

академик Н. В. БЕЛОВ

МЕТОДОМ РОМБОВ ПИКОВ

Отобранные для рентгеновского исследования монокристаллы K_2SmF_5 представляли собой вытянутые косоугольные параллелепипеды желтоватого цвета с размерами $0,15 \times 0,25 \times 0,7$ мм³ и $0,2 \times 0,25 \times 0,4$ мм³. Параметры примитивной ромбической ячейки $a = 10,80$; $b = 6,62$; $c = 7,51$ Å получены по рентгенограммам вращения и разверткам нулевых слоевых линий $h0l$ и $hk0$. Приступая к рентгеноструктурному исследованию, мы располагали лишь качественным химическим анализом соединения, показавшим наличие в нем атомов Sm, K и F (либо O).

Экспериментальный массив — 370 ненулевых отражений $h0l - h2l$ и $hk0 - hk7$ — получен на интегрирующем рентгеногнометре Вейсенберга по эквивалентной схеме и измерены по маркам почернения с шагом 2° . (Изуление $\text{Ag } K_\alpha$, $\max \sin \theta / \lambda = 0.9 \text{ \AA}^{-1}$).

Зональные и сериальные погасания соответствуют двум федоровским группам (ф.г.) C_{2v}^9 — $Pna\ 2_1$ и D_{2h}^{18} — $Pnat$. Заключение в пользу первой сделано на основании анализа трехмерной функции Патерсона по методу ромбов пиков (¹) и подтверждено в ходе структурной расшифровки и ее уточнения.

Функция Патерсона $P(uvw)$ приведена в точечном виде на рис. 1. Для ее расшифровки недостаточно использовать только тяжелые атомы самария, поскольку одна связка атомов в ф.г. $Pna2_1$ (как и во всех группах класса $mm2$) образует псевдоцентросимметричный параллелограмм и соответствующая функция M_4 выделяет одновременно два изображения структуры: прямое и инвертированное ⁽²⁾. Для получения единственного решения нужны две связки атомов, при отыскании которых был применен метод ромбов ⁽³⁾.

Выбирая за исходный отрезок I, соединяющий начало координат с пиком 91,26 ($u_1 = 16, v_1 = 42, w_1 = 26$) *, выделяем ромбы для каждого элемента симметрии и отмечаем жирными линиями стороны, соответствующие исходному отрезку (рис. 1). Отыскав ромб от клиноплоскости n , фиксируем ее положение (⁴) относительно отрезка I (отсекает по оси x $1/2 \cdot 50 = 25$) и находим координату

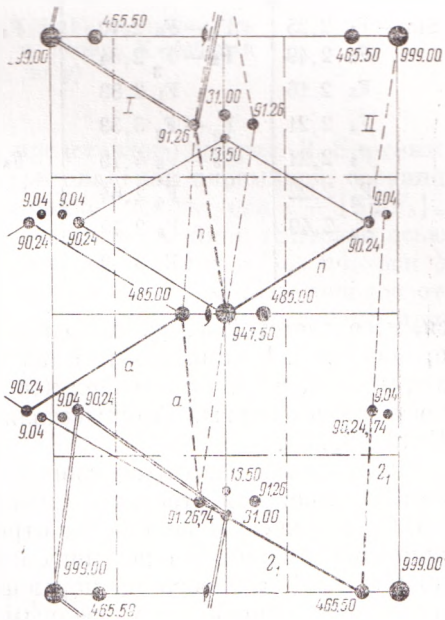


Рис. 1. Трехмерная функция Патерсона в точечном виде. Первое число — вес, второе — высота в сотых долях оси z . Выделены системы ромбов пиков для отрезков I и II и параллелограмм взаимодействия пиков начальной звезды

* Координаты пиков даются в сотых долях осей.

x первого атома: $x_1 = 0$. Далее выделяем ромб, фиксирующий положение плоскости a , и определяем координату $y - y_1 = 6$. Найденные сателлитные ромбы от двух плоскостей скольжения приводятся во взаимное соответствие через основной — от двойной винтовой оси ⁽⁵⁾. Один из пиков связи этого ромба (очень слабый) несколько смещен из положения, определяемого для него геометрически. Начало по оси z в ф.г. $Pna2_1$ не фиксирует-

Таблица 1

Координаты и тепловые параметры базисных атомов в структуре K_2SmF_5 ; $B_j = -0,176$

Атомы	x/a	y/b	z/c	B_j	Атомы	x/a	y/b	z/c	B_j
Sm	-0,001	0,066	0	-0,15	F ₂	0,074	0,154	0,295	-0,75
K ₁	0,331	0,042	0,262	-0,18	F ₃	0,078	0,151	0,738	-0,64
K ₂	0,399	0,024	0,758	-0,11	F ₄	0,305	0,330	0,010	-0,49
F ₁	0,012	0,404	0,003	-0,15	F ₅	0,335	0,369	0,485	-0,27

Таблица 2

Межатомные расстояния в структуре K_2SmF_5 , Å

Sm-полиэдры			K ₁ , K ₂ -окружение	
Sm — F ₁ 2,25	F ₁ — F ₃ 2,70	F ₄ — F ₁ 2,71	K ₁ — F ₁ 2,77	K ₂ — F ₁ 2,69
F ₂ 2,49	F ₂ — F ₃ ' 2,64	F ₂ ' 2,98	F ₁ ' 2,65	F ₁ ' 2,74
F ₃ 2,16	F ₁ 2,83	F ₃ ' 3,00	F ₂ 2,88	F ₂ 2,68
F ₄ 2,21	F ₂ ' — F ₃ ' 3,33	F ₂ 3,61	F ₃ 2,77	F ₃ 2,84
F ₅ 2,21	F ₃ — F ₂ 4,19	F ₅ — F ₂ ' 2,95	F ₄ 2,70	F ₄ 2,78
F ₂ ' 2,22	F ₂ ' 2,64	F ₂ 3,15	F ₄ ' 2,76	F ₄ ' 2,69
F ₃ ' 2,49	F ₅ 2,79	F ₃ ' 3,27	F ₅ 2,74	F ₅ 3,07
	F ₄ 3,59		F ₅ ' 2,98	F ₅ ' 2,66

ся, и соответствующую координату одного из атомов можно задать произвольно. Рассматривая взаимное положение двух атомов, связанных исходным вектором, определяем координаты второго атома и, учитывая мощность пиков, первый отождествляем с атомом Sm(0, 6, 0), второй — с K(16, 48, 26).

Аналогично находятся координаты другой пары атомов через систему ромбов пиков для отрезка II, показанную на рис. 1 пунктирными линиями. Специфическое положение отрезка (он почти параллелен плоскости a) приводит к слиянию оказавшихся рядом пиков связи, поскольку, согласно ⁽⁶⁾, ромб от плоскости, параллельной такому исходному отрезку, возникает в линейку с удвоенным пиком связи. Координаты атомов второй пары Sm(0, 6, 0), K(33, 0, 24).

Согласование двух найденных отрезков осуществляется по параллелограммам взаимодействия ⁽⁵⁾. На рис. 1 показан только параллелограмм начальной звезды (двойными линиями), из которого следует, что отрезки имеют один общий атом Sm. Окончательно получаем координаты трех атомов: Sm(0, 6, 0); K₁(16, 48, 26) и K₂(33, 0, 24).

Первый синтез электронной плотности был построен по трем независимым атомам (R -фактор 16,8%) и позволил локализовать еще пять, принятых, по соображениям стехиометрии за атомы F*; фактор расходимости

* И.-к. спектр, снятый на ИКС-14А с призмой LiF (3000—4000 см⁻¹), показал, что в данном соединении нет групп (ОН) — и молекул воды.

структуры по всем атомам составил 12,0%, а дальнейшее уточнение методом наименьших квадратов снизило его до 7,9%. Таким образом, была установлена химическая формула соединения K_2SmF_5 , элементарная ячейка содержит четыре формульных единицы: $z = 4$.

Заключительные координаты базисных атомов с изотропными температурными коэффициентами приведены в табл. 1, а рассчитанные по ним межатомные расстояния — в табл. 2.

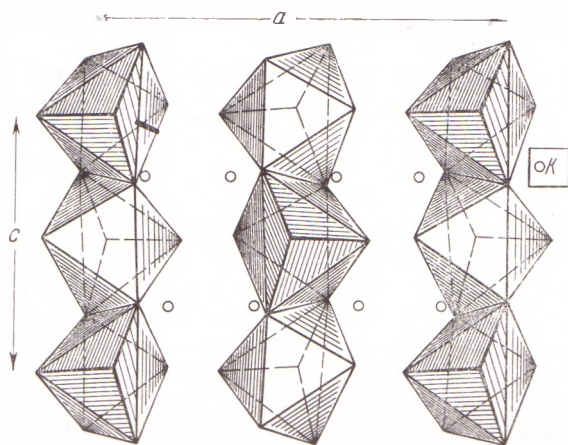


Рис. 2. Проекция структуры K_2SmF_5 на плоскость ab . Семивершинники $[SmF_5]$ и атомы К (вблизи уровней 0 и $1/2$ по y)

Кристаллическая структура K_2SmF_5 представлена на рис. 2. Sm-семивершинники, октаэдры с «наклеенной» тригональной пирамидой, соединяются общими ребрами в дискретные цепочки вдоль оси c — $[SmF_5]_{\infty}$. В цепочке соседние полиэдры взаимно повернуты двойной винтовой осью, а их центры — атомы Sm — располагаются на уровнях $\pm 6/100$ по оси b . Находящиеся на одном уровне по оси c атомы Sm из разных цепочек отличаются по высоте вдоль b на $\pm 38/100$. Самариевые цепочки связаны друг с другом расположенными между ними атомами калия.

В заключение авторы благодарят В. В. Илюхина за ценные советы и внимание к работе, Н. А. Носырева за предоставленные для исследования образцы.

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

Поступило
18 V 1973

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Э. А. Кузьмин, В. П. Головачев, Н. В. Белов, ДАН, 192, № 1, 86 (1970).
- ² Э. А. Кузьмин, В. В. Илюхин, Н. В. Белов, ДАН, 205, № 1 (1972).
- ³ Э. А. Кузьмин, В. П. Головачев и др., Сборн. Прямые и патерсоновские методы расшифровки кристаллических структур, Кишинев, 1972.
- ⁴ Э. А. Кузьмин, В. П. Головачев и др., Кристаллография, 17, № 5 (1972).
- ⁵ Э. А. Кузьмин, В. П. Головачев, Н. В. Белов, там же, 17, № 3 (1972).
- ⁶ Э. А. Кузьмин, В. П. Головачев, Н. В. Белов, ДАН, 207, № 6 (1972).