

СТРУКТУРА НЕОРГАНИЧЕСКИХ
СОЕДИНЕНИЙ

УДК 548.736

УТОЧНЕНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ $\text{Sr}_3\text{TaGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$

© 2011 г. А. П. Дудка, Б. В. Милль*

Институт кристаллографии РАН, Москва

E-mail: dudka@ns.crys.ras.ru

*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

Поступила в редакцию 03.02.2010 г.

Выполнено прецизионное рентгеноструктурное исследование кристалла $\text{Sr}_3\text{TaGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ ($a = 8.3023(10)$, $c = 5.0853(2)$ Å, пр. гр. $P321$, $Z = 1$, $R/wR = 0.59/0.52\%$, 4004 независимых рефлекса). Использование двух независимых наборов данных, полученных на дифрактометрах с точечным и двумерным детекторами, позволило определить модель строения, характеризующуюся наилучшей степенью воспроизводимости параметров. Установлено упорядоченное распределение атомов по кристаллографическим позициям и ангармонический характер смещения всех катионов и одного атома кислорода.

ВВЕДЕНИЕ

В [1] начато систематическое прецизионное исследование структур пьезоэлектрических кристаллов семейства лангасита (структурный тип $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$, пр. гр. $P321$, $Z = 1$ [2, 3]) с использованием экспериментальных данных высокого разрешения, полученных при варьировании экспериментальных условий, для определения структурной обусловленности физических, в частности пьезоэлектрических свойств этих кристаллов. Целью данной работы является получение достоверной модели атомного строения кристалла $\text{Sr}_3\text{TaGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ (STGS), которая воспроизводится при повторных исследованиях. В отличие от лангасита $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ (LGS) физические свойства кристаллов STGS до последнего времени были мало изучены [4]. Некоторые их оптические и тепловые свойства приведены в [5, 6], в [7] опубликованы данные по акустическим и пьезоэлектрическим характеристикам. Структура STGS ранее уточнена в [8] ($R = 4.7\%$) и [9] ($R = 2.3\%$). Структура типа $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$ описана неоднократно [10, 11].

Наибольшее внимание в работе уделено оценке воспроизводимости атомных координат и параметров смещения атомов (тепловых параметров – ADP). В продолжение подхода [12, 1] была оценена ангармоническая составляющая в смещениях атомов. Также в ходе работы были исправлены некоторые недостатки обработки экспериментальных данных, измеренных на дифрактометре с двумерным CCD-детектором.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Блочный кристалл STGS был выращен методом Чохральского на затравку LGS ориентации

[001] из шихты стехиометрического состава в атмосфере $\text{N}_2\text{—O}_2$ с содержанием O_2 10% [2]. Образец для дифракционного исследования, полученный обкаткой, имел гладкую поверхность и был оптически прозрачным; форма его немного отличалась от сферической: 0.20–0.23 мм. Эллипсоидальность образца учтена в программе коррекции поглощения излучения.

Были измерены два набора интенсивностей дифракционных отражений на дифрактометрах Xcalibur S (Oxford Diffraction) с двумерным CCD-детектором (I) [13] и P4 (Bruker) (II) с точечным детектором. Планирование экспериментов выполнено с помощью программы EWALD из пакета программ ASTRA [14, 15] и соответствующего программного обеспечения дифрактометров. Детали сбора данных и уточнения структуры STGS приведены в табл. 1.¹ Для обоих экспериментов достигнуто практически полное покрытие обратного пространства для использованного разрешения при высокой статистической точности измерений ($\langle\langle\sigma(I)/I\rangle\rangle \sim 2\text{—}4\%$).

Уточнение модели структуры STGS выполнено по программе ASTRA с использованием F^2 , величины R -факторов по $|F|$ получены пересчетом. Фриделевы пары не усреднялись, кривые атомного рассеяния взяты из [16]. По результатам уточнения исследованные кристаллы имеют правую конфигурацию [17]. Значения параметра Флэка [18] близки к нулю (0.03(2)), т.е. кристаллы моноклинные.

Полученные низкие величины R -факторов уточнения обусловлены планированием экспериментов и специальной обработкой данных. Важен

¹ Информация об исследованной структуре депонирована в Банке данных неорганических структур ICSD (CSD № 421591).

Таблица 1. Условия эксперимента и характеристики уточнения структуры Sr₃TaGa₃Si₂O₁₄

Эксперимент	I	II
Визуальные размеры образца, мм	0.20(1)–0.23(1)	
Расчетные размеры образца, мм	0.233(1), 0.240(1), 0.210(1)	0.239(1), 0.246(1), 0.215(1)
Пр. гр., <i>Z</i>	<i>P</i> 321, 1	
<i>T</i> , К	295	
<i>a</i> , <i>c</i> , Å	8.30123(4), 5.08556(2)	8.3033(5), 5.0851(2)
<i>V</i> , Å ³	303.49(1)	303.62(3)
μ , мм ⁻¹	28.89	
Дифрактометр	Xcalibur S	Bruker P4
Излучение	Mo <i>K</i> _α	
θ_{\max} , град	71.7	62.6
Пределы <i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i>	–22 ≤ <i>h</i> ≤ 22, –21 ≤ <i>k</i> ≤ 18, –13 ≤ <i>l</i> ≤ 13	–19 ≤ <i>h</i> ≤ 18, –20 ≤ <i>k</i> ≤ 20, –13 ≤ <i>l</i> ≤ 13
Число измеренных рефлексов с <i>I</i> > 0	47120	25878
Число отбракованных слабых рефлексов, <i>F</i> ² < 2σ(<i>F</i> ²)	148	1
Избыточность	11.67	7.77
$\langle \sigma(F^2)/F^2 \rangle$	0.044	0.018
<i>R</i> _{1усп} (<i>F</i> ²), %	2.42	1.78
<i>wR</i> _{2усп} (<i>F</i> ²), %	2.70	1.68
Число независимых <i>F</i> ² > 2σ(<i>F</i> ²)	3891	3330
Модель ADP	4444232	
Число уточняемых параметров	90	89
Весовая схема	1/σ ² (<i>F</i> ²)	1/σ ² (<i>F</i> ²)
<i>R</i> ₁ (<i> F </i>), %	0.676	0.656
<i>wR</i> ₂ (<i> F </i>), %	0.663	0.612
<i>S</i>	1.006	1.002
$\Delta\rho_{\max}$, $\Delta\rho_{\min}$, э/Å ³	+0.20/–0.22	+0.27/–0.28
Использованные программы	CrysAlis, ASTRA, JANA	

большой объем измеренных дифракционных данных (покрытие 99% до $\sin\theta/\lambda|_{\max} = 1.33 \text{ \AA}^{-1}$ для эксперимента I). Несмотря на сравнительно невысокую точность измерения интенсивностей дальних отражений, более весомой оказалась открывающаяся в таком случае возможность уменьшить влияние корреляций между уточняемыми параметрами. Были использованы следующие методы обработки данных, направленные на снижение уровня систематических ошибок.

– Коррекция на эффект теплового диффузного рассеяния (ТДР) по методу [19] с использованием упругих констант [7].

– Коррекция на поглощение излучения [20]; полученные при этом расчетные величины осей эллипсоидов образца для двух наборов согласуются между собой и с данными визуальных измерений (табл. 1).

– Эмпирическое шкалирование интенсивностей в определенной последовательности [1, 21]

для данных, измеренных на CCD-дифрактометре, или интегрирование пиков по методу [22] и непараметрическая коррекция дрейфа для данных, измеренных на точечном детекторе [23].

– Коррекция на эффект экстинкции [24] с учетом нарушенного поверхностного слоя образца [25].

– Уточнение вклада половинной длины волны для данных, измеренных на CCD-детекторе [26].

Снижение *R*-факторов, как следствие такой коррекции данных, составило с ~1 до ~0.7%. При этом в модель были добавлены всего лишь два уточняемых параметра – доля половинной длины волны в спектре падающего излучения и толщина нарушенного поверхностного слоя образца. Заключительное уточнение проведено по кросс-набору, полученному усреднением измерений из двух наборов данных (метод межэкспериментальной минимизации [27]).

Таблица 2. Результаты уточнения некоторых моделей строения $\text{Sr}_3\text{TaGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$: эксперименты I, II и кросс-набор

Модель	N_{par}	$R1(F), \%$	$wR2(F), \%$	Eo_{max}
2222222	39	0.717	0.720	14.61
		0.692	0.652	
		0.645	0.593	
4242222	64	0.699	0.691	10.54
		0.677	0.633	
		0.614	0.550	
4444222	78	0.685	0.677	3.86
		0.665	0.624	
		0.602	0.538	
4444232	86	0.676	0.664	2.89
		0.656	0.612	
		0.589	0.524	

Примечание. N_{par} – число уточняемых параметров, Eo_{max} – максимальная нормализованная экспериментальная ошибка параметров модели.

Коррекция на ТДР при использовании ССД-детектора затруднена, так как отсутствует необходимая информация. Для ТДР-коррекции данных использованы условия сбора данных на дифрактометре с точечным детектором аналогично [1]. Преимущества пакета программ ASTRA по шкалированию экспериментальных данных, коррекции на поглощение и учет экстинкции обусловлены тем, что шкалирование ССД-данных проводится после коррекции на анизотропные эффекты, имеющие известную физическую интерпретацию (ТДР, экстинкция и поглощение). В противном случае получаем или потерю информации, или двойной учет эффектов. При определении параметров элементарной ячейки на дифрактометре Xcalibur S зафиксированы многочисленные рефлексы, расположенные ровно посередине между узлами элементарной ячейки по всем трем осям. Анализ показал, что эти рефлексы возникают из-за наличия излучения с половинной длиной волны. Уточнение вклада этого излучения имеет высокую статистическую значимость и понижает расчетные величины ADP [26]. Других дополнительных по симметрии рефлексов не обнаружено.

Основное внимание было уделено анализу смещений атомов. Для этого использованы Эксперт ангармонических смещений (автоматизированный тест Гамильтона–Фишера [28], новая возможность программы ASTRA) и тест Абрахамса–Кива [29] для сравнения моделей (график нормальной вероятности). Работа Эксперта ангармонических смещений начинается с модели, в которой все атомы имеют гармонические колебания.

Модель последовательно расширяется так, что смещение атомов описывается ангармоническим законом все более высокого порядка. Точки на графике показывают отношение R -факторов для разных моделей, используемое в тесте Гамильтона–Фишера. Также программа чертит кривую Гамильтона–Фишера, определяющую порог допустимости расширения модели. Эксперт позволяет легко идентифицировать модели, наиболее значимые со статистической точки зрения. Далее на графике нормальной вероятности проводим сравнение начальных гармонических моделей, полученных по экспериментальным данным, измеренным на разных дифрактометрах. Если модель объективно не полна, это вызовет искажения использованных параметров (разные для двух наборов данных), и график покажет заметное различие в параметрах. В таком случае модель атомных смещений расширяется путем включения в нее ангармонической составляющей, чтобы получить наилучшее совпадение параметров. Модели-кандидаты отбираются по результатам работы Эксперта ангармонических смещений (в противном случае для структуры из семи атомов нужно было бы проверить более тысячи вариантов).

Значимость ангармонических моделей проверена построением функции плотности вероятности смещения атомов и построением разностных синтезов Фурье, для чего использована программа JANA [30]. Последовательность атомов в STGS выбрана так: Sr(3e)–Ta(1a)–Ga(3f)–Si(2d)–O1(2d)–O2(6g)–O3(6g). Внимание было уделено следующим моделям (табл. 2).

– Базовая модель – все семь атомов имеют гармонические смещения, что описывается тензором 2-го ранга – такая модель может быть маркирована как 2222222.

– Модель из [1], в которой атомы в позициях 3e и 3f описаны тензором 4-го ранга – 4242222.

– Модель, в которой все четыре катиона описаны тензором 4-го ранга – 4444222;

– Модель 3 плюс учет ангармонизма 3-го ранга для атома кислорода O2 – 4444232.

В программе уточнения кристаллической структуры используются вычисленные структурные факторы в абсолютной шкале. Экспериментальные структурные факторы переводят в эту шкалу в процессе минимизации, когда уточняются значения шкального фактора k и экстинкционных поправок $y(hkl)$. Для отдельного экспериментального структурного фактора имеет место соотношение

$$F_{obs}^2 = kyF_{obs\ kin}^2 \quad (1)$$

Известно, что достоверность определения шкального фактора и параметра экстинкции невелика. Между уточняемыми параметрами возникают корреляции, в основном из-за прибли-

женного характера математического описания явления дифракции и ограничений на объем и разнообразие экспериментальных данных. Корреляции приводят к искажениям структурных параметров, особенно параметров смещения атомов. Величина и характер таких искажений зависят от совокупности экспериментальных условий и не поддаются прогнозу, т.е. величины $F_{obs\ kin}^2$ из (1) будут отклоняться от кинематической шкалы непредсказуемым образом. В этом заключается основная причина недостаточной воспроизводимости параметров модели. Воспроизводимость модели можно повысить, если найти общее решение, которое учитывает особенности и ошибки всех имеющихся данных. Повторные исследования в измененных условиях дают дополнительное условие равенства одноименных измерений, которое можно использовать для уточнения ненадежно определяемых параметров. Переход к кинематической шкале, при котором одноименные структурные факторы $F_{obs\ kin}^2$ из разных экспериментов будут наилучшим образом совпадать между собой, можно найти методом межэкспериментальной минимизации [27]. Для поиска шкальных факторов и параметров экстинкции используется условие

$$\begin{aligned} \Phi_{\delta} &= \sum \{F_{obs\ kin1}^2 - F_{obs\ kin2}^2\}^2 = \\ &= \sum \{F_{obs1}^2/(k_1y_1) - F_{obs2}^2/(k_2y_2)\}^2 \rightarrow \min, \end{aligned} \quad (2)$$

где индексы 1 и 2 соответствуют экспериментам, а суммирование ведется по рефлексам, которые имеют себе пары в двух наборах. После того как найдены значения $k_1, y_1(hkl), k_2, y_2(hkl)$, допустимо усреднить приведенные к кинематической шкале экспериментальные данные из двух наборов

$$F_{obs\ cross}^2 = (1/2)[F_{obs1}^2/(k_1y_1) + F_{obs2}^2/(k_2y_2)]. \quad (3)$$

При этом ошибки структурных факторов тех рефлексов, что имеют недостаточное согласование, могут увеличиться. Такой кросс-набор данных использован на заключительном этапе. Отметим, что наборы данных, полученные на дифрактометрах I и II, имеют практически одинаково высокую точность, но набор II имеет аппаратные ограничения. Такие исходные данные позволили построить весьма точный кросс-набор (табл. 2).

Общая тактика исследования заключалась в чередовании циклов уточнений по отдельным наборам данных и по кросс-набору. Каждое из независимых уточнений по измеренным данным дает свою начальную структурную модель. Эти модели использовались для оценки воспроизводимости параметров. Затем был построен кросс-набор. При этом некоторые факторы для отдельных экспериментов (шкала, экстинкция, доля излучения

половинной длины волны и т.п.) зафиксированы в значениях, дающих наилучшее согласование данных из измеренных наборов. Данные из кросс-набора обладают более высокой точностью, чем данные из непосредственно измеренного набора. Такие данные позволяют уменьшить влияние систематических ошибок в измерениях и корреляций между параметрами на результаты уточнения, поэтому они использовались для расширения модели и поиска тонких деталей строения кристалла. Полученная при уточнении по кросс-набору структурная модель фиксирована и использована в отдельных уточнениях для новой оценки шкал, экстинкции и т.п. Если в этот момент параллельно провести полноматричные уточнения по отдельным наборам данных, то будут получены модели для повторной оценки воспроизводимости параметров на втором цикле этого алгоритма. Постепенно за три цикла получена модель, которая характеризуется не только наилучшей относительной точностью, но и достаточной воспроизводимостью.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для базовой гармонической модели наблюдается плохая воспроизводимость при весьма низких R -факторах (табл. 2): максимальное расхождение $E_{o\ max}$ между параметрами из двух наборов (нормализованная экспериментальная ошибка) равно 14.6σ . Расширение модели с учетом ангармонической составляющей в смещениях атомов позволяет улучшить воспроизводимость параметров. Например, максимальное расхождение между одноименными параметрами модели, в которой смещения всех четырех катионов описаны ангармоническим тензором 4-го ранга (4444222), не превышает 3.9σ . Однако обнаружено, что сам выбор состава ангармонической модели сильно зависит от факта использования ТДР-коррекции. В частности, для данных эксперимента I без ТДР-коррекции наибольшее значение имеет учет ангармонизма смещений для атома Ta в октаэдрической позиции $1a$ в отличие от La₃Ga₅SiO₁₄, La₃Ta_{0.5}Ga_{5.5}O₁₄, La₃Nb_{0.5}Ga_{5.5}O₁₄, где наибольшее значение имеет учет ангармонизма колебаний для атома La в позиции $3e$ [1, 12]. Также явно просматривалось заметное влияние учета ангармонизма 5-го и 6-го порядков. Учет эффекта ТДР существенным образом меняет относительную значимость ангармонической составляющей в смещениях атомов: повышает роль позиции $3e$, понижает роль позиции $1a$ и снижает значимость учета ангармонизма в целом, особенно 5-го и 6-го порядков.

На заключительном этапе была выбрана модель, обладающая наилучшей воспроизводимостью при смене набора данных, которая при этом характеризовалась заметным понижением R -фак-

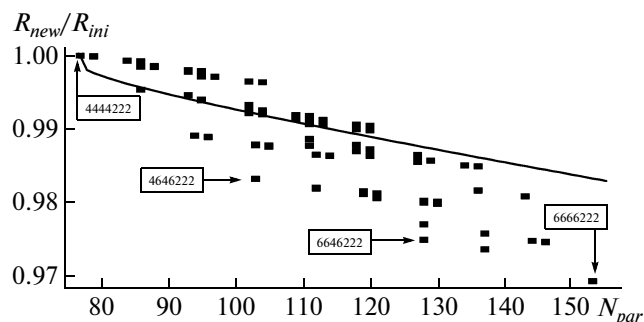


Рис. 1. Оценка значимости расширения ангармонической модели смещения катионов от 4-го до 6-го порядка с помощью Эксперта ангармонических смещений. N_{par} — число параметров модели. R_{new}/R_{ini} — отношение R -факторов для расширенной модели к R -фактору начальной модели.

торов. Для этого использовались Эксперт ангармонических смещений и данные из кросс-набора. По результатам исследований, экспериментальные данные высокой относительной точности обладают важным и неочевидным преимуществом — для них обоснованное изменение модели приводит к заметному снижению R -факторов уточнения. Для менее точных данных ($R \sim 1.3\text{--}2\%$ для кристаллов семейства лангасита) или в случае недостаточно обоснованного расширения модели точки графика Эксперта ангармонических смещений равномерно заполняют широкую полосу, которая имеет наклон, близкий к наклону кривой Гамильтона—Фишера.

Кросс-набор построен после адекватной коррекции всех описанных выше эффектов и имел характеристики [27]: 4004 рефлекса, из которых из-за аппаратных ограничений эксперимента II только 3266 рефлексов имеют пары в обоих исходных наборах; R -факторы усреднения $R1_{ave}(F^2)/wR2_{ave}(F^2) = 1.29/1.57\%$; взаимный шкальный фактор (интерфактор) $K = 1.00062$; шкальный фактор перехода к кинематической шкале $k = 1.0005$. Следствием стало улучшение относительной точности подгонки, например, для модели 4444222 до $R1/wR2 = 0.602/0.538\%$ (табл. 2), и повышение чувствительности и информативности тестирования.

Эксперт ангармонических смещений показал, что при учете ТДР дальнейшее расширение ангармонической модели катионов Sr(3e), Ta(1a) и Ga(3f) до 5-го и 6-го порядков является малозначимым. В этом случае точки, соответствующие новым моделям, ложатся на широкую полосу, что затрудняет выбор оптимального решения (рис. 1). Важно, что речь идет не об учете ангармонизма вообще, а о ситуации с конкретными атомами. При обоснованном расширении модели график дает возможность легко определить наиболее значимые модели — они обычно соответствуют ле-

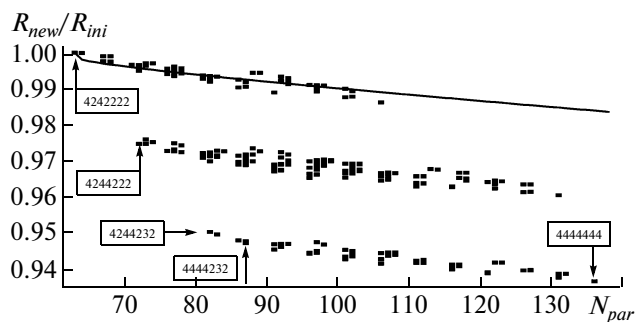


Рис. 2. Оценка значимости расширения ангармонической модели смещения анионов от 2-го до 4-го порядка с помощью Эксперта ангармонических смещений. Обозначения те же, что и на рис. 1.

вым нижним точкам, которые далеко отстоят от кривой Гамильтона—Фишера: рис. 2 позволяет оценить значимость ангармонической составляющей в смещениях атомов в STGS. Отправной точкой на рис. 2 является модель 4242222, переход к которой от модели 2222222 характеризуется значимым снижением R -факторов и улучшением воспроизводимости параметров (табл. 2). Верхняя полоса точек показывает, что соответствующие многопараметрические модели не реализуются на практике. Все модели, которые отражены в средней полосе, являются значимыми, но ясно, что своим “существованием” они обязаны тому, что смещение атома Si(2d) описано ангармоническим тензором 4-го ранга (модель 4244222 на рис. 2). Отметим, что модель 4243222 не является значимой вовсе. Третья полоса точек показывает, что из атомов кислорода только O2(6g) имеет значимый ангармонизм (модель 4244232). Однако модели, в которых смещение атома Ta(1a) описано гармоническим членом (4244232, 4246232), были отвергнуты, несмотря на то, что они имеют большую статистическую значимость. По оценке графика нормальной вероятности для таких моделей расхождение между одноименными параметрами смещения атома Ta(1a), полученными в независимых уточнениях, доходит до 10σ .

Таким образом, модель 4444232 является наиболее предпочтительной по совокупности критериев, принятых для данной работы. Разностные синтезы Фурье в плоскости $z = 0$ до и после учета ангармонических смещений атомов показаны на рис. 3. Соответствующие окончательной модели R -факторы равны $R1/wR2 = 0.589/0.524\%$ (табл. 2). Максимальное расхождение между 86 параметрами этой модели, полученное при сравнении результатов уточнений с использованием двух наборов данных, не превышает 3.0σ (рис. 4). При этом максимальное расхождение между позиционными параметрами составляет 2.1σ , между гармоническими ADP — 2.6σ , а между ангармоническими параметрами — 2.9σ . Уточне-

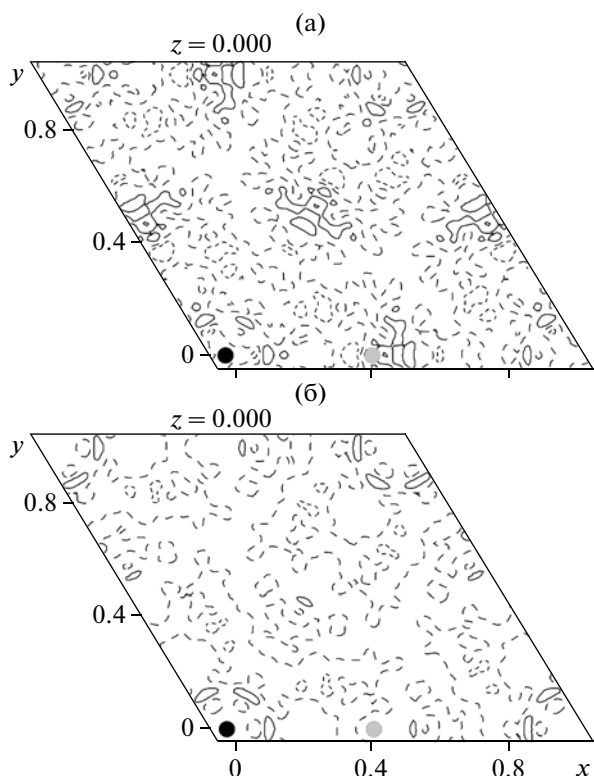


Рис. 3. Разностные синтезы Фурье в плоскости $z = 0$ до (а) и после (б) учета ангармонических смещений атомов. Шаг изолиний – $0.1 \text{ э}/\text{Å}^3$. Положительные контуры показаны сплошной линией, нулевой контур – линией с длинным штрихом; атомы Ta(1a) и Sr(3e) отмечены соответственно черным и серым кружками.

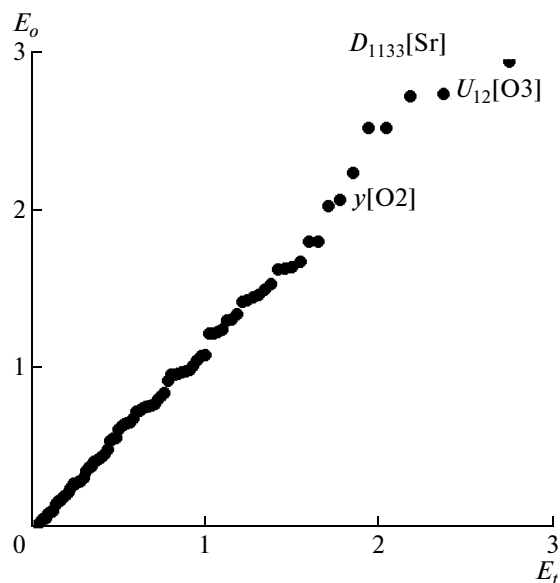


Рис. 4. Сравнение на графике нормальной вероятности моделей 4444232 для экспериментов I и II: E_t – теоретическая ошибка, E_o – экспериментальная ошибка.

ние состава атомных позиций не выявило перераспределения атомов по позициям. При этом коэффициенты заселенности катионов получились меньше единицы, а для анионов – больше единицы. Такая особенность часто наблюдается в неорганических кристаллах с сильными химиче-

Таблица 3. Координаты, эквивалентные тепловые параметры $U_{\text{экр}}, \text{Å}^2$ и эллипсоидальность ϵ атомов в структуре Sr₃TaGa₃Si₂O₁₄ (эксперимент I/эксперимент II/кросс-набор)

Атом	Позиция	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{экр}}$	ϵ			
Sr	3e	0.42899(2)	0	0	0.01081(4)	0.0063			
		0.42901(2)			0.01078(3)	0.0063			
		0.42899(1)			0.01070(3)	0.0063			
Ta	1a	0	0	0	0.00861(2)	0.0048			
					0.00848(2)	0.0048			
					0.00844(1)	0.0048			
Ga	3f	0	0	1/2	0.00917(4)	0.0051			
					0.00919(5)	0.0052			
					0.00909(4)	0.0051			
Si	2d	1/3	2/3	0.53494(7)	0.00800(5)	0.0043			
					0.53483(7)	0.00807(5)	0.0043		
					0.53488(5)	0.00800(4)	0.0043		
O1	2d	1/3	2/3	0.2204(1)	0.01351(6)	0.0088			
					0.22065(9)	0.01355(6)	0.0088		
					0.22053(7)	0.01352(4)	0.0088		
O2	6g	0.4744(1)	0.3079(1)	0.3324(2)	0.01376(9)	0.0103			
					0.4743(1)	0.3075(1)	0.3321(1)	0.01373(9)	0.0105
					0.47419(9)	0.3076(1)	0.3321(1)	0.01374(7)	0.0103
O3	6g	0.22148(5)	0.09408(6)	0.76908(7)	0.01270(9)	0.0104			
					0.22150(5)	0.09414(5)	0.76895(6)	0.01273(8)	0.0107
					0.22152(4)	0.09413(5)	0.76900(5)	0.01269(6)	0.0105

Таблица 4. Параметры анизотропных смещений атомов в $\text{Sr}_3\text{TaGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$, U_{ij} , Å² (эксперимент I/эксперимент II/кросс-набор)

Атом	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Sr	0.01085(4)	0.01211(5)	0.00987(5)	0.00606(3)	-0.00014(2)	-0.00028(4)
	0.01083(4)	0.01200(5)	0.00991(4)	0.00598(3)	-0.00016(2)	-0.00033(4)
	0.01075(3)	0.01199(4)	0.00978(3)	0.00600(2)	-0.00015(1)	-0.00029(2)
Ta	0.00920(2)	0.00920(2)	0.00727(5)	0.00460(1)	0	0
	0.00913(3)	0.00913(3)	0.00720(3)	0.00457(2)		
	0.00906(2)	0.00906(2)	0.00710(2)	0.00453(1)		
Ga	0.00965(5)	0.00966(6)	0.00822(5)	0.00483(3)	-0.00046(3)	-0.00093(6)
	0.00968(6)	0.00976(10)	0.00815(4)	0.00488(5)	-0.00049(2)	-0.00099(4)
	0.00958(3)	0.00962(4)	0.00810(3)	0.00481(2)	-0.00048(2)	-0.00095(4)
Si	0.00827(8)	0.00827(8)	0.0075(1)	0.00413(4)	0	0
	0.00832(8)	0.00832(8)	0.0076(1)	0.00416(4)		
	0.00826(6)	0.00826(6)	0.00748(8)	0.00413(3)		
O1	0.0156(1)	0.0156(1)	0.0093(1)	0.00780(1)	0	0
	0.0156(1)	0.0156(1)	0.00937(10)	0.00782(1)		
	0.01561(8)	0.01561(8)	0.00934(8)	0.00781(1)		
O2	0.01033(10)	0.0191(1)	0.01252(9)	0.00781(10)	0.00126(7)	0.00380(9)
	0.01025(10)	0.0192(1)	0.01246(8)	0.00792(10)	0.00133(7)	0.00387(8)
	0.01023(7)	0.0191(1)	0.01250(7)	0.00781(8)	0.00128(6)	0.00383(7)
O3	0.0121(1)	0.0154(1)	0.01169(8)	0.00772(9)	0.00319(7)	0.00510(8)
	0.01224(10)	0.0157(1)	0.01171(7)	0.00805(9)	0.00311(7)	0.00512(7)
	0.01218(7)	0.0155(1)	0.01169(6)	0.00785(7)	0.00310(5)	0.00512(6)

Таблица 5. Межатомные расстояния (Å) в структуре $\text{Sr}_3\text{TaGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ (кросс-набор)

3e-полиэдр		1a-октаэдр	
Sr—O1 × 2	2.7109(7)	(Ta)—O3 × 6	1.9839(4)
O2 × 2	2.5540(9)	O3—O3 × 3**	2.7115(4)
O2' × 2*	2.925(1)	O3' × 6	2.7690(7)
O3 × 2	2.5107(4)	O3'' × 3	2.9792(4)
(Sr—O) _{ср}	2.675	2d-тетраэдр	
O1—O2(O2') × 4	3.1870(8)	Si—O1	1.5985(6)
	O2 × 2	O2 × 3	1.648(1)
	O3 × 2	(Si—O) _{ср}	1.636
O2—O2' × 2**	2.603(2)	O1—O2 × 3	2.7263(8)
	O2	O2—O2' × 3**	2.603(2)
O2—O3 × 2	4.099(1)	3f-тетраэдр	
O2'—O3 × 2	3.174(1)	Ga—O2 × 2	1.861(1)
	O3' × 2	O3 × 2	1.8278(2)
O3—O3**	2.7115(4)	(Ga—O) _{ср}	1.845
		O2—O2	2.941(2)
		O3 × 2	2.911(1)
		O3' × 2	2.9596(7)
		O3—O3	3.2925(4)

* Преобразования симметрии: O2' ($x - y, -y, -z$); O3' ($-x, -x + y, 1 - z$); O3'' ($-x + y, -x, -1 + z$).

** Общие ребра полиэдров.

скими связями. Уточнение коэффициентов переноса валентного заряда в рамках модели [31] подтвердило значимость перераспределения заряда и недостоверность результатов уточнения заселенностей без учета деталей электронной плотности ($R1/wR2 = 0.569/0.481\%$ для 4004 рефлексов кросс-набора и 120 параметров модели).

Данные табл. 3 и 4 позволяют сопоставить ключевые координаты базисных атомов и их параметры смещения, рассчитанные для наборов данных, полученных в экспериментах I, II и по кросс-набору. В [32] отмечена недостаточная информативность только величин $U_{\text{экв}}$ для описания смещения атомов. В данной работе степень вытянутости тепловых эллипсоидов (эллипсоидальность) охарактеризована дополнительно величиной $\varepsilon = \sqrt{\{(a - R)^2 + (b - R)^2 + (c - R)^2\}/2}$, где a, b, c — главные полуоси эллипсоида смещений, а R — радиус равнообъемной сферы (табл. 3). Межатомные расстояния даны в табл. 5.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Прецизионное рентгеноструктурное исследование кристалла $\text{Sr}_3\text{TaGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ привело к результатам высокой относительной точности ($R = 0.59\%$, $\Delta\rho_{\text{max}}/\Delta\rho_{\text{min}} = +0.21/-0.28 \text{ э/Å}^3$ для 4004 независимых рефлексов) и достаточной степени воспроизводимости (различие между 86 параметрами моделей, полученных по двум наборам эксперимен-

тальных данных, не превышает 3.0σ). Высокая точность исследования обусловлена использованием данных высокого разрешения ($\sin\theta/\lambda|_{\max} \approx 1.33 \text{ \AA}^{-1}$), коррекцией систематических ошибок в измерениях и объединением данных из двух наборов методом межэкспериментальной минимизации.

Учет эффекта ГДР заметно влияет на выбор модели ангармонических смещений атомов — снижается значимость смещений высоких порядков, возрастает относительная роль смещения атома Sr(3e) и понижается роль смещения атома Ta(1a). Заключительная модель учитывает ангармонический характер смещений всех четырех катионов и одного аниона — $\text{O}_2(6g)$.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты № 09-02-00444-а, 08-02-91302-ИНД_а), а также гранта поддержки Ведущих научных школ (НШ-4034.2010.5).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дудка А.П., Милль Б.В., Писаревский Ю.В. // Кристаллография. 2009. Т. 54. № 4. С. 599.
2. Mill B.V., Pisarevsky Yu.V. // Proc. 2000 IEEE/EIA Intern. Frequency Control Symp., Kansas City, Missouri, USA. P. 133.
3. Белоконева Е.Л., Белов Н.В. // Докл. АН СССР. 1981. Т. 260. № 6. С. 1363.
4. Chou M.M.C., Jen S., Chai B.H.T. // Proc. 2001 IEEE Intern. Frequency Control Symp., Seattle, Washington, USA. P. 250.
5. Kong H., Wang J., Zhang H. et al. // J. Crystal. Growth. 2003. V. 256. P. 89.
6. Wang Z., Yuan D., Wei A. et al. // J. Crystal Growth. 2004. V. 263. P. 389.
7. Yu F.P., Yuan D.R., Zhang S.J. et al. // J. Phys. D: Appl. Phys. 2009. V. 42. P. 085112.
8. Takeda H., Sato J., Kato T. et al. // Mater. Res. Bull. 2000. V. 35. P. 245.
9. Юнин В.В., Овсецина Т.И., Чупрунов Е.В. и др. // Вестн. Нижегород. ун-та. Сер. Физика тв. тела. 2004. Вып. 1. С. 75.
10. Белоконева Е.Л., Стефанович С.Ю., Писаревский Ю.В. и др. // Журн. неорган. химии. 2000. Т. 45. № 11. С. 1786.
11. Милль Б.В., Клименкова А.А., Максимов Б.А. и др. // Кристаллография. 2007. Т. 520. № 4. С. 841.
12. Максимов Б.А., Молчанов В.Н., Милль Б.В. и др. // Кристаллография. 2005. Т. 50. № 5. С. 813.
13. Oxford Diffraction // CrysAlisPro. 2009. Version 171.33.52. Oxford Diffraction Ltd, Abingdon, Oxfordshire, UK.
14. Дудка А.П. // Кристаллография. 2002. Т. 47. № 1. С. 163.
15. Dudka A. // J. Appl. Cryst. 2007. V. 40. P. 602.
16. Su Z., Coppens P. // Acta Cryst. A. 1998. V. 54. P. 646.
17. Молчанов В.Н., Максимов Б.А., Кондаков Д.Ф. и др. // Письма в ЖЭТФ. 2001. Т. 74. Вып. 4. С. 244.
18. Flack H.D. // Acta Cryst. A. 1983. V. 39. P. 876.
19. Дудка А.П., Рабаданов М.Х., Лошманов А.А. // Кристаллография. 1989. Т. 34. № 4. С. 818.
20. Дудка А.П. // Кристаллография. 2005. Т. 50. № 6. С. 1148.
21. Dudka A. // J. Appl. Cryst. 2010. V. 43. № 6. P. 1440.
22. Дудка А.П., Стрельцов В.А. // Кристаллография. 1992. Т. 37. № 2. С. 517.
23. Dudka A. // J. Appl. Cryst. 2009. V. 42. P. 354.
24. Becker P.J., Coppens P. // Acta Cryst. A. 1974. V. 30. P. 129.
25. Le Page Y., Gabe E.J. // J. Appl. Cryst. 1978. V. 11. P. 254.
26. Dudka A. // J. Appl. Cryst. 2010. V. 43. P. 27.
27. Дудка А.П. // Кристаллография. 2002. Т. 47. № 1. С. 156.
28. Hamilton W.C. // Acta Cryst. 1965. V. 18. P. 502.
29. Abrahams S.C., Keve E.T. // Acta Cryst. A. 1971. V. 27. P. 157.
30. Petricek V., Dusek M., Palatinus L. // Jana 2006. The crystallographic computing system. Institute of Physics, Praha, Czech Republic. 2006.
31. Coppens P., Guru Row, Leung T.N. et al. // Acta Cryst. A. 1979. V. 35. P. 63.
32. Watkin D. // Acta Cryst. B. 2000. V. 56. P. 747.