

УДК 548.736

**ФЕНОМЕН КОГЕРЕНТНОЙ СБОРКИ
В ТИПОВЫХ СТРУКТУРАХ ГЕТЕРОПОЛИНИОБАТОВ****С.В. Борисов, С.А. Магарилл, Н.В. Первухина***Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск*

E-mail: borisov@niic.nsc.ru

*Статья поступила 13 мая 2013 г.**С доработки — 31 октября 2013 г.*

Методом кристаллографического анализа установлены факты образования единых катионных каркасов из предварительно упорядоченных катионных позиций в отдельных строительных блоках (модулях), составляющих основу структур. Этот феномен предложено назвать *когерентной сборкой* (*coherence-assembly*). В соответствии с механико-волновой концепцией кристаллического состояния когерентная сборка диктует правила взаимных упаковок "жестких" фрагментов структуры. В данной работе рассмотрены типовые структуры гетерополиниобатов: $\text{Na}_{12}[\text{Ti}_2\text{O}_2][\text{SiNb}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (I), минерала менецезита (menezesite) $\text{Ba}_2\text{MgZr}_4[\text{BaNb}_{12}\text{O}_{42}] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (II) и изоструктурного с менецезитом аспедамита (aspedamite) $\square_{12}(\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+})_3\text{Nb}_4[\text{Th}(\text{Nb}, \text{Fe}^{3+})_{12}\text{O}_{42}] \cdot (\text{H}_2\text{O}, \text{OH})_{12}$ (III).

Ключевые слова: кристаллографический анализ, когерентная сборка структуры (*coherence-assembly*), катионный каркас, строительные блоки, полиоксониобаты, менецезит (menezesite), аспедамит (aspedamite).

ВВЕДЕНИЕ

Синтез и исследования свойств, строения, химических связей соединений с кластерными группировками занимает большое место в современной химии. Особенности кристаллизации некоторых типов таких соединений получили название "самосборки" (*self-assembly*), когда структура получается из довольно крупных, уже сформировавшихся в предкристаллизационной фазе атомных группировок. Многочисленные представители таких структур известны, например, среди гетерополиниобатов [1].

В соответствии с нашей механико-волновой концепцией образование дальнего порядка (т.е. кристаллического состояния) идет путем упорядочения позиций атомов системами параллельных равноудаленных плоскостей, причем главную роль играет упорядочение наиболее тяжелых атомов [2–4]. Цель данной работы — показать на конкретных примерах типовых структур — а это и рассмотренные ранее многочисленные представители с полианионами типа Кеггина [5], паравольфрамат-ионами [6], анионами Даусона [3] и др. — принципы компоновки из таких фрагментов результирующей кристаллической структуры (второй этап кристаллизации).

МЕТОДЫ И РЕЗУЛЬТАТЫ

Оригинальный метод кристаллографического анализа [4] был использован для исследования кристаллических структур трех типовых соединений гетерополиниобатов: $\text{Na}_{12}[\text{Ti}_2\text{O}_2] \times [\text{SiNb}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [7] (далее соединение I), минерала менецезита (menezesite) $\text{Ba}_2\text{MgZr}_4 \times$

Характеристики плотноупакованных катионных плоскостей $\{hkl\}$

Соединение, параметр	$\{hkl\}$	d_{hkl}	$(F_{hkl})_{\text{отн}}$
$\text{Na}_{12}[\text{Ti}_2\text{O}_2][\text{SiNb}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (I) [7]	042	3,02	92
$I\bar{4}m2$	004	2,82	68
$Z = 2$	440	2,52	100
$a = 14,2701 \text{ \AA}$	444	1,88	60
$c = 11,2923 \text{ \AA}$	080	1,78	86
$V = 2299,5 \text{ \AA}^3$	482	1,54	69
	075	1,51	60
* $\text{Ba}_2\text{MgZr}_4[\text{BaNb}_{12}\text{O}_{42}] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (II) [8]	004	3,25	65
$Im\bar{3}$	420	2,91	72
$Z = 2$	224	2,66	56
$a = 13,017 \text{ \AA}$	444	1,88	73
$V = 2206 \text{ \AA}^3$	406	1,81	81
	246	1,74	66
	008	1,63	100

* Для соединения III то же, что для II.

$\times[\text{BaNb}_{12}\text{O}_{42}] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (II) [8] и изоструктурного с менецезитом аспедамита (aspedamite) $\square_{12}(\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+})_3\text{Nb}_4[\text{Th}(\text{Nb}, \text{Fe}^{3+})_{12}\text{O}_{42}] \cdot (\text{H}_2\text{O}, \text{OH})_{12}$ (III) [9].

Как известно, степень упорядоченности кристаллографическими плоскостями той или иной группы атомов коррелирует с расчетной интенсивностью рентгеновских отражений, вычисленных только для этих атомов структуры. Из расчетных порошкограмм, сделанных по координатам тяжелых катионов полианиона, были выбраны плоскости с наиболее интенсивными отражениями в области d_{hkl} 4—1,5 Å, где можно ожидать высокую атомную плотность (см. таблицу). Расположение тяжелых катионов в двух проекциях для соединения I показано на рис. 1, а, б. Все они находятся в узлах катионных подрешеток, образованных точками пересечений плотноупакованных катионных плоскостей, следы пересечений которых с плоскостями проекций изображены на рисунках. Аналогичная картина расположения катионов в кластерных группировках структур II и III показана на рис. 2.

Гетерополианион Кеггина $[\text{SiNb}_{12}\text{O}_{40}]^{16-}$, представляющий основу структуры I, в идеале имеет высокую собственную симметрию ($m\bar{3}m$). Его можно считать фрагментом трехслойной кубической (плотнейшей по геометрии) упаковки катионов, а именно кубооктаэдром вокруг центрального атома Si (рис. 3). В структуре I ось 4 гетерополианиона направлена вдоль оси c , а параллельные этой оси квадратные грани вместе с центральным сечением гетерополианиона образуют плоскости (440) и $(\bar{4}40)$ кристаллической структуры I. Этот феномен образования проходящих через всю структуру кристаллографических плоскостей, содержащих в себе фрагменты плоских атомных сеток из составляющих структуру атомных группировок, и предлагается назвать когерентной сборкой. Из анализа рис. 1, а видно, что одинаковая ориентация полианионов обеспечена трансляционной симметрией, но взаимное их расположение на отдалении друг от друга точно на $2d_{440}$ в одном направлении и на такое же расстояние в другом — эффект дальнедействующих сил упорядочения в соответствии с механико-волновой концепцией кристаллического состояния [2]. Другой независимой системой кристаллографических плоскостей, обеспечивающих когерентную сборку, будут плоскости (042) и $(0\bar{4}2)$ — рис. 1, б. Здесь также позиции всех тяжелых атомов Nb из разных полианионов находятся вблизи точек пересечений этих плоскостей. Естественно, что все кристаллографические плоскости, производные от вышеназванных — их индексы суть линейные комбинации основных — тоже включаются в когерентное упорядочение ((004), (482), (008) ...).

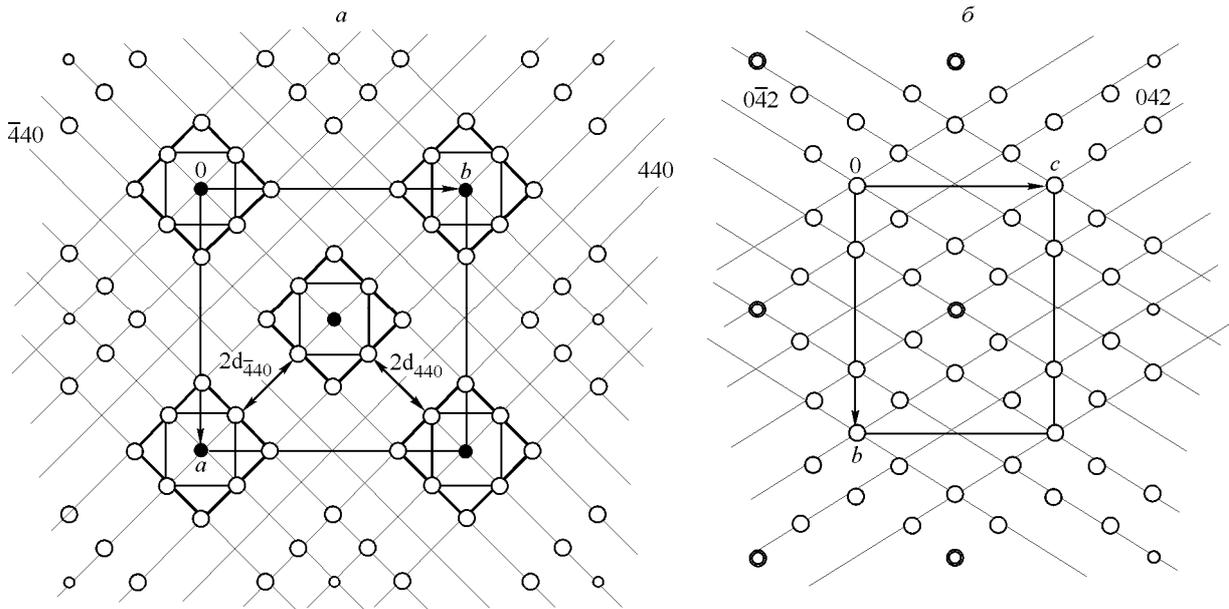
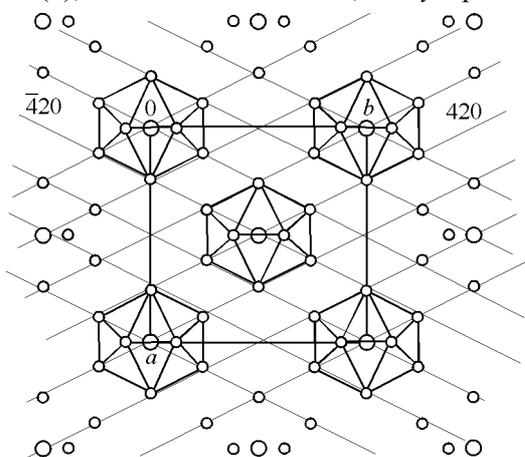


Рис. 1. Проекция катионов Nb (большой кружок) и Si структуры I на плоскость $xу$ (а) и на плоскость $уz$ (б). Обозначены следы пересечений плоскости проекций перпендикулярными к ним системами кристаллографических плоскостей; на рис. 1, а жирными линиями выделены проекции отдельных полианионов

В другой типовой структуре — структуре минерала менецезита II и изоструктурного с ним аспедамита III — геометрия катионных позиций в полианионе существенно искажена по сравнению с полианионом Кеггина. Главная причина в том, что кислородные октаэдры Nb попарно связаны общими гранями с коротким расстоянием Nb—Nb = 3,056 Å, а пары за счет общих вершин образуют замкнутую конструкцию, катионные позиции которой представляют 12-вершинник с симметрией $m\bar{3}$, проекцию которого можно видеть на рис. 2. И в этом случае трансляционно связанные катионные комплексы организуют структуру так, что катионные позиции оказываются на кристаллографических плоскостях, совпадающих с катионными плоскостями внутри комплексов. Таким образом, и здесь наблюдается эффект когерентной сборки. Поскольку структура кубическая, то характер упорядочения катионов, аналогичный рис. 2, будет и на двух других проекциях структуры II. Иными словами, в когерентном упорядочении принимают участие все симметричные аналоги плоскости {420}, а также их "линейные" производные.

Отметим еще одну неожиданную особенность катионного каркаса структур II и III. Если в II учитывать занятые на $\approx 50\%$ позиции, обозначенные как Mg, занятые на $\approx 20\%$ позиции Ba(2), а также позицию Zr, то $xу$ -проекция катионов существенно усложнится, хотя прежний



набор плотно заполненных катионами плоскостей сохранится. Пространственное расположение всех катионов в 1/8 части элементарной ячейки показано на рис. 4. Чтобы получить всю ячейку, надо отразить представленную часть тремя взаимоперпендикулярными плоскостями (200), (020), (002), пересекающимися в центре ячейки. После небольших вариаций координатных параметров базисных атомов

Рис. 2. Проекция катионов Nb и Ba (большой кружок) структуры II на плоскость $xу$; показаны следы пересечений плоскости проекций перпендикулярными к ним системами плотноупакованных катионами плоскостей, жирными линиями выделены отдельные полианионы

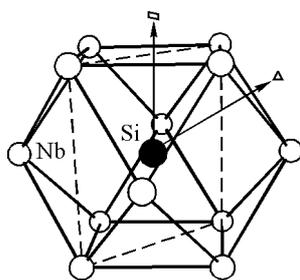


Рис. 3. Катионный остов полианиона Кеггина; показана ориентация отдельных осей симметрии и центральное сечение (штриховые линии) с квадратной катионной сеткой

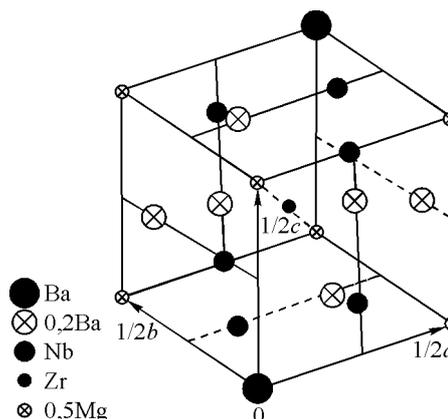
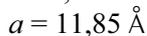
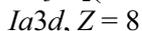
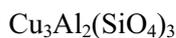
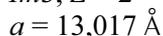
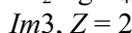
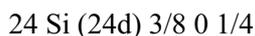
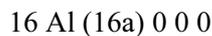
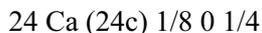


Рис. 4. Расположение катионов в 1/8 части элементарной ячейки структуры II, имитирующее структурный тип β -W (и 1/8 часть катионного каркаса ячейки граната)

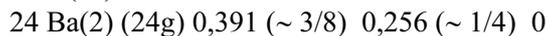
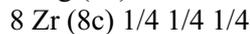
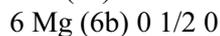
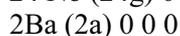
(0,1174 ~ 1/8, 0,2405 ~ 1/4 и т.п.) получаем высокосимметричный структурный тип β -W или A15 по одной из первых структурных классификаций. Известно, что по такому же закону расположены катионы в 1/8 части элементарной ячейки классического структурного типа граната [10], в котором кристаллизуется множество соединений разного состава [11]. Сопоставим характеристики структур граната и менецезита:



В ячейке:



В ячейке:



16 {

С учетом перестановки координатных осей в менецезите: $x' = y, y' = x, z' = z$ — "табличные" координаты атомов его структуры будут близки к координатам указанных атомов структуры граната.

В структуре аспедамита (III) $\square_{12}(Fe^{3+}, Fe^{2+})_3Nb_4[Th(Nb, Fe^{3+})_{12}O_{42}] \cdot (H_2O, OH)_{12}$ ($Z = 2$) "кальциевую" позицию структуры граната снова занимает Nb(1) из кластерного полианиона $[Th(Nb, Fe^{3+})_{12}O_{42}]$ с координатами $x = 0, y = 0,19$ ($\approx 1/8$), $z = 0,242$ ($\approx 1/4$); 16-кратную позицию Al-катионы 2 Th (0 0 0), плюс 6 Fe (0 1/2 0) и плюс 8 Nb(2) (1/4 1/4 1/4). В 24-кратной позиции Si структуры граната в аспедамите фактически катионы отсутствуют: ее занять только ~5% [9]. Обратим внимание на известный в структурном анализе факт: высокая симметрия в пространственном расположении атомов способствует сохранению этой конфигурации даже при значительном отсутствии части этих атомов. Или: выигрыш за счет экономии внутренней энергии, обусловленный потерей степеней свободы атомов из-за симметричных связей (или находящихся в частных положениях структуры, т.е. с фиксированными координатами), перекрывает тенденцию структуры "схлопнуться" в объеме из-за дефектов в заполнении позиций [12].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Появившийся в химическом синтезе термин "самосборка" при получении кристаллических фаз [1], по нашему мнению, означает не только коллективный эффект в образовании особен-

ных химических связей (например, связей металл—металл), но и начальный этап пространственного упорядочения атомов за счет чисто механических сил, лежащих в основе механико-волновой концепции кристаллического состояния [2, 3]. Уже для 13 атомов кубооктаэдра можно говорить о системах из трех параллельных плоскостей с тригонными сетками атомов в них, тиражируемых в других направлениях элементами симметрии (оси $\bar{3}$, 4, плоскость m) и о производных системах плоскостей с квадратными сетками атомов и т.д. Надо полагать, что процесс такого локального упорядочения атомов в хаотически расположенных фрагментах будет существенно ускорен по сравнению с обычной химической реакцией. Его надо считать первым этапом кристаллизации.

Термин *когерентность* отражает не только высокую отражающую способность плотно упакованных атомных плоскостей. Это следствие того, что внутренняя упорядоченность фрагментов образует единую упорядоченность для всего кристалла, может быть, даже с проигрышем в плотности упаковки. В заключение предупредим возможный вопрос о роли остальных атомов структуры. Легкую анионную составляющую (O^{2-} , OH^- , H_2O) можно поделить на атомы, входящие в состав полианиона, позиции которых обычно фиксируются уверенно, и атомы, в том числе и легкие катионы (Na^+) в пространстве между полианионами. Определение их положений априори затруднено тем, что согласованные катионные подрешетки полианионов создают "фиктивные" максимумы плотности в пустых узлах этих подрешеток. Часть этих узлов может быть действительно занята легкими и средними катионами и анионами, не входящими в состав полианионов. Но в любом случае такие детали мало влияют на общую компоновку структуры. О жесткости конструкции полианионов можно судить по такому факту: в соединении **I** в центре полианиона находится тетраэдрически координированный атомами кислорода катион Si^{4+} с чуть увеличенными контактами $Si-O \approx 1,67 \text{ \AA}$. В соединении **II** в аналогичном положении Ba^{2+} с 12 атомами кислорода на расстоянии $2,585 \text{ \AA}$, что для крупного катиона Ba почти на $0,3 \text{ \AA}$ короче привычных кислородных контактов.

Феномен когерентной сборки характерен не только для соединений с кластерными группировками. Так, в структуре сульфидного минерала хейровскиита $Pb_6Bi_2S_9$ наблюдается микродвойникование слоев структуры типа PbS с соблюдением когерентности как в катионных, так и в анионных матрицах [4].

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, грант 13-05-00030.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Nyman M.* // Dalton Trans. – 2011. – **40**. – P. 8049 – 8058.
2. *Борисов С.В.* // Журн. структур. химии. – 1992. – **33**, № 6. – С. 123 – 129.
3. *Борисов С.В., Клевцова Р.Ф., Магарилл С.А., Первухина Н.В., Подберезская Н.В.* // Журн. структур. химии. – 2002. – **43**, № 4. – С. 664 – 670.
4. *Борисов С.В., Магарилл С.А., Первухина Н.В.* // Кристаллография. – 2011. – **56**, № 6. – С. 1001 – 1006.
5. *Близнюк Н.А., Борисов С.В., Глинская Л.А., Клевцова Р.Ф.* // Журн. структур. химии. – 1991. – **32**, № 6. – С. 117 – 126.
6. *Борисов С.В., Клевцова Р.Ф.* // Журн. структур. химии. – 1997. – **38**, № 4. – С. 732 – 738.
7. *Vonhomme F., Larentzos J.-P., Alam T.M. et al.* // Inorg. Chem. – 2005. – **44**. – P. 1774 – 1785.
8. *Atencio D., Coutinho J.M.V., Doriguetto A.C. et al.* // Amer. Mineral. – 2008. – **93**. – P. 81 – 87.
9. *Cooper M.A., Abdu Y.A., Ball N.A. et al.* // Can. Mineral. – 2012. – **50**. – P. 793 – 804.
10. *Борисов С.В., Близнюк Н.А., Солодовников С.Ф.* // Журн. структур. химии. – 1991. – **32**, № 6. – С. 97 – 116.
11. *Wells A.F.* Structural Inorganic Chemistry. 5-th Ed. – Oxford: Clarendon Press, 1982.
12. *Борисов С.В.* // Журн. структур. химии. – 1995. – **36**, № 6. – С. 1156 – 1157.