

СТРУКТУРА НЕОРГАНИЧЕСКИХ
СОЕДИНЕНИЙ

УДК 548.736

НОВЫЙ КАРКАСНЫЙ ВОДНЫЙ СИЛИКАТ $K_3Sc[Si_3O_9] \cdot H_2O$,
РОДСТВЕННЫЙ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОМУ БЕЗВОДНОМУ
 $K_3Ho[Si_3O_9]$, И СИММЕТРИЙНЫЙ АНАЛИЗ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА
С ПРЕДСКАЗАНИЕМ СТРУКТУР

© 2013 г. Е. Л. Белоконева, А. П. Зорина, О. В. Димитрова

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

E-mail: elbel@geol.msu.ru

Поступила в редакцию 05.09.2012 г.

В гидротермальных условиях получены кристаллы нового каркасного силиката $K_3Sc[Si_3O_9] \cdot H_2O$, пр. гр. $Pm2_1n$ (нестандартная установка – пр. гр. $Pmn2_1 = C_{2v}^7$). Структура определена без предварительного знания химической формулы, и установлена ее абсолютная конфигурация. Она близка к исследованной ранее высокотемпературной фазе $K_3Ho[Si_3O_9]$, полученной при нагревании $K_3HoSi_3O_8(OH)_2$, что объясняется специфическими условиями синтеза и заменой скандий-гольмий. Симметричный анализ показал, что причиной фазового перехода является завышенная локальная симметрия блока (стержня), он относится к переходу I рода типа порядок–беспорядок и одновременно смещения. Приведен ряд предсказанных структур, в которых размножение простейших и высокосимметричных слоев с блоками осуществляется разными элементами симметрии.

DOI: 10.7868/S002347611304005X

ВВЕДЕНИЕ

Синтез, изучение строения и свойств силикатов с редкоземельными элементами ведется на протяжении многих лет. Получены интересные результаты как в отношении особенностей их кристаллохимии, так и в практических приложениях. Ряд редкоземельных элементов, начинающийся с La, имеет аналоги, расположенные в группе выше, Y и Sc. Известно их рассмотрение как единых элементов в отношении химии и кристаллохимии (Sc – “самый легкий аналог” REE-элементов). Положение Sc как элемента-аналога REE, обладающего наименьшим ионным радиусом и наиболее простым электронным строением, привлекает к нему особое внимание. Также интерес к кристаллохимии Sc-соединений вообще и Sc-силикатов в частности определяется их недостаточной изученностью.

Согласно минералогической базе данных (www.mindat.org), среди природных соединений известны четыре минерала-силиката со Sc в собственной кристаллохимической позиции: тортейтит $Sc_2Si_2O_7$, бацит $Be_3Sc_2Si_6O_{18}$, кристиансенит $Ca_2ScSn(Si_2O_7)(Si_2O_6OH)$ и скандиобабингтонит $Ca_2(Fe, Mn)ScSi_5O_{14}$. В некоторых других соединениях Sc занимает позицию изоморфно с Al или Mn. Известны некоторые синтетические силикаты со Sc и Na: $Na_3ScSi_2O_7$, $Na_4Sc_2Si_4O_{13}$ и $Na_5ScSi_4O_7$, три бората $ScBO_3$, $Na_3Sc_2(BO_3)_3$ и $Sr_3Sc(BO_3)_3$; более богата соединениями группа фосфатов, содержащих в качестве катионов Sc, Na и Sc, Li и Sc, согласно базе данных неорганических соединений ICSD (www.fiz-karlsruhe.de/icsd.html).

В настоящей работе приведены результаты гидротермального синтеза в боросиликатной системе, исследования кристаллической структуры нового каркасного Sc-силиката $K_3Sc[Si_3O_9] \cdot H_2O$ (I), сравнительный анализ его строения с родственным ему высокотемпературным редкоземельным соединением $K_3Ho[Si_3O_9]$ (II) [1] и предсказаны структурные разновидности на основе OD-теории (order–disorder).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез и свойства кристаллов. Монокристаллы нового силиката $K_3Sc[Si_3O_9] \cdot H_2O$ получены в гидротермальных условиях в стандартных автоклавах объемом 5–6 см³, футерованных фторопластом. Параметры синтеза: $t = 270–280^\circ C$ и $P \sim 70$ атм; нижний предел температуры ограничен кинетикой гидротермальных реакций, верхний – возможностями аппаратуры. Продолжительность опытов (18–20 сут) определялась из расчета полного завершения реакции. Коэффициент заполнения автоклава выбирали таким образом, чтобы давление оставалось постоянным. Весовое соотношение оксидов $Sc_2O_3 : B_2O_3 : SiO_2 = 2 : 3 : 1$. В качестве минерализаторов в растворе присутствовали ионы K^+ , Cl^- и CO_3^{2-} в концентрации ~20 мас. %. Опыт I – монофазный. Кристаллы были бесцветные, мелкие, мутные, иногда прозрачные, имели форму прямоугольных параллелепипедов, вытянутых вдоль одного направления; встречались также их сростки размером до

Таблица 1. Кристаллографические данные, характеристики эксперимента и результаты уточнения структуры $K_3Sc[Si_3O_9] \cdot H_2O$ (I)

<i>M</i>	390.53
Сингония, пр. гр., <i>Z</i>	Ромбическая, $Pm2_1n$, 4
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> , Å	13.8797(9), 12.7441(9), 5.7276(4)
<i>V</i> , Å ³	1013.1(1)
<i>D_x</i> , г/см ³	2.560
Излучение, λ, Å	MoK _α , 0.71073
μ, мм ⁻¹	2.342
<i>T</i> , К	293
Размер образца, мм	0.019 × 0.102 × 0.112
Дифрактометр	Oxford Diffraction, Gemini-R
Тип сканирования	ω
θ _{max}	40.81
Пределы <i>hkl</i>	−25 ≤ <i>h</i> ≤ 25, −23 ≤ <i>k</i> ≤ 22, −9 ≤ <i>l</i> ≤ 10
Количество рефлексов измеренных/независимых/рефлексов с $I \geq 1.96\sigma(I)/R_{int}$	12351/6227/5144/0.0409
Метод уточнения	МНК по $F^2(hkl)$
Весовая схема	$1/[\sigma^2(F_o)^2 + (0.0952P)^2 + 3.8694P]$, $P = [\max(F_o)^2 + 2(F_c)^2] / 3$
Число параметров	176
<i>R_{all}</i>	0.0848
<i>R_{gt}</i> , <i>R_{wgt}</i>	0.0691, 0.1887
<i>S</i>	1.028
Δρ _{min} /Δρ _{max} , э/Å ³	−2.145/1.511
Программы	SHELX

~0.15 × 0.15 × 0.25 мм. Дифрактограмма не имела аналогов в базе данных PDF. Оценочный тест на генерацию второй гармоники, выполненный с помощью импульсного ИАГ:Nd-лазера по схеме “на отражение” [2], давал слабый, но значимый сигнал, который свидетельствовал об ацентричности кристаллической структуры. Состав кристаллов I был определен в результате рентгено-спектрального анализа, выполненного в лаборатории локальных методов исследования вещества МГУ на микронзондовом комплексе на базе растворного электронного микроскопа Jeol JSM-6480LV. Он показал присутствие атомов К, Sc и Si.

Рентгеноструктурное исследование. Первоначально определение параметров элементарной ячейки кристаллов I проводили на дифрактометре Xcalibur S с CCD-детектором, исследуя зерна габитуса, близкого к кубическому (укороченные прямоугольные параллелепипеды), однако все рефлексывы были диффузными, что не позволило установить симметрию и ячейку. Лишь на небольшой, прозрачной, очень тонкой прямоугольной

пластинке — фрагменте прямоугольного параллелепипеда — удалось определить параметры, которые указывали на аналогию с исследованным ранее силикатом $K_3HoSi_3O_9$ (II) [1]. Несмотря на то что выбранный после ряда проб кристалл был наиболее упорядоченным, наблюдалась диффузность некоторых рефлексов. Экспериментальный набор для определения структуры получили на дифрактометре Oxford Diffraction Gemini-R в полной сфере обратного пространства. Обработка данных выполнена с использованием программы CrysAlis. Погасания рефлексов определяли пр. гр. $Pm2_1n$ (нестандартная установка — пр. гр. $Pmn2_1 = C_{2v}^7$), что совпадало с данными о структуре II. Рефлексывы были усреднены в соответствующем дифракционном классе без учета фриделевых пар в связи с ацентричностью исследуемых кристаллов. Задание начальных позиций атомов К, Si и Sc (Ho) с соответствующими координатами, исходя из предполагаемой структурной аналогии [1], не дало положительного результата. Структура определена прямыми методами с использованием комплекса программ SHELXS и начальной формулы $K_3ScSi_3O_9$. Найден один базисный атом Sc в общей позиции аналогично атому Ho в структуре II. Методом последовательных приближений из разностных синтезов Фурье определены три атома Si в общих позициях и пять атомов К в общих и частных положениях. Атомы О получены на основе координации Sc (октаэдр) и Si (тетраэдр), они же координировали атомы К. Анализ полученной модели показал, что, несмотря на чуть меньшие параметры ячейки кристалла I и заметно различающиеся координаты атомов, новая фаза близка по своей структуре к исследованному ранее соединению II. Уточнение позиционных и тепловых анизотропных параметров выполнено с использованием комплекса программ SHELXL с учетом аномального рассеяния Mo-излучения. На разностном синтезе электронной плотности проявились дополнительные пики в частных позициях, отвечавшие по рассеивающей способности атому О и представлявшие собой молекулы воды, которых не было в кристалле II, поскольку они координировали лишь по три атома К на больших расстояниях. Далее на разностном синтезе электронной плотности проявились слабые пики вблизи атомов К1, К3 и К5. Была уточнена модель расщепления позиций этих атомов. Заселенности дополнительных позиций найдены путем пошаговых заданий их доли к основным позициям, исходя из минимального значения фактора расходимости, уточнялись координаты и тепловые параметры атомов. На конечном разностном синтезе электронной плотности величины остаточных пиков были равны фоновым ошибкам. Поправка на поглощение для кристалла I не вводилась, так как была пренебрежимо мала (табл. 1). Около 30 слабых от-

Таблица 2. Координаты и эквивалентные изотропные тепловые параметры базисных атомов в структуре $K_3Sc[Si_3O_9] \cdot H_2O$ (I)

Атом	<i>s.o.f.</i>	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>	$U_{эКВ}$
Sc1	1.0	-0.24254(5)	-0.20781(6)	-0.35729(11)	0.00945(10)
K1	0.85	-0.23610(11)	-0.03973(9)	-0.84927(18)	0.0191(2)
K1'	0.15	-0.1909(11)	-0.0339(11)	-0.844(2)	0.043(2)
K2	0.5	0.0000	-0.33228(13)	-0.3659(3)	0.0231(3)
K3	0.475	0.0000	-0.54309(14)	0.1409(3)	0.0296(3)
K3'	0.025	0.0000	-0.563(3)	0.256(6)	0.025(5)
K4	0.5	-0.5000	-0.32501(18)	-0.3595(3)	0.0357(4)
K5	0.45	0.0000	-0.05261(17)	-0.1845(4)	0.0330(4)
K5'	0.05	0.0000	-0.105(2)	-0.322(4)	0.041(5)
Si1	1.0	-0.11325(7)	-0.28195(9)	-0.85795(19)	0.01026(18)
Si2	1.0	-0.38341(7)	-0.25195(10)	-0.85571(19)	0.01051(18)
Si3	1.0	-0.26410(8)	-0.42416(9)	-0.66433(18)	0.01112(17)
O1	1.0	-0.1338(2)	-0.2086(3)	-0.6337(5)	0.0158(5)
O2	1.0	-0.2219(3)	-0.0470(2)	-0.3452(5)	0.0172(5)
O3	0.5	0.0000	-0.3225(3)	-0.8581(8)	0.0143(7)
O4	1.0	-0.3488(2)	-0.2039(3)	-0.0973(6)	0.0198(5)
O5	1.0	-0.1348(2)	-0.2267(3)	-0.1003(5)	0.0167(5)
O6	1.0	-0.1682(2)	-0.3966(2)	-0.8256(5)	0.0161(5)
O7	1.0	-0.3516(3)	-0.1860(3)	-0.6270(6)	0.0177(5)
O8	1.0	-0.3549(3)	-0.3763(2)	-0.8198(6)	0.0181(6)
O9W	0.5	-0.5000	-0.0434(5)	-0.6179(12)	0.0355(14)
O10	1.0	-0.2583(3)	-0.3679(2)	-0.4183(6)	0.0173(5)
O11	0.5	-0.5000	-0.2543(6)	-0.8689(10)	0.0285(12)
O12W	0.5	0.0000	-0.0501(5)	-0.6739(12)	0.0326(13)

ражений, имевших невязки, были удалены из обширного массива данных. При уточнении выяснилось, что параметр Флэка $x = 0.98$, т.е. абсолютная конфигурация структуры отвечает инвертированной. Учет этого факта понизил фактор расходимости с $R = 0.0735$ до 0.071 , параметр Флэка стал равен $0.028(5)$. Удаление еще 18 слабых отражений дало заключительный фактор расходимости $R = 0.0691$ при $S = 1.028$ (табл. 1). При этом количество рефлексов на уточняемый параметр равнялось 29. Относительно высокий фактор расходимости обусловлен качеством кристаллов и особенностями их структуры, рассмотренными ниже, в то же время величина S почти идеальна, что говорит о правильности структурной модели.

Кристаллографические данные, характеристики эксперимента и результаты уточнения структуры приведены в табл. 1, координаты и тепловые параметры атомов – в табл. 2, основные межатомные расстояния – в табл. 3. Информация о структуре имеется в банке данных ICSD (депонент № 424950).

Таблица 3. Основные межатомные расстояния d между катионами и анионами в структуре $K_3Sc[Si_3O_9] \cdot H_2O$ (I)

Sc-октаэдр		Si1-тетраэдр	
связь	$d, \text{Å}$	связь	$d, \text{Å}$
Sc–O2	2.070(3)	Si1–O5	1.585(3)
Sc–O10	2.081(3)	Si1–O1	1.614(3)
Sc–O4	2.097(3)	Si1–O3	1.655(2)
Sc–O5	2.112(3)	Si1–O6	1.659(3)
Sc–O1	2.181(3)		
Sc–O7	2.187(4)		
Si2-тетраэдр		Si3-тетраэдр	
связь	$d, \text{Å}$	связь	$d, \text{Å}$
Si2–O4	1.588(3)	Si3–O2	1.579(3)
Si2–O7	1.618(3)	Si3–O10	1.583(3)
Si2–O11	1.620(1)	Si3–O8	1.658(3)
Si2–O8	1.646(3)	Si3–O6	1.660(3)

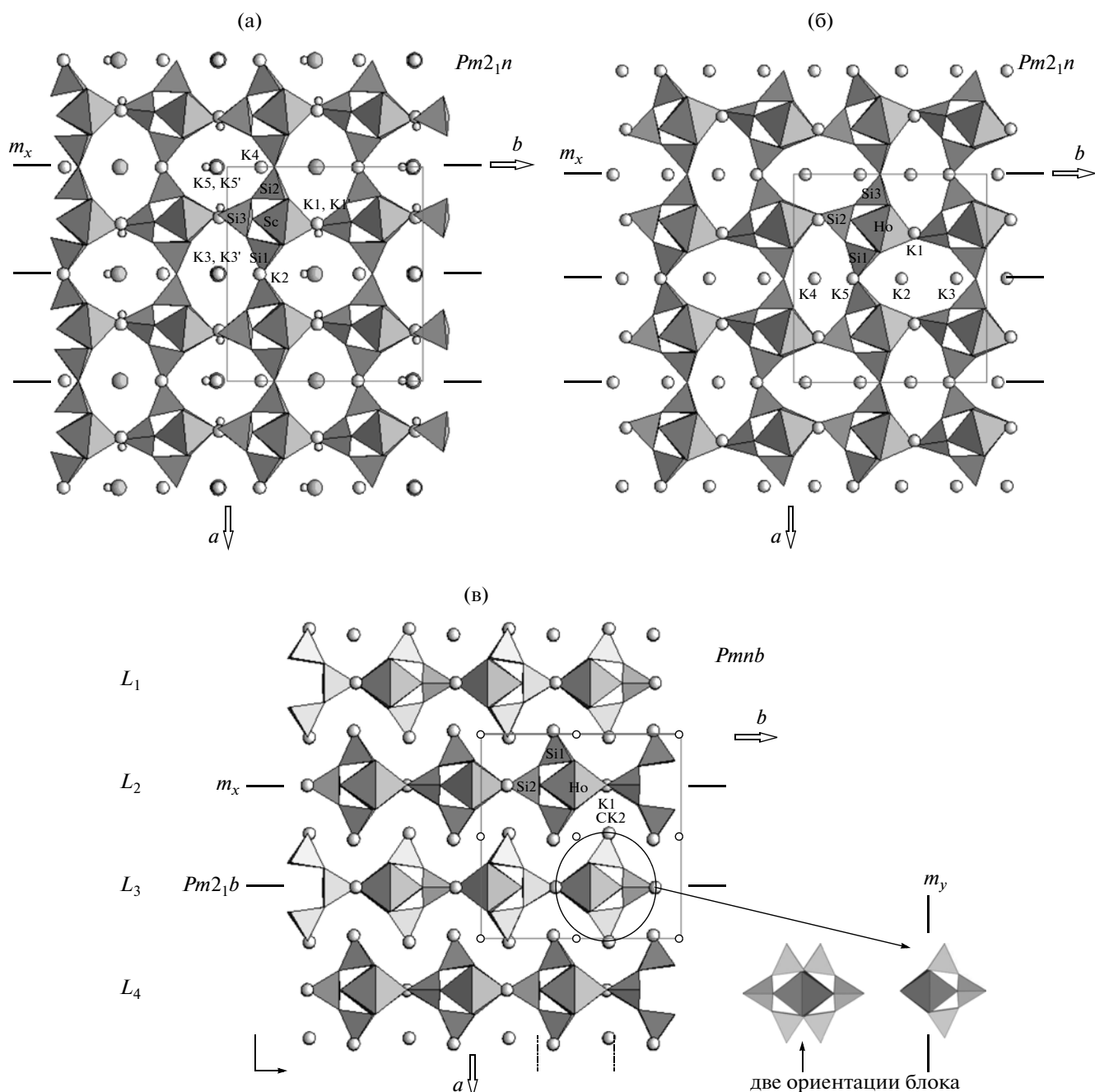


Рис. 1. Проекция кристаллических структур семейства Ho–Sc на плоскость ab : $K_3Sc[Si_3O_9] \cdot H_2O$ (а); $K_3Ho[Si_3O_9]$ (б); $K_3HoSi_3O_8(OH)_2$ (в). Атомы Sc и Ho в окружении атомов O изображены в виде октаэдров, атомы Si – в виде тетраэдров, атомы K – шарами, овалом выделен блок $[HoSi_3O_{10}]^{11-}$, даны его элементы псевдосимметрии и две возможные ориентации.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Описание структуры. В кристаллической структуре $K_3Sc[Si_3O_9] \cdot H_2O$ атомы Sc на расстоянии до 2.19 Å координированы шестью атомами кислорода (табл. 3), образующими более мелкий октаэдр, нежели более крупные атомы Ho в структуре $K_3Ho[Si_3O_9]$ с расстояниями Ho–O до 2.30 Å. Анионная часть структуры представлена атомами кремния в тетраэдрической координа-

ции с типичными межатомными расстояниями (табл. 3). Три независимых Si-полиэдра связаны вершинами в триортогруппы, которые в свою очередь объединяются зеркальной плоскостью m в трехзвенные цепочки волластонитового типа. Цепочки вытянуты вдоль оси a , по оси b в ячейке их две, а вдоль оси c они повторяются трансляционно. Если в анионный радикал включить и октаэдры (триортогруппа их “обнимает”) (рис. 1а), то

структура будет классифицироваться как обладающая смешанным (из двух типов полиэдров) каркасом, бесконечным по всем трем осям, в крупных полостях которого находятся атомы К и молекулы воды. Установленная абсолютная конфигурация структуры I отвечает конфигурации фазы $K_3Ho[Si_3O_9]$ II (рис. 1б), которая является высокотемпературной модификацией $K_3HoSi_3O_8(OH)_2$ (III) и была получена *in situ* на дифрактометре с высокотемпературной приставкой при 600°C [1]. Новый Sc-силикат получен в гидротермальных условиях, и температура синтеза была существенно ниже, тем не менее при неполной герметичности автоклава (“стравливание”) и выходе паров воды наружу имитируются высокотемпературные условия, что уже имело место в предыдущих опытах. Борофосфат $In[BP_2O_8] \cdot 0.8H_2O$, полученный ранее, имеет в структуре малое количество воды в отличие от фаз типа $NaMn(H_2O)_2[BP_2O_8]$, получающихся традиционно при гидротермальном синтезе [3]. Факт гидротермальных условий подтверждается вхождением молекул воды в структуры, в частности, для соединения I – в две позиции на зеркальных плоскостях *m* в полостях каркаса, ранее не занятые в соединении II. Важную роль в образовании аналогов высокотемпературной модификации играет ионный радиус элемента в октаэдре. Так, аналог высокотемпературной фазы были получены для REE-элементов с меньшими ионными радиусами (Lu, Ho, Tm), но при повышенной температуре 500°C, приближенной к фазовому переходу (ФП), и более высоких давлениях [4]. Непосредственно роль Sc как самого мелкого аналога REE-элементов будет рассмотрена ниже.

Атомы калия во всех трех структурах семейства находятся в крупных полостях, центрируя восьмичленные окна-кольца, образованные тетраэдрами и октаэдрами. Заселенности расщепленных позиций даны в табл. 2. Расстояние между позициями K1–K1' составляет 0.63 Å, обе они имеют координационное число КЧ = 7 с расстояниями К–О от 2.65 до 2.97 Å. Позиция K2 также имеет КЧ = 7 с расстояниями К–О от 2.69 до 2.88 Å. Расстояние между расщепленными позициями K3–K3' составляет 0.70 Å, при КЧ = 7 расстояния К–О варьируются от 2.73 до 2.99 Å. Позиция K4 имеет КЧ = 5 с расстояниями К–О от 2.87 до 3.05 Å. Расстояние между расщепленными позициями K5–K5' составляет 1.03 Å при КЧ = 6 и 5 с расстояниями К–О от 2.13 до 3.01 Å. Молекулы воды в структуре I, как и атомы К, занимают позиции в крупных пустотах.

Симметричный анализ фазового перехода. Структура $K_3HoSi_3O_8(OH)_2$, стабильная при обычных условиях, отличается от высокотемпературной, поскольку содержит триортогруппы, не объединенные в цепочки. В [1] дан сравни-

тельный кристаллохимический анализ обеих фаз, и ФП описан как реконструктивный, с “перескоком атома Si через ребро в соседний пустой тетраэдр”. Известно, что структурные ФП в кристаллах делятся на две категории – I и II рода – и различаются по механизму – переходы типа смещения и типа порядок–беспорядок [5]. Поэтому приведенное описание ФП требует уточнения и характеристики с точки зрения принятых современных классификаций.

Анализ ФП выполнен на основе топологосимметричного подхода теории OD-структур [6]. Рассмотрим исходную структуру III. Ее симметрия отвечает ромбической пр. гр. $Pmnb$. В ней можно выделить слои октаэдров и группировок триортотетраэдров на уровнях 1/4 и 3/4 по оси *a*. Согласно OD-теории, симметрия такого отдельно взятого слоя L_n (двумерно-бесконечной структурной единицы) с проходящей через него зеркальной плоскостью m_x отвечает частичной операции симметрии λ -PO (PO – Partial Operations) $Pm2_1b$ (рис. 1в). Следующий вдоль оси *a* такой же полярный слой L_{n+1} размножен центрами инверсии на уровне 1/2 по оси *a*. Из-за инверсии в чередующихся друг за другом слоях ориентация полярных группировок $[HoSi_3O_{13}]^{11-}$, состоящих из октаэдра и “обнимающих” его трех тетраэдров, противоположная, полярный слой размножен неполярно, и структура в целом неполярна (центросимметрична). В теории OD-структур говорилось, что структурные единицы могут быть двумерно-бесконечными (слой), одномерно-бесконечными (стержень) и нульмерно-бесконечными (блок). Рассмотрим полярную группировку – блок, который трансляцией вдоль оси *c* размножен в стержень и затем плоскостью *b* вдоль оси *b* размножен в слой, параллельный плоскости *bc*. Входящий в блок октаэдр имеет более высокую собственную симметрию (псевдосимметрию), отвечающую точечной группе $4/mmm$. Наиболее важным для объяснения ФП является существование в октаэдре локальной операции симметрии – зеркальной плоскости m_y , что делает равноправными два варианта ориентации триортогруппы: справа от плоскости в октаэдре или слева от плоскости (рис. 1в), в блоке и в стержне. При этом сами октаэдры двух соседних слоев расположены практически трансляционно вдоль оси *a*. Реализация второго симметрично-обусловленного варианта – слева от октаэдра – приводит к расположению триортогрупп друг под другом и их сочленению в цепочки с превращением OH-групп в атомы О (рис. 1а, 1б). Такой вариант оказывается предпочтительным при высокой температуре и определяет ФП в кристалле. В результате последующий и предыдущий слои имеют одинаковую полярность за счет одинаковой ориентации блока (стержня) $[HoSi_3O_{10}]^{11-}$, состоящего из октаэдра и

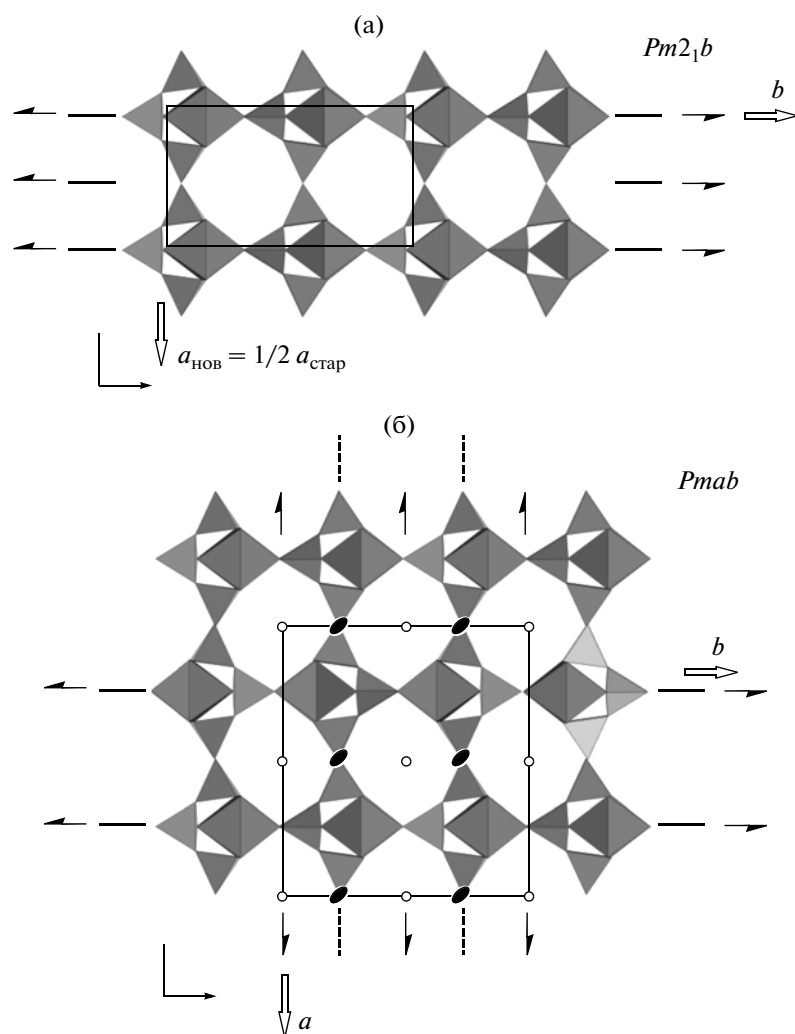


Рис. 2. Предсказанные структуры в семействе Ho–Sc со слоями с симметрией $Pm2_1b$ и исходным параметром b : размножение слоев плоскостью m_x (а); осью z_z (б).

трех тетраэдров, вдоль оси b . Новый способ составления пар слоев L_n, L_{n+1} отвечает зеркальной плоскости m_x , структура полярна и имеет пр. гр. $Pm2_1n$, но зеркальная плоскость уже иная: она не проходит через слой, а размножает слои. В первом варианте ориентации блоков структура III более рыхлая, имеет больший по величине параметр b , во втором – в структуре II при сочленении вершин параметр b уменьшается, когда концевые атомы становятся мостиковыми. При ФП группировки–блоки из трех тетраэдров и Ho-октаэдра фазы II наклоняются при сочленении слоев по вершинам тетраэдров (рис. 1б). Таким образом, замена Ho на Sc облегчает процесс ФП, так как итоговые искажения для Sc-соединения заметно меньше (рис. 1а). Отклонения от плоскости m на $1/4$ по оси a составляют для концевых вершин фазы I для Sc-октаэдра 0.028 и 0.008, для атомов Si3 – 0.014, в то же время для фазы II у Ho-октаэдра это 0.056 и 0.032, для атомов Si2 – 0.029, что вдвое выше. Подобный детальный анализ ФП

позволяет классифицировать его как, безусловно, переход I рода (реконструктивный), поскольку и параметры ячейки, и ее объем меняются скачкообразно, меняется и симметрия. Этот переход следует отнести к ФП типа порядок–беспорядок, типичным примером которых является существование высокотемпературной парафазы с разупорядоченной структурой и статистической реализацией двух конфигураций одновременно (рис. 1в). Это имеет место в классическом случае KH_2PO_4 (KDP), где оба протона занимают сразу две позиции [7], или в случае LaVGeO_5 , где одновременно сосуществуют борокислородные цепочки двух ориентаций в состоянии динамического разупорядочения [8]. В данном случае статистическое распределение не реализуется, так как высокая температура “отбраковывает” вариант с OH-группами. В [1] указано, что процесс ФП начинается при температуре 590°C , и при $t = 600^\circ\text{C}$ на кривой ДТА отмечен значительный эндоэффект. Монокристалльные данные (изменение интенсив-

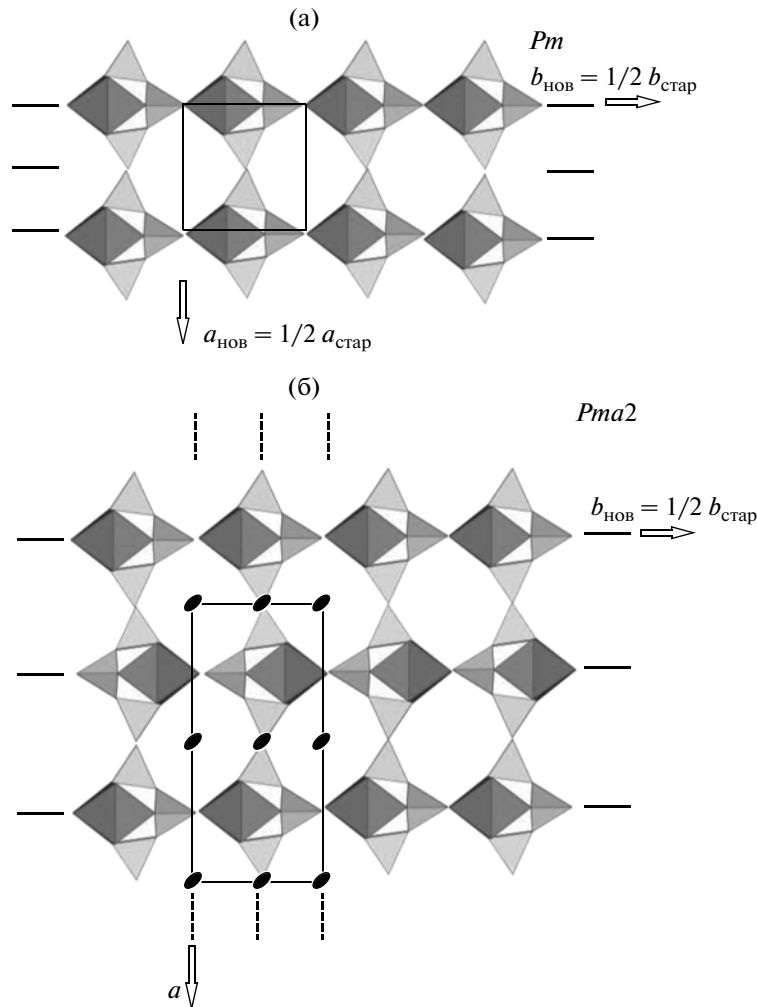


Рис. 3. Предсказанные структуры в семействе No–Sc со слоями с симметрией Pm и уменьшенным вдвое параметром b : размножение слоев плоскостью m_x (а); осью 2_z (б).

ностей характеристических рефлексов) подтверждали ФП при $t = 600^\circ\text{C}$, и наблюдалось изменение интенсивностей в течение 1.5 ч вплоть до $t = 650^\circ\text{C}$. Протяженность структурного превращения и его механизм порядок–беспорядок придают ФП черты перехода II рода. Одновременно данный ФП является переходом типа смещения, о чем свидетельствуют разворот октаэдров и потеря зеркальной плоскости у слоя. Вероятно, существует беспорядок в чередовании различных способов сочленения слоев – с остаточной долей слоев первого типа – с ОН-группами в процессе ФП. Это обуславливает также разупорядоченность образцов, что описано выше.

Предсказание возможных структурных вариантов. Кроме рассмотренного выше способа сочленения слоев структуры III зеркальной плоскостью m_x рассмотрим иные варианты и соответственно гипотетические структуры. При этом сохраним симметрию слоя с зеркальной плоскостью λ -РО $Pm2_1b$, что возможно для более мелко-

го иона в октаэдре, например, Ga. В идеале, без гофрировки блоков в слой и потери плоскости m , для первого случая результирующая пространственная группа окажется иной, но также полярной – $Pm2_1b$ (рис. 2а). Ячейка будет иметь в 2 раза короче ось a , но те же оси b и c . Размножение этого слоя простой трансляцией t_x даст тот же результат, что и плоскость m в отношении симметрии и пространственной группы. Второй слой можно присоединить к первому также поворотной осью 2_z с сохранением каркаса, который, однако, будет уже неполярным в отличие от первого варианта (рис. 2б). Оси ячейки сохраняются, а пространственная группа будет $Pmab$. Можно представить простейший слой, составленный из размноженных трансляцией вдоль оси b блоков и стержней (не плоскость b !), симметрия которого λ -РО Pm . Размножение его зеркальной плоскостью m_x , что эквивалентно t_x , приводит к новой структуре, показанной на рис. 3а. Для нее характерна самая маленькая ячейка с укороченными

вдвое осями a и b , наиболее проста и полярная группа Pm , совпадающая с симметрией слоя. Вторым вариантом сочленения простейших слоев поворотными осями 2_z приведет к новому варианту (рис. 3б) – с осью a , такой же, как и в исходной структуре III , и вдвое более короткой осью b . Пространственная группа такой структуры $Pma2$. Приведенные примеры не исчерпывают всего разнообразия в данном семействе структур из двух рассмотренных типов слоев. Так, для гофрированных слоев без локальной плоскости m также возможны варианты с составлением пар слоев, размноженных не только плоскостью m_x , но и осями 2_z , трансляцией t_x , уже не эквивалентной m_x , с сохранением исходного параметра a . Это показывает важную роль симметрии в формировании разнообразных структурных типов, а также позволяет направленно синтезировать новые, в том числе полярные, кристаллы.

Авторы выражают благодарность С.В. Симону за помощь в проведении дифракционного эксперимента, С.Ю. Стефановичу за исследование генерации второй гармоники и В.О. Япаскурту за определение состава кристаллов.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 11-03-0054).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пономарев В.И., Филипенко О.С., Атовмян Л.О. // Кристаллография. 1988. Т. 33. Вып. 1. С. 98.
2. Stefanovich S.Yu. // Extended Abstracts of Europ. Conf. on Lasers and Electro-Optics (CLEO - Europe' 94). Amsterdam 1994. P. 249.
3. Kniep R., Will H.G., Boy I., Rohr C. // Ang. Chem. 1997. V. 36. № 9. P. 1013.
4. Филипенко О.С., Димитрова О.В., Атовмян Л.О., Пономарев В.И. // Кристаллография. 1988. Т. 33. Вып. 5. С. 1122.
5. Струков Б.А., Леванюк А.П. Физические основы сегнетоэлектрических явлений в кристаллах. М.: Наука, 1995. 301 с.
6. Dornberger-Schiff K. // Abh. Deutsch. Akad. Wiss. Berlin. 1964. В. 3. S. 1.
7. Современная кристаллография. М.: Наука, 1981. Т. 4. С. 192.
8. Belokoneva E.L., David W.I.F., Forsyth J.B., Knight K.S. // J. Phys.: Condens. Matter. 1997. V. 9. P. 3503.