

УДК 548.736

**КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ СТРУКТУР РЯДА
Tl- И Ag-СОДЕРЖАЩИХ СУЛЬФИДОВ. КОРРЕЛЯЦИЯ СОСТАВ—СИММЕТРИЯ****С.В. Борисов, С.А. Магарилл, Н.В. Первухина***Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия*

E-mail: borisov@niic.nsc.ru

Статья поступила 24 марта 2015 г.

В результате кристаллографического анализа структур ромбического минерала зихерита $TlAg_2(As,Sb)_3S_6$, моноклинного синтетического сульфида $Tl_3Ag_3Sb_2S_6$ и триклинного минерала раберита $Tl_5Ag_4As_6SbS_{15}$ установлено, что в первых двух структурах тяжелый и крупный катион Tl^+ вместе с другими катионами образует упорядоченные "скелетные" каркасы с *F*- и *I*-катионными подъячейками, близкими к кубическим. В структуре раберита катионы Tl и Ag вместе с анионами серы двумерно упорядочены зоной плотноупакованных атомами кристаллографических плоскостей, генерирующих псевдогексагональную симметрию. Отклонения от 1 стехиометрии катион/анион компенсируются во второй структуре локальным уплотнением катионов (до расстояния $Tl-Ag = 2,96 \text{ \AA}$), в третьей — образованием гантельной пары $As-Ag (2,68 \text{ \AA})$, занимающей одну позицию в подрешетке.

DOI: 10.15372/JSC20160314

Ключевые слова: кристаллографический анализ, катионные и анионные подрешетки, сульфиды с Tl^+ и Ag^+ , стехиометрия катион/анион.

ВВЕДЕНИЕ

Кристаллографический анализ строения сульфидов, содержащих значительные количества крупных катионов (Tl^+ , Cs^+), дал примеры вхождения их как только в анионную упаковку, так и в разнообразные по составам катионные [1—3]. Выбор той или иной функции в структурообразовании определяется катионным составом, и на основании известной пока информации вхождение в катионную подрешетку крупных катионов, видимо, требует наличия достаточно массивных партнеров. Ранее было показано, что одновалентная медь не способствует образованию единого катионного каркаса с Tl и Cs, вопрос же с более массивным одновалентным серебром оставался открытым.

От сложности катионного состава зависит и реализация элементов симметрии в кристаллических структурах. У сульфидов структуры, как правило, тяготеют к двум полюсам: структурному типу сфалерита (ZnS) или галенита (PbS) с соотношением катион/анион 1:1 и с максимальной кубической симметрией *Fm3m* [1, 2].

В данной работе сделан кристаллографический анализ трех структур: минерала зихерита $TlAg_2(As,Sb)_3S_6$ ромбической сингонии, моноклинного синтетического сульфида $Tl_3Ag_3Sb_2S_6$ и триклинного минерала раберита $Tl_5Ag_4As_6SbS_{15}$. Снижению симметрии сопутствует рост объема элементарных ячеек и увеличение относительного количества Tl при стехиометрии катион/анион от 1 и выше.

Т а б л и ц а 1

$\text{TlAg}_2(\text{As,Sb})_3\text{S}_6$. Расчетные значения наиболее интенсивных структурных амплитуд F_{hkl} , вычисленных по координатам всех атомов структуры $(F_{hkl})_\Sigma$, по координатам только катионов $(F_{hkl})_k$, по координатам анионов S, индексы плоскостей F -подрешетки $(hkl)_F$

hkl	d_{hkl}	$(F_{hkl})_\Sigma$	$(F_{hkl})_k$	$(F_{hkl})_a$	$(hkl)_F$	hkl	d_{hkl}	$(F_{hkl})_\Sigma$	$(F_{hkl})_k$	$(F_{hkl})_a$	$(hkl)_F$
040	3,86	300	449	148	$\bar{1}10$	032	2,50	—	325	137	—
031	3,82	—	240	104	—	440	2,42	—	271	118	—
301	3,35	682	856	174	111	600	2,07	947	870	77	220
041	3,19	529	701	172	$\bar{1}11$	071	2,06	270	—	103	—
420	2,88	310	—	100	—	460	1,98	—	—	116	—
002	2,84	502	444	58	002	280	1,84	446	344	102	—
340	2,82	933	777	157	020	081	1,83	479	378	102	$\bar{2}21$
012	2,80	751	584	167	—						

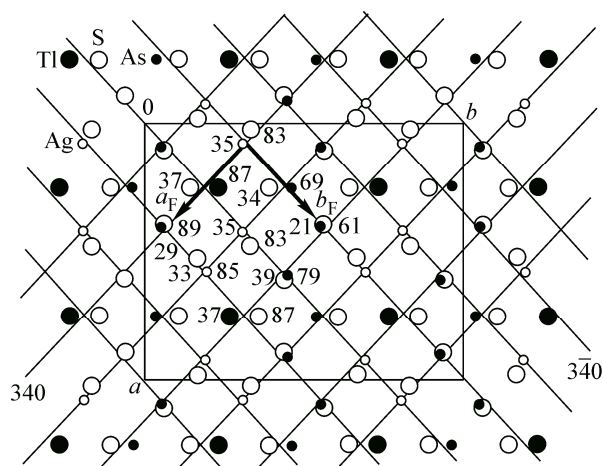
КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ СТРУКТУРЫ МИНЕРАЛА ЗИХЕРИТА $\text{TlAg}_2(\text{As,Sb})_3\text{S}_6$

Кристаллическая структура минерала зихерита (sicherite) $\text{TlAg}_2(\text{As,Sb})_3\text{S}_6$ ($Pmnb$, $Z=4$, $a=12,479$, $b=15,522$, $c=5,719$ Å [4]) по соотношению катион/анион (1:1) предрасположена к следованию структурному типу PbS, что и оказалось в действительности. В табл. 1 приведена информация о кристаллографических плоскостях, осуществляющих упорядочение позиций всех атомов структуры, а также катионов и анионов по отдельности. Интенсивности отражений катионных и анионных плоскостей (301) и (041) находятся в противофазе, поскольку суммарные интенсивности равны соответствующим разностям (см. табл. 1). В то же время это наиболее плотноупакованные плоскости в интервале d_{hkl} , где можно ожидать регулярные подрешетки как в катионной, так и в анионной матрицах. Взяв за координатные плоскости псевдотрансляционных подрешеток плоскости $(0\bar{4}\bar{1})$, $(04\bar{1})$ и (301), получим по [5] следующие параметры катионных и анионных подрешеток: $a_r = -1/6a + 1/8b + 1/2c = 4,03$ Å, $b_r = -1/6a - 1/8b + 1/2c = 4,03$ Å, $c_r = 1/3a = 4,16$ Å, $\alpha_r = \beta_r = 58,96^\circ$, $\gamma_r = 57,31^\circ$. Элементарная ячейка этих подрешеток близка по геометрии к правильному ромбоэдру ($a = b = c$, $\alpha = \beta = \gamma = 60^\circ$), а это значит, что можно перейти к псевдокубической F -подъячейке на координатных плоскостях, индексы которых можно рассчитать, учитывая, что исходные плоскости в ней — это плоскости типа $\{111\}$. На основании этого получаем: плоскость $(3\bar{4}0)$ — "векторная сумма" $(301)+(0\bar{4}\bar{1})$, плоскость (340) — соответственно $(301)+(04\bar{1})$ и плоскость $(00\bar{2}) = (0\bar{4}\bar{1})+(04\bar{1})$. Подрешетка на данных плоскостях как координатных имеет следующие параметры [5]: $a' = b' = 2,84$ Å, $c' = 2,86$ Å, $\alpha' = \beta' = 90^\circ$, $\gamma' = 86,02^\circ$. Поскольку координатными (атомными) плоскостями в F -ячейке служат плоскости типа $\{200\}$ (плоскости $\{100\}$ отсутствуют в дифракционной картине из-за интегральных погасаний), параметрами F -подрешетки станут удвоенные значения a' , b' , c' при тех же углах α' , β' , γ' . Таким образом, переход от исходной трансляционной решетки к псевдотрансляционной F -подрешетке осуществляется с помощью матрицы $\{1/3 -1/4 0 // 1/3 1/4 0 // 0 0 1\}$. Размеры F -подъячейки: $a_F = 1/3a - 1/4b = 5,68$ Å, $b_F = 1/3a + 1/4b = 5,68$ Å, $c_F = c = 5,72$ Å, $\alpha_F = \beta_F = 90^\circ$, $\gamma_F = 86,02^\circ$.

Как и положено в структурном типе PbS, катионы и анионы имеют одинаковые F -подрешетки, смещенные относительно друг друга на половину любого ребра ячейки. На рис. 1 в проекции вдоль c -оси показаны позиции атомов, выделена проекция одной F -подъячейки с координатами z катионов и анионов в ней. Идеально должно быть два уровня атомов с разницей z -координат в $1/2c$, но в структуре именно в этом направлении наибольшие отклонения от регулярной F -решетки. Судя по табл. 1, F_{002} для катионной подрешетки почти в 2 раза меньше максимальных значений, а для анионной даже в 3 раза, что свидетельствует о значительных отклонениях позиций атомов — особенно анионов — от упорядочивающих плоскостей (002).

Рис. 1. $\text{TlAg}_2(\text{As,Sb})_3\text{S}_6$: проекции позиций атомов на плоскость xy и сечения проекции плоскостями (340) и $(\bar{3}\bar{4}0)$.

Выделена проекция F -подъязычки, для которой обозначены z -координаты атомов в сотых долях



Обратившись к кристаллохимическому анализу структуры в [4], отметим, что у крупного Tl^+ координационное окружение по ближайшим (до $\sim 3,3 \text{ \AA}$) анионам S^{2-} охарактеризовано как деформированное октаэдрическое, для сравнительно небольшого Ag^+ оно также $2+4$, т.е. снова октаэдрическое с искажением, для наиболее химически активного малого трехвалентного $(\text{As}, \text{Sb})^{3+}$ это, видимо, одна из треугольных граней октаэдра S_6 , если судить по картине взаимного расположения катионов и анионов (см. рис. 1).

Имеются все основания констатировать кардинальную роль в процессе кристаллизации сил взаимного упорядочения позиций атомов системами кристаллографических плоскостей, характерных для высокосимметричного структурного типа PbS , чему весьма способствовала и стехиометрия катионов и анионов. Отметим также, что наиболее регулярно расположены разноразрядные по зарядам, массе и размерам катионы. Более лабильная анионная матрица организовала координационное окружение катионов с заметным креном в сторону свойственного типу PbS октаэдрического, соблюдая при этом допустимые для химических связей контакты катион—анион [4].

КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ СТРУКТУРЫ $\text{Tl}_3\text{Ag}_3\text{Sb}_2\text{S}_6$

Интерес к данной структуре ($\text{Tl}_3\text{Ag}_3\text{Sb}_2\text{S}_6$, $P2_1/c$, $Z = 4$, $a = 11,685$; $b = 11,860$; $c = 12,129 \text{ \AA}$, $\beta = 123,4^\circ$ [6]) объясняется значительной долей достаточно массивных одновалентных катионов с общим соотношением катион/анион 8:6 и с присутствием коротких контактов таллия с серебром, на что обращено внимание в обстоятельном кристаллохимическом исследовании авторами [6].

Для проведения кристаллографического анализа были рассчитаны структурные амплитуды по координатам всех атомов структуры (F_Σ), по координатам трех сортов катионов (F_k), по координатам анионов (F_a) и по координатам анионов и катионов Tl^+ ($F_{\text{S+Tl}}$) (табл. 2). Максимальное упорядочение позиций атомов осуществляют кристаллографические плоскости (300) , причем катионные в противофазе с анионными ($F_\Sigma = F_k - F_a$). Значительная амплитуда ($F_{\text{S+Tl}}$) для этого семейства плоскостей означает, что часть катионов Tl^+ дают вклад в это отражение.

Детальный анализ упорядочения позиций катионов выявил наиболее выраженную катионную псевдотрансляционную подрешетку узлов-пересечений кристаллографических плоскостей (300) , $(\bar{3}\bar{2}3)$ и $(\bar{3}23)$ — две последние связаны симметрией скользящего отражения. Рассчитанные по [5] параметры подрешетки: $a_r = 3,77 \text{ \AA}$, $b_r = 3,59 \text{ \AA}$, $c_r = 3,59 \text{ \AA}$, $\alpha_r = 111,43^\circ$, $\beta_r = \gamma_r = 106,5^\circ$ — указывают на возможность приведения ее к кубической объемноцентрированной, примитивный ромбоэдр для которой $a_r = b_r = c_r$, $\alpha_r = \beta_r = \gamma_r \approx 109,5^\circ$. Переход от параметров ромбоэдра к объемноцентрированному кубу (I) можно сделать на основе векторных соотношений: $a_I = a_r + c_r$, $b_I = a_r + b_r$, $c_I = b_r + c_r$. Связь параметров исходной структуры с параметрами I -подрешетки определит матрица $\{1/3 \ 1/4 \ 1/6 // 1/3 \ -1/4 \ 1/6 // 0 \ 0 \ -1/3\}$, координатными плоскостями I -подрешетки будут (340) , $(\bar{3}\bar{4}0)$ и $(30\bar{6})$. Первые две из них не попадают в число плотноупакованных катионами (их нет в табл. 2), но и в идеальной I -решетке наиболее заполнены атомами диагональные плоскости типа $\{110\}$, которые представлены в данной структуре

$\text{Ti}_3\text{Ag}_3\text{Sb}_2\text{S}_6$. Расчетные значения наиболее интенсивных структурных амплитуд F_{hkl} , вычисленных по координатам всех атомов структуры $(F_{hkl})_{\Sigma}$, по координатам только катионов $(F_{hkl})_k$, по координатам анионов S $(F_{hkl})_a$, по Ti+S $(F_{hkl})_{\text{S+Ti}}$, $(hkl)_I$ -индексы плоскостей катионной I -подрешетки, $(hkl)'_I$ -индексы плоскостей анионной I -подрешетки

hkl	d_{hkl}	$(F_{hkl})_{\Sigma}$	$(F_{hkl})_k$	$(F_{hkl})_a$	$(F_{hkl})_{\text{S+Ti}}$	$(hkl)_I$	$(hkl)'_I$
200	4,88	—	—	65	573		
$\bar{2}13$	3,78	—	322	105	—		
$\bar{1}13$	3,73	416	529	114	380		
130	3,66	577	710	134	408		
$\bar{1}23$	3,27	—	364	141	—		011, 101
300	3,25	1218	1419	201	505	110	110
122	3,16	477	364	112	589		
310	3,14	337	—	107	323		
230	3,07	563	453	110	511		
$\bar{3}\bar{2}3$	3,01	885	973	88	—	101, 011	
023	2,93	871	888	—	—	$10\bar{1}, 01\bar{1}$	
$\bar{1}04$	2,84	676	702	—	—		
$\bar{4}\bar{1}3$	2,78	704	556	148	573		
$\bar{3}\bar{3}1$	2,73	—	—	111	406		
$\bar{2}24$	2,70	—	—	117	—		
231	2,69	534	430	104	461		
113	2,69	831	688	143	570		
$\bar{4}\bar{3}2$	2,34	626	580	—	440		
114	2,14	—	—	102	—		
$\bar{2}44$	2,12	680	709	—	672		
430	2,08	703	667	—	444		
$\bar{3}06$	2,02	1078	982	96	612	$00\bar{2}$	
500	1,95	—	—	124	667		

(предпоследний столбец табл. 2). Рассчитанные по [5] параметры I -подрешетки: $a_I = b_I = 4,40 \text{ \AA}$, $c_I = 4,04 \text{ \AA}$, $\alpha_I = \beta_I = 88,40^\circ$, $\gamma_I = 84,68^\circ$ — действительно характеризуют ее как несколько деформированную I -кубическую с минимальными контактами катион—катион $\sim 3,5 \text{ \AA}$.

На рис. 2, а показана проекция позиций катионов на плоскость xz , сечения этой проекции — перпендикулярными к ней кристаллографическими плоскостями $(30\bar{6})$, представляющими плоскости $(002)_I$ I -ячейки, и сечения плоскостями (300) — диагональными плоскостями $(110)_I$ этой ячейки. Проекция одной из I -подъячеек выделена на рисунке жирными линиями. На рис. 2, б показана схема связи параметров исходной элементарной ячейки и кубической I -подъячейки. Проходящие на уровнях $b = 1/4, 3/4$ плоскости зеркального отражения со скольжением вдоль оси z весьма жестко ограничивают возможные значения y -координат катионов при трехкратной вдоль оси z трансляции I -подъячейки: $c = 3c_I$. Именно эта симметрия предопределяет четко выраженную кратность $1/8b$ y -координат всех катионов, кроме Ti2 . В плоскости xz лежит и центрирующая куб трансляция $(a_I + b_I + c_I)/2$ и, следовательно, все три параметра элементарной ячейки структуры определены параметрами катионной I -подъячейки: $a = 3/2 (a_I + b_I + c_I)$, $b = a_I - b_I$, $c = 3c_I$.

На рис. 3 представлена проекция позиций катионов вдоль $[001]$ с сечениями ее "координатными" плоскостями I -подъячейки: $(340) = (002)_I$ и $(3\bar{4}0) = (020)_I$. Характерно существенное от-

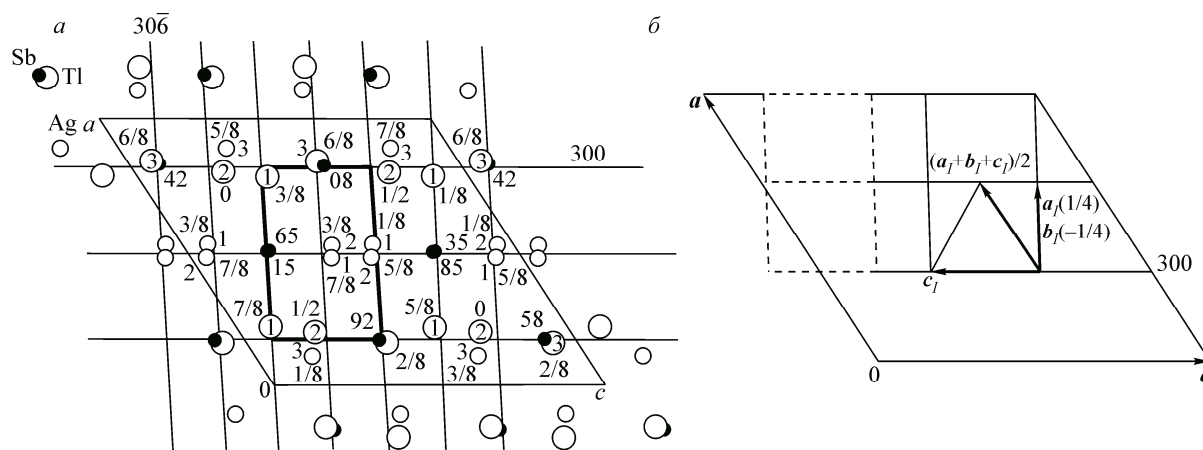


Рис. 2. $Tl_3Ag_3Sb_2S_6$: проекция позиций катионов Tl, Ag и Sb на плоскость xz ; в кружках указаны номера базисных атомов Tl и Ag, цифры рядом — округленные y -координаты (для Sb в сотых долях). Показаны сечение проекции плоскостями (300) и $(30\bar{6})$ и жирными линиями границы одной из катионных I -подъячеек (а); схема связей параметров элементарной ячейки с параметрами I -подъячейки; жирными, сплошными и штриховыми линиями выделены две связанные плоскостью симметрии c проекции I -подъячейки; совпадающие в проекции a_I и b_I имеют y -координаты $1/4b$ и $-1/4b$ соответственно. Трансляция $(a_I + b_I + c_I)/2$, центрирующая подъячейку, лежит в плоскости проекции и равна $1/3a$ (б)

клонение от узлов I -подрешетки позиций Tl3 и Ag3 — именно тех катионов, которые вышли на аномально короткий контакт 2,959 Å [6]. Анализ проекций структуры выделяет существенную роль в ее организации позиций катиона Sb^{3+} . Надо иметь в виду, что этот катион связан прочной химической связью по крайней мере с тремя анионами S^{2-} и при упорядочении позиций в процессе кристаллизации группировка $[SbS_3]^{3-}$ ведет себя как единое целое, что и повышает ее статус в структурообразовании за счет возросшей массы. Роль центров этих группировок, приходящихся в первом приближении на позиции катионов Sb, хорошо прослеживается в их более регулярном соответствии узлам катионной подрешетки (см. рис. 2, а и 3). В объеме элементарной ячейки катионная I -подрешетка имеет 36 атомных позиций (детерминант $\{300/32\bar{3}/32\bar{3}\}$), из них заняты 32. На рис. 2, а видно, что в xz -проекции у I -подрешетки вдоль трансляции b везде по два катиона, кроме четырех позиций катиона Tl1. Возможно, вакансии между чередующимися вдоль оси b катионами Tl1 связана с близким соседством объемных группировок $[SbS_3]$, чередующимся с интервалом $b/2 = 5,93$ Å на винтовых 2_1 -осях структуры.

Характер упорядочения анионов наиболее полно представлен подрешеткой, образованной пересечениями кристаллографических плоскостей с наибольшими амплитудами рассеяния анионов в области $d_{hkl} \sim 3$ Å. Это плоскости (300), $(\bar{1}23)$ и $(\bar{1}\bar{2}3)$ (см. табл. 2). Рассчитанные по [5] параметры анионной подрешетки: $a'_r = 3,35$ Å, $b'_r = c'_r = 3,59$ Å, $\alpha'_r = 111,43^\circ$, $\beta'_r = \gamma'_r = 97,70^\circ$ — также можно трактовать как параметры ромбоэдра для

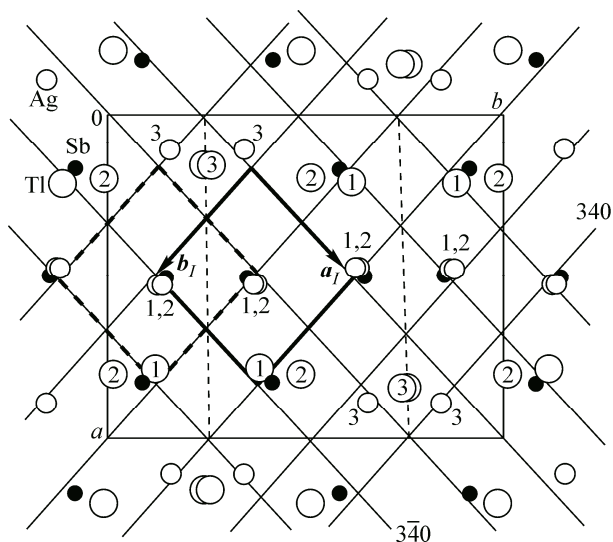


Рис. 3. $Tl_3Ag_3Sb_2S_6$: проекции позиций катионов вдоль $[001]$ и сечения проекции плоскостями (340) и $(\bar{3}\bar{4}0)$.

Цифры означают номера базисных атомов Tl и Ag; жирными и штриховыми линиями показаны проекции двух связанных плоскостью симметрии c (штриховые линии) I -подъячеек

I -подрешетки и, по аналогии с катионной, перейти к ней: $a'_I = b'_I = 4,56 \text{ \AA}$, $c'_I = 4,04 \text{ \AA}$, $\alpha'_I = \beta'_I = 74,44^\circ$, $\gamma'_I = 80,95^\circ$. Координатными плоскостями для этой подрешетки, уже достаточно далекой от идеальной, будут $(3\bar{4}0)$, (340) и $(\bar{5}06)$. Отсутствие этих плоскостей среди интенсивных по отражениям анионной подрешетки (см. табл. 2) говорит о том, что упорядочение анионов имеет более сложный характер и в нем активно участвуют другие системы анионных плоскостей, изменяя геометрию регулярной I -подрешетки. Так как позиции анионов должны обеспечить необходимое координационное окружение столь разнородных катионов, а оно по данным из [6] такое: $[\text{Tl}(1)\text{S}_8]$, $[\text{Tl}(2)\text{S}_6]$, $[\text{Tl}(3)\text{S}_5\text{Ag}]$, $[\text{Ag}(1)\text{S}_4]$, $[\text{Ag}(2)\text{S}_4]$, $[\text{Ag}(3)\text{S}_3\text{Tl}]$ и $[\text{Sb}(1)\text{S}_{3+1}]$, $[\text{Sb}(2)\text{S}_{3+1}]$ — ожидать высокой регулярности в расположении анионов не приходится, что и оказалось в действительности.

Таким образом, геометрические параметры структуры $\text{Tl}_3\text{Ag}_3\text{Sb}_2\text{S}_6$, ее "скелет", определяются расположением катионов, псевдокубическая I -подрешетка которых задает размеры элементарной ячейки и обеспечивает согласование с элементами симметрии.

КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ СТРУКТУРЫ МИНЕРАЛА РАБЕРИТА $\text{Tl}_5\text{Ag}_4\text{As}_6\text{SbS}_{15}$

Недавно расшифрованная структура триклинного минерала раберита (raberite) $\text{Tl}_5\text{Ag}_4\text{As}_6\text{SbS}_{15}$ ($P\bar{1}$, $Z = 1$, $a = 8,920$, $b = 9,429$, $c = 20,062 \text{ \AA}$, $\alpha = 79,66$, $\beta = 88,84$, $\gamma = 62,72^\circ$ [7]) также характеризуется присутствием преобладающего количества относительно крупных одновалентных катионов Tl и Ag, из-за чего отношение катион/анион превышает 1 (16/15). В табл. 3 приведены наиболее интенсивные структурные амплитуды, рассчитанные для разных наборов атомов. По предварительному анализу структуры было установлено, что координаты у базисных атомов Tl и Ag кратны $\sim 1/3b$, так что имело смысл выделить эту группу катионов, что и показано в таблице ($F_{\text{Tl+Ag}}$).

Анализ упорядочения катионов показал, что в нем участвуют несколько наборов кристаллографических плоскостей в области d_{hkl} от 4 до $2,5 \text{ \AA}$. Были проанализированы катионные подрешетки для троек координатных плоскостей (300), (030), (006); $(\bar{1}\bar{2}3)$, $(1\bar{1}3)$, (006); (133), (030), $(\bar{1}23)$; $(1\bar{1}3)$, (123), (006) и некоторых других и была установлена значимая доля в организации структуры нескольких "независимых" псевдотрансляционных подрешеток. Наиболее регулярной представляется подрешетка, образованная точками пересечений плоскостей $(\bar{1}\bar{2}3)$, $(1\bar{1}3)$, (006), параметры которой, рассчитанные по [5], таковы: $a_r = 5,22$, $b_r = 5,30$, $c_r = 4,75 \text{ \AA}$, $\alpha_r = 112,15$, $\beta_r = 112,98$, $\gamma_r = 115,88^\circ$. Элементарная ячейка этой подрешетки близка к тупому ромбоэдру ($a = b = c$; $\alpha = \beta = \gamma \approx 109^\circ$), характерному для кубической объемноцентрированной решетки, и поэтому был выполнен переход к ней с учетом векторных соотношений $\mathbf{a}'_I = \mathbf{a}_r + \mathbf{c}_r$, $\mathbf{b}'_I = \mathbf{a}_r + \mathbf{b}_r$, $\mathbf{c}'_I = \mathbf{b}_r + \mathbf{c}_r$. Координатными плоскостями для I -подрешетки станут $(\bar{2}\bar{1}6) = (200)_I$, $(030) = (020)_I$, $(216) = (002)_I$, матрица перехода к ней $\{-1/2 \ 0 \ 1/6 // 1/3 \ -2/3 \ 0 // 1/2 \ 0 \ 1/6\}$, а геометрические параметры: $a_I = 5,52$, $b_I = 5,58$, $c_I = 5,62 \text{ \AA}$, $\alpha_I = 95,77^\circ$, $\beta_I = 106,29^\circ$, $\gamma_I = 97,42^\circ$. При удовлетворительном разбросе линейных параметров, угловые заметно отклоняются от 90° . Напомним, что из приходящихся на элементарную ячейку 72 точек пересечений координатных плоскостей в I -подъячейках заполняются атомами только $1/4$, т.е. 18, что совпадает с числом катионов Tl+Ag в ней.

Для позиций анионов тоже нет единственного всеопределяющего набора упорядочивающих кристаллографических плоскостей, хотя преобладают частично связанные. Наиболее регулярная подрешетка образована набором (300), (030), $(\bar{2}\bar{1}6)$, параметры которой, рассчитанные по [5], таковы: $a'_r = 3,75$, $b'_r = 3,52$, $c'_r = 3,34 \text{ \AA}$, $\alpha'_r = 61,50^\circ$, $\beta'_r = 52,40^\circ$, $\gamma'_r = 52,19^\circ$. Они близки к ромбоэдру, свойственному кубической F -решетке ($a = b = c$, $\alpha = \beta = \gamma = 60^\circ$). Воспользовавшись векторными соотношениями: $\mathbf{a}_F = \mathbf{a}_r + \mathbf{b}_r - \mathbf{c}_r$, $\mathbf{b}_F = \mathbf{b}_r + \mathbf{c}_r - \mathbf{a}_r$, $\mathbf{c}_F = \mathbf{c}_r + \mathbf{a}_r - \mathbf{b}_r$, получаем F -подрешетку на координатных плоскостях $(330) = (200)_F$; $(\bar{2}\bar{2}6) = (020)_F$; $(1\bar{1}6) = (002)_F$. Ее параметры: $a'_F = 5,22$, $b'_F = 4,16$, $c'_F = 5,06 \text{ \AA}$, $\alpha'_F = 87,53^\circ$, $\beta'_F = 86,21^\circ$, $\gamma'_F = 83,59^\circ$. Матрица перехода к ней — $\{1/3 \ 1/3 \ 1/3 // -1/3 \ 1/3 \ 1/9 // 1/3 \ -1/3 \ 2/9\}$ со значением ее детерминанта

Т а б л и ц а 3

$Tl_5Ag_4As_6SbS_{15}$. Расчетные значения наиболее интенсивных структурных амплитуд F_{hkl} , вычисленных по координатам всех атомов структуры $(F_{hkl})_{\Sigma}$, по координатам только катионов $(F_{hkl})_k$, по координатам анионов S $(F_{hkl})_a$, по координатам Tl+Ag $(F_{hkl})_{Tl+Ag}$, по координатам Tl+Ag+S $(F_{hkl})_{Tl+Ag+S}$, $(hkl)_{Fk}$ -индексы плоскостей катионной F-подрешетки, $(hkl)_{Fa}$ -индексы плоскостей анионной F-подрешетки

hkl	d_{hkl}	$(F_{hkl})_{\Sigma}$	$(F_{hkl})_k$	$(F_{hkl})_a$	$(F_{hkl})_{Tl+Ag}$	$(F_{hkl})_{Tl+Ag+S}$	$(hkl)_{Fk}$	$(hkl)_{Fa}$
$\bar{1}13$	4,14	—	492	191	590	398		
123	4,14	407	587	180	675	496		
020	4,11	—	—	152	—	—		
200	3,95	—	493	161	538	—		
$1\bar{1}3$	3,58	923	1097	174	880	706	011	
$\bar{1}\bar{2}3$	3,51	720	838	118	568	450	110	$\bar{1}01$
006	3,28	871	813	58	744	801	101	
130	3,07	498	648	150	433			
$\bar{1}23$	3,02	825	734	91	472	563		
133	3,00	1114	1007	107	723	830		
126	2,93	—	—	223	—	—		111
320	2,91	—	—	194	—	438		
$\bar{2}13$	2,91	—	—	156	—	—		
$\bar{1}\bar{1}6$	2,91	601	—	240	525	765		
$\bar{1}16$	2,91	—	402	177	—	—		
030	2,74	823	623	200	883	1083	020	$11\bar{1}$
216	2,67	478	—	245	—	546	002	
226	2,66	926	854	72	791	863		
$1\bar{2}3$	2,64	469	—	185	321	506		
300	2,64	895	664	231	677	907		$1\bar{1}1$
$\bar{2}\bar{1}6$	2,61	456	—	193	—	453	200	$\bar{1}11$
330	2,59	1011	801	209	794	1003		200
336	2,15	—	506	—	706	715		
423	2,13	490	608	117	758	640		
$4\bar{2}3$	2,10	555	591	—	672	636		
$\bar{2}26$	2,07	—	—	160	—	732	202	020
246	2,07	—	—	176	—	555		
306	1,99	770	777	—	739	614		
$\bar{3}\bar{3}6$	1,93	655	749	94	649	—		
$0\bar{3}6$	1,93	676	749	73	687	—	121	
046	1,92	—	—	190	357	—		

2/27. Таким образом, из 108 узлов-пересечений координатных плоскостей анионной F-подрешетки в элементарной ячейке структуры есть 54 места для 30 анионов S.

Из данных табл. 3 следует, что целесообразно проанализировать совместное упорядочение атомов Tl, Ag и S, так как для них имеются весьма интенсивные отражения (030), (300) и (330), принадлежащие одной зоне плоскостей с осью [001]. Общую подрешетку для этого набора выделить не удастся, поскольку упорядочение позиций вдоль оси z для катионов и анионов, видимо, индивидуально. Представленные на рис. 4, а, б, в проекции позиций катионов и анионов вдоль оси z демонстрируют весьма эффектную концентрацию и анионов, и катионов Tl+Ag на линиях пересечений кристаллографических плоскостей (300), (330) и (030), образующих своеобразную псевдогексагональную "сотовую" структуру.

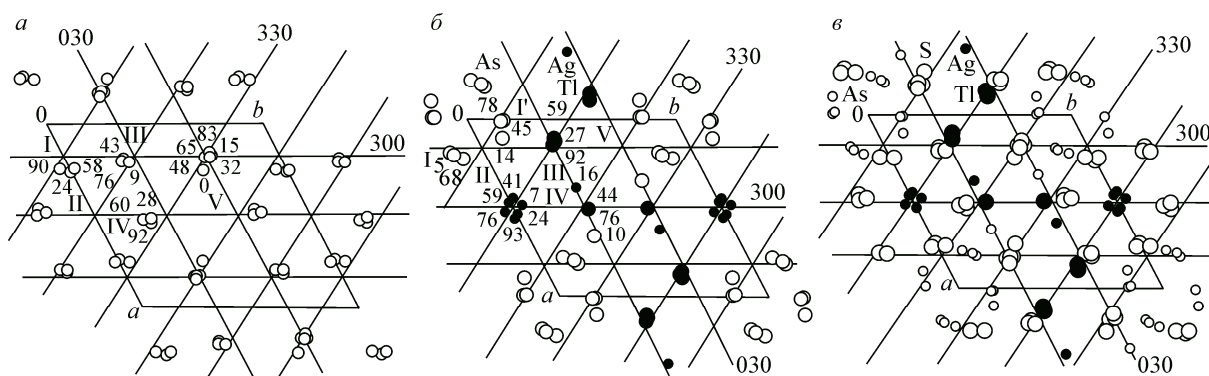


Рис. 4. $\text{Pt}_3\text{Ag}_4(\text{As,Sb})_7\text{S}_{15}$: проекция анионов S^{2-} вдоль $[001]$; показаны следы сечений проекции плоскостями (300), (030) и (330) и концентрация анионов на линиях их пересечений.

Римскими цифрами обозначены пять таких линий в независимой части ячейки, координаты z атомов S указаны в сотых долях c (а), то же самое для позиций катионов (б), совместная проекция вдоль $[001]$ (в)

Рассмотрим распределение катионов и анионов на линиях пересечения, которых в независимой части элементарной ячейки пять (см. рис. 4, а, б). В анионной матрице на трех (I, III, IV) расположены по три аниона (в пределах трансляции $c = 20,062 \text{ \AA}$) с интервалом в $\approx 1/3c$ ($\approx 6,7 \text{ \AA}$). Линию V заняли с некоторыми отклонениями шесть анионов серы с достаточно плотной упаковкой (среднее расстояние $\text{S—S} \approx 1/6c = 3,45 \text{ \AA}$). Линия же II вакантна. При наложении на эту конфигурацию катионной матрицы (см. рис. 4, б) получаем, что на линиях III и IV анионы S переложены катионами Pt с $\Delta z \sim 1/6c$, линия II занята шестью катионами Ag, которые как бы выполняют в упаковке роли и катионов, и анионов, если сравнивать с предыдущим расположением. Анионы на линиях I и V (в ней картина обратна линии II) связаны катионами As, которые заметно выпадают из общей геометрии, стягиваясь к z -оси, проходящей через начало координат (см. рис. 4, б). Интересно, что на линии IV только два катиона Pt, третью же позицию занимает центр "гантели" Ag—As (контакт $2,68 \text{ \AA}$) — на эту аномалию обращают внимание в оригинальной структурной работе [7]. Можно предположить, что необходимость вписать в структуру с данной "скелетной" конструкцией эту пару катионов стала причиной большого параметра c , который для другого состава мог быть сокращен в 3 раза.

Таким образом, кристаллографический анализ обнаружил уникальные особенности структуры данного природного сульфида, к которым относятся "серебряные нити" — каналы вдоль оси z , занятые Ag — обстоятельство, перспективное для ионной и электронной проводимости. Вдоль оси x эти каналы переложены каналами серы, в стенках которых сосредоточены трехвалентные катионы со своими неподделенными парами электронов. Слои из чередующихся каналов переложены слоями с катионами Pt. Принимая во внимание относительную устойчивость псевдогексагонального "двумерноупорядоченного" скелетного каркаса, открывается возможность конструировать на его основе материалы с управляемым изоморфным замещением в катионной матрице. Характерно, что избыток катионов по отношению к паритетному соотношению 1:1, которое присуще наиболее стабильным структурам сульфидов (структурный тип сфалерита, PbS), привел к образованию катионной гантели, занявшей одну позицию в катионной матрице.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследованные структуры характеризуются сложными механизмами упорядочения позиций атомов. Роднит их наличие достаточно жесткой "двумерной" регулярности — концентрации атомов на линиях пересечений плотноупакованных кристаллографических плоскостей при относительно слабой корреляции по координатам вдоль этих линий. С одной стороны это снижает стабильность структуры, ограничивает появление симметричных связей, с другой — обес-

печивает организацию необходимого координационного окружения для разнородных катионов, наиболее жестко упакованных в это двумерное упорядочение.

В структуре зихерита $\text{TlAg}_2(\text{As,Sb})_3\text{S}_6$ крупный катион Tl^+ включен в катионную F -подрешетку, а все атомы структуры упорядочены трехмерным комплексом плоскостей $\{200\}$ этой подрешетки, что обеспечивает относительно высокую симметрию.

В структуре $\text{Tl}_3\text{Ag}_3\text{Sb}_2\text{S}_6$ в упорядочении катионной матрицы повысилась роль катиона Sb^{3+} , более массивного по сравнению с As^{3+} , и снова преобладающая часть катионов Tl и Ag совместно с Sb^{3+} определяют "скелет" структуры наличием катионной I -подрешетки. В то же время избыток катионов — по сравнению с анионами — привел к локальной флюктуации — уплотнению в катионной матрице с образованием отдельных коротких контактов $\text{Tl}-\text{Ag}$.

В триклинной структуре $\text{Tl}_5\text{Ag}_4(\text{As,Sb})_7\text{S}_{15}$ трехвалентные катионы представлены относительно легким As^{3+} , и они мало влияют на общую компоновку структуры, фактически приспосабливаясь к той геометрии, что создают катионы Tl и Ag совместно со всеми анионами серы. Псевдогексагональность этой конструкции, образованной зоной плотноупакованных плоскостей (300) , (330) , (030) , пересекающихся под углами $\sim 60^\circ$ — свидетельство тяготения к более высокой симметрии.

Работа частично поддержана Российским фондом фундаментальных исследований, грант 13-05-00030.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Borisov S.V., Magarill S.A., Pervukhina N.V.* // Russ. Chem. Rev. – 2015. – **84**, N 6. – P. 393 – 421.
2. *Борисов С.В., Магарилл С.А., Первухина Н.В.* // Журн. структур. химии. – 2014. – **55**, Прилож. 1. – С. S48 – S68.
3. *Борисов С.В., Магарилл С.А., Первухина Н.В.* // Журн. структур. химии. – 2014. – **55**, № 5. – С. 910 – 917.
4. *Graeser S., Berlepsch P., Makovicky E., Balić-Zunić T.* // Am. Mineral. – 2001. – **86**. – P. 1087 – 1093.
5. *Громилов С.А., Быкова Е.А., Борисов С.В.* // Кристаллография. – 2011. – **56**. – С. 1013 – 1018.
6. *Karanović L., Poleti D., Balić-Zunić T. et al.* // J. Alloys. Compd. – 2008. – **457**. – P. 66 – 74.
7. *Bindi L., Nestola F., Guastoni A. et al.* // Mineralog. Magazine. – 2012. – **76**. – P. 1153 – 1163.