

В. В. ИЛЮХИН, академик Н. В. БЕЛОВ

РАСШИФРОВКА КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ СОЕДИНЕНИЙ С НЕИЗВЕСТНОЙ ХИМИЧЕСКОЙ ФОРМУЛОЙ

Итоги кристаллоструктурных расшифровок достаточно часто заставляют дополнять результаты химического анализа, дающего валовую химическую формулу: либо уточнять последнюю, либо раскрывать, осмысливать ее стереохимию, особенно при исследовании сложных минералов с бесконечными в одном, двух, трех измерениях анионными радикалами.

Развитие промышленного синтеза монокристаллов предоставляет структурщикам разнообразные объекты, но в большинстве случаев монокристаллы дискретных фаз пока фиксируются (среди общей массы конечного продукта) в количествах, достаточных лишь для рентгеновской съемки *. Невозможность количественного (полного) химического анализа вынуждает обратиться лишь к более качественным данным электрононного зонда или спектрального анализа о химических элементах, участвующих в структурном мотиве (в элементарной ячейке), и до последнего времени подобные объекты с неустановленной химической формулой исключались из детального рассмотрения.

Предложенный вероятностный подход к функции Патерсона (1) позволяет наметить последовательные шаги расшифровки кристаллических структур соединений без знания их точной химической формулы. Весьма существенно, что для проведения необходимых вероятностных оценок достаточно сведения о геометрии ячейки и о рассеивающих способностях атомов, ее заселяющих. На первом этапе * по концентрации с патерсоновских максимумов устанавливается вероятное общее количество атомов в ячейке N , а также число легких атомов, приходящихся на один тяжелый (n/m , см. (1)). Рассчитав амплитуды межатомных векторов A_{xx} (3), по рецептам (1) приходим к величине патерсоновского фона Φ и к вероятности обнаружения среди него конкретных векторов **. Далее, сравнение достоверно фиксируемой амплитуде $\delta\rho(M)$ и относительной $\delta\rho$ (из реальной функции Патерсона) совместно с критерием дискретности M позволяет оценить кратность пиков (в простейшем случае идентифицировать их) и выбрать оптимальный алгоритм для расшифровки функции Патерсона (3-5, 6).

Разбираемые ниже два примера конкретно иллюстрируют этапы изложенного подхода, и можно надеяться, что прямой рентгеноструктурный анализ станет хорошим подспорьем для аналитика при установлении химической формулы соединений.

* Подобная ситуация наиболее характерна для процессов низко(высоко)температурного гидротермального синтеза (гидратация минералов цементного клинкера, гидротермальная кристаллизация в системах $A_2O - Me_xO_y - SiO_2(GeO_2) - H_2O$ и т. д.).
** Приведенные в абсолютной шкале — по нулевому патерсоновскому пику (3).

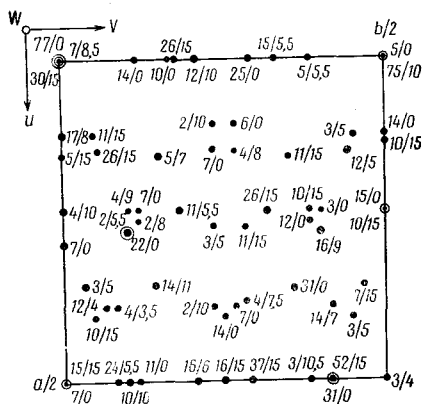


Рис. 1. К, Y-силикат. $P(uvw)$. Числитель дроби — относительная мощность пика, знаменатель — координата w в $1/30$ долях оси c

Таблица 1

К, Y-силикат. Четверки пиков взаимодействия в рамках ф. г.
 $P2_1nb$ ($u, v - b^{1/60}, w - b^{1/30}$ долей осей ячейки)

Номер чет- верки	Значение функции $P(uvw)$ в макси- муме	u	v	w	Номер чет- верки	Значение функции $P(uvw)$ в макси- муме	u	v	w
1	22	16	6	0	7	4	14	0	10
	16	16	24	9		15	14	30	0
	26	14	19	15		11	15,5	16	15
	11	14	10,6	5,5		3	15,5	14	5
2	14	21,2	8,5	11	8	7	8,5	14	0
	31	21,5	21,5	0		4	8,5	16	8
	26	8,5	3,5	15		3	21	2	5
	12	8,5	26,5	5		7	21	28	15
3	25	0	17,5	0	9	11	30	7	0
	16	15	12,5	6		14	0	7	15
	12	0	12,5	10		5	0	23	5,5
	37	15	17,5	15		3	30	23	10,5
4	10	15	6	10	10	6	6	16	0
	31	15	24	0		2	6	14	10
	15	0	20	5,5		3	24	27	5
	25	0	10,4	15		10	24	3	5
5	2	16	6	5,5	11	3	7	27	5
	16	16	24	9		11	7	3	15
	3	14	24	0		7	23	16	0
	4	14	6	9		2	23	14	10
6	5	9	9	7					
	11	9	21	15					
	30	21	21	0					
	14	21	9	10					

I. Первой кристаллической фазой, структура которой расшифрована без знания химической формулы, был продукт гидротермальных реакций в системе $K_2O - Y_2O_3 - SiO_2 - H_2O$ (*). Спектральный анализ указывал на наличие в этой фазе K, Y, Si. В отсутствие количественного химического анализа (из-за малого количества вещества) не представлялось возможным фиксировать конкретные значения подстрочных индексов в формуле $K_p Y_q Si_r O_s \cdot (H_2O)_n$. Параметры ромбической ячейки $a = 13,536$; $b = 13,170$; $c = 5,867$ Å; рентгеновская группа $mmmP - nb$ включает две федоровских (ф.г.): $Pmnb$ и $P2_1nb$. Расшифровка функции $P(uvw)$ выполнялась параллельно в рамках обеих групп; хотя ряд векторов и указывал на голоэдрию, но казалось неосторожным сразу отбросить ф.г. $P2_1nb$, тем более, что в процессе расшифровки нужно было установить не столько координаты атомов, сколько вообще определить их число (и сортность) в ячейке. На первом этапе анализа предполагавшиеся атомы были разбиты на три группы: A ($\equiv Y$), B (K и Si, $Z_{cr} = 15$) и X (O, OH, H_2O ; $Z_{cr} = 8$).

Исходя из $V_{яч} = 1045$ Å³ и $c = 5$ (см. (1)), можно было принять, что в ячейке содержится $\sim 70-80$ атомов; в том числе один — два независимых атома типа A ($t = Z_T / Z_A \approx 5$) и 3—4 атома типа B ($t \sim 2-2,5$) (1). При сделанных допущениях ($N \sim 70-80$, $m_A \sim 4$, $m_B \sim 10-12$, $n \sim 55-65$) были вычислены величины общего фона ($\Phi_3 \approx 120$ абс. ед.) и показателя (M) вероятности обнаружения векторов A_{AA} ($M = 17$), A_{AB} ($M = 5$), A_{AX} ($M = 2-2,5$), A_{BB} ($M = 2-1,8$). Оказалось, что достоверно можно фиксировать лишь патерсоновские пики A_{AA} и A_{AB} ; векторы A_{AX} и A_{BB} определялись с меньшей вероятностью, а A_{XX} и A_{BX} тонули в общем фоне. Тем самым, наиболее «мощные» четверки пиков на $P(uvw)$ (рис. 1, табл. 1) могли быть отнесены лишь к векторам взаимодействия

A_{AA} и A_{AB} . Оставшиеся достаточно сильные пики, но не удовлетворяющие условиям набора пиков взаимодействия по ⁽³⁾, а также расположенные в частных положениях ($0\ 1/2\ w$, $1/2\ 1/2\ w$, $uv\ 1/2$) можно было принять за харкеровские пики A_{AA} и A_{BB} .

Совместный анализ закономерностей расположения пиков обоих сортов ^(3, 4) с учетом их относительных мощностей приводил к заключению о наличии в ячейке одного квартета (связки по ⁽³⁾) тяжелых атомов (кратность $k_0 = 4$). В аналогичных квартетах зафиксированы две четверки «средних» атомов В. Остальные В-атомы либо занимали четыре четырехкратных положения в рамках ф.г. $P2_1nb$, либо два восьмикратных — в рамках $Pmnb$. В последнем — голоэдрическом — варианте четверки пиков № 10 и № 11 (табл. 1) объединяются в восьмерку.

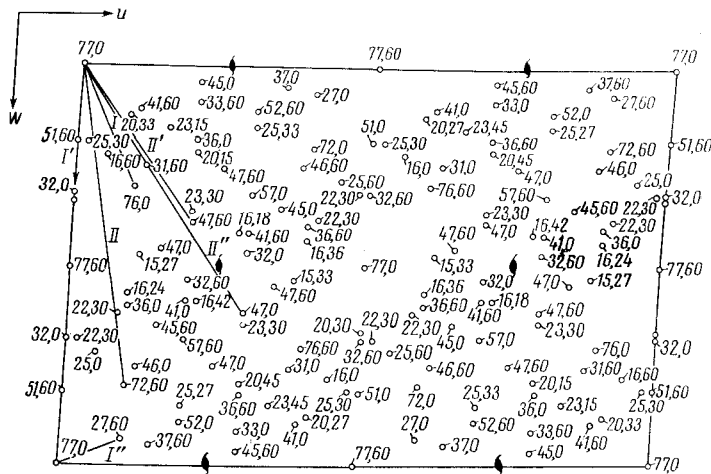


Рис. 2. Na₂Si₂O₇. $P(uvw)$. Первая цифра — относительная мощность максимума (на рисунке оставлены те, мощность которых ≥ 15 единиц), вторая (через запятую) — высота v в $1/120$ долей оси b . Выделены векторы сдвига

Выкристаллизовавшийся вариант модели, который лег в основу последующих расчетов, был с тяжелым А и двумя В-атомами в плоскостях m и еще двумя сортами В в общих положениях ($k_0 = 8$), т. е. $A^4 + 2B^4 + 2B^8$ — в центросимметричной группе, и соответственно для ацентричного варианта: $A^4 + 6B^4$. Последующая локализация легких атомов на стадии синтезов $\rho(xyz)$ и уточнение методом наименьших квадратов привели к окончательной формуле соединения $K_3Y[Si_3O_8(OH)_2]$ при $R_{hkl} = 0,135$ (в рамках ф.г. $Pmnb$).

II. Второе соединение выделено среди продуктов гидротермальной кристаллизации в системе $Na_2O - CaO - SiO_2 - H_2O$ ⁽⁷⁾. Рентгеновская группа $2/m\ C^-/c$. Параметры моноклинной ячейки $a = 16,38$; $b = 5,16$; $c = 11,74$ Å; $\beta = 93^\circ$. Как и в предыдущем случае, руководствуясь лишь данными электронного зонда и спектрального анализа, все вероятное содержание ячейки было разбито на группу «средних» атомов с $Z_{cp} = 15$ ($A = Ca + Na + Si$) и группу легких — анионы О (ОН) с $Z = 8$. Для ячейки объемом $V \sim 1000$ Å³, принимаем $c \cong 5$, что дает пределы для числа $N \sim 65-80$ атомов на ячейку. Поскольку $t \cong 2$, то с учетом ⁽¹⁾ можно было заключить, что m/n лежит в интервале $1,2-0,8$, и соответствующий фактор тяжести $r = 2-1,5$. В предположении $m \approx n$ ($B_{Вильсон} = 1,6-1,7$; $\max \sin \theta / \lambda \leq 0,75$) оцениваем величину фона $\Phi_{общ}$ ($=85$ абс. ед.) критерий дискретности M ($=2,3$) и предельную достоверную амплитуду $\delta\rho(M)$ ($=2,47$). При таких условиях среди фона

невозможно обнаружение даже векторов (единичных) A_{AA} , не говоря уже о A_{AO} или A_{OO} *; на реальной функции Патерсона можно искать с достаточной достоверностью лишь трех- и четырехкратные пики (они и представлены на рис. 2). Геометрический анализ оставленных максимумов не позволял достаточно уверенно отбросить одну из двух возможных федоровских групп, но не оставлял сомнения в том, что «средние» атомы подчиняются симметрии $C2/c$. Это позволило осуществить выделение основной системы (о.с.) по методу кратных пиков в рамках моноклинной голоэдри (8). Местоположение сильного пика 47,60 и характерные тройки

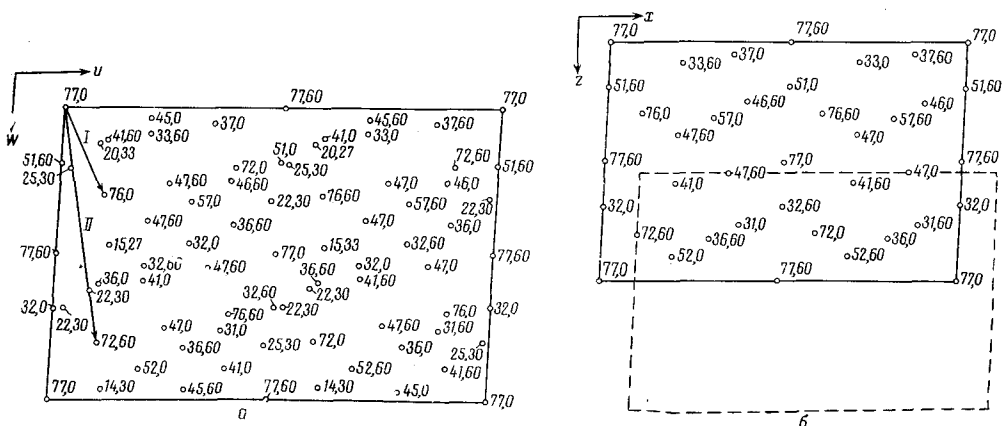


Рис. 3. Na,Ca-силикат. а — $M_2(I)$; показаны векторы сдвига I и II. б — $M_4 = \{M_2(I), M_2(II)\}$. Копия о.с., выделенная по векторам I и II

пиков 77,0, 76,0, 41,0; 77,0, 41,60, 36,0; 77,0, 52,60, 31,0; 77,0, 45,0, 27,0 и т. д. делают особенно вероятным нахождение «средних» атомов на оси 2 и в п.с. I. Для двух атомов, один из которых в частном положении (ось 2), а другой — в общем, пара независимых пиков взаимодействия связана соотношением $u_2 = u_1$, $v_2 \neq v_1$, $w_2 = \frac{1}{2} + w_1$ (3). С учетом этого замечания в алгоритме выделения о.с. (общий случай А, см. (8)) были использованы два вектора сдвига: I и II (рис. 2). Функции M_2 и M_4 (рис. 3а, б) иллюстрируют шаги выделения копии с 8 точками о.с. Для большей уверенности в правильности этой копии было проведено два повторных выделения структуры по векторам I' и II', I''II'', которые подтвердили первую копию. Координаты 8 точек были отправными для построения $\rho(xyz)$. Дальнейший анализ привел к формуле $Na_2Ca_3Si_5O_{10}$ при $R_{hkl} = 0,10$ (в рамках ф.г. $C2/c$).

Авторы благодарны Б. А. Максимова, Е. Н. Треушникову и Э. А. Кузьмину за участие в дискуссии и помощь в работе.

Институт кристаллографии
Академии наук СССР
Москва

Поступило
2 VIII 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. В. Илюхин, Н. В. Белов, Кристаллография, 16, № 6 (1971). Сборн. лекций школы структурн. анализа, Кишинев, 1972.
- ² В. В. Илюхин, С. В. Борисов, ЖСВ, 1, 80 (1960); 4, 602 (1963).
- ³ С. В. Борисов, Кристаллография, 9, 603 (1964).
- ⁴ Э. А. Кузьмин, В. П. Головачев, Н. В. Белов, ДАН, 192, 86 (1970).
- ⁵ Э. А. Кузьмин, В. В. Илюхин, Н. В. Белов, ДАН, 182, 1067 (1968).
- ⁶ Б. А. Максимов, В. В. Илюхин, Н. В. Белов, ДАН, 181, 591 (1968).
- ⁷ Е. Н. Треушников, В. В. Илюхин, Н. В. Белов, Кристаллография, 16, 76 (1971).
- ⁸ В. В. Илюхин, Э. А. Кузьмин, Е. Н. Треушников, Н. В. Белов, ДАН, 200, № 5 (1971).

* Отметим, что перевод катиона Na из первой группы во вторую почти не сказывается на оценках (1).