

КОМБИНАТОРНЫЙ ПОДХОД ПРИ МОДЕЛИРОВАНИИ СВЕРХСТРУКТУР ТИПА NaCl

© 2011 г. Д. Н. Бубликов

Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону

E-mail: bublikovdn@rambler.ru

Поступила в редакцию 24.11.2009 г.

Рассмотрено применение комбинаторного подхода для моделирования сверхструктур типа NaCl. Разработан алгоритм поиска возможных моделей сверхструктур, включающий попеременное заселение подрешетки металла химически различными катионами в специально выделенном кубическом фрагменте. Продемонстрированы результаты применения алгоритма для небольших кубических фрагментов. Проведено сопоставление найденных моделей с известными сложными оксидами металлов (двойные $A-B-O$ и тройные $A-B-C-O$).

ВВЕДЕНИЕ

Структурный тип NaCl (минерал галит) – один из распространенных структурных типов неорганических соединений (более 200 представителей) [1]. Стоит отметить, что в современных базах данных (например, Pearson's Crystal Data) к этому типу отнесено еще 4599 соединений. В нем кристаллизуются многие соединения стехиометрии $AХ$ – большинство галогенидов щелочных металлов и серебра, халькогенидов магния и щелочноземельных металлов, некоторые нитриды и фосфиды, фазы внедрения (оксиды, нитриды, карбиды), ионно-ковалентные соединения переходных металлов, а также ряд интерметаллидов. Такое разнообразие соединений и типов химической связи в них связано с тем, что структура допускает не только связи $A-X$, но и связи $A-A$ и $X-X$, а также приемлема в широком интервале отношений радиусов A и X [1]: $0.44 < r_A/r_X < 1.52$ (от 0.44 (LiI) до 1.52 (CsF) по данным PDF-2 и системы кристаллических радиусов Шеннона [2]).

Структура NaCl – типичный представитель пр. гр. $Fm\bar{3}m$ (№ 225), с максимальным числом возможных элементов симметрии. В структуре этого типа атомы A и X чередуются в простой кубической упаковке. Это единственная структура $AХ$ с правильной октаэдрической координацией обоих сортов атомов [3]. В [4] проведен широкий обзор и систематизация сверхструктур от типа галита с учетом таких факторов, как валентные усилия и отношение радиусов ионов.

Глобальный и локальный баланс валентностей в галитоидах. Глобальный баланс валентностей в галитоидах – синоним электронейтральности (сумма зарядов катионов и анионов равна нулю). Рассмотрим, например, соединения стехиометрии $A_aB_bX_x$. Пусть A – однозарядный катион, а X –

анион кислорода. Тогда при степенях окисления катиона $B + 3, + 4, + 5, + 6$ и $+ 7$ получаем стехиометрии галитоидов $ABO_2, A_2BO_3, A_3BO_4, A_4BO_5$ и A_5BO_6 соответственно.

Локальный баланс валентностей в галитоидах рассчитывали, согласно [5], пользуясь формулой валентного усилия катиона $v = z/n$ (z – заряд, n – координационное число). По второму правилу Полинга [6] сумма валентных усилий шести катионов, координирующих кислород, должна быть приблизительно равной (по модулю) заряду кислорода.

В этом случае локальный баланс валентностей возможен только при степени окисления $B + 3, +4$ и $+7$:

$$\begin{aligned} 1/2A^{+1}B^{+3}O_2 &= A_{3/6}^{+1}B_{3/6}^{+3}O, \\ \sum z/n &= 3 \times 1/6 + 3 \times 3/6 = 2; \\ 1/3A_2^{+1}B^{+4}O_3 &= A_{4/6}^{+1}B_{2/6}^{+4}O, \\ \sum z/n &= 4 \times 1/6 + 2 \times 4/6 = 2; \\ 1/6A_5^{+1}B^{+7}O_6 &= A_{5/6}^{+1}B_{1/6}^{+7}O, \\ \sum z/n &= 5 \times 1/6 + 1 \times 7/6 = 2. \end{aligned}$$

При этом в окружении кислорода есть 3, 2 и 1 высокозарядных соседа соответственно.

Приведенный подход работает только для стехиометрий AMO_2, A_2MO_3 и A_5MO_6 , т.е. противоречит эксперименту. Получается, что запрещенными оказываются такие хорошо известные галитоиды, как $Li_3TaO_4, Na_3SbO_4, Li_4UO_5$ [4]. Следует также учесть возможность искажения октаэдров. Известна зависимость валентного усилия от расстояния. Например, три пятизарядных катиона вокруг кислорода в Li_3NbO_4 [4], т.е. сумма зарядов первой координационной сферы кислорода (ок-

таэдр) на одном 18 (три Li^{+1} и три Nb^{+5}), а не 12, на трех других по 10 (пять Li^{+1} и один Nb^{+5}), а не 12. Однако при моделировании на основе идеальных ячеек (геометрически) неизбежно возвращаемся к примененной Хоком старой формуле Полинга. В данной работе предлагается *учесть искажения как фактор, приводящий к неравноценности валентных усилий*.

В [7] проведен систематический анализ метода атомистического моделирования кристаллической структуры и свойств минералов и неорганических соединений, показаны его достоинства в сравнении с другими способами предсказания атомной структуры и свойств кристаллов и обозначены границы применимости. Но в [7] не полностью рассмотрены модели сверхструктур типа NaCl в сверхячейках заданного размера с учетом всех стехиометрий и всех возможных химически различных катионов.

1. ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Для выяснения структурной возможности реализации сверхструктур типа NaCl использован комбинаторный анализ (сочетания, перестановки, размещения катионов с разными зарядами с учетом глобального баланса валентностей) в области, имеющей форму куба, который может являться трансляционной единицей в кристаллической решетке (самый маленький совпадает с элементарной ячейкой NaCl). Входные параметры перебора: компонентность и стехиометрия от $A_a B_b O_{(a+b)}^{2-}$ до $A_a B_b C_c D_d E_e I_i F_f O_{(a+b+c+d+e+i+f)}^{2-}$, где A, B, C, D, E, I, F – катионы с разными зарядами (от +1 до +7), a, b, c, d, e, i, f – целые числа. Простым перебором поставленная задача не решается (не хватит производительности даже суперкомпьютера), поэтому рассматривается алгоритм комбинаторного анализа, делающий задачу посильной. Результатом должны являться модели сверхструктур определенной компонентности и стехиометрии, полученные при анализе небольших кубических фрагментов.

2. АЛГОРИТМ КОМБИНАТОРНОГО АНАЛИЗА

В сверхструктурах типа NaCl подрешетки катионов и/или анионов неоднородны – в каждой из них имеется два или более кристаллографически различных сорта атомов, причем они расположены закономерным образом. В дальнейшем нас будет интересовать только зарядовое наполнение подрешетки металла.

Для решения поставленной задачи необходимо перебрать все варианты взаимного расположения всех возможных зарядов (от +1 до +7) в подрешетке металла. На первом этапе алгоритма

важно взаимное расположение разных катионов, и баланс валентностей не учитывается. Поэтому удобно ввести понятие раскраска, сопоставив условному заряду свой цвет (так как заряды неизвестны, значение цвета неважно, главное их различие). Тогда моделирование сверхструктур заключается в переборе всевозможного расположения цветов в кубическом фрагменте (описание ниже).

На следующем этапе к каждому цвету в кубическом фрагменте необходимо подобрать определенные заряды (учитывая глобальный и локальный баланс валентностей). В итоге получим модели сверхструктур, обладающих конкретным строением, стехиометрией и распределением зарядов. Возможна систематизация кубических фрагментов и по элементам симметрии.

2.1. Выбор кубического фрагмента. Для генерации всевозможных сверхструктур выбирается кубический фрагмент (**КФ**), отвечающий следующим требованиям:

1. Самый маленький КФ совпадает с элементарной ячейкой NaCl и может служить точкой отсчета.

2. При определенной внешней раскраске он обладает трансляционной периодичностью (раскраска противоположных граней одинакова), т.е. симметрия метрики минимум ромбическая. Ячейки в целом могут быть кубическими, тетрагональными, моноклинными, ромбоэдрическими, триклинными и гексагональными. Гексагональную структуру можно получить из КФ путем сжатия или растяжения вдоль оси 3-го порядка.

3. В зависимости от внешней и внутренней раскраски КФ может совпадать с элементарной ячейкой или содержать несколько элементарных ячеек.

4. Позиции NaCl в КФ ассоциированы с зарядом, который влияет на баланс валентностей, существенно облегчая поиск сверхструктур. Поэтому в найденных КФ заряды одного типа можно раскрасить в разные цвета, имитируя разные кристаллографические сорта атомов (от добавления кристаллографических сортов симметрия может понижаться).

Для перебора всех вариантов заселения катионной подрешетки задаются размеры КФ (количество ионов на ребре нечетное) и количество разных катионов (различаются по заряду). Далее попеременно катионная подрешетка заселяется разными катионами. Для примера на рис. 1 приведена раскраска КФ в четыре цвета. Предложенный метод кажется трудно реализуемым из-за огромного числа вариантов перебора. Так, для КФ с ребром 3 иона число катионов равно 14, соответственно количество вариантов 7^{14} (7 – количество катионов с зарядом от +1 до +7). Однако на рис. 1 (на всех рисунках маленькие шарики

обозначают подрешетку металла, большие – анион O^{2-}) видно, что некоторые позиции катионов эквивалентны, так как находятся на поверхности КФ, обладающего трансляционной периодичностью. Поэтому задача существенно упрощается, так что максимальное число разных катионных подрешеток сокращается до 7^4 .

2.2. Размеры и свойства кубического фрагмента. Размер КФ определяется по формуле:

$$n = 4 \times x^3,$$

где n – число формульных единиц (ФЕ) в рассматриваемом КФ, 4 – число формульных единиц в минимальном КФ, x – число кратчайших кубических трансляций.

Число независимых позиций в КФ определяется количеством катионов внутри КФ и на поверхности с учетом зеркальной раскраски противоположных граней.

Пример: координационная сфера в виде октаэдра дает 6 независимых позиций (НП) (если все вершины на поверхности КФ, то 3 НП); координационная сфера в виде куба – 8 НП (если все вершины на поверхности КФ, то всего 1 НП); 24-вершинник (следующая координационная сфера) – 24 НП (если на поверхности КФ 12 НП). КФ с числом ФЕ = 4 состоит из октаэдра и куба, вершины которых лежат на поверхности соответственно $3 + 1 = 4$ НП катионов.

КФ удобно разделить по компонентности катионной подрешетки (разные заряды) от 2 до 7 (один цвет не предполагает вариантов раскраски). Для удобства работы сопоставим заряд с цветом (I – +1, II – +2, III – +3, IV – +4, V – +5, VI – +6, VII – +7). Соответственно максимально возможное число цветов семь, но не больше количества НП в КФ. В КФ с четырьмя ФЕ максимум четыре цвета.

Размеры и характеристики КФ (внутри куба любая раскраска); в скобках количество НП для каждой из координационных сфер:

- $4 \times 1^3 = 4$ ФЕ, 8 атомов, $(3 + 1) = 4$ НП;
- $4 \times 2^3 = 32$ ФЕ, 64 атома, $((6 + 8) + 12 + 6) = 32$ НП;
- $4 \times 3^3 = 108$ ФЕ, 216 атомов, $((6 + 8 + 24 + 27) + 12 + 12 + 12 + 6 + 1) = 108$ НП;
- $4 \times 4^3 = 256$ ФЕ, 512 атомов, 256 НП;
- $4 \times 5^3 = 500$ ФЕ, 1000 атомов, 500 НП;
- $4 \times 6^3 = 864$ ФЕ, 1728 атомов, 864 НП;
- $4 \times 7^3 = 1372$ ФЕ, 2744 атома, 1372 НП.

3. ПРИМЕНЕНИЕ АЛГОРИТМА КОМБИНАТОРНОГО АНАЛИЗА

3.1. Перебор раскрасок для кубического фрагмента с четырьмя формульными единицами. На рис. 1 показана единственная раскраска КФ с че-

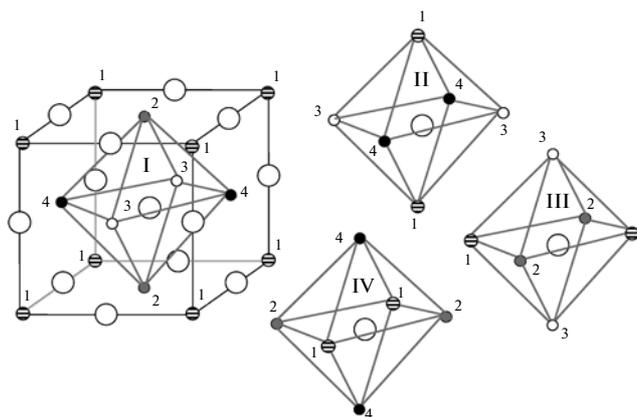


Рис. 1. Раскраска КФ4 в четыре цвета, октаэдры: I, II, III, IV.

тырьмя ФЕ (КФ4) в четыре цвета (позиции независимых катионов пронумерованы).

I. При двух сортах катионов формально имеется $2^4 = 16$ вариантов. Все варианты раскраски удобно перебрать в двоичной системе счисления (условные цвета будут соответственно “0” и “1”) от 0000 до 1111 (табл. 1). Однако после отсева одноцветных, а также введения ограничения по вкладам каждого цвета (сумма цвета “0” \geq сумме цвета “1”), остается 10 вариантов. Для удобства дальнейшей работы разобьем их на группы (по стехиометрии) (табл. 2).

Таблица 1. 16 формальных вариантов раскраски КФ4

Вариант	Позиции			
	1	2	3	4
1	0	0	0	0
2	0	0	0	1
3	0	0	1	0
4	0	0	1	1
5	0	1	0	0
6	0	1	0	1
7	0	1	1	0
8	0	1	1	1
9	1	0	0	0
10	1	0	0	1
11	1	0	1	0
12	1	0	1	1
13	1	1	0	0
14	1	1	0	1
15	1	1	1	0
16	1	1	1	1

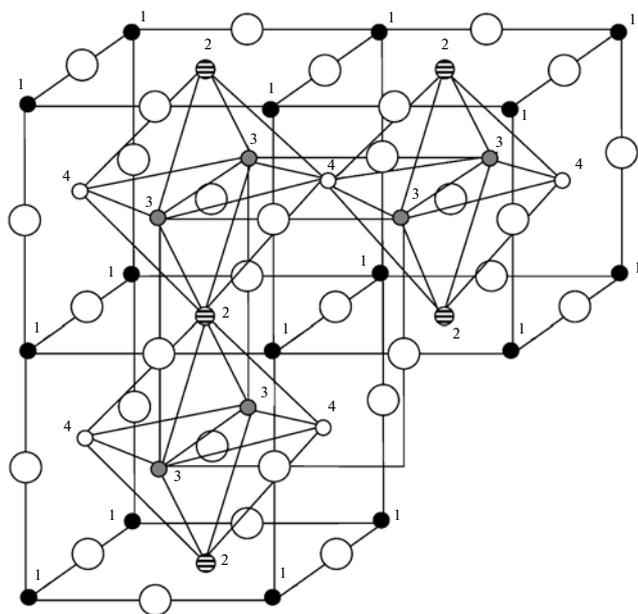


Рис. 2. Четыре взаимопроникающих КФ4.

Вероятно, там присутствуют одинаковые КФ. Геометрически совместимые КФ получаются путем вращения вдоль оси 2-го, 3-го или 4-го порядка. Взаимопроникающие КФ могут описывать одну и ту же структуру, хотя раскраски могут быть разными (на рис. 2 видно, что они различаются раскраской вершин). Далее воспользуемся “алгоритмом отсева”.

3.1.1. Алгоритм отсева. Из рис. 2 видно, что возможны четыре взаимопроникающих КФ (они различаются цветом вершин), причем каждый из них представлен шестью геометрически совместимыми КФ. Итого общее число КФ, описывающих одну структуру, 24 (табл. 3).

Теперь при сравнении одного КФ с другим можно определить, принадлежат ли они одной структуре или разным. Для этого достаточно раскраску одного из них подставить в другие 24 (табл. 3) и сравнить порядок следования цветов.

Таблица 2. Две группы раскрасок с разным соотношением цветов

Вариант	3 : 1				Вариант	1 : 1			
	1	2	3	4		1	2	3	4
2	0	0	0	1	4	0	0	1	1
3	0	0	1	0	6	0	1	0	1
5	0	1	0	0	7	0	1	1	0
9	1	0	0	0	10	1	0	0	1
					11	1	0	1	0
					13	1	1	0	0

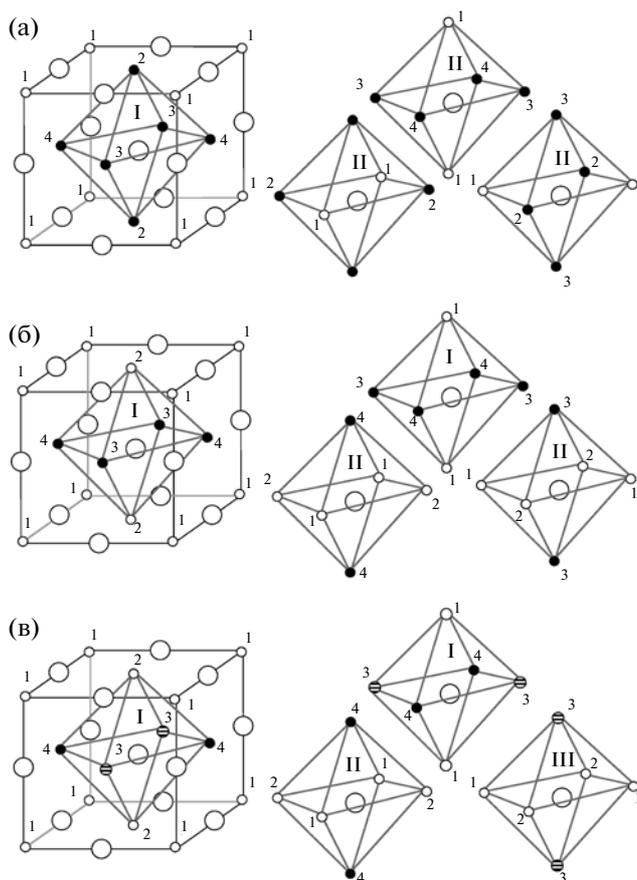


Рис. 3. Варианты раскрасок после применения алгоритм отсева: соотношение 1:3, один октаэдр типа I и три октаэдра типа II (а); соотношение 1:1, два октаэдра типа I и два октаэдра типа II (б); соотношение 1:1:2, два октаэдра типа I и по одному типа II и III (в).

Например, выясним, принадлежат ли КФ № 2 и КФ № 3 (из табл. 2) одной структуре или разным. Для этого надо цвета КФ № 3 (изначально цвета 0, 0, 1, 0 соответствуют позициям 1, 2, 3, 4) поставить во все позиции табл. 3 и сравнить с чередованием цветов в КФ № 2 (0, 0, 0, 1). В табл. 3 есть КФ с позициями (1, 2, 4, 3); если в него подставить цвета КФ № 3, его порядок цветов совпадет с чередованием цветов в КФ № 2 (0001), КФ № 3 отсеивается.

После применения алгоритма отсева ко всем вариантам раскрасок (табл. 2) остаются, как разные, только вариант 2 (соотношение цветов 3:1 (рис. 3а)) и вариант 4 (соотношение цветов 1:1 (рис. 3б)).

II. При трех сортах катионов формально имеется $3^4 = 81$ вариант. Все варианты раскраски удобно перебрать в троичной системе счисления (условные цвета будут соответственно “0”, “1” и “2”) от 0000 до 2222. Однако после отсева одноцветных и двухцветных, а также введения ограничения по вкладам каждого цвета (сумма цвета

Таблица 3. Позиции, обозначающие геометрически совместимые и взаимопроникающие КФ в соответствии с рис. 2

КФ	Позиции
	Базовый
1	1 4 2 3 (базовый КФ ось (проходит через позицию 4))
2	1 4 3 2 (геометрически совместимый, поворот на 180° (ось через позицию 4))
3	1 3 2 4 (геометрически совместимый (ось через позицию 3))
4	1 3 4 2 (геометрически совместимый, поворот на 180°)
5	1 2 4 3 (геометрически совместимый (ось через позицию 2))
6	1 2 3 4 (геометрически совместимый, поворот на 180°)
	1 взаимопроникающий КФ
7	3 2 4 1 (геометрически совместимый (ось через позицию 2))
8	3 2 1 4 (геометрически совместимый, поворот на 180°)
9	3 4 2 1 (геометрически совместимый (ось через позицию 4))
10	3 4 1 2 (геометрически совместимый, поворот на 180°)
11	3 1 2 4 (геометрически совместимый (ось через позицию 1))
12	3 1 4 2 (геометрически совместимый, поворот на 180°)
	2 взаимопроникающий КФ
13	4 1 2 3 (геометрически совместимый (ось через позицию 1))
14	4 1 3 2 (геометрически совместимый, поворот на 180°)
15	4 2 1 3 (геометрически совместимый (ось через позицию 2))
16	4 2 3 1 (геометрически совместимый, поворот на 180°)
17	4 3 1 2 (геометрически совместимый (ось через позицию 3))
18	4 3 2 1 (геометрически совместимый, поворот на 180°)
	3 взаимопроникающий КФ
19	2 1 3 4 (геометрически совместимый (ось через позицию 1))
20	2 1 4 3 (геометрически совместимый, поворот на 180°)
21	2 3 1 4 (геометрически совместимый (ось через позицию 3))
22	2 3 4 1 (геометрически совместимый, поворот на 180°)
23	2 4 1 3 (геометрически совместимый (ось через позицию 4))
24	2 4 3 1 (геометрически совместимый, поворот на 180°)

“0” \geq сумме цвета “1”, сумма цвета “1” \geq сумме цвета “2”) остается 12 вариантов (табл. 4).

После отсева геометрически совместимых и взаимопроникающих раскрасок (по условиям алгоритма отсева) остается всего один вариант стехиометрии 2:1:1 (рис. 3в).

III. При четырех сортах катионов формально имеется $4^4 = 256$ вариантов. Все варианты раскраски удобно перебрать в четверичной системе счисления (условные цвета будут соответственно “0”, “1”, “2” и “3”) от 0000 до 3333. Однако после отсева одноцветных, двухцветных и трехцветных, а также введения ограничения по вкладам каждого цвета (сумма цвета “0” \geq сумме цвета “1”, сумма цвета “1” \geq сумме цвета “2”, сумма цвета “2” \geq сумме цвета “3”) остается 24 варианта (табл. 5).

После отсева геометрически совместимых и взаимопроникающих раскрасок (по условиям ал-

горитма отсева) остается всего один вариант стехиометрии 1:1:1:1 (рис. 1).

3.2. Применение глобального баланса валентностей к оставшимся раскраскам. Ранее рассматривались всевозможные варианты раскрасок КФ4 с учетом отсева одинаковых (геометрически совместимых и взаимопроникающих). Теперь КФ можно приблизить к реальной модели сверхструктуры, присвоив каждому цвету определенный заряд.

Сумма зарядов анионов и катионов должна быть равна нулю или сумма зарядов катионов для КФ4 (при двухзарядном анионе) равна восьми, а заряды катионов могут меняться от +1 до +7.

I. При стехиометрии 1:3 сумма зарядов катионов ($a + 3 \times b$) = 8. Перебрать все a и b удобно в семеричной системе счисления от 12 до 76 (первая цифра a , вторая b). Глобальный баланс валентно-

Таблица 4. Промежуточный этап отсева вариантов раскраски КФ4 в три цвета

Вариант	2 : 1 : 1
	1234
6	0012
8	0021
10	0102
16	0120
20	0201
22	0210
30	1002
34	1020
46	1200
56	2001
58	2010
64	2100

Таблица 5. Промежуточный этап отсева вариантов раскраски КФ4 в четыре цвета

Вариант	1 : 1 : 1 : 1	Вариант	1 : 1 : 1 : 1	Вариант	1 : 1 : 1 : 1
	1234		1234		1234
28	0123	100	1203	178	2301
31	0132	109	1230	181	2310
40	0213	115	1302	199	3012
46	0231	121	1320	202	3021
55	0312	136	2013	211	3102
58	0321	142	2031	217	3120
76	1023	148	2103	226	3201
79	1032	157	2130	229	3210

Таблица 6. Варианты зарядовой раскраски октаэдра с локальным балансом валентностей

Катионы + 1, + 2, + 3, + 4, + 5, + 6, + 7					
1	1	1	1	2	6
1	1	1	1	3	5
1	1	1	1	4	4
1	1	1	2	2	5
1	1	1	2	3	4
1	1	1	3	3	3
1	1	2	2	2	4
1	1	2	2	3	3
1	2	2	2	2	3
2	2	2	2	2	2
1	1	1	1	1	7

стей выполняется только при зарядах $a = 5$ и $b = 1$ или $A^{+5}B_3^{+1}X_4^{-2}$.

II. При стехиометрии 1:1 сумма зарядов катионов $2 \times (a + b) = 8$. Перебрать все a и b также удобно в семеричной системе счисления от 12 до 76. Глобальный баланс валентностей выполняется только при зарядах $a = 1$ и $b = 3$ или $A^{+1}B^{+3}X_2^{-2}$.

III. При стехиометрии 2:1:1 сумма зарядов катионов $2 \times a + b + c = 8$. Аналогично перебрать все a, b и c удобно в семеричной системе счисления от 123 до 765 (первая цифра a , вторая – b , третья – c). Глобальный баланс валентностей выполняется только при зарядах: $a = 1, b = 2, c = 4$ ($A_2^{+1}B^{+2}C^{+4}X_4^{-2}$) и $a = 2, b = 1, c = 3$ ($A_2^{+2}B^{+1}C^{+3}X_4^{-2}$).

IV. При стехиометрии 1:1:1:1 сумма зарядов катионов $a + b + c + d = 8$. Перебрать все a, b, c, d удобно в семеричной системе счисления от 1234 до 7654. Глобальный баланс валентностей не выполняется ни при каких зарядах.

Стоит отметить, что локальный баланс валентностей (табл. 6) ни на одной раскраске КФ4 не выполняется.

3.3. Полный анализ кубического фрагмента с тридцатью двумя формульными единицами. В табл. 7 показаны все формальные стехиометрии КФ с тридцатью двумя ФЕ (КФ32) из двух цветов. Однако из табл. 6 видно, что раскраска в два цвета предполагает наличие только одного типа октаэдра 111333, 111117 или 111144 (с учетом локального баланса валентностей), т.е. стехиометрия КФ32 должна соответствовать составу координационного октаэдра вокруг аниона кислорода. Выполняется только одно соотношение 1:1 или $A^{+1}B^{+3}X_2^{-2}$.

Провести полный анализ КФ32 так же легко, как и в случае КФ4 невозможно – число независимых позиций во много раз больше, общее число вариантов 7^{32} (7-компонентность, 32-НП). Поэтому была разработана программа BERNSIDE, позволившая перебрать часть вариантов упорядочения.

В программе использован алгоритм, ранее примененный к анализу КФ4. Первый этап – поиск всех стехиометрий с учетом глобального баланса валентностей, таких стехиометрий найдено: 2 двухкомпонентных (табл. 8), 71 трехкомпонентных (табл. 8), 387 четырехкомпонентных, 357 пятикомпонентных, 4 шестикомпонентных, 44 семикомпонентных. Второй этап – для каждой стехиометрии перебираются все варианты заселения катионной подрешетки (зарядами от +1 до +7), ограничиваясь локальным балансом валентностей, так как рассматривать все варианты упорядочений затруднительно, их не меньше 865 (сумма всех стехиометрий). Третий этап – отсев геометрически совместимых КФ. Четвертый этап – отсев взаимопроникающих КФ.

Таблица 7. КФ32 (два разных катиона), возможные стехиометрии

Соотношение		Формула
31 : 1		нет
30 : 2	15 : 1	нет
29 : 3		нет
28 : 4	7 : 1	нет
27 : 5		нет
26 : 6	13 : 3	нет
25 : 7		нет
24 : 8	3 : 1	нет
23 : 9		нет
22 : 10	11 : 5	нет
21 : 11		нет
20 : 12	5 : 3	нет
19 : 13		нет
18 : 14	9 : 7	нет
17 : 15		нет
16 : 16	1 : 1	$A^{+1}B^{+3}X_2^{-2}$

В результате работы программы получен ряд упорядочений в структуре типа NaCl (рис. 4–7):

I. $A^{+1}B^{+3}X_2^{-2}$ (6 упорядочений (рис. 4, 5));

II. $A^{+1}B_6^{+2}C^{+3}X_8^{-2}$ (4 упорядочения, 1 тетрагональное и 1 кубическое (рис. 6));

III. $A_3^{+1}B_{10}^{+2}C_3^{+3}X_{16}^{-2}$ (3 упорядочения);

IV. $A^{+1}B_2^{+2}C^{+3}X_4^{-2}$ (12 упорядочений, 1 тетрагональное (рис. 7a));

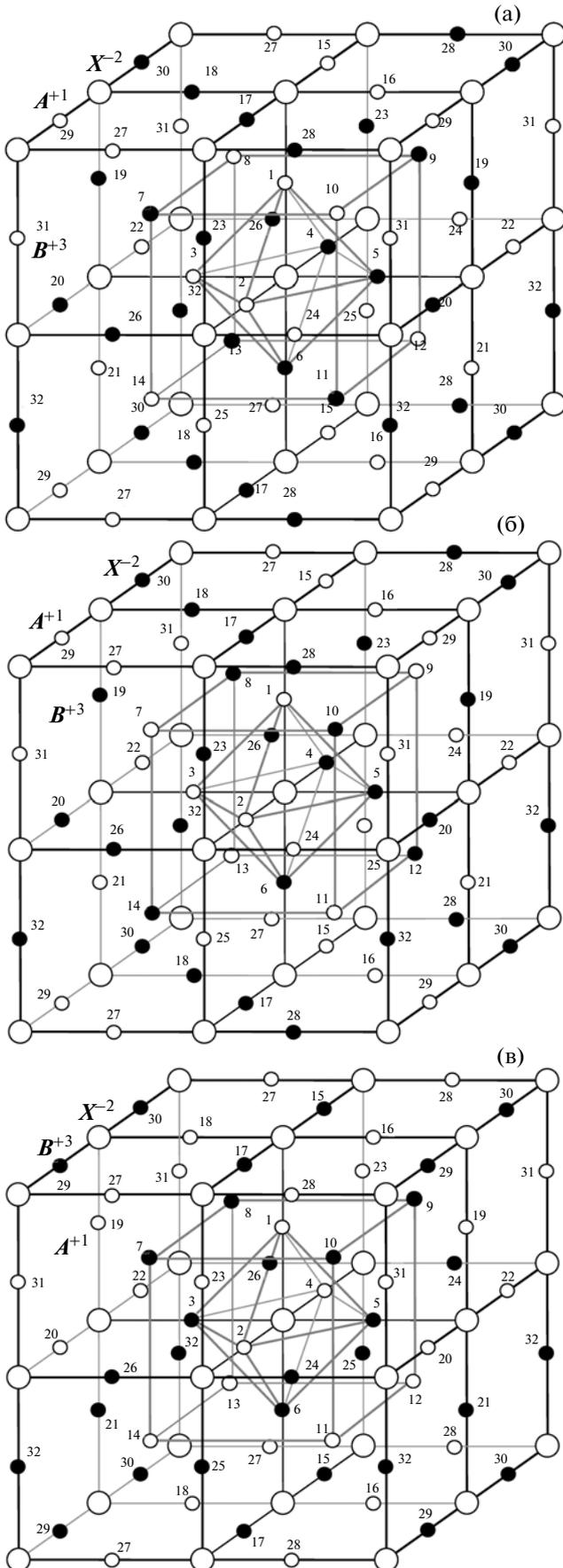
V. $A_3^{+1}B_2^{+2}C_3^{+3}X_8^{-2}$ (11 упорядочений).

3.4. Сопоставление результатов с реальными сверхструктурами. Из найденных раскрасок КФ32 визуально удалось выделить две элементарные ячейки (рис. 7, варианты I и IV).

Элементарную ячейку из КФ выбираем по правилу Браве: наименьший объем при максимальном количестве элементов симметрии, причем баланс валентностей (глобальный и локальный) такой же, как и в КФ. Найденная структура

Таблица 8. Двухкомпонентные и трехкомпонентные стехиометрии в КФ32

Двухкомпонентные	Трехкомпонентные		
1. $A^{+1}B^{+3}X_2^{-2}$	19. $A_{17}^{+2}B_{10}^{+1}C_5^{+4}X_{32}^{-2}$	39. $A_{15}^{+1}B_{14}^{+2}C_3^{+7}X_{32}^{-2}$	58. $A_{22}^{+1}B_7^{+3}C^{+7}X_{32}^{-2}$
2. $A_3^{+1}B^{+5}X_4^{-2}$	20. $A_{18}^{+1}B_9^{+4}C_5^{+2}X_{32}^{-2}$	40. $A_5^{+1}B_2^{+2}C^{+7}X_8^{-2}$	59. $A_6^{+1}B^{+3}C^{+7}X_8^{-2}$
Трехкомпонентные	21. $A_5^{+2}B_2^{+1}C^{+4}X_8^{-2}$	41. $A_{10}^{+2}B_5^{+1}C^{+7}X_{16}^{-2}$	60. $A_{26}^{+1}B_5^{+7}C^{+3}X_{32}^{-2}$
1. $A_{11}^{+1}B_{11}^{+3}C_{10}^{+2}X_{32}^{-2}$	22. $A_{10}^{+1}B_5^{+4}C^{+2}X_{16}^{-2}$	42. $A_{25}^{+1}B_5^{+7}C_2^{+2}X_{32}^{-2}$	
2. $A_6^{+2}B_5^{+1}C_5^{+3}X_{16}^{-2}$	23. $A_{23}^{+2}B_6^{+1}C_3^{+4}X_{32}^{-2}$	43. $A_{26}^{+2}B_5^{+1}C^{+7}X_{32}^{-2}$	61. $A_{11}^{+1}B_4^{+4}C^{+5}X_{16}^{-2}$
3. $A_3^{+1}B_3^{+3}C_2^{+2}X_8^{-2}$	24. $A_{23}^{+2}B_2^{+1}C^{+4}X_{16}^{-2}$		62. $A_{23}^{+1}B_5^{+5}C_4^{+4}X_{32}^{-2}$
4. $A_{13}^{+1}B_{13}^{+3}C_6^{+2}X_{32}^{-2}$	25. $A_{29}^{+2}B_2^{+1}C^{+4}X_{32}^{-2}$	44. $A_{17}^{+1}B_{13}^{+3}C_2^{+4}X_{32}^{-2}$	
5. $A_{14}^{+2}B_9^{+1}C_9^{+3}X_{32}^{-2}$		45. $A_9^{+1}B_5^{+3}C_2^{+4}X_{16}^{-2}$	63. $A_{22}^{+1}B_9^{+4}C^{+6}X_{32}^{-2}$
6. $A_7^{+1}B_7^{+3}C_2^{+2}X_{16}^{-2}$	26. $A_{15}^{+1}B_{12}^{+2}C_5^{+5}X_{32}^{-2}$	46. $A_{19}^{+1}B_7^{+3}C_6^{+4}X_{32}^{-2}$	64. $A_6^{+1}B^{+4}C^{+6}X_8^{-2}$
7. $A_{15}^{+1}B_{15}^{+3}C_2^{+2}X_{32}^{-2}$	27. $A_4^{+2}B_3^{+1}C^{+5}X_8^{-2}$	47. $A_5^{+1}B_2^{+4}C^{+3}X_8^{-2}$	
8. $A_2^{+2}B^{+1}C^{+3}X_4^{-2}$	28. $A_9^{+1}B_4^{+2}C_3^{+5}X_{16}^{-2}$	48. $A_{21}^{+1}B_{10}^{+4}C^{+3}X_{32}^{-2}$	65. $A_{19}^{+1}B_{11}^{+3}C_2^{+6}X_{32}^{-2}$
9. $A_{18}^{+2}B_7^{+1}C_7^{+3}X_{32}^{-2}$	29. $A_{20}^{+2}B_9^{+1}C_3^{+5}X_{32}^{-2}$		66. $A_{11}^{+1}B_3^{+3}C_2^{+6}X_{16}^{-2}$
10. $A_{10}^{+2}B_3^{+1}C_3^{+3}X_{16}^{-2}$	30. $A_{21}^{+1}B_7^{+5}C_4^{+2}X_{32}^{-2}$	49. $A_{17}^{+1}B_{14}^{+3}C^{+5}X_{32}^{-2}$	67. $A_{25}^{+1}B_6^{+6}C^{+3}X_{32}^{-2}$
11. $A_{22}^{+2}B_5^{+1}C_5^{+3}X_{32}^{-2}$	31. $A_{12}^{+2}B_3^{+1}C^{+5}X_{16}^{-2}$	50. $A_9^{+1}B_6^{+3}C^{+5}X_{16}^{-2}$	
12. $A_6^{+2}B^{+1}C^{+3}X_8^{-2}$	32. $A_{28}^{+2}B_3^{+1}C^{+5}X_{32}^{-2}$	51. $A_{19}^{+1}B_{10}^{+3}C_3^{+5}X_{32}^{-2}$	68. $A_{25}^{+1}B_4^{+6}C_3^{+5}X_{32}^{-2}$
13. $A_{26}^{+2}B_3^{+1}C_3^{+3}X_{32}^{-2}$		52. $A_5^{+1}B_2^{+3}C^{+5}X_8^{-2}$	
14. $A_{14}^{+2}B^{+1}C^{+3}X_{16}^{-2}$	33. $A_4^{+1}B_3^{+2}C^{+6}X_8^{-2}$	53. $A_{21}^{+1}B_6^{+3}C_5^{+5}X_{32}^{-2}$	69. $A_{25}^{+1}B_5^{+5}C_2^{+7}X_{32}^{-2}$
15. $A_{30}^{+2}B^{+1}C^{+3}X_{32}^{-2}$	34. $A_{17}^{+2}B_{12}^{+1}C_3^{+6}X_{32}^{-2}$	54. $A_{11}^{+1}B_3^{+5}C_2^{+3}X_{16}^{-2}$	70. $A_{13}^{+1}B_2^{+7}C^{+5}X_{16}^{-2}$
	35. $A_{20}^{+1}B_7^{+2}C_5^{+6}X_{32}^{-2}$	55. $A_{23}^{+1}B_7^{+5}C_2^{+3}X_{32}^{-2}$	
16. $A_{14}^{+1}B_{11}^{+2}C_7^{+4}X_{32}^{-2}$	36. $A_{11}^{+2}B_4^{+1}C^{+6}X_{16}^{-2}$		71. $A_{13}^{+1}B_2^{+6}C^{+7}X_{16}^{-2}$
17. $A_7^{+2}B_6^{+1}C_3^{+4}X_{16}^{-2}$	37. $A_{12}^{+1}B_3^{+6}C^{+2}X_{16}^{-2}$	56. $A_{18}^{+1}B_{13}^{+3}C^{+7}X_{32}^{-2}$	
18. $A_2^{+1}B^{+2}C^{+4}X_4^{-2}$	38. $A_{27}^{+2}B_4^{+1}C^{+6}X_{32}^{-2}$	57. $A_{10}^{+1}B_5^{+3}C^{+7}X_{16}^{-2}$	



$A^{+1}B^{+3}X_2^{-2}$ полностью совпадает с фазой γ -LiFeO₂ (тетрагональная) [4]. Аналог структуры $A^{+1}B_2^{+2}C^{+3}X_4^{-2}$ (тетрагональный) неизвестен, но есть фаза β -Li₂CuZrO₄ [8] такого же строения, где вместо заряда +3 присутствует +4, а сумма зарядов на атомах кислорода различна: на одном 13, на другом 11.

В табл. 9 прогнозируемые сверхструктуры сопоставлены с известными соединениями. Теперь можно определить, что большинство соединений со стехиометриями, представленными в табл. 8, не синтезированы. Более детальный анализ показывает, что известно три упорядочения состава $A^{+1}B^{+3}X_2^{-2}$ (рис. 4), остальные неизвестны (рис. 5).

Рассмотрим структуры, полученные из КФ4 при учете только глобального баланса валентностей.

I. $A^{+5}B_3^{+1}X_4^{-2}$ (сумма зарядов на октаэдрах: на одном 6 и на трех по 14). Такое упорядочение в реальных структурах не найдено, вероятно, для него предпочтителен больший размер элементарной ячейки, например структура Li₃NbO₄ (сумма зарядов на одном октаэдре 18 и на трех по 10) или Li₃UO₄ (сумма зарядов на октаэдрах: на двух по 14 и на двух по 10).

II. $A^{+1}B^{+3}X_2^{-2}$ (сумма зарядов на октаэдрах: на двух по 10 и на двух по 14). Такое упорядочение соответствует структуре β -LiFeO₂ [9].

III. $A_2^{+1}B^{+2}C^{+4}X_4^{-2}$ (сумма зарядов на октаэдрах: на одном 8, на одном 12 и на двух по 14). Такое упорядочение в реальных структурах не найдено. Вероятно, для такой стехиометрии КФ4 мал и для нее предпочтительна структура β -Li₂CuZrO₄ [8] (сумма зарядов на октаэдрах 13 и 11) из-за более равномерного распределения зарядов;

IV. $A_2^{+2}B^{+1}C^{+3}X_4^{-2}$ (заряды на октаэдрах: на одном 10, на одном 14 и на двух по 12). Такое упорядочение в реальных структурах не найдено. Вероятно, для такой стехиометрии КФ4 мал, и для нее предпочтительна структура $A^{+1}B_2^{+2}C^{+3}X_4^{-2}$ (сумма зарядов на октаэдрах 12, КФ32) из-за более равномерного распределения зарядов.

Стоит отметить, что все рассуждения верны и для антиструктур, например γ -LiFeO₂ можно сопоставить Sr₂NF [11].

Рис. 4. Известные структуры, отвечающие упорядочению $A^{+1}B^{+3}X_2^{-2}$ для КФ32: а – α -NaFeO₂ ромбоэдрический (все октаэдры граневые); б – LiVO₂ кубический (все октаэдры граневые); в – γ -LiFeO₂ тетрагональный (все октаэдры реберные).

4. АНАЛИЗ КФ4 С УЧЕТОМ НЕПОЛНОГО ЗАСЕЛЕНИЯ КАТИОННОЙ И/ИЛИ АНИОННОЙ ПОДРЕШЕТКИ СТРУКТУРЫ ТИПА NaCl

Найти стехиометрии при неполном заселении позиций катионной подрешетки можно так же, как в пункте 3.2. В [1] такие структуры определены как геометрически связанные со структурным типом NaCl (например, CdCl_2 , $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ и TiO_2 (анатаз)). Для этого удобно отсутствующую позицию катиона обозначить “□” (заряд позиции нулевой), а заряды каждого элемента (плюс пустая позиция □) перебирать не в семеричной системе счисления, а в восьмеричной.

Рассмотрим соотношение II из пункта 3.2. При стехиометрии 1:1 сумма зарядов катионов $2 \times (a + b) = 8$, где a и b могут принимать заряды от 0 до +7, причем $a \neq b$. Перебрать все a и b удобно в восьмеричной системе счисления от 10 до 70 (первая цифра a , вторая b , причем a или b равно нулю). Глобальный баланс валентностей выполняется только при зарядах $a = 4$ и $b = 0$ или $A_2^{+4}\square_2 X_4^{-2}$ или $A^{+4}O_2$ (TiO_2 [20]).

Стехиометрии для соотношений I, III, IV из пункта 3.2:

I. Нет;

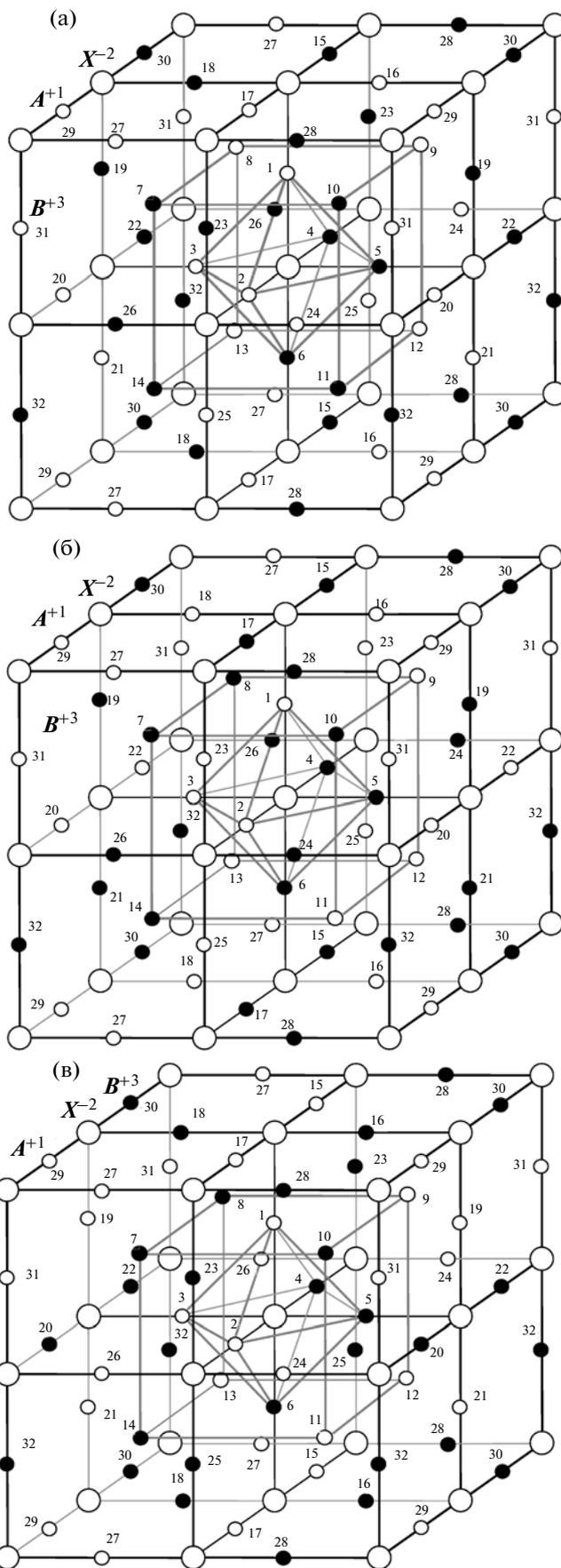
III. $\square_2 A^{+1} B^{+7} X_4^{-2}$ или $A^{+1} B^{+7} O_4$, $\square_2 A^{+2} B^{+6} X_4^{-2}$ или $A^{+2} B^{+6} O_4$, $\square_2 A^{+3} B^{+5} X_4^{-2}$ или $A^{+3} B^{+5} O_4$, $A_2^{+1} \square B^{+6} X_4^{-2}$ или $A_2^{+1} \square B^{+6} O_4$, $A_2^{+2} \square B^{+4} X_4^{-2}$ или $A_2^{+2} B^{+4} O_4$, $A_2^{+3} \square B^{+2} X_4^{-2}$ или $A_2^{+3} B^{+2} O_4$;

IV. $\square A^{+1} B^{+2} C^{+5} X_4^{-2}$ или $A^{+1} B^{+2} C^{+5} O_4$, $\square A^{+1} B^{+3} C^{+4} X_4^{-2}$ или $A^{+1} B^{+3} C^{+4} O_4$.

Найти стехиометрии при неполном заселении анионной подрешетки можно так же, как и в пункте 3.2, только сумма зарядов катионов при определенных соотношениях (1:3, 1:1, 2:1:1 и 1:1:1) будет: 6, 4 и 2 (отсутствуют соответственно один, два и три аниона). Найдены стехиометрии: $A_3^{+1} B^{+3} O_3$ и $(A^{+1} B^{+2})_2 O_3$.

Если учесть одновременно вакантные позиции катионов и анионов, возможны стехиометрии: $A^{+6} O_3$ (ReO_3 [21], UO_3 [22]), $A_2^{+3} O_3$, $A^{+1} B^{+5} O_3$, $A^{+2} B^{+4} O_3$, $A_2^{+1} B^{+4} O_3$, $A_2^{+1} B^{+2} O_2$, $A^{+1} B^{+2} C^{+3} O_3$.

Рис. 5. Неизвестные упорядочения для КФ32: а – № 1 (16 граневых и 16 реберных октаэдров), присутствует зеркальная плоскость (проходит через позиции 4, 7 и 11); б – № 2 (16 граневых и 16 реберных октаэдров); присутствует зеркальная плоскость (проходит через позиции 4, 7 и 11); в – № 3 (8 граневых и 24 реберных октаэдра), присутствует ось третьего порядка (проходит через позиции 7 и 12).



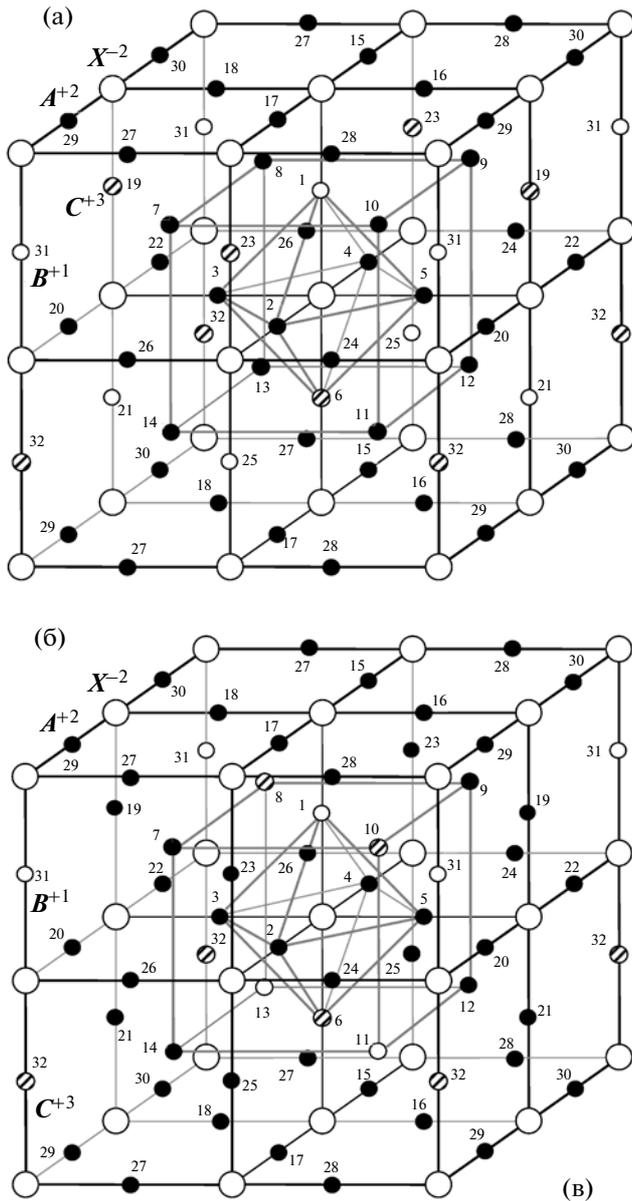


Рис. 6. Упорядочение $A^{+1}B_6^{+2}C^{+3}X_8^{-2}$ для КФ32: а – тетрагональное; б – кубическое.

Полный обзор этих стехиометрий не проводился, так как моделирование этих структур пока в перспективе.

5. СЛОЖНОСТИ ПРИ СОПОСТАВЛЕНИИ НАЙДЕННЫХ МОДЕЛЕЙ СВЕРХСТРУКТУР С РЕАЛЬНЫМИ

1. Размер КФ не достаточно велик для описания многих структур.
2. Сильные искажения реальных структур, тем более если в структуре присутствуют вакантные позиции ионов.
3. Одинаковые заряды могут быть разными типами.

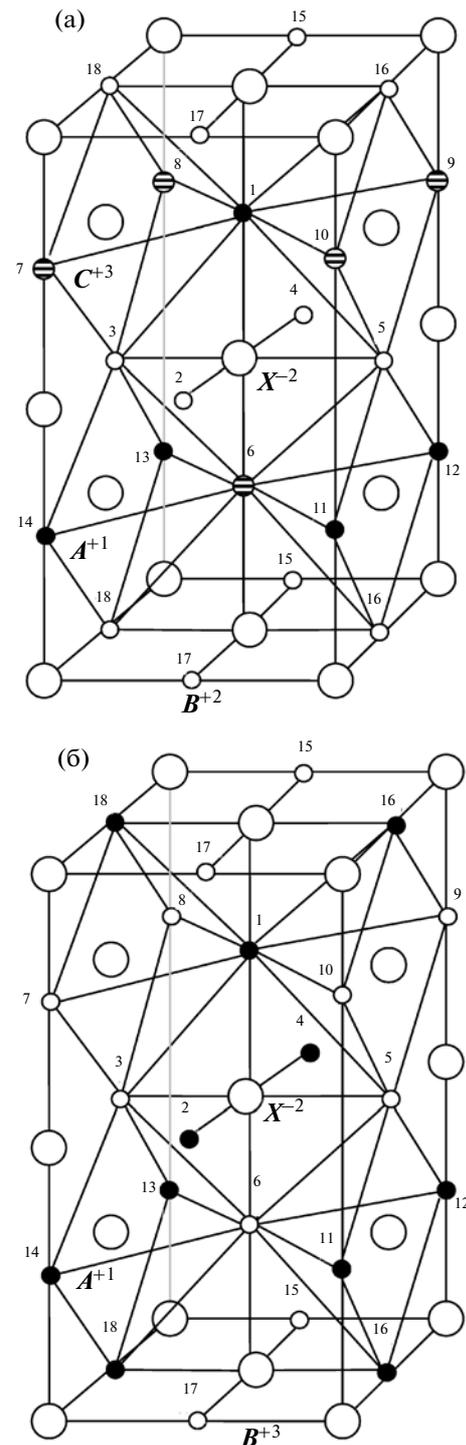


Рис. 7. Выделение ячеек меньшего размера в КФ32: а – упорядочение $A^{+1}B_2^{+2}C^{+3}X_4^{-2}$; б – упорядочение $A^{+1}B^{+3}X_2^{-2}$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложенный подход носит весьма общий характер, который можно использовать при структурном выводе сверхструктур типа NaCl.

Таблица 9. Известные сверхструктуры типа NaCl

КФ	Стехиометрия	Сингония	Пространственная группа	Соединение	Локальный баланс валентностей (да/нет)	Рисунок	Литература							
КФ4	$A^{+1}B^{+3}X_2^{-2}$	Кубическая	$Fm\bar{3}m$	β -LiFeO ₂	нет	3б	[9]							
КФ32	$A^{+1}B^{+3}X_2^{-2}$	Ромбоэдрическая	$R\bar{3}m$	α -NaFeO ₂	да	4а	[4]							
		Кубическая	$Fd\bar{3}m$	LiVO ₂	да	4б	[10]							
		Тетрагональная	$I4_1/amd$	γ -LiFeO ₂	да	4в	[4]							
		Кубическая	$Fd\bar{3}m$	Sr ₂ NF	да		[11]							
	$A^{+2}_2X^{-3}Y^{-1}$	Кубическая	$Fd\bar{3}m$	$I\bar{4}3m$	Li ₃ NbO ₄	нет		[12]						
									Тетрагональная	$I4/mmm$	Li ₃ UO ₄	нет		[13]
		Тетрагональная	$P4_122$	Ag ₃ RuO ₄	нет			[15]						
									Моноклинная	$P12/a1$	Li ₃ RuO ₄	нет		
		Моноклинная	$C12/c1$	Li ₃ TaO ₄	нет			[17]						
		Моноклинная	$P12/c1$	K ₃ SbO ₄	нет			[18]						
		Моноклинная	$P12/c1$	Li ₃ SbO ₄	нет			[19]						
		$A_2^{+1}B^{+2}C^{+4}X_4^{-2}$	Тетрагональная	$I\bar{4}m2$	β -Li ₂ CuZrO ₄	нет			[8]					

Плюсы этого моделирования: наглядность и универсальность, есть возможность задавать различные условия выборки, размер КФ, стехиометрию, топологию окружения аниона, симметрию, баланс валентностей, задавать частичную раскраску. При добавлении еще одного цвета можно учесть недостаток катионов и/или анионов.

Показана невозможность образования сверхструктур с четырьмя ФЕ (с полным заселением ионных позиций и локальным балансом валентностей). Проведен анализ КФ32 с двумя и более цветами с учетом локального баланса валентностей, обнаружено несколько возможных вариантов строения сверхструктур. Зная октаэдрическое окружение анионов, можно дать качественную оценку стабильности того или иного варианта упорядочения по энергии.

Подобрать катионы и/или анионы к спроектированным моделям упорядочения можно как теоретически минимизацией энергии межатомного взаимодействия [7], так и экспериментально. В [23] прогнозируются новые соединения состава $A^{+1}B^{+3}X_2^{-2}$, при этом учитываются величина соотношения радиусов катионов (r_A/r_X) и наличие известных "соседних" структур.

Автор выражает благодарность И.Л. Шукаеву за ценные замечания и моральную поддержку.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wells A.F. // Structural Inorganic Chemistry, 5th edn. Oxford: Oxford Science Publications, 1984. P. 238.
2. Shannon R.D. // Acta Cryst. A. 1976. V. 32. № 5. P. 751.
3. West A.R. Solid State Chemistry and Its Applications, 1st edn., Wiley, Chichester, 1984.
4. Mather G.C., Dussarrat C., Etourneau J., West A.R. // J. Mater. Chem. 2000. V. 10. P. 2219.
5. Hauck J. // Acta Cryst. A. 1980. V. 36. № 2. P. 228.
6. Brown I.D., Wu K.K. // Acta Cryst. B. 1976. V. 32. № 7. P. 1957.
7. Еремун Н.Н. // Атомистическое компьютерное моделирование кристаллической структуры и свойств минералов, их дефектов и твердых растворов. Автореферат дис. докт. хим. наук М.: МГУ, 2009.
8. Dussarrat C., Mather G.C., Caignaert V. et al. // J. Solid State Chem. 2002. V. 166. № 2. P. 311.
9. Anderson J.C., Schreiber M. // J. Phys. Chem. Solids. 1964. V. 25. P. 961.
10. Chieh C., Chamberland B.L., Wells A.F. // Acta Cryst. B. 1981. V. 37. P. 1813.
11. Wagner T.R. // J. Solid State Chem. 2002. V. 169. № 1. P. 13.
12. Ukei K., Suzuki H., Shishido T., Fukuda T. // Acta Cryst. C. 1994. V. 50. P. 655.
13. Blasse G. // Z. Anorg. Allgem. Chem. 1964. B. 331. S. 44.

14. *Migeon H.N., Courtois A., Zanne M. et al.* // *Rev. Chim. Mineral.* 1975. V. 12. P. 203.
15. *Klein W., Jansen M.* // *Acta Cryst. C.* 2005. V. 61. P. i1.
16. *Alexander A., Battle P.D., Burley J.C. et al.* // *Mater. Chem.* 2003. V. 13. P. 2612.
17. *Zocchi M., Gatti M., Santoro A., Roth R.S.* // *J. Solid State Chem.* 1984. V. 53. P. 277.
18. *Hirschle C., Rosstauscher J., Roehr C.* // *Acta Cryst. C.* 2001. V. 57. P. 1239.
19. *Skakle J.M.S., Castellanos M.A.R., Trujillo Tovar S. et al.* // *Mater. Chem.* 1996. V. 6. P. 1939.
20. *Kornilov I.I., Vavilova V.V., Fykin L.E. et al.* // *Metall. Mater. Trans. B.* 1970. V. 1. № 9. P. 2569.
21. *Meisel K.* // *Z. Anorg. Allgem. Chem.* 1932. B. 207. S. 121.
22. *Weller M.T., Dickens P.G., Penny D.J.* // *Polyhedron.* 1988. V. 7. P. 243.
23. *Безносиков Б.В., Александров К.С.* // *Журн. структур. химии.* 2009. Т. 50. № 1. С. 108.