
**ТЕОРИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ
СТРУКТУР**

УДК 548.736

**КЛАСТЕРНАЯ САМООРГАНИЗАЦИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ
КРИСТАЛЛООБРАЗУЮЩИХ СИСТЕМ. ТЕМПЛАТИРОВАННЫЕ
НАНОКЛАСТЕРЫ-ПРЕКУРСОРЫ И САМОСБОРКА КАРКАСНЫХ
MT-СТРУКТУР A/B,Zr-СИЛИКАТОВ (A = Na, K; B = Ca, Sr)**

© 2012 г. Г. Д. Илюшин

Институт кристаллографии РАН, Москва

E-mail: ilyushin@ns.crys.ras.ru

Поступила в редакцию 21.02.2011 г.

Рассмотрены основные понятия, используемые для описания кристаллизации как явления иерархической (кластерной) самоорганизации химической системы. Впервые рассмотрено темплатирование атомами щелочных (A) и щелочно-земельных (B) металлов теоретически возможных нанокластеров-прекурсоров из M-октаэдров и T-тетраэдров. Установлена связь A/B,M,T-состава темплатированных нанокластеров-прекурсоров с составом A/B,M-силикатов. Разработанная модель использована при поиске нанокластеров-прекурсоров в каркасных MT-структурах A/B,Zr-силикатов. С помощью компьютерных методов (пакет программ TOPOS 4.0) осуществлена полная 3D-реконструкция самосборки всех (четырех) структурных типов A/B,Zr-силикатов (A = Na, K; B = Ca, Sr) с каркасами MT_2O_7 : нанокластер-прекурсор S_3^0 – первичная цепь S_3^1 – микрослой S_3^2 – микрокаркас S_3^3 . Определен инвариантный тип моноциклического нанокластера-прекурсора M_2T_4 (с точечной симметрией $\bar{1}$ и 2), стабилизированного одним или двумя катионами-темплатами A и B. Установлены бифуркации путей эволюции на уровне S_3^1 (точки структурного ветвления) при самосборке каркасов: MT-1 – в $CaZrSi_2O_7$ (Gittinsite, C2), MT-2 – в $SrZrSi_2O_7$ ($P2_1/c$); MT-3 – в $Na_2ZrSi_2O_7$ (Parakeldyshite, $P\bar{1}$), $K_2ZrSi_2O_7$ (Khibinskite, $P2_1/b$), $K_2ZrGe_2O_7$ (C2/c) и MT-4 – в $Na_2ZrSi_2O_7 \cdot (H_2O)(C2/c)$, $Na_3ScSi_2O_7$ (Pbnm), $K_3ScSi_2O_7$ ($P6_3/mmc$).

ВВЕДЕНИЕ

Формирующиеся в кристаллообразующей системе твердые тела обладают глобальной (трехмерной) структурой или крупномасштабной когерентностью в расположении наноразмерных частиц (молекул или кластеров). Появление на разных этапах эволюции химической системы простейшей (одномерной) и более сложной (двух- и трехмерной) периодичности как отражение фундаментальной природы кристаллического состояния сложно предсказать однозначно. В частности, установление дальнего порядка в расположении наноразмерных частиц совершенно не очевидно при анализе их локальных взаимодействий на нижних уровнях саморегуляции химической системы [1–3].

Математически глобальная когерентность в пространственном расположении наноразмерных частиц в кристаллических телах означает, что они характеризуются трехмерными (точечными) 3D-решетками (их 14), являющимися геометрическим образом группы трансляций [4, 5].

Физически характерная индивидуальная симметрия образующейся кристаллической структуры в целом – это следствие сложного многоэтапного

эволюционного поведения самоорганизующейся системы, а не результат наличия 230 виртуально существующих трехмерных “каркасов” из элементов симметрии пр. гр. G_3^3 , элементарные ячейки которых симметрически различным способом заполняются поодиночке химически различными атомами [2].

Элементарная ячейка V является минимальным фрагментом макрокристаллической структуры, который под действием группы трансляций заполняет кристаллическое пространство XYZ. Химический состав элементарной ячейки соответствует составу макроструктуры в целом. Общее количество атомов в элементарной ячейке в наиболее сложных неорганических соединениях (силикатах и сплавах металлов) может изменяться от нескольких сотен до нескольких тысяч [6–10] и сравнимо с некоторыми биологическими объектами [5, с. 194].

Следует отметить, что в твердом теле дальний порядок может быть связан и с некристаллографическим типом упорядочения. Например, сплавы металлов представляют собой твердые тела в виде кристаллов (с трехмерной периодичностью в расположении структурных элементов) и квази-

кристаллов (с некристаллографическим типом упорядочения структурных единиц); при этом локальные наноструктуры в кристалле и квазикристалле могут быть одинаковыми, а сами сплавы имеют близкий химический состав [11, 12].

Топологически сложные нанокластеры возникают и в простых по составу химических системах. Ими являются, например, квазисферические 60-атомные фуллерены C_{60} с икосаэдрической симметрией, которые получены при испарении графита [13]. После пребывания в специально созданной зоне соударений C_n -кластеров было выделено только два стабильных кластера C_{60} (85%) и C_{70} (14%) и зафиксировано уничтожение всех сопутствующих сателлитов C_n с $n = 38-100$ [13]. Образование C_{60} происходит в четыре стадии по механизму сборки самосвертывающихся сеток из простейших 5-атомных циклических кластеров [1–3]. Кластеры C_{60} и C_{70} не могут быть получены по механизму случайного присоединения отдельных атомов C к растущему кластеру или случайным присоединением 5- и/или 6-атомных кластеров [1–3].

Особая роль кристаллических структур в физике конденсированных сред заключается в том, что вследствие их образования в химических системах оказывается возможным прочесть симметрично-топологический код процессов самосборки структуры кристалла, происходящей в самоорганизующейся системе на супра(над)атомном уровне, сделать заключения о природе и свойствах кристаллообразующих нанокластеров-прекурсоров и сравнить экспериментальные данные с данными моделирования, проводимого различными теоретическими методами.

ИЕРАРХИЧЕСКАЯ САМООРГАНИЗАЦИЯ ХИМИЧЕСКИХ СИСТЕМ

Рассмотрим основные понятия, используемые для описания кристаллизации как явления иерархической (кластерной) самоорганизации химической системы. При этом новым понятием при моделировании поведения самоорганизующихся систем [1–3, 14–20] является введенное в [1–3] понятие *нанокластер-прекурсор*, универсальное для любой кристаллической структуры.

Под *самоорганизацией* в физике конденсированных сред понимают явление спонтанного образования упорядоченных пространственных структур. Такие явления происходят в неравновесных системах, необратимо эволюционирующих во времени $F(t) \neq F(-t)$. В равновесных системах процессы образования кластеров уравниваются процессами их разрушения, т.е. в системе происходит образование и распад *мелкомасштабных флуктуаций*. В результате система остается в состоянии, инвариантном относительно

обращения времени: $F(t) = F(-t)$. Необходимое условие самоорганизации химической системы заключается в том, чтобы были созданы условия, когда скорость образования кластеров будет превышать скорость их распада и в системе возникают пространственно-временные корреляции в движении наночастиц, усиливающиеся во времени. В кристаллообразующих системах в результате высокоселективных комплементарных взаимодействий и отбора ансамблей, действующего на каждом более высоком иерархическом уровне, спонтанно возникает макроструктура с дальним порядком в расположении *нанокластеров-прекурсоров*, первоначально существовавших в виде хаотической смеси, т.е. происходит спонтанный переход “беспорядок(хаос)—порядок” с появлением в системе *макрокристаллического пространства*.

Три частично перекрывающиеся стадии самоорганизации системы, принятые в физических моделях кинетических переходов типа “беспорядок—порядок”, могут быть соотнесены с таковыми, введенными в супрамолекулярной химии [19, 20].

Мелкомасштабные флуктуации — “темплатная” стадия S_3^0 (или стадия предорганизации системы): образование и распад в системе простейших ансамблей из разных по составу и строению кластеров (молекул).

Среднемасштабные флуктуации — “самоорганизация” системы: формирование более долгоживущих (стабильных) кластерных ансамблей в форме коротких цепей S_3^1 , микрослоев S_3^2 и микрокаркасов S_3^3 ; в случае молекулярных систем — образование из молекул одно-, двух- или трехмерных ассоциатов в виде супрамолекулярных ансамблей.

Крупномасштабные флуктуации (явление автокатализа) — “самосборка” системы: трехмерная конденсация кластерных ансамблей из нанокластеров-прекурсоров S_3^3 или супер(супра)молекулярных ансамблей; стадия формирования *глобальных кристаллических структур*.

Самосборка — локальный механизм, действующий в самоорганизующейся системе, обеспечивающий высокоселективные комплементарные взаимодействия нанокластеров (не обязательного одного типа) на каждом иерархическом уровне.

Нанокластер-прекурсор. В кристаллообразующих системах образуются нанокластеры S_3^0 (не обязательного одного типа), которые при связывании друг с другом образуют первичную цепь кристаллической структуры S_3^1 и определяют значения модулей векторов трансляций.

ЗАДАЧА ВОССТАНОВЛЕНИЯ СИММЕТРИЙНО-ТОПОЛОГИЧЕСКОГО КОДА САМОСБОРКИ. ПРОГРАММА САМОСБОРКИ

Межчастичные взаимодействия в кристаллообразующей системе характеризуются определенной пространственно-временной последовательностью элементарных событий. Эта последовательность может быть записана в виде программы самосборки структуры из нанокластеров S_3^0 (как некоторой конечной последовательности событий).

При моделировании макроструктуры определяется иерархическая последовательность ее самосборки в кристаллографическом пространстве XYZ , т.е. восстанавливается симметрично-топологический код формирования макроструктуры в виде последовательности значимых элементарных событий, характеризующих самую короткую (быструю) программу конвергентной кластерной самосборки.

При восстановлении кода самосборки макроструктуры определяется механизм формирования из простейших нанокластеров-прекурсоров 0-уровня S_3^0 первичной цепи структуры S_3^1 , далее – механизм самосборки из цепи микрослоя S_3^2 и из микрослоя – трехмерного микрокаркаса структуры S_3^3 .

При самосборке структуры используется принцип максимального заполнения кристаллического пространства и соответственно требование максимальной степени комплементарного связывания нанокластеров-прекурсоров S_3^0 .

Минимальное число кластеров-прекурсоров нулевого уровня S_3^0 , сформировавших нанокластер-прекурсор 3-го уровня самоорганизации (микрокаркас S_3^3), равно восьми. Это следует из того, что каждый вектор трансляции должен быть определен с помощью парных ориентационных соотношений кластеров-прекурсоров S_3^0 в трехмерном пространстве XYZ , что отражается в значениях модулей некопланарных векторов a , b , c и углов между ними α , β , γ .

Например, пусть первичная цепь S_3^1 состоит из эквивалентных нанокластеров A (S_3^0), связанных трансляцией a (в направлении оси X). При самосборке две первичные цепи S_3^1 , состоящие из двух нанокластеров A , будут связаны трансляцией b (в направлении оси Y). При самосборке в микрокаркасе S_3^3 два микрослоя S_3^2 из четырех нанокластеров A будут связаны трансляцией c (в направлении оси Z).

К ПРОБЛЕМЕ ИДЕНТИФИКАЦИИ ПРЕКУРСОРОВ В НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЯХ

Различие между прекурсорами кристаллических структур – молекулами (в неорганических или органических молекулярных структурах) и нанокластерами (в неорганических структурах) заключается в природе межчастичных связей при переходе химической системы с 0-уровня S_3^0 на S_3^1 и более высокие уровни самоорганизации [1–3].

Неорганические молекулярные соединения

При межмолекулярных (нековалентных) взаимодействиях молекула, образованная ковалентно связанными атомами, в трехмерной макроструктуре сохраняется и легко идентифицируется из-за резкого различия значений нековалентных межатомных расстояний по сравнению с ковалентными связями.

Рассмотрим типичные особенности строения неорганических молекулярных кристаллов, образующихся в системах с рангом сложности $R_{chem} = 1–3$, который определяется числом химических элементов в системе.

$R_{chem} = 1$. В простейшей однокомпонентной системе, состоящей из атомов S , установлено образование многочисленных кристаллических структур (более пятнадцати) [5, 21], в том числе из циклических молекул (кластеров) S_n с $n = 6, 10 + 6$ и 20. Межатомные расстояния для ковалентно и нековалентно связанных атомов $S–S$ примерно равны 2.05 и 3.5 Å, т.е. различаются примерно 1.7 раза. В системе имеет место усложненный характер бимолекулярной кристаллизации с участием молекул S_6 и S_{10} и наличие четырех конформаций “типа складки” в самой большой молекуле S_{20} в результате нековалентных взаимодействий в ней между соседними атомами S .

$R_{chem} = 2$. Известны 11 кристаллических модификаций льда [21], в которых длина связей $O–H$ в молекуле равна 1.01 Å, а между молекулами по линии связи атома O исходной молекулы с атомом H соседней молекулы 1.74 Å, т.е. они также различаются примерно в 1.7 раза.

В тетраэдрических T -каркасных структурах SiO_2 (кristобалита, тридимита, кеатита) [2] имеет место эквивалентность топологического типа трехмерных сеток, характеризующих взаимное расположение в пространстве центров связанных молекул (атомов O) и центров связанных полиэдров (атомов Si). Соответственно программы супрамолекулярной и кластерной самосборки этих структур являются эквивалентными.

$R_{chem} = 3$. В таких соединениях, как хлоросилоксаны $Si_nO_nCl_k$ [21], сохраняются изолированные циклические нанокластеры-прекурсоры, со-

стоящие из Si-тетраэдров с $n = 3, 4, 6$ и 8 . В структурах хлоросилоксанов атомы Si связаны ковалентными связями Si—O—Si в островных нанокластерах-прекурсорах, а сборку макроструктуры обеспечивают нековалентные связи периферийных атомов Cl—Cl.

Отметим, что в настоящее время известен состав и геометрическое строение молекул в кристаллическом состоянии для нескольких сотен тысяч молекулярных углеродсодержащих соединений, приведенных в базе данных органических (молекулярных) структур CSD. Данные по простейшим молекулярным неорганическим соединениям приведены в [2].

Неорганические молекулярные и кластер-ассамблированные соединения

Важной особенностью неорганических кристаллообразующих систем, (например, V—S—O—H), принципиально отличающей их от органических систем, является возможность исследовать в них переход от молекулярных наноструктур (из нековалентно связанных молекул) к кластерным структурам (из ковалентно связанных этих же молекул), которые в этом случае уже рассматриваются как супрамолекулярные кластеры [2].

$R_{chem} = 4$. В системе V—S—O—H имеет место кристаллизация с участием молекул в виде $V(O, OH, H_2O)_6$ с октаэдрической координацией M и в виде H_2SO_4 с тетраэдрической координацией T [2, 21].

Сохранение молекул M и T , связанных H-связью, установлено в структуре $V(SO_4)(H_2O)_7$ (содержащей одну дополнительную молекулу H_2O , не вошедшую в состав M и T) и $V(SO_4)(H_2O)_6$, состоящей только из M и T .

Переход к двухполиэдрическим кластерам MT и четырехполиэдрическим циклическим кластерам M_2T_2 происходит при конденсации M с T с потерей общей молекулы H_2O , и состав этих соединений имеет вид $V(SO_4)(H_2O)_5$ и $V(SO_4)(H_2O)_3$. Три соединения в системе V—S—O—H — химические и структурные аналоги минералов [21].

Кластер-ассамблированные неорганические соединения

Большинство неорганических соединений (силикаты и сплавы металлов) кристаллизуются при высоких температурах (более 1000°C). Например, образование из расплава SiO_2 кристобалита с T -каркасом происходит при 1723°C , а при 1470°C происходит структурно-фазовый переход с образованием T -каркаса тридимита.

В этих условиях дифференциация длин межатомных связей невозможна и на всех промежуточных уровнях самоорганизации системы связи

между атомами остаются ковалентными (в нанокластере-прекуроре S_3^0 и между ними в S_3^1, S_3^2 и S_3^3) [2]. Соответственно память о кластерной (островной) природе *прекурсора структуры* силиката или сплава металлов в макрокристаллическом состоянии оказывается несохраненной [2].

Таким образом, в большинстве случаев для неорганических кластер-ассамблированных соединений требуются специальные методы (универсальные алгоритмы) комбинаторно-топологического анализа для выявления нанокластеро-прекурсоров S_3^0 в кристаллических структурах.

В качестве применения разработанных методов анализа в настоящей работе были выбраны силикаты — неорганические кластер-ассамблированные соединения, наиболее сложные по составу и структуре.

СОСТАВ И СТРОЕНИЕ СИЛИКАТОВ

Силикаты — минералы и синтетические фазы — относятся к самому многочисленному классу неорганических соединений и являются интересными объектами структурных исследований из-за разнообразного химического состава и многообразия структурных типов.

Структура практически любого силиката имеет очень высокий уровень химической сложности $R_{chem} = 3$ и более. В классе силикатов структурно организованы и совместно с атомами Si и O функционально интегрированы в различных комбинациях практически все химические элементы Периодической системы. В базе данных неорганических кристаллических структур ICSD-2010/2 [21] общее число структур силикатов с $R_{chem} = 3$ составляет 1319, с $R_{chem} = 4$ — 3756 и $R_{chem} = 5$ — 2274. Примерами наиболее сложных структур силикатов являются $Na_{15}Ca_6Mn_3Zr_3NbSi_{25}O_{74}F_2(H_2O)_2$ (минерал Kentbrooksite из семейства Eudialyte, $R_{chem} = 9$ [22]) и $CsKNa_2Li_{12}Si_4O_{16}$ (синтетическая фаза, $R_{chem} = 6$ [23]).

Силикаты в рамках полиэдрической модели строения характеризуются непрерывной трехмерной сеткой связей между полиэдрами, рассматриваемыми как простейшие структурные единицы, и представляют собой структуры каркасного типа. В большинстве кристаллических структур силикатов реализуется предельная форма конденсации полиэдров, т.е. в построении каркасов участвуют все вершины полиэдров.

Структуры силикатов могут обладать тетраэдрическими T -каркасами из связанных по вершинам полиэдров одного типа, например из T -тетраэдров SiO_4 и AlO_4 в цеолитах [24, 25]. Возможно образование MT -каркасов из связанных по вершинам полиэдров двух типов, например из M -октаэдров ZrO_6 и T -тетраэдров SiO_4 в цирконосили-

катах [22]. Пустоты в *T*- и *MT*-каркасах занимают щелочные (*A*) и щелочно-земельные (*B*) металлы (“крупные катионы” по Н.В. Белову [26, 27]). В кристаллических структурах силикатов атомы *A* и *B* характеризуются самыми большими длинами ковалентных связей *A*–*O* и *B*–*O* по сравнению с ковалентными связями *T*–*O* и *M*–*O*, и эти атомы характеризуются наибольшими значениями координационных чисел.

КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ СИЛИКАТОВ

В природе образование структур силикатов происходит в высокотемпературных гидротермальных растворах и из магматических расплавов. Образование кристаллических каркасных структур силикатов с высоким рангом химической сложности ($R_{chem} = 3-9$) является сложным физико-химическим процессом. Уже на начальной стадии самоорганизации должно происходить спонтанное образование (выделение) в системе локальных областей – первичных стабильных нанокластерных структур S_3^0 в результате перехода из жидкой фазы большого количества химически различных атомов с “правильным” стехиометрическим соотношением.

На основе таких первичных нанокластеров S_3^0 , иногда содержащих сотни атомов, образуется макроструктура с большими значениями векторов трансляций элементарной ячейки, намного (в десятки раз) превышающих межатомные расстояния.

Обобщение данных по кристаллизации цирконосиликатов в гидротермальных системах $AON-ZrO_2-SiO_2-H_2O$ ($A = Li-Cs$) проведено в [2]. Установлено, что в одних и тех же условиях (по химическому составу, температуре и давлению) замена макрокристаллического диоксида циркония на такое же количество быстрорастворимого нанокристаллического диоксида циркония (с площадью поверхности более $100 \text{ м}^2/\text{г}$) приводит к изменению типа каркасной структуры цирконосиликатов. Аналогичный кинетический эффект при кристаллизации имеет место при замене водного раствора $NaOH$ на Na_2CO_3 . Важную роль при формировании каркасной структуры цирконосиликата играет и тип вводимого катиона *A*.

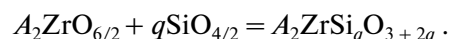
В последнее время интенсивные исследования в области получения *A/B,Zr*-силикатов и их структурных *MT*-аналогов привели к открытию новых соединений: $Na_2ZrSi_2O_7(H_2O)$ [28, 2009 г.], $K_2ZrSi_3O_9(H_2O)$ [29, 2010 г.], $K_3ScSi_2O_7$ [30, 2004 г.], $BaKYSi_2O_7$ [31, 2009 г.]. Кристаллохимия многочисленных *Zr*-минералов с диортогруппами Si_2O_7 рассмотрена в [32].

В [28] проведен анализ каркасных структур $A_{2(3)}MT_2O_7$ ($A = Na, K; M = Zr, Lu, Sc; T = Si, Ge$),

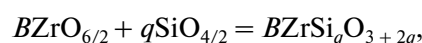
и в качестве композитных структурных единиц для соединений с $M = Lu, Sc$ предложен кластер, имеющий состав M_2T_6 , не соответствующий *MT*-составу каркасной структуры.

СОСТАВ И СТРОЕНИЕ *A/B,Zr*-СИЛИКАТОВ

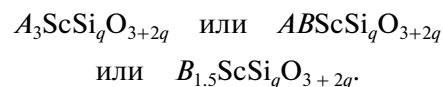
В большинстве кристаллических структур *A/B,Zr*-силикатов [2, 22] в построении *MT*-каркаса участвуют все вершины полиэдров *M* и *T*. В этом случае образование *A/B,Zr*-силикатов из электронейтральных частиц *M* и *T* схематически может быть представлено в виде



Аналогично после замены $2A$ на B состав *B,Zr*-силикатов имеет вид



а при замене *Zr* на *Sc* состав силикатов может быть записан в виде



Образующиеся *MT*-каркасы представляют собой **3D-сетки** со связностью *M*- и *T*-узлов 6 и 4. Такие структуры обладают повышенной устойчивостью по сравнению со структурами, содержащими локальные разрывы в трехмерных *MT*-каркасах или двумерные слоистые *MT*-структуры.

Структуры известных *A/B,Zr*-силикатов (минералов и синтетических фаз) с *MT*-каркасами и их аналогов [2, 22] могут быть классифицированы по значению индекса полимеризации $q = T/M$, принимающего значения 1–1.5–2–3–4–5–6. При этом для *MT*-каркасов характерно явление трехмерной *топологической изомерии*, когда одному *MT*-составу соответствуют несколько топологических типов каркасов. При других значениях $q > 6$ и $q < 1$ каркасные структуры *A/B,Zr*-силикатов из *M* и *T* не образуются.

В табл. 1 и 2 проведена классификация *A/B,Zr*-силикатов по значениям индекса полимеризации $q = T/M$ с типами катионов *A* и *B*. Для *B,Zr*-силикатов приведены все известные соединения, для *A,Zr*-силикатов – все безводные соединения и некоторые гидратированные фазы.

Отметим следующие характерные особенности *MT*-состава *A/B,Zr*- силикатов:

- кристаллизация Ca-, Sr-, K-фаз сопровождается образованием *MT*-каркасов с минимальным значением $q = T/M$, равным 2;
- для Na-фаз с $q = T/M = 2$ характерно образование топологических изомеров;
- все Na-фазы с ортотетраэдрами не имеют аналогов среди минералов;
- кристаллизация Ba- и Cs-фаз начинается с минимального значения $q = T/M = 3$;

Таблица 1. Классификация структур *B*, Zr-силикатов в зависимости от значения индекса полимеризации *q* и типа *B*-катиона

<i>q</i>	<i>B</i> -катион		
	Ca	Sr	Ba
2	CaZrSi₂O₇ Gittinsite Ca ₃ ZrSi ₂ O ₉ Baghdadite	SrZrSi₂O₇	
3	CaZrSi ₃ O ₉ (H ₂ O) ₂ Ca-catapleiite		BaZrSi ₃ O ₉ Bazirite BaZrSi ₃ O ₉ (H ₂ O) _{2.43} Komkovite
4	Ca ₂ ZrSi ₄ O ₁₂		
6	CaZrSi ₆ O ₁₅ (H ₂ O) ₃ Armstrongite	Sr ₇ ZrSi ₆ O ₂₁	

Примечание. Выделены структуры с каркасом *MT*₂O₇.

– образование Li-фазы происходит только с $q = T/M = 6$.

Наличие четырех типов каркасных структур с $q = T/M = 2$ (табл. 1 и 2) делает эти соединения интересным объектом моделирования самосборки кристаллических структур, поскольку если во всех *A/B*, Zr-силикатах с каркасами *MT*₂O₇ ($q = T/M = 2$) будет идентифицирован инвариантный тип нанокластера-прекурсора *M*₂*T*₄ ($q = T/M = 2$), стабилизированного катионами-темплатами *A* и *B*, то могут быть установлены *бифуркации путей эволюции* нанокластеро-пре-

курсоров (точки структурного ветвления) при формировании кристаллических структур с топологически различными каркасами *MT*₂O₇.

ГЕОМЕТРИКО-ТОПОЛОГИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ТЕМПЛАТИРОВАННЫХ НАНОКЛАСТЕРОВ-ПРЕКУРСОРОВ (УРОВЕНЬ САМООРГАНИЗАЦИИ S_3^0)

При моделировании начальных стадий образования кластеров S_3^0 необходимо учитывать принципиальную возможность **одновременного образования** нескольких топологически различных типов кластеров S_3^0 и **эффект катионного темплатирования** кластеров S_3^0 , подобный таковому в макроциклических полиэфирах (краун-эфирах) [2].

При этом в отличие от макроциклических соединений при самосборке каркасных структур поведение катионов может быть и бифункциональным. Катионы являются **темплатами**, стабилизирующими нанокластеры-прекурсоры S_3^0 в растворе, и они также выполняют роль **спейсеров**, заполняющих пустоты в микрокаркасе S_3^3 между нанокластерами-прекурсорами S_3^0 для обеспечения электронейтральности кристаллической структуры в целом [9, 10].

В модели кластерной самосборки каркасных силикатов **нанокластеры-прекурсоры** S_3^0 представляют собой темплатированные супраполиэдрические нанокластеры, которые при связывании

Таблица 2. Классификация структур *A*, Zr-силикатов в зависимости от значения индекса полимеризации *q* и типа *A*-катиона

<i>q = T/M</i>	<i>A</i> -катионы			
	Li	Na	K	Cs
1		Na ₂ ZrSiO ₅		
1.5		Na ₄ Zr ₂ Si ₃ O ₁₂ NASICON		
2a		Na ₃ HZrSi ₂ O ₈		
2в		Na₂ZrSi₂O₇(H₂O)		
2б		Na₂ZrSi₂O₇ Parakeldyshite	K₂ZrSi₂O₇ Khibinskite	
3		Na ₂ Zr(Si ₃ O ₉)(H ₂ O) ₂ Na-catapleiite	K ₂ ZrSi ₃ O ₉ K ₂ ZrSi ₃ O ₉ H ₂ O	Cs ₂ ZrSi ₃ O ₉
4		Na ₂ ZrSi ₄ O ₁₁ Vlasovite		
5		Na ₂ CaZr ₂ Si ₁₀ O ₂₆ (H ₂ O) Lemoynite		
6	Li ₂ ZrSi ₆ O ₁₅	Na ₂ ZrSi ₆ O ₁₅ (H ₂ O) ₃ Elpidite	K ₂ ZrSi ₆ O ₁₅ Delyite	Cs ₂ ZrSi ₆ O ₁₅

Примечание. Выделены структуры с каркасом *MT*₂O₇.

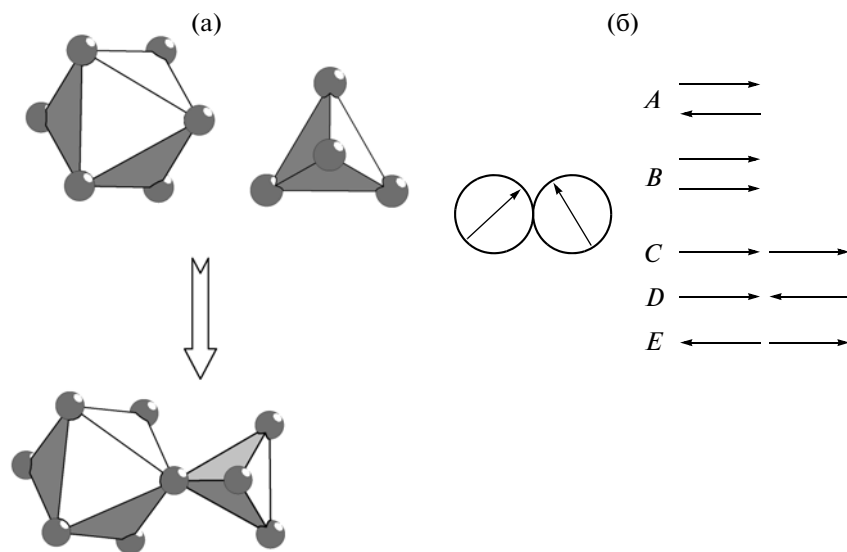


Рис. 1. Схема образования супраполиэдрических структурных единиц: мономера K из M - и T -полиэдров (а) и димеров из мономеров $K + K$ (б).

друг с другом образуют первичную цепь $S_3^1(g)$ под действием кристаллографических операторов симметрии g и определяют значения векторов трансляций.

Модель образования темплатированных нанокластеров-прекурсоров

В модельной системе в качестве первого элементарного события e_1 принимается переход от свободных (изолированных) T - и M -полиэдров к простейшим супраполиэдрическим структурным единицам – мономерным парам (K -мономерам), состоящим из одного M -октаэдра и одного T -тетраэдра, связанных общей вершиной. Очевидно, что K -мономер является структурным инвариантом любых MT -каркасов. В системе $V-S-O-H$ полиэдрические частицы M и T и мономер K (в виде $M+T$), связанные H -связями, выделены в кристаллическом состоянии [2, 21].

K -мономер из полиэдров M и T (рис. 1а) может быть представлен в виде вектора, направленного от M к T (рис. 1б). K -мономеры участвуют в комбинаторно-возможных (случайных) структурных взаимодействиях $K + K$ (рис. 2, элементарные события e_2) с обобществлением одной ($c = 1$) или двух ($c = 2$) вершин. Возможны три типа кластеров с иерархической K -структурой в виде коротких цепочек с разной последовательностью полиэдров M и T и два типа циклических кластеров M_2T_2 с разной последовательностью полиэдров M и T . Кластеры A состава M_2T_2 в системе $V-S-O-H$ выделены в кристаллическом состоянии [2, 21].

Из трех типов цепочечных кластеров с последовательностями полиэдров $C = M-T-M-T$, $D =$

$= M-T-T-M$ и $E = T-M-M-T$ только кластер типа D содержит связанную пару из T -тетраэдров (диортогруппу T_2 в центре кластера) и два M -октаэдра на концах цепи. Такая случайная последовательность полиэдров $M-T-T-M$ может быть дополнительно стабилизирована большим катионом-темплатом A или B , стерически соразмерным с диортогруппой T_2 . Кластеры D , темплатированные катионами A и B , обладают дополнительными селективными преимуществами (большей стабильностью и большим временем жизни) при высокотемпературной кристаллизации из-за увеличения общего числа ковалентных связей. Другие селективные преимущества кластера D рассмотрены ниже.

$c = 1$			
	$C = (MT) - (MT)$	$E = (TM) - (TM)$	$D = (MT) - (TM)$
$c = 2$			
	$A = (MTMT)$	$B = (MTTM) = (MMTT)$	

Рис. 2. Двухцветные графы, соответствующие одно- и двусвязным мономерам в димерах M_2T_2 : черные и белые кружки – вершины графа, соответствующие M и T , прямые линии – связи между вершинами.

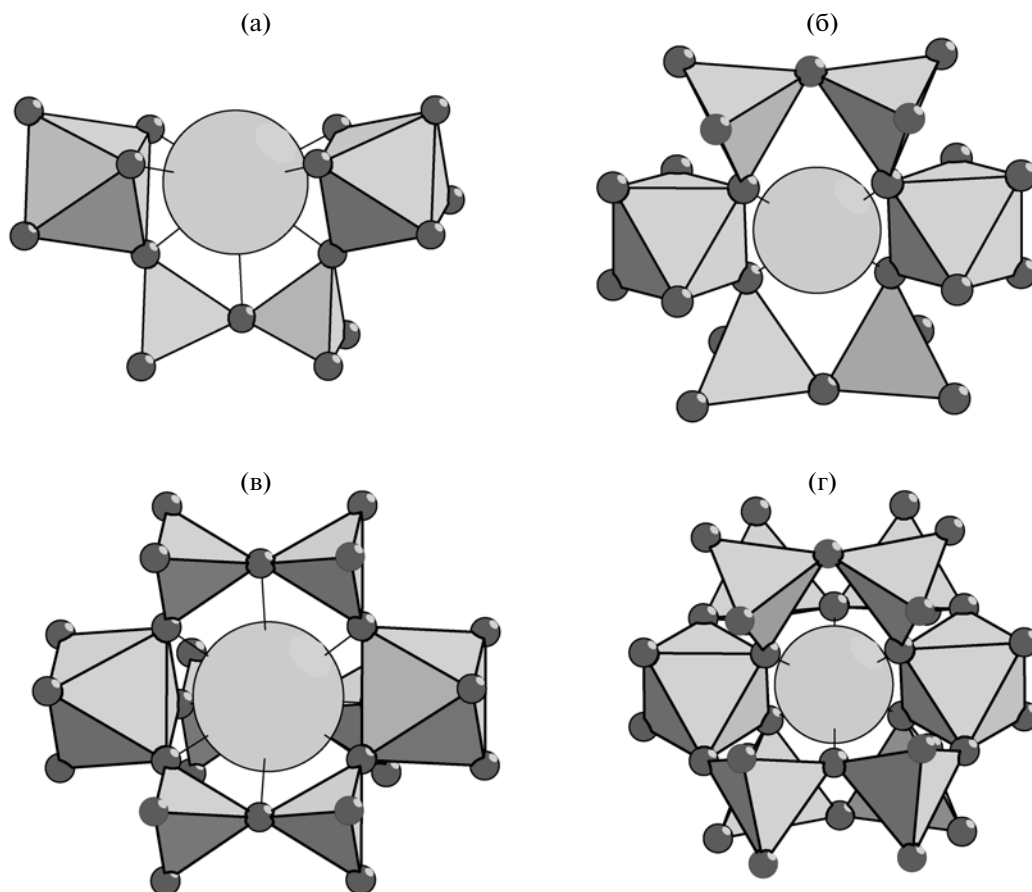


Рис. 3. Супраполиэдрический кластер D -типа, стабилизированный катионом-темплатом: нанокластер в виде цепочки с одной диортогруппой (а), моноциклический нанокластер с двумя диортогруппами (б), полициклический нанокластер с тремя диортогруппами (в), полициклический нанокластер с четырьмя диортогруппами (г).

Наличие в темплатированном кластере D фрагмента в виде катиона Na или Ca, связанного с диортогруппой Si_2O_7 , особенно отмечалось Н.В. Беловым, и 13 структур силикатов с такими локальными структурами были выделены им в особую группу, которые в 1961 г. составили “Вторую главу” кристаллохимии силикатов) [26, 27].

В дальнейшем самосборка в самоорганизующейся системе происходит на основе одного типа супраполиэдрического кластера-прекурсора S_3^0 , обладающего селективными преимуществами. Выделенный на этой стадии самоорганизации S_3^0 тип кластера D определяет D -канал эволюции химической системы. Кластеры D на следующем иерархическом уровне участвуют в самосборке различных первичных структур S_3^1 с сохранением иерархической структуры в виде инвариантных кластеров S_3^0 . Множество первичных структур S_3^1 на основе S_3^0 образуют гомологическую серию.

Все остальные кластеры M_2T_2 , кроме темплатированного кластера D , распадаются на про-

стейшие составляющие MM , MT , TT , M и T . При этом изолированные тетраэдры T и диортогруппы T_2 могут модифицировать нанокластер-прекурсор S_3^0 , связывая его свободные вершины.

Состав и строение модифицированного D -кластера

Рассмотрим особенности состава и строения супраполиэдрических нанокластеров на основе D -кластера.

1. D -кластер может быть стабилизирован одним катионом-темплатом A или B , находящимся в центре кластера (AM_2T_2 и BM_2T_2) (рис. 3а), или двумя катионами-темплатами $2A$ и $2B$, находящимися над и под центром кластера ($A_2M_2T_2$ и $B_2M_2T_2$), что дополнительно увеличивает его селективные преимущества.

2. Темплатированные цепочечные кластеры AM_2T_2 , BM_2T_2 , $A_2M_2T_2$ и $B_2M_2T_2$ могут быть модифицированы двумя T -тетраэдрами, дополнительно связывающими свободные вершины M -октаэдров в кластерах S_3^0 с образованием более ста-

бильного циклического кластера $M_2T_2 + 2T = M_2T_4$ (рис. 3б), что также увеличивает его селективные преимущества.

3. Общее число диортогрупп, связывающих два M -октаэдра в кластерах, ограничено значением, равным 4 для AM_2T_2 и BM_2T_2 с одним катион-темплатом A или B (рис. 3в, 3г), и сохраняется равным 2 для $A_2M_2T_2$ и $B_2M_2T_2$ из-за невозможности размещения новых T -тетраэдров над и под плоскостью циклического кластера из-за уже расположенных там двух больших катион-темплатов $2A$ и $2B$.

Зная химический состав макроструктуры $A/B, Zr$ -силикатов ($A_2ZrSi_qO_{3+2q}$ и $BZrSi_qO_{3+2q}$) и возможные варианты состава нанокластера-прекурсора, можно определить соотношение катион-темплатов и катион-спейсеров в каркасной структуре. В табл. 3 приведено соотношение катион-темплатов и спейсеров в структурах $A/B, Zr$ -силикатов в зависимости от количества катион-темплатов и степени полимеризации нанокластера-прекурсора M_2T_4 .

Отметим следующие данные, приведенные в табл. 3:

- в каркасах $BZrSi_qO_{3+2q}$ с нанокластером-прекурсором $B_2M_2T_4$ отсутствуют катионы-спейсеры;
- в каркасах $BZrSi_qO_{3+2q}$ с нанокластером-прекурсором BM_2T_4 и $A_2ZrSi_qO_{3+2q}$ с нанокластером-прекурсором $A_2M_2T_4$ находится равное количество катион-темплатов и катион-спейсеров,
- в каркасах $A_2ZrSi_qO_{3+2q}$ с нанокластером-прекурсором AM_2T_4 преобладают катионы-спейсеры.

МЕТОДИКИ АНАЛИЗА КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР

Геометрико-топологический анализ кристаллических структур силикатов/германатов и фосфатов/арсенатов $A/B-M-T-O(N)$ с $M = M(3+), M(4+)$, содержащихся в базе данных ICSD-2010/2 [21], осуществляли с помощью комплекса программ TOPOS [33], позволяющего проводить многоцелевое исследование в автоматическом режиме, используя представление структур в виде “свернутых графов” (фактор-графов).

Алгоритм геометрического и топологического анализа с использованием пакета программ TOPOS включал следующие стадии:

- расчет матрицы смежности и выделение простейших полиэдрических структурных единиц M и T с помощью программы AutoCN;
- расчет координационных последовательностей $\{N_k\}$ для всех топологических представлений структур и их сравнение с помощью программы

Таблица 3. Соотношение катион-темплатов и катион-спейсеров в кристаллических структурах $A/B, Zr$ -силикатов в зависимости от состава нанокластера-прекурсора

В-катионы		А-катионы	
Темплаты	Спейсеры	Темплаты	Спейсеры
BM_2T_4	1В	AM_2T_4	3А
$B(M_2T_4 + T_2)$	1В	$A(M_2T_4 + T_2)$	3А
$B(M_2T_4 + 2T_2)$	1В	$A(M_2T_4 + 2T_2)$	3А
$B_2M_2T_4$		$A_2M_2T_4$	2А

IsoTest. Для определения индивидуальных топологических характеристик узлов в MT -каркасах при расчетах значений $\{N_k\}$ атомы $A = Li-Cs$ и $B = Ca, Sr, Ba$ удалялись из структуры и расчет проводился только для атомов $M-, T-$ и O -каркаса.

В результате трехмерные структуры были представлены в виде трехмерного неориентированного графа, в котором атомы отождествляются с вершинами графа, а межатомные связи – с его ребрами.

При идентификации теоретически полученных типов нанокластеров-прекурсоров S_3^0 в макроструктуре использованы следующие общие правила их выделения.

– Нанокластеры S_3^0 при связывании друг с другом образуют первичную цепь кристаллической структуры S_3^1 и определяют значения модулей векторов трансляций.

– Нанокластеры S_3^0 не имеют общих T - или M -атомов (запрещено взаимопроникновение нанокластеров).

– Геометрические центры нанокластеров S_3^0 (с кристаллографической симметрией) занимают наиболее симметричные позиции (сохраняют все или часть элементов точечной группы симметрии нанокластера).

Отметим, что в рассмотренных ранее соединениях – хлоросилоксанах $Si_nO_nCl_k$ нанокластеры-прекурсоры удовлетворяют приведенным выше общим правилам их выделения.

ТОПОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КАРКАСНЫХ СТРУКТУР

Основные данные кристаллических структур $A/B, Zr$ -силикатов и их аналогов с каркасами MT_2O_7 приведены в табл. 4. Классификационные топологические параметры в виде рассчитанных значений координационных последовательностей $M-, T-$ и O -атомов в $3D$ -сетках этих соединений до восьмой координационной сферы приведены в табл. 5.

Таблица 4. *A/B,Zr*-силикаты и их *MT*-аналоги. Основные структурные данные

Соединение	Группа симметрии	Индекс Пирсона	Последовательность Вайкоффа	Параметры ячейки a, b, c (Å) α, β, γ (°)	Объем, Å ³	CC-ICSD-2010/2
Структура с каркасом <i>MT-1</i>						
CaZrSi ₂ O ₇ Gittinsite	<i>C2</i>	<i>mC22</i>	<i>c4b2a</i>	6.852, 8.659, 4.686, 90.00, 101.69, 90.00	272.3	203 131
Структура с каркасом <i>MT-2</i>						
SrZrSi ₂ O ₇	<i>P2₁/c</i>	<i>mP44</i>	<i>e11</i>	7.762, 8.071, 10.056 90.00, 111.90, 90.00	584.5	75 272
Структуры с каркасом <i>MT-3</i>						
Na ₂ ZrSi ₂ O ₇ Parakeldyshite	<i>P$\bar{1}$</i>	<i>aP28</i>	<i>i14</i>	6.617, 8.813, 5.426, 87.26, 85.68, 71.45	299.0	173 401
K ₂ ZrSi ₂ O ₇ Khibinskite	<i>P2₁/b</i>	<i>mP48</i>	<i>e12</i>	9.540, 14.260, 5.600 90.00, 90.00, 116.52	681.69	20 100
BaKYSi ₂ O ₇	<i>P2₁/n</i>	<i>mP48</i>	<i>e12</i>	9.775, 5.718, 13.096 90.00, 104.61, 90.00	708.31	163 665
K ₂ ZrGe ₂ O ₇	<i>C2/c</i>	<i>mP48</i>	<i>f5ed</i>	9.962, 5.558, 12.955 90.00, 105.17, 90.00	692.3	88 843
Na ₂ Si ^[6] Si ₂ O ₇	<i>C2/c</i>	<i>mP48</i>	<i>f5ed</i>	8.922, 4.849, 11.567 90.00, 102.64, 90.00	488.3	81 134
Структуры с каркасом <i>MT-4</i>						
Na ₂ ZrSi ₂ O ₇ ·H ₂ O	<i>C2/c</i>	<i>mC60</i>	<i>f6e2a</i>	5.471, 9.411, 13.097 90.00, 92.28, 90.00	673.9	419 420
Na ₃ ScSi ₂ O ₇	<i>Pbnm</i>	<i>oP52</i>	<i>d5c2a</i>	5.354, 9.347, 13.089	655.02	20 120
K ₃ ScSi ₂ O ₇	<i>P6₃/mmc</i>	<i>hP26</i>	<i>kf2cba</i>	5.712, 5.712, 13.888	392.4	413 432
K ₃ LuSi ₂ O ₇	<i>P6₃/mmc</i>	<i>hP26</i>	<i>kf2cba</i>	5.606, 5.606, 13.642	371.36	412 528

Значения координационных последовательностей характеризуют строение локальных областей кристаллических структур. Жирным шрифтом в табл. 4 выделено число соседних атомов в ближайшем окружении каждого атома ($N = 1$). Во всех структурах в 3D-сетках O-узлы характеризуются в первой координационной сфере связанностью 2, т.е. атомы O поделены между двумя полиэдрами (*T-O-T* или *M-O-T*).

Каркасные структуры *A/B,Zr*-силикатов и их аналогов были классифицированы на основании топологических типов каркасов *MT*₂O₇, которые выявлены в структурах с различными группами симметрии:

– тип каркаса *MT-1* установлен в CaZrSi₂O₇ (Gittinsite, *C2*);

– тип каркаса *MT-2* – в SrZrSi₂O₇, *P2₁/c*;

– тип каркаса *MT-3* – в серии соединений Na₂ZrSi₂O₇ (Parakeldyshite, *P $\bar{1}$*), Na₂ZrGe₂O₇ (Ge-Parakeldyshite, *P $\bar{1}$*), K₂ZrSi₂O₇ (Khibinskite, *P2₁/b*), K₂ZrGe₂O₇/Na₂Si^[6]Si^[4]O₇ (*C2/c*);

– тип каркаса *MT-4* – в серии соединений Na₂ZrSi₂O₇ (H₂O) (*C2/c*), Na₃ScSi₂O₇ (*Pbnm*), K₃ScSi₂O₇ (*P6₃/mmc*).

В каркасах *MT-3* и *MT-4* выявлена высокая топологическая симметрия атомов O и T, которые объединены в группы топологически эквивалентных атомов (табл. 5). Четыре типа узлов однозначно характеризуют тип каркаса в структурах этого семейства. Отметим отсутствие топологического подобия каркасов *MT-3* и *MT-4*, предложенного в [28] для девяти соединений *A*₂₍₃₎*M*₂O₇ (*A* = Na, K; *M* = Zr, Lu, Sc; *T* = Si, Ge). В каркасах *MT-1* и *MT-2* все кристаллографически различные атомы в *MTO*-сетках характеризуются различными значениями координационных последовательностей.

НАНОКЛАСТЕРЫ-ПРЕКУРСОРЫ S_3^0 КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР

Применение принятых правил выделения нанокластеров-прекурсоров однозначно приводит к идентификации топологически эквивалентных темплатированных моноциклических нанокластеров-прекурсоров S_3^0 , имеющих состав *BM*₂*T*₄, *B*₂*M*₂*T*₄, *AM*₂*T*₄ и *A*₂*M*₂*T*₄ (рис. 4). Отметим отсутствие кластера *M*₂*T*₆, предложенного в [28] для *K*₃*MSi*₂O₇ и его аналогов.

Таблица 5. Значения координационных последовательностей N_k атомов в МТО-сетках

Узел в МТО-сетке	Атом	Координационные последовательности							
		N_1	N_2	N_3	N_4	N_5	N_6	N_7	N_8
CaZrSi₂O₇ Gittinsite, C2									
O (T-O-T)	O1	2	6	6	30	24	62	44	146
O (T-O-M)	O2	2	8	8	27	23	76	52	147
O (T-O-M)	O3	2	8	8	28	22	73	52	144
O (T-O-M)	O4	2	8	8	27	23	77	53	148
T	Si1	4	4	18	17	50	36	118	72
M	Zr1	6	6	18	16	60	44	122	62
SrZrSi₂O₇, P2₁/c									
O (T-O-T)	O1	2	6	5	24	21	54	34	121
O (T-O-M)	O3	2	8	7	23	19	63	42	119
O (T-O-M)	O7	2	8	7	24	21	66	44	127
O (T-O-M)	O2	2	8	8	25	20	67	46	127
O (T-O-M)	O6	2	8	8	25	20	67	46	124
O (T-O-M)	O5	2	8	8	25	21	70	47	127
O (T-O-M)	O4	2	8	8	26	20	68	46	126
T	Si1	4	4	17	15	44	30	100	64
T	Si2	4	4	17	15	44	31	102	63
M	Zr1	6	6	17	14	54	39	103	54
Na₂ZrSi₂O₇ Parakeldyshite, P1̄									
O (T-O-T)	O2	2	6	6	30	24	60	30	102
O (T-O-M)	O1, 3, 4, 5, 6, 7	2	8	8	26	19	62	38	114
T	Si1, 2	4	4	18	15	48	27	78	49
M	Zr1	6	6	18	12	42	30	102	50
K₂ZrSi₂O₇ Khibinskite, P2₁/b									
O (T-O-T)	O2	2	6	6	30	24	60	30	102
O (T-O-M)	O1, 3, 4, 5, 6, 7	2	8	8	26	19	62	38	114
T	Si1, 2	4	4	18	15	48	27	78	49
M	Zr1	6	6	18	12	42	30	102	50
K₂ZrGe₂O₇, C2/c									
O (T-O-T)	O4	2	6	6	30	24	60	30	102
O (T-O-M)	O1, 2, 3	2	8	8	26	19	62	38	114
T	Ge1	4	4	18	15	48	27	78	49
M	Zr1	6	6	18	12	42	30	102	50
Na₂ZrSi₂O₇(H₂O), C2/c									
O (T-O-T)	O2	2	6	6	30	24	60	30	102
O (T-O-M)	O3, 4, 5	2	8	8	26	19	62	40	122
T	Si1	4	4	18	15	48	27	78	51
M	Zr1	6	6	18	12	42	32	114	54
Na₃ScSi₂O₇, Pbnm									
O (T-O-T)	O1	2	6	6	30	24	60	30	102
O (T-O-M)	O2, 3, 4	2	8	8	26	19	62	40	122
T	Si1	4	4	18	15	48	27	78	51
M	Sc1	6	6	18	12	42	32	114	54
K₃ScSi₂O₇, P6₃/mmc									
O (T-O-T)	O2	2	6	6	30	24	60	30	102
O (T-O-M)	O1	2	8	8	26	19	62	40	122
T	Si1	4	4	18	15	48	27	78	51
M	Sc1	6	6	18	12	42	32	114	54

Примечание. Топологически эквивалентные каркасообразующие атомы характеризуются одинаковыми наборами $\{N_k\}$.

Таблица 6. *A/B,Zr-силикаты и их MT-аналоги. Занимаемая кристаллографическая позиция и точечная симметрия нанокластера-прекурсора*

Соединение	Группа симметрии	Нанокластер-прекурсор	Позиция	Точечная симметрия
Структурный тип с каркасом <i>MT-1</i>				
CaZrSi ₂ O ₇ Gittinsite	<i>C2</i>	<i>BM₂T₄</i>	<i>2b</i>	<i>2</i>
Структура с каркасом <i>MT-2</i>				
SrZrSi ₂ O ₇	<i>P2₁/c</i>	<i>B₂M₂T₄</i>	<i>2c</i>	$\bar{1}$
Структуры с каркасом <i>MT-3</i>				
Na ₂ ZrSi ₂ O ₇ Parakeldyshite	<i>P$\bar{1}$</i>	<i>A₂M₂T₄</i>	<i>1h</i>	$\bar{1}$
K ₂ ZrSi ₂ O ₇ Khibinsite	<i>P2₁/b</i>	<i>A₂M₂T₄</i>	<i>2a</i>	$\bar{1}$
BaKYSi ₂ O ₇	<i>P2₁/n</i>	<i>A₂M₂T₄</i>	<i>4e</i>	$\bar{1}$
K ₂ ZrGe ₂ O ₇	<i>C2/c</i>	<i>A₂M₂T₄</i>	<i>8f</i>	<i>1</i>
Na ₂ Si ^[6] Si ₂ O ₇	<i>C2/c</i>	<i>A₂M₂T₄</i>	<i>8f</i>	<i>1</i>
Структуры с каркасом <i>MT-4</i>				
Na ₂ ZrSi ₂ O ₇ H ₂ O	<i>C2/c</i>	<i>AM₂T₄</i>	<i>4e</i>	<i>2</i>
Na ₃ ScSi ₂ O ₇	<i>Pbnm</i>	<i>AM₂T₄</i>	<i>4c</i>	<i>m</i>
K ₃ ScSi ₂ O ₇	<i>P6₃/mmc</i>	<i>AM₂T₄</i>	<i>2b</i>	$\bar{6}m2$
K ₃ LuSi ₂ O ₇	<i>P6₃/mmc</i>	<i>AM₂T₄</i>	<i>2b</i>	$\bar{6}m2$

Во всех случаях циклическая структура нанокластеров-прекурсоров S_3^0 (с максимально возможной точечной симметрией *mmm*) сильно искажена за счет многочисленных ковалентных связей атомов *A* и *B* с атомами *O* полиэдров *M* и *T*. Типичным случаем являются контакты *A* и *B* катионов с двумя гранями *M*-октаэдров в AM_2T_4 и BM_2T_4 , т.е. катионы связаны шестью ковалентными связями с атомами кислорода.

Длины ковалентных связей катионов-темплатов с атомами *O* полиэдров *M* и *T* приведены на рис. 4. Отметим, что углы в диортогруппах T—O—T могут быть уменьшены от 180° до 128.15° в Na₂ZrSi₂O₇ (Parakeldyshite [32]).

Кристаллографические характеристики нанокластеров-прекурсоров приведены в табл. 6. Нанокластеры-прекурсоры в структурах с моноклинной симметрией (которая наблюдается для всех типов каркасов) занимают в элементарных ячейках позиции с максимальной точечной симметрией $g = 2$ и $\bar{1}$. Возможно изменение симметрии структур с каркасом *MT-4* от моноклинной в Na₂ZrSi₂O₇(H₂O) (*C2/c*) до ромбической в Na₃ScSi₂O₇ (*Pbnm*) и гексагональной в K₃ScSi₂O₇ (*P6₃/mmc*).

Совпадение *MT*-состава нанокластера-прекурсора M_2T_4 и *MT*-состава каркаса MT_2O_7 ($M_2T_4O_{14}$) указывает на то, что их упаковка по механизму самосборки наиболее быстро воспроизводит топологию строения всей 3D *MT*-структуры.

Состав нанокластеров-прекурсоров M_2T_4 ($q = T/Zr = 2$) определяет характерную нижнюю границу содержания T-атомов в большинстве структур цирконосиликатов (табл. 1 и 2), формирующихся только начиная со значения $q_{\min} = T/Zr = 2$.

САМОСБОРКА КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР

Самосборка первичных цепей S_3^1

Образование первичных цепей S_3^1 из топологически эквивалентных нанокластеров-прекурсоров S_3^0 происходит их связыванием по двум общим вершинам в каркасе *MT-1*, *MT-3* и *MT-4* и трем — в каркасе *MT-2* (рис. 5). На этой стадии эволюции химической системы происходит бифуркация путей эволюции химической системы (точки структурного ветвления) с образованием четырех типов различных первичных цепей S_3^1 (g):

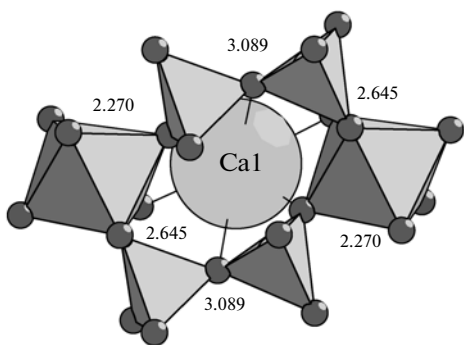
$$S_3^1(2) \text{ в CaZrSi}_2\text{O}_7 \text{ (Gittinsite, } C2\text{)},$$

$$S_3^1(\bar{1}) \text{ в Na}_2\text{ZrSi}_2\text{O}_7 \text{ H}_2\text{O} \text{ (} C2/c\text{)},$$

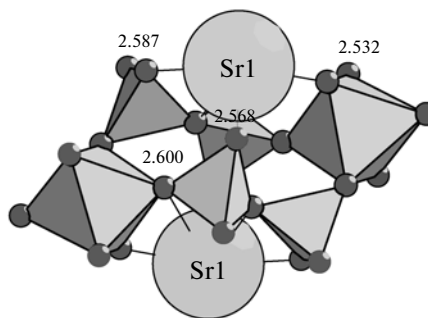
$$S_3^1(\bar{1}) \text{ в Na}_2\text{ZrSi}_2\text{O}_7 \text{ (Parakeldyshite, } P\bar{1}\text{)},$$

$$S_3^1(1) \text{ в SrZrSi}_2\text{O}_7 \text{ (} P2_1/c\text{)}.$$

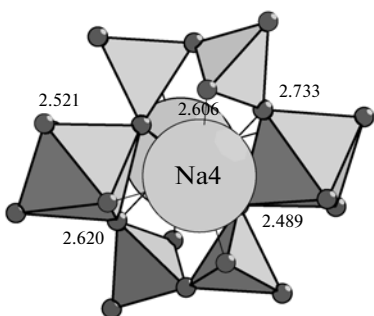
Топологическое различие симметрически эквивалентных первичных цепей $S_3^1(\bar{1})$ в Na₂ZrSi₂O₇ H₂O (*C2/c*) и $S_3^1(\bar{1})$ в Na₂ZrSi₂O₇ (Par-



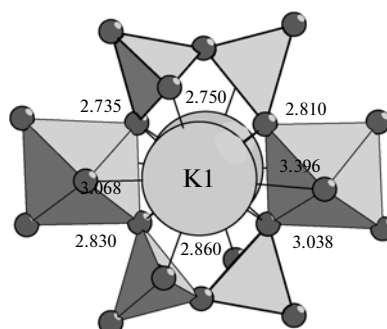
$BM_2T_4(2)$, $\text{CaZrSi}_2\text{O}_7$ (Gittinsite, $C2$)



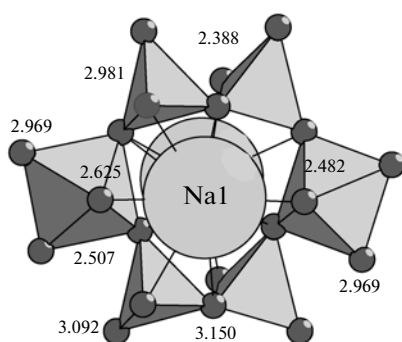
$B_2M_2T_4(\bar{1})$, $\text{SrZrSi}_2\text{O}_7$ ($P2_1/c$)



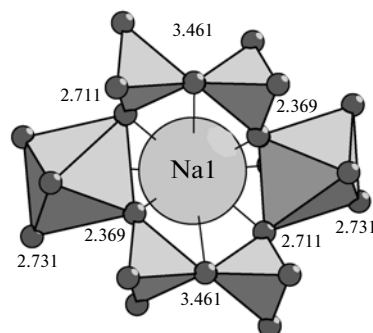
$A_2M_2T_4(\bar{1})$, $\text{Na}_2\text{ZrSi}_2\text{O}_7$ (Parakeldyshite, $P1$)



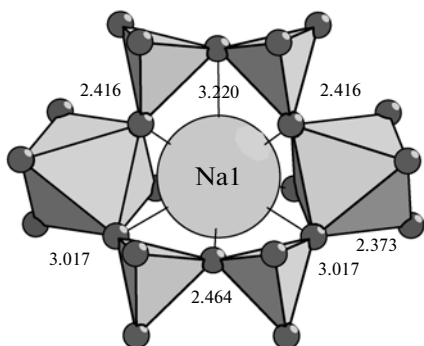
$A_2M_2T_4(\bar{1})$, $\text{K}_2\text{ZrSi}_2\text{O}_7$ (Khibinskite, $P2_1/b$)



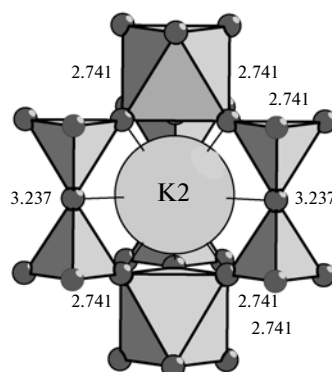
$A_2M_2T_4(1)$, $\text{Na}_2\text{Si}^{[6]}\text{Si}^{[4]}\text{O}_7$ ($C2/c$)



$A_1M_2T_4(2)$, $\text{Na}_2\text{ZrSi}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($C2/c$)

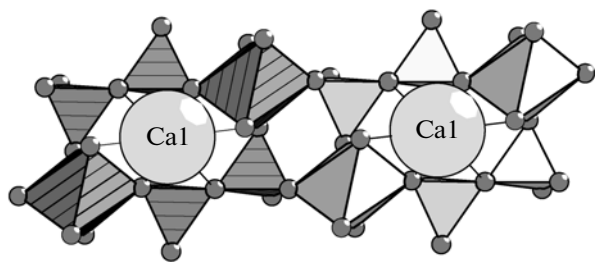


$A_1M_2T_4(m)$, $\text{Na}_3\text{ScSi}_2\text{O}_7$ ($Pbnm$)

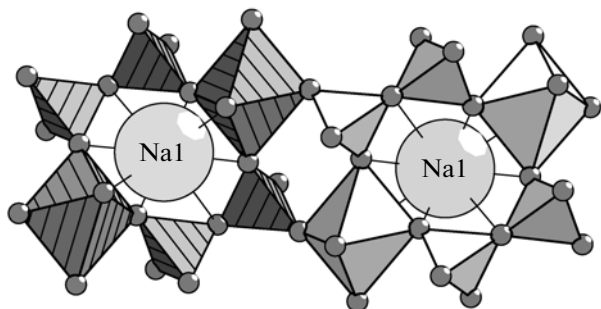


$A_1M_2T_4(\bar{6}m2)$, $\text{K}_3\text{ScSi}_2\text{O}_7$ ($P6_3/mmc$)

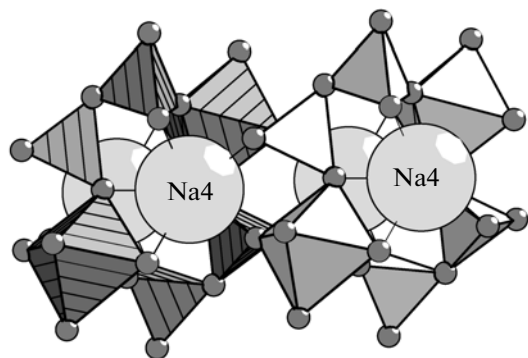
Рис. 4. Инвариантные моноциклические нанокластеры-прекурсоры M_2T_4 , стабилизированные одним и двумя катионами-темплатами A и B в $A/B, Zr$ - силикатах и их аналогах с каркасами MT_2O_7 .



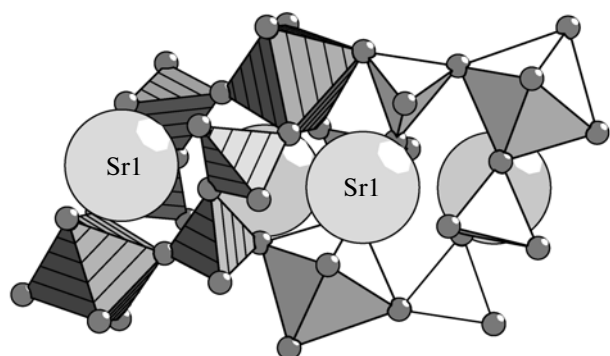
$S_3^1(2)$, $\text{CaZrSi}_2\text{O}_7$ (Gittinsite, $C2$)



$S_3^1(1)$, $\text{Na}_2\text{ZrSi}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($C2/c$)



$S_3^1(1)$, $\text{Na}_2\text{ZrSi}_2\text{O}_7$ (Parakeldyshite, $P1$)



$S_3^1(1)$, $\text{SrZrSi}_2\text{O}_7$ ($P2_1/c$)

Рис. 5. Первичные цепи $S_3^1(g)$ из двух нанокластеров-прекурсоров.

akeldyshite, $P\bar{1}$) обусловлено *транс*- и *цис*-расположением T -тетраэдров в локальном окружении M -октаэдров, участвующих в структурном взаимодействии.

Самосборка микрослоя S_3^2

Образование MT -микрослоя происходит связыванием двух первичных цепей по четырем общим вершинам в каркасных структурах MT -1, MT -2 и MT -3 и шести – в MT -4 (рис. 6).

В трех типах каркасов (кроме MT -2) происходит локализация катионов-спейсеров между нанокластерами-прекурсорами. Наблюдаемое соотношение катионов-темплатов и катионов-спейсеров соответствует приведенному соотношению в табл. 3.

В структуре $\text{SrZrSi}_2\text{O}_7$ с $B_2M_2T_4$ ($\bar{1}$) и каркасом MT -2 (рис. 6а) B -катионы-спейсеры отсутствуют (табл. 3).

Каркас MT -1. В структуре $\text{CaZrSi}_2\text{O}_7$ Gittinsite (рис. 6а) катионы-спейсеры заполняют геометрически эквивалентные позиции в центре между четырьмя нанокластерами-прекурсорами $B_2M_2T_4$ (2).

Каркас MT -3. В структуре $\text{Na}_2\text{ZrSi}_2\text{O}_7$ (Parakeldyshite, $P\bar{1}$) с каркасом MT -3 в [32] установлено статистическое заселение позиций Na1, Na2 и Na3. Эти позиции соответствуют катионам-спейсерам (рис. 6б).

В серии структур с каркасом MT -3 имеет место последовательный переход от структур с геометрически различными пустотами в MT -каркасах $\text{Na}_2\text{ZrSi}_2\text{O}_7$ (Parakeldyshite, $P\bar{1}$) и $\text{K}_2\text{ZrSi}_2\text{O}_7$ (Khibinskite, $P2_1/b$) к каркасу с геометрически эквивалентными пустотами в $\text{K}_2\text{ZrGe}_2\text{O}_7$ и $\text{Na}_2\text{Si}^{61}\text{Si}_2\text{O}_7$. Отметим, что в структуре $\text{BaKYSi}_2\text{O}_7$ катионы Ba и K функционально различны: первые участвуют в образовании нанокластера-прекурсора $\text{Ba}_2M_2T_4$, вторые являются K -спейсерами.

Каркас MT -4. В структуре $\text{Na}_2\text{ZrSi}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ с каркасом MT -4 так же, как и в структуре $\text{Na}_2\text{ZrSi}_2\text{O}_7$ (Parakeldyshite, $P\bar{1}$) с каркасом MT -3, установлено статистическое (на 50%) заселение позиций Na2 [28]. Эти позиции соответствуют катионам-спейсерам (рис. 6б). Как отмечалось ранее, в каркасных структурах $A_2\text{ZrSi}_q\text{O}_{3+2q}$ с нанокластерами-прекурсорами AM_2T_4 преобладают катионы-спейсеры. Соотношение катионов-темплатов и катионов-спейсеров для $A_3\text{ScSi}_q\text{O}_{3+2q}$ повышается до 1:5. В структурах $\text{Na}_3\text{ScSi}_2\text{O}_7$ и $\text{K}_3\text{ScSi}_2\text{O}_7$ с каркасом MT -3 все позиции катионов-спейсеров полностью заполнены.

Упаковки микрослоев S_3^2 приводят к образованию $3D$ -микрокаркасов S_3^3 в $A/B, \text{Zr}$ -силикатах и их аналогах (табл. 6). На этой стадии также важен

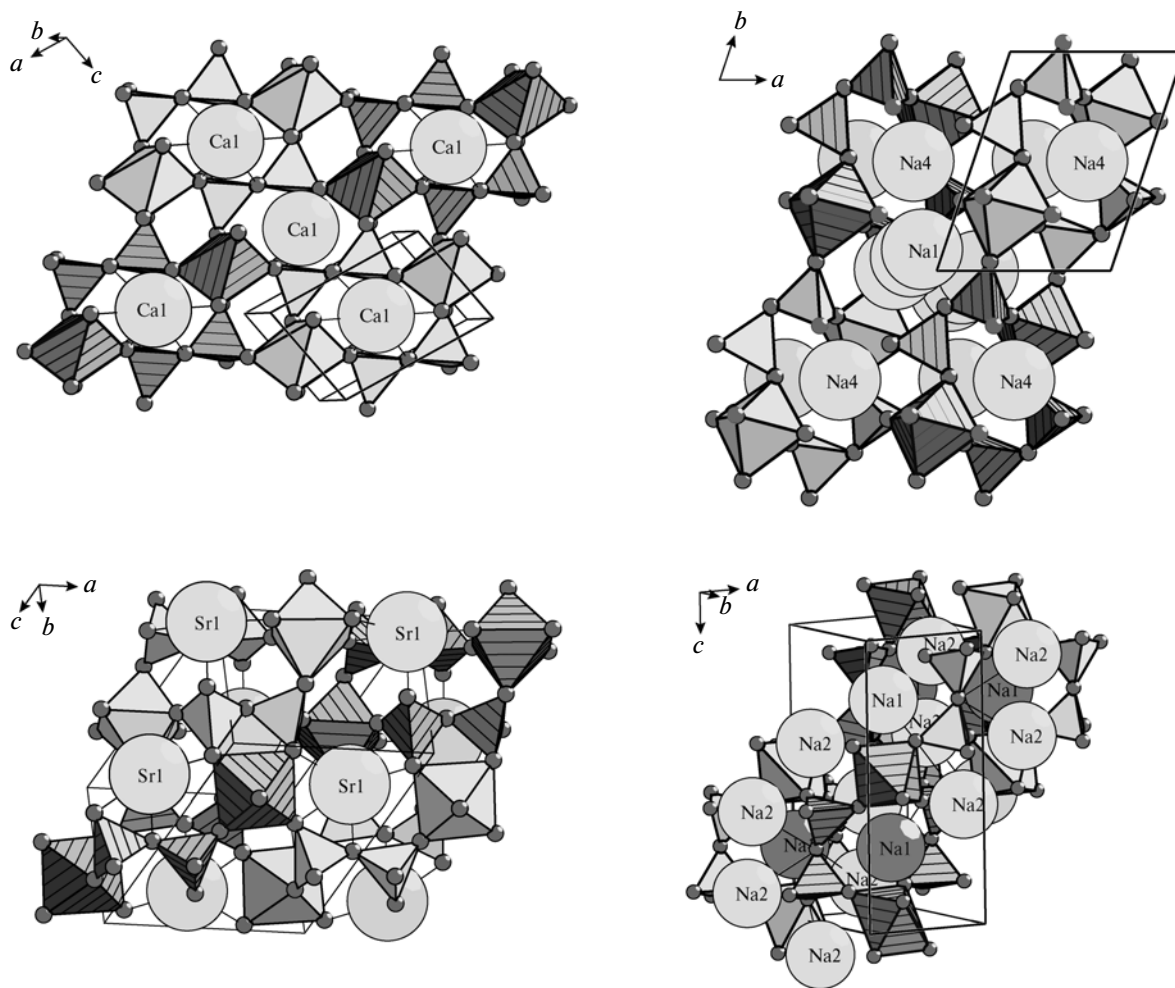


Рис. 6. Микрослои из двух первичных цепей $S_3^1(g)$: а – $\text{CaZrSi}_2\text{O}_7$ (в каркасе $MT-1$) и $\text{SrZrSi}_2\text{O}_7$ (в каркасе $MT-2$); б – $\text{Na}_2\text{ZrSi}_2\text{O}_7$ (в каркасе $MT-3$) и $\text{Na}_2\text{ZrSi}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (в каркасе $MT-4$).

стерический эффект катионов A и B , поскольку происходит связывание микрослоев с образованием объема MT -пустот, соразмерных катионам A и/или B , и в $3D$ -микрокаркасах S_3^3 реализуются все стерически возможные ковалентные связи катионов A и B . Такие MT -ансамбли с катионами A и B , локализованными в пустотах, являются стабильными ковалентно связанными структурами. $3D$ -макроструктуры цирконосиликатов образуются самосборкой из $3D$ -микрокаркасов S_3^3 .

СТРУКТУРНЫЕ MT -АНАЛОГИ $A/B, Zr$ -СИЛИКАТОВ

Структурные и формульные MT -аналоги щелочно-земельных B, Zr -силикатов BMT_2O_7 с каркасами $MT-1$ и $MT-2$ были установлены для щелочных соединений AMT_2O_7 с $M = M(3+)$ и $T = P, As$.

Соединения с каркасом $MT-1$ (пр. гр. $C2$) включают в себя серию из пяти структур

LiMAS_2O_7 ($M = \text{Al, Ga, Fe, Sc}$) и $\text{NaScAs}_2\text{O}_7$ (табл. 7). Таким образом, при соответствующем подборе размерных соотношений катионов A и полиэдров M и T каркасная структура $MT-1$ создается как в результате самосборки из нанокластеров-прекурсоров LiM_2T_4 и NaM_2T_4 , так и нанокластеров-прекурсоров CaM_2T_4 . Это означает, что катионы-темплаты $A = \text{Li, Na}$ и $B = \text{Ca}$ являются функционально эквивалентными при формировании нанокластеров-прекурсоров кристаллических структур силикатов и арсенатов.

Соединения с каркасом $MT-2$ (пр. гр. $P2_1/c$) включают в себя серию из семи структур NaMP_2O_7 (табл. 7). Это также означает, что катионы-темплаты $A = \text{Na}$ и $B = \text{Sr}$ являются функционально эквивалентными при формировании нанокластеров-прекурсоров кристаллических структур силикатов и фосфатов. В это семейство входит NaTiP_2O_7 , имеющий топологически от-

Таблица 7. Структурные аналоги *A/B*, Zr-силикатов среди соединений с *MT*-каркасами ($M = M(3+)$, $T = P, As$)

Соединение	Группа симметрии	Индекс Пирсона	Последовательность Вайкоффа	Параметры ячейки a, b, c (Å) α, β, γ (9°)	Объем, Å ³	CC-ICSD-2010/2
Структуры с каркасом <i>MT-1</i> и $AM_2T_4BM_2T_4$						
LiAlAs ₂ O ₇	<i>C121</i>	<i>mC22</i>	<i>c4b2a</i>	6.583, 8.007, 4.635, 90.00, 104.13, 90.00	236.9	161498
LiGaAs ₂ O ₇	<i>C121</i>	<i>mC22</i>	<i>c4b2a</i>	6.638, 8.181, 4.696, 90.00, 104.01, 90.00	247.4	161500
LiFeAs ₂ O ₇	<i>C121</i>	<i>mC22</i>	<i>c4ba2</i>	6.676, 8.285, 4.744, 90.00, 103.96, 90.00	254.6	75180
CaZrSi ₂ O ₇ Gittinsite	<i>C121</i>	<i>mC22</i>	<i>c4b2a</i>	6.852, 8.659, 4.686, 90.00, 101.69, 90.00	272.3	203131
LiScAs ₂ O ₇	<i>C121</i>	<i>mC22</i>	<i>c4b2a</i>	6.790, 8.532, 4.845, 90.00, 103.75, 90.00	272.6	161499
NaScAs ₂ O ₇	<i>C121</i>	<i>mC22</i>	<i>c4b2a</i>	6.959, 8.712, 4.817, 90.00, 102.05, 90.00	285.6	161501
Структуры с каркасом <i>MT-2</i>						
NaAlP ₂ O ₇	<i>P2₁/c</i>	<i>mP44</i>	<i>e11</i>	7.203, 7.710, 9.326 90.00, 111.74, 90.00	481.07	400462
NaCrP ₂ O ₇	<i>P2₁/c</i>	<i>mP44</i>	<i>e11</i>	7.294, 7.838, 9.484, 0.00, 111.72, 90.00	503.7	31291
NaFeP ₂ O ₇	<i>P2₁/c</i>	<i>mP44</i>	<i>e11</i>	7.312, 7.853, 9.557, 90.00, 111.89, 90.00	509.1	69306
NaVP ₂ O ₇	<i>P2₁/c</i>	<i>mP44</i>	<i>e11</i>	7.324, 7.930, 9.586, 90.00, 111.96, 90.00	516.4	65696
NaTiP ₂ O ₇	<i>P2₁/c</i>	<i>mP44</i>	<i>e11</i>	7.394, 7.936, 9.726, 90.00, 111.85, 90.00	529.7	202752
NaMoP ₂ O ₇	<i>P2₁/c</i>	<i>mP44</i>	<i>e11</i>	7.419, 8.108, 9.760, 90.00, 111.87, 90.00	544.9	202644
NaInP ₂ O ₇	<i>P2₁/c</i>	<i>mP44</i>	<i>e11</i>	7.500, 8.177, 9.835, 90.00, 112.14, 90.00	558.7	240259
SrZrSi ₂ O ₇	<i>P2₁/c</i>	<i>mP44</i>	<i>e11</i>	7.762, 8.071, 10.056, 90.00, 111.90, 90.00	584.5	75272
Структуры с каркасом <i>MT-3</i> (<i>P2₁/b</i> -модификация)						
NaTiP ₂ O ₇	<i>P2₁/c</i>	<i>mP44</i>	<i>e11</i>	8.697, 5.239, 13.293, 90.00, 116.54, 90.00	541.9	202751
NaScP ₂ O ₇	<i>P2₁/n</i>	<i>mP44</i>	<i>e11</i>	8.904, 5.330, 12.516, 90.00, 104.11, 90.00	576.1	260594
NaYbP ₂ O ₇	<i>P2₁/n</i>	<i>mP44</i>	<i>e11</i>	9.021, 5.357, 12.780, 90.00, 103.18, 90.00	601.4	409801
NaLuP ₂ O ₇	<i>P2₁/n</i>	<i>mP44</i>	<i>e11</i>	9.028, 5.363, 12.771, 90.00, 103.36, 90.00	601.6	160189
K ₂ ZrSi ₂ O ₇ Khibinskite	<i>P2₁/b</i>	<i>mP48</i>	<i>e12</i>	9.540, 14.260, 5.600 90.00, 90.00, 116.52	681.69	20100

Примечание. Выделены составы *A/B*, Zr-силикатов.

личный *MT*-каркас с такой же пр. гр. *P2₁/c*, но характерный для K₂ZrSi₂O₇.

В фосфатах NaMP₂O₇, где $M = Ti, Sc, Yb$ и Lu (табл. 7), идентифицирован каркас *MT-3*. Впервые наблюдаются различия по стехиометрии ка-

тионов для фосфатов с NaMP₂O₇ и силикатов с удвоенным содержанием катионов в каркасах соединений K₂ZrSi₂O₇ и BaKYSi₂O₇. Соответственно кристаллографические характеристики моделей также различаются — индексы Пирсона имеют

значения $mP44$ и $mP48$, а последовательность Вайкоффа имеет вид $e11$ и $e12$. Такие различия связаны с отсутствием в структуре одного кристаллографически независимого атома, соответствующего катионам-спейсерам (K) в структурах $K_2ZrSi_2O_7$ и $BaKYSi_2O_7$.

Автор выражает благодарность В.А. Блатову за предоставление для расчетов пакета программ TOPOS 4.0.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 09-02-01269).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Илюшин Г.Д., Демьянец Л.Н.* // Физика кристаллизации. Сб. тр. ИК РАН. М.: Наука, ФИЗМАТЛИТ, 2002. С. 82.
2. *Илюшин Г.Д.* Моделирование процессов самоорганизации в кристаллообразующих системах. М.: Едиториал УРСС, 2003. 376 с.
3. *Pyushin G.D.* // Crystallography Reports. 2004. V. 48. P. S3.
4. *Вайнштейн Б.К.* Современная кристаллография. Т. 1. Симметрия кристаллов. Методы структурной кристаллографии. М.: Наука, 1979.
5. *Вайнштейн Б.К., Фридкин В.М., Инденбом Л.М.* Современная кристаллография. Т. 2. Структура кристаллов. М.: Наука, 1979.
6. *Blatov V.A., Pyushin G.D., Proserpio D. M.* // Inorg. Chem. 2010. V. 49. P. 1811.
7. *Pyushin G.D., Blatov V.A.* // Crystallography Reports. 2010. V. 55. № 7. P. 1093.
8. *Blatov V.A., Pyushin G.D.* // Crystallography Reports. 2010. V. 55. № 7. P. 1100.
9. *Илюшин Г.Д., Блатов В.А.* // Кристаллография. 2011. Т. 56. № 1. С. 80.
10. *Блатов В.А., Илюшин Г.Д.* // Кристаллография. 2012. Т. 57. № 2.
11. *Steurer W., Deloudi S.* // Acta Cryst. A. 2008. V. 64. P. 1.
12. *Векилов Ю.Х., Черников М.А.* // УФН. 2010. Т. 180. № 6. С. 561.
13. *Смолли Р.Е.* // УФН. 1998. Т. 168 № 3. С. 323.
14. *Поглазов Б.Ф.* Сборка биологических структур. М.: Наука, 1970.
15. *Эйген М.* // Самоорганизация материи и эволюция биологических макромолекул. М.: Мир, 1973. 216 с.
16. *Карери Дж.* Порядок и беспорядок в структуре материи. М.: Мир, 1985. 232 с.
17. *Николис Дж.* Динамика иерархических систем. Эволюционное представление. М.: Мир, 1989. 488 с.
18. *Иваницкий Г.Р.* // УФН. 2010. Т. 180. № 4. С. 337.
19. *Лен Ж.-М.* Супрамолекулярная химия: концепции и перспективы. Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1998. 334 с.
20. *Lehn J.-M.* // Chem. Soc. Rev. 2007. V. 36. P. 151.
21. Inorganic Crystal Structure Database (ICSD). 2010/2. FIZ, Karlsruhe/NIST, USA.
22. *Pyushin G.D., Blatov V.A.* // Acta Cryst. B. 2002. V. 58. P. 198.
23. *Hofmann J., Brandes R., Hoppe R.* // Z. Anorg. Allg. Chem. 1994. B. 620. S. 1495.
24. *Bärlocher C., Meier W.M., Olson D.H.* Atlas of Zeolite Framework Types. London: Elsevier, 2001.
25. *Anurova N.A., Blatov V.A., Pyushin G.D., Proserpio D.M.* // J. Phys. Chem. C. 2010. V. 114. P. 10160.
26. *Белов Н.В.* Кристаллохимия силикатов с крупными катионами. М.: Изд-во АН СССР, 1961.
27. *Белов Н.В.* Очерки по структурной минералогии. М.: Недра, 1976.
28. *Nikolova R.P., Fujiwara K., Nakayama N., Kostov-Kytin V.V.* // Solid State Sci. 2009. V. 11. P. 382.
29. *Ferreira A., Lin Z., Soares M.R., Rocha J.* // J. Solid State Chem. 2010. V. 183. P. 3067.
30. *Napper J.D., Layland R.C., Smith M.D. et al.* // J. Chem. Cryst. 2004. V. 34. P. 347.
31. *Kolitsch U., Wierzbicka-Wieczorek M., Tillmanns E.* // Can. Mineral. 2009. V. 47. P. 421.
32. *Пеков И.В., Зубкова Н.В., Пуцаровский Д.Ю. и др.* // Кристаллография. 2007. Т. 52. С. 1100.
33. *Blatov V.A.* // IUCr Comp Comm Newsl. 2006. V. 7. P. 4.