

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 548.736

КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ Tl_2S — ПРИМЕР "СЛОЕВОГО ИЗОМОРФИЗМА"

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 ноября 2012 г.

С доработки — 11 декабря 2012 г.

В структуре Tl_2S установлена псевдотрансляционная подрешетка атомов Tl и S с ромбоэдрической примитивной подъячейкой $a_p = 3,09 \text{ \AA}$, $\alpha_p = 81,87^\circ$. В отличие от распространенного структурного типа PbS, где чередуются одиночные ("плотнупакованные") слои катионов и анионов, в структуре Tl_2S имеет место чередование двойных слоев катионов с одиночным слоем анионов при сохранении общей геометрии атомных позиций ("скелета") структурного типа PbS. При этом атомы части катионных слоев занимают позиции атомов анионных и наоборот.

Ключевые слова: псевдотрансляционные подрешетки атомов, вариация структурного типа PbS, "слоевой изоморфизм" катионных и анионных слоев.

Традиционная для классической кристаллохимии неорганических соединений ситуация взаимной упаковки объемных анионов со сравнительно мелкими катионами требует коррекции, когда катион по размеру близок к аниону. Для ряда сульфидов с одновалентным таллием было показано, что Tl^+ и S^{2-} образуют совместные регулярные упаковки и их геометрия определяет облик кристаллических структур, их "силовой скелет" [1].

Анализируя роль Tl^+ в сульфидах, нельзя обойти структуру Tl_2S (минерал карлинит), известную с середины прошлого века [2, 3] и уточненную недавно [4]. Одна из проблем этой структуры: почему при простом составе потребовалась большая элементарная ячейка ($a_R = 12,5150$, $c_R = 18,190 \text{ \AA}$, $Z = 27$, $R3$ [4])? Авторы [4] убедительно показали, что предложенный для структуры стандартный тип "анти- CdI_2 " сильно деформирован из-за того, что в (Tl_6S) -октаэдрах противоположные базисные грани сильно различаются по размеру, и поэтому трансляции в плоском слое соединенных ребрами октаэдров большие: основание элементарной ячейки включает 9 (Tl_6S) -октаэдров [4]. Но эти слои октаэдров связаны друг с другом весьма слабо (совершенная спайность по (001)), и остается вопрос: почему по c_R -оси структуры потребовалось 3 слоя? Кроме того, относительные размеры катионов и анионов далеки от обычных для типа CdI_2 . Так, например, ионный радиус $Cd^{2+} \sim 0,65 \text{ \AA}$, $\Gamma \sim 2,20 \text{ \AA}$, т.е. разница в 3 раза, в то время как размеры Tl^+ и S^{2-} почти одинаковы [5].

Для понимания особенностей структурообразования был выполнен кристаллографический анализ [6] структуры Tl_2S .

Результаты кристаллографического анализа. Уже знакомство с порошковой рентгенограммой Tl_2S (табл. 1) показывает, что у интенсивных линий все индексы кратны 3, т.е. есть псевдопериоды с параметрами $a_R/3$, $b_R/3$, $c_R/3$. Максимальный по интенсивности рефлекс 303 означает, что атомы структуры в наибольшей степени упорядочены системами кристаллографических плоскостей (303) , $(\bar{3}33)$, $(0\bar{3}3)$, связанными осью симметрии 3. Следовательно, атомы должны располагаться вблизи точек пересечения этих плоскостей, число которых в объеме

Т а б л и ц а 1

Порошкограмма Tl_2S (рассчитана по координатам атомов из [4] см. [7])

hkl	d_{hkl}	I	hkl	d_{hkl}	I	hkl	d_{hkl}	I
$2\bar{1}3$	4,2915	2,53	$4\bar{2}3$	2,7158	3,10	$5\bar{1}6$	1,8304	1,41
113	4,2915	1,48	223	2,7158	4,97	039	1,7512	2,29
300	3,5074	17,20	$5\bar{2}1$	2,3930	1,53	309	1,7512	7,02
024	3,4404	1,64	027	2,3299	1,15	063^{****}	1,6847	5,29
015	3,4383	1,81	140	2,2961	2,58	603	1,6847	2,29
033	3,0360	32,11	410	2,2961	3,20	336	1,6839	4,11
303^*	3,0360	67,89	036^{**}	2,2936	15,45	$6\bar{3}6$	1,6839	4,20
006	3,0317	18,99	306	2,2936	1,72	606	1,5180	1,66
$3\bar{1}4$	2,9937	1,15	330^{***}	2,0250	15,25	526	1,4727	1,12
214	2,9937	1,14	009	2,0211	1,04	0312	1,3914	1,74
$4\bar{1}2$	2,7788	1,43	$\bar{1}56$	1,8304	1,75	069	1,3246	1,22

* Эквивалентные плоскости (303) , $(\bar{3}33)$, $(0\bar{3}3)$ в P -ячейке будут (100) , (010) , (001) .** Эквивалентные плоскости (036) , $(\bar{3}06)$, $(3\bar{3}6)$ в P -ячейке будут (110) , (011) , (101) .*** Эквивалентные плоскости (330) , $(\bar{6}30)$, $(3\bar{6}0)$ в P -ячейке будут $(10\bar{1})$, $(\bar{1}10)$, $(0\bar{1}1)$.**** Эквивалентные плоскости (063) , $(\bar{6}03)$, $(6\bar{6}3)$ в P -ячейке будут $(11\bar{1})$, $(\bar{1}11)$, $(1\bar{1}1)$.

элементарной ячейки равно 81 — детерминанту из индексов: $\det\{303/\bar{3}33/0\bar{3}3\}$. Это число совпадает с числом всех атомов в элементарной ячейке структуры. Примитивная (псевдотрансляционная) P -подъячейка — минимальный параллелепипед, ограниченный этими тремя плоскостями, имеет размеры: $a_p = 2/9a_R + 1/9b_R + 1/9c_R = 3,09 \text{ \AA}$; $b_p = -1/9a_R + 1/9b_R + 1/9c_R = 3,09 \text{ \AA}$; $c_p = -1/9a_R - 2/9b_R + 1/9c_R = 3,09 \text{ \AA}$; $\alpha_p = \beta_p = \gamma_p = 81,87^\circ$. Расчет выполнен по программе [8]. Подъячейка представляет собой близкий к кубу ромбоэдр, отклонение углов от 90° небольшое ($\sim 8^\circ$). Утроенные параметры ромбоэдра приводят к трансляционной решетке, в которую преобразуется R -решетка структуры: $a_r = b_r = c_r = 9,27 \text{ \AA}$; $\alpha_r = \beta_r = \gamma_r = 81,87^\circ$. На рис. 1 показано рас-

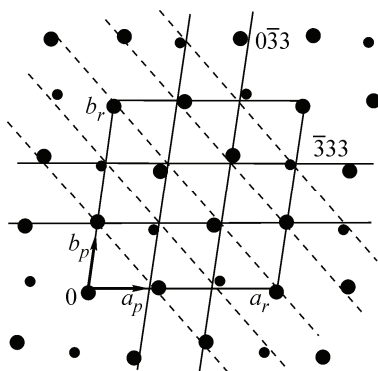


Рис. 1. Расположение атомов Tl (большие кружки) и S в одной из трех плоскостей (303) ; показаны следы ее сечения двумя другими координатными плоскостями P -подъячейки: $(\bar{3}33)$ и $(0\bar{3}3)$. Перпендикулярно длинной диагонали ячейки (a_r, b_r) чередуются два слоя Tl^+ с одним слоем S^{2-} (штриховые линии)

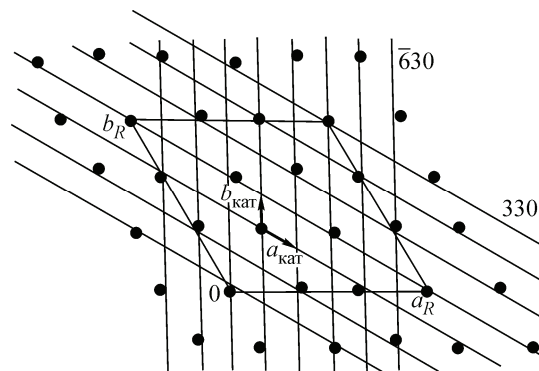


Рис. 2. Позиции узлов катионной подрешетки, образованной плоскостями (330) , $(\bar{6}30)$ и (006) на одной из плоскостей (006) ; на вакантные узлы подрешетки в данной плоскости могут проектироваться занятые Tl^+ узлы других плоскостей семейства (006)

Относительные (нормированные на 1) плотности заполнения кристаллографических плоскостей (hkl) для всех атомов (ρ), для катионов ($\rho_{\text{кат}}$), анионов ($\rho_{\text{ан}}$), их межплоскостные расстояния (d_{hkl}) и их фазы (φ) ($\rho, \rho_{\text{кат}}, \rho_{\text{ан}} > 0,6$)

Все атомы				Катионы				Анионы			
hkl	d_{hkl}	ρ	φ	hkl	d_{hkl}	$\rho_{\text{кат}}$	φ	hkl	d_{hkl}	$\rho_{\text{ан}}$	φ
303	3,04	0,86	~ 0	303	3,04	0,85	~ 0	003	6,06	0,89	~ 0
036	2,29	0,62	~ 0	033	3,04	0,71	$\sim \pi$	030	3,51	1,00	~ 0
330	2,02	0,86	~ 0	006	3,03	0,90	$\sim \pi$	033	3,04	0,88	~ 0
				036	2,29	0,65	~ 0	330	2,02	0,99	~ 0
				330	2,02	0,79	~ 0	333	1,92	0,87	~ 0

положение атомов в одной из трех плоскостей $x_r y_r$, реальные отклонения атомов от $z_r = 0$ не более $0,36 \text{ \AA}$. Структура компонуется из трех таких сеток при $z_r = 0, 1/3$ и $2/3$ и содержит $3 \times 3 \times 3 = 27$ примитивных P -подъячеек в ромбоэдрической элементарной r -ячейке и, соответственно, 81 подъячейку в гексагональной дважды центрированной R -ячейке.

В соответствии с практикой кристаллографического анализа программным комплексом КАП-ПЛАТС [9] были рассчитаны относительные плотности заполнения кристаллографических плоскостей для всех атомов, отдельно для катионов и отдельно для анионов. Результаты расчетов представлены в табл. 2. Они подтверждают, что в наибольшей степени все атомы упорядочены системами кристаллографических плоскостей $\{303\}$, как уже было сказано выше. Отдельно для катионов Ti^+ эта подрешетка также весьма регулярная ($\rho_{\text{кат}} = 0,85$), но в ней, естественно, одна треть узлов (занимаемых S) будет вакантной. Обращает на себя внимание плоскость (006). Она — плоскость (330) — и симметричный аналог последней ($\bar{6}30$) свидетельствуют об упорядочении катионов псевдотрансляционной (гексагональной) подрешеткой (330), ($\bar{6}30$), (006), $\det = 162$, заполненной 54 Ti^+ на одну треть. Кристаллографические плоскости $\{330\}$ также имеют высокую плотность $\rho_{\text{ан}}$ для анионов S^{2-} , которые в проекции xu занимают $1/6$ узлов этой катионной подрешетки: $\mathbf{a}_{\text{кат}} = 1/9\mathbf{a}_R - 1/9\mathbf{b}_R = 2,34 \text{ \AA}$; $\mathbf{b}_{\text{кат}} = 1/9\mathbf{a}_R + 2/9\mathbf{b}_R = 2,34 \text{ \AA}$; $c_{\text{кат}} = 1/6c_R = 3,03 \text{ \AA}$; $\alpha_{\text{кат}} = \beta_{\text{кат}} = 90^\circ$; $\gamma_{\text{кат}} = 120^\circ$. Однако, по z -координате анионы S^{2-} заметно отклоняются от катионных уровней $c_R/6$, их плоскости (003) фактически располагаются посередине между катионными плоскостями (006). Расположение катионов в одной из плоскостей (006) показано на рис. 2.

Позиции анионов в структуре наиболее упорядочены плоскостями (003) и (030) (см. табл. 2), что в совокупности с (300) означает, что анионы S^{2-} имеют подрешетку с $a_{\text{ан}} = 1/3a_R$, $b_{\text{ан}} = 1/3b_R$, $c_{\text{ан}} = 1/3c_R$ с объемом, равным $1/27$ объема элементарной ячейки при заполнении анионами всех узлов.

В заключение отметим, что заполненные и катионами, и анионами плоскости (330) (имеющие одинаковую фазу, т.е. совпадающие друг с другом) представляют "диагональные" плоскости псевдокубической общей атомной P -подрешетки, а именно плоскости $(10\bar{1})$, если сделать пересчет индексов (330) в индексы этой координатной системы (см. табл. 1). Расположение всех атомов структуры на одной из плоскостей (330) показано на рис. 3, отклонения от плоскости в пределах $\pm 0,3 \text{ \AA}$.

Обсуждение результатов. Наличие в структуре Ti_2S примитивной P -подъячейки, близкой к кубической, включающей все атомы, напоминает о распространенном в сульфидах структурном типе PbS (NaCl), где также с учетом обоих сортов атомов имеется примитивная кубическая подъячейка с параметром, равным половине трансляции a . Однако в структуре типа PbS перпендикулярно объемной диагонали куба чередуются одинарные тригонные сетки катионов и анионов, и трансляция куба определяется двумя слоями (катионный и анионный), как это видно на рис. 4, а. Стехиометрия же структуры Ti_2S и расположение атомов строго по катион-

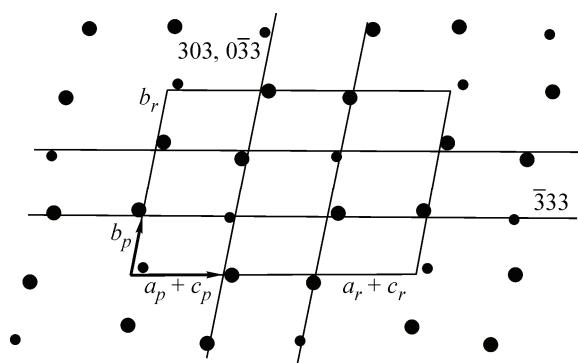
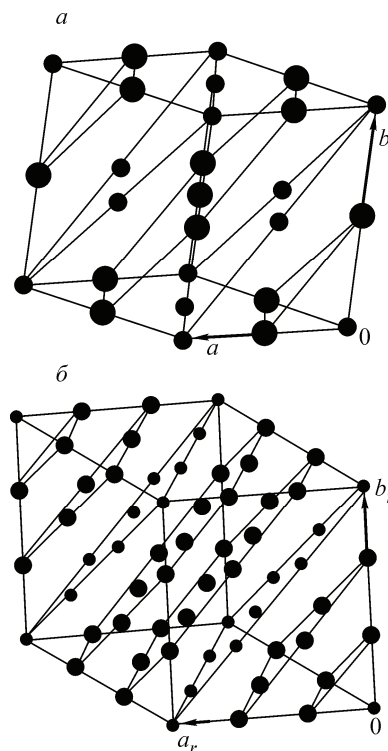


Рис. 3 (слева). Позиции атомов в плоскости $(330)_R$; сетка узлов, соответствующая "диагональной" плоскости $(10\bar{1})$ псевдокубической r -ячейки: $a_r + c_r = 14,01 \text{ \AA}$, $b_r = 9,27 \text{ \AA}$, $\gamma' = 79,22^\circ$

Рис. 4 (справа). Чередование плоских слоев анионов (малые кружки) и катионов вдоль диагонали $[111]$ кубической ячейки в структурном типе PbS, период ячейки a включает два слоя (а); чередование двух катионных и одного анионного слоя в псевдокубической r -ячейке структуры Tl_2S , параметр a_r включает три слоя (б)



ным и анионным слоям приводят к увеличению псевдокубического параметра a_r , так как чередуются уже 2 катионных слоя и 1 анионный (см. рис. 4, б). В результате параметр a_r оказывается не $\approx 6,3 \text{ \AA}$, как это имеет место у структур типа PbS с аналогичными по размеру атомами (например, $a = 6,35 \text{ \AA}$ у BaS), а $9,272 \text{ \AA}$, т.е. увеличен в полтора раза. Параметру c_R структуры Tl_2S , равному векторной сумме: $c_R = a_r + b_r + c_r = 18,19 \text{ \AA}$, и сохранившейся от всего набора симметрии структурного типа PbS тройной оси перпендикулярны 9 слоев атомов (6 слоев атомов Tl и 3 слоя S).

Таким образом, основным фактором, определяющим "силовой скелет" структуры Tl_2S , надо считать упорядочение всех атомов плоскостями семейств $\{303\}$, образующими псевдокубическую примитивную подрешетку, сохраняющую стабильную взаимную геометрию атомных позиций, характерную, в том числе, для весьма распространенного структурного типа PbS. Близость размеров катионов и анионов способствовала тому, что при необходимости вариации чередования слоев этот скелет модифицировался незначительно. В то же время вариации атомных позиций катионов и анионов таковы, что в направлении $(001)_R$ катионные и анионные слои независимо упорядочены разными плоскостями: (006) и (003) , сдвинутыми относительно друг друга в среднем на $1/12c_R$. В традиционных обозначениях плотнейшей упаковки плоских тригонных атомных сеток [10] структура PbS записывается как aC_bAcBa (малые буквы — слои анионов S, прописные — катионов Pb), структура же Tl_2S запишется как $aC_baC_baC_ba$. И, следовательно, величина параметра c_R определяется, с одной стороны, сохранением "скелета" структуры — примитивной псевдокубической подрешетки всех атомов, с другой стороны — увеличенным до трех периодом чередования катионных и анионных слоев (см. рис. 4, б). При данных условиях — это действительно минимальная возможная длина диагонали ромбоэдрической r -ячейки (c_R).

Структура Tl_2S демонстрирует характерный пример компромисса близкодействующих (химических) взаимодействий, требующих октаэдрического окружения малочисленного в ней аниона S^{2-} и сил кристаллизационных, т.е. сил, организующих дальний порядок (кристаллическое состояние), в активе которых, по-видимому, и образование именно плоских слоев октаэдров $[Tl_6S]$, и геометрия взаимного расположения этих слоев. Особенно показателен факт двойного Tl⁺-слоя. Псевдокубическая примитивная P -подъячейка атомов Tl и S фактически означа-

ет, что между соседними слоями Tl^+ нет пропуска слоя S^{2-} , а следующий слой Tl^+ практически занял его место, подчиняясь упорядочивающим атомы плоскостям $\{303\}$. Пример такого "слоевого изоморфизма" свидетельствует о высокой стабильности псевдокубической геометрии атомных позиций при вариациях состава.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований, грант № 13-05-00030.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Борисов С.В., Магарилл С.А., Первухина Н.В. // Журн. структур. химии. – 2012. – **53**, № 4. – С. 744 – 750.
2. Ketelaar J.A.A., Gorter E.W. // Z. Kristallogr. – 1939. – **101A**. – S. 367 – 475.
3. Man L.I. // Sov. Phys. Crystallogr. – 1970. – **15**. – P. 399.
4. Giester G., Lengauer C.L., Tillmanns E., Zemann J. // J. Solid State Chem. – 2002. – **168**. – P. 322 – 330.
5. Shannon R.D. // Acta Crystallogr. – 1976. – **A32**. – P. 751 – 767.
6. Борисов С.В., Первухина Н.В., Магарилл С.А. // Кристаллография. – 2011. – **56**, № 6. – С. 1000 – 1006.
7. The American Mineralogist crystal structure database.
8. Громилов С.А., Быкова Е.А., Борисов С.В. // Кристаллография. – 2011. – **56**, № 6. – С. 1013 – 1018.
9. Близинок Н.А., Борисов С.В. // Журн. структур. химии. – 1992. – **33**, № 2. – С. 145 – 165.
10. Пирсон У. Кристаллохимия и физика металлов и сплавов. Часть 2. – М.: Мир, 1977, с. 70.