

УДК 548.736

**ОСОБЕННОСТИ КРИСТАЛЛООБРАЗОВАНИЯ
В РЯДЕ СТРУКТУР ХАЛЬКОГЕНИДОВ С ОДНОВАЛЕНТНЫМ Тl.
ЭФФЕКТ УПОРЯДОЧЕННОЙ УПАКОВКИ В КООРДИНАЦИИ Тl****С.В. Борисов, С.А. Магарилл, Н.В. Первухина***Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск*
E-mail: borisov@niic.nsc.ru*Статья поступила 9 сентября 2013 г.*

Для определения кристаллообразующих факторов и причин нерегулярной координации катионов Tl^+ выполнен кристаллографический анализ строения $AgTlTe$ (I), минералов врбаита (vrbaite) $Hg_3Tl_4As_8Sb_2S_{20}$ (II) и габриэлит (gabrielite) $Tl_2AgCu_2As_3S_7$ (III). Для I и II установлены "скелетные" трансляционные подрешетки всех атомов структуры с определяющим вкладом Tl^+ и анионов, для II и III установлены катионные и анионные совместно с Tl^+ подрешетки, формирующие облик структуры. Вхождение катионов в координационное окружение Tl^+ классифицируется как следствие определяющего структуру упорядочения катионов Tl и анионов (S, Te) в единой матрице, т.е. как эффект их упорядоченной упаковки.

Ключевые слова: кристаллографический анализ, катионные и анионные подрешетки, Tl^+ -халькогениды $AgTlTe$, врбаит (vrbaite) $Hg_3Tl_4As_8Sb_2S_{20}$, габриэлит (gabrielite) $Tl_2AgCu_2As_3S_7$, эффект упорядоченной упаковки в координации, координация Tl^+ .

ВВЕДЕНИЕ

В классической кристаллохимии, основанной на принципах плотных упаковок более объемных анионов, допускалось участие крупных катионов в анионной упаковке. Уже в "Синей книге" Н.В. Белова целый раздел был отведен таким структурам [1]. В последние годы в связи с интенсивными исследованиями строения природных и синтетических сульфидов, селенидов, теллуридов появилось много фактов "нестандартных" координационных окружений для крупных катионов, которые требуют детального изучения и объяснения. В данной работе будут рассмотрены три кристаллические структуры синтетического $AgTlTe$ ($Pnam$, $Z = 4$, $a = 8,775$, $b = 7,763$, $c = 4,87 \text{ \AA}$, $V = 331,5 \text{ \AA}^3$ [2]), минералов врбаита $Hg_3Tl_4As_8Sb_2S_{20}$ ($C2ca$, $Z = 4$, $a = 13,399$, $b = 23,389$, $c = 11,287 \text{ \AA}$, $V = 3537,22 \text{ \AA}^3$ [3]) и габриэлит $Tl_2AgCu_2As_3S_7$ ($P\bar{1}$, $Z = 6$, $a = 12,138$, $b = 12,196$, $c = 15,944 \text{ \AA}$, $\alpha = 78,537$, $\beta = 84,715$, $\gamma = 60,470^\circ$, $V = 2013 \text{ \AA}^3$ [4]), для которых зафиксировано необычное координационное окружение катионов Tl^+ . Кроме анионов в него входят и те же катионы Tl, хотя подтверждений связи металл—металл нет. Опираясь на принцип, что каждая структура есть продукт совместного действия химических связей между атомами (силы ближнего порядка) с силами, организующими упорядочение (дальний порядок), сделан кристаллографический анализ [5] данных структур.

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА $AgTlTe$

Первый этап кристаллографического анализа определяет упорядочение атомов наиболее плотноупакованными кристаллографическими плоскостями в области межплоскостных рас-

Т а б л и ц а 1

Данные по наиболее интенсивным ($I \geq 30$)
кристаллографическим плоскостям структуры AgTlTe [2]

<i>hkl</i>	d_{hkl}	$I_{отн}$	<i>hkl</i>	d_{hkl}	$I_{отн}$	<i>hkl</i>	d_{hkl}	$I_{отн}$
211	3,005	100	310	2,737	55	031	2,285	40
220	2,907	30	130	2,482	30	341	1,535	35
121	2,868	95	002	2,434	70	332	1,516	45

стояний, сравнимых с ближайшими межатомными контактами ($4 \text{ \AA} < d_{hkl} < 1,8 \text{ \AA}$). Было установлено, что разные группы атомов могут упорядочиваться независимыми наборами кристаллографических плоскостей. Объединение в группы происходит как по кристаллохимическому признаку (например, катионы или анионы), так и по размеру, по массе [5]. Степень упорядоченности данной группы атомов симбатна с амплитудой рентгеновского отражения, рассчитанной для этой группы атомов. Это значительно упрощает первый этап анализа. С учетом предыдущего изучения сравнительно простой структуры AgTlTe [6], в ней теперь анализировали совместное упорядочение всех атомов.

Наиболее интенсивные по отражениям плоскости (002), {211}, {121} (табл. 1) образуют подрешетки узлов — точек пересечений, вблизи которых расположены атомы структуры. Так, при выборе координатными плоскостями тройки $(21\bar{1})$, $(\bar{1}21)$ и (211) получаем по [7] подрешетку с параметрами: $\mathbf{a}' = 1/10\mathbf{a} + 3/10\mathbf{b} - 1/2\mathbf{c} = 3,48 \text{ \AA}$; $\mathbf{b}' = -3/10\mathbf{a} + 1/10\mathbf{b} - 1/2\mathbf{c} = 3,67 \text{ \AA}$; $\mathbf{c}' = -2/10\mathbf{a} + 4/10\mathbf{b} = 3,57 \text{ \AA}$; $\alpha' = 57,5^\circ$; $\beta' = 62,7^\circ$; $\gamma' = 64,9^\circ$.

Эти параметры достаточно близки к размерам идеального ромбоэдра ($a = b = c$, $\alpha = \beta = \gamma = 60^\circ$), образующего примитивную элементарную ячейку для *F*-кубической решетки [8]. Пользуясь геометрическими представлениями, вычислим ее параметры: $\mathbf{a}_F = \mathbf{a}' - \mathbf{b}' + \mathbf{c}'$; $\mathbf{b}_F = -\mathbf{a}' + \mathbf{b}' + \mathbf{c}'$; $\mathbf{c}_F = \mathbf{a}' + \mathbf{b}' - \mathbf{c}'$. Подставив значения \mathbf{a}' , \mathbf{b}' , \mathbf{c}' в эти векторные равенства, получим: $\mathbf{a}_F = 1/5\mathbf{a} + 3/5\mathbf{b} = 4,98 \text{ \AA}$; $\mathbf{b}_F = -3/5\mathbf{a} + 1/5\mathbf{b} = 5,48 \text{ \AA}$; $\mathbf{c}_F = \mathbf{c} = 4,88 \text{ \AA}$; $\alpha_F = \beta_F = 90^\circ$; $\gamma_F = 94,2^\circ$. Воспользовавшись матрицей перехода к *F*-ячейке: $\{1/5 \ 3/5 \ 0 | -3/5 \ 1/5 \ 0 | 0 \ 0 \ 1\}$, найдем характерные для нее плотнозаполненные атомами плоскости семейств $\{200\}_F$ и $\{111\}_F$: $(21\bar{1}) \rightarrow (111)_F$; $(\bar{1}21) \rightarrow (11\bar{1})_F$; $(211) \rightarrow (1\bar{1}\bar{1})_F$; $(002) \rightarrow (002)_F$; $(3\bar{1}0) \rightarrow (020)_F$; $(130) \rightarrow (200)_F$. Таким образом, существование в кристаллической структуре AgTlTe псевдотрансляционной *F*-ячейки подтверждается экспериментально. Однако среди элементов симметрии федоровской группы *Pnat* только зеркальная плоскость *m* соответствует симметрии *F*-ячейки, поскольку перпендикулярна \mathbf{c}_F -трансляции и делит ее пополам. Другие же две плоскости *a* и *n* дублируют в *xу*-проекции \mathbf{a}_F - и \mathbf{b}_F -трансляции этой ячейки, отражая их и перенося на $1/2\mathbf{a}$ и $1/2\mathbf{b} + 1/2\mathbf{c}$ соответственно. В результате в *xу*-проекции присутствуют два комплекта "скелетных" плоскостей (200) и (020) *F*-ячейки, связанные плоскостями симметрии *n* и *a*: в одном комплекте плоскости (310) и $(1\bar{3}0)$, в другом — $(3\bar{1}0)$ и (130). Реальные позиции атомов отражают компромиссный эффект их упорядочения этими системами "скелетных" плоскостей (рис. 1). Очевиден и эффект "тетрагонизации" ячеек ($hk0$ и $k\bar{h}0$ координатные плоскости!) при заметно различающихся параметрах *a* и *b*. Таким образом, кристаллическая структура AgTlTe демонстрирует тенденцию сохранения совместной плотнейшей (по геометрии) трехслойной упаковки крупных катионов Tl^+ и анионов Te^{2-} вместе со средними по размеру Ag^+ .

Природные и синтетические сульфиды предпочитают кристаллизоваться в структурных типах сфалерита (ZnS) или галенита (PbS), где, как известно, катионы и — отдельно — анионы образуют свои собственные упаковки с *F*-кубической ячейкой. Если же размер катиона сравним с размером аниона, возникают совместные укладки обоих сортов, как это было недавно показано, например, в структуре минерала карлинита Tl_2S [9]. В нашем предыдущем анализе структуры AgTlTe было установлено, что отдельно катионы не имеют четко выраженной псевдотрансляционной подрешетки [6]. Полученные в настоящем исследовании результаты по

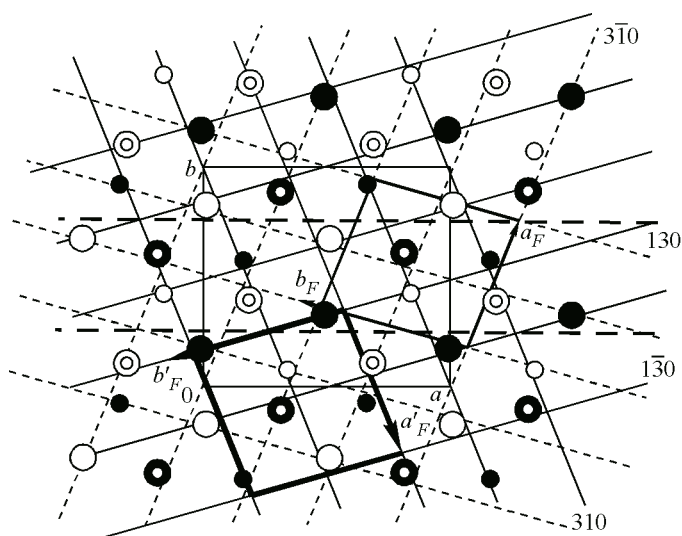


Рис. 1. Структура AgPtTe, проекция на плоскость xy . Крупные кружки, кольца и малые кружки — проекции Tl, Te и Ag соответственно (пустые на $z = 1/4$, зачерненные — на $z = 3/4$). Тонкими сплошными и тонкими штриховыми линиями показаны скелетные плоскости двух подрешеток; основания двух F-подрешеток выделены жирными линиями; F и F'-подрешетки связаны плоскостью скользящего отражения a (жирные штрихи)

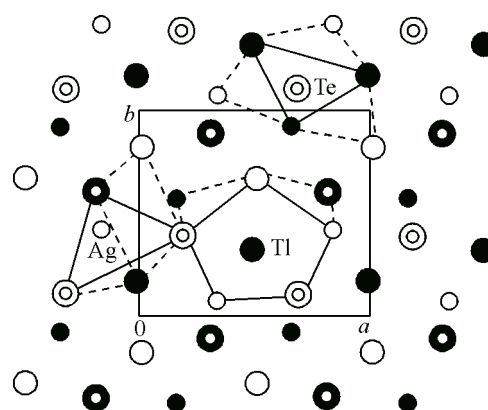


Рис. 2. Структура AgPtTe, проекция на плоскость xy .

Показано координационное окружение базисных атомов; "шапочки" над гранями основных полиэдров обозначены штриховыми линиями

упорядочению всех атомов семействами кристаллографических плоскостей дают принципиально новую информацию к пониманию особенностей взаимной их координации. К требованиям кристаллохимическим необходимо добавить и влияющие на позиции атомов смещения из-за совместного упорядочения, которые могут существенно исказить стандартные для данных атомов топологии химических связей. В структуре AgPtTe осуществлен вариант, когда и катионы, и анионы оказываются в общей упаковке с тенденцией к двум F-кубическим решеткам, связанным плоскостями скользящего отражения. Эта ситуация обеспечивает крупному и тяжелому катиону Pt^+ координационное число 12 за счет 2Pt, 5Te, 5Ag (двушапочная пентагональная призма), а аниону Te^- координационный полиэдр в форме трехшапочной тригональной призмы ($5\text{Pt} + 4\text{Ag}$). Катион Ag^+ в первой координационной сфере имеет тетраэдр из 4Te, три грани которого "центрированы" катионами Pt, а к четвертой приближены 3Pt (рис. 2). Экзотичность такого взаимного размещения атомов в структуре, вероятно, возникла на первом этапе кристаллизации, когда после "жесткого" их упорядочения зеркальными плоскостями симметрии с $d_{002} = 2,43 \text{ \AA}$ на них возникли две ориентации "квадратных" ячеек (a_F, b_F и a'_F, b'_F , см. рис. 1), ставшие симметрично связанными при образовании минимальной по объему трансляционной ячейки структуры в рамках симметрии $Pn\bar{1}m$. В результате все три сорта атомов оказались максимально приближены к "скелетным" плоскостям обеих ориентаций при совпадающих третьих координатных плоскостях $(002)_F$ и $(002)_{F'}$.

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ВРБАИТА $\text{Hg}_3\text{Tl}_4\text{As}_8\text{Sb}_2\text{S}_{20}$

В детальном структурном описании врбаита [3] отмечены особенности координации двух базисных атомов Tl^+ в сравнении с известными данными по другим структурам. Ее нерегулярность объясняется тем, что сильные ковалентные связи Sb—S , As—S в структуре доминируют, так что крупному и однозарядному катиону Tl^+ приходится довольствоваться чем придется. У Tl(1) в ближайшем окружении 7 анионов S ($\text{Tl—S} \sim 3,086\text{—}3,433 \text{ \AA}$) и катион Tl(2) ($\text{Tl—Tl} = 3,749 \text{ \AA}$). В окружении Tl(2) также 7 анионов S (Tl—S от 3,148 до 3,622 \AA), два As (Tl—As

Т а б л и ц а 2

Врбаит. Наиболее интенсивные отражения, рассчитанные для всех атомов (F_{Σ}), катионов ($F_{\text{кат}}$), анионов с Tl ($F_{\text{Tl+S}}$) и только серы (F_{S})

hkl	d_{hkl}	$F_{\Sigma} (F > 700)$	$F_{\text{кат}} (F > 1000)$	$F_{\text{Tl+S}} (F > 600)$	$F_{\text{S}} (F > 200)$
002	6,70	—	—	1171	—
240	4,06	1189	1500	—	—
242	3,47	—	—	879	—
062	3,37	1313	1230	736	—
004	3,35	2691	3261	603	577
233	3,19	—	—	740	—
340	3,16	1833	1934	—	—
171	3,12	1026	—	746	271
080	2,92	—	—	1145	418
180	2,83	1035	1222	—	—
400	2,82	—	—	720	438
411	2,74	1080	—	1062	—
360	2,71	—	—	752	—
081	2,68	—	—	708	—
280	2,60	—	—	640	428
244	2,58	1970	1378	1384	592
440	2,54	793	—	686	445
344	2,30	1783	1773	—	—
006	2,23	—	—	1222	—
184	2,16	1150	1125	—	—
471	2,13	902	—	790	—
391	2,11	854	—	742	—
480	2,03	1140	1113	—	—
066	1,94	1056	1049	—	—
600	1,88	819	1160	—	—
484	1,74	1289	1048	—	235
0 12 4	1,68	1215	—	—	543
008	1,67	3255	2633	—	623
604	1,64	—	1093	—	583

3,415 и 3,525 Å) и вышеупомянутый Tl(1) [2]. Действительно, в плане химических взаимодействий Tl в структуре далеко на втором плане.

Чтобы оценить его роль в структурообразовании были рассчитаны интенсивности отражений как для всех атомов структуры врбаита, так и отдельно для катионов, для анионов и для анионов с таллием. Наиболее интенсивные, соответствующие самым плотноупакованным системам кристаллографических плоскостей, даны в табл. 2.

Геометрия катионной матрицы в существенной степени определяется подрешеткой точек пересечения плоскостей (340), ($\bar{3}40$) и (004), которые вместе со своими производными — (604), (344), (008) и др. — доминируют в столбце $F_{\text{кат}}$ табл. 2. Параметры катионной подрешетки, рассчитанные по [7], таковы: $a_{\text{к}} = 1/6a - 1/8b = 3,48 \text{ \AA}$; $b_{\text{к}} = 1/6a + 1/8b = 3,48 \text{ \AA}$; $c_{\text{к}} = 1/4c = 3,35 \text{ \AA}$; $\alpha_{\text{к}} = \beta_{\text{к}} = 90^\circ$; $\gamma_{\text{к}} = 114,48^\circ$.

Проекция позиций катионов на плоскость xy , сетка узлов и трансляции псевдогексагональной катионной подъячейки показаны на рис. 3. В отличие от рис. 1, скользящие плоскости сим-

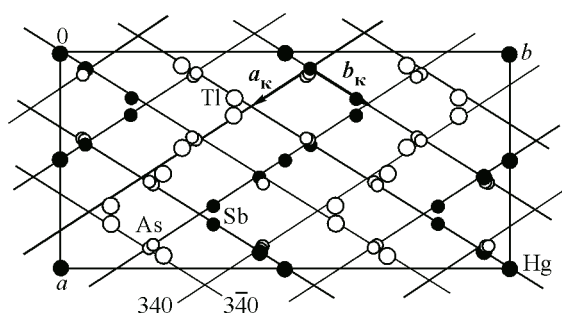


Рис. 3. Врбаит $\text{Hg}_3\text{Tl}_4\text{As}_8\text{Sb}_2\text{S}_{20}$, xy -проекция позиций катионов и сетка следов ее пересечений "скелетными" катионными плоскостями (340) и $(\bar{3}40)$. Обозначены трансляции катионной подъячейки a_k и b_k

метрии преобразуют подрешетку катионов саму в себя, не удваивая числа позиций атомов. Рисунок демонстрирует участие всех катионов в образовании катионного каркаса структуры.

Детальный анализ табл. 2 указывает на вероятность псевдотрансляционной подъячейки для всех атомов структуры: плоскость (244) фигурирует как интенсивная для всех сочетаний атомов, так же как и (008), отсутствующая только для атомов (Tl + S). Координатные плоскости (244), $(\bar{2}44)$ и (008) задают по [7] подъячейку с параметрами: $a' = 1/4a + 1/8b = 4,06 \text{ \AA}$; $b' = -1/4a + 1/8b = 4,06 \text{ \AA}$; $c' = -1/8b + 1/8c = 3,37 \text{ \AA}$; $\alpha' = \beta' = 128,63^\circ$; $\gamma' = 87,97^\circ$.

На рис. 4, a – $в$ приведены позиции атомов, сетки узлов подрешетки и ее трансляции a' и b' . Атомный слой при $z = 0 \pm \Delta$ содержит в рамках элементарной ячейки $6\text{Hg} + 4\text{Sb} + 8\text{As} + 4\text{S}$ (22 атома на 16 узлов подъячейки); 10 узлов заняты атомами, 6 узлов заняты центрами пар атомов. Атомный слой при $z = 1/8 \pm \Delta$ включает только анионы серы (см. рис. 4, $б$). Здесь все 16 узлов достаточно хорошо соответствуют позициям 16 атомов S. На рисунке показано основание "квадратной" сетки узлов нулевого уровня, которое, поднимаясь на $1/8c$, сдвигается на $-1/8b$, причем сдвиг составляет $1/2$ диагонали "квадрата", т.е. эти две сетки взаимно центрируют друг друга (см. рис. 4, $б$, штриховые линии).

Последний — независимый трансляционно и симметрично — атомный слой при $z = 1/4 \pm \Delta$ включает 8Tl , 8As и 4S (см. рис. 4, $в$). Геометрически — это верхняя грань псевдотетрагональной объемно-центрированной ячейки с параметрами $a_I = a' = b_I = b' = 4,06 \text{ \AA}$; $c_I = 1/4c = 3,35 \text{ \AA}$; $\alpha_I = \beta_I = 90^\circ$; $\gamma_I = 87,97^\circ$. Реальные позиции атомов второго и третьего слоев показывают определяющую роль Tl и S в упорядочении всех атомов "скелетными" плоскостями, создающими основной облик структуры. Характерно, что избыток атомов — по сравнению с числом узлов подрешетки в слое — ведет к образованию пар атомов, но также лежащих в двух из трех семейств скелетных плоскостей, т.е. при минимальном нарушении общего упорядочения. Катионы Tl^+ занимают половину узлов подрешетки третьего слоя и, естественно, не могут быть изолированными друг от друга, что и приводит к появлению их в ближайшем координационном окружении Tl.

Резюмируя результаты анализа структуры врбаита, отметим, что присутствие в ней чисто анионных слоев, чередующихся с таким же числом катионных с серой двух разных составов, свидетельствует о главенствующей роли упаковки серы, весьма усиленной вхождением в нее крупного и массивного катиона Tl^+ . Таким образом, в $3/4$ объема эта упаковка наиболее выгодна, а позиции атомов первого слоя вынуждены к ней приспособиться. По сравнению с AgTlTe в структуре врбаита возросла роль независимого упорядочения в катионной матрице. Участвуя

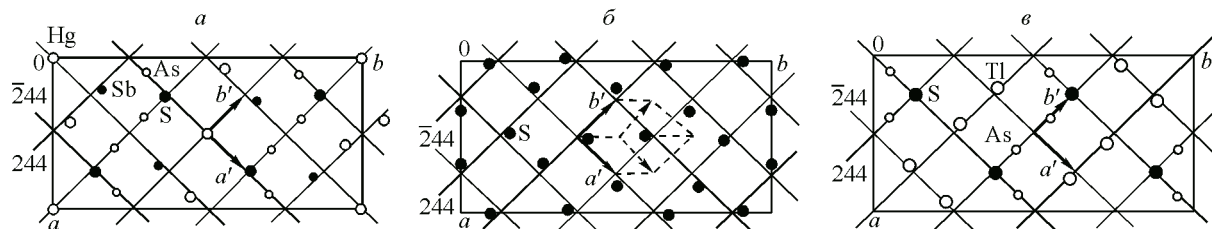


Рис. 4. Врбаит $\text{Hg}_3\text{Tl}_4\text{As}_8\text{Sb}_2\text{S}_{20}$, xy -проекция позиций атомов: проекции атомов Hg, As, Sb, S в слое $z = 0 \pm \Delta$ (a); проекции атомов S в слое $z = 1/8 \pm \Delta$ ($б$); проекции атомов Tl, As, S в слое $z = 1/4 \pm \Delta$ ($в$). Показаны скелетные плоскости (244) и $(\bar{2}44)$, секущие плоскость 008 на уровнях $z = 0, 1/8, 1/4$

Т а б л и ц а 3

Габриэлит. Наиболее интенсивные отражения, рассчитанные для катионов ($F_{\text{кат}}$) и для анионов с Tl ($F_{\text{Tl+S}}$)

hkl	d_{hkl}	$F_{\text{кат}} (F > 500)$	$F_{\text{Tl+S}} (F > 350)$	hkl	d_{hkl}	$F_{\text{кат}} (F > 500)$	$F_{\text{Tl+S}} (F > 350)$
002	11,32	—	650	421	3,02	757	458
031	3,53	777	501	$\bar{3}\bar{2}3$	2,97	—	619
300	3,52	848*	512	324	2,97	688	719*
331	3,50	843*	—	$2\bar{2}1$	2,93	—	656
$\bar{2}\bar{1}4$	3,15	925	563	$\bar{2}14$	2,90	691	746*
$1\bar{1}4$	3,14	903	578	215	2,89	—	657
005	3,13	1180*	—	$\bar{1}\bar{3}3$	2,87	—	724*
$\bar{2}21$	3,05	718	384	143	2,76	—	655
241	3,05	703	—	$2\bar{2}3$	2,51	968	—

в организации дальнего порядка как катионов, так и анионов, таллий способствует сопряжению двух типов псевдотрансляционных подъячеек в общую уже трансляционную решетку с относительно небольшими трансляциями.

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ГАБРИЭЛИТА $\text{Tl}_2\text{AgCu}_2\text{As}_3\text{S}_7$

Структура триклинного минерала габриэлита $\text{Tl}_2\text{AgCu}_2\text{As}_3\text{S}_7$ была достаточно качественно уточнена недавно [4]. Как это имеет место и в других структурах с крупным катионом Tl^+ , его координация в габриэлите весьма нерегулярна и включает короткие контакты $\text{Tl}-\text{Cu}$, $\text{Tl}-\text{As}$, $\text{Tl}-\text{Tl}$, сравнимые с нормальными для этого катиона расстояниями $\text{Tl}^+-\text{S}^{2-}$ [4]. Чтобы разобраться в особенностях упорядочения разнородных атомов в этой структуре, был сделан ее кристаллографический анализ. В табл. 3 представлены интенсивности наиболее сильных отражений, рассчитанные для катионной составляющей структуры и для анионов S^{2-} и близких к ним по размеру Tl^+ . Факт упорядочения катионов плоскостями (300) и, особенно, (005) демонстрирует рис. 5, где показана проекция катионов вдоль оси b структуры. Две эти плоскости, а также "интенсивная" плоскость (331) в этом же диапазоне межплоскостных расстояний образуют подрешетку точек пересечений с трансляциями $a_{\text{к}} = 1/3a - 1/3b = 4,08 \text{ \AA}$; $b_{\text{к}} = 1/3b = 4,07 \text{ \AA}$; $c_{\text{к}} = -1/15b + 1/5c = 3,13 \text{ \AA}$; $\alpha_{\text{к}} = 93,28^\circ$; $\beta_{\text{к}} = 88, 67^\circ$; $\gamma_{\text{к}} = 120,47^\circ$ (рассчитано по [7]). Это доминирующее для всех катионов упорядочение показано на трех независимых сечениях структуры, соответствующих $z = 0,1 \pm \Delta$, $z = 0,3 \pm \Delta$, $z = 0,5 \pm \Delta$ (рис. 6, $a-e$). Для первого и третьего сечений числа узлов подрешетки (9) и числа катионов — $2\text{Tl} + 6\text{As}$ и 8Tl соответственно, а также их позиции демонстрируют эффект упорядочения и псевдогексагональность катионной матрицы на этих сечениях. В сечении же при $z \approx 0,3$ на 9 узлов подрешетки приходится 12 атомов: $3\text{As} + 9(\text{Cu},\text{Ag})$. Поскольку As фактически представляет собой центр "жесткой" атомной группировки $[\text{AsS}_3]$, существенно превосходящей по массе (Cu,Ag), его упорядочение плоскостями (331) и (300) более регулярное. Сравнительно легкие (Cu,Ag) оказываются упоря-

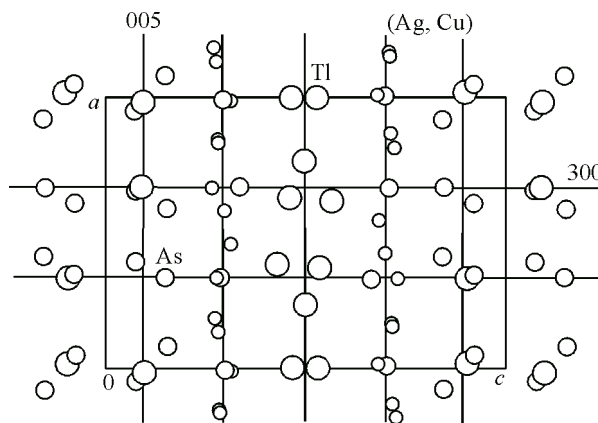


Рис. 5. Габриэлит $\text{Tl}_2\text{AgCu}_2\text{As}_3\text{S}_7$. Проекция позиций катионов Tl, As, (Cu,Ag) (вдоль оси b). Показаны следы скелетных катионных плоскостей (300) и (005)

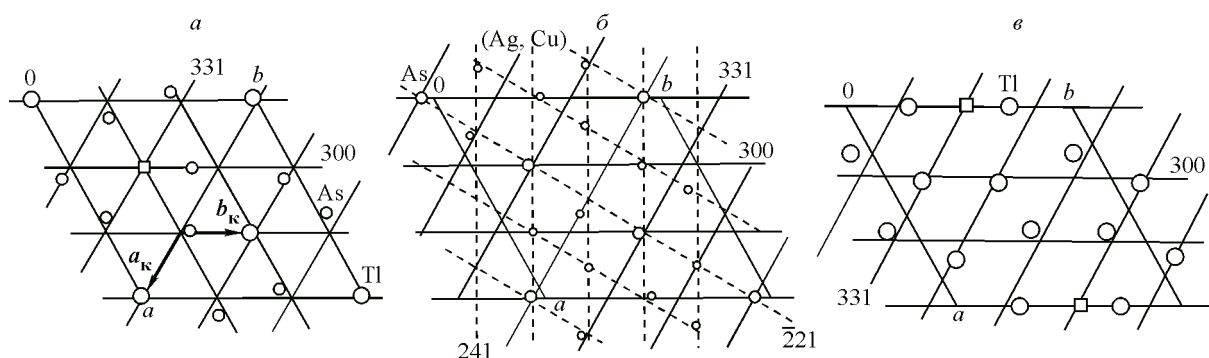


Рис. 6. Габриэлит $Tl_2AgCu_2As_3S_7$, ху-проекции катионов Tl (большие кружки), As (средние кружки) и (Cu, Ag) — мелкие кружки — в слоях: $z = 0,1 \pm \Delta$ (а), $z = 0,3 \pm \Delta$ (б), $z = 0,5 \pm \Delta$ (в). Показаны следы скелетных плоскостей катионной подъячейки (300) и (331), пересекающих (005) на уровнях $z = 0,1$ (а); $0,3$ (б); $0,5$ (в). Обозначены трансляции a_k и b_k и явно выраженные вакансии (\square). На рис. 4, б штриховыми линиями показана альтернативная сетка узлов от плоскостей (241) и ($\bar{2}21$)

доченными достаточно "сильными" плоскостями (241) и ($\bar{2}21$), причем заняты все 12 узлов этой подрешетки, так как в позициях As узлы обеих подрешеток совпадают (см. рис. 6, б).

Для анионов S и Tl наибольшее пространственное упорядочение создается плоскостями (324), ($\bar{1}\bar{3}3$) и ($\bar{2}14$) (см. табл. 3). Параметры подрешетки для этих систем плоскостей, рассчитанные по [7], таковы: $a_a = 15/77a + 3/77b + 1/11c = 3,06 \text{ \AA}$; $\alpha_a = 78,74^\circ$; $b_a = -4/77a + 20/77b - 1/11c = 2,98 \text{ \AA}$; $\beta_a = 98,61^\circ$; $c_a = -18/77a + 13/77b + 1/11c = 3,01 \text{ \AA}$; $\gamma_a = 81,01^\circ$.

Соответствия узлов подрешетки и реальных позиций атомов можно показать, перейдя к "развернутой" элементарной ячейке структуры на одной из координатных плоскостей подрешетки [5]. На рис. 7 это сделано на плоскости ($\bar{1}\bar{3}3$), A и B — лежащие в этой плоскости минимальные трансляции структуры. Третья трансляция связывает данную плоскость ($\bar{1}\bar{3}3$) с ближайшей на расстоянии $d_{(\bar{1}\bar{3}3)} = 2,87 \text{ \AA}$. Как можно видеть на рис. 7, все тяжелые катионы Tl^+ и большая часть (34 из 42) анионов S^{2-} достаточно близки к узлам данной совместной подрешетки, которую можно считать заметно деформированной примитивной кубической.

Подводя итог кристаллографического анализа структуры габриэлита, отметим, что как катионы, так и анионы (совместно с Tl) образуют псевдотрансляционные подрешетки, формально независимые друг от друга. Распределение катионов Cu и As в анионно-галлиевой матрице создает предпосылки для близких контактов их с катионами Tl, которые, подчиняясь упорядочению в этой матрице и составляя ее существенную долю, не имеют возможности пространственно изолироваться от этих катионов и друг от друга.

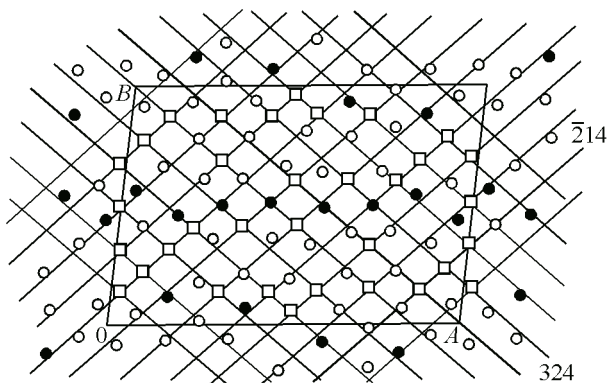


Рис. 7. Габриэлит $Tl_2AgCu_2As_3S_7$, базисная грань "развернутой" элементарной ячейки на кристаллографической плоскости ($\bar{1}\bar{3}3$), ее трансляции $A = 3a - b = 32,20 \text{ \AA}$, $B = b + c = 21,91 \text{ \AA}$ (угол $\gamma = 83,1^\circ$). Показана сетка узлов — точек пересечений скелетных плоскостей (324) и ($\bar{2}14$), позиции атомов Tl (черные кружки) и S, оказавшихся вблизи этих узлов (ближе $0,5 \text{ \AA}$). Это все 12 атомов Tl и 34 (из 42) атомов серы; \square — вакансии

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Кристаллографический анализ трех структур с Tl, содержащих разный набор катионов, имеющих разное соотношение катион/анион и разную симметрию, имел целью объяснить аномалии в координационном окружении массивного и крупного катиона Tl⁺. Как оказалось, относительно слабые химические взаимодействия Tl⁺ с соседними атомами компенсируются при образовании кристаллических структур большой массой и объемом, близким к объему анионов. Можно утверждать, что в этих структурах Tl⁺ существенно стабилизирует упорядочение в анионной матрице, входя в нее в значительном количестве и создавая скелет структуры.

В последовательности разобранных структур можно также увидеть возрастающую роль катионной матрицы. Здесь надо иметь в виду, что трехвалентные катионы As и Sb присутствуют в виде "жестких" атомных группировок с тремя ковалентно-связанными анионами, в то время как средние по размеру и массе Ag⁺ и Cu⁺ могут более свободно варьировать свое анионное окружение и, значит, легче находить места в анионно-таллиевой матрице. Аналогичная ситуация в более простых структурах с Tl обсуждалась ранее [10].

Резюмируя обнаруженные факты, выделим принципиальное положение: координационное окружение атомов в кристаллических структурах устанавливается не только с учетом и благодаря химическим связям между атомами, но и в результате достижения стабильных упорядоченных упаковок их, где уже имеют значение и массы, и размеры атомов. Аномалии в координационном окружении катионов Tl в рассмотренных структурах надо понимать как эффекты упорядоченной упаковки — в данном случае совместной упаковки анионов и крупных катионов.

Кристаллографический анализ, трактующий кристаллическое состояние как результат упорядочения атомов системами параллельных равноудаленных плоскостей (механико-волновая концепция [5, 11]), предоставляет возможность учета этих "дальнодействующих" факторов кристаллообразования, обычно игнорируемых в кристаллохимических исследованиях.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, грант 13-05-00030.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Белов Н.В. Структура ионных кристаллов и металлических фаз. – М.: Изд-во АН СССР, 1947.
2. Tedejac J.C., Gardes B., Brun G., Philippot E., Maurin M. // J. Sol. State Chem. – 1980. – **33**. – P. 429 – 437.
3. Ohmura M., Nowacki W. // Z. Krist. – 1971. – **134**. – P. 360 – 380.
4. Balić-Zunić T., Makovicky E., Karanović L., Poletti D., Graeser S. // Canad. Mineral. – 2006. – **44**. – P. 141 – 158.
5. Борисов С.В., Магарилл С.А., Первухина Н.В. // Кристаллография. – 2011. – **56**, № 6. – С. 1001 – 1006.
6. Борисов С.В., Магарилл С.А., Первухина Н.В., Подберезская Н.В. // Журн. структур. химии. – 2000. – **41**, № 2. – С. 324 – 334.
7. Громилов С.А., Быкова Е.А., Борисов С.В. // Кристаллография. – 2011. – **56**, № 6. – С. 1013 – 1018.
8. Борисов С.В., Магарилл С.А., Первухина Н.В. // Кристаллография. – 2012. – **57**, № 5. – С. 735 – 739.
9. Борисов С.В., Магарилл С.А., Первухина Н.В. // Журн. структур. химии. – 2013. – **54**, № 5. – С. 926 – 930.
10. Борисов С.В., Магарилл С.А., Первухина Н.В. // Журн. структур. химии. – 2013. – **54**, № 6. – С. 1039 – 1045.
11. Борисов С.В., Магарилл С.А., Первухина Н.В. Алгоритмы и практика кристаллографического анализа атомных структур. – Новосибирск, Изд-во СО РАН, 2012.