

О ТРЕХ “ПЕРЕСЕЧЕНИЯХ” КУБИЧЕСКИХ И РОМБОЭДРИЧЕСКИХ СТРУКТУР В ТРАКТОВКЕ КОНСЕРВАТИВНОСТИ “СИЛОВЫХ СКЕЛЕТОВ”

© 2012 г. С. В. Борисов, С. А. Магарилл, Н. В. Первухина

Институт неорганической химии СО РАН, Новосибирск

E-mail: borisov@niic.nsc.ru

Поступила в редакцию 06.01.2012 г.

Кристаллографический анализ структур неорганических соединений показал унифицированность “силовых скелетов” – псевдотрансляционных подрешеток у определяющих структуру атомов для разных классов веществ. При трех конкретных соотношениях $c_{\text{гекс}}/a_{\text{гекс}}$ структуры с ромбоэдрической ячейкой могут рассматриваться в псевдокубическом представлении с P -, I - и F -ячейками ($c_{\text{гекс}}/a_{\text{гекс}}$ соответственно 1.225, 0.612 и 2.45). Большая доля структур, имеющих $c_{\text{гекс}}/a_{\text{гекс}}$ в области этих значений, свидетельствует о стабильности данных атомных конструкций. У представительной группы структур сульфидов с параметром $\sim 4 \text{ \AA}$, перпендикулярным к зеркальной плоскости, установлены “силовые скелеты” с типовой гексагональной подъячейкой (для катионов и анионов она разная), отражающей родство этих структур с высокосимметричными структурными типами сфалерита (ZnS) и галенита (PbS).

ВВЕДЕНИЕ

Столетняя практика эксплуатации дифракции рентгеновских лучей на кристаллах сделала реальной картину атомного устройства материи при условии ее упорядоченности в значительных объемах: блоки когерентного рассеяния для кристаллов всех веществ имеют размеры порядка десятка тысяч ангстрем. Каждое рентгеновское отражение своей интенсивностью характеризует степень упорядочения атомов данной системой параллельных кристаллографических плоскостей (hkl) – т.е. степень приближенности атомов к этим плоскостям. Исходя из предположения, что кристаллографические плоскости не только фиксируют это упорядочение, но и создают его, был разработан кристаллографический анализ – метод, возрождающий изначальные представления о кристаллах как наборах атомных плоскостей (школа Брэггов), опирающийся на принцип понижения энергии системы взаимодействующих материальных частиц при их упорядочении семействами параллельных плоскостей (механико-волновая концепция кристаллического состояния [1–3]). Тем самым задействован остающийся у кристаллографии “за кадром” главный распорядитель в природе – энергия.

Метод кристаллографического анализа кристаллических структур открыл и обосновал универсальное для разных типов соединений явление псевдотрансляционного упорядочения материальных частиц (атомов, “жестких” атомных группировок) в процессе и в конечном результате кристаллизации. На большой выборке структур

фторидов и оксидов показано, что разные по природе катионы образуют в рамках своих элементарных ячеек однотипные псевдотрансляционные подрешетки, тяготеющие по форме к $F_{\text{куб}}$, $I_{\text{куб}}$ и двуслойной гексагональной с вакансиями [4]. Дальнейшее исследование структур сульфидов показало, что кроме упорядочения катионов имеет место и упорядочение анионов собственными псевдотрансляционными подрешетками [5, 6]. Сопоставление размеров подрешеток для структур разного состава и симметрии дало основу для утверждения, что структуры в своем большинстве имеют унифицированные «силовые каркасы» нескольких типов, отражающие, по-видимому, начальные наиболее значимые процессы упорядочения атомов при кристаллизации.

Отметим, что упаковка материальных частиц по законам $F_{\text{куб}}$, $I_{\text{куб}}$ и специальной гексагональной решетки не только соответствует их равномерно-плотному расположению в пространстве, но и (в идеале) обладает предельно высокой симметрией [3]. В сложных по составу структурах локальные требования к размещению атомов и требования дальнедействующих сил упорядочения приходят к компромиссу с нарушениями идеальной симметрии, но при сохранении основной конфигурации – силового скелета структуры [1]. Относительно высокая стабильность типовых конфигураций может означать, что при этом унифицированном псевдотрансляционном упорядочении выделяется основная часть энергии кристаллизации.

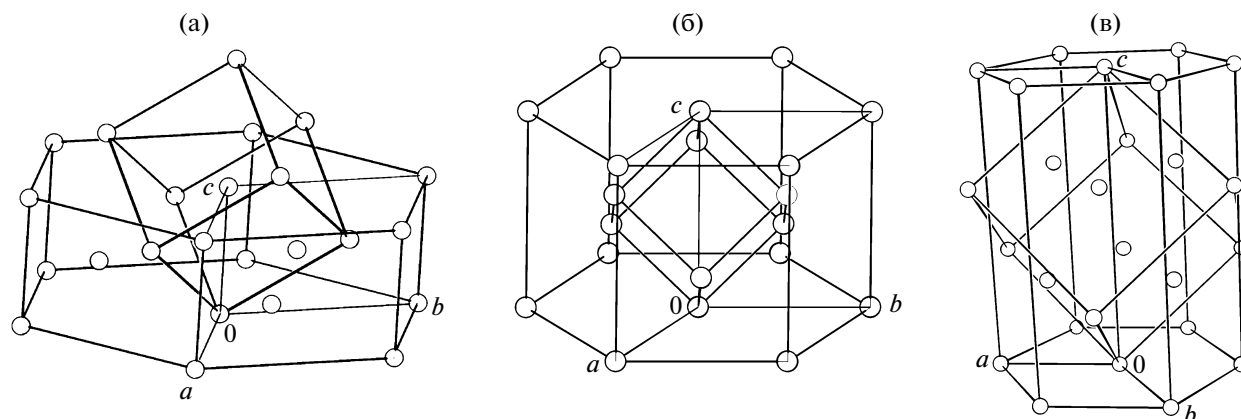


Рис. 1. Взаимная ориентация кубических и гексагональных R -ячеек (выделены в призме трансляциями a, b, c): а – $I_{\text{куб}}$ ($c/a = 0.612$), параметр c гексагональной R -ячейки совпадает с трансляцией, центрирующей куб, $V(I_{\text{куб}}) = 2/3V(R)$; б – $P_{\text{куб}}$ ($c/a = 1.224$), параметр c гексагональной R -ячейки совпадает с объемной диагональю куба, $V(P_{\text{куб}}) = 1/3V(R)$; в – $F_{\text{куб}}$ ($c/a = 2.450$), параметр c гексагональной R -ячейки совпадает с объемной диагональю куба, $V(F_{\text{куб}}) = 4/3V(R)$.

ПРЕДМЕТ ИССЛЕДОВАНИЯ

В [7] показано, что в семи ромбоэдрических федоровских группах симметрии примитивные ромбоэдрические элементарные ячейки при определенных соотношениях их параметров совпадают с примитивными ячейками кубических F -, I - и P -решеток (рис. 1). Следовательно, такие структуры могут быть представлены в соответствующих кубических по геометрии трансляционных решетках (при отсутствии набора кубических элементов симметрии). Это дает возможность поиска структур, близких к кубическим по расположению атомов, т.е. обладающих теми же «унифицированными» псевдотрансляционными подрешетками, что и соответствующие им кубические структуры. В табл. 1 даны соотношения параметров, отвечающих как идеальным совпадениям гексагональных (или ромбоэдрических) ячеек с кубическими, так и интервалы (“зона близости”) в пределах отклонений угла α_r на $\pm 5^\circ$. Предполагается, что при таких отклонениях еще

Таблица 1. Соотношения параметров, отвечающих как идеальным совпадениям гексагональных (или ромбоэдрических) ячеек с кубическими, так и интервалам (“зона близости”) в пределах отклонений угла α_r на $\pm 5^\circ$, $\alpha_r = 2\arcsin[3/[2((c^2/a)^2 + 3)^{1/2}]]$

Тип кубической ячейки	c/a гексагональной ячейки	α_r -ромбоэдрической ячейки, град	Зона близости для c/a	Зона близости для α_r , град
$I_{\text{куб}}$	0.612	~ 109.5	0.45–0.80	104–114
$P_{\text{куб}}$	1.224	90	1.10–1.35	85–95
$F_{\text{куб}}$	2.450	60	2.20–2.70	55–65

можно считать структуры “псевдокубическими”. Переход к кубическим ячейкам можно сделать по данным табл. 2.

Для оценки частоты встречаемости “пересечений” структур с ромбоэдрической симметрией, обладающих псевдокубическими ячейками, по Банку данных неорганических структур (ICSD) [8] были сделаны пробные “случайные” выборки. Так, среди структур с симметрией $R\bar{3}$, расшифрованных в 2001 и 2002 гг., доля “псевдокубических” по критерию c/a оказалась более 50%. Для структур с симметрией $R\bar{3}$, например, в 2000 и 2001 гг. эта доля составила около 25%. В табл. 3 приведены данные по ряду структур, попадающих в “зону близости” к соответствующим кубическим решеткам. Использована имеющаяся в ICSD информация о ромбоэдрических ячейках для структур в гексагональной установке и даны параметры идеальной “кубической” ячейки, в зоне близости к которой находится структура. Структура последней строчки табл. 3 выходит за пределы зоны близости, но ее “псевдокубический” мотив целесообразно было бы проанализировать при описании. Отметим, что в наиболее заполненном интервале отношений $c_{\text{гекс}}/a_{\text{гекс}}$ (от 0.5 до 3.0) зоны близости занимают $\sim 40\%$ и по ориентировочным оценкам могут включать в себя до половины известных структур.

Проведенный опыт показывает, что отношение c/a имеет смысл проверять не только в ромбоэдрических структурах. Так, тригональная модификация α -HgS ($P\bar{3}_121$, $a = 4.132$, $c = 9.445$ Å, $Z = 3$, $V = 141.54$ Å³, $c/a = 2.53$) имеет почти такой же катионный “скелет” с “псевдокубической” F -ячейкой ($a_F = b_F = c_F = 5.74$ Å, $\alpha_F = \beta_F = \gamma_F = 92.5^\circ$), что и кубическая фаза β -HgS ($F\bar{4}3m$, $a = 5.537$ Å) [9].

Таблица 2. Связь параметров ромбоэдрических и кубических ячеек

	I (“кубическая”)	P (“кубическая”)	F (“кубическая”)	
c_R/a_R	$(\sqrt{3}/2)/2 = 0.612$	$\sqrt{3}/2 = 1.225$	$2\sqrt{3}/2 = 2.45$	
Матрица перехода от a_R b_R c_R к a_k b_k c_k	$\begin{matrix} 1/3 & 2/3 & 2/3 \\ -2/3 & -1/3 & 2/3 \\ 1/3 & -1/3 & 2/3 \\ a_R & b_R & c_R \end{matrix}$	$\begin{matrix} 2/3 & 1/3 & 1/3 \\ -1/3 & 1/3 & 1/3 \\ -1/3 & -2/3 & 1/3 \\ a_R & b_R & c_R \end{matrix}$	$\begin{matrix} 2/3 & 4/3 & 1/3 \\ -1/3 & -2/3 & 1/3 \\ 2/3 & -2/3 & 1/3 \\ a_R & b_R & c_R \end{matrix}$	$\begin{matrix} a_k \\ b_k \\ c_k \end{matrix}$

Таблица 3. Характеристики ряда кристаллических структур ромбоэдрической симметрии, пр. гр. $R\bar{3}$ и $R\bar{3}$

Формула, пр. гр., отношение $c_{\text{гекс}}/a_{\text{гекс}}$	Параметры элементар- ной ячейки, Å	Параметры ромбоэдриче- ской ячейки a_p , Å, α_p , град	Тип кубической ячейки, параметр a_k
Li(AlSiO ₄), $R\bar{3}$, 0.670	$a_T = 13.53$ $c_T = 9.04$	$a_p = 8.37$ $\alpha_p = 107.8$	$I_{\text{куб}}$, $a_k = 9.62$
CsCd(NO ₂) ₃ , $R\bar{3}$, 1.22	$a_T = 7.73$ $c_T = 9.42$	$a_p = 5.46$ $\alpha_p = 90.2$	$P_{\text{куб}}$, $a_k = 5.47$
La ₂ MgGeO ₆ , $R\bar{3}$, 2.42	$a_T = 5.51$ $c_T = 13.33$	$a_p = 5.46$ $\alpha_p = 60.62$	$F_{\text{куб}}$, $a_k = 5.47$
Bi _{11.23} IrCl _{12.23} , $R\bar{3}$, 1.25	$a_T = 12.67$ $c_T = 15.86$	$a_p = 9.02$ $\alpha_p = 89.1$	$P_{\text{куб}}$, $a_k = 8.93$
(NH ₄) ₇ U ₆ F ₃₁ , $R\bar{3}$, 0.70	$a_T = 15.37$ $c_T = 10.79$	$a_p = 9.58$ $\alpha_p = 106.8$	$I_{\text{куб}}$, $a_k = 10.85$
K ₂ In ₁₂ Se ₁₉ , $R\bar{3}$, 1.27	$a_T = 13.93$ $c_T = 17.72$	$a_p = 9.80$ $\alpha_p = 88.5$	$P_{\text{куб}}$, $a_k = 9.90$
NaLa ₆ OsI ₁₂ , $R\bar{3}$, 0.69	$a_T = 16.21$ $c_T = 11.17$	$a_p = 10.07$ $\alpha_p = 107.16$	$I_{\text{куб}}$, $a_k = 11.04$
Li ₂ (MoO ₄) $R\bar{3}$, 0.67	$a_T = 14.33$ $c_T = 9.58$	$a_p = 8.70$ $\alpha_p = 108.0$	$I_{\text{куб}}$, $a_k = 10.02$
(Zr ₆ BI ₁₂ (CH ₃ OH) ₆)(I(CH ₃ OH) ₆) $R\bar{3}$, 0.79	$a_T = 17.70$ $c_T = 13.91$	$a_p = 11.22$ $\alpha_p = 104.2$	$I_{\text{куб}}$, $a_k = 12.60$
V ₈ Ga _{38.9} Zn _{2.1} , $R\bar{3}$, 1.07	$a_T = 13.92$ $c_T = 14.86$	$a_p = 9.45$ $\alpha_p = 95.0$	$P_{\text{куб}}$, $a_k = 9.9$

Кристаллографический анализ структур простых и сложных сульфидов [10], вероятно, дал объяснение частой встречаемости зеркальных плоскостей симметрии, перпендикулярных короткой (~4 Å) трансляции. Как утверждается в [11, 12], многие природные и синтезированные сульфиды имеют в большей или меньшей степени искаженную структуру кубических архетипов ZnS (сфалерит) или PbS (галенит). ГЦК-решетки и катионов, и анионов ($a_F \sim 5.5$ Å) представляют в них идеальные силовые скелеты. При усложнении состава, изменениях температуры или давления образуются структуры с увеличенными элементарными ячейками и пониженной симметрией. Большой группе структур сульфидов моноклинной

и ромбической симметрий присущи “таблетчатые” элементарные ячейки с коротким параметром, перпендикулярным зеркальной плоскости (или псевдоплоскости) симметрии и двумя большими (до 100 Å) параметрами в этих плоскостях [10]. Возможно, это означает, что от симметрии идеальных скелетных матриц катионов и анионов — т.е. от симметрии $Fm\bar{3}m$ — остаются системы плоскостей m , перпендикулярные центрированной диагонали одной из граней исходной F -ячейки. Они разделены межплоскостными расстояниями $\sim a_F\sqrt{2}/4 \sim 2$ Å. В данном случае центры всех атомов лежат на зеркальных плоскостях симметрии, что, в частности, свидетельствует о главенствующей роли кристаллографических плоскостей

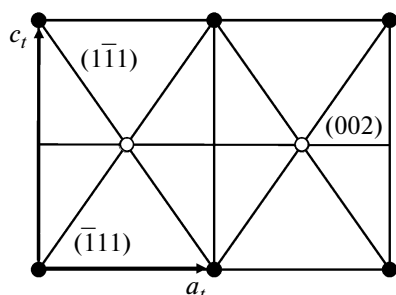


Рис. 2. Подрешетка узлов с характерной для “таблетчатых” структур псевдогексагональной подъячейкой, образованной плоскостями $\{220\}$ и $\{111\}$ структурного типа PbS. Атомы заполняют половину узлов на двух уровнях по « b' » (черные и белые кружки).

$\{220\}$ в процессе абсолютного упорядочения атомов в одном из координатных направлений. В каждой такой плоскости атомы образуют прямоугольные сетки с параметрами $a' = a_F \sqrt{2}/2$ и $c' = a_F$. Соседние сетки центрируют друг друга, так что в проекции вдоль оси b' имеется тригональная сетка узлов, близкая к идеальной. Фрагмент сетки показан на рис. 2. Она образуется в результате пересечения плоскостей $\{220\}$ плотноупакованными плоскостями типа $\{111\}$ F -решетки архетипа. В этой трехмерной решетке узлов, заполненной атомами наполовину (вдоль b' -трансляции, равной ~ 2 Å, заполненный узел вынуждено должен чередоваться с вакансией), может быть выбрана псевдогексагональная подъячейка. Как следует из сказанного выше, наличие в структуре катионных или анионных подъячеек — свидетельство близкого родства структуры с “идеальным” скелетом, свойственным кубическому архетипу. Факт частой встречаемости структур с такой подрешеткой атомов (ранее ее обозначали как “расщепленную” на два уровня гексагональную однослойную — тип AA' [4]) означает, что стабильность кубического архетипа $Fm\bar{3}m$ не в последнюю очередь обеспечена шестью симметрично связанными системами зеркальных плоскостей симметрии типа $\{220\}$ с $d_{220} \sim 2$ Å, поскольку хотя бы одна из шести таких систем сохраняется до последнего при сложных составах соединений. Размеры трансляций и углов псевдогексагональных подрешеток катионов и анионов варьируют в относительно узких пределах, как это можно видеть, например, для сульфидов Bi, In, Pb, табл. 4 [13]. В этих соединениях, как и во многих подобных, катионы разных сортов и размеров упорядочиваются одной общей псевдотрансляционной подрешеткой. Аналогичная картина и для анионов, хотя их разнообразие в структурах встречается реже.

Таблица 4. Кристаллографические данные для ряда сульфидов Pb, Bi, In и параметры катионных и анионных подъячеек в них

Стандартные характеристики	Параметры катионной подъячейки*	Параметры анионной подъячейки*
(Cd,Pb)Bi ₂ S ₄ Кудрявит $C2/m$, $a = 13.095$, $b = 4.003$, $c = 14.711$ Å, $\beta = 115.59^\circ$, $Z = 4$	$a_k = 3.92$ $b_k = 3.98$ $c_k = 2.01$ Å $\gamma_k = 111.92^\circ$	$a_a = 3.65$ $b_a = 3.69$ $c_a = 2.01$ Å $\gamma_a = 126.26^\circ$
Bi ₃ In ₅ S ₁₂ $C2/m$, $a = 33.13$, $b = 3.873$, $c = 14.413$ Å, $\beta = 91.21^\circ$, $Z = 4$	$a_k = 4.14$ $b_k = 4.12$ $c_k = 1.94$ Å $\gamma_k = 118.97^\circ$	$a_a = 3.20$ $b_a = 3.31$ $c_a = 1.94$ Å $\gamma_a = 115.69^\circ$
Pb ₄ In ₃ Bi ₇ S ₁₈ $P2_1/m$, $a = 21.021$, $b = 4.014$, $c = 18.898$ Å, $\beta = 97.07^\circ$, $Z = 2$	$a_k = 4.19$ $b_k = 4.18$ $c_k = 2.00$ Å $\gamma_k = 123.42^\circ$	$a_a = 4.34$ $b_a = 3.52$ $c_a = 2.00$ Å $\gamma_a = 126.30^\circ$
Pb _{1,6} In ₈ Bi ₄ S ₁₉ $C2/m$, $a = 29.167$, $b = 3.872$, $c = 15.554$ Å, $\beta = 121.6^\circ$, $Z = 2$	$a_k = 4.29$ $b_k = 4.17$ $c_k = 1.94$ Å $\gamma_k = 123.6^\circ$	$a_a = 3.38$ $b_a = 3.15$ $c_a = 1.94$ Å $\gamma_a = 120.12^\circ$
Pb ₄ In ₂ Bi ₄ S ₁₃ $Pbam$, $a = 21.344$, $b = 26.494$, $c = 4.002$ Å, $Z = 4$	$a_k = 4.16$ $b_k = 4.01$ $c_k = 2.00$ Å $\gamma_k = 122^\circ$	$a_a = 3.78$ $b_a = 3.57$ $c_a = 2.00$ Å $\gamma_a = 134^\circ$
Bi ₂ In ₄ S ₉ $P2_1/m$, $a = 16.167$, $b = 3.917$, $c = 11.111$ Å, $\beta = 94.04^\circ$, $Z = 2$	$a_k = 4.03$ $b_k = 4.42$ $c_k = 1.96$ Å $\gamma_k = 123.10^\circ$	$a_a = 3.87$ $b_a = 4.00$ $c_a = 1.96$ Å $\gamma_a = 140^\circ$
HgSb ₄ S ₈ Ливингстонит $A2/n$, $a = 30.154$, $b = 3.9953$, $c = 21.246$ Å, $\beta = 104.26^\circ$, $Z = 8$	$a_k = 4.50$ $b_k = 1.99$ $c_k = 4.18$ Å $\beta_k = 124^\circ$	$a_a = 4.20$ $b_a = 1.99$ $c_a = 3.90$ Å $\beta_a = 137^\circ$

* В параметрах всех подъячеек углы α_k , β_k , α_a , β_a равны 90° .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изложенные выше тенденции в организации кристаллических структур и ранее опубликованная информация по этой проблеме [4, 6, 10] дают основание утверждать, что при всем многообразии симметрии и размеров элементарных ячеек, а также при всей пестроте химических составов в основе конструкции структур лежит несколько типов “силовых скелетов”, описываемых псевдотрансляционными подрешетками. Их можно считать следствием первоначальных стадий кристаллизации, когда упорядочение идет еще на уровне “грубого” разделения атомов на группы (например, катионы и анионы). При дальнейшей детализации и взаимном согласовании подрешеток процесс либо завершается образованием истинной трансляционной решетки, либо структу-

ра так и остается в стадии “модулированной”, т.е. с признаками нескольких трансляционных решеток.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Борисов С.В., Магарилл С.А., Первухина Н.В.* // Кристаллография. 2011. Т. 56. № 6. С. 1001.
2. *Борисов С.В.* // Журн. структур. химии. 1992. Т. 33. № 6. С. 123.
3. *Борисов С.В.* // Кристаллография. 2000. Т. 45. № 5. С. 779.
4. *Борисов С.В.* // Журн. структур. химии. 1996. Т. 37. № 5. С. 909.
5. *Borisov S.V., Podbezetskaya N.V., Pervukhina N.V., Magarill S.A.* // Z. Kristallogr. 1998. B. 213. S. 253.
6. *Борисов С.В., Первухина Н.В., Магарилл С.А. и др.* // Кристаллография. 2009. Т. 54. № 5. С. 805.
7. *Громилов С.А., Борисов С.В.* // Журн. структур. химии. 2003. Т. 44. № 4. С. 724.
8. FIZ/NIST. Inorganic Crystal Data Base. 2010-2. Karlsruhe, National Institute of Standard and Technology, Gaithersburg.
9. *Борисов С.В., Магарилл С.А., Первухина Н.В.* // Журн. структур. химии. 2009. Т. 50. № 5. С. 890.
10. *Борисов С.В., Магарилл С.А., Первухина Н.В.* // Журн. структур. химии. 2009. Т. 50. С. S111.
11. *Маковичку Е.* // Eur. J. Mineral. 1993. V. 5. P. 545.
12. *Маковичку Е., Тора Д.* // Can. Mineral. 2009. V. 47. P. 3.
13. *Борисов С.В., Магарилл С.А., Первухина Н.В.* // Журн. структур. химии. 2011. Т. 52. № 3. С. 533.