

Ю. Н. ДРОЗДОВ, Э. А. КУЗЬМИН, В. В. ИЛЮХИН,
академик Н. В. БЕЛОВ

**РАСПИФРОВКА КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ
 $\text{Na}_{1-x}\text{Nb}_2\text{Ti}[\text{Si}_2\text{O}_7]_2[\text{PO}_4]_2\text{O}_3\text{F}$ МЕТОДОМ ВЕКТОРНЫХ ПОДСИСТЕМ**

Природная фаза примерного состава $\text{Na}_{1-x}(\text{Nb}, \text{Ti})_{4-x}\text{P}_2\text{Si}_4\text{O}_{25}(\text{OH}, \text{F})$ (А. П. Хомяков, Ловозеро) * относится к триклинной сингонии (¹). В элементарной ячейке ($a=5,53\pm 0,02$; $b=7,16\pm 0,03$; $c=14,55\pm 0,06$ Å; $\alpha=94,5^\circ\pm 0,5^\circ$; $\beta=90^\circ\pm 0,5^\circ$; $\gamma=90^\circ\pm 0,5^\circ$) содержится одна формульная единица.

Трехмерная функция Патерсона $P(uvw)$ построена по 1400 независимым рефлексам $0kl-3kl$ (КФОР, MoK_α -излучение), оцененным по шкале марок почернения с шагом $2^{1/4}$. Статистические характеристики распреде-



Рис. 1. $P(uvw)$ в точечном виде; возле каждого пика две цифры: первая — мощность максимума в относительных единицах, вторая (через запятую) — высота u в сотых долях оси a ячейки. Выделены пики — концы векторов сдвига — I и II. Тонкими сплошными линиями показаны пятерки пиков, приведшие к возникновению на M_5 (рис. 26) слабых максимумов

ления нормализованных амплитуд по программе «Рентген-70» не позволяли однозначно сделать выбор между федоровскими группами $P1$ и $P\bar{1}$, и поэтому анализ межатомной функции проводился в рамках ацентричной — $P1$.

Низкая симметрия и относительно большое число атомов с близкой рассеивающей способностью (в исходной формуле предполагалось статистическое размещение Nb и Ti), отсутствие точных знаний о составе минерала заставило обратиться к методике векторных подсистем, основанной на представлении функции Патерсона в виде векторной системы отрезков (³, ⁴).

За исходный (первый вектор сдвига) был выбран вектор до самого сильного пика в общем положении (I на рис. 1). Согласно (⁵), переход

* Минерал получил название вуоннемит.

к векторной подсистеме отрезков, равных и параллельных отрезку I , осуществляем путем построения (программа «Кристалл») функций минимализации $M_3(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_1) = M\{M_2(\mathbf{r}_1) [M_2(\mathbf{r}_1)]\}$ (метод параллельного вектора), см. рис. 2а. Однако большое число точек, оставшихся на $M_3(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_1)$ при объединении некоторых из них в тройки, заставило более тщательно проанализировать исходную функцию Патерсона $P(uvw)$. Наличие в синтезе сильного максимума II (рис. 1) в точке $\mathbf{r}_{II} = 2\mathbf{r}_I$, согласно (6), позволяло

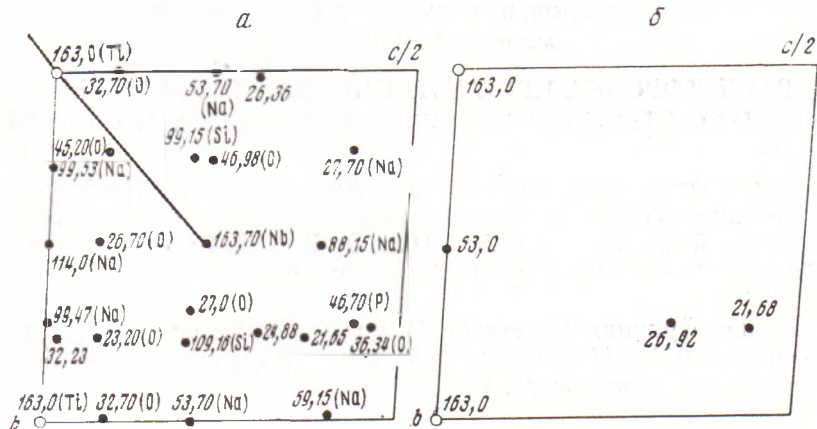


Рис. 2. а — независимая часть функции $M_3(\mathbf{r}_1)$. Первые две цифры у каждого пика — как на рис. 1, в скобках — атомы выделенной модели. б — независимая часть $M_5(\mathbf{r}_1)$

локализовать в векторном пространстве пятерки максимумов и делало наиболее вероятным присутствие в основной системе троек атомов, расположенных на одной прямой. И тем самым по рецептам (6) целесообразно перейти к векторной подсистеме одноименных концов троек * путем построения функции M_5 (рис. 3). На экспериментальной карте M_5 (рис. 2б), начало векторной подсистемы выбрано в патерсоновском цент-



Рис. 3. Теоретическая диаграмма: тройки атомов в основной системе (а) и отвечающие им пятерки в векторной системе (б)

ре симметрии M_5 , т. е. на конце вектора $2\mathbf{r}_I = \mathbf{r}_{II}$ (ср. рис. 3б, точка O'). Сохраняется мощный пик $163(0, 0, 0)$, пик $53(0, 1/2, 0)$ и два более слабых, на этом этапе они не были приняты в расчет и, таким образом, необходимо было расшифровать векторную подсистему из двух точек. Их локализация задает положение (в исходной основной системе) двух троек (см. рис. 3), т. е. 6 атомов. Этого фрагмента структуры, вообще говоря, достаточно для построения M_5 и выделения всей структуры, однако в данном конкретном случае взаимное отстояние на $b/2$ не давало уверенности в правильности полученной модели. Поэтому мы вернулись к M_3 (рис. 2а) и, принимая ее за новую функцию Патерсона (всего 22 максимума), раскрыли соответствующую векторную систему по рецепту (7). Предварительная модель структуры в рамках симметрии $P1$ содержала (см. рис. 2а) все атомы, кроме 5 атомов O , которые были локализованы на первом же синтезе $\rho(xyz)$ при $R=30\%$.

* Мы опускаем анализ возникающих при этом ложных точек из-за наличия, например, в основной системе (помимо троек) еще и пар атомов, отстоящих на вектор $2\mathbf{r}_I$.

Уточнение методом наименьших квадратов коэффициента K приведения к абсолютной шкале слоевных множителей K_1 , общей тепловой поправки B , координатных и тепловых параметров (табл. 1) снизило R -фактор до 8,8%. Установленная в процессе расшифровки формула минерала $\text{Na}_{11}\text{Nb}_2\text{Ti}[\text{Si}_2\text{O}_7][(\text{PO}_4)_2\text{O}_3]\text{F}$ содержит три цветных катиона вместо предполагаемых четырех и одиннадцать атомов Na (вместо 10), а также анион F (см. табл. 1, подробнее в (1)).

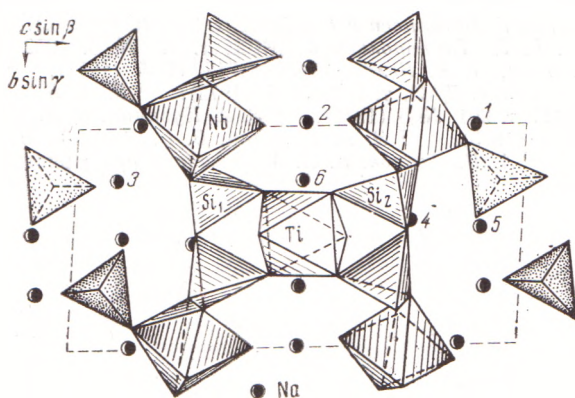


Рис. 4. Проекция структуры в полиэдрах на плоскость (100). Выделены наобокремнекислородные сетки, параллельные (001) и окружающие натритиановые сердечники (ср. иннэлит (8))

Ретроспективный взгляд на процесс расшифровки указывает, что использованная для построения M_3 (и для выделения структуры) тройка была тройкой Nb—Ti—Nb, а вторая, отстоящая от нее на $1/2b$, включала три катиона Na—Na—Na. Слабые пики на M_3 , отброшенные в процессе анализа, возникают за счет случайного объединения патерсоновских максимумов в такую же «пятерку», параллельную исходной. Сама пятерка выделена на $P(uvw)$, см. рис. 1, тонкой линией, а составляющие ее пики (отмечены стрелками) отвечают пикам (Nb, Ti) — O.

Таблица 1

Позиционные и тепловые параметры базисных атомов

Атом	x/a	y/b	z/c	B_j	$ k_j $	Атом	x/a	y/b	z/c	B_j	e_j
Nb	0,699	0,008	0,716	0,55	35,7	O ₂	0,050	0,195	0,252	0,37	4,9
Ti	0,000	0,500	0,500	0,55	16,2	O ₃	0,558	0,173	0,256	0,44	5,3
Si ₁	0,815	0,280	0,302	0,06	12,0	O ₄	0,164	0,301	0,575	0,02	5,0
Si ₂	0,200	0,294	0,685	0,06	12,2	O ₅ =F	0,276	0,503	0,422	0,27	4,7
P	0,686	0,243	0,933	0,20	11,9	O ₆	0,316	0,014	0,405	0,57	5,1
Na ₁	0,199	0,007	0,866	1,16	8,0	O ₇	0,743	0,070	0,872	0,31	5,2
Na ₂	0	0	0,500	1,20	8,2	O ₈	0,838	0,225	0,029	1,14	4,1
Na ₃	0,248	0,236	0,081	1,29	7,4	O ₉	0,768	0,426	0,891	0,54	4,5
Na ₄	0,709	0,491	0,735	0,83	7,6	O ₁₀	0,408	0,241	0,943	0,85	4,1
Na ₅	0,186	0,482	0,899	0,99	7,2	O ₁₁	0,471	0,210	0,719	0,55	5,2
Na ₆	0,501	0,258	0,499	0,89	7,7	O ₁₂	0,983	0,183	0,729	0,93	4,8
O ₁	0,835	0,290	0,416	0,17	5,5	O ₁₃	0,202	0,507	0,734	0,62	4,2

«Кристаллохимия» нового титанонниобата отчетливо выступает на рис. 4. Можно говорить об аналогии с иннэлитом (ломоносовитом): цветной атом в сердечнике пакета и в его панцирях, в первом чередуются Ti с Na, во-вторых, кислородный Nb и Si. Между пакетами — «линейка» из PO₄-тетраэдров, взаимосвязанных пустым октаэдром.

Авторы приносят глубокую благодарность Н. Г. Баталиевой и А. А. Воронкову за интерес к работе и участие в обсуждении результатов.

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

Поступило
9 I 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Ю. Н. Дроздов, Н. Г. Баталиева и др., ДАН, т. 216, № 1 (1972). ² В. И. Андрианов, З. Ш. Сафина, Б. Л. Тарнопольский, ЖСХ, т. 12, № 6, 1052 (1971). ³ Э. А. Кузьмин, В. В. Илюхин, Н. В. Белов, ЖСХ, т. 12, № 4 (1971). ⁴ Э. А. Кузьмин, В. В. Илюхин, Н. В. Белов, ДАН, т. 207, № 5 (1972). ⁵ Э. А. Кузьмин, В. В. Илюхин, Н. В. Белов, ДАН, т. 201, № 5 (1971). ⁶ Э. А. Кузьмин, В. В. Илюхин, Н. В. Белов, ЖСХ, т. 14, № 4 (1973). ⁷ Э. А. Кузьмин, В. В. Илюхин, Н. В. Белов, ДАН, т. 193, № 3 (1970). ⁸ А. Н. Чернов, Б. А. Максимов и др., Кристаллография, т. 16, № 1, 80 (1971).