

УДК 548.736

*Посвящается юбилею академика Ф.А. Кузнецова***КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ
СТРУКТУР СУЛЬФИДОВ С МИКРОДВОЙНИКОВАНИЕМ
НА ПРИМЕРЕ ЛИЛЛИАНИТА И ХЕЙРОВСКИИТА****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 20 октября 2011 г.*

На кристаллических структурах минералов лиллианита $Pb_3Bi_2S_6$ и хейровскиита $Pb_6Bi_2S_9$ методом кристаллографического анализа показано, что микродвойникование образующих структуру двумерных фрагментов-слоев происходит в рамках единых катионных и анионных матриц. Сопряжение разных ориентаций структур типа PbS осуществляется за счет вакантных узлов катионных и анионных псевдотрансляционных подрешеток без существенного их искажения. В структуре β - $Pb_3Bi_2S_6$ — фазе высокого давления лиллианита — псевдотрансляционная упорядоченность катионов и анионов, как и общая симметрия структуры, существенно снижена при сохранении общей схемы расположения.

Ключевые слова: микродвойникование, лиллианит, хейровскиит, сульфиды, сульфосоли, "таблетчатые" структуры, структурообразующие факторы, катионные и анионные подрешетки, строительные блоки, кристаллографический анализ.

ВВЕДЕНИЕ

Метод кристаллографического анализа атомных структур [1] представляет возможность детально разобраться со специфическими особенностями строения кристаллов и, в частности, с так называемым микродвойникованием на уровне элементарной ячейки [2]. Это явление имеет место в активно сейчас исследуемых сульфидах тяжелых металлов — как природных, так и полученных искусственно. Несколько неожиданным для структур сульфидов оказалось независимое упорядочение катионов и анионов [3]. Четко выраженное в простых структурах и объясняемое нами разницей в минимальных межатомных контактах для катионной и анионной матриц, оно сохраняется и в достаточно сложных как по катионному составу, так и по размерам элементарных ячеек конструкциях [4].

По-видимому, независимо от нас к констатации этого явления пришли и авторы [5], которые признали еще и факты псевдотрансляционной упорядоченности атомов в этих структурах, что в нашей терминологии фигурирует как псевдотрансляционные подрешетки, образованные кристаллографическими плоскостями, плотноупакованными атомами (по сути это "силовой скелет" структуры [1]).

Настоящая работа представляет результаты применения механико-волновой концепции кристаллического состояния [1] к типичным для сульфидов структурам лиллианита и хейровскиита [6—8], построенным по принципу микродвойникования на уровне элементарной ячейки.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Работами Э. Маковицкого с соавторами было показано, что многие сложные по катионному составу природные сульфиды в значительной степени наследуют структуру прототипов PbS, ZnS (сфалерита) и их модификаций [9, 10]. Они komponуются из одно-двумерных блоков таких структур разной ориентации с образованием "напряженных" граничных прослоек. Одним из способов стыковки блоков оказалось двойникование, когда соседние блоки связаны отражением зеркальной плоскостью симметрии, проходящей по границе блоков. Предстояло проверить, могут ли создающие структуру семейства плотноупакованных плоскостей сочетаться с наличием такой симметрии и как это конкретно происходит.

По недавно опубликованным структурным данным лиллианита ($\text{Pb}_3\text{Bi}_2\text{S}_6$, $Bbmm$, $a = 13,540$, $b = 20,637$, $c = 4,1103$ Å, $Z = 4$ [6]) были рассчитаны относительные плотности заполнения кристаллографических плоскостей как всеми атомами структуры, так и отдельно катионами и анионами. Для всех атомов эти плотности в наиболее значимой области d_{hkl} (2—4 Å) оказались малыми, что обычно для структур типа PbS, поскольку катионы и анионы рассеивают в противофазе своими плотноупакованными плоскостями $\{111\}$ — основными "скелетными" плоскостями для типа PbS. Плотности атомного заполнения для катионов и анионов приведены в табл. 1.

Из анализа таблицы следует, что структура лиллианита представляет типичный случай "таблетчатых" структур (термин "таблетчатые" относится к форме элементарных ячеек подобных структур: две трансляции большие, одна короткая [4]), в которых все атомы зафиксированы на зеркальных плоскостях симметрии, перпендикулярных короткой трансляции (4 Å) и образующих семейство параллельных плоскостей с $d_{hkl} \approx 2$ Å. Также типично, что расположение атомов в этих плоскостях регулируется перпендикулярными к ним семействами плоскостей с $d_{hkl} \approx 3$ —3,5 Å. Итак, основной катионный скелет структуры образован семействами плоскостей (002), (250), ($\bar{2}50$) и их производными (400) и (0.10.0). Решетка точек пересечения первых трех семейств, создающих катионную подрешетку, имеет в объеме элементарной ячейки 40 узлов ($\det\{250/\bar{2}50/002\}$), что при условии половинной занятости (вдоль оси c занятый катионом узел должен через ~ 2 Å чередоваться с вакантным) соответствует максимальному заполнению подрешетки катионами — 20 узлов. Высокую степень регулярности расположения катионов в плоскостях (002) можно видеть на рис. 1, а.

Прежде чем переходить к интерпретации структуры лиллианита как комбинации блоков структурного типа PbS, заметим, что в последнем при кубической симметрии $Fm\bar{3}m$ и параметре решетки $\sim 5,6$ Å есть семейства зеркальных плоскостей симметрии $\{110\}$, перпендикулярных к диагоналям граней ячейки и, следовательно, разделенных трансляцией ~ 4 Å и с межплоскостными расстояниями ≈ 2 Å. Полагая, что одно из таких семейств сохраняется в структуре лиллианита, ищем в катионной матрице характерное для плоскостей $\{110\}$ чередование центрирую-

Т а б л и ц а 1

Лиллианит. Относительные (нормированные на 1) плотности заполнения атомами наиболее плотноупакованных кристаллографических плоскостей (hkl) только для катионов (ρ_k) и только для анионов (ρ_a)

hkl	d_{hkl}	ρ_k	hkl	d_{hkl}	ρ_k	hkl	d_{hkl}	ρ_a	hkl	d_{hkl}	ρ_a
250	3,52	0,88(+)*	541	2,07	0,56(-)	400	3,39	0,61(+)	002	2,01	1,00(+)
131	3,41	0,55(+)	640	2,07	0,63(+)	260	3,07	0,85(+)	191	1,98	0,42(+)
400	3,39	0,71(-)	0.10.0	2,06	0,81(-)	640	2,07	0,54(+)			
181	2,16	0,60(-)	002	2,01	1,00(+)						

* В скобках указаны фазы: + соответствует 0° , - соответствует 180° .

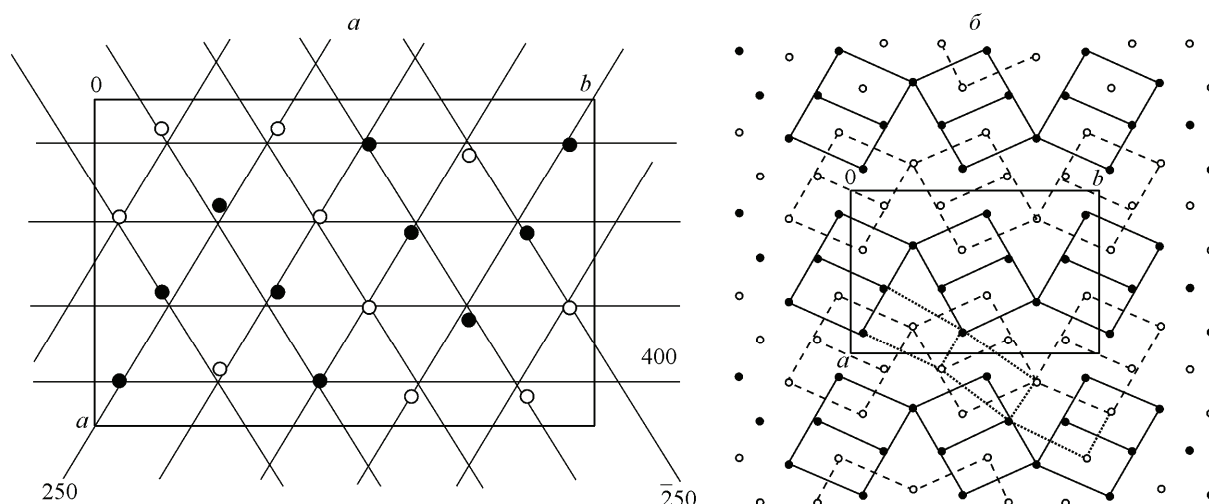


Рис. 1. Лиллианит.

Проекция xy позиций катионов и узлов подрешетки, образованной пресечением семейств кристаллографических плоскостей (250) и $(\bar{2}50)$ и их производной (400) с плоскостями (002) (*a*). Здесь и далее пустые и черные кружки соответствуют двум уровням по z -координате. Представление катионной матрицы лиллианита в виде двойникованной зеркальной плоскостью, перпендикулярной оси b ($y = 1/4, 3/4$), слоев структуры типа PbS (*b*); сплошными и штриховыми линиями обозначены две соседние плоскости $\{110\}_{\text{PbS}}$, пунктиром — возможный вариант реализации единой структуры PbS при перестановке катионов по z -координате (с потерей зеркального микродвойничества)

щих друг друга прямоугольных сеток на уровнях $z = 0$ и $z = 1/2$. Фрагменты таких сеток, характеризующих структурный тип PbS, показаны на рис. 1, *b*. Действительно, зеркальная плоскость симметрии, перпендикулярная b -трансляции, осуществляет микродвойничество слоев катионной матрицы, имеющих геометрию структурного типа PbS. Сопоставление рисунков 1, *a* и *b* показывает, что в единой для всего кристалла катионной подрешетке (см. рис. 1, *a*) с половинным числом занятых катионами узлов можно было бы реализовать и единую структуру типа PbS, переставив часть катионов с одного уровня по z -координате на соседний (см. рис. 1, *b*). Однако при этом пропала бы зеркальная плоскость симметрии, перпендикулярная оси b , и, соответственно, возросло число независимых координат базисных атомов структуры, т.е. число степеней свободы по [11], что увеличило бы внутреннюю энергию атомной системы. Таким образом, причиной двойничества может быть не только потребность в необычной координации части катионов, расположенных в зоне стыковки фрагментов, но и стремление к минимизации числа степеней свободы структуры.

Анализ табл. 1 показывает, что для расположения анионов — анионной матрицы — выделяется другой силовой скелет: анионная псевдотрансляционная подрешетка, приближенная к точкам пересечения плотнозаполненных плоскостей (260) , $(\bar{2}60)$ и (002) — с производной плоскостью (400) , имеющей нулевую фазу (у катионной (400) , фаза $\pi = 180^\circ$, см. табл. 1). Число узлов подрешетки в объеме элементарной ячейки 64 ($\det\{260/\bar{2}60/002\}$) и заняты анионами все доступные 32 узла.

Рисунок 2, *a* демонстрирует хорошее совпадение позиций анионов с узлами подрешетки и законное недоумение: как такое регулярное расположение анионов, определяемое симметрией и количеством их в элементарной ячейке, может обеспечивать независимые от этого кристаллохимические требования к координационному окружению катионов, расположение которых, в свою очередь, тоже определяется количеством, геометрией и симметрией? Этот феномен может иметь только одно объяснение: каждая конкретная структура есть компромисс сил ближнего порядка (межатомных, т.е. химических взаимодействий) и сил, создающих дальний порядок, в том числе симметрию и регулярную геометрию. И по наблюдаемым здесь фактам нельзя сказать, что последние уступают первым, хотя в традиционном описании структур они, как правило, не фигурируют. Выделить их роль в структурообразовании — главная задача кри-

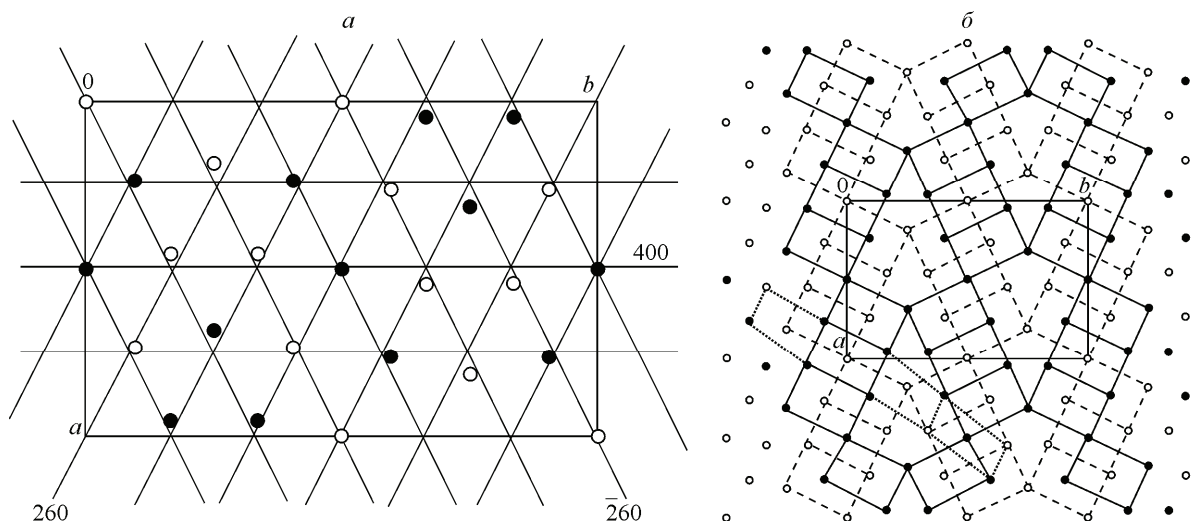


Рис. 2. Лиллианит.

Анионная матрица в проекции xy и узлы анионной подрешетки, образованной пересечением семейств плоскостей (260) и $(\bar{2}60)$ с плоскостями (002) (а); интерпретация анионной матрицы в виде сдвойникованных слоев структуры типа PbS (б) (обозначения как на рис. 1, а, б)

сталлографического анализа. В заключение анализа структуры отметим, что и анионная матрица демонстрирует факт микродвойничкования, как и расположение катионов (см. рис. 2, б).

Еще один пример кристаллографического анализа микродвойничкования представляет структура минерала хейровскиита $Pb_6Bi_2S_9$ ($Cmcm$, $a = 4,1457$, $b = 13,742$, $c = 31,500 \text{ \AA}$, $Z = 4$ [8]) из того же типа "таблетчатых" структур. Анализ плотнозаполненных катионами и анионами плоскостей (табл. 2) определяет скелетную подрешетку катионов на координатных плоскостях (200) , (028) и $(0\bar{2}8)$ с общим числом узлов 64 и с максимальным заполнением 32 катионами ($24Pb + 8Bi$) всех доступных к заполнению. Аналогично для анионов имеем псевдотрансляционную подрешетку с координатными плоскостями (200) , (029) и $(0\bar{2}9)$ также с заполнением всех доступных 36 узлов. Рисунки 3, а, б и 4, а, б полностью повторяют ситуацию с лиллианитом с учетом другого соотношения катион/анион, которое потребовало иного конкретного сопряжения катионных и анионных подрешеток в объеме общей трансляционной ячейки.

Обе анализируемые структуры принадлежат природным соединениям, обычно характеризующимся высокой стабильностью. Представляло интерес посмотреть, как будет изменяться

Т а б л и ц а 2

Хейровскиит. Относительные (нормированные на 1) плотности заполнения атомами наиболее плотноупакованных кристаллографических плоскостей (hkl) : только для катионов (ρ_k), только 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(+)

Т а б л и ц а 3

β -Лиллианит. Относительные (нормированные на 1) плотности заполнения атомами наиболее плотноупакованных кристаллографических плоскостей (hkl) : только для катионов (ρ_k), только для анионов (ρ_a)

hkl	d_{hkl}	ρ_k	hkl	d_{hkl}	ρ_a
310	3,63	0,55(-)	141	3,16	0,48(+)
170	3,15	0,51(+)	270	2,82	0,53(-)
002	2,01	1,00(-)	301	2,71	0,52(-)
0.10.1	2,00	0,68(-)	002	2,01	1,00(-)
560	1,91	0,66(+)			

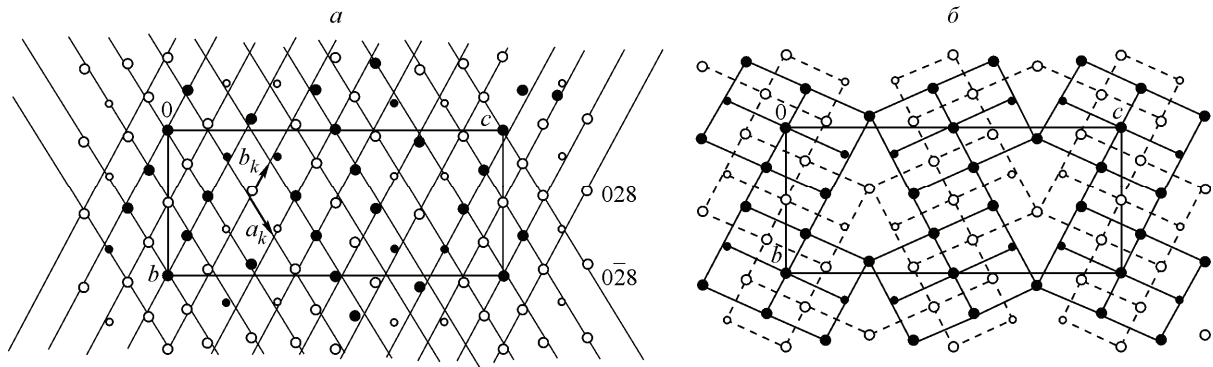


Рис. 3. Хейровскиит.

Проекция уз катионной матрицы и узлов катионной подрешетки, образованной пересечением семейств кристаллографических плоскостей (028) и $(0\bar{2}8)$ с плоскостями (200) (а); интерпретация катионной матрицы в виде слоев катионов структуры типа PbS, сдвоенных зеркальной плоскостью симметрии, перпендикулярной оси c ($z = 1/4, 3/4$) [1] (б)

структура при изменении внешних условий. В работе [6] были опубликованы структурные данные по структуре β -лиллианита — фазе, полученной из исходного лиллианита при давлении выше 5 ГПа. Кристаллографический анализ β - $\text{Pb}_3\text{Bi}_2\text{S}_6$ ($Pbnm$, $a = 11,026$, $b = 23,023$, $c = 4,023$ Å, $Z = 4$ [6]) показал, что в структуре нет жестко определяющих "силовой" скелет катионных и анионных псевдотрансляционных подрешеток (табл. 3). Следствием высокого давления, т.е. накачки в структуру лиллианита энергии, стало увеличение числа независимо изменяемых координатных параметров базисных атомов с 10 до 22, т.е. приток энергии снизил симметрию и более чем в 2 раза увеличил условное число степеней свободы для одного и того же количества атомов структуры [11]. Тем не менее следы упорядочения катионов подрешеткой на координатных плоскостях (310) , (170) и (002) — $\det\{310/170/002\} = 40$ имеют место быть (рис. 5, а), причем на 20 доступных узлов подрешетки приходится 20 катионов. На рис. 5, б показана возможность выделения в катионной матрице фрагментов структуры типа PbS. Видно, что замена в β -фазе B -центрировки на клиноплоскость n ($\perp b$) и потеря при этом зеркальной плоскости симметрии существенно снизили регулярность расположения катионов по сравнению с рис. 2, б. Тем не менее с учетом сокращения в β -фазе параметра a и растяжения параметра b определенное сходство двух структур существует, принимая во внимание возможность смещения катионов вдоль оси z на половину трансляции.

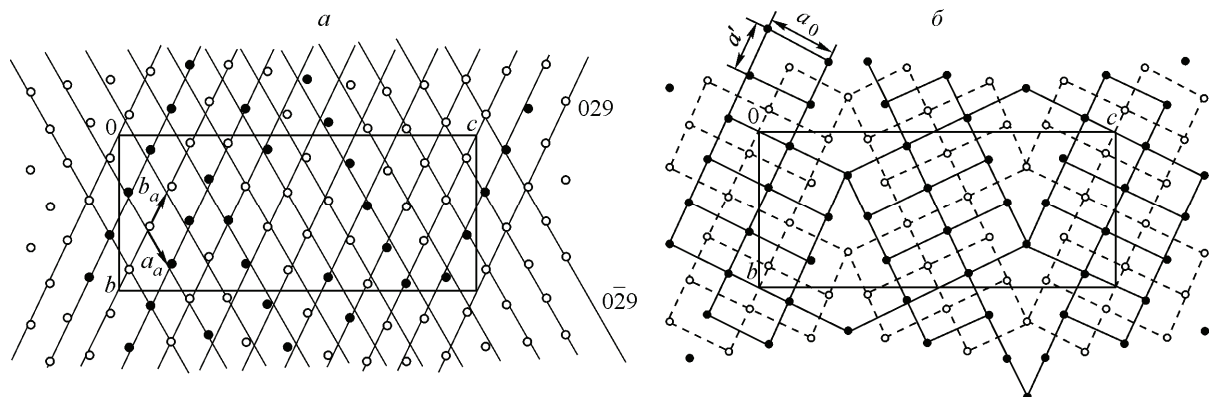
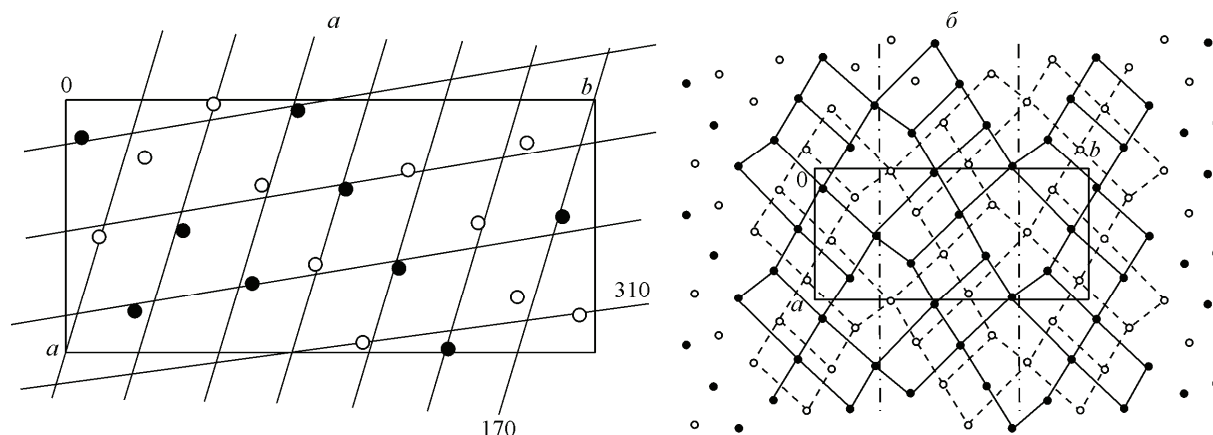
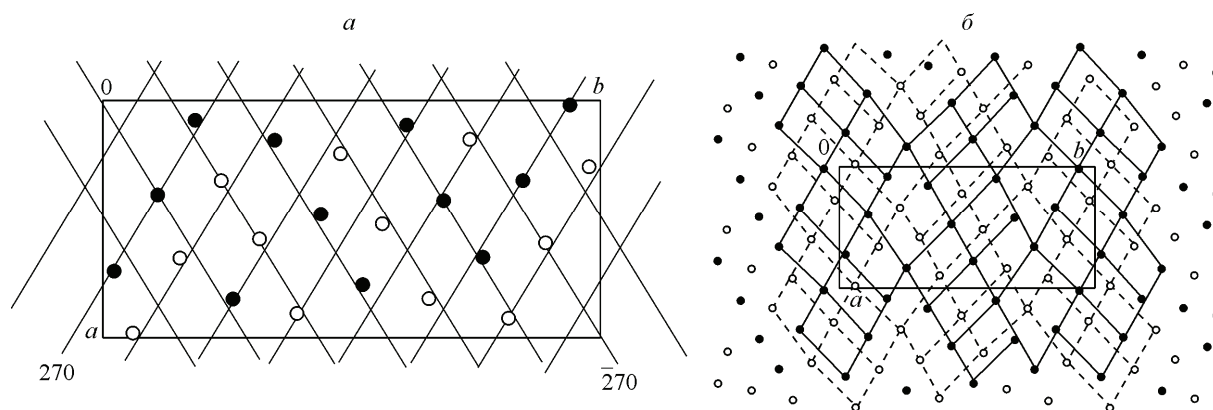


Рис. 4. Хейровскиит.

Проекция уз анионной матрицы и узлов анионной подрешетки, образованной пересечением семейств кристаллографических плоскостей (029) и $(0\bar{2}9)$ с плоскостями (200) (а); интерпретация анионной матрицы в виде сдвоенных слоев структуры типа PbS [1] (б)

Рис. 5. β -Лиллианит.

Проекция xy катионов и узлы катионной подрешетки (a); интерпретация в виде слоев структуры типа PbS (b). По сравнению с рис. 1, b исчезли B -центрировка и зеркальная плоскость, перпендикулярная оси b , но возникла клиноплоскость n

Рис. 6. β -Лиллианит.

Проекция xy анионов и узлы анионной подрешетки (a); интерпретация в виде слоев структуры типа PbS (b)

Анионная матрица проявляет признаки упорядочения плоскостями (270) , $(\bar{2}70)$ и (002) , что можно видеть на рис. 6, a . Отметим, что в этом случае число доступных к заполнению узлов соответствующей подрешетки (28) больше числа анионов в элементарной ячейке (24). Показанная на рис. 6, b интерпретация анионной матрицы в виде фрагментов матриц PbS-типа, связанных плоскостями (скользящей) симметрии b и n , довольно близка к той, что дана на рис. 2, b .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Можно предполагать, что при кристаллизации веществ сложного состава большую роль играют предкристаллизационные упорядочения локального характера, которые потом объединяются в растущем кристалле. Проблема согласования локального упорядочения с упорядочением дальнего порядка решается, как было показано выше, путем взаимных уступок. В зонах стыковок крупных строительных блоков структуры, так сказать, в зонах "турбулентности" могут находить место примесные атомы, вакансии и т.п. Большая роль в кристаллизации принадлежит стремлению к максимальной симметрии. Стоит особо отметить распространенность в структурах сульфидов зеркальных плоскостей симметрии, перпендикулярных короткой ($\sim 4 \text{ \AA}$) трансляции. Это, по-видимому, самый мощный фактор абсолютного упорядочения всех атомов структуры. При сложном составе природных сульфидов подчинение этому фактору диктует

значительное увеличение остальных двух параметров элементарных ячеек, они доходят до сотни ангстрем.

Благодарим авторов [6] за оперативное предоставление информации о структуре.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Борисов С.В., Первухина Н.В., Магарилл С.А. // Кристаллография. – 2011. – **56**, № 6. – С. 1000 – 1005.
2. Andersson S., Hyde B.G. // J. Sol. St. Chem. – 1974. – **9**. – P. 92 – 101.
3. Borisov S.V., Podberezskaya N.V., Pervukhina N.V., Magarill S.A. // Z. Kristallogr. – 1998. – **213**. – S. 253 – 258.
4. Борисов С.В., Магарилл С.А., Первухина Н.В. // Журн. структур. химии. – 2009. – **50** (приложение). – С. S111 – S116.
5. Elcoro L., Perez-Mato J.M., Friese K. et al. // Acta Crystallogr. – 2008. – **B64**. – P. 684 – 701.
6. Olsen L.A., Balić-Zunić T., Makovicky E. // Inorg. Chem. – 2008. – **47**. – P. 6756 – 6762.
7. Pinto D., Balić-Zunić T., Garavelli A., Vurro F. // Amer. Mineralog. – 2011. – **96**. – P. 1120 – 1128.
8. Первухина Н.В., Борисов С.В., Магарилл С.А., Куратьева Н.В. // Журн. структур. химии. – 2011. – **53**, № 3. – С. 593.
9. Makovicky E. // Fortsch. Mineral. – 1981. – **59**. – P. 137 – 190.
10. Mořlo Y., Makovicky E., Mozgova N.N. et al. // Eur. J. Mineral. – 2008. – **20**. – P. 7 – 46.
11. Борисов С.В. // Журн. структур. химии. – 1995. – **36**, № 6. – С. 1156 – 1157.