

УДК 548.736

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ

Ю. Н. САФЬЯНОВ, Р. И. БОЧКОВА, Э. А. КУЗЬМИН,  
академик Н. В. БЕЛОВ

# ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА РОМБОВ К РАСШИФРОВКЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ $\text{KSmF}_4$

Исследуемые кристаллы этого редкоземельного фторида синтезированы в лаборатории гидротермального синтеза Института кристаллографии АН СССР и химический анализ ограничивался лишь качественным определением атомов Sm, K и F.

Для исследования был отобран кристаллик желтого цвета с размерами  $0,1 \times 0,15 \times 0,4$  мм<sup>3</sup>. Параметры элементарной ячейки определялись из рентгенограмм качания и уточнялись по разверткам нулевых слоевых линий:  $a = 6,24$ ,  $b = 15,57$ ,  $c = 3,73$  Å. Трехмерный экспериментальный мате-

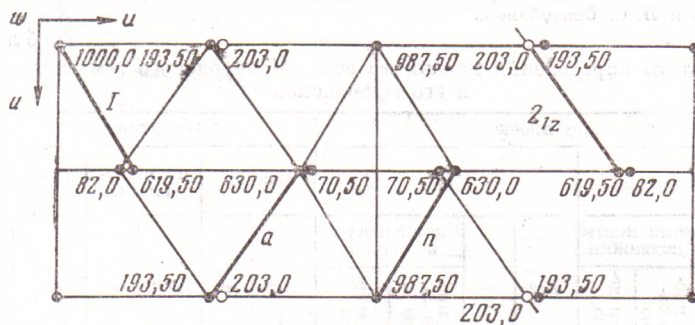


Рис. 1. Трехмерная функция Патерсона в точечном виде. Выделена система ромбов пиков для отрезка I

риал, полученный на интегрирующем гониометре Вейсенберга по эквинанклонной схеме ( $\text{Ag K}\alpha$ -излучение,  $\max \frac{\sin \theta}{\lambda} = 0,79 \text{ Å}^{-1}$ ), состоял из 160 независимых ненулевых отражений ( $h k 0 - h k 4$ ,  $0 k l - 1 k l$ ), оцененных по маркам почернения с шагом  $2^{1/4}$ . Зональные и серпальные погасания делают возможными две федоровские группы (ф.г.)  $C_{2v}^{\circ} = Pna2_1$  и  $D_{2h}^{16} = Pnam$ . Интенсивности, исправленные на LP-факторы, были использованы для построения функции Патерсона (наиболее сильные пики выделены на рис. 1) \*, большинство пиков которой сосредоточено в харкеровских сечениях  $uv0$  и  $uv^{1/2}$ , что значительно затрудняло анализ. Отсутствие пиков на харкеровском проколе  $00w$  и наличие их на харкеровском сечении  $UV^{1/2}$  свидетельствовало в пользу нецентросимметричной ф.г.  $C_{2v}^{\circ} = Pna2_1$ . В этой группе одна связка образует параллелограмм и тем самым отобранная четверка атомов связывается псевдоцентром инверсии, и соответствующая функция  $M_4$  выделяет два изображения структуры (1), что не позволяет ограничиться нахождением, в качестве ключевых пиков, одних только тяжелых Sm. Для расшифровки функции Патерсона применен метод ромбов (2), дающий возможность найти две связки атомов.

Выбрав на функции Патерсона пик 619,50 ( $u_1 = 50$ ,  $v_1 = 12$ ,  $w_1 = 50$ ) и соединив его с началом координат, фиксируем начальный отрезок I. Ис-

\* Первая цифра у пика — вес, вторая — координата по оси W в сотых долях.

пользуя априорную диаграмму ромбов для ф.г.  $C_{2v}^9 = Pna2_1$  (\*), выделяем систему ромбов и отмечаем жирными линиями стороны, симметричные исходному отрезку (рис. 1). Ромб от клиноплоскости  $n$  определяет координату  $x$ , и ромб от плоскости  $a$  — координату  $y$ . Третья координата по оси  $z$  в данной ф.г. нефиксирована и может быть задана произвольно. Сателлитные ромбы от плоскостей скольжения согласуются между собой через

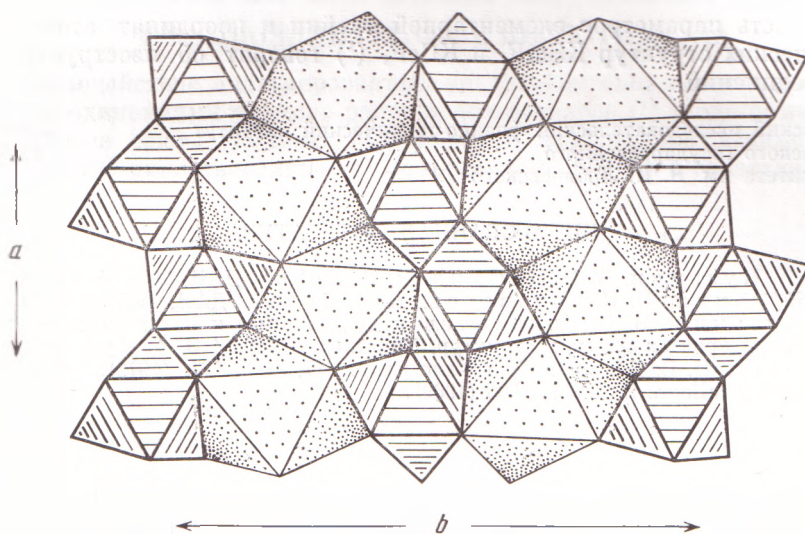


Рис. 2.  $KSmF_4$ . Проекция кристаллической структуры на плоскость  $xy$

основной ромб — от двойной винтовой оси  $2_1$  (\*). Учитывая мощность пиков и фиксированное положение второго атома относительно первого, получаем координаты двух независимых Sm и K.

Построенный по этим двум атомам, первый синтез электронной плотности позволил локализовать еще 4 атома, отождествленные с F, и тем самым конкретизировать химическую формулу —  $KSmF_4$  ( $Z = 4$ ). Уточнение структуры методом наименьших квадратов снизило фактор расхождений с 14,3 до 8,4%. Специфическое расположение атомов в сечениях, перпендикулярных оси  $z$ , позволяет заменить нецентросимметричную ф.г.  $C_{2v}^9 = Pna2_1$  на центросимметричную  $D_{2h}^{16} = Pnam$  со всеми атомами на зеркальных плоскостях  $m$  ( $z = 1/4$  и  $z = 3/4$ ).

Структура характеризуется изотропной тепловой поправкой  $B = 0,44 \text{ \AA}^{-2}$ . Координаты базисных атомов приведены в табл. 1. Проекция структуры в полиэдрах на плоскость  $xy$  представлена на рис. 2. Для структуры характерен трехмерный каркас из топологически одинаковых девятивершинников Sm и K; это тригональные призмы с тремя пирамидами — полуоктаэдрами — на каждой боковой грани призмы. Одноименные девятивершинники соединяются между собой вдоль оси  $c$  по основанию тригональной призмы. Вдоль оси  $a$  соседние Sm-девятивершинники, располагающиеся на уровнях  $1/4$  и  $3/4$  по  $c$ , связываются общими ребрами пирамид в бесконечные гофрированные стенки, перпендикулярные оси  $b$ . Соседние K-полиэдры находятся на одной высоте по  $c$  и, подобно самарию, соединяются по общей грани пирамиды, образуя стенку. Сопряжение Sm- и K-стенок осуществляется по общим

Таблица 1  
Координаты базисных атомов  $KSmF_4$

| Атом           | $x/a$  | $y/b$ | $z/c$ |
|----------------|--------|-------|-------|
| Sm             | 0,250  | 0,440 | 0,250 |
| K              | 0,273  | 0,205 | 0,750 |
| F <sub>1</sub> | 0,119  | 0,039 | 0,250 |
| F <sub>2</sub> | -0,009 | 0,446 | 0,750 |
| F <sub>3</sub> | 0,384  | 0,366 | 0,750 |
| F <sub>4</sub> | 0,083  | 0,301 | 0,250 |

граням пирамид, если полиэдры находятся на одной высоте, и с разных уровней по ребрам. Межатомные расстояния в полиэдрах находятся в следующих пределах:

$$\text{Sm} - \text{F} = 2,32 - 2,55 \text{ \AA} \quad \text{при } \text{F} - \text{F} = 2,52 - 2,99 \text{ \AA},$$

$$\text{K} - \text{F} = 2,61 - 3,33 \text{ \AA} \quad \text{при } \text{F} - \text{F} = 2,79 - 4,08 \text{ \AA}.$$

Близость параметров элементарной ячейки и координат атомов кристаллических структур  $\text{KSmF}_4$  и  $\text{KCeF}_4$  (<sup>5</sup>) говорит об изоструктурности этих соединений.

Горьковский исследовательский физико-технический институт  
Горьковского государственного  
университета им. Н. И. Лобачевского

Поступило  
18 V 1973

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Э. А. Кузьмин, В. В. Илюхин, Н. В. Белов, ДАН, 205, № 2, 339 (1972).  
<sup>2</sup> Э. А. Кузьмин, В. П. Головачев, Н. В. Белов, ДАН, 192, № 1, 86 (1970).  
<sup>3</sup> Э. А. Кузьмин, В. П. Головачев и др., Прямые и патерсоновские методы расшифровки кристаллических структур, Казанев, 1972. <sup>4</sup> Э. А. Кузьмин, В. П. Головачев, Н. В. Белов, Кристаллография, 17, № 3, 477, (1972). <sup>5</sup> G. Brunton, Acta crystallogr., B, 25, № 3, 600 (1969).