

Э. А. КУЗЬМИН, А. А. ПЕТРУНИНА, В. В. ИЛЮХИН, академик Н. В. БЕЛОВ

РАСШИФРОВКА ТРИКЛИННОЙ СТРУКТУРЫ С 195 ПАРАМЕТРАМИ ПО МЕТОДУ ВЕКТОРНЫХ ПОДСИСТЕМ КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ТИНАКСИТА

В 1960 г. в породах Мурунского массива (Северо-Западный Алдан) был открыт новый Na,K,Ca-титаносиликат, названный по составу тинакситом ⁽¹⁾. Первичное рентгеновское исследование А. А. Воронкова привело к триклинной ячейке: $a = 10,35$; $b = 12,17$; $c = 7,05$ Å; $\alpha = 91^\circ \pm 30'$;

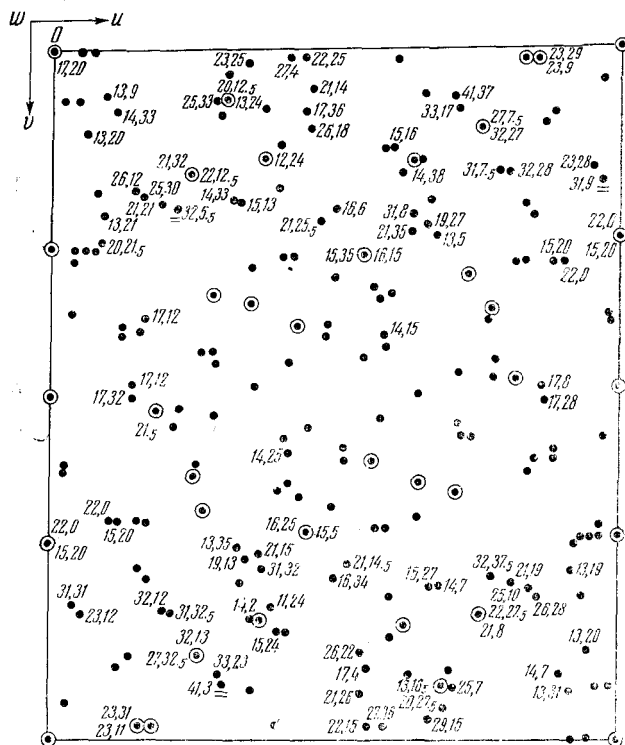


Рис. 1. $P(uvw)$ в точечном виде. Каждому пику мощностью более 13 (в относительной шкале) соответствует два числа: первое — вес (мощность) пика в относительной шкале, второе — через запятую — высота в $1/40$ долей оси c ; максимумы мощностью 10—13 единиц показаны точками; максимумы с весом менее 10 опущены

$\beta = 99^\circ 20' \pm 30'$; $\gamma = 92^\circ 30' \pm 30'$; $Z = 2$ единицы $\text{NaK}_2\text{Ca}_2\text{TiSi}_4\text{O}_{19}(\text{OH})$ (полный химический анализ проведен В. А. Молевой ⁽¹⁾).

Экспериментальный материал составили более 1500 ненулевых отражений $hk0 - hk6$ и $0kl - 2kl$ (MoK_α -излучение). Статистический анализ интенсивностей по интегральным кривым ⁽²⁾ и по моментам высшего порядка ⁽³⁾ не позволял сделать однозначного выбора между двумя федоровскими группами (ф.г.) $P\bar{1}$ и $P1$, и потому весь структурный анализ выпол-

нялся в рамках ф.г. $P1$. Значительное отклонение экспериментальных точек от теоретического распределения $N(z)$ в области малых z указывало на явную псевдопериодичность⁽⁴⁾, что существенно осложняло структурную расшифровку. Вероятностные оценки трехмерного патерсоновского фона⁽⁵⁾ также не оставляли надежды выделить одиночные пики взаимо-

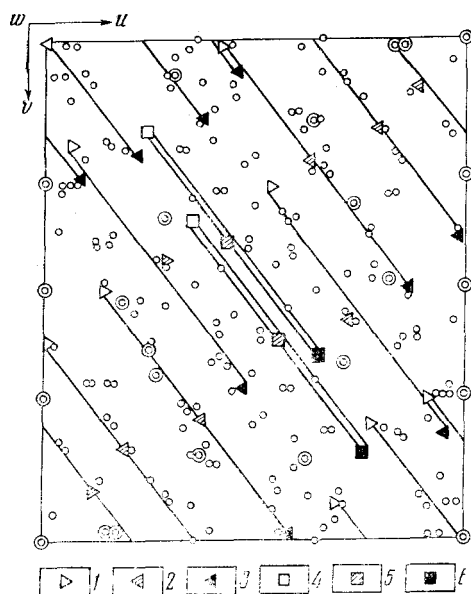


Рис. 2

Рис. 2. На $P(uvw)$ выделены линейки, параллельные вектору $r_1 (\equiv 32)$. 1 — левые концы линеек, 2 — середины, 3 — правые, 4—6 — то же для двух наложившихся линеек

Рис. 3. Векторная подсистема (в.п.)₁, соответствующая вектору $r_1 (\equiv 32)$: а — $M_3(r_1)$, б — то же, начало координат перенесено в точку — конец вектора r_1 . Выделены линейки, параллельные вектору r_2

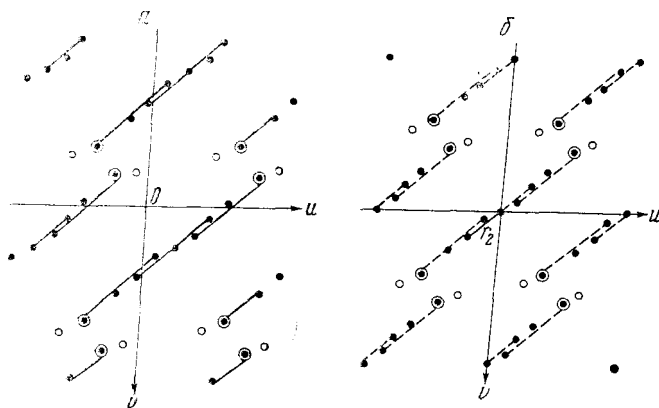
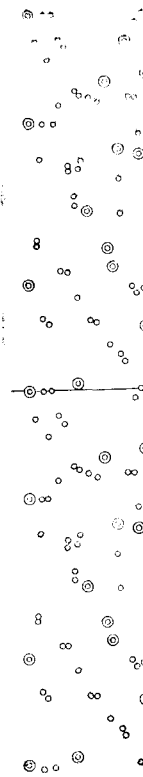
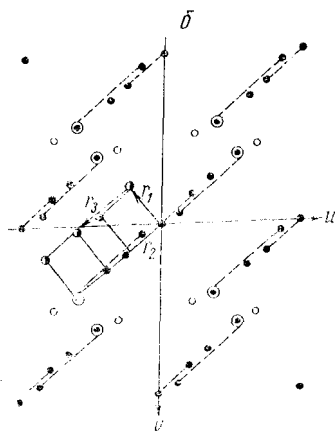
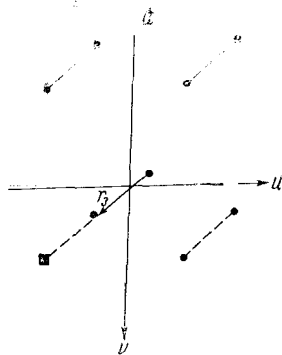


Рис. 3

действия, особенно в условиях участия в тинаксите, в его триклинной ячейке, 66 близких по рассеивающей способности атомов. Поэтому была использована методика кратных пиков, в частности разработанный в самое последнее время алгоритм векторных подсистем⁽⁶⁻⁸⁾, который (при расшифровке патерсоновских карт с кратными пиками $n_1, n_2, \dots, n_i$) позволяет через небольшой ряд ступеней перейти к векторной подсистеме i -го порядка, сводящейся к одной точке.

Содержимое триклинной ячейки тинаксита разбиваем на две различающиеся по рассеивающей способности (и степени «размазанности» пиков) группы атомов. Первая — A — включает 26 катионов (Ti, Si, K, Na, Ca), вторая — B — 40 анионов (O, OH). На рис. 1 в схематизированном точечном виде представлена трехмерная функция Патерсона $P(uvw)$.



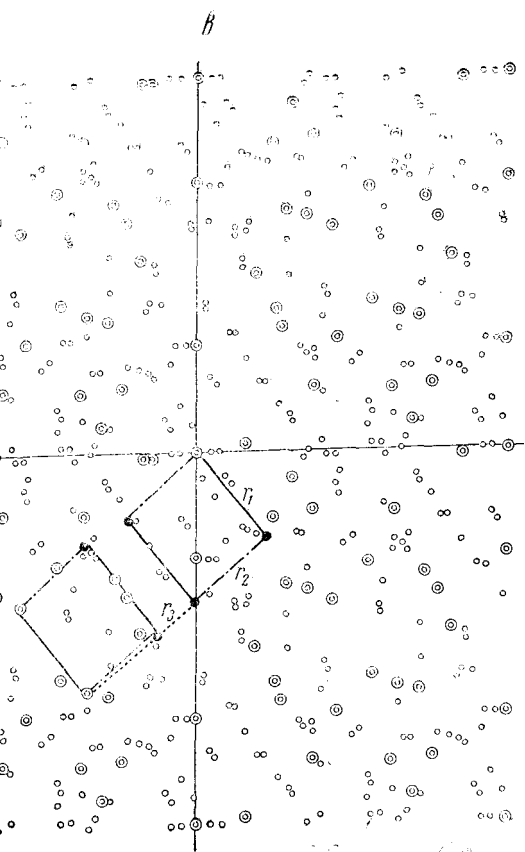


Рис. 4. *a* — (в.п.)₂; выделены линейки, параллельные γ_3 ; *b* — (в.п.)₁, выделен восьмиугольник, построенный на векторах γ_1 , γ_2 , γ_3 ; *в* — исходная в.с. с выделяющим многоугольником (максимумы с весом менее 11 опущены)

В роли первых векторов сдвига испытываются определяющиеся пиками: $3\ 2\ (26; 27; 7,5)^* \equiv \mathbf{r}_1$, $4\ 1\ (37; 11; 9)^* \equiv \mathbf{r}_1'$; $3\ 1\ (4; 9,5; 91,5)^* \equiv \mathbf{r}_1''$ — они подчеркнуты на рис. 1. По каждому из трех векторов строим M_3 (в точечном виде), и по числу выделяющихся линейек ⁽⁹⁾ устанавливаем примерную кратность исходного (для M_3) паттерсоновского максимума. Наибольшее количество линейек (13) выделилось для вектора $\mathbf{r}_1$ ($\equiv 3\ 2$) — рис. 2, т. е. в основной системе (о.с.) существует по меньшей мере 4 отрезка, равных и параллельных $\mathbf{r}_1$. Выбрав $\mathbf{r}_1$ за первый вектор сдвига, переходим по ⁽⁶⁾ к векторной подсистеме (в.п.)₁, соответствующей кратному вектору $\mathbf{r}_1$ и изображенной на рис. 3а (зачерпленные концы линеек рис. 2). Принимаем эту (в.п.)₁ за новую векторную систему со смещенным (по сравнению с исходной) началом на вектор $\mathbf{r}_1$ (рис. 3б). В ней в качестве вектора сдвига выбрали вектор $\mathbf{r}_2$ и строили $M_3(\mathbf{r}_2)$. Фиксируемые на ней точки (три) составляют векторную подсистему параллелограммов, построенных на векторах $\mathbf{r}_1$ и $\mathbf{r}_2$, и это будет (в.п.)₂ — рис. 4а, на которой оказалось возможным отыскать вектор $\mathbf{r}_3$ такой, что на $M_3(\mathbf{r}_3)$ сохраняется лишь одна точка (выделена на рис. 4а). И также одной точкой будет (в.п.)₃, а, следовательно, восьмиугольник (параллелепипед), построенный на векторах $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3$ (рис. 4б) будет единственным в исходной о.с. ⁽⁸⁾. Разложение по нему в.с. (рис. 4в) приводит к двум копиям о.с. (плюс ложные точки — следствие случайных совпадений); оставление одной копии осуществлено по рецептам ⁽¹⁰⁻¹²⁾.

Для большей уверенности в правильности полученного результата выполнено независимое разложение в.с. по уже неоднократно применявшейся методике двух произвольных пиков. Векторами сдвига были определяющиеся максимумами $3\ 1$ и $4\ 1$ (рис. 1). Полученные двумя различными способами копии о.с. хорошо коррелировали: 10 наиболее «сильных» точек совпадали почти идеально, еще у 9 положения достаточно близки. Координаты этих 19 точек после проверки по $P(uvw)$ были приняты за исходные при построении первого синтеза электронной плотности с $R = 0,45$. На этом этапе всем атомам приписывалась одна рассеивающая способность, равная f_{Si} . На последующих этапах последовательно подключены еще 27 из копий о.с. (их положения совпадали в пределах ошибки), в первую очередь те, которые также проявлялись на синтезах $\rho(xyz)$ и которым соответствовали паттерсоновские векторы в $P(uvw)$. На этапе с 46 точками оказалось возможным осуществить дифференциацию атомов по сортам и ликвидировать «лишние» атомы. «Проявление» нехватавших атомов, построение первичной модели и уточнение координат всех атомов продолжалось по синтезам $\rho(xyz)$ до $R = 0,19$. Уточнение методом наименьших квадратов коэффициента приведения к общей шкале (K), индивидуальных слоевых множителей K_i и общей тепловой поправки ($B_{общ}$) снизило R_{hkl} до 0,10 в рамках ф.г. P1. Заключительные координаты 66 базисных атомов (195 координатных параметров) приведены в ⁽¹³⁾.

Институт кристаллографии
Академии наук СССР
Москва

Поступило
12 V 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Ю. Г. Рогов, В. П. Рогова и др., ДАН, 162, № 3 (1965). ² E. R. Howells et al., Acta crystallogr., 3, 210 (1950). ³ F. Foster, A. Hargreaves, Acta crystallogr., 16, 1124 (1963). ⁴ В. В. Илюхин, А. В. Никитин, Кристаллография, 8, № 1, 5 (1963). ⁵ В. В. Илюхин, Н. В. Белов, Кристаллография, 16, № 6, 1134 (1971). ⁶ Э. А. Кузьмин, В. В. Илюхин, Н. В. Белов, ЖСХ, 12, № 4 (1971). ⁷ Э. А. Кузьмин, В. В. Илюхин, Н. В. Белов, ДАН, 201, № 5 (1971). ⁸ Э. А. Кузьмин, В. В. Илюхин, Н. В. Белов, ДАН, 206, № 2 (1972). ⁹ Э. А. Кузьмин, В. В. Илюхин, Н. В. Белов, ЖСХ, 11, № 5, 943 (1970). ¹⁰ М. Бюргер, Векторное пространство и структура кристаллов, ИЛ, 1961. ¹¹ Э. А. Кузьмин, В. В. Илюхин, Н. В. Белов, ДАН, 193, № 3 (1969). ¹² Э. А. Кузьмин, В. В. Илюхин, Н. В. Белов, ДАН, 205, № 2 (1972). ¹³ А. А. Петрунина, Автореф. кандидатской диссертации, М., 1972.

* Координаты даны в $1/120$ долях осей ячейки.