

*Посвящается памяти Н.В. Белова*

## АЛГОРИТМЫ, ПРОГРАММА И ПРИМЕРЫ АНАЛИЗА ПСЕВДОТРАНСЛЯЦИОННЫХ ПОДРЕШЕТОК В КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУРАХ

© 2011 г. С. А. Громилов, Е. А. Быкова, С. В. Борисов

*Институт неорганической химии СО РАН, Новосибирск*

*E-mail: grom@niic.nsc.ru*

Поступила в редакцию 10.06.2011 г.

Описана программа для анализа псевдотрансляционных подрешеток в кристаллических структурах. Программа позволяет осуществлять перебор троек отражений, проводить сортировку по различным характеристикам, рассчитывать линейные и угловые параметры подъячейки, вычислять вектора подрешетки через вектора исходной решетки. Решение наиболее распространенных задач проиллюстрировано на примере известных кристаллических структур  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$  и  $[\text{CuL}](\text{NO}_3)(\text{ReO}_4)$  ( $L$  – 4,6,6-триметил-1,9-диамино-3,7-дiazанон-3-ен), а также пока неизвестной структуры минерала иллитита. Во всех случаях выделено отмеченное академиком Н.В. Беловым стремление кристаллических структур к более высокой симметрии.

“...вещество, фактически кристаллизующееся в более низкой сингонии, все же в своей кристаллической форме весьма приближается к тем числовым соотношениям, которые свойственны высшей сингонии.”  
Н.В. Белов [1, с. 227].

### ВВЕДЕНИЕ

В практике рентгеноструктурного анализа достаточно часто обнаруживаются случаи присутствия псевдотрансляционного упорядочения фрагментов структуры (атомов или группировок атомов), т.е. наличия подрешеток с трансляциями меньшего размера, чем трансляции элементарной ячейки. Для описания таких псевдотрансляционных подрешеток (ПТП) необходимо привлечь, по крайней мере, три семейства пересекающихся кристаллографических плоскостей. При поиске взаимного расположения наиболее “тяжелых” фрагментов структуры необходимо использовать плоскости, в которых их концентрация наибольшая. Такие плоскости хорошо проявляют себя в дифракционных экспериментах, отражения от них наиболее интенсивны. Необходимо понимать, что понятие “тяжелый” фрагмент относительно, и в разных соединениях одни и те же фрагменты могут быть и тяжелыми, и легкими. Если среди наиболее заселенных плоскостей выбрать три пересекающихся семейства, то в результате их пересечения образуется трехмерная решетка точек, к которым в той или иной степени

будут приближены “тяжелые” фрагменты структуры, а точнее их центры масс (еще точнее геометрические центры максимумов электронной плотности). Трансляции новой подрешетки не будут обязательными для всех атомов структуры, но будут отражать объективную псевдопериодичность, существующую в ней. На таком подходе базируется одна из теорий кристаллического состояния, которая объясняет дальний порядок упорядочением атомов согласованной системой кристаллографических плоскостей, используя вторую основную теорему решеточной кристаллографии [2]:

$$\frac{1}{d_{hkl}} = h \cdot \frac{1}{d_{100}} + k \cdot \frac{1}{d_{010}} + l \cdot \frac{1}{d_{001}}.$$

Метод выделения псевдотрансляционных подрешеток разработан в [3]. Этот метод нашел широкое применение при анализе самых разных кристаллических структур, например вольфрамов и молибдатов [4],  $\beta$ -дикетонатов двух- и трехвалентных металлов [5], ртутных соединений [6]. В [7] были описаны наиболее часто встречающиеся случаи и предложена общая стратегия анали-

за, а в [8] изложен подход к индцированию дифрактограмм при неизвестных параметрах элементарной ячейки. Таким образом, при расшифровке структуры метод ПТП можно применить сразу после определения параметров элементарной ячейки. При этом могут быть получены сведения об общей компоновке структуры – взаимном расположении выделенных по весу фрагментов структуры – расстояниях и углах между ними. Это особенно важно, если соединение доступно лишь в поликристаллическом виде: в этом случае успех расшифровки часто зависит от правильности стартовой модели.

Одним из наиболее времязатратных этапов проведения анализа является выделение наиболее симметричных ПТП, которые позволяют более точно описывать общий мотив построения структуры.

### ОСНОВЫ МЕТОДА ВЫДЕЛЕНИЯ ПТП

На практике стартовая процедура выделения ПТП состоит в выборе такой тройки наиболее интенсивных дифракционных отражений, у которой детерминант ( $D$ ) из индексов  $hkl$  был бы равен числу “тяжелых” фрагментов, приходящихся на элементарную ячейку ( $N_{ТФ}$ ). Если такая тройка найдена, т.е. вероятность того, что всем точкам пересечения соответствующих семейств плоскостей будут следовать центры таких фрагментов, число  $N_{ТФ}$  не обязательно должно совпадать с числом формульных единиц в элементарной ячейке ( $Z$ ). Различные варианты соотношений  $N_{ТФ}$  и  $Z$  рассмотрены в [7].

Итак, точки пересечения трех семейств плоскостей  $(h_1 k_1 l_1)$ ,  $(h_2 k_2 l_2)$ ,  $(h_3 k_3 l_3)$  образуют подрешетку с числом узлов в объеме элементарной ячейки, равным детерминанту из индексов. Вдоль линий пересечения этих плоскостей идут координатные оси искомой подрешетки. Векторы, проведенные из начала координат до ближайших узлов исходной решетки:

$$\mathbf{A} = u_1 \mathbf{a} + v_1 \mathbf{b} + w_1 \mathbf{c};$$

$$\mathbf{B} = u_2 \mathbf{a} + v_2 \mathbf{b} + w_2 \mathbf{c};$$

$$\mathbf{C} = u_3 \mathbf{a} + v_3 \mathbf{b} + w_3 \mathbf{c}.$$

Тройки взаимно простых целых компонент находят из условий:

$$\begin{vmatrix} u_1 & & \\ k_2 & l_2 & \\ k_3 & l_3 & \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} v_1 & & \\ l_2 & h_2 & \\ l_3 & h_3 & \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} w_1 & & \\ h_2 & k_2 & \\ h_3 & k_3 & \end{vmatrix};$$

$$\begin{vmatrix} u_2 & & \\ k_1 & l_1 & \\ k_3 & l_3 & \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} v_2 & & \\ l_1 & h_1 & \\ l_3 & h_3 & \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} w_2 & & \\ h_1 & k_1 & \\ h_3 & k_3 & \end{vmatrix};$$

$$\begin{vmatrix} u_3 & & \\ k_1 & l_1 & \\ k_2 & l_2 & \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} v_3 & & \\ l_1 & h_1 & \\ l_2 & h_2 & \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} w_3 & & \\ h_1 & k_1 & \\ h_2 & k_2 & \end{vmatrix}.$$

Искомые вектора подрешетки записываются:

$$\mathbf{a}_p = \frac{u_1 \mathbf{a} + v_1 \mathbf{b} + w_1 \mathbf{c}}{H};$$

$$\mathbf{b}_p = \frac{u_2 \mathbf{a} + v_2 \mathbf{b} + w_2 \mathbf{c}}{K};$$

$$\mathbf{c}_p = \frac{u_3 \mathbf{a} + v_3 \mathbf{b} + w_3 \mathbf{c}}{L},$$

где неизвестные порядки отражений:

$$H = h_1 u_1 + k_1 v_1 + l_1 w_1$$

$$K = h_2 u_2 + k_2 v_2 + l_2 w_2$$

$$L = h_3 u_3 + k_3 v_3 + l_3 w_3.$$

Объем выделенной подъячейки составляет рациональную часть истинной элементарной ячейки:

$$V = \frac{V_0}{\begin{vmatrix} h_1 & k_1 & l_1 \\ h_2 & k_2 & l_2 \\ h_3 & k_3 & l_3 \end{vmatrix}},$$

и детерминант из истинных индексов выбранных трех отражений в идеале равен не просто числу узлов в объеме элементарной ячейки, а числу тяжелых фрагментов  $N_{ТФ}$  в ней.

### ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ПРОГРАММЫ

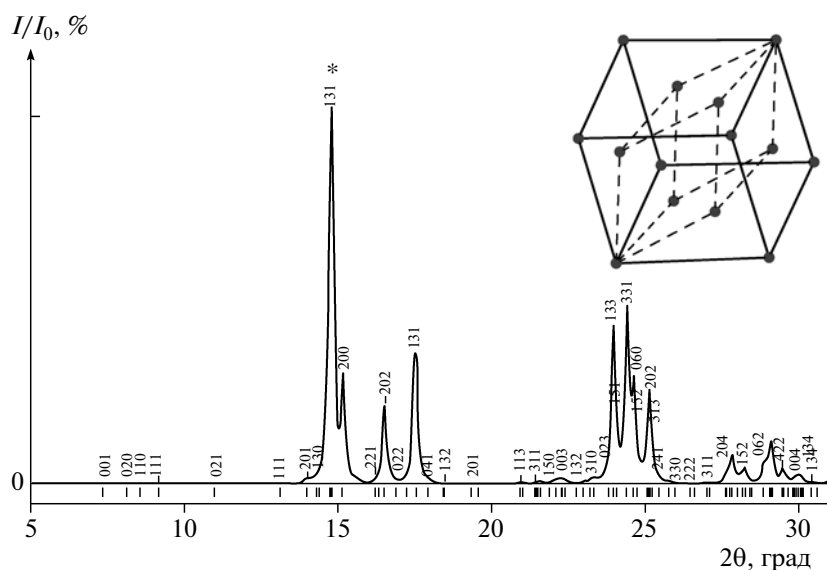
Для проведения вычислений использовались средства электронных таблиц Microsoft Office Excel 2007, фрагмент рабочего окна представлен на рис. 1. Программа позволяет по заданным параметрам элементарной ячейки и тройке индексов плоскостей:

- вычислять детерминант;
- находить вектора ПТП;
- вычислять линейные и угловые параметры ПТП.

Для облегчения процедуры выбора наиболее симметричного результата в автоматическом режиме проводятся подобные вычисления для всех возможных комбинаций троек отражений с учетом симметрично связанных. В существующей версии максимальное число задаваемых индексов

Параметры элем. ячейки			Тройки векторов			Параметры подъячейки			Переход к ГЦК-ячейке					
<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>h1, h2, h3</i>	<i>k1, k2, k3</i>	<i>l1, l2, l3</i>	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>A=</i>	<i>B=</i>	
12.705	21.680	13.013	-1	-3	1	7.31	7.31	7.09	A	1/2	-1/3	1/2	10.12	
$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	-1	3	1	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	B	1/2	1/3	1/2	10.12	
90	113.10	90	0	0	-2	59.26	62.23	59.26	C	1/2	0	-1/2	10.73	
<i>V</i>	<i>Z</i>	<i>V/Z</i>	Вектора подрешетки									$\alpha=$	$\beta=$	
3296.97	12	274.75	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>							91.04	91.04	
			<i>a(P)</i>	-1/2	-1/6	0							$\gamma=$	91.10
			<i>b(P)</i>	-1/2	1/6	0								
			<i>c(P)</i>	-1/2	0	-1/2								
			Особое направление	-1 1/2	0	-1/2								

**Рис. 1.** Рабочее окно программы EXCEL. Пример расчета подрешетки, узлам которой должны следовать атомы Ru в структуре  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ . Псевдоромбоэдрическая подрешетка образована пересечением трех семейств плоскостей:  $\{-1\ -3\ 1\}$ ,  $\{-1\ 3\ 1\}$  и  $\{0\ 0\ -2\}$ . Примерное равенство параметров подъячейки и близость углов к  $60^\circ$  позволяют перейти к рассмотрению структуры как искаженной кубической гранецентрированной.



**Рис. 2.** Теоретическая дифрактограмма  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ . Звездочкой отмечены отражения, использованные при поиске мотива структуры – 131,  $-1\ -3\ 1$  и 002 (их положения совпадают). На вставке показан мотив построения структуры.

ограничено 15-тью. При их выборе нет смысла задавать индексы, которые можно представить в виде сумм или разностей индексов уже рассмотренных отражений, они приведут к одинаковой системе точек пересечений. При переборе возможных сочетаний троек отражений будут рассчитаны необходимые характеристики (выражения для векторов, линейные и угловые параметры) вариантов подрешеток. Средствами таблиц Excel, т.е. сортировкой по конкретному значению детерминанта  $D$ , легко выделить массив интересных вариантов. Далее среди них можно провести следующую сортировку, например, по одному из углов подъячейки и визуально выбрать наиболее симметричные варианты. Под такими вариантами понимаем подъячейки с близкими линейными и угловыми параметрами, а также с углами, близкими к  $60^\circ$ ,  $90^\circ$ ,  $109.5^\circ$  и  $120^\circ$ . Для определенных соотношений программа позволя-

ет перейти к более симметричной подрешетке большего объема.

Будем считать, что кристаллическая структура анализируемой кристаллической фазы известна. Это позволяет оперировать с теоретической дифрактограммой. Она лишена недостатков экспериментальной дифрактограммы (преимущественная ориентация, плохое разрешение отражений и др.). Опишем процедуру на примере кристаллической структуры  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$  [9].

Кристаллографические характеристики  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$  приведены на рис. 1. На элементарную ячейку приходится 12 формульных единиц, так как рассеивающая способность атомов рутения значительно больше, чем у остальных атомов, трансляционная подрешетка должна описать мотив именно их взаимного расположения. Рассчитаем теоретическую дифрактограмму (рис. 2) и при поиске подходящей тройки отражений будем ориентироваться на варианты с  $\Delta = 12$ . В ходе их

Таблица 1. Рентгенографические данные  $[\text{CuL}](\text{ReO}_4)(\text{NO}_3)$ 

2 $\theta$ , град	$I/I_0$ , %	$F^2$	$h$	$k$	$l$	$d$ , Å	Варианты выбора подъячейки*							
							1	2	3	4	5	6	7	8
7.96	15	27.25	0	0	1	11.10	+	–	–	–	–	–	–	–
9.98	76	140.3	0	1	0	8.85	–	–	–	–	–	–	+	+
10.49	41	75.84	1	0	0	8.42	–	–	–	–	–	–	+	+
11.91	38	69.42	0	1	1	7.42	–	+	+	+	+	+	–	–
12.93	18	32.28	1	0	1	6.84	–	+	+	+	+	+	–	–
13.18	56	102.39	1	1	0	6.71	+	+	+	+	+	+	+	+
13.43	39	71.3	–1	0	1	6.59	–	+	+	+	+	+	–	–
13.59	100	183.67	0	–1	1	6.51	–	+	+	+	+	+	–	–
14.48	45	81.95	1	1	1	6.11	+	–	–	–	–	–	–	–
15.72	21	38.78	–1	1	0	5.63	+	+	+	+	+	+	+	+
15.95	70	129.04	0	0	2	5.55	+	+	+	+	+	+	+	+
16.29	81	148.1	–1	–1	1	5.44	+	–	–	–	–	–	–	–
17.21	92	168.33	–1	1	1	5.15	+	–	–	–	–	–	–	–
17.67	46	85.26	0	1	2	5.02	–	–	–	–	–	–	+	+
18.06	24	44.75	1	–1	1	4.91	+	–	–	–	–	–	–	–
						$N_{\text{инд}}$	8	7	7	7	7	7	5	5

\* “+” – линия индицируется, “–” – не индицируется.

анализа остановимся на подъячейке, образованной пересечением трех семейств плоскостей:  $\{-1 \ -3 \ 1\}$ ,  $\{-1 \ 3 \ 1\}$  и  $\{0 \ 0 \ -2\}$ . Полученные метрики (рис. 1) свидетельствуют, что подъячейку можно рассматривать как псевдоромбоэдрическую с углом  $\alpha \approx 60^\circ$ , на вставке рис. 2 показан такой фрагмент структуры. Программа позволяет быстро сделать переход к рассмотрению структуры  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$  как искаженной кубической гранецентрированной. Такие мотивы построения были отмечены в [10] для большого числа других комплексов рутения. Например, в структуре  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6](\text{SO}_4)\text{Br}$  атомы рутения следуют узлам идеальной ромбоэдрической ПТП с параметрами  $a_p = 7.51 \text{ \AA}$ ,  $\alpha_p = 60^\circ$ .

### КРИТЕРИИ ВЫБОРА ПТП

Не всегда среди вариантов подрешетки удается сразу выделить (с точки зрения симметрии) лучший. Проследим процедуру на примере комплексной соли  $[\text{CuL}](\text{ReO}_4)(\text{NO}_3)$ , где  $L$  – 4,6,6-триметил-1,9-диамино-3,7-диазанон-3-ен [11, № 809014]. Кристаллографические характеристики:  $a = 8.5719(3)$ ,  $b = 9.0823(3)$ ,  $c = 19.38 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 81.794(1)^\circ$ ,  $\beta = 86.364(1)^\circ$ ,  $\gamma = 79.587(1)^\circ$ , пр. гр.  $P\bar{1}$ ,  $Z = 2$ . Структура островная и построена из изолированных комплексных катионов  $[\text{CuL}]^{2+}$  и анионов  $\text{ReO}_4^-$  и  $\text{NO}_3^-$ . Атом меди квадратно координирован атомами азота плоского лиганда  $L$ , в

дополнительной координации участвуют два атома кислорода, принадлежащие анионам. При этом расстояния  $\text{Cu}\cdots\text{O}(\text{ReO}_4)$  2.393 и  $\text{Cu}\cdots\text{O}(\text{NO}_3^-)$  2.685 Å. Таким образом, в структуре образуются нейтральные фрагменты, упаковку которых можно изучить, используя наиболее интенсивные отражения на дифрактограмме. При этом центр тяжести нейтрального фрагмента не совпадает с позицией наиболее тяжелого атома, как это было в предыдущем примере  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ .

Рентгендифрактометрические данные  $[\text{CuL}](\text{ReO}_4)(\text{NO}_3)$  представлены в табл. 1. Перебор троек отражений с  $D = Z = 2$  приводит к восьми возможным вариантам, представленным в табл. 2. Наиболее симметричную ПТП описывает вариант № 2, где подъячейку можно рассматривать как псевдоромбоэдрическую с  $\langle a_p \rangle = 8.2 \text{ \AA}$  и  $\langle \alpha_p \rangle = 63^\circ$ . Если ориентироваться на количество проиндицированных дифракционных линий, то указанный вариант не выглядит предпочтительным. Близость углов подъячейки к  $60^\circ$  позволяет перейти к рассмотрению упаковки структурных единиц  $[\text{CuL}](\text{ReO}_4)(\text{NO}_3)$  по мотиву псевдоплотнейшей гранецентрированной  $F_k$ -подъячейки. Это и отражает их стремление к плотнейшей упаковке. Так как выделена псевдоромбоэдрическая подъячейка, то сумма трех векторов (на которых она построена) дает результирующий вектор  $\mathbf{a} - \mathbf{c}$ ,

**Таблица 2.** Выбор трансляционной подрешетки в структуре [CuL](ReO<sub>4</sub>)(NO<sub>3</sub>)

Вариант	$h_1 k_1 l_1$ $h_2 k_2 l_2$ $h_3 k_3 l_3$	$a_p, \text{Å}$ $b_p$ $c_p$	$\alpha_p, \text{град}$ $\beta_p$ $\gamma_p$	$a_p$ $b_p$ $c_p$
1	0 0 1	11.23	93.37	<b>c</b>
	1 1 0	6.78	93.82	<b>a/2 + b/2</b>
	1 -1 0	5.65	82.21	<b>a/2 - b/2</b>
2	0 -1 -1	8.23	54.59	<b>-a/2 - b/2 - c/2</b>
	0 1 -1	8.20	67.80	<b>a/2 + b/2 - c/2</b>
	1 0 1	8.57	67.14	<b>a</b>
3	-1 1 0	7.70	55.07	<b>-a/2 + b/2 - c/2</b>
	1 1 0	8.20	47.12	<b>a/2 + b/2 - c/2</b>
	0 -1 -1	11.23	65.18	<b>-c</b>
4	1 0 1	7.70	56.59	<b>a/2 - b/2 + c/2</b>
	-1 0 1	8.20	67.37	<b>-a/2 - b/2 + c/2</b>
	0 -1 -1	9.08	65.18	<b>-b</b>
5	1 1 0	9.37	90.40	<b>a/2 + b/2 + c/2</b>
	-1 0 1	8.23	63.39	<b>-a/2 + b/2 + c/2</b>
	0 -1 1	7.70	57.85	<b>a/2 - b/2 + c/2</b>
6	1 1 0	8.57	89.60	<b>a</b>
	0 -1 1	7.70	67.80	<b>a/2 - b/2 + c/2</b>
	0 -1 -1	8.23	60.23	<b>a/2 - b/2 - c/2</b>
7	1 1 2*	5.61	69.17	<b>c/2</b>
	0 -1 0	9.97	59.35	<b>-b + c/2</b>
	-1 0 0	9.94	64.35	<b>-a + c/2</b>
8	1 0 2**	5.61	85.69	<b>c/2</b>
	0 -1 0	9.08	59.35	<b>-b</b>
	-1 0 0	9.94	98.21	<b>-a + c/2</b>

\* Индексы получены суммированием (1 1 0) и (0 0 2).

\*\* Индексы получены суммированием (0 0 1) и (1 0 1).

который можно рассматривать как особое направление в кристалле. Это значительно облегчает проведение кристаллохимического анализа. На рис. 3 показаны два сечения кристаллической структуры [CuL](ReO<sub>4</sub>)(NO<sub>3</sub>), демонстрирующие псевдогексагональные мотивы расположения фрагментов в разных кристаллографических направлениях.

### ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПТП ДЛЯ НЕИЗВЕСТНОЙ СТРУКТУРЫ МИНЕРАЛА ИЛТИСИТА

Химическая формула минерала илтисита AgHgS(Cl, Br), его кристаллографические данные:  $a = 8.234$ ,  $c = 19.38 \text{ Å}$ ,  $c/a = 2.36$ , пр. гр. № 180,  $Z = 12$  [12, N 00-051-1667]. Характеристики наиболее интенсивных дифракционных отражений ( $d_{hkl} - I/I_0$ ):  $4.12_{110} - 30$ ;  $3.357_{202} - 60$ ;  $3.237_{006} - 30$ ;  $3.127_{114, 203} - 50$ ;  **$2.879_{204} - 100$** ;  $2.009_{222, 208} - 50$ . Ес-

**Таблица 3.** Результаты выборки вариантов с  $D = 24$  для илтисита

$h_1 k_1 l_1$ $h_2 k_2 l_2$ $h_3 k_3 l_3$	$a_p$ $b_p$ $c_p$	$a_p$ $b_p$ $c_p$	$\alpha_p$ $\beta_p$ $\gamma_p$	$a_F$ $b_F$ $c_F$	$\alpha_p$ $\beta_p$ $\gamma_p$
2 0 2	<b>a/3 + b/6 + c/6</b>	4.03	62.3	5.79	91.9
-2 2 2	<b>-a/6 + b/6 + c/6</b>	4.03	62.3	5.79	91.9
0 -2 2	<b>-a/6 + b/3 + c/6</b>	4.03	62.3	5.79	91.9
2 0 2	<b>a/2 + b/2</b>	4.16	58.9	5.79	88.1
-2 2 2	<b>b/2</b>	4.16	58.9	5.79	88.1
0 0 -6	<b>a/6 + b/3 - c/6</b>	4.03	60.0	5.79	91.9
2 0 2	<b>a/2 + b/2</b>	4.16	44.8		
-2 2 4	<b>b/2</b>	4.16	55.4		
0 0 -6	<b>a/6 + b/2 - c/6</b>	4.89	60.0		

ли ориентироваться на общее число атомов в элементарной ячейке  $N_a = 48$  (12 Ag + 12Hg + 12S + 12(Cl, Br)), то их взаимное расположение можно описать пересечением трех симметрично связанных семейств плоскостей (2 0 4), (-2 2 4) и (0 -2 4). Детерминант матрицы, составленной из таких индексов, равен 48, т.е. совпадает с числом атомов в элементарной ячейке  $N_a$ . ПТП построена на следующих векторах:  $a_p = a/3 + b/6 + c/12$ ;  $b_p = -a/6 + b/6 + c/12$ ;  $c_p = -a/6 - b/3 + c/12$ . Параметры подъячейки -  $a_p = b_p = c_p = 2.88 \text{ Å}$ ,  $\alpha_p = \beta_p = \gamma_p = 91.5^\circ$  - указывают на то, что все атомы следуют узлам слегка искаженной примитивной (P) кубической ячейки. Это значит, что расположение катионов можно описать искаженной F-ячейкой с удвоенным параметром (т.е.  $a_F = 5.76 \text{ Å}$ ) и плоскостями (111)<sub>F</sub> с  $d = 3.24 \text{ Å}$ , которые, учитывая сжатие "куба" вдоль пространственной диагонали, совпадают с плоскостями (2 0 2) исходной элементарной ячейки. Используемые для нахождения ПТП плоскости (2 0 4) соответствуют плоскостям (2 0 0)  $F_{\text{куб}}$ -ячейки. На нее должно приходиться четыре катиона и четыре аниона. Таким образом, неизвестную пока структуру илтисита можно отнести к искаженной NaCl (PbS). С учетом общего числа атомов в элементарной ячейке илтисита шесть кубических F-ячеек состава Ag<sub>2</sub>Hg<sub>2</sub>S<sub>2</sub>(Cl, Br)<sub>2</sub>.

Если ориентироваться на поиск подъячейки, образованной только "тяжелыми" атомами Ag и Hg, т.е. искать тройки отражений с  $D = 24$ , то среди возможных вариантов (табл. 3) находим тройку симметрично связанных семейств плоскостей (2 0 2), (-2 2 2) и (0 -2 2), пересечение которых приводит к подъячейке с  $a_p = b_p = c_p = 4.03 \text{ Å}$ ,  $\alpha_p = \beta_p = \gamma_p = 62.25^\circ$ . Соотношения линейных и угловых параметров указывают на то, что атомы Ag и Hg следуют узлам слегка искаженной ромбоэдрической ячейки. Из нее так же, как и в предыдущем

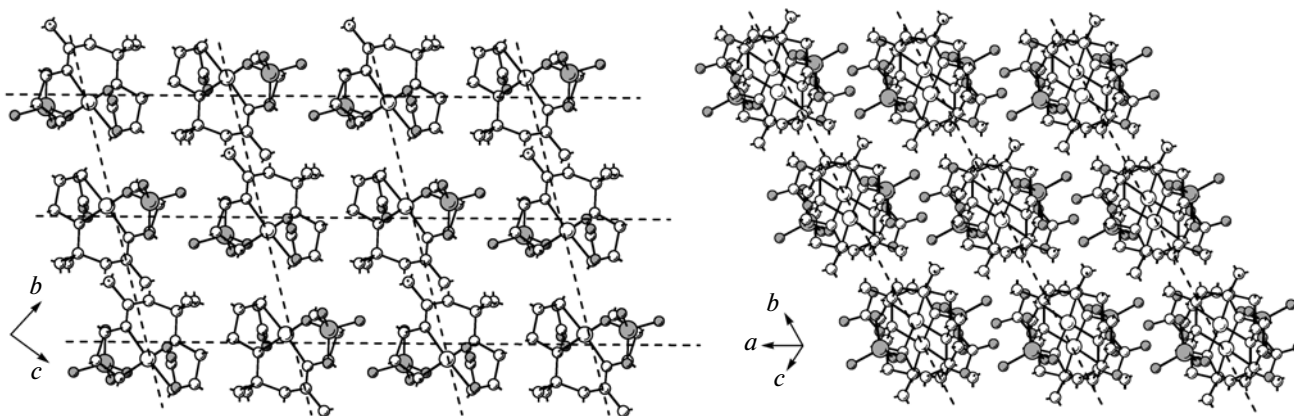


Рис. 3. Мотивы укладки комплексных катионов и анионов в структуре  $[\text{CuL}](\text{ReO}_4)(\text{NO}_3)$  в разных направлениях. Атомы водорода не показаны.

подходе, можно перейти к искаженной  $F$ -ячейке с  $a_F = 5.76 \text{ \AA}$ .

Для определения позиций 12 атомов Ag и 12 атомов Hg в элементарной ячейке илтисита рассчитан синтез Паттерсона. Были использованы интенсивности 27 дифракционных отражений. Расчет показал, что атомы Ag и Hg образуют слои, чередующиеся в направлении оси  $c$ . Насколько достоверна такая модель, возможно, ответит более точный рентгенографический эксперимент или изучение кристаллической структуры монокристалла, если будет найден подходящий образец этого минерала.

Представленные примеры демонстрируют отмеченное Н.В. Беловым стремление кристаллических структур к более высокой симметрии.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Белов Н.В. Структура ионных кристаллов и металлических фаз. М.: Изд-во АН СССР, 1941. 237 с.
2. Белов Н.В. Очерки по структурной кристаллографии и федоровским группам симметрии. М.: Наука, 1986. 220 с.
3. Борисов С.В. // Журн. структур. химии. 1986. Т. 27. С. 164.
4. Борисов С.В., Клевцова Р.Ф. // Кристаллография. 1987. Т. 32. С. 113.
5. Громилов С.А., Байдина И.А., Стабников П.А. и др. // Журн. структур. химии. 1993. Т. 34. С. 163.
6. Борисов С.В., Магарилл С.А., Первухина Н.В. // Журн. структур. химии. 2003. Т. 44. С. 494
7. Громилов С.А., Борисов С.В. // Журн. структур. химии. 2003. Т. 44. С. 724.
8. Борисов С.В., Магарилл С.А., Первухина Н.В. // Журн. структур. химии. 2006. Т. 47. С. 887.
9. Engelhardt L.M., Reynolds P.A., Sobolev A.N. // Acta Cryst. C. 1995. V. 51. P. 1045.
10. Громилов С.А. // Вестн. ННГУ. Сер. Физика твердого тела. 2004. Вып. 1. № 7. С. 51.
11. Allen F.H. // Acta Cryst. B. 2002. V. 58. P. 380.
12. Powder Diffraction File. PDF-2/Release 2009 // International Centre for Diffraction Data. USA, 2009.