

СТРУКТУРА НЕОРГАНИЧЕСКИХ  
СОЕДИНЕНИЙ

УДК 548:736

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА НОВОГО СОЕДИНЕНИЯ  $\text{AsS}_2$ © 2013 г. Н. Б. Болотина, В. В. Бражкин\*, Т. И. Дюжева\*, Л. М. Литягина\*, Л. Ф. Куликова\*,  
Н. А. Николаев\*, И. А. Верин

Институт кристаллографии РАН, Москва

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

\* Институт физики высоких давлений РАН, Троицк

Поступила в редакцию 03.05.2012 г.

Монокристаллы  $\text{AsS}_2$  впервые получены из расплава  $\text{As}_2\text{S}_3$  при давлениях выше 6 ГПа и температурах выше 800 К по реакции  $\text{As}_2\text{S}_3 \rightarrow \text{AsS} + \text{AsS}_2$ . Моноклинная структура новой фазы высокого давления установлена рентгеноструктурным анализом и сопоставлена со структурой ранее изученной фазы высокого давления  $\text{AsS}$ .

DOI: 10.7868/S0023476113010074

## ВВЕДЕНИЕ

Система мышьяк–сера относится к одной из самых интересных и важных халькогенидных систем. В нормальных условиях в этой системе известно довольно много соединений различного состава, что и обеспечивает большое разнообразие материалов на их основе для использования в технических целях. Наиболее распространенными являются соединения состава  $\text{AsS}$  и  $\text{As}_2\text{S}_3$ , встречающиеся в природе как минералы – реальгар и аурипигмент. Особое место среди сульфидов мышьяка занимает аурипигмент  $\text{As}_2\text{S}_3$ , структура которого квазидвумерная слоистая, в отличие от молекулярных структур всех других сульфидов, за исключением недавно синтезированной метастабильной фазы высокого давления  $\text{AsS}$  [1].

При исследованиях фазовой диаграммы  $\text{As}_2\text{S}_3$  *in situ* [2] обнаружено фазовое превращение при давлениях выше 6 ГПа и температурах выше 800 К. Фазы высокого давления сохраняются в метастабильном состоянии после сброса давления. При изучении монокристаллов, выращенных в этой области давления и температуры, обнаружено, что аурипигмент неустойчив и претерпевает химическое разложение, предположительно, по реакции  $\text{As}_2\text{S}_3 \rightarrow \text{AsS} + \text{AsS}_2$  с образованием нового соединения дисульфида мышьяка, не существующего в нормальных условиях. Определение атомного строения  $\text{AsS}_2$  и явилось целью данной работы.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Условия выращивания монокристаллов  $\text{AsS}_2$   $p = 5.5\text{--}6.0$  ГПа и  $T = 850\text{--}600^\circ\text{C}$  были выбраны в соответствии с  $p, T$ -диаграммой  $\text{As}_2\text{S}_3$  [2]. Образец аурипигмента при заданном давлении охлаждался со средней скоростью  $1^\circ/\text{мин}$  в температурном интервале  $850\text{--}600^\circ\text{C}$ . После вскрытия контейне-

ра образец представлял собой хорошо раскристаллизованную массу карминно-красного цвета с размером зерна от 5 до 30 мкм, содержащую веерообразные кристаллы размером до 1 мм с совершенной кривой спайностью, а также кристаллы удлиненного габитуса размером  $30 \times 30 \times 200$  мкм<sup>3</sup> (рис. 1). Последние были отобраны для проведения полного структурного анализа, в результате которого установили, что химический состав кристаллов соответствует формуле  $\text{AsS}_2$ . Рентгендифракционные данные от монокристалла собраны на дифрактометре Xcalibur с CCD-детектором (Mo-излучение, графитовый монохроматор) и обработаны по программе CrysAlis Pro [3]. Новая структура  $\text{AsS}_2$  решена методом *charge flipping* в группе симметрии  $P12_11$ ; параметры элементарной ячейки:  $a = 7.916(2)$ ,  $b = 9.937(2)$ ,  $c = 7.118(1)$  Å,  $\beta = 106.41^\circ$ . Решение и уточнение структуры выполнены по программе JANA2006 [4]. Данные о кристалле и эксперименте представлены в табл. 1, атомные координаты – в табл. 2. Файл с информацией о структуре депонирован в неорганической базе данных ICSD под № 424590.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Модификация высокого давления  $\text{AsS}_2$  дает еще один уникальный пример слоистого соединения в системе As–S. Наблюдается любопытное сходство между слоистыми структурами новой фазы высокого давления  $\text{AsS}_2$  и ранее изученной фазы  $\text{AsS}$  (рис. 2). Слои в обеих структурах слабо связаны между собой. Как видно из рис. 3а, слой в структуре  $\text{AsS}_2$  состоит из отдельных колонок, вытянутых по диагонали в плоскости рисунка. Каждый атом мышьяка в слое связан с тремя атомами серы. Половина атомов S координирована двумя атомами As, а другая половина – одним

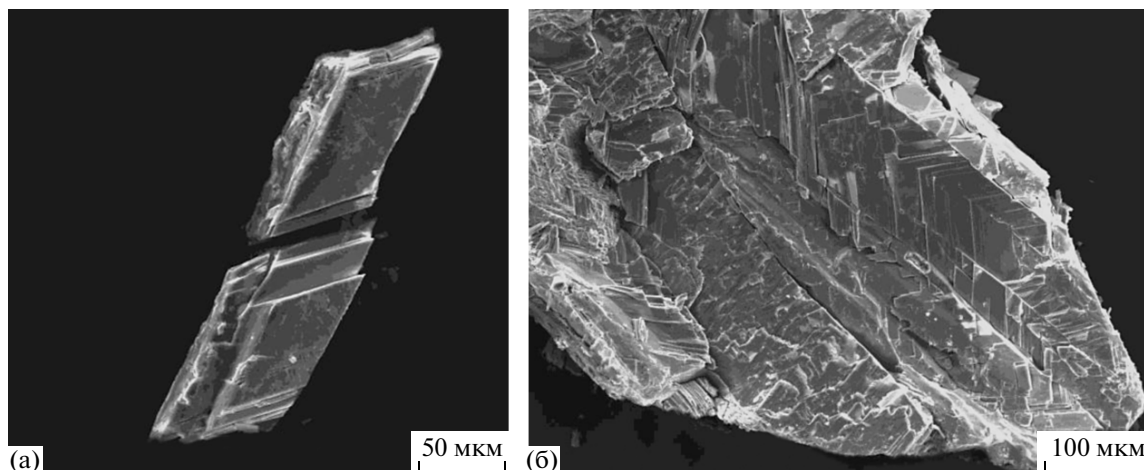


Рис. 1. Кристаллы AsS<sub>2</sub>, выращенные из расплава As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>.

Таблица 1. Данные о кристалле и эксперименте

Химическая формула	AsS <sub>2</sub>
<i>M</i> , г/моль	139
Симметрия, пр. гр., <i>Z</i>	Моноклинная, <i>P</i> 12 <sub>1</sub> 1, 8
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> , Å	7.916(2), 9.937(3), 7.118(3)
$\beta$ , град	106.41(4)
<i>V</i> , Å <sup>3</sup>	537.1(3)
<i>D<sub>x</sub></i> , г/см <sup>3</sup> ; $\mu$ , мм <sup>-1</sup>	3.438(2); 13.8
Излучение, $\lambda$ , Å	Mo, 0.7107
<i>T</i> , К	293
Размер кристалла, мм	0.03 × 0.03 × 0.20
Дифрактометр	Xcalibur CCD Sapphire
Тип сканирования	$\omega$
Поправка на поглощение	'multi-scan' [3]
$\theta_{\max}$ , град	37.4
Пределы <i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i>	-12 ≤ <i>h</i> ≤ 12, -16 ≤ <i>k</i> ≤ 15, -11 ≤ <i>l</i> ≤ 11
Измеренные рефлексы/независимые ( <i>all</i> )	16533/4640
Измеренные/независимые ( <i>obs</i> ), <i>I</i> > 3 $\sigma$	2550/1001
<i>R<sub>int</sub></i> ( <i>all</i> )/ <i>R<sub>int</sub></i> ( <i>obs</i> )	0.232/0.098
МНК уточнение	Основано на <i>F</i>
Весовая схема 1/ $\sigma^2 + (kF)^2$ , <i>k</i>	0.01
<i>N</i> refl( <i>all</i> )/ <i>N</i> refl( <i>obs</i> )/параметры*	4371/789/43
<i>R</i> ( <i>all</i> )/ <i>R</i> ( <i>obs</i> )/ <i>wR</i> ( <i>all</i> )/ <i>wR</i> ( <i>obs</i> )	0.308/0.131/0.137/0.081
<i>GOF</i> ( <i>all</i> )/ <i>GOF</i> ( <i>obs</i> )	1.04/1.40

\* Рефлексы отобраны по критерию  $|F_{obs} - F_{calc}| < 3\sigma(F_{obs})$ .

атомом S и одним атомом As. В результате в новой структуре появляются “необычные” для данного класса веществ связи между атомами серы. Аналогично атомы мышьяка в слое структуры AsS образуют “необычные” связи между собой. Зигзагообразные цепочки из атомов As объединяют диагональные колонки в двумерную сетку (рис. 3б). Во всем остальном две структуры очень похожи вплоть до того, что в структуре AsS на рис. 3б нетрудно выделить моноклинную ячейку, которая не является элементарной ячейкой решетки, но качественно повторяет элементарную ячейку AsS<sub>2</sub>.

Распределение электронной плотности в слоевых сечениях каждой из двух структур представлено картами Фурье на рис. 4. Атомные позиции

Таблица 2. Позиционные и тепловые параметры в структуре AsS<sub>2</sub>

Атом	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>	<i>U<sub>экв</sub></i> / <i>U<sub>изо</sub></i> , Å <sup>2</sup>
As1	0.9708(3)	0.038496	0.4086(4)	0.0119(3)*
As2	0.4369(3)	0.0449(5)	0.2641(4)	0.0119(3)
As3	0.6526(3)	0.8151(4)	0.1072(4)	0.0119(3)
As4	0.8782(3)	0.3301(4)	0.0312(4)	0.0119(3)
S1	0.6110(7)	0.0321(7)	0.0529(8)	0.0032(3)**
S2	0.1811(7)	0.5487(8)	0.3549(8)	0.0032(3)
S3	0.7192(7)	0.3233(7)	0.2766(8)	0.0032(3)
S4	0.9392(7)	0.8267(7)	0.2992(8)	0.0032(3)
S5	0.1714(7)	0.0361(7)	0.0551(8)	0.0032(3)
S6	0.4667(7)	0.8145(7)	0.3241(8)	0.0032(3)
S7	0.1704(7)	0.3469(7)	0.2472(8)	0.0032(3)
S8	0.7498(7)	0.5080(7)	0.4079(8)	0.0032(3)

\* Единые анизотропные параметры уточнялись для всех атомов As.

\*\* Единый изотропный параметр уточнялся для всех атомов S.

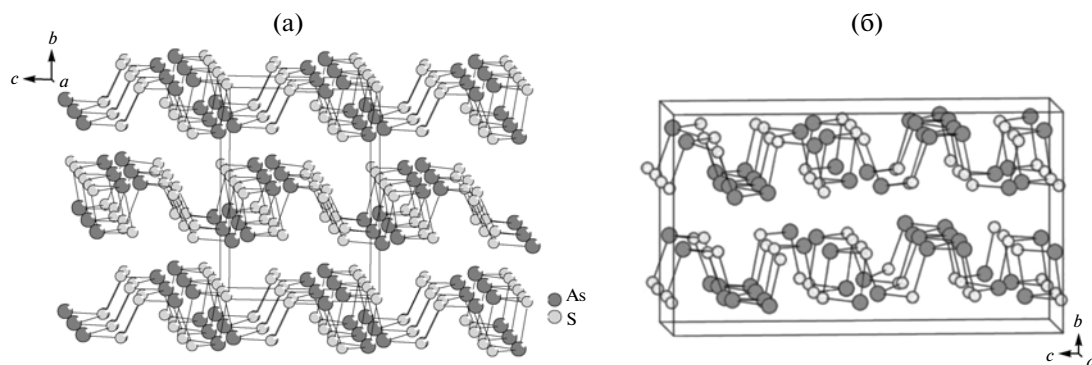


Рис. 2. Структуры фаз высокого давления  $\text{AsS}_2$  (а) и  $\text{AsS}$  (б).

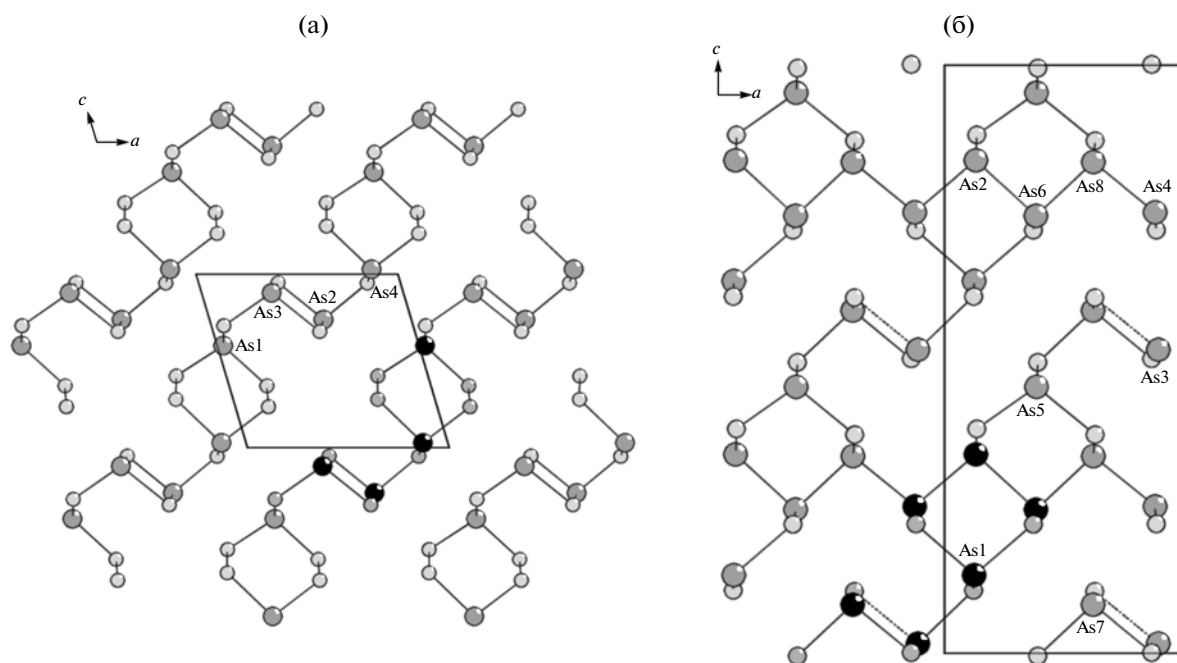


Рис. 3. Плоскость одного слоя в структурах  $\text{AsS}_2$  (а) и  $\text{AsS}$  (б).

новой структуры  $\text{AsS}_2$  не расщеплены, хотя в структуре  $\text{AsS}$  расщепление по  $z$ -координате свойственно многим позициям, что сильно усложняло структурный анализ [1]. Объяснялся этот эффект наличием в кристалле антифазных доменов, сдвинутых друг относительно друга на половину периода по оси  $a$  и ответственных за расщепление позиций  $\text{As}_5$ ,  $\text{As}_3$ ,  $\text{As}_1$  и  $\text{As}_7$  на рис. 4б. Инвариантные к сдвигу на  $a/2$  цепочки из атомов As служат естественными границами доменов и необходимыми конструктивными элементами для реализации сдвига. Структура  $\text{AsS}_2$  не содержит таких цепочек. Следовательно, кристалл не содержит антифазных доменов, и нет причин для расщепления позиций на картах Фурье (рис. 4а). Вместе с тем  $R$ -факторы уточнения структуры остаются довольно высокими даже после отбраковки “плохих” рефлексов по критерию  $|F_{\text{obs}} - F_{\text{calc}}| < 3\sigma(F_{\text{obs}})$ . Малые размеры и

неизометричная форма кристаллов могут быть не единственными к тому причинами. Напомним, что в настоящей работе исследовались кристаллы  $\text{AsS}_2$ , полученные из расплава  $\text{As}_2\text{S}_3$ . Новые образцы были получены закалкой на составе  $(\text{As}_2\text{S}_3 + \text{S} \rightarrow 2 \text{AsS}_2)$ . Дифракция в плоскости  $k = 0$  от двух кристаллов  $\text{AsS}_2$ , выращенных из расплава  $\text{As}_2\text{S}_3$  и из собственного расплава, представлена на рис. 5а, 5б соответственно, с добавленной на рис. 5б обратной решеткой для наглядности.

Картины от кристаллов из собственного расплава свидетельствуют о худшем качестве кристаллов, что, возможно, связано с очень высокой вязкостью расплава (при высоких скоростях охлаждения расплав  $\text{AsS}_2$  легко стеклется). При ближайшем рассмотрении картины качественно повторяют друг друга вплоть до распределения междоузельных дефектов, некоторые из которых

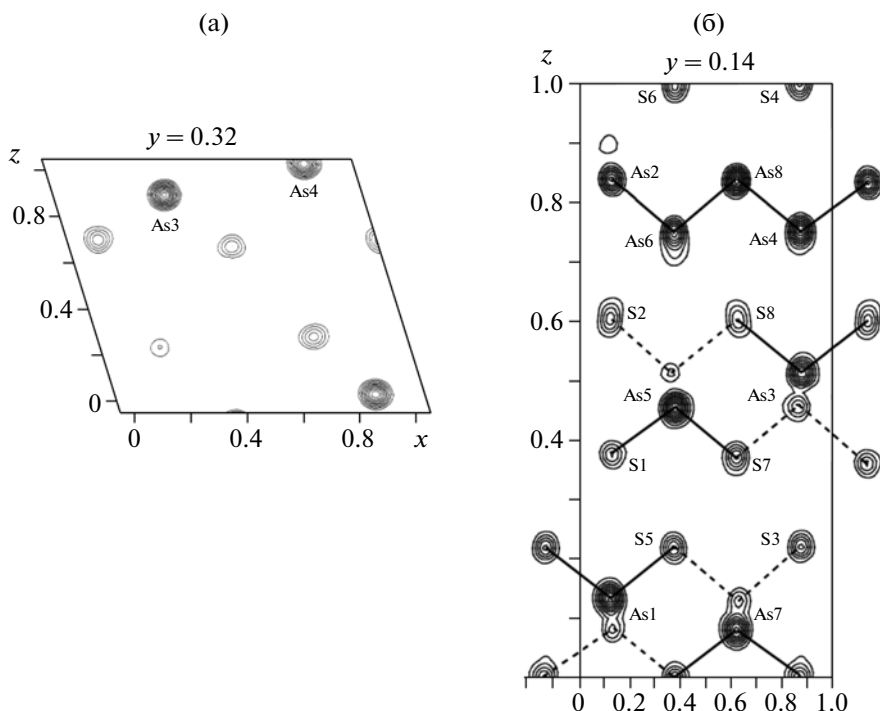


Рис. 4. Карты Фурье электронной плотности в плоскостях  $y = 0.32$  для AsS<sub>2</sub> (а),  $y = 0.14$  для AsS (б).

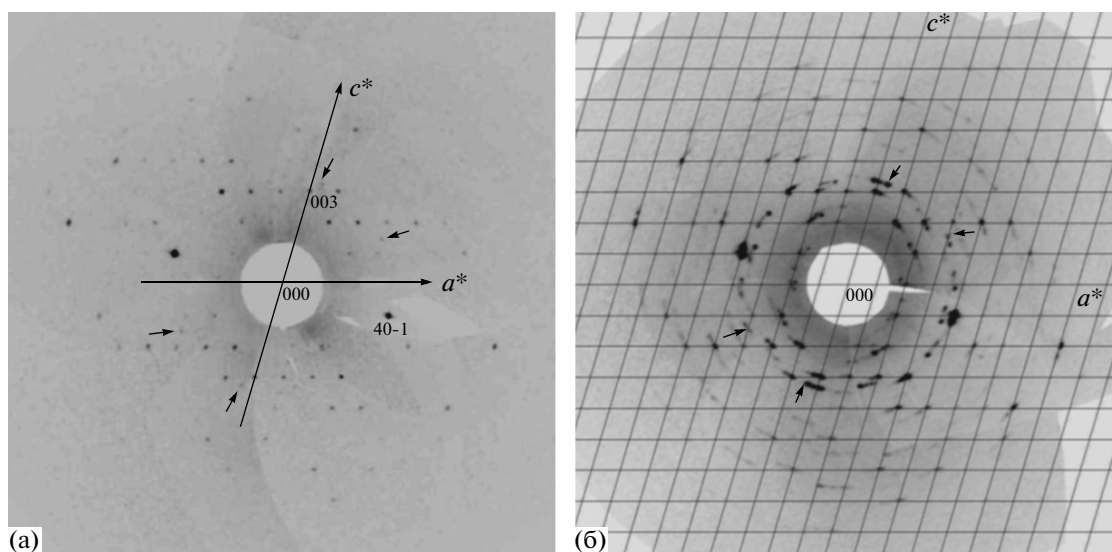


Рис. 5. Дифракция в плоскости  $k = 0$  от монокристаллов AsS<sub>2</sub>, полученных из расплава As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> (а) и собственного расплава (б).

отмечены стрелками на обоих рисунках. Как видно из менее качественной, но более яркой картины на рис. 5б, большинство рефлексов соответствуют узлам моноклинной сетки. Дефекты в междоузлиях часто точечные; иногда точки сливаются и образуют штрих. Точная причина дефектов пока не установлена. По всей видимости, кристаллы содержат вклад другой фазы или ту же фазу в другой ориентации, что и препятствует понижению  $R$ -фактора при уточнении основной структуры AsS<sub>2</sub>.

Работа выполнена при финансовой поддержке по гранту Ведущих научных школ НШ 2883.2012.5

и гранту Президиума РАН “Вещество при высоких плотностях энергии”.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Brazhkin V.V., Bolotina N.B., Dyuzheva T.I. et al. // Cryst. Eng. Commun. 2011. V. 13. P.2599.
2. Brazhkin V.V., Katayama Y., Kondrin M.V. et al. // Phys. Rev. B. 2010. V. 82 P. 140202.
3. CrysAlisCCD CrysAlis RED, Oxford Diffraction Ltd., Version 1.171.33.52, release 06-11-2009 CrysAlis171.
4. Petricek V., Dusek M., Palatinus L. // <http://jana.fzu.cz/>