

УДК 548.736.6

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ

В. И. ЛЮТИН, Э. А. КУЗЬМИН, В. В. ИЛЮХИН,
академик Н. В. БЕЛОВ

О КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЕ СМЕШАННОГО ОРТОГЕРМАНАТА ЦИНКА И МАРГАНЦА $ZnMnGeO_4$

Объектом исследования был один из продуктов гидротермальной кристаллизации в системе $Li_2O-ZnO-Si(Ge)O_2-H_2O$ (при небольшой примеси Mn, первоначально в роли активатора), монокристалльные обломки которого были нам переданы Б. Н. Литвиным. Параметры ромбической ячейки: $a=10,76\pm 0,04$, $b=6,30\pm 0,03$, $c=5,03\pm 0,03$ Å, федоровская группа (ф.г.) $Pnma$ или $Pn2_1a$.

Диаграмма фазовых равновесий в системе $Li_2O-ZnO-SiO_2$ (точнее $Li_4SiO_4-Zn_2SiO_4$) достаточно подробно охарактеризована в ⁽¹⁾; для 8 из 10 фиксированных индивидуальных соединений все основные рентгеновские сведения даны в табл. 1. Близкие размеры ячеек и одинаковая симметрия указывали на возможность отнесения исследуемого нами соединения к фазе γ^I или β^I (по ⁽¹⁾), т. е. либо к цинкогерманату $Li-Li_2ZnGe(Si)O_4$ (отношение $Li_4SiO_4:Zn_2SiO_4=1:1$ — β^I -фаза), либо к фазам сложного состава с вакансиями в катионной части: $\square_2Li_4Zn_6Si_4O_{16}-O_8Li_8(Zn_2Li_2)Si_4O_{16}$ (здесь $\square$ и $\circ$ означает вакансии Li по ⁽¹⁾).

В ⁽¹⁾ и ортосиликат (германат) лития, и две последних фазы отнесены к структурному типу Li_2PO_4 с возможным двойным гетеровалентным заме-

Таблица 1

Литий-цинковые силикаты. Кристаллографические данные

Фаза	Симметрия	a, Å	b, Å	c, Å	Пространственная группа	Плотность
γ^{II} (25% Zn_2SiO_4 , 700° C)	Ромбическая	6,42	10,76	5,12	$Pmnb - D_{2h}^{16}$	
γ^I (25% Zn_2SiO_4 , 25° C)	»	6,36	10,72	5,07		3,62
γ^0 (25% Zn_2SiO_4 , 25° C)	Псевдо-ромбическая (моноклинная)	6,36	5,40	5,06		3,35
β^{II} (50% Zn_2SiO_4 , 700° C)	Ромбическая	6,42	5,40	5,04	$Pmn2_1 - C_{2v}^7$	
β^I (50% Zn_2SiO_4 , 25° C)	»	6,32	10,68	4,98		3,37
c (62% Zn_2SiO_4 , 25° C)	Псевдо-ромбическая	13,16	10,60	5,06		3,64
Li_4SiO_4 (25° C)	Моноклинная $\beta = 89,5^\circ$	5,14	6,10	5,30	$P2_1/m - C_{2h}^2$	
Li_4SiO_4 (800° C)	Псевдо-ромбическая	5,30	6,32	5,45		

нением по схеме $Li_2(Li+P) \rightarrow Li_2(Zn+Si)$. Помимо этого гипотетического допущения интерес к указанному соединению подогревался и возможностью последующего сопоставления структур Li-германата с натриевой фазой аналогичного состава (фазой $D-Na_2ZnGeO_4$), расшифрованной нами ранее ⁽²⁾. Экспериментальный материал составили 300 ненулевых отражений $h0l-h6l$ и $hk0$ (MoK_α -излучение, рентгенгонометр Вейсенберга,

2^h-шкала марок почернения, $\max \frac{\sin \theta}{\lambda} = 0,95$). Поскольку в трехмерной

функции Патерсона $P(uvw)$ (рис. 1) не удалось отыскать ромбы, отвечающие плоскости m , то мы сочли возможным на первом этапе вести анализ в рамках ф.г. $Pn2_1a$.

Раскрытие реальной функции Патерсона осуществлялось по алгоритму ⁽³⁾ согласно схеме, апробированной в ⁽⁴⁾. Для отыскания вершин ромбов пиков, отвечающих трем элементам симметрии 2-го порядка, были построены (по ⁽³⁾) функции минимализации 4-го ранга — $M_4 =$

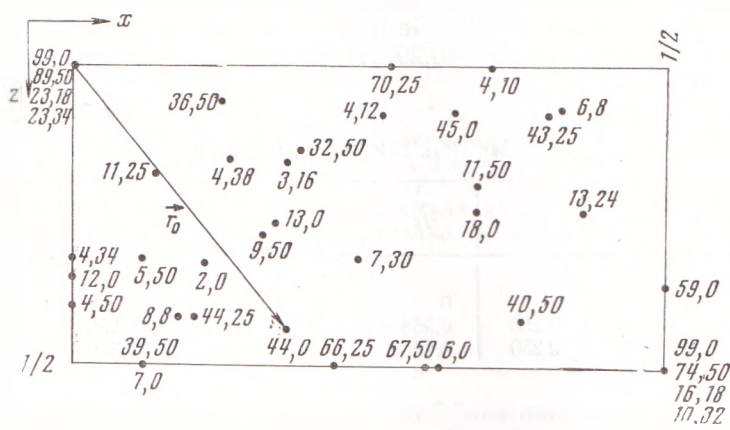


Рис. 1. Функция Патерсона $P(uvw)$ в точечном виде. Первая цифр указывает вес пика в относительных единицах, вторая его высоту в $1/100$ оси ячейки b . Показан вектор сдвига из начальной звезды, использованный для построения функций минимализации $M_2(r_0)$

$= M_4 \{ [M_2(r_i)] [M_2(r_0)] \}$, где r_0 — исходный вектор сдвига из начальной звезды, а r_i — векторы, связанные с r_0 по ⁽³⁾. В конкретном случае нашего соединения за вектор r_0 был выбран вектор до максимума «44» (18, 0, 44). Согласование выделенных ромбов выполнено в соответствии с рецептами ⁽³⁾,

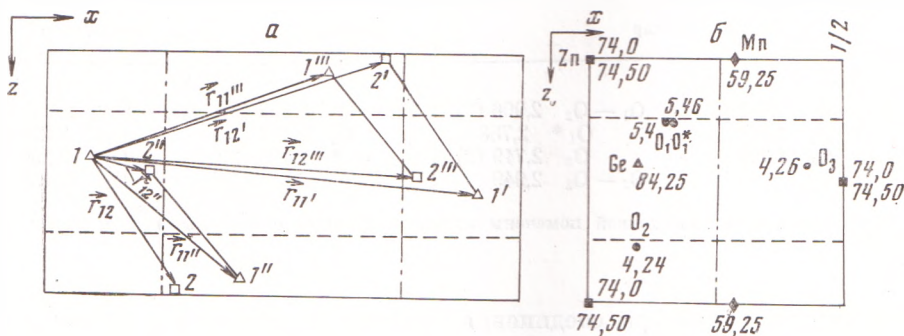


Рис. 2. а — выделяющий многоугольник, приведший к решению структуры. Показаны векторы сдвига для построения заключительной функции M_8 ; б — атомы структуры, локализованные на M_8 -функции

после чего был фиксирован базисный отрезок 1 2, который вместе с размноженными посредством элементов симметрии ф.г. $Pn2_1a$ ($1\ 2$, $1'\ 2'$, $1''\ 2''$, $1'''\ 2'''$) составил выделяющий многоугольник (рис. 2а). На результирующей функции минимализации $M_8[r_{11}, r_{11}', \dots, r_{12}, r_{12}']$ найдены 7 максимумов в независимой части ячейки — они были приняты за атомы структуры (рис. 2б), и их координаты послужили основой для синтеза $\rho(xyz)$. На этом этапе рассеивающая способность всех атомов принималась одинаковой. На первом $\rho_1(xyz)$ — оказалось возможным провести дифференциацию атомов — три максимума были приняты за более тяжелые атомы, остальные 4—

за легкие. Подобное распределение не соответствовало ни формуле $\text{Li}_2\text{ZnSiO}_4$, ни тем более промежуточным составам $\text{Li}_4\text{Zn}_6\text{Si}_4\text{O}_{16}$ — $-\text{Li}_8(\text{Zn}_2\text{Li}_2)\text{Si}_4\text{O}_{16}$. В связи с сомнениями в формулах был проведен качественный химический анализ исследуемых кристаллов (В. В. Лидер), в результате которого обнаружены Zn, Ge и Mn, и в следующий синтез электронной плотности были введены f -кривые нейтральных атомов Mn и O, что привело к дальнейшей дифференциации высот пиков на картах $\rho_2(xyz)$. Серия разностных синтезов позволила с большой уверенностью отождествить сильные максимумы с Zn, Ge и Mn, а также уточнить позиционные параметры структуры при $R_F \approx 0,20$. Переход (на этой стадии) к голоэдри

Таблица 2

ZnMnGeO_4 . Координаты атомов

АТОМ	x/a	y/b	z/c	АТОМ	x/a	y/b	z/c
Zn	0	0	0	O ₁	0,163	0,029	0,276
Mn	0,280	0,250	0,988	O ₂	0,091	0,250	0,779
Ge	0,096	0,250	0,433	O ₃	0,447	0,250	0,219

не увеличил существенно коэффициент расходимости структуры (в пределах $\sim 23\%$), и поэтому дальнейшее уточнение структуры велось в рамках ф.г. $Pnma$, метод наименьших квадратов снизил R до 0,096, а с учетом индивидуальных тепловых поправок — до 0,078. Уточнение кратности положений и подтвердило распределение катионов Zn, Ge, Mn по соответствующим позициям, вытекающим из синтезов электронной плотности.

Заключительные координаты сведены в табл. 2, а отвечающие им межатомные расстояния — в табл. 3. Таким образом, прямая расшифровка кри-

Таблица 3

ZnMnGeO_4 . Межатомные расстояния

Ge-тетраэдр		Zn-октаэдр	Mn-октаэдр
Ge — O ₁ 1,759 (2)	O ₁ — O ₂ 2,996 (2)	Zn — O ₁ 2,252 (2)	Mn — O ₁ * 2,155 (2)
O ₂ 1,746	O ₁ * 2,788	O ₂ 2,167 (2)	O ₁ 2,371 (2)
O ₃ 1,779	O ₃ 2,719 (2)	O ₃ * 2,195 (2)	O ₂ 2,296
	O ₂ — O ₃ 2,949		O ₃ 2,155

Примечание: Звездочкой помечены атомы, связанные с базисными элементами симметрии.

сталлической структуры соединения привела (в рамках ф.г. $Pnma$) к не предусмотренной (в изучаемой системе) формуле ZnMnGeO_4 при полном отсутствии легкого катиона Li. Соединение кристаллизуется в структурном типе оливина, также не встречавшемся в системе $\text{A}_2\text{O}—\text{ZnO}—\text{GeO}_2(\text{SiO}_2)—\text{H}_2\text{O}$ (⁵, ⁶). Оба переходных катиона и Zn, и Mn локализуются в октаэдрах; менее крупный Ge — в тетраэдре. В характерной оливиновой ленте Zn-октаэдры составляют стержень ленты, а Mn-октаэдр располагаются на зубцах, и структурный мотив полностью повторяет структуру тефроита — глаукохроита, но никак не Li_3PO_4 , как то было принято в (¹).

Ретроспективный взгляд (в свете проведенной расшифровки) на диаграмму фазовых равновесий (¹) и табл. 1 позволяет сделать два замечания: при более пристальном изучении индивидуальности фаз в системе $\text{A}_2\text{O}—\text{ZnO}—\text{SiO}_2(\text{GeO}_2)$ может оказаться, что $\gamma^{\text{II-}}$, $\gamma^{\text{I-}}$, $\beta^{\text{I-}}$ -фазы не что иное,

как видоизмененный Zп-оливин, причем предполагаемое вхождение Li в структуру не имеет места, и, как следствие, лишены основания предположения о тождестве структур этих фаз со структурой Li_2PO_4 ; несомненно нуждается в более строгом рассмотрении и вопрос о химических формулах этих фаз.

Институт кристаллографии им. А. В. Шубникова
Академии наук СССР
Москва

Поступило
8 VIII 1973

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ A. R. West, F. P. Glasser, J. Material Sci., 5, 557 (1970). ² Э. А. Кузьмин, В. В. Илюхин, Н. В. Белов, Кристаллография, 13, 976 (1968). ³ Э. А. Кузьмин, В. П. Головачев и др., Кристаллография, 18, 54 (1973). ⁴ В. И. Лютин, Э. А. Кузьмин и др., Сборн. Структура и свойства кристаллов, Владимир, 1973. ⁵ Б. Н. Литвин, Автореф. кандидатской диссертации, М., 1964. ⁶ И. П. Кузьмина, Автореф. кандидатской диссертации, М., 1966.