb-ildn в октамере В пропали связи только некоторыми молекулами, хотя его форма изменилась существенно (рис. 2). Это отражено на рис. 3а, где видно, что все молекулы октамера В дестабилизированы в

одинаковой степени. В поле Amber99sb-ildn в конце моделирования (по истечении 100 нс) каждая из молекул октамера В связана либо с одной (в случае “концевых” молекул), либо с двумя другими молекулами (рис. 2). Разрыв связей между некоторыми молекулами в составе октамера В является однозначным подтверждением его нестабильности.

Различия в графиках RMSF октамера А в разных полях менее заметны (рис. 3а, 3б). В поле MARTINI молекулы, состоящие из а.о. с номерами 130–258 и 646–774, проявляют немного большую подвижность, при этом остальные значения RMSF флуктуируют вокруг одной величины (около 0.25 нм). В то же время в соответствии с рис. 2 структура октамера А заметно изменилась в MARTINI, хотя и осталась целой. Следует отметить, что в поле Amber99sb-ildn было смоделировано только 100 нс, а время жизни октамера А доподлинно не известно, поэтому данные, полученные с помощью разных полей, не противоречат друг другу.

Вероятно, октамер А в MARTINI претерпел наиболее значительные изменения (RMSD увеличилось почти в 2 раза) через 0.5 мкс после начала моделирования (рис. 3г), а затем (оставшиеся 1.5 мкс) трансформировался несущественно. Следовательно, его усредненное (по 2 мкс) положение, по выравниванию с которым рассчитывается RMSF, изменялось не очень заметно (рис. 3б). При попарном выравнивании начальной и конечной структур октамера А в обоих полях RMSD в крупнозернистом поле оказалось почти в 2 раза выше, чем в полноатомном (0.87 против 0.49 нм, рис. 2).

Октамер В в полноатомном поле начинает дестабилизироваться гораздо быстрее, чем в крупнозернистом. В поле Amber99sb-ildn изменения в структуре октамера В становятся существенными (RMSD достигает 2 нм) уже на 35 нс (рис. 3в), в то время как в MARTINI – только по истечении 1.5 мкс (рис. 3г). Однако трансформации октамера В заметнее в крупнозернистом поле, при котором максимальное значение RMSD составляет 6 нм (рис. 3г), что в 3 раза больше, чем в полноатомном поле (рис. 3в). Графики радиуса гирации октамера В имеют аналогичную зависимость (рис. 3д, 3е). В целом графики RMSD и R_g (рис. 3в–3е) указывают на то, что изменения в структуре октамера В в поле MARTINI происходят скачкообразно (в точке 1.5 мкс), а в Amber99sb-ildn – плавно. Значение RMSD, вычисленное путем попарного сравнения конечной и начальной структур октамера В, в крупнозернистом поле оказалось примерно в 2 раза больше, чем в полноатомном (4.18 против 1.9 нм, рис. 2).

Однако из рис. 3 следует, что по всем оценкам (RMSF, RMSD, R_g) октамер А демонстрирует большую стабильность по сравнению с октамером В в обоих силовых полях – Amber99sb-ildn и MARTINI, что также подтверждается изображениями структур октамеров в начале и в конце моделирования на рис. 2. При этом, несмотря на разные механизмы дестабилизации октамера В, для него

согласованность зависимостей RMSF, RMSD и R_g в обоих полях немного выше.

Таким образом, в целом результаты моделирования МД октамеров А и В с помощью полноатомного и крупнозернистого силовых полей согласуются. Несмотря на ряд различий в поведении октамеров белка в разных полях, они не влияют на справедливость данных, полученных с помощью MARTINI. В широком смысле это подтверждает применимость крупнозернистого силового поля MARTINI для изучения кристаллизационных процессов белков.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Сравнение результатов моделирования молекулярной динамики двух типов октамеров лизоцима (выделенных из кристаллической структуры лизоцима) в кристаллизационном растворе в силовых полях Amber99sb-ildn и MARTINI выявило, что октамер А стабильнее октамера В независимо от выбора поля. При этом известно, что октамер А в отличие от октамера В является кластером-прекурсором кристалла лизоцима. Согласованность данных, полученных при моделировании поведения октамеров с помощью обоих силовых полей, демонстрирует возможность использования поля MARTINI для исследования кристаллизационных растворов белков, в том числе установления кластеров-прекурсоров кристаллов белков.

В работе обнаружены и описаны различия в поведении октамеров в разных силовых полях. Полученные выводы могут помочь при выборе метода описания моделей (полноатомный или крупнозернистый) для конкретных исследовательских задач.

Работа проведена в рамках выполнения государственного задания НИЦ “Курчатовский институт” в части моделирования октамеров лизоцима в силовом поле MARTINI и Соглашения с Минобрнауки РФ от “12” октября 2021 г. № 075-15-2021-1362 (продолжение) в части обработки и анализа результатов компьютерного моделирования.

Работа была выполнена с использованием оборудования центра коллективного пользования “Комплекс моделирования и обработки данных исследовательских установок мега-класса” НИЦ “Курчатовский институт”, <http://ckp.nrcki.ru/>.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kovalchuk M.V., Blagov A.E., Dyakova Y.A. et al. // Cryst. Growth Des. 2016. V. 16. № 4. P. 1792. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.5b01662>
2. Marchenkova M.A., Volkov V.V., Blagov A.E. et al. // Crystallography Reports. 2016. V. 61. № 1. P. 5. <https://doi.org/10.1134/S1063774516010144>
3. Boikova A.S., D'yakova Y.A., Il'ina K.B. et al. // Crystallography Reports. 2018. V. 63. № 6. P. 865. <https://doi.org/10.1134/S1063774518060068>

4. Kovalchuk M.V., Boikova A.S., Dyakova Y.A. et al. // *J. Biomol. Struct. Dyn.* 2019. V. 37. № 12. P. 3058. <https://doi.org/10.1080/07391102.2018.1507839>.
5. Marchenkova M.A., Konarev P.V., Rakitina T.V. et al. // *J. Biomol. Struct. Dyn.* V. 38. № 10. P. 2939. <https://doi.org/10.1080/07391102.2019.1649195>
6. Marchenkova M.A., Boikova A.S., Ilina K.B. et al. // *Acta Naturae.* 2023. V. 15. № 1. P. 58. <https://doi.org/10.32607/ACTANATURAE.11815>
7. Kordonskaya Y.V., Timofeev V.I., Dyakova Y.A. et al. // *Crystallography Reports.* 2018. V. 63. № 6. P. 947. <https://doi.org/10.1134/S1063774518060196>
8. Kordonskaya Y.V., Timofeev V.I., Marchenkova M.A., Konarev P.V. // *Crystals.* 2022. V. 12. № 4. P. 484. <https://www.mdpi.com/2073-4352/12/4/484>
9. Kordonskaya Y.V., Timofeev V.I., Dyakova Y.A. et al. // *Mend. Commun.* 2023. V. 33. № 2. P. 225. <https://doi.org/10.1016/J.MENCOM.2023.02.024>
10. Cerutti D.S., Le Trong I., Stenkamp R.E., Lybrand T.P. // *Biochemistry.* 2008. V. 47. № 46. P. 12065. <https://doi.org/10.1021/bi800894u>
11. Cerutti D.S., Le Trong I., Stenkamp R.E., Lybrand T.P. // *J. Phys. Chem. B.* 2009. V. 113. № 19. P. 6971. <https://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/jp9010372>
12. Cerutti D.S., Freddolino P.L., Duke R.E., Case D.A. // *J. Phys. Chem. B.* 2010. V. 114. № 40. P. 12811. <https://doi.org/10.1021/jp105813j>
13. Taudt A., Arnold A., Pleiss J. // *Phys. Rev. E.* 2015. V. 91. № 3. P. 033311. <https://journals.aps.org/pre/abstract/10.1103/PhysRevE.91.033311>
14. Meinhold L., Merzel F., Smith J.C. // *Phys. Rev. Lett.* 2007. V. 99. № 13. P. 138101. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.99.138101>
15. Marrink S.J., Periole X., Tieleman D.P., De Vries A.H. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2010. V. 12. № 9. P. 225. <https://doi.org/10.1039/B915293H>
16. Marrink S.J., Risselada H.J., Yefimov S. et al. // *J. Phys. Chem. B.* 2007. V. 111. № 27. P. 7812. <https://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/jp071097f>
17. Monticelli L., Kandasamy S.K., Periole X. et al. // *J. Chem. Theory Comput.* 2008. V. 4. № 5. P. 819. <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ct700324x>
18. Marrink S.J., Monticelli L., Melo M.N. et al. // *Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci.* 2022. V. 13. № 1. P. e1620. <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/wcms.1620>
19. Kroon P.C., Grünwald F., Barnoud J. et al. // 2022. <https://arxiv.org/abs/2212.01191v3>
20. Souza P.C.T., Alessandri R., Barnoud J. et al. // *Nature Methods.* 2021. V. 18. № 4. P. 382. <https://www.nature.com/articles/s41592-021-01098-3>
21. Van Der Spoel D., Lindahl E., Hess B. et al. // *J. Comput. Chem.* 2005. V. 26. № 16. P. 1701. <https://doi.org/10.1002/jcc.20291>
22. Wassenaar T.A., Ingólfsson H.I., Böckmann R.A. et al. // *J. Chem. Theory Comput.* 2015. V. 11. № 5. P. 2144. <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acs.jctc.5b00209>
23. Bernetti M., Bussi G. // *J. Chem. Phys.* 2020. V. 153. № 11. P. 114107. <https://doi.org/10.1063/5.0020514>
24. Berendsen H.J.C., Postma J.P.M., Van Gunsteren W.F. et al. // *J. Chem. Phys.* 1984. V. 81. № 8. P. 3684. <https://doi.org/10.1063/1.448118>
25. Parrinello M., Rahman A. // *J. Chem. Phys.* 1982. V. 76. № 5. P. 2662. <https://doi.org/10.1063/1.443248>
26. Van Gunsteren W.F., Berendsen H.J.C. // *Mol. Simul.* 1988. V. 1. № 3. P. 173. <https://doi.org/10.1080/08927028808080941>
27. Hünenberger P.H., Van Gunsteren W.F. // *J. Chem. Phys.* 1998. V. 108. № 15. P. 6117. <https://doi.org/10.1063/1.476022>
28. Hess B., Bekker H., Berendsen H.J.C., Fraaije J.G.E.M. // *J. Comput. Chem.* 1997. V. 18. P. 1463. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1096-987X\(199709\)18:12<1463::AID-JCC4>3.0.CO;2-H](https://doi.org/10.1002/(SICI)1096-987X(199709)18:12<1463::AID-JCC4>3.0.CO;2-H)

APPLICABILITY OF THE MARTINI COARSE-GRAINED FORCE FIELD FOR SIMULATIONS OF PROTEIN OLIGOMERS IN CRYSTALLIZATION SOLUTION

© 2024 Y. V. Kordonskaya^{a,*}, V. I. Timofeev^{a,b}, M. A. Marchenkova^{a,b},
Y. V. Pisarevsky^b, Y. A. Dyakova^a, M. V. Kovalchuk^{a,b}

^aNational Research Centre "Kurchatov Institute," 123182 Moscow, Russia

^bShubnikov Institute of Crystallography of Kurchatov Complex of Crystallography and Photonics of NRC "Kurchatov Institute", Moscow, Russia

*e-mail: yukord@mail.ru

Abstract. The molecular dynamics of two types of lysozyme octamers was simulated under crystallization conditions in the MARTINI coarse-grained force field. Comparative analysis of the obtained results with the simulation data for the same octamers modelled in the all-atom field Amber99sb-ildn showed that octamer "A" demonstrates greater stability compared to octamer "B" in both force fields. Thus, the results of molecular dynamics simulations of octamers using both force fields are consistent. Despite several differences in the behavior of the protein in different fields, they do not affect the validity of the data obtained using MARTINI. This confirms the applicability of the MARTINI force field for studying crystallization solutions of proteins.

УДК 532.6:533.1/7:536-3:53.08:544.2: 54-14/-16: 548.3/5:54.03

КРИСТАЛЛЫ ПАРА-КВАТЕРФЕНИЛА И ЕГО ТРИМЕТИЛСИЛИЛЬНОГО ПРОИЗВОДНОГО. I. РОСТ ИЗ РАСТВОРОВ, СТРУКТУРА И КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПО МЕТОДУ ПОВЕРХНОСТЕЙ ХИРШФЕЛЬДА

© 2024 г. В. А. Постников^{1,*}, Н. И. Сорокина¹, М. С. Лясникова^{1,**}, Г. А. Юрасик¹,
А. А. Кулишов¹, Т. А. Сорокин¹, О. В. Борщев², Е. А. Свидченко², Н. М. Сурин²

¹Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова Курчатовского комплекса кристаллографии
и фотоники НИЦ “Курчатовский институт”, Москва, Россия

²Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН, Москва, Россия

*E-mail: postva@yandex.ru

**E-mail: lyasnikova.m@crys.ras.ru

Поступила в редакцию 03.06.2024 г.

После доработки 02.07.2024 г.

Принята к публикации 02.07.2024 г.

Представлены результаты исследования роста кристаллов пара-кватерфенила (4P) и его производного — 4,4'''-бис(триметилсилил)-пара-кватерфенила (TMS-4P-TMS) из растворов. Установлено, что кристаллы TMS-4P-TMS обладают лучшими характеристиками роста в сравнении с 4P. Методом дифференциальной сканирующей калориметрии уточнены параметры фазовых переходов 4P и TMS-4P-TMS в закрытых тиглях. С помощью монокристалльной рентгеновской дифракции впервые расшифрована структура кристаллов TMS-4P-TMS в триклинной пр. гр. $P\bar{1}$ ($Z = 2$) и исследована в широком температурном диапазоне. Выполнен кристаллохимический анализ исследуемых соединений в кристаллах по методу поверхностей Хиршфельда и проведено моделирование межмолекулярных взаимодействий.

DOI: 10.31857/S0023476124050164, EDN: ZVNMHQ

ВВЕДЕНИЕ

Линейные олигофенилы (nP) — полициклические ароматические углеводороды на основе кратного сопряжения фенильных групп в пара-положении с общим членом гомологического ряда $C_{6n}H_{4n+2}$, где n — число фенильных колец. Среди различных семейств органических сопряженных молекул nP известны как высокостабильные соединения, сохраняющие устойчивость в расплаве при температурах выше точки плавления [1], так и обладающие высокой устойчивостью к фотодеградации [2, 3]. Высшие олигофенилы с $n \geq 4$ относятся к полупроводниковым соединениям [2] и являются синими излучателями с высоким квантовым выходом флуоресценции [4–6], что представляет интерес для органической оптоэлектроники [3, 7, 8].

Для молекулярного строения линейных олигофенилов характерно наличие гибкой конформационной структуры, допускающей вращение сопряженных фенильных групп друг относительно друга. При этом только плоская конфигурация имеет высшую ромбическую симметрию D_{2h} , а в общем

случае молекулы будут характеризоваться более низкой симметрией вплоть до асимметричной формы C_1 . При комнатной температуре данные соединения имеют изоструктурное кристаллическое строение, характеризующееся моноклинной пр. гр. $P2_1/a$ с $Z = 2$ [9]. Простая симметричная форма молекул nP и наличие в асимметричном блоке элементарной ячейки кристалла всего лишь половины молекулы ($Z = 0.5$) весьма привлекательны для моделирования оптических свойств [10–12] и электротранспортных характеристик в кристаллах [13]. При низких температурах в кристаллах nP имеют место структурные фазовые переходы в триклинную полиморфную модификацию, при этом конформация молекулы перестает быть плоской, и торсионные углы между соседними фенильными кольцами достигают значений более 20° [6, 14, 15]. Внутримолекулярные взаимодействия обуславливают минимум потенциальной энергии для конформации с разориентированными друг относительно друга фенилами, в связи с чем конкуренция сил внутри- и межмолекулярных взаимодействий в кристаллах приводит к низкотемпературному

полиморфизму [16, 17]. Другими словами, неустойчивость поведения кристаллической структуры к изменению температуры в семействе *nP* обусловлена торсионной гибкостью молекул. Однако динамика фазовых переходов и свойства низкотемпературных фаз кристаллов остаются еще слабо изученными, особенно для высших олигофенилов.

Из-за низкой растворимости высших линейных олигофениленов, спадающей экспоненциально по мере увеличения длины сопряженного ядра молекулы [9], получение качественных монокристаллических образцов для них весьма затруднительно, поэтому подавляющее число работ по данным соединениям ориентировано на исследования поликристаллических тонких пленок или спрессованных порошков [18–21]. Интересным представляется химический подход по функционализации сопряженного ядра молекулы различными терминальными заместителями с целью повышения растворимости. Например, добавление концевых триметилсилильных групп в состав линейных сопряженных молекул в ряде случаев оказало положительный эффект на ростовые и морфологические качества кристаллов, их фазовую стабильность, спектрально-флуоресцентные свойства (увеличение квантового выхода флуоресценции) и устойчивость к фотодеградации [15, 22–24].

В данной работе представлены результаты исследования роста из растворов и структуры кристаллов производного *para*-кватерфенила с концевыми триметилсилильными заместителями: 4,4''-бис(триметилсиллил)-*para*-кватерфенила (TMS-4P-TMS). Для установления эффекта концевых триметилсилильных групп в составе молекулы TMS-4P-TMS в качестве стандарта сравнения используется *para*-кватерфенил (4P) [25].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Соединения 4P и TMS-4P-TMS были синтезированы по методикам, описанным в [26]. Для выращивания кристаллов TMS-4P-TMS и 4P использовали толуол (ос. ч.), изопропанол (ч. д. а.) и бутанол-1 (ч. д. а.) (Экос-1, Россия).

Параметры фазовых переходов кристаллов уточнены в диапазоне температур от 30 до 350°C в герметичных алюминиевых тиглях методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) на термоаналитическом комплексе STA Netzsch 449 F1. Использование герметичных тиглей позволяет точнее установить величину тепловых эффектов соединений, интенсивно испаряющихся при переходе в расплавленное состояние. Эксперименты проводили на образцах поликристаллических порошков в потоке сухого аргона при скорости нагрева/охлаждения 10°C/мин. Для исследования фазовых переходов при нагреве вещества использовали перекристаллизованный из толуола кристаллический осадок.

Выращивание кристаллов TMS-4P-TMS и 4P из раствора осуществляли методом “растворитель–осадитель” [25]. В качестве растворителя использовали толуол, а в качестве осадителя – сольватобонные изопропанол и бутанол-1. Ранее было установлено, что при 20°C концентрация насыщенного раствора TMS-4P-TMS в толуоле $C_s \approx 2.66$ ммоль/л, что приблизительно в 4 раза выше, чем у *para*-кватерфенила [27]. Для выращивания кристаллов ненасыщенные растворы TMS-4P-TMS и 4P в толуоле подготавливали в стеклянных виалах объемом 20 мл в ультразвуковой ванне. Полученный отфильтрованный раствор в стакане помещали внутрь герметичного сосуда с осадителем, данную ростовую систему выдерживали в термостате при 20°C в течение нескольких суток. По окончании выдержки наиболее крупные плоские кристаллы TMS-4P-TMS плавали на поверхности раствора, а кристаллы 4P – как на поверхности, так и в объеме раствора.

Микроморфологию поверхности кристаллов исследовали с помощью оптического микроскопа BX61 (Olympus, Япония), сканирующего конфокального микроскопа LEXT OLS3100 (Olympus, Япония) и атомно-силового микроскопа (АСМ) Ntegra Prima (NT-MDT, Россия) в контактном режиме по методике, описанной в [24]. Толщину кристаллических пленок определяли с помощью микроскопа LEXT OLS3100.

Полный дифракционный эксперимент для монокристалла TMS-4P-TMS был получен при температурах –188, 20 и 127°C на дифрактометре Xcalibur Eos S2 (Rigaku Oxford Diffraction), оборудованном двухкоординатным CCD-детектором. Автоматический выбор ячейки Браве завершился выбором триклинных ячеек. Экспериментальные данные обработаны с помощью программы CrysAlisPro [28]. Кристаллографические расчеты (ввод поправки на аномальное рассеяние, учет поглощения, усреднение эквивалентных по симметрии отражений) осуществляли с использованием комплекса программ Jana2006 [29]. Координаты атомов кремния и углерода найдены методом chargeflipping в программе Superflip [30]. Координаты атомов водорода найдены в результате анализа разностных синтезов электронной плотности, построенных на заключительном этапе уточнения структурных параметров атомов кремния и углерода. Тепловые параметры атомов кремния и углерода в модели кристалла TMS-4P-TMS уточнены в анизотропном приближении атомов смещения, а тепловые параметры атомов водорода – в изотропном приближении. Координаты всех атомов структуры и параметры их тепловых смещений уточнены методом наименьших квадратов в полноматричном варианте. Визуализации межмолекулярных взаимодействий в кристаллах, анализ поверхности по Хиршфельду, построение графиков 2D-“отпечатков пальцев”

и расчет энергии парных межмолекулярных взаимодействий в кристалле выполнены с помощью пакета CrystalExplorer [31] с использованием кристаллической структуры TMS-4P-TMS и 4P [25], полученной при 20°C. Электронные плотности, использованные для расчета поверхностей Хиршфельда, получены из таблиц атомных волновых функций, расширенных с помощью базисных функций экспоненциального типа [32]. Построение поверхности Хиршфельда с нанесением на нее значений электростатического потенциала было выполнено с использованием теории функционала плотности уровня V3LYP/6-31G(d,p). Расчет парных межмолекулярных взаимодействий в кристалле выполнен с помощью модели CE-V3LYP на основе электронной плотности V3LYP/6-31G(d,p).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены кривые ДСК исследуемых соединений. Параметры их фазовых переходов приведены в табл. 1.

В сравнении с результатами, полученными ранее при использовании открытых тиглей [27], температуры плавления T_m исследованных соединений почти не изменились, однако значения молярной энтальпии плавления ΔH_m заметно снизились: для 4P – в 1.42 раза, для TMS-4P-TMS – в 1.24 раза (табл. 1). Полученный результат по ΔH_m для 4P близок к результату, полученному в [33] (37.8 кДж/моль) методом ДСК в ходе исследований в герметичном алюминиевом тигле. В сравнении с незамещенным соединением, для триметилсилильного производного температура плавления ниже на 20°C, а молярные величины энтальпии и энтропии плавления уменьшаются приблизительно в 1.3 и 1.2 раза соответственно, что указывает на меньшую степень локального разупорядочения при переходе в расплавленное состояние. При охлаждении расплавы исследуемых соединений кристаллизуются на 8–10°C ниже соответствующих температур плавления. В условиях герметичного тигля полиморфный переход для TMS-4P-TMS оказался более размытым в интервале 136–155°C.

Данные по росту кристаллов TMS-4P-TMS представлены в табл. 2. Для сравнения в табл. 2

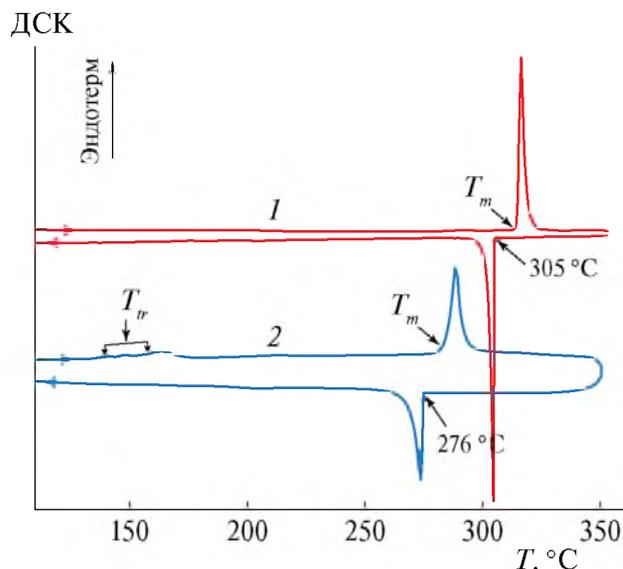


Рис. 1. Кривые ДСК для 4P (1) и TMS-4P-TMS (2).

также представлены сведения по характеристикам роста кристаллов 4P, взятые из [25] и дополненные новыми результатами.

Бесцветные кристаллы TMS-4P-TMS в насыщенных спиртовых парах склонны к росту на границе раздела жидкость–воздух. В данных условиях в течение 5–14 сут формируются плоские монокристаллы длиной 5 и более миллиметров, толщина которых может превышать 300 мкм (рис. 2а, табл. 2). При УФ-освещении кристаллы флуоресцируют синим цветом (рис. 2а). Монокристаллы TMS-4P-TMS малых размеров имеет типичную форму – параллелограмм с внутренними углами ~79° и ~101° (рис. 2б). Поверхность развитой грани крупных кристаллов (рис. 2в) изобилует множеством макроступеней и дислокационных холмиков роста. В качестве примера на рис. 2г представлено конфокальное изображение четырехскатной дислокационной пирамиды.

В одном из опытов после выдержки раствора в парах бутанола-1 в течение 13 сут на поверхности раствора сформировался крупный кристалл TMS-4P-TMS, вершины которого соприкасались со стенками ротового стакана (рис. 3а). Кристалл

Таблица 1. Параметры фазовых переходов для 4P и TMS-4P-TMS, установленные методом ДСК в закрытых и открытых [27] тиглях

Вещество	M , г/моль	T_{tr} , °C	ΔH_{tr} , кДж/моль	T_m , °C	ΔH_m , кДж/моль	ΔS_m , кДж/(моль·К)
4P	306.4			314 314 [27]	43 61 [27]	73
TMS-4P-TMS	450.8	136–155 151 [27]	6.3 2.1 [27]	285 286 [27]	33 41 [27]	59

Примечание. T_{tr} и ΔH_{tr} – температура и энтальпия полиморфного перехода; T_m – температура плавления, ΔH_m и ΔS_m – энтальпия и энтропия плавления.

Таблица 2. Характеристики роста кристаллов TMS-4P-TM и 4P из растворов толуола в парах осадителя

Вещество	Осадитель	C_0 , г/л	τ , сутки	L , мм	H , мкм	V_L , мкм/ч	$\xi \times 10^3$
TMS-4P-TMS	Изопропанол	1.0	5	2	120	16.7	60
		1.0	7	3	320	17.8	106
	Бутанол-1	1.0	14	6	170	17.8	28
		1.0	13	22	15	70.5	0.7
4P	Изопропанол*	0.17	20	5	0.5	10.4	0.1
		0.17	20	1.9	4.7	4.0	2.5
	Изопропанол	0.17	25	7	30	11.7	4
	Бутанол-1	0.16	5	1.5	25	12.5	17

Примечание. C_0 – начальная концентрация раствора, τ – период роста, L и H – соответственно длина и толщина наиболее крупных кристаллов в опыте, $V_L = L/\tau$ – средняя продольная скорость роста кристаллов, $\xi = H/L$ – коэффициент анизотропии скорости роста кристаллов.

*Данные [25].

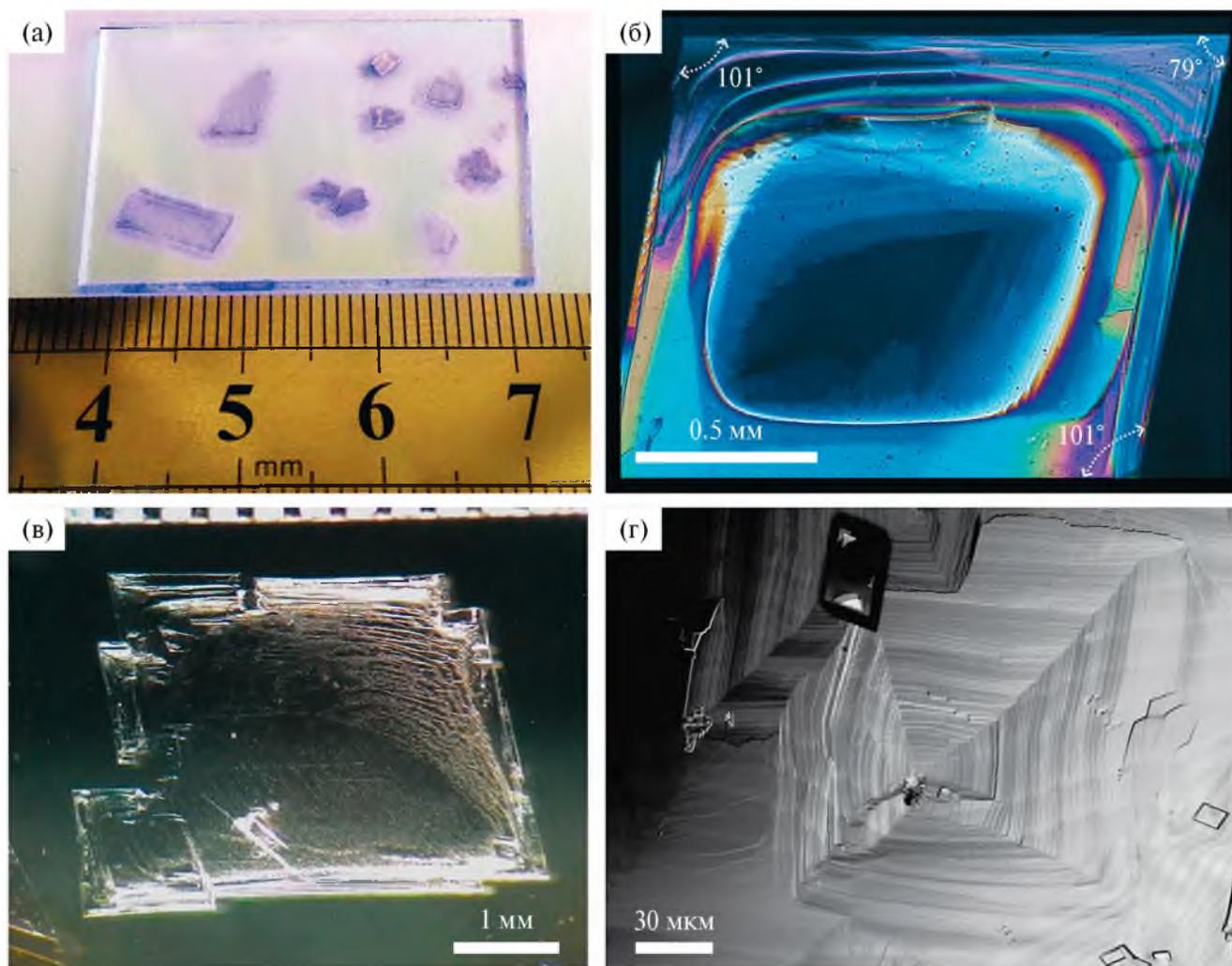


Рис. 2. Кристаллы TMS-4P-TMS: а – на предметном стекле при УФ-подсветке; б – изображение монокристалла в скрещенных поляризаторах; в – изображение крупного монокристалла, сформированного на границе раздела раствор–воздух; г – дислокационная пирамида роста на поверхности кристалла.

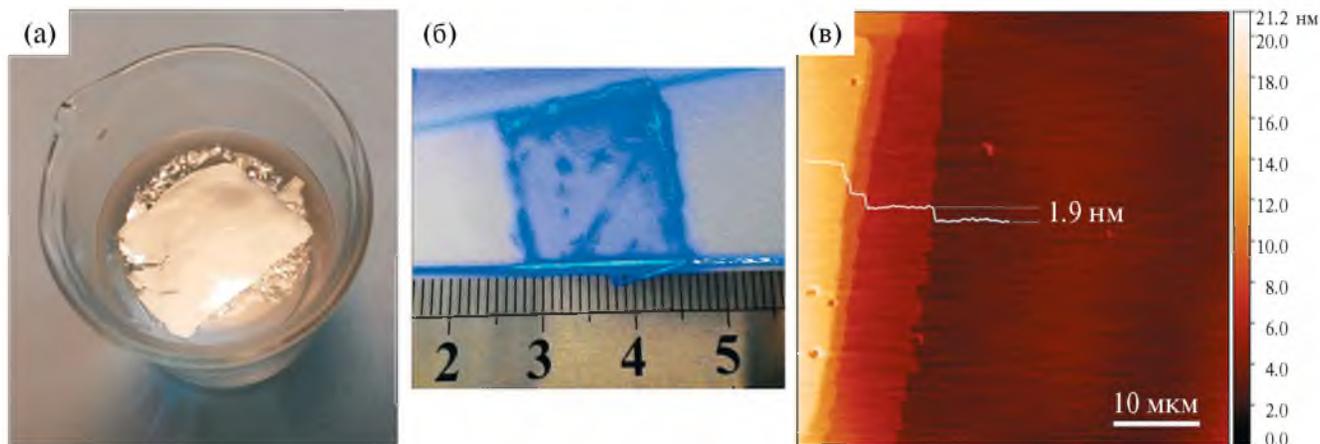


Рис. 3. Крупная монокристаллическая пленка TMS-4P-TMS на поверхности раствора (а) и ее изображение на подложке при УФ-подсветке (б); в – топографическое АСМ-изображение центральной области развитой грани кристалла в ориентации плоскости (001).

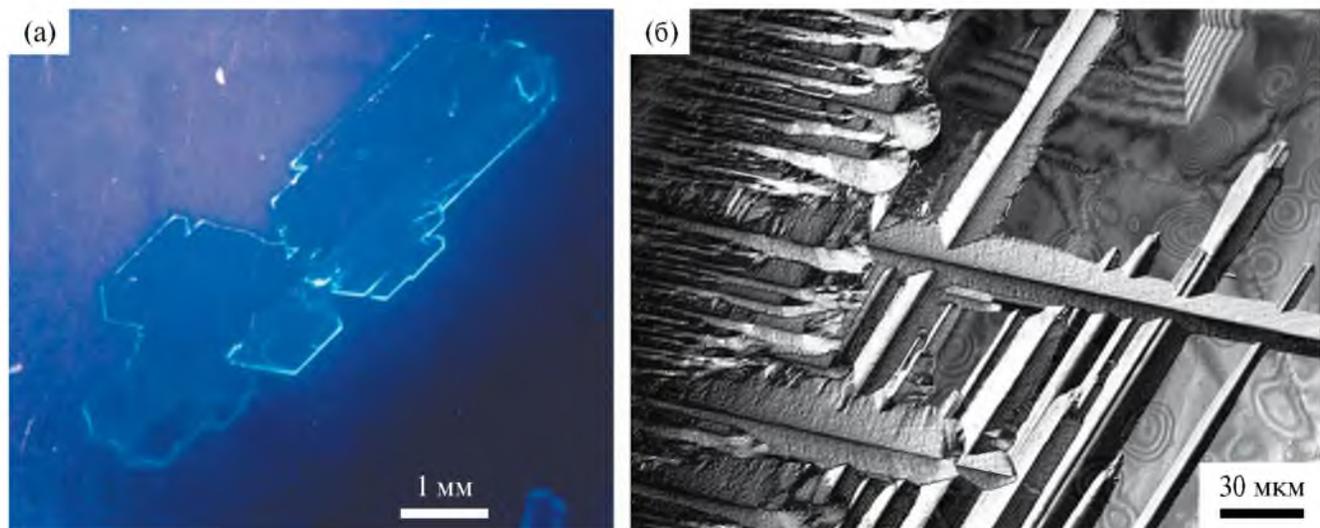


Рис. 4. Кристалл 4P со сростком под УФ-освещением (а) и конфокальное изображение участка его поверхности (б).

удалось в целостности извлечь на предметное стекло (рис. 3б). Его размеры составили $22 \times 18 \text{ мм}^2$ при толщине около 15 мкм. Поверхность кристалла визуально гладкая. На рис. 3в представлено АСМ-топографическое изображение участка поверхности развитой грани кристалла, где наблюдаются ступени роста высотой $h = 1.9 \pm 0.1 \text{ нм}$. Подобная картина является характерной для большей части поверхности развитой грани кристалла. По-видимому, формирование данного кристалла проходило по механизму 2D-зарождения новых слоев, что обеспечило предельно низкую шероховатость поверхности развитой грани и высокую анизотропию скорости роста кристаллов в продольных и поперечных направлениях. У представленного на рис. 3б кристалла коэффициент анизотропии скорости роста определяется как $\xi = h/L = V_h/V_L \approx 7 \times 10^{-4}$, где h и L – толщина и длина кристалла соответственно, V_h и V_L – средние за период выращивания кристалла скорости

его роста в толщину и длину соответственно. Для сравнения коэффициент анизотропии скорости роста ξ кристалла, приведенного на рис. 2в, на 2 порядка выше (табл. 2).

Распространенной формой среди кристаллов 4P также является ограниченный боковыми гранями $[110]$, $[\bar{1}10]$, $[\bar{1}\bar{1}0]$ и $[1\bar{1}0]$ плоский параллелограмм с внутренними углами $\sim 70^\circ$ и $\sim 110^\circ$ [34]. В аналогичных условиях скорость продольного и поперечного роста кристаллов 4P заметно ниже, чем у TMS-4P-TMS. Информация о росте кристаллов 4P на границе раздела жидкость–воздух в табл. 2 дополнена новыми сведениями по росту в объеме раствора. В данных условиях кристаллы 4P формируются крупнее и утолщенные, но с более развитой поверхностной микроморфологией. В качестве примера на рис. 4а представлен кристалл 4P со сростком вдоль длинной оси кристалла. Основной кристалл и сросток имеют плоскую форму. На поверхности

развитой грани наблюдается множество линейно протяженных холмиков роста высотой до 2 мкм, которые в ряде областей формируют дендритные структуры с крестообразными пересечениями под углом $\sim 70^\circ$. Подобные особенности поверхностной микроморфологии были зафиксированы ранее при исследовании роста из растворов кристаллов *на-ра*-терфенила [15] и *пара*-квинкифенила [6].

Основные кристаллографические параметры, данные экспериментов и результаты уточнения структур TMS-4P-TMS при температурах -188 , 20 и 127°C и 4P при температурах -188 и 20°C

[25] приведены в табл. 3. Информация об исследованной структуре депонирована в Кембриджском банке данных органических структур (CCDC № 2356555, 2356556, 2356557).

В исследуемом диапазоне температур в кристалле TMS-4P-TMS фазовые переходы отсутствуют. С ростом температуры от -188 до 127°C наблюдается увеличение объема элементарной ячейки на 6.9% (табл. 3). Также было проведено исследование кристалла TMS-4P-TMS при 152°C , что слегка выше температуры полиморфного перехода (табл. 1). Для сравнения на рис. 5 представлены рентгеновские

Таблица 3. Кристаллографические характеристики, данные эксперимента и результаты уточнения структуры кристаллов TMS-4P-TMS и 4P

Вещество	TMS-4P-TMS			4P	
Химическая формула	$\text{C}_{30}\text{H}_{34}\text{Si}_2$			$\text{C}_{24}\text{H}_{18}$	
$T, ^\circ\text{C}$	-188	20	127	-188	20 [25]
Пр. гр., Z	$P\bar{1}, 2$	$P\bar{1}, 2$	$P\bar{1}, 2$	$P\bar{1}, 8$	$P2_1/a, 2$
$a, \text{Å}$	$7.5185(5)$	$7.7024(2)$	$7.8552(4)$	$11.021(1)$	$8.071(3)$
$b, \text{Å}$	$9.1599(6)$	$9.2629(3)$	$9.3467(4)$	$15.933(1)$	$5.580(1)$
$c, \text{Å}$	$18.542(3)$	$18.6123(7)$	$18.641(1)$	$17.752(2)$	$17.770(2)$
$\alpha, \text{град}$	$84.531(9)$	$96.18(3)$	$96.546(4)$	$96.03(1)$	90
$\beta, \text{град}$	$83.904(9)$	$96.28(3)$	$96.360(4)$	$90.20(1)$	$95.74(2)$
$\gamma, \text{град}$	$89.984(6)$	$90.31(2)$	$90.619(4)$	$90.02(1)$	90
$V_o, \text{Å}^3$	$1263.9(2)$	$1312.0(1)$	$1350.9(1)$	3096.5	$796.4(4)$
$D_x, \text{г/см}^3$	1.184	1.141	1.108	1.314	1.278
Излучение; $\lambda, \text{Å}$	$\text{MoK}_\alpha; 0.71073$				
$\mu, \text{мм}^{-1}$	0.156	0.150	0.146	0.074	0.072
Дифрактометр	Xcalibur, EosS2				
Тип сканирования	Ω				
$\theta_{\text{max}}, \text{град}$	34.95	38.59	38.66	34.97	35.00
Число отражений: измеренных/ независимых, $R_{\text{уср}}/I > 3\sigma(I)$	$17530/367,$ $0.036/7052$	$28465/10439,$ $0.041/3089$	$29331/10757,$ $0.047/2028$	$42119/22226,$ $0.184/1436$	$10351/3032,$ $0.129/472$
Метод уточнения	МНК по F				
Число уточняемых параметров	425			658	145
$R(F)/wR(F)$	$0.059/0.071$	$0.053/0.042$	$0.044/0.040$	$0.059/0.052$	
S	2.51	1.74	1.77	1.88	
$\Delta\rho_{\text{min}}/\Delta\rho_{\text{max}}, \text{э/Å}^3$	$-0.39/1.58$	$-0.59/1.14$	$-0.80/1.56$	$-0.53/0.59$	

Примечание. D_x – рентгенографическая плотность, χ – угол отклонения молекулы от нормали к плоскости (001).

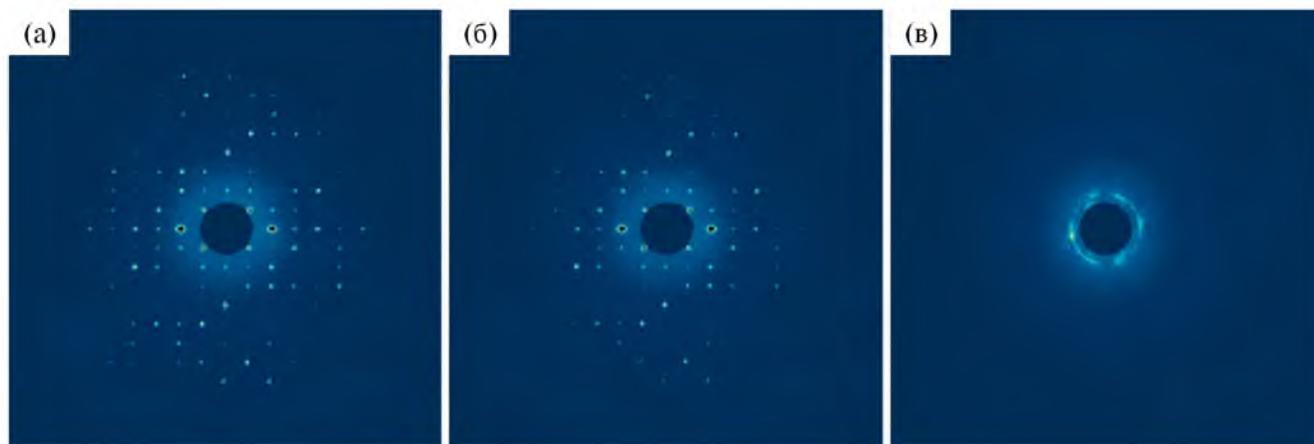


Рис. 5. Дифрактограммы монокристалла TMS-4P-TMS при температурах 20 (а), 127 (б) и 152°С (в).

дифрактограммы, свидетельствующие о том, что при температуре 152°С данный образец перестает быть монокристаллическим.

В [25] была уточнена структура кристалла 4P при 20°С в моноклинной пр. гр. $P2_1/a$ с параметрами, представленными в табл. 3. В настоящей работе установлено, что при охлаждении кристалла 4P до -188°C наблюдается фазовый переход в низкотемпературную триклинную фазу с увеличением элементарной ячейки почти в 4 раза (табл. 2). Уточненные в выбранных условиях параметры элементарной ячейки для низкотемпературной полиморфной фазы 4P согласуются с результатами [14]. К сожалению, провести полное рентгеноструктурное исследование образцов 4P при -188°C не удалось из-за невозможности получить от данного образца объем экспериментального материала, необходимый для успешного уточнения 658 структурных параметров (табл. 3).

Структура молекул в кристаллах при различных температурах представлена на рис. 6. При комнатной температуре конформация молекулы 4P почти плоская, с торсионными углами между фенильными группами не выше 3° , при этом тепловые эллипсоиды атомов углерода уширены (рис. 6а). В низкотемпературной триклинной фазе конформация молекулы 4P не плоская, со значительным разупорядочением фенильных групп. Сопряженное ядро молекул TMS-4P-TMS также имеет неплоскую структуру, незначительно изменяющуюся в диапазоне от -188 до 127°C . Внутренние фенильные кольца практически компланарны, а внешние – развернуты относительно внутренних в одну сторону с торсионными углами $\sim 25^\circ$ (рис. 6б–6г). С ростом температуры наблюдаются незначительное увеличение торсионного угла между внутренними фенилами и в равной степени уменьшение торсионных углов между внешними фенильными группами с 26° до 24° . Тепловые эллипсоиды атомов углерода и кремния молекул TMS-4P-TMS при -188°C небольшие, но по мере увеличения температуры отмечается их заметное уширение.

В сравнении с 4P энергетически выгодная благодаря внутримолекулярным взаимодействиям неплоская конформация сопряженного ядра TMS-4P-TMS в кристалле, по-видимому, обеспечивается прикрытием жестких концевых триметилсилильных групп, выполняющих функции “защитных распорок”. Действительно, относительно главной оси молекулы радиальное расстояние от ядра атома кремния до ядра атома водорода в концевой группе составляет $\sim 2.35 \text{ \AA}$, а для фенильных групп радиальное расстояние от оси молекулы до ближайшего ядра атома водорода – около 1.98 \AA . Таким образом, находясь как бы в тени “зонтиков” триметилсилильных групп, сопряженное ядро молекулы TMS-4P-TMS принимает более выгодную конформацию в кристалле. Эта особенность, по всей видимости, придает большую устойчивость кристаллической структуре к полиморфизму при низких и комнатных температурах в сравнении с 4P.

Структура кристаллов 4P состоит из плотноупакованных плоскопараллельных слоев толщиной $d_{001} = 1.77 \text{ нм}$, ориентированных относительно плоскости (001) [25]. Структура кристалла TMS-4P-TMS также сформирована из плотноупакованных монослоев толщиной $d_{001} = 1.84 \text{ нм}$, параллельных плоскости (001) (рис. 7а). Таким образом, установленная методом атомно-силовой микроскопии высота ростовых ступеней на поверхности развитой грани кристалла (рис. 3в) соответствует толщине мономолекулярного слоя d_{001} .

В кристалле 4P отклонение длинной оси молекулы от нормали к плоскости (001) составляет $\chi \approx 17^\circ$, тогда как в кристалле TMS-4P-TMS угол χ почти в 3 раза выше (рис. 7а). Подобная картина наблюдается для кристаллов пара-терфенила и его производного с концевыми триметилсилильными группами: TMS-3P-TMS [15]. Сравнивая между собой кристаллическое строение данных соединений, можно заметить, что кристаллы TMS-3P-TMS и TMS-4P-TMS, как и кристаллы их незамещенных аналогов 3P и 4P, также изоструктурны.

В кристалле TMS-4P-TMS в направлении главных кристаллографических осей a и b распложены

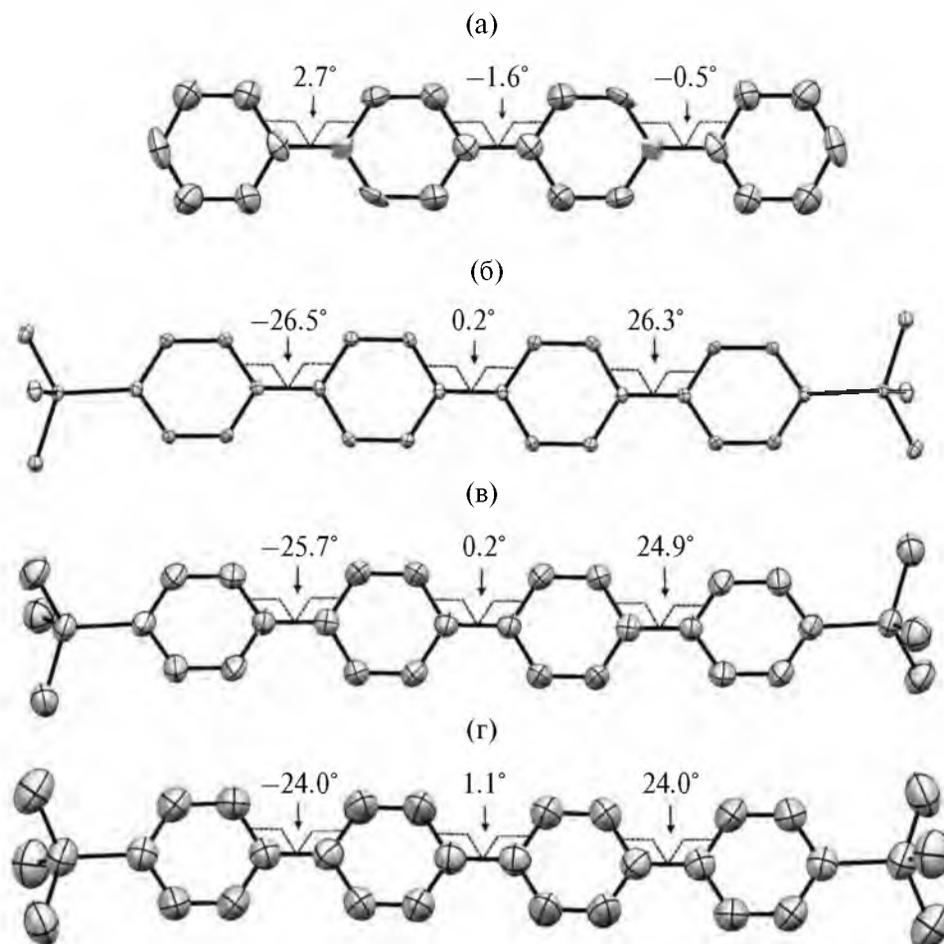


Рис. 6. Конформации молекул в кристалле при различных температурах в ORTEP-представлении (тепловые эллипсоиды с вероятностью 50%): а – 4P при 20°C; TMS-4P-TMS при –188 (б), 20 (в) и 127°C (г).

ряды молекул, эквивалентных по трансляционной симметрии вдоль соответствующих направлений (рис. 7а, 7б). Однако плотнейшие молекулярные ряды ориентированы вдоль направлений $[110]$ и $[\bar{1}\bar{1}0]$ (рис. 7в), внутри которых ближайшие соседи расположены наиболее близко в кристалле, не являясь при этом симметрически эквивалентными. Фрагмент монослоя, построенный на векторах $[110]$ и $[\bar{1}\bar{1}0]$, представляет собой параллелограмм с углами 100.5° и 79.5° (рис. 7в). Плоские кристаллы TMS-4P-TMS в форме параллелограмма с углами около 101° и 79° при выращивании из растворов встречаются часто, из чего можно предположить, что наиболее сильные межмолекулярные взаимодействия в кристалле осуществляются между ближайшими соседями в направлениях плотнейших молекулярных рядов $[110]$ и $[\bar{1}\bar{1}0]$. Подобная картина в упаковке молекул внутри плотных монослоев наблюдается в кристалле пара-кватерфенила (рис. 8а), вследствие чего наиболее распространенной формой среди образующихся в растворе микрокристаллов 4P также является параллелограмм с внутренними углами $\sim 70^\circ$ и $\sim 110^\circ$ [34].

Для обоснования наблюдаемой анизотропии роста кристаллов 4P и TMS-4P-TMS выполнены расчеты энергии парных межмолекулярных взаимодействий между ближайшими соседями. Получены расчетные значения полной энергии парных межмолекулярных взаимодействий E_{tot} , расстояния между молекулярными центроидами которых R_{ijk} представлены в табл. 4. Как видно, выполненные расчеты подтверждают предположение о наиболее сильных парных взаимодействиях между молекулами в направлениях $[110]$ и $[\bar{1}\bar{1}0]$. В направлениях рядов, ориентированных вдоль кристаллографических осей $[100]$ и $[010]$, внутри которых молекулы эквивалентны друг другу по трансляционной симметрии, а также в направлениях торцевых контактов, величина потенциала парных взаимодействий по абсолютному значению значительно ниже. Таким образом, полученные расчетные данные по потенциалам межмолекулярных взаимодействий хорошо объясняют наблюдаемую анизотропию роста кристаллов. Отметим, что в кристалле 4P в первое координационное окружение входят восемь боковых и по четыре с каждой из сторон торцевых

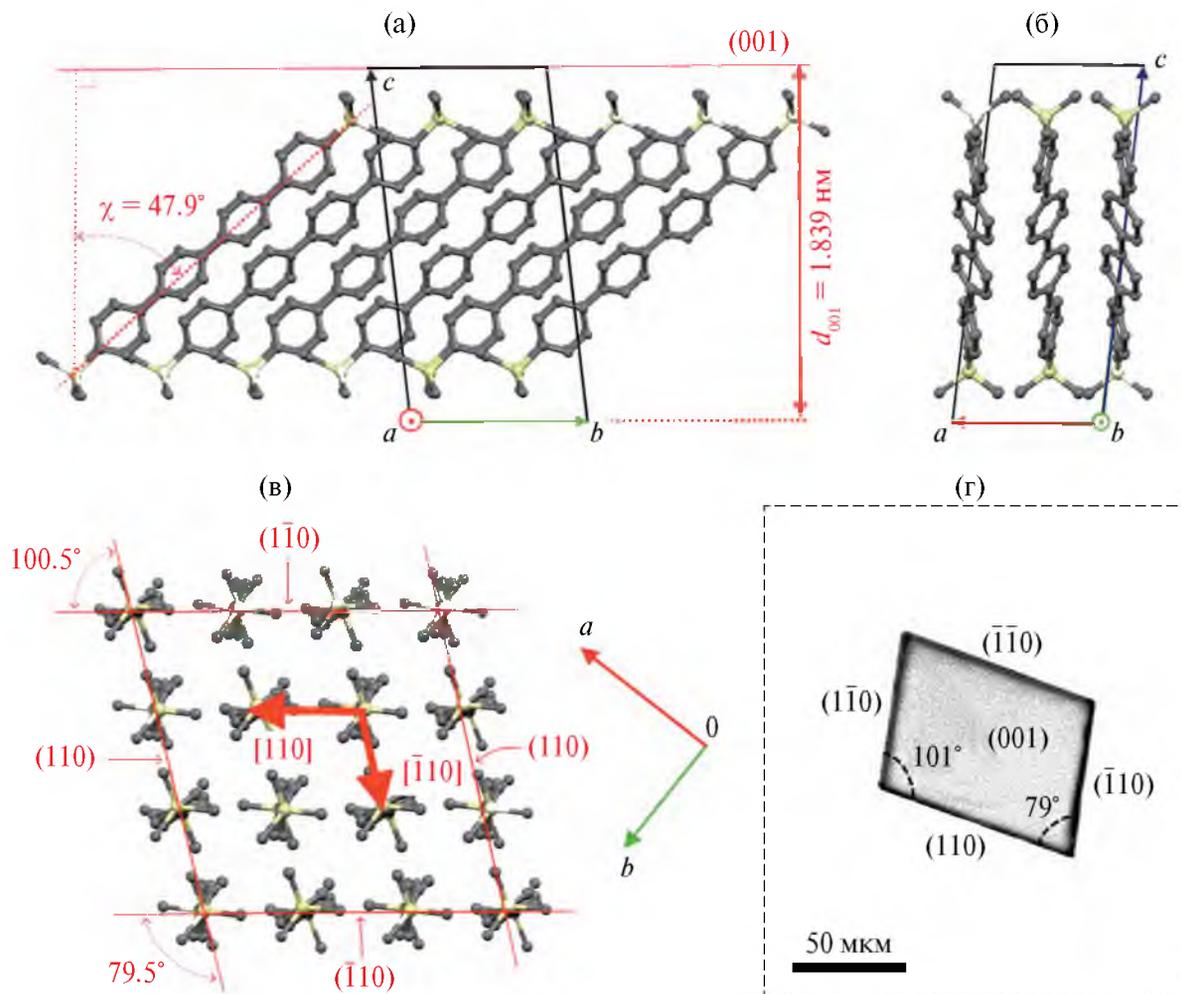


Рис. 7. Проекция кристаллической структуры TMS-4P-TMS (20°C) на кристаллографические плоскости (100) (а), (010) (б), (012) (в); г – изображение кристалла TMS-4P-TMS с указанием индексов граней.

Таблица 4. Расчетные значения полной энергии E_{tot} парных межмолекулярных взаимодействий между ближайшими соседями в кристалле, расположенными на расстоянии R_{ijk} друг от друга вдоль соответствующих направлений $[ijk]$

TMS-4P-TMS							
Направление	[100]	[010]	[110]	$[\bar{1}10]$	Торцевые контакты	Σ_E	η
N_{ijk}	2	2	2	2	1×9		
E_{tot} , кДж/моль	-7.0	-27.3	-67.8	-67.6	-32.4	-404	8.0
R_{ijk} , Å	7.70	9.26	6.01	6.04	18.66–28.07		
4P							
Направление	[100]	[010]	[110]	$[\bar{1}10]$	Торцевые контакты	Σ_E	η
N_{ijk}	2	2	2	2	1×4		
E_{tot} , кДж/моль	-3.3	-34.1	-51.8	-51.8	-21.1	-324	6.5
R_{ijk} , Å	8.07	5.58	4.91	4.91	17.77–20.24		

Примечание. N_{ijk} – число соседей в данном направлении; Σ_E – суммарная энергия взаимодействия с ближайшими соседями (кДж/моль); $\eta = E_{end}/\Sigma_E$ – доля торцевых контактов в энергии Σ_E (%), E_{end} – полная энергия торцевых контактов с одной стороны.

соседей (всего 16) (рис. 8а). В кристалле TMS-4P-TMS в первой координации также восемь боковых соседей (рис. 7в), однако из-за значительного наклона молекулы к плоскости моно слоя и наличия разветвленных концевых групп число соседей по торцевым контактам увеличивается до девяти с каждой из сторон (рис. 8б). Доли энергии связи в первом координационном окружении, приходящиеся на торцевые взаимодействия с ближайшими соседями с одной из сторон, для 4P и TMS-4P-TMS составляют 6,5 и 8% соответственно, а в абсолютном значении соответствующая энергия связи молекулы триметилсилильной производной в ~1.5 раза больше, чем у ее незамещенного аналога (табл. 4). Данное обстоятельство, возможно, является причиной разительного различия в коэффициентах анизотропии скорости роста кристаллов ξ (табл. 2).

В табл. 4 приведена полная энергия связи Σ_E молекул в кристалле, рассчитанная для первого координационного окружения. Энтальпия сублимации ΔH_{sub} определяется как половина энергии связи молекулы в кристалле [35]. В соответствии с этим теоретический прогноз величины ΔH_{sub} на основе выполненных вычислений без учета температурного фактора для 4P составляет 162 кДж/моль, а для TMS-4P-TMS – 202 кДж/моль. Полученное расчетное значение энтальпии сублимации для пара-кватерфенила хорошо согласуется с имеющимися экспериментальными сведениями: $\Delta H_{sub} = 163 \pm 5$ кДж/моль [36, 37].

Поверхность Хиршфельда молекулы в кристалле создается путем разделения пространства кристалла на области, где электронное распределение суммы сферических атомов молекулы (промолекулы) доминирует над соответствующей суммой в кристалле

(прокристалле). Для определения поверхности Хиршфельда используется весовая функция

$$w_a(\mathbf{r}) = \rho_{promol}(\mathbf{r}) / \rho_{procryst}(\mathbf{r}),$$

где $\rho_{promol}(\mathbf{r})$ и $\rho_{procryst}(\mathbf{r})$ – промолекулярная и прокристаллическая электронные плотности, построенные на основе полученных атомных (сферических) электронных плотностей $\rho_A(\mathbf{r})$. Непрерывная скалярная весовая функция изменяется в пределах $0 < w_a(\mathbf{r}) < 1$ во всем пространстве. Изоповерхность этой функции со значением 0.5 и есть поверхность Хиршфельда [32].

На рис. 9 представлены поверхности Хиршфельда молекул 4P и TMS-4P-TMS с нанесенными на них значениями: электростатического потенциала (а), кратчайших расстояний d_i (б) и d_e (в) от точки поверхности до ближайших внутренних и внешних атомных ядер соответственно, нормализованного контактного расстояния $d_{norm}(\mathbf{r})$ и величины изогнутости поверхности C (д).

На рис. 9а окрашенные красным цветом участки соответствуют отрицательному потенциалу, синим – положительному; белые области – участки поверхности с нулевым потенциалом. Как видно, участки поверхности, расположенные параллельно фенильным кольцам, характеризуются максимальными значениями отрицательного потенциала, а расположенные около атомов водорода участки поверхности имеют максимальный положительный потенциал. Из-за неплоской конформации сопряженного ядра молекулы TMS-4P-TMS области отрицательного потенциала на поверхности Хиршфельда волнообразно деформированы в сравнении с молекулой 4P. Также небольшие области с отрицательным потенциалом меньшего значения присутствуют на поверхности вблизи концевых триметилсилильных групп.

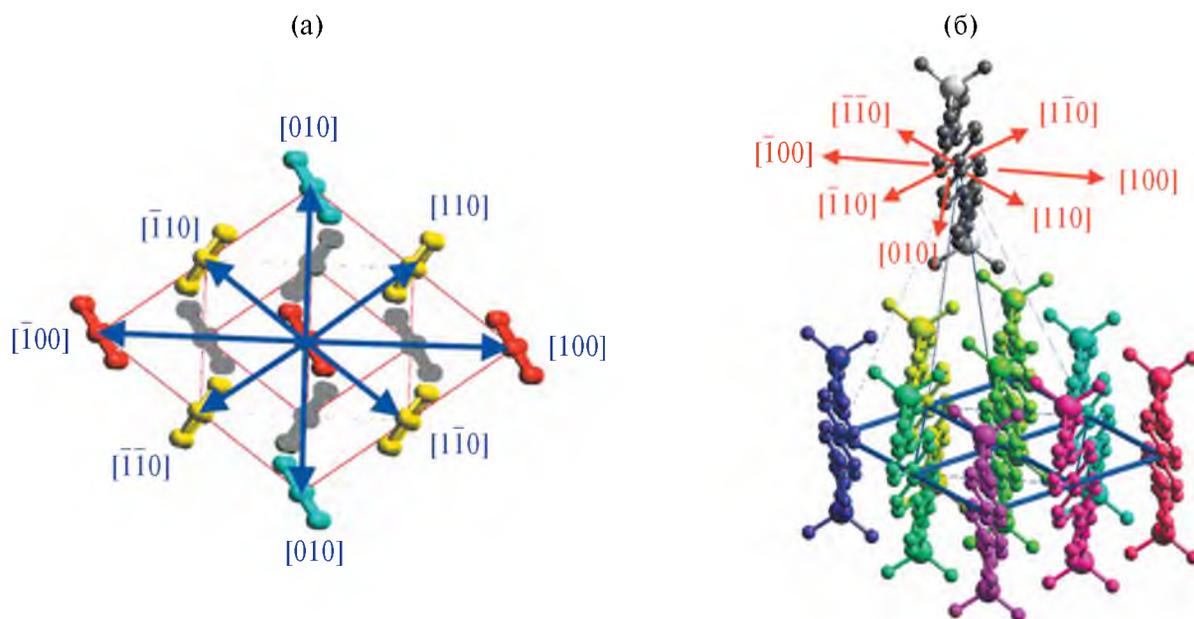


Рис. 8. Схема взаимодействий между ближайшими соседями в кристаллах 4P (а) и TMS-4P-TMS (б) (на рис. а серые и цветные молекулы 4P находятся в разных моно слоях).

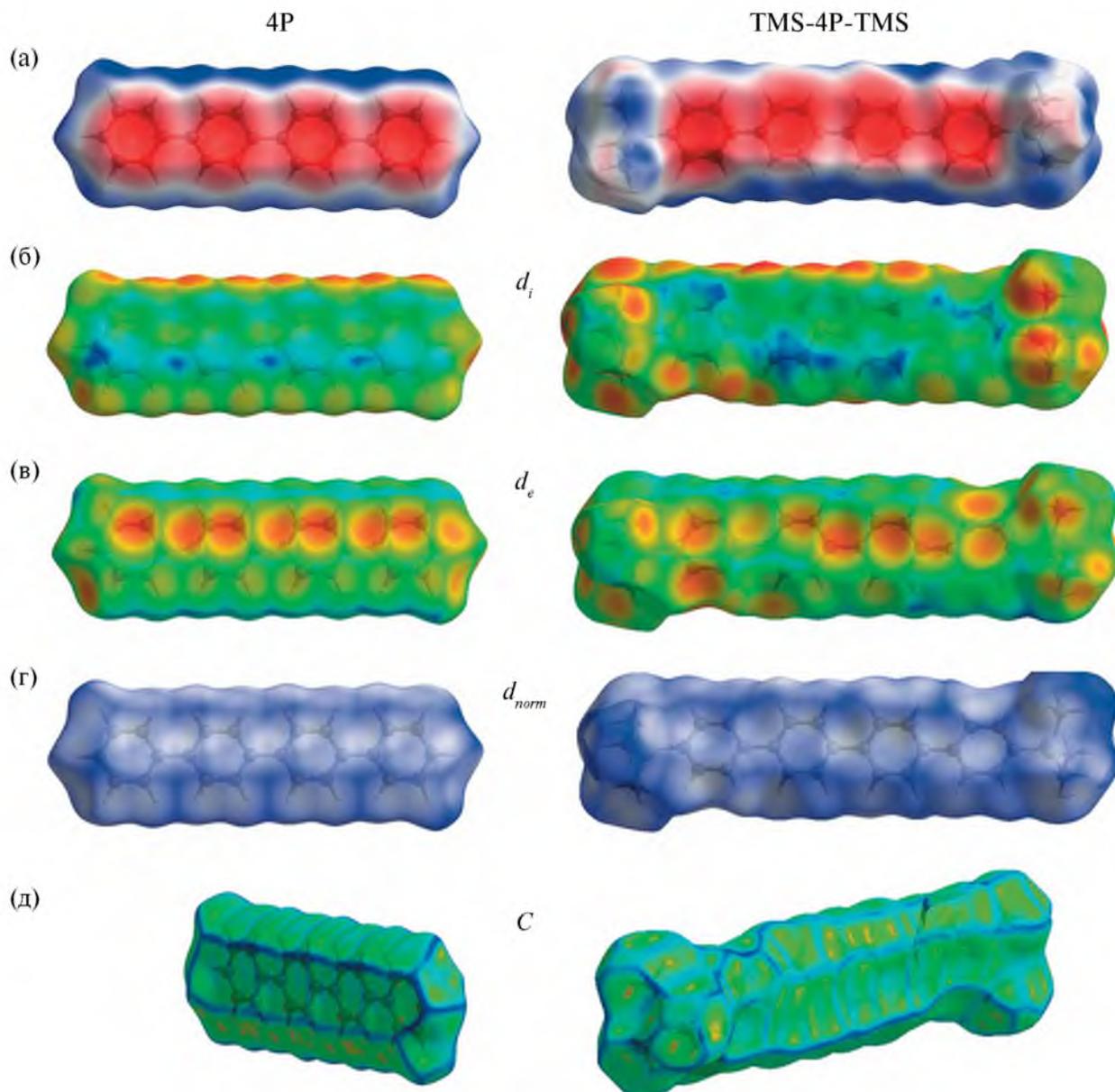


Рис. 9. Поверхности Хиршфельда молекул 4P и TMS-4P-TMS в кристалле с нанесенными значениями: электростатического потенциала в диапазоне ± 0.02 отн. ед. (а); d_i в диапазоне 1.050 (красный)–2.550 Å (синий) (б); d_e в диапазоне 1.000 (красный)–2.550 Å (синий) (в); d_{norm} в диапазоне 0.0 (белый)–1.2 (синий) отн. ед. (г); изогнутости в диапазоне от -4.00 (зеленые участки) до 0.40 отн. ед. (синие границы) (д).

Наиболее близко к поверхности Хиршфельда с внутренней стороны на расстоянии d_i и с внешней стороны на расстоянии d_e расположены ядра атомов водорода. На рис. 9б и 9в данные участки окрашены красным и имеют округлую форму. Наиболее удаленно от поверхности Хиршфельда как с внутренней, так и внешней стороны расположены атомы углерода сопряженного ядра молекул, на что указывают окрашенные синим участки на рис. 9б, 9в.

Нормализованное контактное расстояние определяется как сумма нормализованных на ван-дер-ваальсов радиус атома расстояний:

$$d_{norm} = d_{|i|} + d_{|e|},$$

где

$$d_{|i|} = \frac{d_i - r_i^{vdw}}{r_i^{vdw}}, \quad d_{|e|} = \frac{d_e - r_e^{vdw}}{r_e^{vdw}},$$

r_i^{vdw} и r_e^{vdw} – ван-дер-ваальсов радиус внутренних и внешних атомов. На поверхности d_{norm} , где межмолекулярные контакты между атомами короче, чем сумма их ван-дер-ваальсовых радиусов, они окрашены красным, более длинные, чем сумма ван-дер-ваальсовых радиусов, контакты окрашены синим, и окрашены белым, когда длина контактов практически равна сумме ван-дер-ваальсовых

радиусов данных атомов [29]. На поверхности d_{norm} исследуемых молекул нет красных пятен, что говорит об отсутствии в кристаллах 4P и TMS-4P-TMS контактов короче, чем сумма соответствующих ван-дер-ваальсовых радиусов (рис. 9г). Значительные синие области на поверхности d_{norm} в районе концевых триметилсилильных групп молекулы TMS-4P-TMS указывают на повышенное в сравнении с 4P количество длинных торцевых контактов, что согласуется со схемой, представленной на рис. 8б.

Изогнутость C (от англ. *curvedness*) является функцией среднеквадратичной кривизны поверхности. Плоские участки поверхности имеют низкую изогнутость (окрашены зеленым на рис. 9д), а участки с высокой изогнутостью имеют высокую кривизну (синие граничные области на рис. 9д). Области на поверхности Хиршфельда с высокой изогнутостью имеют тенденцию делить поверхность на пятна контакта с каждой соседней молекулой, так что изогнутость поверхности Хиршфельда можно использовать для определения координационного числа в кристалле. В данном случае на боковой поверхности молекул имеется по шесть пятен контактов с ближайшими соседями. То есть

контакты с ближайшими соседями в направлениях [100] (рис. 8) дают незначительный вклад в боковые взаимодействия (табл. 3) и поэтому их можно исключить из первого координационного окружения. С торцевых сторон на поверхности C у молекулы 4P по четыре пятна (три крупных и одно малое), а у TMS-4P-TMS значительно больше.

На рис. 10 представлены 2D-графики “отпечатков пальцев” межмолекулярных взаимодействий в кристаллах 4P и TMS-4P-TMS. Данные двумерные графики представляют визуальную сводку частоты каждой комбинации d_i и d_e на поверхности Хиршфельда молекулы. Цветом на графике “отпечатков пальцев” обозначены интенсивности контактов: наиболее слабые – синим и далее по спектру по мере увеличения интенсивности взаимодействия вплоть до красного цвета. Таким образом, графики “отпечатков пальца” как функция интенсивности взаимодействия в координатах (d_i, d_e) характеризуют все межмолекулярные контакты одновременно и дают количественное представление о природе и типе связей между молекулами в кристалле. На рис. 10 также показаны разложения графиков “отпечатков пальцев” для основных двух типов контактов, имеющих место в кристаллах 4P и

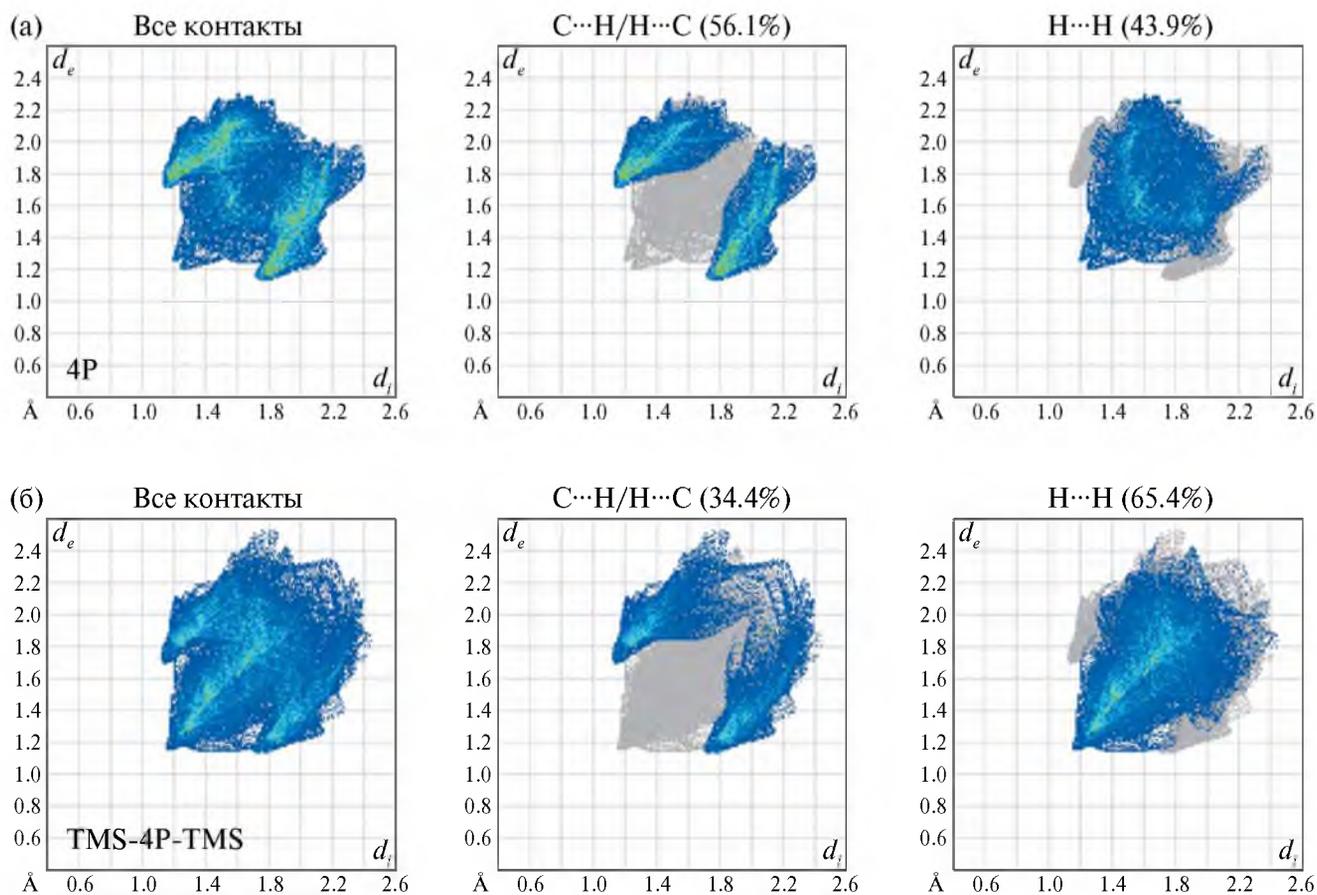


Рис. 10. 2D-графики “отпечатков пальцев”, характеризующие взаимодействия между ближайшими молекулами в кристаллах 4P (а) и TMS-4P-TMS (б). Показаны доли контактов C...H и H...H и их распределение по области “отпечатка пальца”.

TMS-4P-TMS: $C\cdots H$ и $H\cdots H$. Относительно диагонали $d_e = d_i$ образ двумерного “отпечатка пальца” имеет псевдозеркальную симметрию.

Как видно из представленных на рис. 10 2D-графиков, длины контактов, определяемые суммой $d_i + d_e$, для 4P лежат в интервале 2.4–4.2 Å, а для TMS-4P-TMS – в интервале 2.3–4.3 Å. Область $C\cdots H$ -контактов на графиках “отпечатков пальцев” образует так называемые “крылья”. $H\cdots H$ -контакты сосредоточены в центральной области двумерных графиков и частично представлены в “крыльях”.

В кристалле 4P доля $C\cdots H$ -контактов составляет 56.1%, остальные 43.9% приходятся на $H\cdots H$ -взаимодействия (рис. 10а). Как видно из рис. 10а, наиболее интенсивные $C\cdots H$ -взаимодействия лежат в интервале от 2.9 до 3.3 Å. Наиболее интенсивные $H\cdots H$ -контакты лежат в области значений $d_i + d_e$ от 3.0 до 3.5 Å.

Для кристалла TMS-4P-TMS наблюдается значительное перераспределение по вкладам контактов (рис. 10б). Доля $C\cdots H$ -контактов снижается до 34.4%, а вклад $H\cdots H$ -взаимодействий увеличивается до 65.4%. Интенсивность $C\cdots H$ -взаимодействий значительно снижена, при этом интенсивность $H\cdots H$ заметно выше в сравнении с кристаллом 4P. Наиболее интенсивные $C\cdots H$ -взаимодействия лежат в интервале от 3.0 до 3.4 Å. Наиболее интенсивные $H\cdots H$ -контакты лежат на диагонали $d_e = d_i$ в интервале от 2.4 до 3.6 Å.

В кристалле 4P основной вклад в $C\cdots H$ -контакты дают $C-H\cdots\pi$ -взаимодействия, схема которых представлена на рис. 11а. Наиболее короткий $C-H\cdots\pi$ -контакт имеет длину 2.87 Å. В $C-H\cdots\pi$ -взаимодействия включено все сопряженное ядро молекулы 4P. В кристалле TMS-4P-TMS молекулы упакованы со смещением друг относительно друга, которое приблизительно соответствует длине фенильной группы. Поэтому парные $C-H\cdots\pi$ -взаимодействия между сопряженными ядрами молекул обеспечены лишь тремя фенильными звеньями, а четвертое участвует в $C-H\cdots\pi$ - и $C-H\cdots C-Si$ -контактах с атомами концевой триметилсилильной группы (рис. 11б). Между молекулами TMS-4P-TMS наиболее короткие $C-H\cdots\pi$ -контакты имеют длину 2.86 Å. Таким образом, благодаря сдвигу между ближайшими молекулами TMS-4P-TMS в кристалле длины коротких $C-H\cdots\pi$ -контактов не меньше, чем между молекулами в кристалле 4P. Однако доля данных контактов в кристалле TMS-4P-TMS во взаимодействиях между сопряженными ядрами ближайших молекул заметно меньше, что, по всей видимости, должно негативно сказаться на переносе электрических зарядов в кристалле.

С помощью программы CrystalExplorer проанализированы пустые области кристаллических структур исследуемых соединений. Поверхность

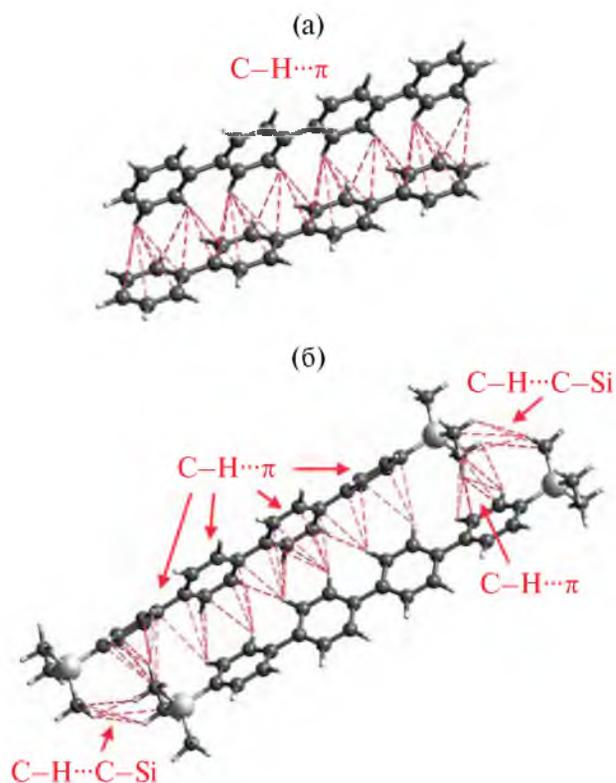


Рис. 11. Кратчайшие контакты $C-H\cdots C$ между молекулами 4P (а) и TMS-4P-TMS (б) в кристаллах, длина которых не выше 3.5 Å.

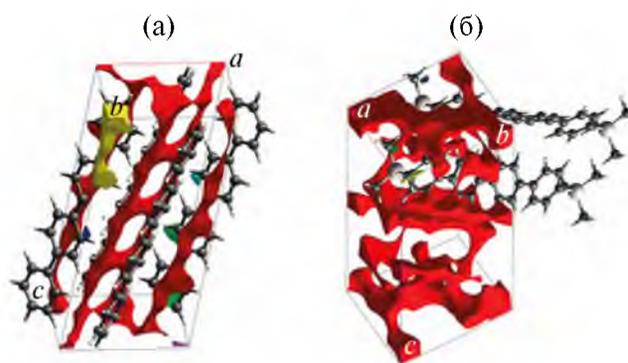


Рис. 12. Визуализация пустот в элементарных ячейках кристаллов 4P (а) и TMS-4P-TMS (б) при 20°C (изоповерхность $0.002 \text{ e} \cdot \text{Å}^{-3}$).

пустот определяется как изоповерхность электронной плотности прокристалла и рассчитывается для всей элементарной ячейки. Такой подход дает меньшее значение доли пустот в элементарной ячейке в сравнении с подходом оценки упаковки молекул в представлении совокупности ван-дер-ваальсовых сфер [38].

Визуализация пустот в элементарных ячейках 4P и TMS-4P-TMS при 20°C представлена на рис. 12, параметры пустот приведены в табл. 5. Как видно, в элементарных ячейках кристаллов исследуемых

Таблица 5. Характеристики пустот в элементарных ячейках кристаллов 4P и TMS-4P-TMS при 20°C

Пустые домены	4P			TMS-4P-TMS		
	$S_0, \text{Å}^2$	$V_0, \text{Å}^3$	$\eta, \%$	$S_0, \text{Å}^2$	$V_0, \text{Å}^3$	$\eta, \%$
Красный	229.18	49.29	6.19	524.08	166.84	12.71
Желтый	12.15	3.64	0.46	0.48	0.02	< 0.01
Зеленый	11.60	3.17	0.40	0.30	0.01	< 0.01
Голубой	0.57	0.05	< 0.01	0.31	0.01	< 0.01
Синий	0.45	0.04	< 0.01	0.00	0.00	0.00
Пурпурный	0.37	0.03	< 0.01	0.03	0.00	0.00
Всего	254.32	56.22	7.06	525.2	166.88	12.72

Примечание. S_0 и V_0 – площадь поверхности и объем пустого домена, η – доля пустых доменов в элементарной ячейке.

соединений имеются несколько пустых областей, каждая из которых выделена своим цветом. Наиболее крупная пустая область выделена красным цветом и для 4P она занимает 6.19%, а для TMS-4P-TMS – 12.71% от соответствующего объема элементарной ячейки, на остальные пустые области в кристаллах 4P и TMS-4P-TMS приходится 0.87 и 0.01% соответственно. Таким образом, доля пустот в кристаллах TMS-4P-TMS в 1.8 раза выше, чем в кристаллах 4P. Структура главных пустых доменов (выделена красным на рис. 12) характеризуется наличием выделенного вдоль главной оси молекул направления внутри элементарной ячейки. В результате в кристаллах исследуемых соединений пустые области формируют сплошные каналы, направленные вдоль главных осей молекул: для 4P – вдоль нормали к плоскости (10 $\bar{7}$), для TMS-4P-TMS – вдоль нормали к плоскости (0 $\bar{2}3$).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования показали, что кристаллы TMS-4P-TMS значительно лучше разрастаются в растворе, чем кристаллы *para*-кватерфенила, что связано с более высокой растворимостью и, вероятно, благоприятными особенностями кристаллической упаковки у первого. Коэффициент анизотропии скорости роста, определяемый как отношение толщины кристалла к его длине, для TMS-4P-TMS оказался на 1–2 порядка выше, чем у 4P. Типичная форма кристаллов 4P и TMS-4P-TMS – плоские параллелограммы, построенные на гранях (110), ($\bar{1}10$) и противоположных им. Согласно выполненным расчетам парных межмолекулярных взаимодействий наиболее сильная связь между ближайшими соседями в кристаллах исследуемых соединений осуществляется в направлениях векторов [110] и [$\bar{1}10$], что объясняет наиболее быстрый рост кристаллов вдоль данных направлений. Структура кристаллов TMS-4P-TMS, установленная в триклинной пр. гр. $P\bar{1}$ с $Z = 2$, изоструктурна его более короткому гомологу TMS-3P-TMS. Так

же как и кристаллы 4P, кристаллы TMS-4P-TMS представляют собой стопку плотноупакованных монослоев в ориентации (001), однако наличие концевых триметилсилильных групп приводит к значительным изменениям в упаковке молекул: к троекратному увеличению наклона молекул к базальной плоскости монослоя и заметному снижению доли C–H \cdots л-взаимодействий между сопряженными ядрами молекул, что в целом выражается в более рыхлой упаковке молекул в кристалле. В отличие от 4P кристаллы TMS-4P-TMS стабильны в диапазоне температур от –188 до 127°C, при этом у них наблюдается полиморфный переход в высокотемпературную фазу в интервале 136–155°C. Таким образом, массивные концевые триметилсилильные заместители выполняют стабилизирующую роль для кристаллической структуры при низких и комнатных температурах. Анализ поверхности Хиршфельда молекул в кристалле показал, что если для 4P наибольший вклад в межмолекулярные взаимодействия дают C–H \cdots л-контакты (56.1%), то для TMS-4P-TMS имеет место значительное перераспределение в пользу H \cdots H-контактов (65.4%). Анализ пустот в кристаллической структуре, выполненный на основе определения изоповерхности электронной плотности прокристалла, показал, что их доля в кристалле TMS-4P-TMS в 1.8 раза выше, чем в кристаллах 4P, при этом в кристаллах исследуемых соединений пустые области формируют сплошные каналы, направленные вдоль главных осей молекул.

Работа проведена в рамках выполнения государственного задания НИЦ “Курчатовский институт” с использованием оборудования ЦКП “Структурная диагностика материалов”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ried W., Freitag D. // *Angew. Chem.* 1968. V. 80. P. 932. <https://doi.org/10.1002/ange.19680802203>
2. Noren G.K., Stille J.K. // *J. Polym. Sci. Macromol. Rev.* 1971. V. 5. P. 385. <https://doi.org/10.1002/pol.1971.230050105>

3. *Attia A.A., Saadeldin M.M., Soliman H.S. et al.* // *Opt. Mater.* 2016. V. 62. P. 711.
<https://doi.org/10.1016/j.optmat.2016.10.046>
4. *Berlman I.B.* Handbook of fluorescence spectra of Aromatic Molecules. 2d ed. N.Y.; London: Academic Press, 1971. 473.
5. *Nijegorodov N.I., Downey W.S., Danailov M.B.* // *Spectrochim. Acta. A.* 2000. V. 56. P. 783.
[https://doi.org/10.1016/S1386-1425\(99\)00167-5](https://doi.org/10.1016/S1386-1425(99)00167-5)
6. *Postnikov V.A., Sorokina N.I., Lyasnikova M.S. et al.* // *Crystals.* 2020. V. 10. P. 363.
<https://doi.org/10.3390/cryst10050363>
7. *Quochi F., Saba M., Cordelia F. et al.* // *Adv. Mater.* 2008. V. 20. P. 3017.
<https://doi.org/10.1002/adma.200800509>
8. *Cao M., Zhang C., Cai Z. et al.* // *Nat. Commun.* 2019. V. 10 (756).
<https://doi.org/10.1038/s41467-019-08573-8>
9. Кулишов А.А. Дис. “Особенности роста кристаллов линейных сопряженных молекул из гомологических семейств аценов и олигофениленов”... к-та физ.-мат. наук. М.: ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, 2022.
10. *Давыдов А.С.* Теория поглощения света в молекулярных кристаллах. Киев: Изд-во АН УССР, 1951. 176 с.
11. *Mabbs R., Nijegorodov N., Downey W.S.* // *Spectrochim. Acta. A.* 2003. V. 59. P. 1329.
[https://doi.org/10.1016/S1386-1425\(02\)00329-3](https://doi.org/10.1016/S1386-1425(02)00329-3)
12. *Lukeš V., Aquino A.J.A., Lischka H. et al.* // *J. Phys. Chem. B.* 2007. V. 111. P. 7954.
<https://doi.org/10.1021/jp068496f>
13. *Freidzon A.Y., Bagaturyants A.A., Burdakov Y.V. et al.* // *J. Phys. Chem. C.* 2021. V. 125. P. 13002.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.1c02779>
14. *Baudour J.-L., Délugeard Y., Rivet P.* // *Acta Cryst. B.* 1978. V. 34. P. 625.
<https://doi.org/10.1107/s0567740878003647>
15. *Постников В.А., Сорокина Н.И., Алексеева О.А. и др.* // *Кристаллография.* 2018. Т. 63. С. 801.
<https://doi.org/10.1134/s0023476118050247>
16. *Cailleau H., Baudour J.L., Meinel J. et al.* // *Faraday Discuss. Chem. Soc.* 1980. V. 69. P. 7.
<https://doi.org/10.1039/DC9806900007>
17. *Baker K.N., Fratini A.V., Resch T. et al.* // *Polymer.* 1993. V. 34. P. 1571.
[https://doi.org/10.1016/0032-3861\(93\)90313-Y](https://doi.org/10.1016/0032-3861(93)90313-Y)
18. *Szymanski A.* // *Mol. Cryst.* 1968. V. 3. P. 339.
<https://doi.org/10.1080/15421406808083450>
19. *Athouël L., Resel R., Koch N. et al.* // *Synth. Met.* 1999. V. 101. P. 627.
[https://doi.org/10.1016/S0379-6779\(98\)00761-9](https://doi.org/10.1016/S0379-6779(98)00761-9)
20. *Darwish A.A.A.* // *Infrared Phys. Technol.* 2017. V. 82. P. 96.
<https://doi.org/10.1016/j.infrared.2017.03.004>
21. *Attia A.A., Soliman H.S., Saadeldin M.M. et al.* // *Synth. Met.* 2015. V. 205. P. 139.
<https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2015.04.003>
22. *Постников В.А., Кулишов А.А., Борщев О.В. и др.* // *Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтр. исслед.* 2021. № 1. С. 28.
<https://doi.org/10.31857/s1028096021010131>
23. *Postnikov V.A., Yurasik G.A., Kulishov A.A. et al.* // *Crystals.* 2023. V. 13. P. 1697.
<https://doi.org/10.3390/cryst13121697>
24. *Postnikov V.A., Sorokina N.I., Kulishov A.A. et al.* // *ACS Omega.* 2024. V. 9. P. 14932.
<https://doi.org/10.1021/acsomega.3c08543>
25. *Постников В.А., Сорокина Н.И., Алексеева О.А. и др.* // *Кристаллография.* 2018. Т. 63. С. 152.
<https://doi.org/10.7868/s0023476118010150>
26. *Parashchuk O.D., Mannanov A.A., Konstantinov V.G. et al.* // *Adv. Funct. Mater.* 2018. V. 28. P. 1800116.
<https://doi.org/10.1002/adfm.201800116>
27. *Постников В.А., Лясникова М.С., Кулишов А.А. и др.* // *Журнал физ. химии.* 2019. Т. 93. С. 1362.
<https://doi.org/10.1134/s0044453719090188>
28. Rigaku Oxford Diffraction: 1.171.39.46. Rigaku Corporation, Oxford, UK, 2018.
29. *Petríček V., Dušek M., Palatinus L.* // *Z. Kristallogr.* 2014. V. 229. P. 345.
<https://doi.org/10.1515/zkri-2014-1737>
30. *Palatinus L.* // *Acta Cryst. A.* 2004. V. 60. P. 604.
<https://doi.org/10.1107/S0108767304022433>
31. *Turner M.J., McKinnon J.J., Wolff S.K. et al.* *CrystalExplorer21: Version 21.5.*
32. *Spackman P.R., Turner M.J., McKinnon J.J. et al.* // *J. Appl. Cryst.* 2021. V. 54. P. 1006.
<https://doi.org/10.1107/S1600576721002910>
33. *Smith G.W.* // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 1979. V. 49. P. 207.
<https://doi.org/10.1080/00268947908070413>
34. *Постников В.А., Кулишов А.А., Лясникова М.С. и др.* // *Журнал физ. химии.* 2021. Т. 95. С. 1101.
<https://doi.org/10.31857/s0044453721070220>
35. *Чернов А.А., Гиваргизов Е.И., Багдасаров Х.С. и др.* *Современная кристаллография. Т. 3. Образование кристаллов.* М.: Наука, 1980. 401 с.
36. *Hanshaw W., Nutt M., Chickos J.S.* // *J. Chem. Eng. Data.* 2008. V. 53. P. 1903.
<https://doi.org/10.1021/je800300x>
37. *Roux M.V., Temprado M., Chickos J.S. et al.* // *J. Phys. Chem. Ref. Data.* 2008. V. 37. P. 1855.
<https://doi.org/10.1063/1.2955570>
38. *Китайгородский А.И.* Молекулярные кристаллы. М.: Наука, 1971. 424 с.

**CRYSTALS OF *PARA*-QUATERPHENYL
AND ITS TRIMETHYLSILYL DERIVATIVE.
I. GROWTH FROM SOLUTIONS, STRUCTURE AND CRYSTAL
CHEMICAL ANALYSIS BY THE HIRSCHFELD SURFACE METHOD**

© 2024 V. A. Postnikov^{a,*}, N. I. Sorokina^a, M. S. Lyasnikova^{a,**}, G. A. Yurasik^a,
A. A. Kylishov^a, T. A. Sorokin^a, O. V. Borshchev^b, E. A. Svidchenko^b, N. M. Surin^b

^a*Shubnikov Institute of Crystallography of Kurchatov Complex of Crystallography and Photonics
of NRC "Kurchatov Institute", Moscow, Russia*

^b*Enikolopov Institute of Synthetic Polymer Materials of Russian Academy of Sciences,
Moscow, Russian Federation*

**e-mail: postva@yandex.ru*

***e-mail: lyasnikova.m@crys.ras.ru*

Abstract. The results of crystal growth of para-quaterphenyl (4P) and its derivative – 4,4"-bis(trimethylsilyl)-para-quaterphenyl (TMS-4P-TMS) from solutions are presented. It has been established that TMS-4P-TMS crystals exhibit better growth characteristics compared to 4P. Parameters of phase transitions of 4P and TMS-4P-TMS in closed crucibles were refined using the method of differential scanning calorimetry. The crystal structure of TMS-4P-TMS in the triclinic space group $P\bar{1}$ ($Z = 2$) has been decrypted for the first time using single-crystal X-ray diffraction and studied over a wide temperature range. Crystallographic analysis of the studied compounds in crystals was performed using the Hirshfeld surface method, and modeling of intermolecular interactions was conducted.

УДК 548.54 + 544.431

ПЕРЕХОДНОЕ СОСТОЯНИЕ ВЕЩЕСТВА ВО ФЛУКТУАЦИОННОЙ МОДЕЛИ РОСТА КРИСТАЛЛА

© 2024 г. В. И. Ракин^{1,*}

¹Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар, Россия

*E-mail: rakin@geo.komisc.ru

Поступила в редакцию 17.01.2024 г.

После доработки 06.03.2024 г.

Принята к публикации 06.03.2024 г.

Обсуждаются два механизма воздействия переходного состояния строительных частиц (активированных комплексов по С. Аррениусу) на скорость роста кристалла в рамках флуктуационной модели дислокационного роста. Адсорбированные на поверхности растущей грани кластеры переходного состояния выполняют функцию примеси, понижающей поверхностную энергию кристалла в моменты между флуктуациями свободной энергии. Так переходное состояние кристаллизующегося вещества по первому механизму влияет на скорость релаксационного процесса вторичной адсорбции примесей и сокращает период присоединения строительных частиц к грани кристалла. Другие кластеры, образующиеся в растворе, сокращают количество свободных частиц и в условиях низкой концентрации строительного вещества способны понизить скорость кристаллизации. Тем не менее в природной многокомпонентной среде кристаллизации, при малых концентрациях строительного вещества, значимом тепловом эффекте кристаллизации и небольших отклонениях от равновесия роль переходного состояния при росте кристалла в целом незначительна.

DOI: 10.31857/S0023476124050172, EDN: ZBCZGN

ВВЕДЕНИЕ

Любая плоская поверхность монокристалла обладает упорядоченным строением и высокой степенью однородности. Поэтому явление адсорбции примесей на свободной поверхности растущего кристалла характеризуется узким спектром энергий. Молекулы примеси, адсорбирующиеся на грани и тормозящие рост, обычно не образуют новую конденсированную фазу вещества, но присутствуют в растворе от начала до конца процесса роста. В такой обстановке возможно применение равновесной теории монослойной адсорбции Ленгмюра в предельном случае. Молекулы примеси, связанные с поверхностными атомами кристалла, преобразуют часть свободной энергии поверхности во внутреннюю энергию кристалла, что повышает энтропию квазиравновесной системы [1, 2].

Теория переходного состояния [3, 4] утверждает, что в ходе роста кристалла, представляющего топохимическую реакцию, в среде кристаллизации возможно образование кластеров строительных частиц – активированных комплексов согласно идее С. Аррениуса, высказанной в работе “О скорости реакции инверсии тростникового сахара под действием кислот” [5]. Естественно допустить, что

часть таких комплексов адсорбируется на поверхности растущей грани. Конформационная структура кластеров не обязана соответствовать структуре кристаллической решетки, и кроме того, при адсорбции на грани кластер может ориентироваться произвольно, что дополнительно затрудняет встраивание частиц кластера в структуру кристалла. Согласно второму началу термодинамики энергетически выгодна такая конфигурация адсорбата, при которой плотность свободных связей на поверхности грани в конечном состоянии будет понижена. Только в этом случае достигается максимум энтропии гетерогенной термодинамической системы кристалл–среда.

Наличие переходного состояния строительного вещества в неравновесной среде кристаллизации воздействует на скорость химического процесса по двум механизмам. Во-первых, время жизни кластеров, адсорбированных на поверхности растущей грани и укрепленных дополнительными связями с поверхностными атомами, ограничено интервалом между флуктуациями свободной энергии. В этом случае кластеры в полной мере исполняют роль примеси. Заметим, что в особо чистых системах только адсорбированные кластеры переходного состояния строительного вещества могут брать

на себя эту функцию, понижая поверхностную энергию грани. Поэтому на практике не наблюдается значительного ускорения роста при повышении чистоты химической системы кристаллизации. Во-вторых, в условиях крайне низкой концентрации строительного вещества кластеры сокращают количество свободных частиц в среде и этим способны понизить скорость кристаллизации.

Существование переходного состояния строительного вещества может быть обосновано принципом Пригожина [6] – минимумом производства энтропии при стационарном росте кристалла. Активированные комплексы, адсорбирующиеся на грани совместно с частицами примеси, дополнительно ограничивают время свободного встраивания строительных частиц в изломы элементарных ступеней, а кластеры переходного состояния, находящиеся в среде кристаллизации, не способны встраиваться в излом единичной ступени и этим исключают часть строительного вещества из участия в химической реакции. Таким образом, фактор переходного состояния оказывает нелинейное воздействие на производство энтропии при стационарном неравновесном процессе, и понижает его.

Обсудим оба механизма воздействия переходного состояния строительного вещества на кинетику роста дислокационной грани кристалла. Заметим, что согласно Аррениусу и традиционным представлениям о переходном состоянии [3, 4, 6] большее внимание уделяется второму механизму влияния активированных комплексов на кинетику химической реакции.

ДИСЛОКАЦИОННЫЙ РОСТ ГРАНИ КРИСТАЛЛА

Рост кристалла согласно флуктуационной модели происходит в моменты десорбции примесей с грани кристалла под действием отрицательной флуктуации энтропии. При большом разнообразии флуктуаций энтропии только небольшая часть флуктуаций приводит к актам роста грани. Например, основная часть энергии положительной температурной флуктуации рассеивается в прилегающем к грани растворе и в теле кристалла и компенсируется последующими равновероятными отрицательными флуктуациями температуры. Поэтому эффективного повышения или понижения температуры поверхности грани в локальной области флуктуации не происходит. Однако положительная флуктуация температуры на некотором участке поверхности грани вызывает десорбцию примесей с поверхности и с активных центров роста – изломов элементарных ступеней. В ходе быстрого неравновесного релаксационного процесса происходит присоединение некоторого числа строительных частиц (далее – частиц) и примесей к поверхности и изломам элементарных ступеней

пока все изломы не окажутся заблокированными примесями.

В результате десорбции примесей с определенного участка грани кристалла на нем начинает развиваться релаксационный процесс, в ходе которого часть частиц присоединяется к свободным изломам элементарных ступеней и перемещает изломы вдоль ступени. Но динамика явления релаксации описывается через блокирование изломов адсорбированными примесями на открытом участке грани [2]:

$$\frac{dN_c}{dt} = -\theta N_c, \quad (1)$$

где N_c – количество свободных изломов ступеней на десорбированном участке поверхности грани, θ – кинетический коэффициент, определяющий темп заселения изломов молекулами примеси и активированными комплексами частиц.

После адсорбции примесей на квазиравновесной поверхности грани при малых пересыщениях наступает этап преобразования искривленных ступеней в прямолинейные по механизму, описанному Л.Д. Ландау [7], а при больших отклонениях от равновесия – совершенствование формы макро-ступени и формирование блочной структуры поверхности. Те и другие преобразования происходят за счет многочисленных низкоэнергетических флуктуаций, не вносящих значимого вклада в кристаллизацию вещества.

Важно также заметить, что сохранение равномерного ступенчатого рельефа стационарно растущей грани по модели Ландау указывает на особый процесс, происходящий на стадии равновесной трансформации. Поскольку средняя величина флуктуации свободной энергии зависит только от температуры термодинамической системы [6] и постоянна во времени, тогда независимо от характера рельефа поверхности число изломов ступеней в пределах среднего участка десорбции можно считать неизменным для данной системы. Постоянное число изломов подразумевает существование равновесного механизма непрерывной генерации новых изломов, компенсирующих аннигиляцию их на ступени в ходе релаксационных событий. Компенсационный механизм, возможно, организуется по тем же правилам взаимного отталкивания изломов, что и отталкивание ступеней в модели Ландау [7] в равновесном состоянии грани, полностью открытой адсорбатов.

Таким образом, при описании кинетики роста грани становятся важны не столько скорости присоединения строительных частиц или примесей к поверхности грани в краткие моменты релаксации флуктуации, сколько исключительно общий интегральный итог – количество вещества, выросшего на участок грани кристалла в результате действия средней флуктуации. Поэтому уравнение (1),

определяющее динамику релаксации флуктуации, описывает только адсорбцию примесей на свободных изломах.

В макроскопическом, феноменологическом масштабе описания дислокационного роста кристалла, сопровождающегося распространением неустраиваемых элементарных ступеней по поверхности грани, согласно флуктуационной модели, в первом, линейном приближении, нормальная скорость роста грани кристалла описывается формулой [2]:

$$v = \frac{\beta h_0 \sigma_f}{\theta \mu_1 \mu_2 (1 - q) \tau}, \quad (2)$$

где β – кинетический коэффициент, определяющий темп встраивания частиц в структуру кристалла на десорбированной поверхности грани, h_0 – вектор Бюргера винтовой дислокации, $\sigma_f = (c_f - c_0) / c_0$ – относительное пересыщение раствора у поверхности грани кристалла вдали от дислокации (поверхностное пересыщение), c_f и c_0 – концентрация частиц в среде у грани кристалла и концентрация насыщения среды частицами строительного вещества при данных термодинамических условиях. Грань характеризуется относительными параметрами рельефа – $\mu_1 = l_1 / b$ и $\mu_2 = l_2 / b$, в которых l_1 – среднее расстояние между изломами, расположенными вдоль одной элементарной ступени, l_2 – среднее расстояние между ступенями, b – трансляционный параметр решетки (здесь использована тетрагональная симметрия грани). Кинетические коэффициенты β и θ отражают конкурентную борьбу частиц и примесей за свободный излом ступени.

Рост кристалла захватывает интервал масштабов в 10 порядков и представляет собой главным образом макроскопический процесс. Поэтому произведение $(1 - q) \tau$ является фактором макроскопического времени, позволяющим подобрать оптимальное элементарное время стационарного роста τ , соблюсти условия теоремы Хинчина [8] и перейти от микроскопических флуктуационных явлений к стационарному необратимому макроскопическому процессу роста кристалла [1].

Использование макроскопического времени, теорий Ленгмюра и флуктуаций Гиббса в (2) устраняет недостатки классической теории Бартона–Кабреры–Франка (БКФ) [9]. Во-первых, до настоящего времени не появилось доказательства того, что обратимые во времени уравнения ньютоновской динамики, используемые в теории БКФ для описания движения атомов в многочастичной системе, способны в полной мере привести к уравнениям равновесной термодинамики и, главное, ко второму началу термодинамики в конечном описании роста кристалла. Простая замена обратимого времени необратимым в кинетических уравнениях теории не решает проблемы. Во-вторых,

при построении кинетической модели сделан неудачный выбор переменной времени посредством частотного фактора, который описывает равновесные тепловые колебания адсорбированного на поверхности грани атома при фиксированной температуре и несет только энергетический смысл. В-третьих, второе начало термодинамики требует понижения свободной энергии поверхности растущего кристалла до предела, что достигается явлением тотальной адсорбции примесей, компенсирующих свободные химические связи на грани и понижающих плотность поверхностной энергии, что не обсуждается в классической теории. В этих условиях поверхностная диффузия строительных частиц как одно из ключевых явлений кинетической теории роста БКФ становится несущественным процессом, но, в противовес, флуктуации свободной энергии, способные десорбировать примеси, становятся решающим звеном феномена роста кристалла. В-четвертых, кинетика нормального роста грани должна быть представлена через величину пересыщения среды кристаллизации у поверхности грани, но не через значение пересыщения в объеме окружающей среды. Связь между этими пересыщениями нелинейна, зависит от факторов диффузии и гидродинамики среды и сложно контролируется.

Известны механизмы связи поверхностного и объемного пересыщения среды кристаллизации в едином процессе диффузии частиц и встраивания их в изломы ступеней [10, 11]. Однако эти представления не применимы во флуктуационной модели, в которой кажущийся непрерывным процесс с необходимостью разорван на два разномасштабных явления, для описания которых используются разные модели времени. Диффузия частиц описывается уравнениями Фика в макроскопическом масштабе событий, а кинетика встраивания частиц в изломы реализуется в краткие моменты релаксации флуктуационного явления десорбции–адсорбции примесей на небольшом участке поверхности. Оба явления связаны теоремой переноса [1].

Воспользуемся представлениями флуктуационной модели и разобьем типичную эмпирическую зависимость нормальной скорости роста граней трех простых форм алюмо-калиевых квасцов $KAl(SO_4)_2 \times 12H_2O$ от пересыщения условно на три участка (рис. 1).

Кинетические кривые (рис. 1) получены интерференционным методом. Интерферометр Майкельсона настраивается на вертикально ориентированную грань кристалла [12] и в режиме полос конечной ширины проводится регистрация скорости движения интерференционных полос через выбранную точку диаметром не более 10 мкм на увеличенном изображении грани. Дискретность регистрации высоты рельефа грани составляет половину длины волны

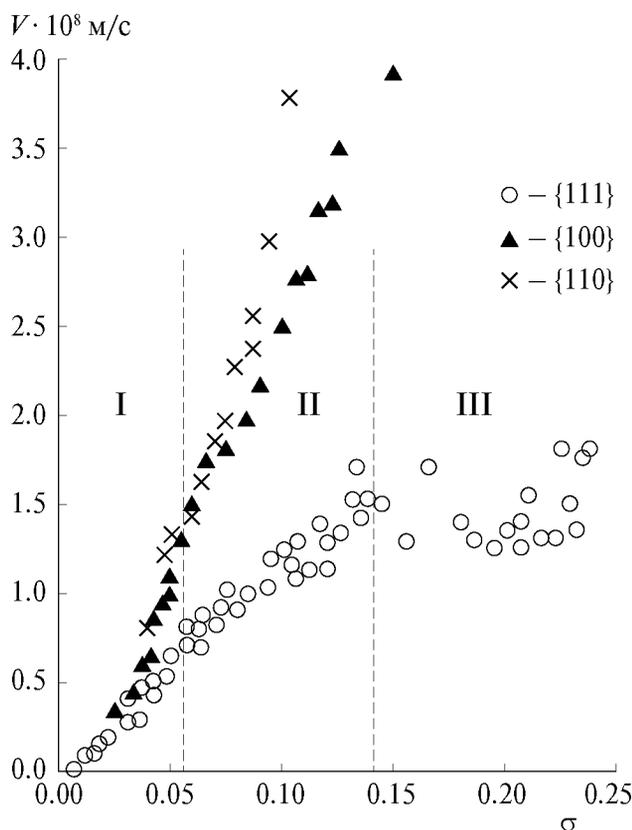


Рис. 1. Кинетика роста граней кристалла алюмо-калиевых квасцов в водном растворе при температуре 20°C, разделенная условно на участки нелинейной зависимости (I), линейной (II) и постоянного значения (III) скорости роста грани октаэдра.

монохроматического света лазера (316.4 нм), но точность визуальной регистрации составляет не хуже 1/10 от интерференционной полосы (30 нм). Заметим, что при скорости роста 1.5×10^{-8} м/с смена полос происходит с периодом 2 с. При этом инструментальная погрешность измерений в масштабе интервалов 10 с (5 полос) составляет не больше размера символа точки на рис. 1. Макроступени высотой менее 30 нм не препятствуют измерениям, и грань кристалла визуально выглядит плоской. Так, на гранях октаэдра в интервале относительных пересыщений раствора $0 < s < 0.25$ высота макроступеней не превышает указанный волновой предел, но на гранях {110} и {100} уже при пересыщениях 0.11 и 0.15 соответственно макроступени нарушают интерференционную картину, поэтому измерения скорости роста с помощью интерферометра становятся невозможными.

Участок I. При крайне малых пересыщениях, на этапе квазиравновесной трансформации рельефа за счет флуктуаций свободной энергии, любые искривления элементарных ступеней преобразуются согласно явлению двумерного зародышеобразования [13]. Кроме того, в результате взаимного отталкивания ступеней на грани кристалла

[7] формируется дислокационная пирамида. Тогда один из макроскопических параметров рельефа неизбежно содержит зависимость от поверхностного пересыщения среды [2]:

$$\mu_2 = \frac{2\pi r h_0}{b^2} \approx \frac{2\pi h_0 E}{b k_B T \sigma_f}, \quad (3)$$

где радиус равновесного двумерного зародыша –

$$r = \frac{bE}{k_B T \ln(\sigma_f + 1)} \approx \frac{bE}{k_B T \sigma_f}, \quad (4)$$

E – энергия связи двух соседних частиц в структуре кристалла, k_B – постоянная Больцмана. Вывод (4) основывается на решении вариационной задачи, в которой энергия, связанная со случайным образованием зародыша, достигает экстремума [14]. Более точное решение задачи вращения дислокационной ступени [15] в случае активной роли флуктуаций свободной энергии можно считать излишним, поскольку в данной модели уже использована упрощающая замена активностей частиц концентрациями, а логарифм ограничен линейным членом разложения в ряд Маклорена.

Заметим, что фактор равновесного двумерного зародыша, определяющий частоту ступеней на поверхности грани, реализуется не в моменты релаксации флуктуаций роста, а на более долгой стадии квазиравновесного преобразования рельефа поверхности по механизму взаимного отталкивания ступеней. Именно по этой причине скорость роста кристалла демонстрирует хорошо известную из опыта [16] квадратичную зависимость от поверхностного пересыщения:

$$v = \frac{\beta b k_B T}{2\pi \theta \mu_1 E (1-q) \tau_0} \sigma_f^2 = K_1 \sigma_f^2. \quad (5)$$

Остальные параметры уравнения (5) сохраняют устойчивые постоянные значения в данном интервале пересыщений (рис. 1). Важно также подчеркнуть, что квадратичная зависимость нормальной скорости роста от поверхностного пересыщения (5) не противоречит линейному режиму Онзагера, реализующемуся при приближении системы к равновесию [13].

Однако связь поверхностного пересыщения с общим пересыщением среды σ , легко контролируемым в эксперименте, имеет непростую зависимость и в условиях ламинарного обтекания плоской грани кристалла подвижной средой выражается уравнением [13]:

$$\sigma_f = \frac{1}{2\omega} (\sqrt{4\omega\sigma + 1} - 1), \quad (6)$$

где $\omega = K_1 r \delta / D c_0$ – безразмерный параметр, δ – толщина линейного пограничного слоя. При малых ω рост грани тяготеет к кинетическому

режиму ($\sigma_f \rightarrow \sigma$), а при больших — к диффузионному ($\sigma_f \rightarrow \sqrt{\sigma/\omega}$).

Участок II. С ростом пересыщения механизм квазиравновесной трансформации элементарных ступеней, описанный Л.Д. Ландау [7], перестает эффективно работать. На поверхности грани не разрушаются удвоенные, утроенные и т.д. ступени, образованные за счет дислокации, а немного позже формируются макроступени [16, 17]. Такие условия на участках активного присоединения частиц характеризуются стремлением $\mu_1 \rightarrow 1$, $\mu_2 \rightarrow 1$, в результате исходная формула (2) преобразуется в линейную зависимость:

$$v = \frac{\beta h_0 \sigma_f}{\theta(1-q)\tau} = K_{II} \sigma_f. \quad (7)$$

В данной области неравновесности (рис. 1) зависимость между пересыщениями $\sigma_f = \vartheta \sigma$, где ϑ — коэффициент, медленно меняющийся с пересыщением (описано ниже), также линейна.

Участок III. В условиях естественной гравитационной конвекции среды кристаллизации рост пересыщения приводит к значительным флуктуациям скорости роста и исчезает ее зависимость от пересыщения (рис. 1). Использование модельных кинетических уравнений в этой области неравновесности теряет смысл по ряду причин. Обсудим эти обстоятельства флуктуационной модели более детально.

ПОКАЗАТЕЛЬ СКОРОСТИ АДСОРБЦИИ ПРИМЕСЕЙ

Рассмотрим изменчивость коэффициента адсорбции примеси θ с ростом пересыщения. Эмпирические данные подтверждают, что в первых двух областях кинетической кривой I и II (рис. 1) при относительно малых пересыщениях скорость адсорбции примесей практически не меняется. Однако здесь скрываются помимо основного, связанного с наличием инертной примеси в растворе, два дополнительных фактора, частично компенсирующих друг друга.

Фактор 1. Заметим, что с ростом поверхностного пересыщения радиус равновесного двумерного зародыша (4), эффективно влияющий на характер рельефа грани на стадии его квазиравновесной трансформации, уменьшается, что влечет за собой рост максимальной плотности изломов на поверхности грани, которая увеличивается пропорционально равновесной кривизне ступени $1/r$. Возрастание плотности центров адсорбции с пересыщением критически важно для релаксационных процессов. Чем выше плотность изломов, тем большая доля энергии флуктуации затрачивается на десорбцию примесей с них, соответственно, в ходе релаксации чаще происходит адсорбция

примесей на изломы. В результате коэффициент θ будет иметь слагаемое, пропорциональное кривизне равновесного двумерного зародыша.

Фактор 2. Адсорбция на грани кластеров переходного состояния. Теория переходного состояния вещества является развитием идеи Аррениуса и, несмотря на то что объекты, описываемые теорией, по размерам не превышают единиц нанометров, описана в конечном счете на феноменологическом уровне [3, 4]. В теории нашли отражение три аспекта: термодинамический (равновесно-статистический), квантовый и кинетический. Сочетание разных подходов обладает той же уязвимостью, которая отмечена для теории БКФ [9]. Во флуктуационной модели роста кристалла, реализованной на термодинамическом, феноменологическом уровне, важной составной частью является квазиравновесный этап развития поверхности грани, находящейся в состоянии минимальной свободной поверхностной энергии в результате тотальной адсорбции примесей на свободных связях. Поэтому, обсуждая активированные комплексы строительных частиц, будем исходить только из канонического распределения Гиббса по энергиям, использованного в теории переходного состояния [3], и не выйдем за рамки макроскопического термодинамического масштаба описания.

В состоянии термодинамического равновесия всевозможные кластеры частиц непрерывно образуются и разрушаются, что не влияет на состояние системы. Но при отклонении от равновесия появляется движущая сила неравновесного процесса — разность химических потенциалов строительного вещества в среде и кристалле. Тогда переходное состояние строительного вещества как особая виртуальная фаза начинает влиять на скорость роста кристалла по двум упомянутым выше механизмам.

По теории гомогенного зародышеобразования [14, 16] кластеры, обладающие наиболее упорядоченной, предкристаллической структурой, для которой химический потенциал кристаллизующегося вещества оказывается предельно низким и ниже потенциала строительного вещества в среде кристаллизации, а размер их превышает некий геометрический предел, послужат затравками новой кристаллической фазы. Однако флуктуации числа молей строительного вещества и принцип локального равновесия позволяют допустить, что в многокомпонентной среде могут кратковременно образовываться и другие соединения частиц, для которых химический потенциал не достигает предельного значения, свойственного кристаллу, и более того, превышает средний химпотенциал частиц в среде. Заметим, что флуктуации температуры и числа молей какого-либо из химических компонентов в среде кристаллизации, как и иные типы флуктуаций (давления, поляризации, намагниченности), независимы, редки и не обладают

эффектом памяти. На основании трех перечисленных свойств флуктуаций доля частиц, находящихся в состоянии активированного комплекса в расчете на моль строительного вещества в квазиравновесной среде, может быть записана в форме канонического распределения Гиббса [3, 4]:

$$p = Z \exp(-\Delta^\ddagger G / RT), \quad (8)$$

где $\Delta^\ddagger G$ – энергия Гиббса образования активированного комплекса частиц, R – газовая постоянная, T – температура, Z – нормирующий коэффициент. Здесь энергия Гиббса отражает разность химических потенциалов свободных частиц в среде кристаллизации и активированном комплексе.

Известно, что рост кристалла возможен в том случае, если средняя активность молекул строительного вещества в среде кристаллизации a превышает таковую в среде a_0 , находящейся в термодинамическом равновесии с кристаллом при данных термодинамических переменных. Допустим, что ансамбли молекулярных кластеров разного сорта, образованных из строительных частиц, также представляют собой некие фазы переходного состояния вещества, для которых соответствующие равновесные среды характеризуются значениями активности $a_{0i} \geq a_0$.

Используя представления Г.Н. Льюиса [6], энергию Гиббса кластера выразим в виде

$$\Delta^\ddagger G_i = RT \ln(a' / a_{0i}). \quad (9)$$

В момент образования кластера при положительной флуктуации числа молей частиц в локальной области среды у поверхности грани кристалла энергия Гиббса положительна, поскольку одновременно реализуется условие: $a' \geq a_{0i}$. Допустим, что кластер адсорбируется на поверхности грани. Тогда частицы кластера образуют дополнительные связи с поверхностными атомами кристалла, а активности частиц после релаксации флуктуации переходят к пределам: $a' \rightarrow a$, $a_{0i} \rightarrow a_{0fi}$ (индекс f обозначает в данном случае адсорбированное состояние). Обратим внимание, что энергии Гиббса адсорбированного кластера и находящегося в среде кристаллизации различаются, поскольку обязано выполняться строгое неравенство $a_{0i} > a_{0fi}$.

Тогда при небольших значениях концентрации строительных частиц в среде кристаллизации осуществляя переход от активностей к концентрациям без учета солевых эффектов, как и при выводе выражения (4) [2], можем записать

$$\Delta^\ddagger G_{if} \approx RT \ln(c / c_{0fi}) = RT \ln[(\sigma_f + 1) / \varphi_{fi}], \quad (10)$$

где $\varphi_{fi} = c_{0fi} / c_0 \geq 1$ можно назвать конформационным индексом адсорбированного на грани

кластера, допускающим существование отрицательного значения энергии Гиббса. Последнее обстоятельство не может рассматриваться как препятствие для возникновения короткоживущих кластеров, поскольку флуктуации энтропии в виде числа молей частиц в единице объема среды согласно теории Гиббса [6] не ограничены по величине, хотя большие флуктуации маловероятны. Кластер частиц, будучи адсорбированным на открытой грани кристалла, покрывает ее в произвольном месте вне зависимости от плотности изломов и, как было замечено выше, после релаксационных событий способен выполнять функцию примеси, экранируя участок поверхности от частиц строительного вещества до следующей флуктуации. Однако с ростом отклонения от равновесия число таких кластеров согласно уравнениям (8) и (10) уменьшается.

Заметим, что кластеры частиц, оказавшиеся на поверхности грани, на квазиравновесном этапе развития поверхности составляют конкуренцию инертной примеси, поскольку площадь десорбированной поверхности в результате средней флуктуации свободной энергии в стационарном процессе роста остается постоянной.

Оба описанных дополнительных фактора являются независимыми и действуют одновременно с основным фактором, обусловленным наличием примесных частиц в среде – θ_0 . Тогда скорости адсорбции суммируются:

$$\begin{aligned} \theta &= \theta_0 + Z'_1 / r + \sum Z'_i \exp(-\Delta^\ddagger G_{if} / RT) \approx \\ &\approx \theta_0 + Z_1 \sigma_f + \sum Z'_i \varphi_{fi} / (\sigma_f + 1). \end{aligned}$$

Здесь подразумевается, что конкуренция молекул примеси с кластерами строительных частиц не влияет на скорость их адсорбции, но сокращает время релаксации флуктуации. Среди множества адсорбированных на грани активированных комплексов частиц выделим средний кластер строительного вещества, эффективно представляющий всю совокупность кластеров:

$$\theta \approx \theta_0 + Z_1 \sigma_f + Z_2 \varphi_f / (\sigma_f + 1). \quad (11)$$

Полученное выражение при условии

$$Z_1 \approx Z_2 \varphi_f \quad (12)$$

обеспечивает постоянство коэффициента заселения изломов примесями при небольших пересыщениях на участках I и II (рис. 1), что характерно для роста кристалла из раствора при нормальных условиях (формулы (5) и (7)).

Поскольку кластеры частиц, адсорбированные на грани, приобретают свойства инертной примеси и не обладают “внутренними” часами, их время жизни должно быть ограничено интервалом между

флуктуациями свободной энергии, приводящими к эффективным актам роста ступеней:

$$\Delta\mu_{\phi, f} \approx (1 - q)\tau. \quad (13)$$

Заметим, что другие кластеры переходного состояния, находящиеся в среде кристаллизации, распадаются гораздо быстрее $\Delta\mu_{\phi} \ll \Delta\mu_{\phi, f}$. Очевидно, для них конформационный индекс при отсутствии укрепляющих связей с атомами кристалла достигает больших значений ($\phi_i > \phi_{fi}$), и энергия Гиббса после релаксации флуктуации числа молей частиц наиболее вероятно становится отрицательной, что приводит к быстрому разрушению кластера. Для сравнения при росте органических кристаллов из водного раствора [2, 13] интервал между флуктуациями составляет около 0.1 с ($\tau = 90$ с, $q = 0.999$). Тогда время жизни активированного комплекса в растворе не превышает 0.01 с.

Заметим, что приведенные расчеты, строго говоря, должны содержать зависимости от активности, а не от концентрации частиц. Но это обстоятельство не меняет общих выводов в отношении коэффициента скорости заселения изломов.

ПОКАЗАТЕЛЬ СКОРОСТИ ПРИСОЕДИНЕНИЯ ЧАСТИЦ

При значениях конформационного индекса ϕ_i кластера, превышающих единицу, и энергии Гиббса (10), близкой к нулю, наибольшее влияние на процесс роста оказывают активированные комплексы, адсорбированные на поверхность грани. Но при росте пересыщения, когда энергия Гиббса различных конформационных разновидностей переходного состояния перемещается в область положительных значений (10), а кластеры в объеме среды могут существовать некоторый отрезок времени и в пострелаксационный период, число таких комплексов быстро понижается с ростом пересыщения (8) и все избыточное строительное вещество в среде кристаллизации, за исключением адсорбированных кластеров, становится доступно для процесса роста.

Постулат Хэммонда [18] гласит, что при экзотермической химической реакции, характерной для роста кристалла, переходное состояние напоминает исходное вещество, а при эндотермической – конечный продукт. Тогда согласно постулату Хэммонда кластер переходного состояния, зарождающийся в кристаллообразующей среде, представляет собой небольшую молекулу, состоящую, вероятно, из нескольких строительных частиц.

Но в гетерогенной системе можно выделить явление адсорбции как самостоятельную химическую реакцию с собственным экзотермическим тепловым эффектом. Размеры кластера переходного состояния в этом случае будут крупнее, а конечный продукт реакции адсорбции гипотетически можно

представить как деформированный на поверхности грани кластер. Таким образом, при росте грани выделяются два независимых химических процесса с участием строительных частиц: взаимодействие частиц со свободными изломами элементарных ступеней (собственно рост кристалла) и образование долгоживущего кластера на поверхности грани, препятствующего присоединению частиц к изломам элементарной ступени. Для роста также важен особый экзотермический процесс – адсорбция молекул примеси на свободных связях грани кристалла в ходе релаксации флуктуации свободной энергии.

Напомним, что с ростом пересыщения число кластеров переходного состояния первого и второго типа в растворе падает (8). Важно заметить, что показатель скорости присоединения частиц к свободным изломам β на десорбированном участке поверхности грани зависит от концентрации свободных частиц в прилегающей к грани среде кристаллизации, а не от того избыточного количества, составляющего малую добавку, по которой рассчитывается пересыщение. Учитывая также постулат Хэммонда, параметр скорости β присоединения частиц к изломам ступеней в рамках линейного подхода (2) можно принять за константу во всем обсуждаемом диапазоне пересыщений, характерном для условий роста кристалла из раствора (рис. 1).

МАКРОСТУПЕНИ НА ГРАНИ КРИСТАЛЛА

Агрегация элементарных ступеней в макроступень, как было отмечено, начинается при небольших пересыщениях, на границе областей I и II на кинетической кривой (рис. 1), когда равновесный механизм взаимного отталкивания единичных ступеней в периоды между крупными флуктуациями свободной энергии [7] перестает действовать. Образование макроступеней начинается с того момента, когда площадь кристаллического слоя единичной высоты, образовавшегося за один средний релаксационный процесс, становится сравнимой с площадью десорбции. В таких обстоятельствах единичные ступени на некоторых участках поверхности сближаются, и отталкивание ступеней сменяется на притяжение. Эффект притяжения элементарных ступеней легко объяснить упорядоченной трехмерной структурой кристалла.

Заметим, что в условиях, когда растущая грань кристалла основное время полностью покрыта примесями, реализуется равновесный термодинамический механизм трансформации рельефа, и кинетические модели [19] не применимы. Торцев равномерного агрегата элементарных ступеней представляет собой участок новой кристаллографической грани [16], которая будет обладать малой поверхностной энергией (с учетом действия адсорбата), и этот процесс становится выгодным. Если

ширина новообразованной грани превысит радиус соответственного равновесного двумерного зародыша (4), то это обстоятельство послужит началом формирования макроскопического трехмерного рельефа на растущей грани кристалла. Тогда удельная площадь растущей поверхности на первичной грани кристалла η начнет превышать единицу, что в свою очередь вызовет дополнительный приток вещества к растущей грани и ускорит переход к диффузионному режиму роста грани. Описанный феномен макроскопической перестройки грани активизируется постепенно.

Покажем, что с ростом пересыщения диффузионный режим приводит к уменьшению поверхностного пересыщения и поэтому скорость роста обязана выходить на плато (рис. 1, участок III).

Закон сохранения вещества в приближении ламинарного обтекания и линейного пограничного слоя можно записать в виде

$$v = \frac{D}{\rho} \frac{dc_f}{dx} \eta \approx \frac{Dc_0\eta}{\rho\delta} (\sigma - \sigma_f), \quad (14)$$

где D – коэффициент диффузии частиц, dc_f/dx – градиент концентрации строительного вещества у поверхности грани, ρ – плотность кристалла. С учетом (7) и (14) получим

$$\sigma_f = \frac{\sigma}{1 + \rho\delta K_{II} / Dc_0\eta}.$$

При переходе в область III (рис. 1) коэффициент K_{II} увеличивается весьма значительно, поскольку под параметром h_0 здесь следует понимать не вектор Бюргера, а среднюю высоту макроступени на данном макроскопическом участке грани. Тогда последнее уравнение преобразуется к виду

$$\sigma_f = \frac{Dc_0\eta}{\rho\delta K_{II}} \sigma. \quad (15)$$

В простейшем случае можно допустить линейный рост высоты макроступени с пересыщением. Тогда поверхностное пересыщение перестает зависеть от общего пересыщения среды, а скорость роста выходит на плато (рис. 1).

Кроме морфологической в некоторых ростовых системах появляется вторая, гидродинамическая причина, приводящая к диффузионному режиму роста грани кристалла (рис. 2). С ростом пересыщения разность плотностей раствора у поверхности кристалла и вдали от него повышается до критической, и ламинарный режим обтекания растущей грани (рис. 2а) нарушается. Происходит срыв пограничного слоя (рис. 2б) и впоследствии формируются вихри. В неустойчивом турбулентном режиме обтекания эффективная толщина пограничного слоя δ значительно увеличивается [12],

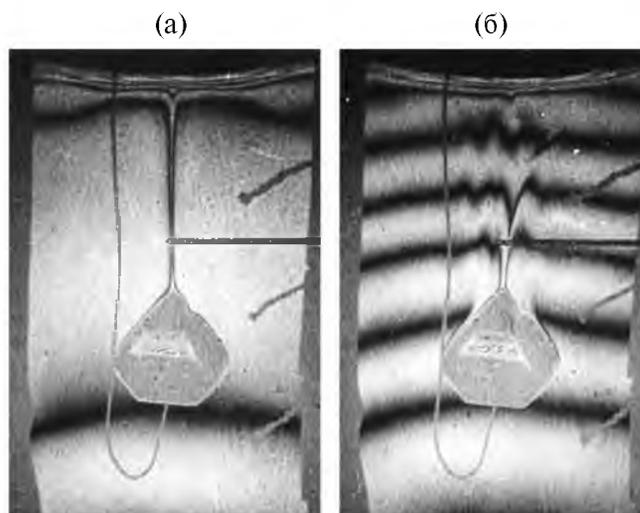


Рис. 2. Интерферограммы роста кристалла квасцов при пересыщении раствора 0.07 (а) и 0.12 (б). Ширина поля изображения – 2 см.

что также приводит к уменьшению поверхностного пересыщения.

Однако колебания скорости роста обусловлены стандартной методикой измерения. Время прохождения фиксированного числа полос (пяти полос) через точку наблюдения при большой скорости роста (рис. 1, участок III) становится существенно меньше элементарного стационарного интервала τ , составляющего от десятка секунд до нескольких минут [2]. Тогда экспоненциальный закон распределения флуктуаций Гиббса, характеризующий последовательность актов роста кристалла, начинает влиять на результат единичного измерения скорости. Заметим, что стандартное отклонение интервала времени между флуктуациями при экспоненциальном законе распределения равно математическому ожиданию. При этом на участках I и II время единичного измерения скорости роста существенно больше, а колебания скорости роста оказываются малы в результате суммирования многих единичных актов роста.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, можно утверждать, что долгоживущее переходное состояние вещества, ингибирующее скорость роста кристалла в рамках флуктуационной модели дислокационного роста кристалла, может проявлять себя в двух формах: адсорбированных на грани кластеров строительных частиц различного строения, активно исполняющих роль примеси, и короткоживущих небольших кластеров, мобилизующих часть строительных частиц и препятствующих их присоединению к изломам ступеней роста. Особый характер воздействия поверхностных кластеров на скорость роста грани наиболее ярко проявляется при небольшом

пересыщении и постепенно гаснет с его ростом. В особо чистых химических системах только адсорбированные на грани кластеры строительных частиц способны понизить свободную энергию гетерогенной системы кристалл—среда и выполнить функцию примеси, тормозящей скорость роста кристалла.

Важно отметить, что переходное состояние в обеих разновидностях не вносит существенных корректив в линейное кинетическое уравнение флуктуационной теории (2) и, соответственно, в (5) и (7), кроме того факта, что адсорбированные кластеры воздействуют на зависимость коэффициента адсорбции примеси от пересыщения раствора при возрастании чистоты гетерогенной термодинамической системы кристалл—среда. Активированные комплексы, образующиеся в среде кристаллизации, оказывают меньшее воздействие на рост по сравнению с адсорбированными кластерами частиц и могут быть учтены в кинетическом коэффициенте β .

По тем же причинам, которые не позволяют наблюдать в сканирующем атомно-силовом микроскопе строительную частицу в момент присоединения ее к элементарной ступени [20], кластеры переходного состояния сложно обнаружить. Это обстоятельство ограничивает возможность экспериментальных исследований структуры активированных комплексов имеющимися высокоразрешающими методами.

В диапазоне пересыщений, не приводящих к массовому зародышеобразованию, активированные комплексы не образуют новые фазы в термодинамической системе, поскольку химический потенциал строительного вещества в кристалле остается наименьшим по сравнению с таковым для всех возможных мимолетных новообразованных “фаз”, представленных кластерами переходного состояния. Представления о переходном состоянии [3–6] не противоречат эмпирическим данным в том, что при малых отклонениях от равновесия в сторону пересыщения среды строительными частицами термодинамическая гетерогенная система кристалл—среда всегда развивается по пути роста кристалла.

Таким образом, плодотворная идея Аррениуса об активированном комплексе предоставляет удобную форму для интерпретации малых скоростей роста кристалла в чистых кристаллообразующих системах. Термодинамическое описание подчеркивает переходное состояние как феноменологическую теоретическую концепцию, подходящую для обоснования ряда наблюдаемых макроскопических явлений роста кристалла.

Работа выполнена в рамках государственного задания Института геологии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ракин В.И.* // Кристаллография. 2016. Т. 61. № 3. С. 488.
<https://doi.org/10.7868/S0023476116020168>
2. *Rakin V.I.* // Crystallography Reports. 2022. V. 67. № 7. P. 1259.
<https://doi.org/10.1134/S1063774522070252>
3. *Эйринг Г., Лун С.Г., Лун С.М.* Основы химической кинетики. Пер. с англ. М.: Мир, 1983. 528 с.
4. *Штиллер В.* Уравнение Аррениуса и неравновесная кинетика. Пер с англ. М.: Мир, 2000. 176 с.
5. *Arrhenius S.A.* // Zeitschrift für Physikalische Chemie. 1889. B. 4. S. 226.
6. *Пригожин И., Конденуди Д.* Современная термодинамика. От тепловых двигателей до диссипативных структур. М.: Мир, 2002. 461 с.
7. *Ландау Л.Д.* // О равновесной форме кристаллов: Сборник, посвященный семидесятилетию академика А.Ф. Иоффе. М.: Наука, 1950. С. 44.
8. *Хинчин А.Я.* Предельные теоремы для сумм независимых случайных величин. М.; Л.: ОНТИ НКТП СССР, 1938. 116 с.
9. *Burton W.K., Cabrera N., Frank F.C.* // Philos. Trans. Royal Soc. A. 1951. V. 243 (866). P. 299.
<https://doi.org/10.1098/rsta.1951.0006>
10. *Gilmer G.H., Ghez R., Cabrera N.* // J. Cryst. Growth. 1971. V. 15. P. 79.
[https://doi.org/10.1016/0022-0248\(71\)90027-3](https://doi.org/10.1016/0022-0248(71)90027-3)
11. *Van Der Eerden J.P.* // J. Cryst. Growth. 1982. V. 56. P. 174.
[https://doi.org/10.1016/0022-0248\(82\)90027-6](https://doi.org/10.1016/0022-0248(82)90027-6)
12. *Ракин В.И.* Пространственные неоднородности в кристаллообразующей системе. Екатеринбург: Изд-во УрО РАН, 2003. 370 с.
13. *Ракин В.И.* // Кристаллография. 2024. Т. 69. № 4. С. 705.
<https://doi.org/10.31857/S0023476124040188>
14. *Frank F.C.* // Acta Cryst. 1951. V. 4. P. 497.
15. *Cabrera N., Levine M.M.* // Philos. Mag. 1956. V. 1. (5). P. 450.
<https://doi.org/10.1080/14786435608238124>
16. *Чернов А.А., Гиваргизов Е.И., Багдасаров Х.С. и др.* Современная кристаллография (в 4 томах). Образование кристаллов. М.: Наука, 1980. Т. 3. 408 с.
17. *Рашкович Л.Н., Петрова Е.В., Шустин О.А., Черневич Т.Г.* // ФТТ. 2003. Т. 45. Вып. 2. С. 377.
18. *Hammond G.S.* // J. Am. Chem. Soc. 1955. V. 77. P. 334.
19. *Schwoebel R.L.* // J. Appl. Phys. 1969. V. 40. № 2. P. 614.
20. *Ракин В.И.* // Кристаллография. 2023. Т. 68. № 2. С. 319.
<https://doi.org/10.31857/S0023476123020133>

TRANSITION STATE OF MATTER IN THE FLUCTUATION MODEL OF CRYSTAL GROWTH

© 2024 V. I. Rakin*

Institute of Geology FRC Komi SC UB RAS, 167982 Syktyvkar, Russia

**e-mail: rakin@geo.komisc.ru*

Abstract. Two mechanisms of the effect of the transition state of building particles (activated complexes according to S. Arrhenius) on the crystal growth rate within the framework of the fluctuation model of dislocation crystal growth are discussed. Transition state clusters adsorbed on the surface of the growing face perform the function of an impurity that lowers the surface energy of the crystal at the time moments between free energy fluctuations. Thus, the transition state of the crystallizing substance by the first mechanism affects the relaxation rate of the secondary adsorption of impurities and shortens the time period of attachment of building particles to the crystal face. Other clusters formed in solution reduce the number of free particles and under conditions of low concentration of the building substance are able to decrease the crystallization rate. Nevertheless, in a natural multicomponent crystallization environment, at low concentrations of building material, significant thermal effect of crystallization and small deviations from equilibrium, the role of the transition state in crystal growth is generally insignificant.