

Посвящается памяти Н.В. Белова

КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ АТОМНЫХ СТРУКТУР – РАЗВИТИЕ “РЕШЕТОЧНОЙ” КРИСТАЛЛОГРАФИИ Н.В. БЕЛОВА

© 2011 г. С. В. Борисов, С. А. Магарилл, Н. В. Первухина

Институт неорганической химии СО РАН, Новосибирск

E-mail: borisov@niic.nsk.su

Поступила в редакцию 28.02.2011 г.

“...решетка есть состояние вещества”
Н.В. Белов

Теоремы решеточной кристаллографии Н.В. Белова и механико-волновая концепция кристаллического состояния лежат в основе кристаллографического анализа структур, определяющего результаты упорядочения атомов семействами кристаллографических плоскостей с образованием псевдо-трансляционных подрешеток, представляющих “силовые” каркасы структур. Роль катионных и анионных подрешеток показана на примере структур природных сульфидов хейровскиита $Pb_6Bi_2S_9$ и каннищарита $(Pb,Cd)_5(Bi,In)_6(S,Se)_{14}$.

ВВЕДЕНИЕ

Среди богатейшего наследия идей и оригинальных вычислительных методик Н.В. Белова видное место занимают работы по структурной кристаллографии [1]. В отличие от стандартных описаний структур, сосредоточенных на деталях, относящихся скорее к стереохимии (межатомные расстояния, валентные углы, тип координации) и топологии (особенности контактов координационных полиэдров), в них обсуждаются самые общие проблемы кристаллического состояния вещества, проблемы “решеточной кристаллографии”. Так, первая основная теорема решеточной кристаллографии утверждает: “Последовательные узловы плоскости семейства hkl рассекают стороны a , b , c примитивной ячейки соответственно на h , k и l частей, телесную диагональ они рассекают на $(h + k + l)$ частей, а диагонали граней – на $h + k$, $l + h$ и $h + k$ частей” [1]. Вторая основная теорема решеточной кристаллографии [1] вскрывает геометрические соотношения между семействами кристаллографических плоскостей: “Если обозначить межплоскостное расстояние семейства узловых плоскостей (hkl) через d_{hkl} и соответственно межплоскостные расстояния семейств (100), (010) и (001) через d_{100} , d_{010} , d_{001} и далее считать эти расстояния, а также обратные величины $1/d_{hkl}$, $1/d_{100}$, $1/d_{010}$, $1/d_{001}$ векторами, направления которых заданы нормальными соответствующих семейств, то

$$1/d_{hkl} = h1/d_{100} + k1/d_{010} + l1/d_{001}”.$$

В рентгеновской кристаллографии и кристаллофизике эта теорема известна как определение обратной решетки [2].

Сформулируем кратко еще одну теорему решеточной кристаллографии, названную Н.В. Беловым “полезной” [3]. Любые три семейства некопланарных плоскостей $(h_1k_1l_1)$, $(h_2k_2l_2)$ и $(h_3k_3l_3)$, пересекаясь, образуют трансляционную решетку точек пересечений, число которых в объеме элементарной ячейки (V_0) равно значению детерминанта из индексов плоскостей Δ : $\Delta = \det\{h_1k_1l_1/h_2k_2l_2/h_3k_3l_3\}$, причем объем этой подъячейки будет равен V_0/Δ .

Как человек, хорошо знакомый с достижениями науки своего времени (в 1928–1932 гг. Н.В. Белов публикует в журнале “Природа” серию статей по новейшим открытиям в физике и химии [4]), он, конечно, не мог удовлетвориться фактом, что кристалл – это трехмерная решетка. Причины образования кристаллов Н.В. Белов искал и в законах плотнейших упаковок, и в законе “12 соседей” [5]. С 1971 г. появилась [6] и далее повторялась загадочная фраза: “Объяснение предпочтительности упаковки по закону двенадцати, одинаковой сразу для нескольких компонентов, можно искать в лучшем ее соответствии системе дебаевских волн, обеспечивающих устойчивость постройки и делающих невозможным попадание “501-го атома в неуканную позицию”. С нее и берет начало наш кристаллографический анализ атомных структур.

Необходимо было кардинально поменять парадигму: вместо того, чтобы считать кристаллографические плоскости следствием кристаллической решетки, следовало трансляционную решетку понимать как заключительный этап процесса упорядочения позиций атомов системами параллельных равноудаленных плоскостей [7–9].

Суть явления кристаллизации сводится к тому, что в жидком состоянии в системе связанных квазиупругими силами атомов взамен их разнообразных взаимных колебаний (“дебаевских волн”) образуются в пределе линейные двумерные “шеренги” атомов, колеблющиеся как единое целое. При “выравнивании” в параллельные равноудаленные друг от друга плоскости атомы теряют часть индивидуальных степеней свободы и соответственно кинетической энергии, стабилизируя тем самым достигнутое упорядочение. Спонтанно возникшие системы таких параллельных плоскостей разных направлений (будущих плоскостей hkl) и создают кристаллическое состояние вещества.

В соответствии с новой парадигмой кристаллографический анализ включает в себя: нахождение в структуре всех значимых проявлений упорядочения атомов; анализ сочетаний этих упорядочений, представляющих псевдотрансляционные подрешетки из разных комбинаций атомов, образующих основной “силовой” скелет данной структуры; особенности сопряжений псевдотрансляционных подрешеток с образованием подлинной трансляционной решетки и возникновением результирующей симметрии структуры. Отдельные результаты такого анализа опубликованы в [10–12]. Далее рассмотрим более сложные варианты упорядочения позиций атомов структурообразующими семействами атомных плоскостей.

КООПЕРАТИВНЫЕ ЭФФЕКТЫ УПОРЯДОЧЕНИЯ ПОЗИЦИЙ АТОМОВ В ПОЛИБЛОЧНЫХ СТРУКТУРАХ СУЛЬФИДОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ

Распространенное в структурах сульфидов сочетание зеркальной плоскости симметрии с перпендикулярной к ней короткой $\sim 4 \text{ \AA}$ трансляцией, которая суть диаметр аниона S^{2-} – весьма выигрышное обстоятельство для демонстрации кристаллографического анализа. Во-первых, в одном из направлений атомы абсолютно упорядочены, так как их центры могут быть только на зеркальных плоскостях симметрии, разделенных расстоянием $\sim 2 \text{ \AA}$. Во-вторых, структуру можно рассматривать как искаженный кубический тип галенита PbS (или сфалерита ZnS), потерявший часть элементов симметрии и сохранивший одно семейство зеркальных плоскостей, перпендикулярных диагонали грани кубической ячейки (при

Таблица 1. Хейровскиит. Относительные (нормированные на единицу) плотности заполнения атомами наиболее плотноупакованных кристаллографических плоскостей (hkl): для катионов (ρ_k) и для анионов (ρ_a)

hkl	d_{hkl}	ρ_k	hkl	d_{hkl}	ρ_a
028	3.42	0.76	041	3.42	0.54
041	3.42	0.53	115	3.36	0.49
115	3.36	0.50	029	3.13	0.74
156	2.10	0.53	133	2.95	0.47
066	2.10	0.56	0.2.10	2.86	0.47
200	2.07	1.00	200	2.07	1.00

параметре кубической ячейки $\sim 5.6 \text{ \AA}$, половина диагонали грани $\sim 4 \text{ \AA}$). А известно, что многие сульфиды сохраняют явное сходство со своими высокосимметричными представителями. В-третьих, такие структуры фактически двумерные, что облегчает демонстрацию всех процедур на обычных рисунках.

Авторскими коллективами Э. Маковицкого с сотрудниками в последнее время разработана методика сборки структур сложных сульфидов тяжелых и редких металлов из протяженных блоков-слоев структур типа галенита и других [13–15]. С точки зрения локальной кристаллохимии все понятно, но проблема стыковки разноориентированных блоков остается открытой. Так, в детально изученной ромбической структуре минерала хейровскиита ($Pb_6Bi_2S_9$, пр. гр. *Стсм*, $Z = 4$, $a = 4.1457(1)$, $b = 13.7421(5)$, $c = 31.5005(12) \text{ \AA}$, $V = 1794.6(1) \text{ \AA}^3$ [16]) установлены микродвойникованные блоки структуры типа PbS из слоев толщиной $\sim c/2$, параллельных плоскости (001). Наш кристаллографический анализ показал, что основу структуры хейровскиита составляют катионная подрешетка, образованная пересечением семейств плоскостей (200), (028), и ($0\bar{2}8$), и подрешетка анионов, которую определяют плоскости (200), (029) и ($0\bar{2}9$). Рассчитанные относительные плотности заполнения атомами этих плоскостей существенно выделяются на фоне остальных (табл. 1), так что есть все основания считать упорядочение атомов данными плоскостями главным структурообразующим фактором. На рис. 1а на проекцию позиций катионов структуры хейровскиита наложена сетка узлов для катионной подъячейки, образуемой пересечениями плоскостей (028) и ($0\bar{2}8$) с зеркальными плоскостями (200), совпадающими с плоскостью проекции. Позиции всех катионов весьма близки к соответствующим узлам сетки, из которых они занимают ровно половину ($\det\{028/0\bar{2}8/200\} = 64$) на $24 Pb + 8 Bi$ в элементарной ячейке. Вторая половина узлов не может быть занята, поскольку вдоль x -

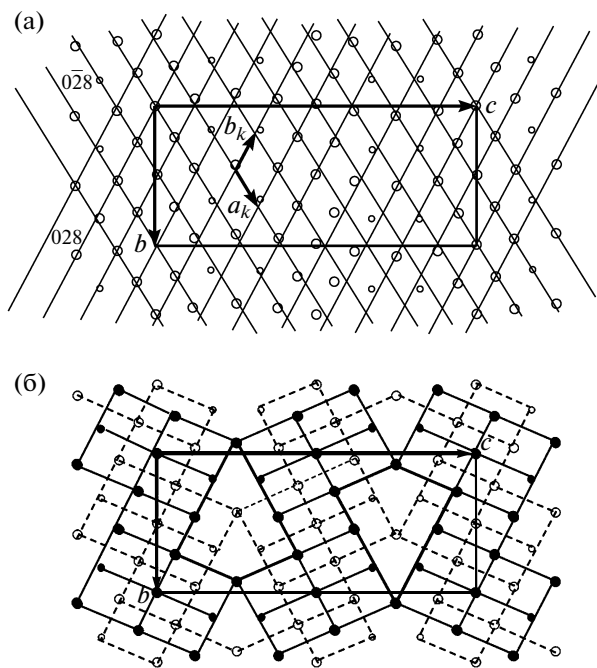


Рис. 1. Проекция позиций катионов структуры хейровскиита на плоскость yz (пустые кружки с координатой $x=1/4$, заполненные – с $x=3/4$) и следы плоскостей $(0\bar{2}8)$ и (028) , перпендикулярных плоскости проекции (а); два уровня катионных сеток, соответствующих структуре типа PbS, микродвойникованных зеркальными плоскостями симметрии, перпендикулярными c -оси хейровскиита (на $z = 1/4$ и $3/4$) (б).

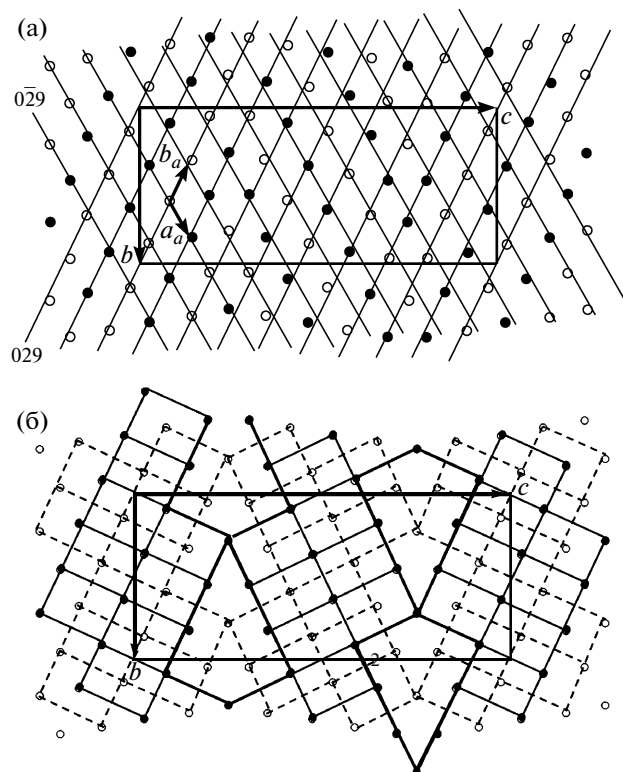


Рис. 2. Проекция позиций анионов структуры хейровскиита на плоскость yz (пустые кружки с координатой $x=1/4$, заполненные – с $x=3/4$) и следы плоскостей $(0\bar{2}9)$ и (029) , перпендикулярных плоскости проекции (а); два уровня анионных сеток, соответствующих структуре типа PbS, микродвойникованных зеркальными плоскостями симметрии, перпендикулярными c -оси хейровскиита (на $z = 1/4$ и $3/4$) (б).

оси соседние узлы разделяет расстояние $\sim 2 \text{ \AA}$, так что вдоль x -оси занятый атомом узел везде чередуется с вакансией. Псевдогексагональная ячейка узлов имеет параметры $a_k = b_k = 3.96$, $c_k = a/2 = 2.07 \text{ \AA}$, $\gamma_k = 120.37^\circ$. На рис. 1б представлена трактовка той же катионной матрицы структуры хейровскиита как чередование вдоль c -оси микродвойникованных слоев PbS-типа. Прямоугольные сетки катионов двух уровней означают плоскости (110) этой типовой структуры. При попытке продлить катионную сетку данного уровня в зону контакта слоев обнаруживаем, что часть катионов меняет x -координату, т.е. уходит на другой уровень.

Сопоставив рис. 1а и 1б, приходим к заключению, что микродвойникование слоев структуры PbS-типа происходит в рамках единой подрешетки, но каждый слой, пользуясь наличием в этой подрешетке вакансий, так выбирает свои позиции, чтобы, с одной стороны, сохранить структуру PbS-типа, с другой – отличаться от соседнего слоя. Причиной того, что это отличие необходимо, может стать присутствие примесных катионов в составе, компенсация различий в размерах и химических свойствах катионов и т.п.

Аналогично катионам ведут себя анионы. Подрешетка узлов, образованных плотноупакованными анионными плоскостями (029) , $(0\bar{2}9)$ и (200) , содержит в объеме элементарной ячейки 72 узла ($\det\{029/0\bar{2}9/200\}$), к половине которых приближены позиции анионов (рис. 2а). Псевдогексагональная ячейка имеет размеры $a_a = b_a = 3.86$, $c_a = a/2 = 2.07 \text{ \AA}$, $\gamma_a = 126.01^\circ$. Сопоставив рис. 2а и 2б, где в анионной матрице выделены микродвойникованные слои PbS-типа, приходим к точно такому же заключению, что и для катионов. Нетрудно видеть, что угол между ориентациями двойникованных слоев не может быть произвольным. В идеальном варианте он должен быть 60° , поскольку в катионной и анионной сетках три ориентации в гексагональной подъячейке равнозначны (рис. 3). Таким образом, в реальной структуре хейровскиита сетки $\{110\}$ уже значительно деформированы по сравнению с сетками $\{110\}$ идеального PbS-типа, где они образованы равнобедренными треугольниками с углом при вершине $\sim 70^\circ$.

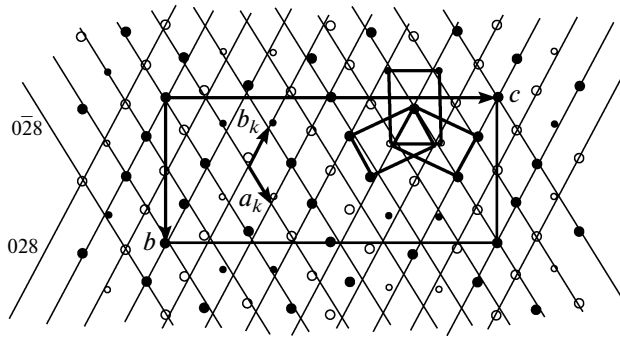


Рис. 3. Проекция уз катионной матрицы хейровскиита. Показаны три возможные ориентации катионных сеток, соответствующих структуре PbS- типа (с точностью до выбора x -координаты).

Еще один нетривиальный пример упорядочивающего действия кристаллографических плоскостей демонстрирует кристаллическая структура моноклинного каннищарита. Исследования строения представителей гомологической серии каннищаритов показывают, что в их структурах идет чередование двух слоев Q и H , перпендикулярных зеркальной плоскости симметрии, параллельных короткой трансляции $b \sim 4 \text{ \AA}$ [17]. В нашем образце $(\text{Pb,Cd})_5(\text{Bi,In})_6(\text{S,Se})_{14}$ ($P2_1/m$, $Z=2$, $a = 15.4172(9)$, $b = 4.0582(2)$, $c = 20.8071(12) \text{ \AA}$, $\beta = 98.031(2)^\circ$, $V = 1289.05(12) \text{ \AA}^3$ [18]) параметр a представляет собой толщину двух чередующихся слоев, а c – наименьшую величину согласования трансляций вдоль этих слоев: в H -слое – 7.03 , в Q -слое – 4.13 \AA [17], а именно: $5 \times 4.13 \sim 3 \times 7.03 \sim 21 \text{ \AA}$ (рис. 4). Анализ относительных плотностей заполнения кристаллографических плоскостей катионами и анионами выявил присутствие в структуре катионной подрешетки на координатных плоскостях $(\bar{2}06)$, (400) и (020) и анионной на координатных плоскостях $(\bar{2}06)$, (500) и (020) (табл. 2). Степень совпадения узлов подрешеток с позициями атомов можно видеть на рис. 5а и 5б.

Таблица 2. Каннищарит. Относительные (нормированные на единицу) плотности заполнения атомами кристаллографических плоскостей катионами (ρ_k) и анионами (ρ_a)

hkl	d_{hkl}	ρ_k	hkl	d_{hkl}	ρ_a
400	3.82	0.87	113	3.35	0.60
113	3.35	0.59	$\bar{2}06$	3.31	0.63
$\bar{2}06$	3.31	0.60	500	3.05	0.79
$\bar{3}13$	2.98	0.53	$\bar{3}13$	2.98	0.60
206	2.98	0.50	206	2.98	0.62
513	2.22	0.70	020	2.03	1.00
$\bar{6}06$	2.196	0.58			
020	2.03	1.00			

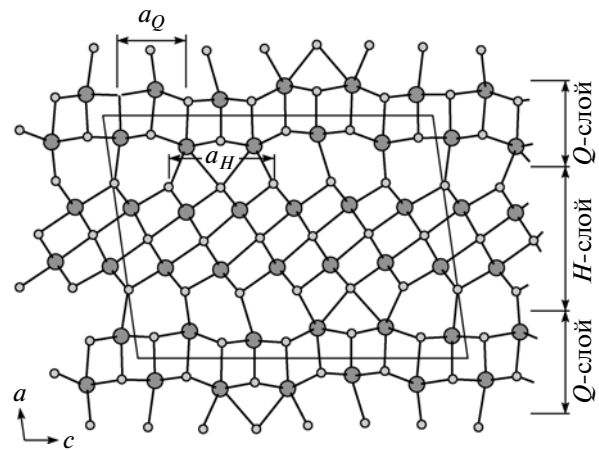


Рис. 4. Проекция структуры $3H:5Q$ каннищарита на плоскость (010) . Большие кружки – катионы, малые – анионы; a_Q и a_H – трансляции вдоль c -оси соответствующих слоев структуры ($3a_H = 5a_Q$).

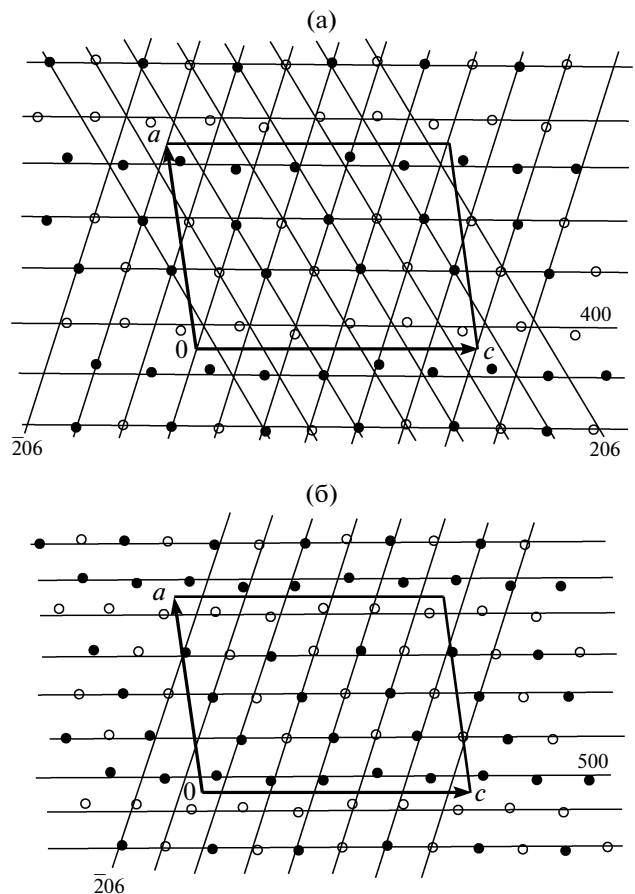


Рис. 5. Проекция на плоскость (010) позиций катионов каннищарита (пустой кружок $y = 1/4$, зачерненный – $y = 3/4$) и следы кристаллографических плоскостей $(\bar{2}06)$, (206) , (400) , перпендикулярных плоскости проекции (а); проекция на плоскость (010) позиций анионов каннищарита (пустой кружок $y = 1/4$, зачерненный $y = 3/4$) и следы кристаллографических плоскостей $(\bar{2}06)$ и (500) , перпендикулярных плоскости проекции (б).

Отметим, что из 24 доступных к заполнению узлов катионной подрешетки 22-мя катионами занято 18. В двух симметричных рядах Q -слоя на пять катионов приходится по шесть узлов без явно обозначенной вакансии. Все катионные позиции более регулярных H -слоев в пределах всего кристалла упорядочены семействами кристаллографических плоскостей $(\bar{2}06)$, а плоскости (400) и (020) упорядочивают катионные позиции обоих слоев, т.е. всей структуры. Совместимую с данной катионную подрешетку образуют, например, кристаллографические плоскости (513) , $(5\bar{1}3)$ и (400) и другие сочетания трех некопланарных плотнозаполненных катионных плоскостей.

Принципиально анионная подрешетка отличается тем, что из-за преобладания анионов число их слоев в ячейке уже не четыре (плоскость (400) на рис. 5а), а пять. Из 30 доступных к заполнению узлов анионной подрешетки заполненными оказываются 20 за счет более регулярного H -слоя (рис. 5б). К сожалению, из-за близкой рассеивающей способности преобладающих в структуре катионов Pb^{2+} и Bi^{3+} остается неопределенность в их распределении по катионным позициям. Так что необходимость перекладывать регулярные H -слои “деформированными” прослойками пока не очень понятна.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установленный еще с участием Н.В. Белова феномен присутствия в кристаллических структурах псевдотрансляционного упорядочения позиций отдельных групп атомов (например, статья о гранатовом мотиве в структуре молибдата железа [19]) есть следствие предложенной концепции кристаллического состояния [7–10]. Чем интенсивнее в дифракционной картине рефлекс, тем в большей степени отражающие кристаллографические плоскости упорядочили, т.е. приблизили к себе атомы структуры. По трем «сильным» рефлексам можно установить псевдотрансляционную подрешетку атомов, образующую “силовой” скелет структуры. Кристаллографический анализ структур фторидов и оксидов тяжелых элементов показал, что именно катионная матрица со своими псевдотрансляционными подрешетками образует этот силовой скелет [20]. При анализе структур сульфидов выяснилось, что роль анионов возросла, и оказалось, что разные сорта атомов — разные не только по химической природе, но и по размеру — часто упорядочиваются независимо своими семействами кристаллографических плоскостей. Структура, таким образом, представляет компромисс сил ближнего порядка (химических взаимодействий между атомами) и сил, упорядочивающих атомы в объеме всего кристалла, точнее, в объеме блока когерентного рассеяния.

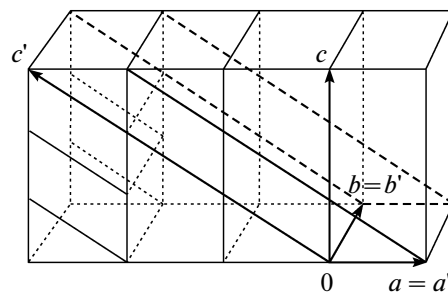


Рис. 6. Схема перехода от стандартной ячейки с трансляциями a , b , c к развернутой с основанием на кристаллографической плоскости (103) и трансляциями $a' = a$; $b' = b$; $c' = -3a + c$. Показано, как объем развернутой ячейки составляется из четырех фрагментов исходной (левая часть рисунка).

Кристаллографический анализ, основанный на трех теоремах решеточной кристаллографии Н.В. Белова и на механико-волновой концепции кристаллического состояния [7–10], вскрывает результаты действия этих “дальнодействующих” сил.

Еще одним полезным следствием такого подхода стало описание кристаллических структур в “развернутой” элементарной ячейке. Поскольку плотнозаполненные атомами плоскости представляют “силовой” скелет структуры, имеет смысл ее рассматривать не в стандартной элементарной ячейке Бравэ, а в ячейке, основание которой лежит на такой плотнозаполненной плоскости. Трансляция, связывающая ее с ближайшей эквивалентной плоскостью (на расстоянии $d_{hkl} \sim 3-4 \text{ \AA}$), ограничит слой, в рамках которого будет представлена структура (рис. 6). Таким образом, сложная, часто многослойная стандартная элементарная ячейка заменяется на эквивалентную ей плоскую, представляя структуру в практическом двумерном аспекте. Подобный прием особенно эффективен для понимания механизмов взаимного прорастания структур, эпитаксиальных срастаний, образования минеральных ассоциаций [21]. В рассмотренных выше примерах (и в других с короткой трансляцией) стандартная ячейка совпадала с развернутой.

В заключение добавим, что ученые в разных областях знания отмечают некие общие закономерности в устройстве и функционировании природных объектов, которые можно сформулировать как *принцип цикличности* [22]. Идеальный кристалл являет собой наиболее совершенное воплощение этого принципа и, видимо, наиболее доступный объект для изучения коллективных взаимодействий материальных частиц, результатом которых становится кристаллизация.

Авторы выражают благодарность Н.Н. Мозговой и И.В. Чаплыгину за предоставленные образцы для рентгеноструктурного анализа.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Белов Н.В. Очерки по структурной кристаллографии и федоровским группам симметрии. М.: Наука, 1986. 290 с.
2. Гинье А. Рентгенография кристаллов. М.: Гос. изд-во физ.-мат. лит., 1961. 604 с.
3. Победимская Е.А., Белов Н.В. // Кристаллография. 1963. Т. 8. № 4. С. 674.
4. Николай Васильевич Белов. Материалы к биобиблиографии ученых СССР. М.: Наука, 1987. 192 с.
5. Белов Н.В. // Очерки по структурной минералогии. М.: Недра, 1976. 344 с.
6. Белов Н.В. // Вестн. МГУ. Сер. 4. Геология. 1971. № 6. С. 10.
7. Борисов С.В. // Журн. структур. химии. 1992. Т. 33. № 6. С. 123.
8. Борисов С.В. // Кристаллография. 2000. № 2. Т. 45. № 5. С. 779.
9. Борисов С.В., Клевцова Р.Ф., Магарилл С.А. и др. // Журн. структур. химии. 2002. Т. 43. № 4. С. 664.
10. Борисов С.В., Первухина Н.В., Магарилл С.А. и др. // Кристаллография. 2009. Т. 54. № 2. С. 254.
11. Борисов С.В., Магарилл С.А., Первухина Н.В. // Зап. рос. минерал. о-ва. 2011. Т. 140. № 1. С. 119.
12. Борисов С.В., Магарилл С.А., Первухина Н.В. // Журн. структур. химии. 2011. Т. 52. № 3. С. 533.
13. Makovicky E. // Eur. J. Mineral. 1993. V. 5. P. 545.
14. Moëlo Y., Makovicky E., Mozgova N.N. et al. // Eur. J. Mineral. 2008. V. 20. P. 7.
15. Makovicky E., Tora D. // Can. Mineral. 2009. V. 47. P. 3.
16. Olsen L.A., Friese K., Makovicky E. et al. // Phys. Chem. Minerals. 2010. DOI 10.1007/s00269-010-0376-1 123 ORIGINAL PAPER. Published online: 18 May 2010.
17. Matzat E. // Acta Cryst. B. 1979. V. 35. P. 133.
18. Tora D., Makovicky E., Dittrich H. // Can. Mineral. 2010. V. 48. P. 483.
19. Плясова Л.М., Борисов С.В., Белов Н.В. // Кристаллография. 1967. Т. 12. Вып. 1. С. 33.
20. Борисов С.В. // Журн. структур. химии. 1996. Т. 37. № 5. С. 907.
21. Борисов С.В., Магарилл С.А., Первухина Н.В. // Журн. структур. химии. 2009. Т. 50. № 2. С. 325.
22. Реутов В.П., Шехтер А.Н. // УФН. 2010. Т. 180. № 4. С. 393.