

СТРУКТУРА НЕОРГАНИЧЕСКИХ  
СОЕДИНЕНИЙ

УДК 548.736

КОЛЬЦЕВОЙ СИЛИКАТ  $\text{Cs}_4\text{Tm}_2[\text{Si}_4\text{O}_{12}](\text{OH})_2$  И ЕГО АНАЛОГ  
 $\text{Cs}_4(\text{Tm},\text{Tb})_2[\text{Si}_4\text{O}_{12}](\text{OH})_2$  – ДВОЙНИКИ МЕРОЭДРИИ

© 2023 г. Н. Б. Болотина<sup>1,\*</sup>, А. П. Топникова<sup>2</sup>, Е. Л. Белоконева<sup>2</sup>, О. В. Димитрова<sup>2</sup>,  
А. С. Волков<sup>2</sup>, Л. В. Зорина<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН, Москва, Россия

<sup>2</sup>Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

<sup>3</sup>Институт физики твердого тела РАН, Черноголовка, Россия

\*E-mail: bolotina@crys.ras.ru

Поступила в редакцию 25.08.2022 г.

После доработки 25.08.2022 г.

Принята к публикации 29.08.2022 г.

Методом гидротермального синтеза получены новые кольцевые силикаты  $\text{Cs}_4\text{Tm}_2[\text{Si}_4\text{O}_{12}](\text{OH})_2$  и  $\text{Cs}_4(\text{Tm},\text{Tb})_2[\text{Si}_4\text{O}_{12}](\text{OH})_2$ . Выявлена структурная аналогия между ними и ранее изученными силикатами  $\text{K}_4\text{Sc}_2(\text{OH})_2(\text{Si}_4\text{O}_{12})$  и  $\text{K}_2\text{Sc}[\text{Si}_2\text{O}_6]\text{F}$ . Их кристаллические структуры определены как ромбические мероэдрические двойники по утраченному элементу тетрагональной симметрии. Структуры новых кольцевых силикатов родственны структурам фресноита и тетрагонального мелилита.

DOI: 10.31857/S0023476123010058, EDN: DNOCPX

ВВЕДЕНИЕ

Силикаты редкоземельных элементов (REE) сочетают в себе термическую устойчивость и механическую прочность с нелинейно-оптическими, сегнетоэлектрическими, ионпроводящими, каталитическими, люминесцентными свойствами, востребованными в современных технологиях, что делает актуальным синтез новых фаз, исследование их структуры и свойств.

Структуры силикатов различаются по типу конфигураций из  $\text{SiO}_4$ -тетраэдров, образующих изолированные группы, кольца, цепочки, слои и каркасы [1, 2]. В структурах известных Tm- и Tb-силикатов [1, 3] можно выделить конфигурации различного типа: ортогруппы в  $\text{Tm}_2\text{SiO}_5$  [4],  $\text{NaTb}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  (структурный тип апатита) [5]; диортогруппы в  $\text{Tm}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  (аналог тортвейтита) [6, 7],  $\text{K}_3\text{TmSi}_2\text{O}_7$  [8],  $\text{Tb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  [9],  $\text{K}_3\text{TbSi}_2\text{O}_7$  [8] и  $\text{Tb}_4\text{S}_3\text{Si}_2\text{O}_7$  [10]; триортогруппы в  $\text{K}_3\text{TbSi}_3\text{O}_8(\text{OH})_2$  [11]; орто- и триортогруппы в  $\text{Tm}_4(\text{Si}_3\text{O}_{10})(\text{SiO}_4)$  [12]; тетраортогруппы в  $\text{Ba}_2\text{Tm}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}\text{F}_2$  и  $\text{Ba}_2\text{Tb}_2\text{Si}_4\text{O}_{13}$  [13]; шестичленные кольца в  $\text{Na}_3\text{Tb}_3\text{Si}_6\text{O}_{18} \cdot \text{H}_2\text{O}$  (синтетический джеренит) [14]; цепочки – неразветвленная  $\text{Rb}_2\text{TbGaSi}_4\text{O}_{12}$  [15], волластонитовая  $\text{Na}_2\text{Tb}_{1.08}\text{Ca}_{2.92}\text{Si}_6\text{O}_{18}\text{H}_{0.8}$  [16] и спиральная  $\text{Na}_3\text{TbSi}_3\text{O}_9 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  [17]; слои в  $\text{Cs}_3\text{TmSi}_4\text{O}_{10}\text{F}_2$  и  $\text{Cs}_3\text{TbSi}_4\text{O}_{10}\text{F}_2$  [18]; пакеты в  $\text{Cs}_3\text{TbSi}_8\text{O}_{19} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  [19] и  $\text{Na}_4\text{K}_2\text{Tb}_2\text{Si}_{16}\text{O}_{38} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  [20]. Некоторые из

кристаллов силикатов с Tm и Tb обладают люминесцентными свойствами.

В настоящей работе приведены условия гидротермального синтеза новых Cs, Tm- и Cs(Tm, Tb)-силикатов, выполнены структурная расшифровка двойников и кристаллохимический анализ, выявлены структурные связи между родственными силикатами.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

*Синтез, состав и свойства кристаллов.* Кристаллы нового силиката получены в гидротермальных условиях при температуре 280°C и давлении ~100 атм. Коэффициент заполнения автоклава выбран таким образом, чтобы давление оставалось постоянным. Массовое соотношение исходных компонентов составляло  $\text{Tm}_2\text{O}_3 : \text{Tb}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2 = 2 : 1 : 1$  соответственно.  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  был добавлен в раствор в качестве минерализатора. Отношение твердой и жидкой фаз 1 : 5. Синтез проводили в стандартном автоклаве объемом 5 см<sup>3</sup>, футерованном фторопластом. Длительность эксперимента составила 14 сут, что было необходимо для полного завершения реакции. Значение pH, измеренное после прохождения реакции, равно 9.

Под бинокулярным микроскопом обнаружены бесцветные прозрачные кристаллы тетрагонального и кубического облика, некоторые в сростках размером до 1 мм. Помимо них в опыте имелись похожие, но отличающиеся морфологи-

ей призматические бесцветные прозрачные кристаллы, наблюдавшиеся исключительно в сростках. Выход кристаллов был высоким, порядка 90%. Состав кристаллов определен с помощью рентгеноспектрального анализа в лаборатории локальных методов исследования вещества МГУ на микрозондовом комплексе на базе растрового электронного микроскопа Jeol JSM-6480LV. В состав кристаллов кубического облика входят атомы Cs, Tm, Si, O; кристаллы второй разновидности содержат Cs, Tm, Tb, Si, O. Кристаллы первой разновидности преимущественно средние и мелкие, с ребром куба менее 0.2 и 0.1 мм соответственно. Вторая разновидность представлена более крупными кристаллами от 0.15 до 1 мм.

**Рентгеноструктурное исследование.** Для рентгеноструктурного анализа Cs,Tm-силиката выбрали небольшой монокристалл размером  $0.14 \times 0.12 \times 0.11$  мм, по форме близкий к кубику. Интенсивности дифракционных рефлексов измеряли в полной сфере обратного пространства на дифрактометре XCalibur S с CCD-детектором. Для анализа Cs(Tm,Yb)-силиката использовали небольшой изометричный обломок размером  $0.112 \times 0.063 \times 0.039$  мм. Набор дифракционных данных получен в полной сфере обратного пространства на дифрактометре Oxford Diffraction Gemini R с CCD-детектором. Обработка данных в обоих случаях выполнена по программе CrysAlisPro [21]. Оба соединения кристаллизуются в тетрагональных решетках с почти одинаковыми периодами  $a \approx 9.40$ ,  $c \approx 9.14$  Å.

Структура Cs,Tm-силиката решена прямыми методами по программе SHELXS [22] комплекса WinGX [23] в тетрагональной группе  $P4_2/mnm$  (№ 136). Установлены позиции атомов Tm, Cs, Si и атомов кислорода O1–O4 в вершинах полиэдров для Tm (октаэдры) и Si (тетраэдры). Расчет баланса валентных усилий по Полингу показал, что атом в позиции O4 принадлежит гидроксильной группе OH, но позиция атома водорода не была локализована. Структурную модель уточняли методом наименьших квадратов по программе SHELXL [24] комплекса WinGX [23] в анизотропном приближении параметров смещений всех атомов. Фактор уточнения составил  $R = 2.48\%$ , но был сильно завышен параметр атомных смещений  $u_{11}$  атома O4. Тщательный анализ дифракционной картины выявил сверхструктурные рефлексы ( $h + 0.5, k + 0.5, l$ ), поэтому был осуществлен переход к базису  $\mathbf{a} + \mathbf{b}, -\mathbf{a} + \mathbf{b}, \mathbf{c}$ . Параметры новой ячейки  $a = b = 13.2943(5)$ ,  $c = 9.1434(4)$  Å. Координаты атомов в новом базисе хорошо соответствуют ромбической группе  $Pbam$  (№ 55). Хотя у  $Pbam$  есть две тетрагональные надгруппы,  $P4/mbm$  (№ 127) и  $P4_2/mbc$  (№ 135), ни одна из них не подходит для данного кристалла. Структура (Cs,Tm)-силиката уточнена по программе Jana2006

[25] в группе симметрии  $Pbam$  как структура мeroэдрического двойника, компоненты которого связаны поворотом на  $90^\circ$  вокруг оси  $c$ . Уточнение завершилось с  $R$ -фактором 3.45% и с отношением объемов компонент 0.505(3) : 0.495(3).

Структуру Cs(Tm,Tb)-силиката изучали по той же схеме в предположении равных количеств Tm и Tb в составе. Уточнение завершилось с  $R$ -фактором 2.90%; уточненные объемы компонент двойника составили 0.415(2) и 0.585(2) от объема кристалла.

Кристаллографические данные, характеристики эксперимента и результаты уточнения структур приведены в табл. 1. Табл. 2 содержит координаты атомов и параметры атомных смещений для Cs,Tm-силиката. Основные межатомные расстояния для этого соединения приведены в табл. 3. Координаты атомов и межатомные расстояния в структуре Cs(Tm,Tb)-силиката незначительно отличаются от величин в табл. 2, 3. Полная информация о двух структурах содержится в базе данных CCDC (CSD) [1], номера депозитов 2203488 и 2203489. Рисунки выполнены с использованием программ ATOMS [26] и Diamond.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Tm- и (Tm,Tb)-силикаты относятся к кольцевым силикатам. Анионные радикалы в кристаллической структуре – изолированные четырехчленные кольца из  $\text{SiO}_4$ -тетраэдров – перпендикулярны плоскости  $ab$  и ориентированы по плоскостям  $ac$  и  $bc$ . В проекции на плоскость  $ab$  (рис. 1a) кольца представлены парами тетраэдров, ориентированных перпендикулярно друг другу. Октаэдры  $\text{TmO}_4(\text{OH})_2$  и  $(\text{Tm},\text{Tb})\text{O}_4(\text{OH})_2$  соединяются по вершинам в колонки, вытянутые вдоль оси  $c$  (рис. 1b). Боковыми вершинами октаэдров колонки соединяются с кольцами  $[\text{Si}_4\text{O}_{12}]$  и образуют смешанный микропористый каркас, в пустотах которого находятся атомы цезия. Аналогичным образом устроена двойниковая структура (K,Sc)-силиката  $\text{K}_4\text{Sc}_2(\text{OH})_2(\text{Si}_4\text{O}_{12})$ , полученного в близких гидротермальных условиях. Структура была изучена в [27] в группе симметрии  $Pbam$ . Параметры ромбической элементарной ячейки составили:  $a = 12.725(4)$ ,  $b = 12.741(6)$ ,  $c = 8.441(3)$  Å. Структура представляет собой смешанный каркас с анионным радикалом из четырехчленных колец  $[\text{Si}_4\text{O}_{12}]$ , скрепленных колонками Sc-октаэдров (проекции структуры (рис. 1b, 1g) построены по координатам из [27]). Отклонения симметрии этой и вновь изученных структур силикатов от тетрагональной проявляются в смещениях атомов из плоскостей симметрии, характерных для группы  $P4_2/mnm$  в “малой” ячейке, разворотах  $\text{SiO}_4$ -тетраэдров в кольцах и REE-октаэдров в колонках.

**Таблица 1.** Кристаллографические характеристики, данные эксперимента и результаты уточнения структур  $\text{Cs}_4\text{Tm}_2[\text{Si}_4\text{O}_{12}](\text{OH})_2$  и  $\text{Cs}_4(\text{Tm}, \text{Tb})_2[\text{Si}_4\text{O}_{12}](\text{OH})_2$ 

Химическая формула	$\text{Cs}_4\text{Tm}_2[\text{Si}_4\text{O}_{12}](\text{OH})_2$	$\text{Cs}_4(\text{Tm}, \text{Tb})_2[\text{Si}_4\text{O}_{12}](\text{OH})_2$
$M$	1205.8	1195.8
Сингония, пр. гр., $Z$	Ромбическая, $Pbam$ , 4	
$a, b, c, \text{\AA}$	13.2918(5), 13.2968(5), 9.1434(4)	13.2869(3), 13.2934(2), 9.1166(2)
$V, \text{\AA}^3$	1616.0(1)	1610.25(6)
$D_x, \text{г}/\text{см}^3$	4.956	4.933
Излучение; $\lambda, \text{\AA}$	$\text{Mo}K_{\alpha}; 0.71073$	
$\mu, \text{мм}^{-1}$	20.152	19.106
$T, \text{К}$	293(2)	150(2)
Размер образца, мм	0.14 $\times$ 0.12 $\times$ 0.11	0.112 $\times$ 0.063 $\times$ 0.039
Дифрактометр	XCalibur S	Oxford Diffraction Gemini R
Тип сканирования	$\omega$	
$\theta_{\max}, \text{град}$	30.76	37.8
Пределы $hkl$	$-19 \leq h \leq 18, -18 \leq k \leq 18,$ $-13 \leq l \leq 12$	$-22 \leq h \leq 22, -22 \leq k \leq 21,$ $-15 \leq l \leq 15$
Количество рефлексов: измеренных/независимых (all), $R_{\text{int}}/c I \geq 3 \sigma(I)$ (obs)	26 172/2570, 0.0599/2072	14 4449/4267, 0.0249/3780
Метод уточнения	МНК по $F(hkl)$	
Весовая схема	$1/[\sigma^2(F) + 0.0009F^2]$	
Число параметров	77	76
$R_{\text{all}}/wR_{\text{all}}$	0.0478/0.0637	0.0343/0.0597
$R_{\text{obs}}/wR_{\text{obs}}$	0.0345/0.0590	0.0295/0.0560
$S$	1.25	1.19
$\Delta\rho_{\min}/\Delta\rho_{\max}, \text{э}/\text{\AA}^3$	-1.63/1.49	-2.74/3.24
Программы	Jana2006 [25]	

**Таблица 2.** Координаты атомов и эквивалентные параметры атомных смещений в структуре  $\text{Cs}_4\text{Tm}_2[\text{Si}_4\text{O}_{12}](\text{OH})_2$ 

Атом	Позиция Уайкова	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$U_{\text{eq}}, \text{\AA}^2$
Tm1	$8i$	0.24908(3)	0.25009(4)	0.25081(8)	0.0152(4)
Cs1	$4g$	0.9885(2)	0.21830(10)	0	0.0241(5)
Cs2	$4h$	0.0099(3)	0.14888(11)	0.5	0.0275(5)
Cs3	$4g$	0.35219(10)	0.9893(2)	0	0.0283(5)
Cs4	$4h$	0.28561(9)	0.9907(3)	0.5	0.0208(4)
Si1	$8i$	0.1208(2)	0.00237(16)	0.1799(3)	0.0048(6)
Si2	$8i$	0.9978(2)	0.3826(3)	0.3200(4)	0.0178(9)
O1	$4e$	0	0	0.2433(11)	0.005(2)
O2	$4f$	0	0.5	0.2934(15)	0.019(3)
O3	$4g$	0.1272(8)	0.0136(8)	0	0.017(2)
O4	$4h$	0.9899(9)	0.3891(10)	0.5	0.027(3)
O5	$8i$	0.1733(5)	0.0968(5)	0.2473(7)	0.0101(14)
O6	$8i$	0.1075(8)	0.3326(7)	0.2663(11)	0.032(2)
O7	$8i$	0.3251(5)	0.4021(5)	0.2251(8)	0.0104(14)
O8	$8i$	0.3918(8)	0.1666(7)	0.2530(10)	0.030(2)
Oh1	$4g$	0.2339(8)	0.2285(9)	0	0.024(2)
Oh2	$4h$	0.2650(9)	0.2509(8)	0.5	0.022(3)

**Таблица 3.** Основные межатомные расстояния в  $\text{Cs}_4\text{Tm}_2[\text{Si}_4\text{O}_{12}](\text{OH})_2$

Атомы	Расстояния, Å
TmO <sub>4</sub> (OH) <sub>2</sub> -октаэдр	
Tm1–O5	2.274(7)
Tm1–O6	2.183(10)
Tm1–O7	2.272(7)
Tm1–O8	2.199(10)
Tm1–Oh1	2.320(2)
Tm1–Oh2	2.288(1)
$\langle \text{Tm}–\text{O} \rangle$	2.256
SiO <sub>4</sub> -тетраэдры	
Si1–O1	1.708(5)
Si1–O3	1.654(3)
Si1–O5	1.563(7)
Si1–O7 (iii)	1.570(7)
$\langle \text{Si1}–\text{O} \rangle$	1.624
Si2–O2 (i)	1.580(5)
Si2–O4	1.651(4)
Si2–O6 (i)	1.675(11)
Si2–O8 (ii)	1.670(10)
$\langle \text{Si2}–\text{O} \rangle$	1.644

Примечание. (i)  $x + 1, y, z$ , (ii)  $x + 1/2, -y + 1/2, z$ , (iii)  $-x + 1/2, y - 1/2, z$ .

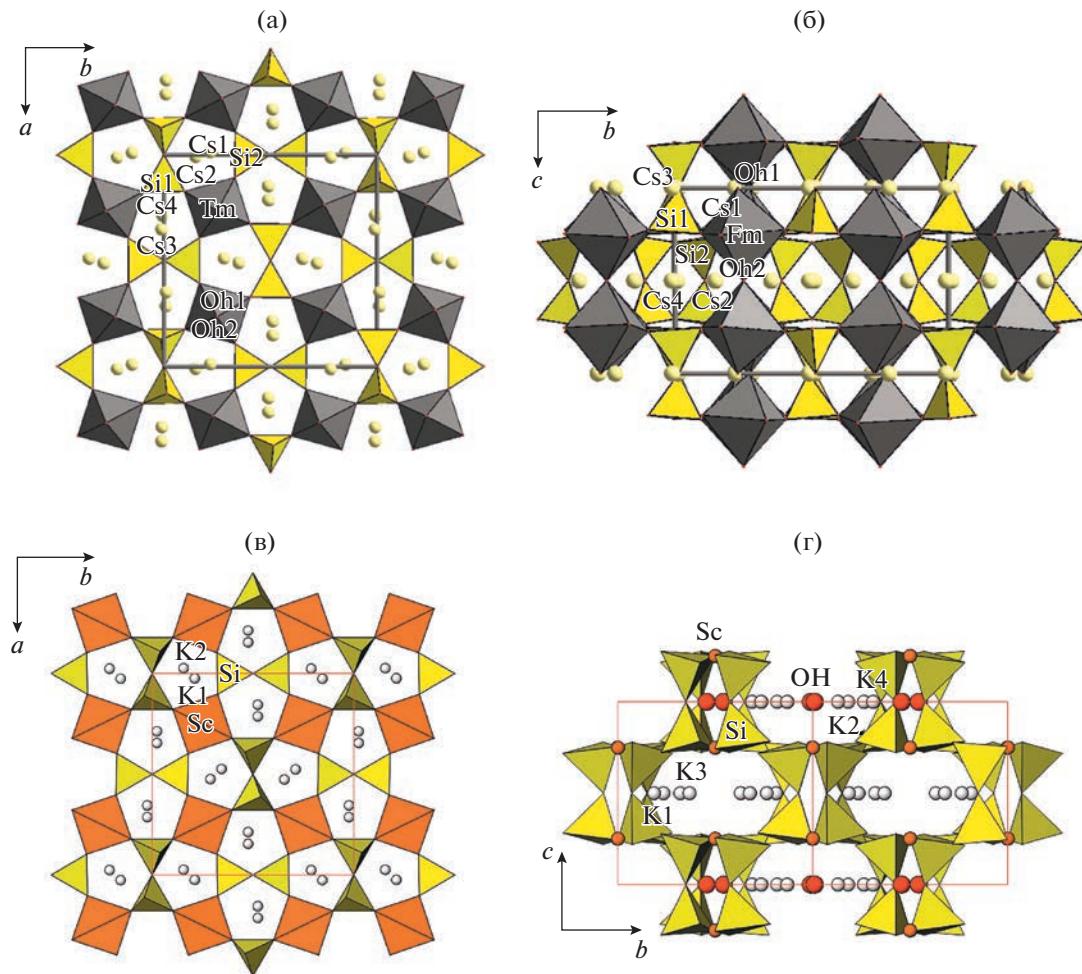
Скандий – элемент-аналог REE – характеризуется наименьшим среди них ионным радиусом и наиболее простым электронным строением. Вершины полиэдров и атомы Cs в Cs,Tm-силикате отстоят друг от друга дальше, чем вершины аналогичных полиэдров и атомы K в K,Sc-силикате. Последний был охарактеризован в [27] как полисинтетический двойник прорастания, в котором близкие по объему компоненты двойникуются плоскостью (110). Для двух новых силикатов закон двойникования определен как поворот на 90° вокруг оси [001]. Оба закона в программе Jana2006 задаются матрицами для преобразования индексов дифракционных рефлексов и приводят к одному результату при уточнении структурной модели. Физически кристаллы двойникуются скорее всего по плоскости, как предполагалось в [27] для K,Sc-силиката.

Силикат  $\text{K}_2\text{Sc}[\text{Si}_2\text{O}_6]\text{F}$  [28] обладает несоразмерно модулированной структурой. Симметрия

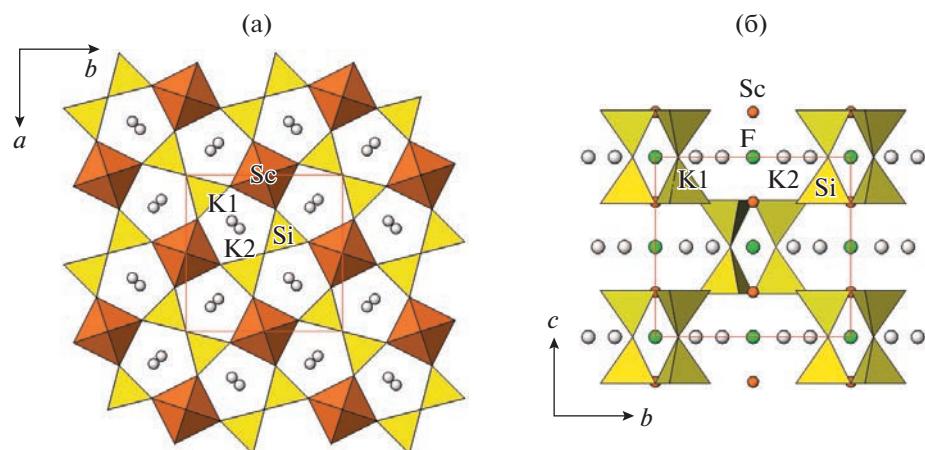
кристалла представлена (3 + 2)D-группой симметрии  $P4_2/mnm(\alpha, \alpha, 0)000s(-\alpha, \alpha, 0)0000$  в рамках “малой” ячейки с параметрами  $a = 8.9878(1)$ ,  $c = 8.2694(2)$  Å. Группа симметрии  $P4_2/mnm$  базисной структуры та же, что была выбрана на первом этапе для Cs,Tm-силиката, а расхождение в параметрах ячейки обусловлено различием ионных радиусов Cs и K, а также Tm и Sc. Волновые векторы модуляции  $\mathbf{q}_1 = 0.2982(4)(\mathbf{a}^* + \mathbf{b}^*)$  и  $\mathbf{q}_2 = 0.2982(4)(-\mathbf{a}^* + \mathbf{b}^*)$  равны по длине и ориентированы во взаимно перпендикулярных направлениях, будучи связанными четверной осью симметрии. Базисная структура, установленная в “малой” тетрагональной ячейке (рис. 2), является тетрагональным аналогом ромбических сверхструктур, рассмотренных выше. Параметры (3 + 2)D-структур, уточненной в [28] с  $R$ -фактором 5.14%, были использованы для характеристики межатомных расстояний и координационного окружения катионов на разных участках периода модуляционной волны в реальном кристалле. По аналогии со структурами упомянутых выше силикатов не исключаем для структуры  $\text{K}_2\text{Sc}[\text{Si}_2\text{O}_6]\text{F}$  возможность понижения симметрии до ромбической и двойникования одним из утраченных элементов тетрагональной симметрии. Не подвергая сомнению результаты [28], можно было бы попытаться упростить модель. В качестве группы симметрии для базисной структуры можно выбрать ромбическую подгруппу  $Pnnm$  (№ 58) группы  $P4_2/mnm$ , симметрию модулированной структуры описать группой (3 + 1)D симметрии  $Pnnm(\alpha, \beta, 0)000$  с волновым вектором  $\mathbf{q} = 0.2982(4)(\mathbf{a}^* + \mathbf{b}^*)$  и дополнить модель двойниковой матрицей, определяющей поворот на 90° вокруг оси [001].

Рассмотрение сходных структур силикатов показывает, что проекция на плоскость  $ab$  структуры фресноита  $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$  [29] ( $a = 8.516$ ,  $c = 5.218$  Å,  $P4bm$ ) выглядит практически аналогично соответствующей проекции новой структуры (рис. 1а, 3а). Принципиальное различие состоит в том, что атомы Ti находятся в полуоктаэдрах, а вместо колец имеются диортогруппы, что обусловлено отсутствием зеркальной плоскости: смешанные слои остаются полярными и не соединяются в каркас (рис. 3б).

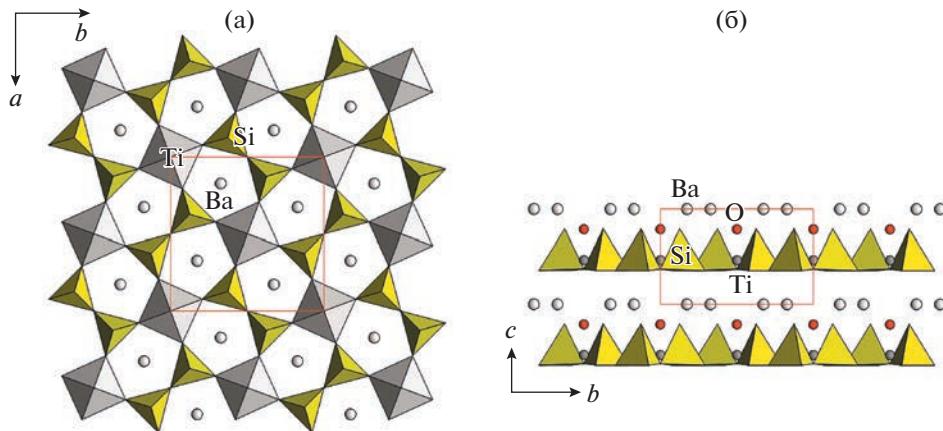
Структуры  $\text{K}_4\text{Sc}_2(\text{OH})_2(\text{Si}_4\text{O}_{12})$  и тетрагонального мелилита  $\text{Ca}_2\text{Mg}[\text{Si}_2\text{O}_7]$  [30] ( $a = 7.860$ ,  $c = 5.024$  Å,  $P\bar{4}2_1m$ ) сопоставлены в [27]. Показано, что основное различие состоит в замене крупного мелилитового  $\text{MgO}_4$ -тетраэдра на еще более крупный полиэдр – октаэдр (рис. 4). Для мелилитов характерны несоразмерные модуляции.



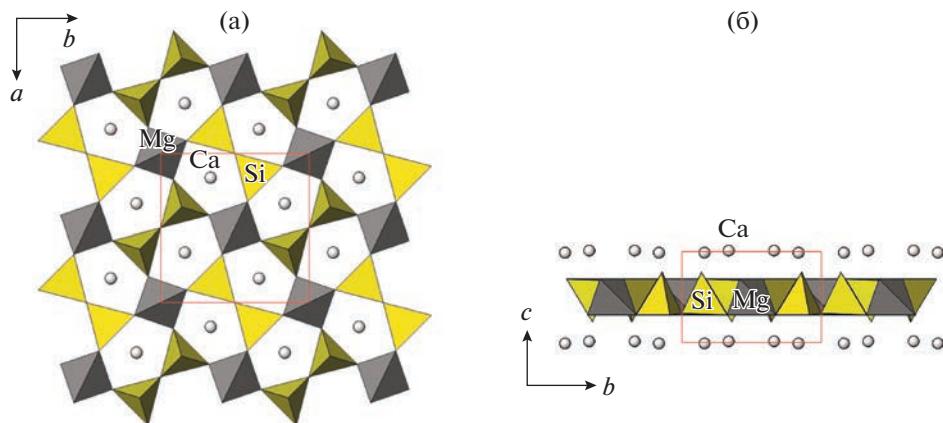
**Рис. 1.** Кристаллические структуры  $\text{Cs}_4\text{Tm}_2[\text{Si}_4\text{O}_{12}](\text{OH})_2$  и  $\text{K}_4\text{Sc}_2(\text{OH})_2(\text{Si}_4\text{O}_{12})$  [27] в проекциях на плоскости  $ab$  (а, в) и  $bc$  (б, г). Показаны  $\text{SiO}_4$ -тетраэдры,  $\text{TmO}_4(\text{OH})_2$ - и  $\text{ScO}_4(\text{OH})_2$ -октаэдры; атомы  $\text{Tm}$ ,  $\text{Sc}$ ,  $\text{Cs}$  и  $\text{OH}$ -группы изображены шарами.



**Рис. 2.** Базисная структура несуперлакье-модулированного кристалла  $\text{K}_2\text{Sc}(\text{Si}_2\text{O}_6)\text{F}$  в проекциях на плоскости  $ab$  (а) и  $bc$  (б). Показаны  $\text{SiO}_4$ -тетраэдры,  $\text{ScO}_4\text{F}_2$ -октаэдры; атомы  $\text{Sc}$ ,  $\text{K}$  и  $\text{F}$  изображены шарами.



**Рис. 3.** Проекция кристаллической структуры фресноита на плоскость:  $ab$  (а),  $bc$  (б). Показаны  $\text{SiO}_4$ -тетраэдры,  $\text{TiO}_5$ -полуоктаэдры; атомы  $\text{Ba}$ ,  $\text{Ti}$  изображены шарами.



**Рис. 4.** Проекция кристаллической структуры мелилита на плоскость:  $ab$  (а),  $bc$  (б). Показаны  $\text{SiO}_4$ - и  $\text{MgO}_4$ -тетраэдры; атомы  $\text{Ca}$  изображены шарами.

## ВЫВОДЫ

Получены и структурно изучены новые силикаты  $\text{Cs}_4\text{Tm}_2[\text{Si}_4\text{O}_{12}](\text{OH})_2$  и  $\text{Cs}_4(\text{Tm}, \text{Tb})_2[\text{Si}_4\text{O}_{12}](\text{OH})_2$ . Выявлена структурная аналогия между ними и ранее изученными силикатами  $\text{K}_4\text{Sc}_2(\text{OH})_2(\text{Si}_4\text{O}_{12})$  и  $\text{K}_2\text{Sc}[\text{Si}_2\text{O}_6]\text{F}$ . Показано, что понижение симметрии новых силикатов от тетрагональной до ромбической сопровождается двойникованием по утраченному элементу тетрагональной симметрии. Структуры новых кольцевых силикатов родственны структурам фресноита и тетрагонального мелилита.

Авторы выражают благодарность Н.В. Зубковой за помощь в получении экспериментальных данных, а также сотрудникам лаборатории локальных методов исследования вещества МГУ за определение состава кристаллов.

Проведенный Н.Б. Болотиной анализ двойниковской структуры силикатов выполнен при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках выполнения работ по Государственному заданию ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН. Получение экспериментальных данных при низких температурах Л.В. Зориной частично выполнено в рамках госзадания ИФТТ РАН.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. The Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC). Inorganic Crystal Structure Data Base – ICSD. <https://www.ccdc.cam.ac.uk/>, <http://www.fizkarlsruhe.de>
2. Пущаровский Д.Ю. // Структурная минералогия силикатов и их синтетических аналогов. М.: Недра, 1986. 160 с.

3. Crystallography Open Database. [crystallography.net/cod](http://crystallography.net/cod)
4. Mueller-Bunz H., Schleid T. // Z. Anorg. All. Chem. 1999. B. 625. S. 613.
5. Garra W., Marchetti F., Merlino S. // J. Solid State Chem. 2009. V. 182. P. 1529.
6. Kahlenberg V., Aichholzer P. // Acta Cryst. E. 2014. V. 70. P. i34.
7. Fleet M.E., Liu X. // Am. Mineral. 2004. V. 89. P. 396.
8. Vidican I., Smith M.D., zur Loye H.C. // J. Solid State Chem. 2003. V. 170. P. 203.
9. Fleet M.E., Liu X. // Z. Krist. 2003. B. 218. S. 795.
10. Sieke C., Hartenbach I., Schleid T. // Z. Natur. B. 2002. B. 57. S. 1427.
11. Ananias D., Kostova M., Paz F.A.A. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2004. V. 126. P. 10410.
12. Hartenbach I., Lissner F., Schleid T. // Z. Natur. B. 2003. B. 58. S. 925.
13. Fulle K., Sanjeeva L.D., McMillen C.D., Kolis J.W. // Acta Cryst. B. 2017. V. 73. P. 907.
14. Topnikova A.P., Belokoneva E.L., Dimitrova et al. // Crystallography Reports. 2016. V. 61. № 4. P. 566.
15. Lee Ch.-Sh., Liao Yu.-C., Hsu J.-T. et al. // Inorg. Chem. 2008. V. 47. P. 1910.
16. Bao X., Liu X., Liu X. // RSC Adv. 2017. V. 7. P. 50195.
17. Wang G., Li J., Yu J. et al. // Chem. Mat. 2006. V. 18. P. 5637.
18. Morrison G., Latshaw A.M., Spagnuolo N.R., Zur Loye H.-C. // J. Am. Chem. Soc. 2017. V. 139. № 41. P. 14743.
19. Zhao X., Li J., Chen P. et al. // Inorg. Chem. 2010. V. 49. P. 9833.
20. Ananias D., Ferreira A., Rocha J. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2001. V. 123. P. 5735.
21. Agilent Technologies, CrysAlisPro Software System, version 1.171.3735. Agilent Technologies UK Ltd. Oxford, UK, 2014.
22. Sheldrick G.M. // Acta Cryst. A. 2008. V. 64. P. 112.
23. Farrugia L.J. // J. Appl. Cryst. 2012. V. 45. P. 849.
24. Sheldrick G.M. // Acta Cryst. C. 2015. V. 71. P. 3.
25. Petříček V., Dušek M., Palatinus L. // Z. Kristallogr. 2014. B. 229. S. 345.
26. Dowty E. // ATOMS. Shape Software, Kingsport, Tennessee, USA, 2006.
27. Пятенко Ю.А., Воронков А.А., Жданова Т.А. // Докл. АН СССР. 1979. Т. 248. С. 868.
28. Hejny C., Kahlenberg V., Eberhard T., Krüger H. // Acta Cryst. B. 2016. V. 72. P. 209.
29. Masse R., Grenier J.C., Durif A. // Bull. Soc. Franc. Mineral. Crist. 1967. V. 90. P. 20.
30. Bindi L., Bonazzi P., Dusek M. et al. // Acta Cryst. B. 2001. V. 57. P. 739.