

ДИФРАКЦИЯ И РАССЕЯНИЕ ИОНИЗИРУЮЩИХ ИЗЛУЧЕНИЙ

УДК 538.911

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ КРИСТАЛЛООБРАЗУЮЩИХ РАСТВОРОВ ДИГИДРОФOSФАТА КАЛИЯ $K(H_2PO_4)$ (ТИП KDP) НА ОСНОВЕ МОДЕЛИРОВАНИЯ КЛАСТЕРОВ-ПРЕКУРСОРОВ И ПО ДАННЫМ МАЛОУГЛОВОГО РАССЕЯНИЯ РЕНТГЕНОВСКИХ ЛУЧЕЙ

© 2019 г. М. В. Ковальчук^{1,2,3}, О. А. Алексеева¹, А. Е. Благов^{1,2}, Г. Д. Илюшин¹, К. Б. Ильина^{1,2},
П. В. Конарев^{1,2}, В. А. Ломонов¹, Ю. В. Писаревский^{1,2,*}, Г. С. Петерс²

¹ Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН, Москва, Россия

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

³ Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

*E-mail: yurpisarev@yandex.ru

Поступила в редакцию 14.08.2018 г.

После доработки 14.08.2018 г.

Принята к публикации 20.08.2018 г.

Теоретически и экспериментально изучены кластерные структуры дигидрофосфата калия $K(H_2PO_4)$ (KDP), образующиеся в водных растворах. Проведено кластерное моделирование самосборки супрамолекулярных структур KDP, определены кластеры-олигомеры: димеры, тетрамеры и октамеры. С использованием метода малоуглового рассеяния рентгеновских лучей в насыщенных водных растворах KDP в температурном интервале 5–80°C впервые обнаружены кластеры-олигомеры и количественно оценен их олигомерный состав. Показано, что в широком интервале температур в пересыщенном растворе дигидрофосфат калия существует в виде димеров, и только при резком охлаждении появляются сначала тетрамеры, а затем октамеры, предположительно представляющие собой первичную цепь кристаллической структуры KDP. Расстояние между центрами тетрамеров соответствует периоду трансляции $c = 6.906 \text{ \AA}$.

DOI: 10.1134/S0023476119010156

ВВЕДЕНИЕ

В супрамолекулярной химии рассматривают задачи, связанные с многостадийным моделированием кристаллических структур – инженерией “от молекулы (кластера) до кристалла”. Изучают механизм связывания молекул на стадии образования супрамолекулярного ансамбля и при самосборке макрокристаллической структуры [1–6]. Анализ структур делает возможным определение симметрично-топологического кода процессов самосборки кристалла, происходящей в самоорганизующейся системе на супрамолекулярном уровне. Сопоставление экспериментальных данных с результатами теоретического моделирования позволяет сделать выводы о природе и свойствах кристаллообразующих нанокластеров-прекурсоров.

В последнее время появились работы [6–11], указывающие на то, что в системе, находящейся в предкристаллизационном состоянии, образуются нанокластеры – прекурсоры, представляющие собой 3D-фрагменты макрокристаллической

структуры. Экспериментальные результаты, подтверждающие данную нанокристаллическую модель кластеров в предкристаллизационном состоянии, были получены с помощью метода малоуглового рассеяния рентгеновских лучей (МУРР) растворами белков [8–11].

В настоящей работе проведено комбинаторно-топологическое моделирование кластеров-прекурсоров кристаллической структуры дигидрофосфата калия $K(H_2PO_4)$ (KDP) [12] и осуществлен их экспериментальный поиск в пересыщенных растворах методом МУРР.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Растворы KDP готовили в процессе растворения кристаллов при фиксированной температуре T_n (температуре насыщения) до образования насыщенного раствора. В экспериментах использовали водные растворы с концентрацией 500 ($T_n = 60^\circ\text{C}$) и 700 мг/мл ($T_n = 80^\circ\text{C}$).

Измерения МУРР в предкристаллизационном (пересыщенном) растворе KDP с использованием кварцевых капилляров с внешним диаметром 2 мм осуществляли на станции “БиоМУР” Курчатовского источника синхротронного излучения (НИЦ “Курчатовский институт”) [13, 14]. Применяли монохроматическое излучение с длиной волны 0.1445 нм (энергия излучения 8.1 кэВ). Расстояние образец–детектор составляло 700 мм, что соответствовало угловому диапазону вектора рассеяния s 1.0–6.0 нм⁻¹, где $s = 4\pi\sin(\theta)/\lambda$, 2θ – угол рассеяния, λ – длина волны рентгеновского излучения. В процессе измерений температуру капилляра с помощью прокачиваемого (циркуляционного) термостата JULABOFP-89HL изменяли от 80 до 30°C с шагом 5°C, со скоростью 0.5 град/мин, выдерживая в течение 20 мин в каждой точке. На заключительном этапе температура изменялась со скоростью 5 град/мин от 30 до 10°C и от 10 до 5°C. Сигнал регистрировали с помощью двумерного пиксельного детектора PILATUS 1M (Dectris, Швейцария). Двумерную картину рассеяния усредняли по радиальному направлению с помощью программы FIT2D [15]. С использованием программы PRIMUS [16] из кривых рассеяния раствором KDP вычитали рассеяние буферным раствором. Интегральные структурные параметры частиц (радиус инерции R_g и максимальный размер D_{\max}) оценивали в приближении Гинье [17] и с помощью непрямого фурье-преобразования по программе GNOM [18].

Интенсивность рассеяния в многокомпонентной системе (в случае разбавленного раствора) может быть представлена в виде линейной комбинации рассеяния на ее компонентах в следующем виде:

$$I(s) = \sum_{k=1}^N v_k I_k(s), \quad (1)$$

где N – количество компонентов системы, v_k и $I_k(s)$ – относительная объемная доля и интенсивность k -го компонента соответственно.

Для определения объемных долей кластеров-прекурсоров раствора KDP использована программа OLIGOMER [16]. Кристаллографические модели олигомерных кластеров KDP построены по методике, которая будет описана далее. Расчет теоретических кривых олигомерных компонентов проводили с помощью программы CRY SOL [19].

Качество приближения оценивали с помощью минимизации невязки χ^2 между экспериментальными данными и рассчитанными модельными приближениями по формуле

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

где N – число экспериментальных точек, c – шкалирующий коэффициент, $I_{\text{calc}}(s)$ и $\sigma(s_j)$ – рассчитанная интенсивность и ошибка экспериментальной интенсивности соответственно.

Геометрический и топологический анализ осуществляли с помощью комплекса программ ToposPro [20], позволяющего проводить многоцелевое исследование кристаллической структуры в автоматическом режиме, используя ее представление в виде “свернутых графов”. Алгоритм проведения геометрического и топологического анализа с использованием пакета программ ToposPro включал в себя следующие стадии: расчет матрицы смежности с помощью программы AutoCN; представление кристаллической структуры в виде графа $G1$, который соответствует всей системе связей атомов, и графа $G2$, характеризующего тип базовой сетки 3D-кластеров-прекурсоров.

При идентификации типа кластера-прекурсора кристаллической структуры использовали алгоритм разложения структуры на простейшие кластеры на основе следующих принципов: структура образуется в процессе самосборки из кластеров-прекурсоров; кластеры-прекурсоры занимают симметричные позиции; кластеры-прекурсоры образуют упаковку.

СИММЕТРИЙНЫЙ И ТОПОЛОГИЧЕСКИЙ КОД (ПРОГРАММА) САМОСБОРКИ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ KDP

При моделировании кристаллической структуры определяют иерархическую последовательность ее самосборки в кристаллографическом пространстве XYZ , т.е. восстанавливают симметричный и топологический код формирования структуры в виде последовательности значимых элементарных событий, характеризующих самую короткую (быструю) программу кластерной самосборки [21, 22].

Кристаллографические данные KDP. Соединение KDP кристаллизуется в тетрагональной ячейке с параметрами $a = 7.411$, $c = 6.906$ Å, $V = 379.3$ Å³ [23]. Пр. гр. $\bar{I}42d$ (№ 122) характеризуется элементами с точечной симметрией 4 ($4a$, $4b$) и 2 ($8c$, $8d$). В структуре KDP атомы фосфора и калия занимают частные позиции $4a$ и $4b$, атомы кислорода и водорода – частные позиции $16e$. Позиции атома водорода заселены с вероятностью 1/2 [23].

На рис. 1 показано расположение атомов P (центров тетраэдров H₂PO₄) в пространстве. Сетка связанных узлов P соответствует 3D-сетке типа алмаза c -DIA, т.е. в локальном окружении тетраэдра находятся четыре тетраэдра на расстоянии 4.1 Å. Атомы K также образуют 3D-сетку типа алмаза c -DIA, в которой в локальном окружении атома K находятся четыре соседних атома K на расстоянии 4.1 Å.

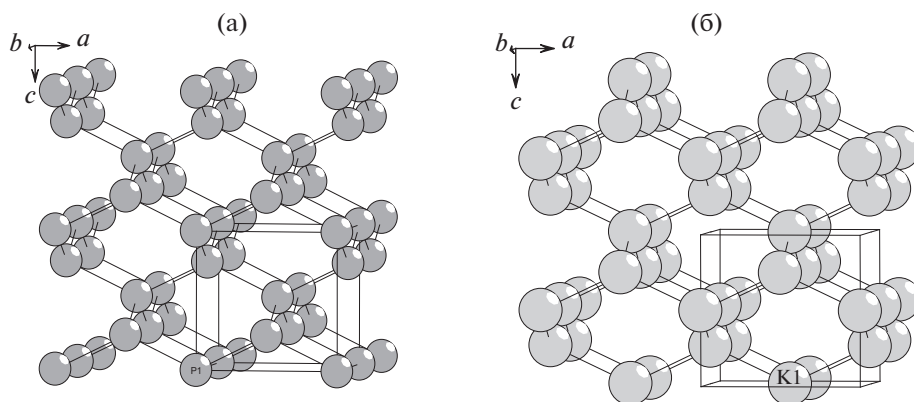


Рис. 1. Каркасная 3D-структура, состоящая из связанных тетраэдров PO₄ (а), и 3D-сетка связанных атомов К (б).

Геометрические особенности строения каркасной структуры, состоящей из связанных тетраэдров H₂PO₄, определяют размер атомов щелочных металлов, которые могут быть локализованы в пустотах 3D-каркаса. Среди ортофосфатов известны только два таких соединения – KDP и Rb(H₂PO₄). В их кристаллических структурах атомы щелочных металлов находятся на практически одинаковых расстояниях: K–K = 4.1 и Rb–Rb = 4.2 Å [24]. Последовательность самосборки кристаллической структуры KDP, моделирующая образование кластерных структур, приведена ниже.

Образование димера. Супраполиэдрческий кластер-димер состоит из двух связанных мономеров K(H₂PO₄) (рис. 2а).

Образование тетрамера. Связывание димеров приводит к образованию тетрамера 4K(H₂PO₄) (рис. 2б). Кластер обладает точечной симметрией 2. Его центр тяжести находится в позиции 8*d* с координатами (1/4, 3/4, 1/8). Базовая 3D-сетка, изображенная в виде графа G2 (рис. 3), соответствует простой кубической сетке с координационным числом КЧ = 4 (в слое) + 1 + 1 и базовой 2D-сетке типа 4⁴. На рисунке приведены центры кластеров тетрамеров и расстояния между ними, которые соответствуют длинам векторов трансляции.

Образование октамера. При связывании двух тетрамеров вдоль оси Z каждый из четырех атомов К образует по две ковалентной связи с атомами О соседних тетраэдров H₂PO₄ (рис. 2в). Такой октамер представляет собой первичную цепь кристаллической структуры, в которой расстояние между центрами тетрамеров определяет короткий период трансляции $c = 6.906$ Å (рис. 2 и 3).

Образование микрослоя. Микрослой образуется при связывании первичных цепей (октамеров) вдоль оси X. Каждый из восьми атомов К образует по одной ковалентной связи с атомом О соседнего тетраэдра H₂PO₄ (рис. 2г). Расстояние между осями первичных цепей в плоскости XZ опреде-

ляет модуль вектора трансляции $a = 7.411$ Å. В 2D-слое кластерное КЧ = 4.

Образование каркаса. Каркас образуется при связывании 2D-микрослоев вдоль оси Y. Расстояние между осями первичных цепей в соседних цепях определяет период трансляции $b = 7.411$ Å. В 3D-каркасе кластерное КЧ = 6 (рис. 3).

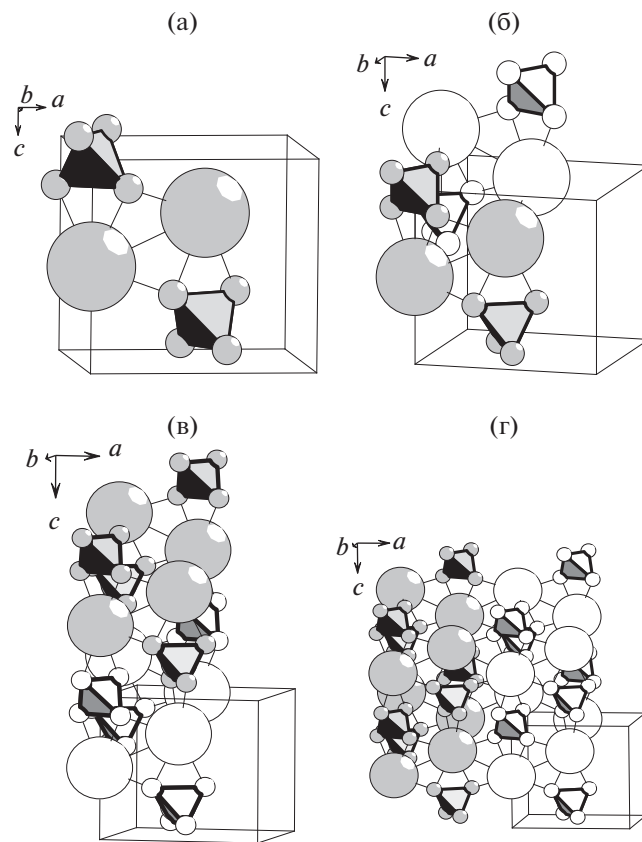


Рис. 2. Кластерные структуры: а – димер, б – тетрамер, в – октамер (первичная цепь), г – слой из первичных цепей. Эквивалентные структурные единицы – димеры в тетрамере, тетрамеры в октамере и октамеры в слое – показаны разным цветом.

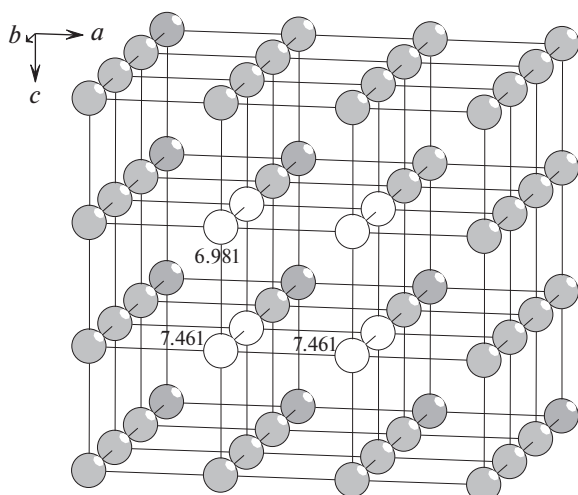


Рис. 3. Базовая сетка в виде графа G_2 для кластер-прекурсоров. Цифры соответствуют расстояниям между узлами графа в ангстремах.

Полученные кластерные модели будут использованы далее при интерпретации данных МУРР в насыщенных водных растворах KDP.

АНАЛИЗ ДАННЫХ МАЛОУГЛОВОГО РАССЕЯНИЯ В РАСТВОРАХ KDP

Измерения методом МУРР проводили с использованием водных растворов KDP двух концентраций: 500 ($T_n = 60^\circ\text{C}$) и 700 мг/мл ($T_n = 80^\circ\text{C}$). К сожалению, сигнал МУР в растворе с высокой концентрацией был слабым из-за высокого поглощения излучения раствором. Поэтому все приведенные ниже данные относятся к раствору с концентрацией 500 мг/мл.

Экспериментальные кривые МУРР в пересыщенном растворе KDP при температурах 80, 10 и 5°C приведены на рис. 4. В диапазоне температур от 80 до 30°C изменений формы кривых рассеяния не обнаружено, тогда как при понижении температуры до 10 и 5°C степень спада кривых МУР увеличивается.

Такое поведение характерно при образовании ассоциатов или олигомеров более высокого порядка по сравнению с первоначальным состоянием системы. Действительно, если в начальном состоянии системы при 80°C радиус инерции и максимальный размер частиц, определенный по данным МУРР, составляли $R_g = 2.3 \pm 0.1 \text{ \AA}$ и $D_{\text{max}} = 7.5 \pm 0.3 \text{ \AA}$, то при уменьшении температуры до 10 и 5°C эти структурные параметры существенно возрастают: $R_g = 3.5 \pm 0.2 \text{ \AA}$ и $D_{\text{max}} = 13.0 \pm 0.5 \text{ \AA}$ при 10°C ; $R_g = 3.9 \pm 0.2 \text{ \AA}$ и $D_{\text{max}} = 16.0 \pm 0.5 \text{ \AA}$ при 5°C .

Как видно из таблицы, данные для KDP в диапазоне $80\text{--}30^\circ\text{C}$ хорошо соответствуют модели

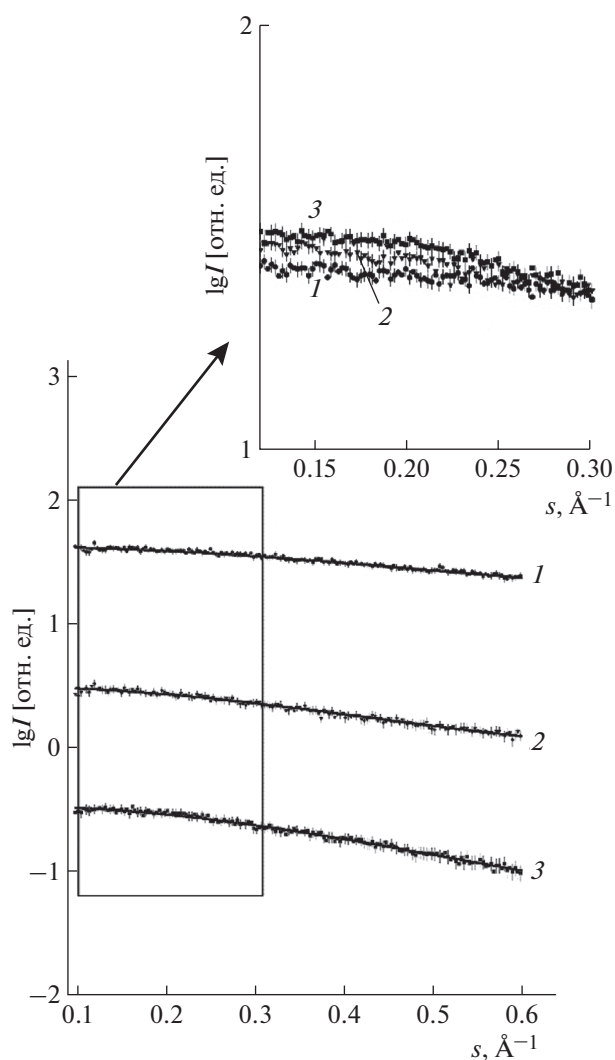


Рис. 4. Экспериментальные кривые МУРР в пересыщенном растворе KDP (точки) и приближения, полученные для смеси мономер/димер/тетрамер/октамер с помощью программы OLIGOMER (линии) при температуре 80 (1), 10 (2) и 5°C (3). Для наглядности кривые построены в логарифмическом масштабе и смещены друг относительно друга на один порядок по вертикальной шкале. На вставке показан спад экспериментальных данных на начальном угловом участке.

димерного кластера при наличии небольшой примеси мономеров (3.4% мономеров + 96.6% димеров) (рис. 4, кривая 1, $\chi^2 = 1.03$), тогда как при 10 и 5°C данные отвечают смеси кластеров димеров/тетрамеров/октамеров, причем если при 10°C преобладают тетрамеры (4.1% димеров + 62.1% тетрамеров + 33.8% октамеров) (рис. 4, кривая 2, $\chi^2 = 1.05$), то при 5°C равновесие смещается в сторону октамеров (16.8% тетрамеров + 83.2% октамеров) (рис. 4, кривая 3, $\chi^2 = 1.08$).

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют об образовании кластерных прекур-

Содержание кластеров-олигомеров (объемные доли) в пересыщенном растворе KDP, полученное по данным МУРР (χ^2 – качество приближения экспериментальных данных моделью смеси кластеров олигомеров)

| Температура раствора, °С | Мономеры, % | Димерный кластер, % | Тетрамерный кластер, % | Октамерный кластер, % | χ^2 |
|--------------------------|---------------|---------------------|------------------------|-----------------------|----------|
| 30–80 | 3.4 ± 0.3 | 96.6 ± 0.8 | | | 1.03 |
| 10 | | 4.1 ± 0.3 | 62.1 ± 0.6 | 33.8 ± 0.5 | 1.05 |
| 5 | | | 16.8 ± 0.5 | 83.2 ± 0.7 | 1.08 |

соров в предкристаллизационном растворе KDP при понижении температуры.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ И ВЫВОДЫ

Проведено кластерное моделирование самосборки супрамолекулярных структур KDP и определены кластеры-олигомеры: димеры, тетрамеры и октамеры. Полученные модели строения кластеров использованы при интерпретации данных МУРР в насыщенных водных растворах KDP.

Установлено, что в широкой области температур образуются кластеры-прекурсоры, по размерам близкие к димерам. Кластерные структуры в растворе не изменяются в течение длительного времени в широком диапазоне температур ниже температуры насыщения (60°C) при плавном снижении температуры.

Резкое понижение температуры от 30 до 10°C со скоростью 2 град/мин приводит к образованию тетрамеров и октамеров, но с преобладающим содержанием в растворе тетрамеров (таблица). Следующее резкое снижение температуры от 10 до 5°C приводит к самосборке октамеров из тетрамеров. Таким образом, экспериментально показано, что в растворах KDP образуются кластеры-прекурсоры, соответствующие проведенному комбинаторно-топологическому моделированию на основе данных кристаллической структуры KDP. Их изучение *in situ* открывает новые возможности для контроля и исследования ростовых процессов.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках Государственного задания ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Lehn J.-M.* Supramolecular Chemistry: Concepts and Perspectives. CN, Weinheim. 1995.
2. *Lehn J.-M.* // Chem. Soc. Rev. 2007. V. 36. P. 151.
3. *Steed J.W., Atwood J.L.* Supramolecular Chemistry. John Wiley & Sons Ltd, 2000.
4. *Desiraju G.R.* // J. Am. Chem. Soc. 2013. V. 135. P. 9952.
5. *Blatov V.A., Ilyushin G.D., Proserpio D.M.* // Chem. Mater. 2013. V. 25. P. 412.
6. *Илюшин Г.Д., Писаревский Ю.А.* // Кристаллография. 2015. Т. 60. № 6. С. 848.
7. *Anderson M.W., Gebbie-Rayet J.T., Hill A.R. et al.* // Nature. 2017. V. 544. P. 456.
8. *Kovalchuk M.V., Blagov A.E., Dyakova Y.A. et al.* // Cryst. Growth Des. 2016. V. 16. № 4. P. 1792.
9. *Voikova A.S., Dyakova Y.A., Ilina K.B. et al.* // Acta Cryst. D. 2017. V. 73. P. 591.
10. *Дьякова Ю.А., Ильина К.Б., Конарев П.В. и др.* // Кристаллография. 2017. Т. 62. № 3. С. 364.
11. *Марченкова М.А., Волков В.В., Благов А.Е. и др.* // Кристаллография. 2016. Т. 6. № 1. С. 14.
12. Inorganic Crystal Structure Database (ICSD). Fachinformationszentrum Karlsruhe (FIZ), Germany and US National Institute of Standard and Technology (NIST), USA.
13. *Korneev V.N., Shlektarev V.A., Zabelin A.V. et al.* // J. Surf. Invest.: X-Ray, Synchrotron Neutron Tech. 2012. V. 6. P. 849.
14. *Blanchet C.E., Zozulya A.V., Kikhney A.G. et al.* // J. Appl. Cryst. 2012. V. 45. P. 489.
15. *Hammersley A.P.* // J. Appl. Cryst. 2016. V. 49. P. 646.
16. *Konarev P.V., Volkov V.V., Sokolova A.V. et al.* // J. Appl. Cryst. 2003. V. 36. P. 1277.
17. *Guinier A.* // Ann. Phys. (Paris). 1939. V. 12. P. 161.
18. *Svergun D.I.* // J. Appl. Cryst. 1992. V. 25. P. 495.
19. *Svergun D.I., Barberato C., Koch M.H.J.* // J. Appl. Cryst. 1995. V. 28. P. 768.
20. *Blatov V.A., Shevchenko A.P., Proserpio D.M.* // Cryst. Growth Des. 2014. V. 14. P. 3576.
21. *Ilyushin G.D.* // Crystallography Reports. 2004. V. 49. P. S5.
22. *Илюшин Г.Д.* Моделирование процессов самоорганизации в кристаллообразующих системах. М.: УРСС, 2003. 376 с.
23. *Bacon G.E., Pease R.S.* // Proc. Royal Soc. London. A. 1955. V. 230. P. 359.
24. *Kraghoulil A.R., Abdul-Wahab B., Ajaj E., Sequeira A.* // Acta Cryst. B. 1978. V. 34. P. 104.