

**Особенности кристаллической структуры  $\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_3(\text{PO}_4)_4$ , нового  
центросимметричного члена группы витлокита**

**Микляева Елизавета Петровна**

*Студент (бакалавр)*

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, Геологический факультет, Кафедра кристаллографии и кристаллохимии, Москва, Россия

*E-mail: yxenon@yandex.ru*

Минералы группы витлокита и церита, а также структурно родственные им соединения интересны своими важными технологическими свойствами (люминесцентными, нелинейно-оптическими и др.). Они описываются общей формулой ( $Z = 6$ ):  $\text{M}(1-3)_9\text{M}(5)(\text{XO}_3\text{Y})_x(\text{XO}_4)_{6-x}(\text{OH},\text{F})_3$ , где  $\text{M}(1-3) = \text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{REE}^{3+}$ ,  $\text{Na}^+$ ;  $\text{M}(5) = \text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ;  $\text{X} = \text{V}^{5+}$ ,  $\text{P}^{5+}$  или  $\text{Si}^{4+}$  и  $\text{Y} = \text{O}^{2-}$ ,  $\text{OH}^-$  или  $\text{F}^-$ . В настоящей работе методом рентгеноструктурного анализа изучена кристаллическая структура нового Y-содержащего представителя группы витлокита, характеризующегося соотношением  $\text{V} : \text{P} = 3 : 4$ , синтезированного твердофазным методом. Экспериментальный набор интенсивностей получен в полной сфере обратного пространства при комнатной температуре с использованием монокристалльного дифрактометра SMART APEX2 с CCD детектором. Параметры тригональной ячейки:  $a = 10.6198(3)$ ,  $c = 37.524(2)$ ,  $\gamma = 120$ . В соответствии с систематическими погасаниями отражений структура соединения может быть описана двумя пр. гр.:  $\text{R}\bar{3}\text{c}$  и  $\text{R}3\text{c}$ , которые различаются наличием или отсутствием центра симметрии. Основываясь на статистике Вильсона ( $|E^2-1|$ ) и данных метода генерации второй оптической гармоники мы уточняли модель в центросимметричной пространственной группе  $\text{R}\bar{3}\text{c}$  (которая не характерна для соединений со структурным типом витлокита). Структура уточнена до итоговых значений  $R1 = 3.03$ ,  $wR2 = 4.86$  ( $\text{Goof} = 1.02$ ) в анизотропном приближении атомных смещений. Остаточные пики электронной плотности составили  $-0.43$  е/А<sup>3</sup> и  $0.46$  е/А<sup>3</sup>. Основные особенности химического состава и строения нового центросимметричного соединения со структурой витлокита отражены в кристаллохимической формуле ( $Z = 6$ ):  $\text{M}(1)(\text{Ca}_5\text{Y})\text{M}(3)(\text{Ca}_3)\text{M}(5)(\text{Ca})\text{T}(1)(\text{VO}_4)\text{T}(2)[(\text{P}0.66\text{V}0.33)\text{O}_4]_6$ . Структура  $\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_3(\text{PO}_4)_4$  в целом аналогична природным и синтетическим представителям. Низкосимметричные (ацентричные с пр. гр.  $\text{R}\bar{3}\text{c}$ ) структуры характеризуются четырьмя видами M-полиэдров -  $\text{M}(1-3)$  и  $\text{M}(5)$ . В структуре  $\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_3(\text{PO}_4)_4$ , за счет наличия центра симметрии присутствуют только три типа M-полиэдров:  $\text{M}(1)$ ,  $\text{M}(3)$  и  $\text{M}(5)$ . При этом  $\text{M}(3)$ -позиция размножается центром инверсии на небольшом расстоянии до самой себя [ $\text{M}(3)-\text{M}(3) = 1.197(2)$  А] и заселена наполовину.  $\text{M}(5)$ -позиция лежит в центре симметрии.  $\text{M}(3)$ - и  $\text{M}(5)$ -позиции заселены кальцием, тогда как позиция  $\text{M}(1)$  имеет примесь иттрия. Тетраэдрическая позиция  $\text{T}(1)$  на оси третьего порядка разупорядочена [по аналогии с позицией  $\text{M}(3)$ ] с расстоянием  $\text{T}(1)-\text{T}(1) = 1.300(3)$  А.  $\text{T}(1)$ -позиция полностью заселена ванадием что подтверждается увеличенным расстоянием  $\text{T}(1)-\text{O} = 1.710$  А, чем у позиции  $\text{T}(2)$  [ $\text{T}(2)-\text{O} = 1.579$  А, заселенной преимущественно фосфором. Таким образом, изученное нами соединение  $\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_3(\text{PO}_4)_4$  является первым центросимметричным представителем семейства фосфато-ванадатов со структурным типом витлокита.

**Слова благодарности**

Благодарю своего научного руководителя, Аксенова С.М.