

УДК 548.736

**КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ И ОСОБЕННОСТИ КООРДИНАЦИИ
КАТИОНОВ В РЯДУ СТРУКТУР СУЛЬФИДОВ С Tl^+** **С.В. Борисов, С.А. Магарилл, Н.В. Первухина***Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия**Статья поступила 12 марта 2014 г.*

В результате кристаллографического анализа строения эллисита Tl_3AsS_3 , фангита Tl_3AsS_4 , лорандита $TlAsS_2$ и синтетического Tl_3AsS_3 показано, что конфигурация атомных позиций в этих структурах определяется в основном упорядочением в единой упаковке анионов S^{2-} и крупных массивных катионов Tl^+ . При этом только сильные ковалентные связи As—S обеспечивают катиону As стандартную координацию, окружение же Tl^+ варьирует с учетом геометрии их упаковки с серой.

DOI: 10.15372/JSC20150411

Ключевые слова: кристаллографический анализ, анионные "скелеты", катион Tl^+ в сульфидах, координация Tl^+ , $Tl+S$ -подрешетки.

ВВЕДЕНИЕ

В предыдущем исследовании сложных сульфидов, содержащих крупный катион таллия, было показано, что аномалии координации катионов в этих кристаллических структурах, выраженные в коротких контактах катион—катион, объясняются совместным упорядочением анионов серы и катионов таллия единой "скелетной" подрешеткой [1]. В настоящей работе такие аномалии рассмотрены в структурах сравнительно простых соединений, где законы упорядочения работают, как правило, более жестко.

Кристаллохимические описания данных структур уделяют много места анализу координационного окружения катионов таллия, но часто, чтобы может быть намеренно не усложнять ситуацию, короткие контакты катион—катион упускают из вида. Наш кристаллографический анализ, рассматривая кристаллическую структуру как результат последовательного упорядочения позиций атомов (в разных их комбинациях) системами плоскостей (hkl) с высокой атомной плотностью, предоставляет принципиально новую информацию по этой проблеме [2]. Чтобы определить "скелетные" плоскости и "скелетные" подрешетки, задающие пространственную конфигурацию расположения атомов, делаются расчеты амплитуд рентгеновских отражений F_{hkl} для данного набора атомов в области d_{hkl} , сравнимой с кратчайшими межатомными контактами ($\approx 4,5 \leq d_{hkl} \leq 1,8 \text{ \AA}$). Сопоставление результатов расчетов F_{hkl} , сделанных для всей структуры, отдельно для катионов ($F_{hkl})_k$, F_{hkl} для анионов ($F_{hkl})_a$ и для анионов с Tl^+ ($F_{hkl})_{a+Tl}$, дает возможность установить характерные черты пространственной атомной конфигурации данной структуры, выделить приоритетные процессы упорядочения при ее кристаллизации, создающие "силовой скелет" [3].

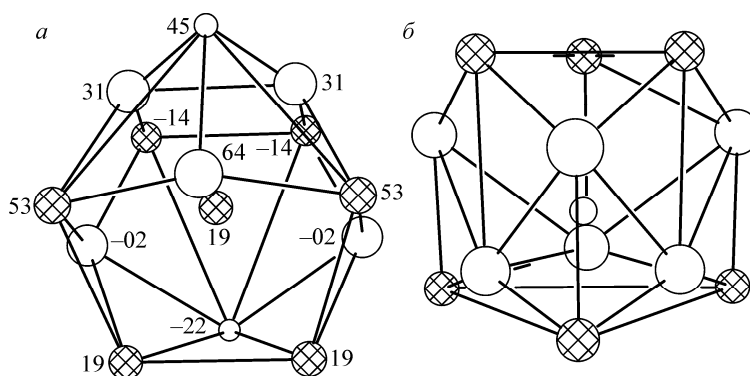


Рис. 1. Эллисит: конфигурация окружения катиона Tl^+ (а); здесь и далее большой белый кружок — S, малый белый — As, Tl — заштрихован; цифры означают координату атома z_R в сотых долях c_R (см. рис. 2, б); конфигурация окружения катиона As^{3+} (б)

ЭЛЛИСИТ Tl_3AsS_3

В работе [4] по определению и описанию структуры синтетического аналога минерала эллисита Tl_3AsS_3 ($R3m$, $Z = 1$, $a_r = 5,9967 \text{ \AA}$, $\alpha_r = 105,88^\circ$) для катиона таллия выделено координационное окружение в виде пяти анионов S ($Tl-S = 3,048 \text{ \AA} \times 2$, $Tl-S = 3,095 \text{ \AA}$, $Tl-S = 3,444 \text{ \AA} \times 2$), но также указано и на 6 контактов $Tl-Tl$ ($Tl-Tl = 3,703 \text{ \AA} \times 2$, $Tl-Tl = 3,773 \text{ \AA} \times 4$), которые в дальнейшем не обсуждаются, хотя они, конечно, войдут в первую сферу окружения Tl^+ . Для катиона As^{3+} установлена типичная "зонтичная" координация по сере ($As-S = 2,227 \text{ \AA} \times 3$), что предполагает дополнение ее до тетраэдра неподеленной парой электронов трехвалентного мышьяка. Реальная картина ближайшего окружения катионов Tl^+ и As^{3+} представлена на рис. 1, где включены все атомы, удаленные до $3,8 \text{ \AA}$ от центрального. Кроме перечисленных контактов здесь учтены $Tl-As$ ($3,637$ и $3,798 \text{ \AA}$) и $As-S$ ($3,775 \text{ \AA}$). В окружении таллия присутствует вертикальная зеркальная плоскость симметрии, мышьяк же занимает частную позицию на тройной оси, где пересекаются три такие плоскости.

Исходные данные для кристаллографического анализа эллисита собраны в табл. 1. Самое интенсивное отражение $(\bar{1} \bar{1} 2)$ для всех атомов структуры является таким же и для анионов, и для анионов с Tl. Уменьшенная интенсивность F_k указывает на то, что катион As не упорядочивается этой системой плоскостей, т.е. система $(\bar{1} \bar{1} 2)$ и связанные с ней симметрией $(\bar{1} 2 \bar{1})$, $(2 \bar{1} \bar{1})$ претендуют на роль "скелетных" плоскостей для конфигурации анионов в совокупности с Tl^+ . На такую же роль претендует и система (111) — см. табл. 1. Взяв за координатные для "скелетной" подрешетки плоскости $(\bar{1} \bar{1} 2)$, (111) и $(\bar{1} 2 \bar{1})$, получим по программе [5] ее параметры: $a_a = -1/3a_r + 1/3c_r = 3,19 \text{ \AA}$, $b_a = 1/3a_r + 1/3b_r + 1/3c_r = 2,33 \text{ \AA}$, $c_a = -1/3a_r + 1/3b_r = 3,19 \text{ \AA}$, $\alpha_a = \gamma_a = 90^\circ$, $\beta_a = 60^\circ$.

Т а б л и ц а 1

Эллисит. Рассчитанные величины структурных амплитуд

hkl	d_{hkl}	$(F_{hkl})_\Sigma$	$(F_{hkl})_к$	$(F_{hkl})_a$	$(F_{hkl})_{a+Tl}$	hkl	d_{hkl}	$(F_{hkl})_\Sigma$	$(F_{hkl})_к$	$(F_{hkl})_a$	$(F_{hkl})_{a+Tl}$
$\bar{1} 11$	3,56	172	199	27	149	$\bar{1} 22$	1,78	178	188	27	155
$\bar{1} \bar{1} 2$	2,76	209	176	33	222	$\bar{2} 13$	1,67	180	166	21	167
002	2,67	200	180	24	183	$\bar{2} \bar{2} 3$	1,61	159	179	23	156
111	2,33	186	202	32	190	$\bar{3} 03$	1,60	170	146	24	147
003	1,78	140	148	27	156						

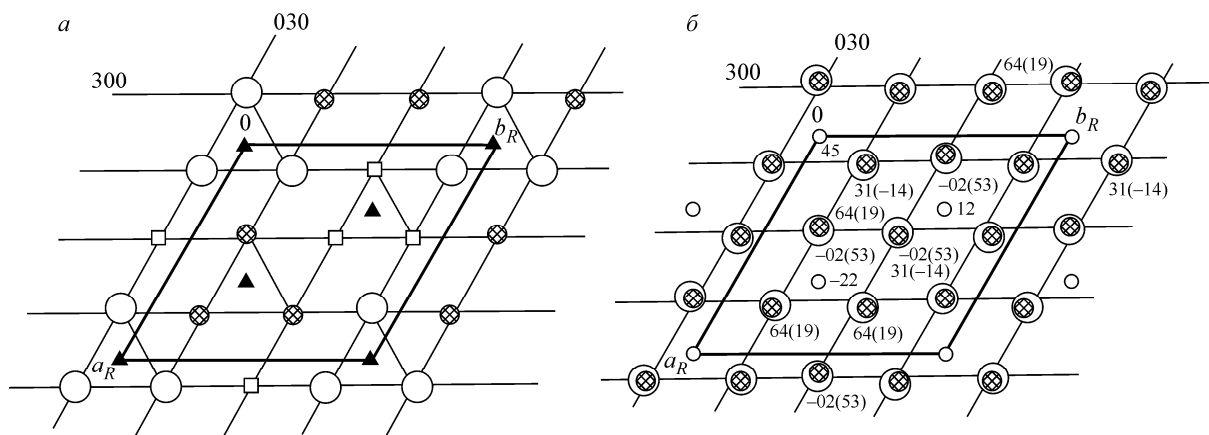


Рис. 2. Эллисит: частичная проекция $x_R y_R$ атомов S и Tl ($0,18 \leq z_R \leq 0,32$) (а); проекция $x_R y_R$ структуры (б); у перекрывающихся атомов S и Tl координаты z_R в сотых долях, z_R для Tl — в скобках

В элементарной (ромбоэдрической) ячейке эллисита эта подрешетка имеет 9 узлов (детерминант $\{\bar{1}\bar{1}2/111/\bar{1}2\bar{1}\}$ на $3Tl + 3S$). Расположение атомов и вакансий удобнее анализировать, перейдя в гексагональные оси с R -ячейкой: $a_R = 9,5707 \text{ \AA}$, $c_R = 6,9888 \text{ \AA}$ [4]. На рис. 2, а показана частичная проекция структуры на плоскость xy ($0,18 \leq z \leq 0,32$). Здесь же показаны и следы сечения этой проекции плоскостями $(\bar{1}\bar{1}2)$, $(2\bar{1}\bar{1})$, $(\bar{1}2\bar{1})$, которые при пересчете в гексагональную систему становятся плоскостями $(030)_R$, $(3\bar{3}0)_R$, $(300)_R$. Из девяти узлов подрешетки в этом слое структуры три заняты атомами Tl, три атомами S и три — вакантны. Вся структура получается переносами этого слоя трансляциями R -ячейки: $1/3\ 2/3\ 1/3$ и $2/3\ 1/3\ 2/3$. На полной проекции (см. рис. 2, б) на каждой линии пересечения плоскостей $(030)_R$ и $(300)_R$ вдоль оси z будут чередоваться узлы, занятые Tl, S и вакантный.

Конфигурация атомных позиций серы и таллия в структуре Tl_3AsS_3 таким образом задается их упорядочением системами плоскостей семейства $\{300\}_R$ и $(003)_R$, в которую пересчитывается плоскость (111) исходной решетки. Локальные химические взаимодействия, организуя координационное окружение, например, катиона As^{3+} , частично смещают — подтягивают — к нему три атома серы из близлежащих узлов подрешетки, существенно не меняя общую конфигурацию структуры. Таким образом, в однослойной тригональной упаковке анионов S^{2-} и катионов Tl^+ катион мышьяка оказывается в тригональной призме. Он смещен к основанию из трех анионов (см. рис. 1, б) с $As-S = 2,227 \text{ \AA}$. Верхняя грань призмы представлена катионами таллия ($As-Tl = 3,637 \text{ \AA}$), боковые грани призмы "центрированы" атомами серы ($As-S = 3,775 \text{ \AA}$) из соседних "зонтиков" AsS_3 , принадлежащих промежуточному катион-анионному слою между слоями нижней и верхней грани тригональной призмы. Еще три расстояния $As-Tl = 3,798 \text{ \AA}$ фактически не входят в ближайшее окружение мышьяка, так как "экранируются" ближайшей тройкой серы. Подробное описание окружения мышьяка важно, так как "жесткая" группировка $[AsS_3]^{3-}$ своей симметрией и размером в значительной мере определила характер упорядочения и симметрию структуры эллисита. В отличие от мышьяка конфигурация окружения Tl^+ в виде выпуклого 13-вершинника (см. рис. 1, а) есть следствие компактной упаковки S^{2-} и Tl^+ , поскольку "химические" контакты $Tl-S$ ($3,048, 3,095, 3,444 \text{ \AA}$) не сильно отличаются от $Tl-Tl$ ($3,703, 3,773 \text{ \AA}$) и $Tl-As$ ($3,637$ и $3,798 \text{ \AA}$).

ФАНГИТ Tl_3AsS_4

Фангит Tl_3AsS_4 ($Pnma$, $Z = 4$, $a = 8,894$, $b = 10,855$, $c = 9,079 \text{ \AA}$ [6]) был выбран как структура, где возможное совместное упорядочение анионов S^{2-} и катионов Tl^+ могло сказаться на координационном окружении катионов таллия, которое в оригинальном кристаллохимическом описании [6] было ограничено пятью ближайшими соседями S для Tl2, лежащего на зеркаль-

Фангит. Рассчитанные величины структурных амплитуд

hkl	d_{hkl}	$(F_{hkl})_{\Sigma}$	$(F_{hkl})_k$	$(F_{hkl})_a$	$(F_{hkl})_{a+Tl}$	hkl	d_{hkl}	$(F_{hkl})_{\Sigma}$	$(F_{hkl})_k$	$(F_{hkl})_a$	$(F_{hkl})_{a+Tl}$
002	4,54	216	298	82	330	222	2,74	246	167	80	341
201	3,99	516	574	57	523	040	2,71	609	569	—	501
022	3,48	478	537	59	369	123	2,53	506	470	—	488
031	3,36	557	609	52	575	004	2,27	—	—	86	—
131	3,14	—*	—	85	176	401	2,16	599	547	52	587
013	2,91	413	291	122	464	430	1,89	301	397	96	368
301	2,82	282	145	136	340	060	1,81	639	489	150	545
230	2,81	752	637	115	711	304	1,80	462	479	—	509

* Относительно малая величина.

ной плоскости (Tl—S: 3,072×2, 3,121, 3,191, 3,394 Å), и семью S для Tl1 (Tl—S: 3,100, 3,209, 3,222, 3,263, 3,278, 3,445, 3,499 Å) в общей 8-кратной позиции.

Результаты расчета структурных амплитуд для всех атомов структуры F_{hkl} , отдельно для катионов $(F_{hkl})_k$, для анионов $(F_{hkl})_a$ и для анионов с Tl⁺ $(F_{hkl})_{a+Tl}$ даны в табл. 2. В интересующей нас области обращает на себя внимание плоскость (230) с высокими значениями для всех вариантов. На рис. 3, а показана проекция xu структуры и ее сечения плоскостями (230) и $(\bar{2}30)$. Эффект упорядочения позиций атомов по координатам x и y очевиден. Анализ z -координат показывает, что на линиях пересечений этих скелетных плоскостей вдоль оси z атомы занимают три уровня с расстоянием $\sim 1/3c$, так что для расчета трехмерной подрешетки можно взять, например, набор (230), $(\bar{2}30)$, (013). Параметры такой подрешетки, рассчитанные по [5] следующие: $a_a = 1/4a + 1/6b - 1/18c = 2,91$ Å, $b_a = -1/4a + 1/6b - 1/18c = 2,91$ Å, $c_a = 1/3c = 3,03$ Å, $\alpha_a = \beta_a = 99,98^\circ$, $\gamma_a = 99,63^\circ$.

Проекция позиций атомов на плоскость yz показана на рис. 3, б, где имеется возможность оценить степень их упорядочения плоскостями (013) и симметрично связанной с ней $(0\bar{1}3)$. Здесь следует отметить, что в наибольшей степени ими упорядочены лежащие на зеркальных плоскостях атомы: 8 атомов S, 4 As и 4 Tl. Остальные же вынуждены выбирать либо плоскости

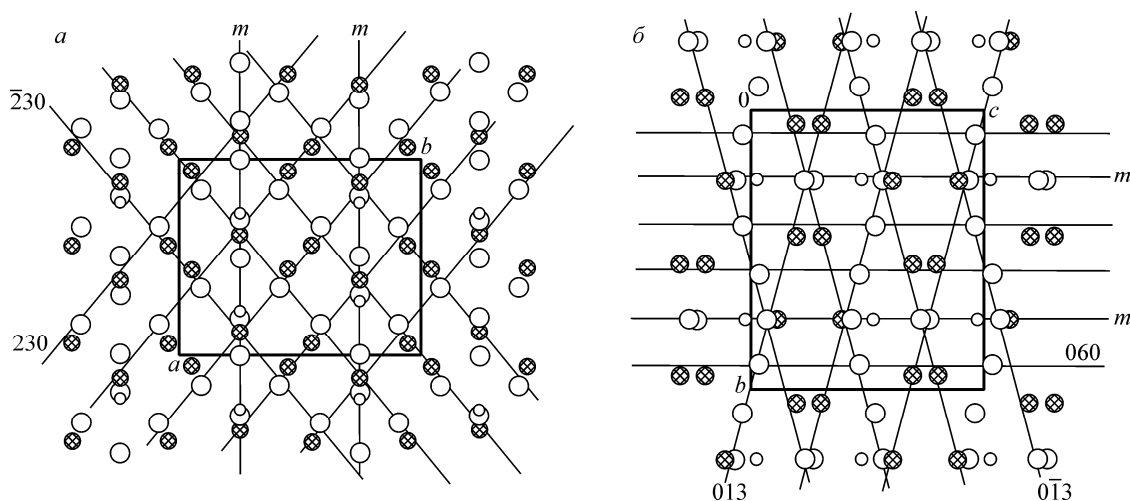


Рис. 3. Фангит: проекция xu позиций атомов и ее сечения плоскостями (230) и $(\bar{2}30)$ (а); проекция yz позиций атомов и ее сечения плоскостями (013), $(0\bar{1}3)$, (060) (б); m — зеркальные плоскости симметрии

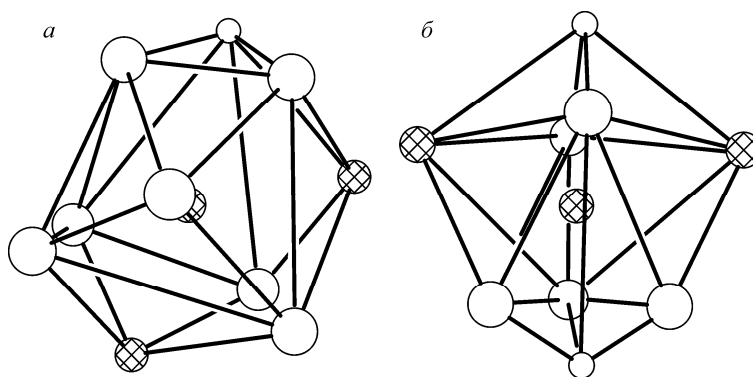


Рис. 4. Фангит: 10-вершинник ближайшего окружения Tl1: два атома Tl центрируют четырехугольные боковую и нижнюю грани 3S+As и 4S, в плоскости проекции передняя четырехугольная грань 4S, центрированная атомом S (а); 8-вершинник ближайшего окружения Tl2: верхнюю четырехугольную грань центрирует As, нижняя грань — треугольник 3S (б)

(013), либо $(0\bar{1}3)$. Обращает на себя внимание высокая степень упорядоченности всех атомов — особенно анионов серы — системой плоскостей $\{060\}$, включающей в себя зеркальные плоскости симметрии. Она оказывается производной ("векторной суммой") от весьма интенсивных плоскостей $(2\bar{3}0)$ и $(\bar{2}30)$, (031) и $(03\bar{1})$ (см. табл. 2). Анализ рис. 3, а и б показывает, что конфигурация расположения атомов серы и таллия, а также в значительной степени и мышьяка, определяется упорядочением их одними и теми же системами "скелетных" плоскостей. В первом приближении можно считать, что в структуре имеет место указанная выше псевдотрансляционная подъячейка, близкая к ромбоэдру с "тупым" углом $\alpha_r \sim 100^\circ$, к узлам которой близки позиции всех атомов. (Заметим, кстати, что ромбоэдр с углом $\sim 109^\circ$ — это примитивная подъячейка для *I*-кубической!) В этой ситуации 10-вершинник ближайшего окружения атома Tl1 (рис. 4, а, к семи атомам S добавлены As на 3,65 Å; Tl2 на 3,73 Å и Tl1 на 3,87 Å) можно интерпретировать как фрагмент *I*-ячейки с двумя атомами Tl, центрирующими четырехугольные грани из 4S и из 3S + As, а 8-вершинник Tl2 (см. рис. 4, б, к пяти атомам S добавлены 2 Tl1 на 3,73 Å и As на 3,74 Å) — как деформированный куб, у которого нижняя грань редуцировалась из четырехугольника в треугольник 3S, а верхняя 2Tl+2S центрирована As. Основным же смысл в том, что окружение обоих сортов крупного катиона таллия определяется не столько предпочтением к собственным ему стандартным химическим взаимодействиям, сколько ситуацией с "коллективным" упорядочением позиций атомов, образующих скелет структуры.

ЛОРАНДИТ TlAsS₂

В публикации по структурному определению лорандита TlAsS₂ ($P2_1/a$, $Z = 8$, $a = 12,296$, $b = 11,313$, $c = 6,114$ Å, $\beta = 104,21^\circ$ [7]) очень детально изложены кристаллохимические особенности структуры и в том числе координации двух базисных атомов таллия. Для Tl1 координация по сере ограничена семью соседями (расстояния с S1—3,07 и 3,31; с S2—2,96 и 3,19; с S3—3,36 и 3,69; с S4—3,48 Å). Кроме того, указано на короткий контакт Tl1—Tl2 = 4,03 Å. Наши расчеты дополняют это окружение еще тремя атомами мышьяка: Tl1—As1 = 3,74 и Tl1—As2 = 3,49 и 3,83 Å. Вид этого 11-вершинника представлен на рис. 5, а. У Tl2 в [7] также принята координация 7S (расстояния с S1—2,97; с S2—3,014; с S3—2,89 и 3,93; с S4—3,19, 3,23 и 3,63 Å). Отмечен короткий контакт Tl2—Tl2 = 3,54 Å и уже упомянутый Tl1—Tl2 = 4,03 Å. По нашим расчетам в ближайшее окружение Tl2 войдут еще два As1 (3,86 и 3,90 Å) и As2 (~4,00 Å), рис. 5, б. Данные по наиболее плотно заполненным атомами кристаллографическим плоскостям сведены в табл. 3. В интересующей нас области d_{hkl} выделяются (002), (140), (340), "интенсивные" для всех комбинаций атомов. Для этого набора плоскостей с учетом экви-

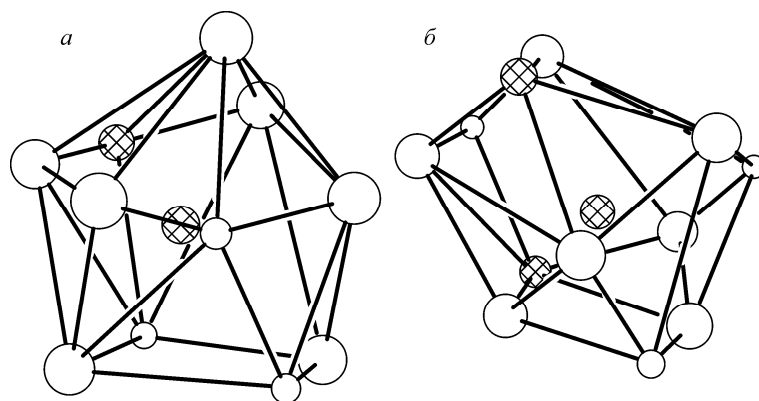


Рис. 5. Лорандит: полиэдр ближайшего окружения Tl1 (а); полиэдр ближайшего окружения Tl2 (б)

Т а б л и ц а 3

Лорандит. Рассчитанные величины структурных амплитуд

hkl	d_{hkl}	$(F_{hkl})_{\Sigma}$	$(F_{hkl})_k$	$(F_{hkl})_a$	$(F_{hkl})_{a+Tl}$	hkl	d_{hkl}	$(F_{hkl})_{\Sigma}$	$(F_{hkl})_k$	$(F_{hkl})_a$	$(F_{hkl})_{a+Tl}$
121	3,68	413	504	91	275	$\bar{4}\bar{2}1$	2,63	303	196	107	401
$\bar{2}21$	3,68	349	451	102	316	202	2,43	417	371	46	420
$\bar{3}\bar{1}1$	3,56	451	469	—	346	$\bar{4}02$	2,42	323	303	—	472
221	3,13	—	284	136	—	340	2,30	513	479	—	509
$\bar{3}\bar{2}1$	3,13	—	217	93	—	$\bar{1}42$	2,08	596	497	100	547
400	2,98	365	250	115	279	$\bar{6}01$	2,04	421	406	—	346
002	2,96	513	417	96	507	600	1,99	—	219	100	203
$\bar{2}02$	2,96	253	—	103	—	$\bar{3}42$	1,96	287	317	—	415
410	2,88	458	416	42	351	$\bar{6}02$	1,88	333	396	63	357
$\bar{2}12$	2,86	457	371	85	440	540	1,82	—	—	104	—
140	2,75	545	408	138	393						

валентов ($\bar{1}40$) и ($3\bar{4}0$) можно указать и на достаточно интенсивные производные плоскости (400), ($\bar{1}42$), (540), получаемые как "векторные суммы" исходных.

На проекции xy позиций серы и таллия (рис. 6) показаны следы сечений ее перпендикулярными плоскостями из этого набора. Для подрешетки на основе плоскостей (400), (140) и (002) параметры будут: $a_a = 1/4a - 1/16b = 3,15 \text{ \AA}$, $b_a = 1/11b = 2,83 \text{ \AA}$, $c_a = 1/2c = 3,06 \text{ \AA}$, $\alpha_a = 90^\circ$, $\beta_a = 103,8^\circ$, $\gamma_a = 103^\circ [5]$. Форма и размеры этой подъячейки свидетельствуют о том, что конфигурация взаимного расположения серы и таллия достаточно близка к примитивной для искаженной I -кубической с вакантными узлами, поскольку на 32 узла —

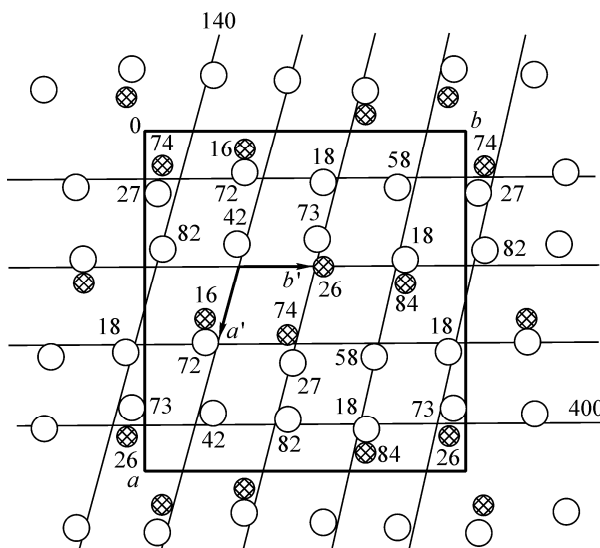


Рис. 6. Лорандит: проекция xy позиций атомов S и Tl и сечения ее плоскостями (140) и (400); цифры означают координату z атомов в сотых долях c

(det/400/140/002) приходится $16S+8Tl$. В идеальном варианте на каждом пересечении плоскостей (140) и (400) должно быть по два атома на уровнях $z = 1/4$ и $z = 3/4$, но в направлении оси z нет достаточно жесткого упорядочения атомов серы и таллия, как это видно из их z -координат, существенно отклоняющихся от значений 0,25 и 0,75 (см. рис. 6).

Анализируя координационные окружения таллия (см. рис. 5), будем иметь в виду, что в I -кубической решетке каждый атом окружен восемью вершинами куба и шестью соседями второго порядка, центрирующими квадратные грани этого куба. У Tl1 имеется "квадратная" нижняя грань (As1—S2—As2—S3) и левая боковая (As1—S2—S1—Tl2), а также близкая к квадратной "задняя" грань (As1—Tl2—S4—S3). Также можно считать, что S1, S3 и S2 центрируют искаженные грани, дополняющие куб (см. рис. 5, а). У Tl2 очевидна нижняя "квадратная" грань S1—Tl1—S2—As2, правая боковая As1—S2—As2—S3, передняя Tl2—S3—As2—S1, верхняя Tl2—S4—As1—S3 и левая боковая, центрированная двумя соседями As1 и S3. К центрирующим другие "квадратные" грани относятся 2S4 (см. рис. 5, б).

Отсутствующие на рис. 6 атомы мышьяка находятся вблизи проекций одиночных атомов серы, но их z -координаты имеют весьма большие отклонения от уровней $1/4z$ и $3/4z$ ввиду их "зонтичной" координации атомами серы с расстояниями As—S $\sim 2,10$ — $2,30$ Å [7].

Факт совместной упорядоченности атомов S и Tl кристаллографическими плоскостями (140), (400) и их комбинациями (340), ($\bar{3}40$), не показанными на рис. 6, но пересекающимися в тех же точках на проекции, представляет собой основу этой структуры и предопределяет в значительной степени и локальное окружение атомов.

Tl₃AsS₃

Структура этого синтетического соединения была взята для кристаллографического анализа из-за близости состава к рассмотренным выше. Расшифрованное с достаточно высокой точностью ($R \sim 5\%$) соединение Tl₃AsS₃ ($Pbca$, $Z = 8$, $a = 5,695$, $b = 12,205$, $c = 21,634$ Å [8]) по составу совпадает с эллиситом, но имеет другую симметрию. Исходная информация для кристаллографического анализа дана в табл. 4. В качестве кристаллографических плоскостей, довольно жестко упорядочивающих позиции всех атомов, можно взять набор (250), ($\bar{2}50$) и (008), которые определяют подрешетку со 160 узлами в элементарной ячейке и с параметрами: $a' = 1/4a + 1/10b = 1,88$ Å, $b' = -1/4a + 1/10b = 1,88$ Å, $c' = 1/8c = 2,70$ Å, $\alpha' = \beta' = 90^\circ$, $\gamma' = 98,79^\circ$ [5].

Характер упорядочения можно видеть на проекции xu структуры (рис. 7, а), где показаны сечения ее плоскостями (250) и ($\bar{2}50$) и на проекции uz (см. рис. 7, б), в которой кроме весьма

Т а б л и ц а 4

Tl₃AsS₃. Рассчитанные величины структурных амплитуд

hkl	d_{hkl}	$(F_{hkl})_{\Sigma}$	$(F_{hkl})_k$	$(F_{hkl})_a$	$(F_{hkl})_{a+Tl}$	hkl	d_{hkl}	$(F_{hkl})_{\Sigma}$	$(F_{hkl})_k$	$(F_{hkl})_a$	$(F_{hkl})_{a+Tl}$
114	3,73	479	583	104	479	008	2,70	1186	1037	148	1091
006	3,61	800	917	117	1030	212	2,69	873	823	51	891
115	3,32	860	911	51	678	213	2,59	423	301	122	320
132	3,17	786	823	—	629	0010	2,16	1001	852	149	887
040	3,05	—	—	172	—	062	2,00	987	974	—	1025
125	3,00	—	—	168	—	063	1,96	275	—	161	—
200	2,85	1154	1188	—	968	049	1,89	930	1036	105	1115
134	2,82	957	821	136	1106	250	1,85	1079	970	110	982
043	2,81	901	816	85	691	251	1,85	379	482	103	383
027	2,76	557	682	125	485	219	1,82	—	286	161	—
211	2,75	—	—	142	—	0012	1,80	—	—	170	—

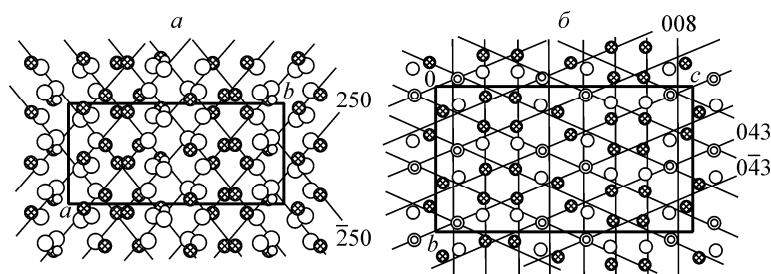


Рис. 7. Синтетический Tl_3AsS_3 : проекция xu позиций атомов и сечения проекции перпендикулярными плоскостями (250) и $(\bar{2}50)$ (а); проекция yz атомов и сечения плоскостями (043), $(0\bar{4}3)$ и (008) (б)

четкой слоевой картины, созданной плоскостями (008), показано дополнительное упорядочение симметрично-связанными плоскостями (043) и $(0\bar{4}3)$. Малые значения трансляций подрешетки a' и b' свидетельствуют о том, что реальная атомная подрешетка имеет, по крайней мере, удвоенные значения этих трансляций, что приводит к большому числу вакансий в подрешетке с a' , b' , c' . На основании анализа взаимного расположения атомов можно сделать заключение, что все они упорядочены едиными подрешетками с псевдотетрагональной ячейкой с трансляциями $a'_T \approx b'_T \approx 1,88 \text{ \AA}$, и $c'_T \approx 2,70 \text{ \AA}$ и сложным распределением занятых атомами узлов и узлов, вакантных в этой подрешетке. Следствием такого упорядочения будет присутствие катионов таллия в своем ближайшем окружении. На рис. 8 показаны полиэдры первой сферы окружения для трех базисных атомов структуры Tl_3AsS_3 , фактически включающей всех соседей с расстоянием меньше $\sim 4 \text{ \AA}$. Для Tl1 это пять атомов серы на расстояниях 2,99, 3,01, 3,02, 3,22 и 3,35 \AA , три атома Tl3 (на 3,62, 3,66 и 3,69 \AA) и As (3,97 \AA). Разница в расстояниях катион—анион и катион—катион характеризует влияние химических взаимодействий на степень упорядочения при образовании кристаллической структуры. У Tl2 анионное окружение в пределах $\sim 4 \text{ \AA}$ более равномерное (расстояния Tl—S: 3,00, 3,07, 3,08, 3,44, 3,52, 3,85 \AA), но в него еще входят два As (3,49 и 3,68 \AA) и три Tl (3,61, 3,61, 3,87 \AA). Не повезло с анионами атому Tl3: только четыре атома серы попали в его сферу, зато в ней As (3,63 \AA) и шесть катионов Tl (3,62, 3,66, 3,69, 3,80, 3,80, 3,87 \AA). В целом атомная конфигурация в структуре Tl_3AsS_3 представляет сложный компромисс между упорядочением атомов системами кристаллографических плоскостей (наиболее влиятельные были показаны) и силами химических взаимодействий, среди которых преобладают ковалентные связи As—S. Можно предполагать, что катион As^{3+} , организовав себе "зонтичную" координацию (As—S: 2,23; 2,25 и 2,26 \AA), в наибольшей степени нарушает "скелетные" подрешетки структуры.

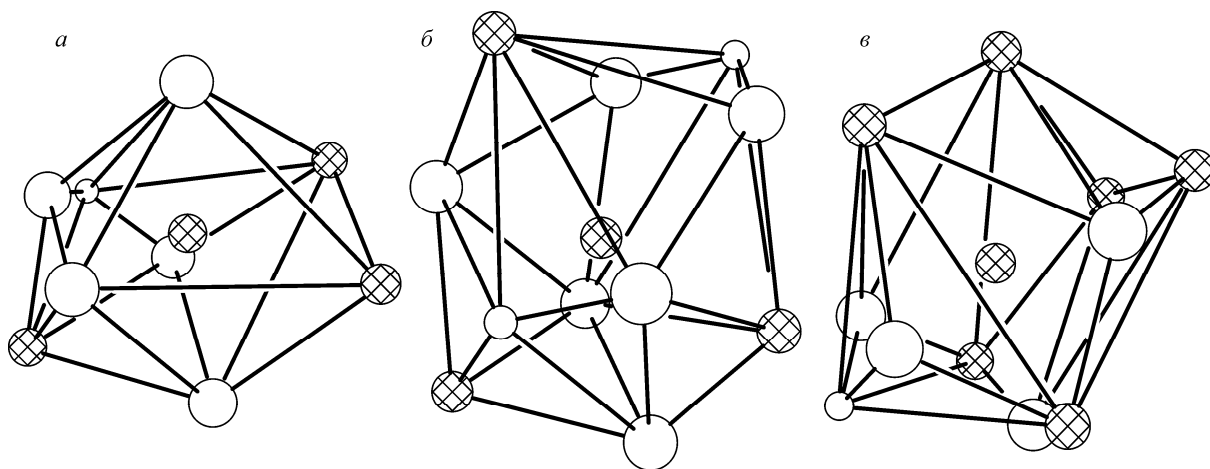


Рис. 8. Синтетический Tl_3AsS_3 . Полиэдры ближайшего окружения для Tl1 (а), Tl2 (б), Tl3 (в)

Сравнивая структуру Tl_3AsS_3 со структурой эллисита, укажем на сходство плоскостей $\{008\}$ в первой с плоскостями $\{300\}_R$ во второй. Но также очевидно, что степень упорядоченности атомов в эллисите, уровень симметрии (а, значит, и стабильности) существенно выше.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Кристаллографический анализ сульфидов, особенно сульфидов с тяжелыми катионами, впервые обнаружил феномен независимого упорядочения в катионной и анионной матрицах [9—11]. Четко выраженные индивидуальные катионные и анионные подрешетки, сопрягаясь, приводят к истинным трансляционным решеткам часто с большими значениями параметров элементарных ячеек. Весьма наглядно это было показано на таблетчатых структурах, где параллельные зеркальные плоскости симметрии, разделенные расстоянием в $\sim 2 \text{ \AA}$, концентрировали на себе все атомы структуры, превращая ее из трехмерной фактически в двумерную [11, 12]. Независимое упорядочение катионов и анионов объяснялось различающимися по величине ближайшими контактами катион—катион и анион—анион, что находило отражение и в соответствующих параметрах подъячеек [11]. Присутствие в структуре крупных и массивных катионов нарушает этот порядок: катион-анионные контакты становятся порядка анион-анионных и механизмы упорядочения позиций атомов при образовании кристаллических структур видоизменяются. В наших предыдущих работах по сульфидам с одновалентным таллием были проанализированы структуры с разными катионными составами [1, 13, 14]. В данной работе дополнением к тяжелому катиону таллия был малочисленный, средний по массе и размеру мышьяк, поэтому его роль в катионной матрице оказалась второстепенной, хотя роль "жесткой" атомной группировки $[AsS_3]^{3-}$ (или $[AsS_4]^{3-}$ в фангите), остается существенной, как это видно, например, в эллисите. Все проанализированные структуры демонстрируют преимущественное совместное упорядочение анионов серы и катионов таллия с разной степенью этого упорядочения. Параметры их подрешеток (за исключением синтетического Tl_3AsS_3) в основном в пределах $3,0 \pm 0,5 \text{ \AA}$, что соответствует интервалам межатомных расстояний для серы и таллия. Весьма сложная система упорядочения действует в структуре синтетического Tl_3AsS_3 . Это связано с его симметрией: тремя взаимоперпендикулярными плоскостями скользящего отражения (федоровская группа $Pbca$). Атомные позиции при этом оказываются упорядоченными всем набором симметрично-связанных семейств плоскостей при учете соответствующих сдвигов. Подрешетки одних наборов как бы накладываются на подрешетки других, иногда кратно уменьшая параметры, что можно видеть в подрешетке a', b', c' с координатными плоскостями (250) , $(\bar{2}50)$, (008) .

Причины кристаллизации одного и того же атомного состава в две структуры — высоко-симметричного эллисита с объемом ячейки 185 \AA^3 с пятью независимыми координатами атомов структуры и синтетического Tl_3AsS_3 с объемом ячейки в 1500 \AA^3 с 27 независимыми координатами атомов — могут быть как в различии состава среды, из которой шла кристаллизация (присутствие малых примесей), так и в кардинальном различии внешних параметров процессов, особенно временных.

В заключение отметим, что координационное окружение атомов — особенно крупного одновалентного таллия — формируется не только за счет анионов, с которыми у него есть химические или электростатические взаимодействия, но и за счет других ближайших занятых атомами узлов общей подрешетки, которых в сумме может быть до 14 (если ориентироваться на идеальную схему I -кубической упаковки). В рассмотренных в этой работе структурах большое содержание таллия не предоставляло ему возможности изоляции от соседей-катионов, что и было показано.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Борисов С.В., Магарилл С.А., Первухина Н.В. // Журн. структур. химии. – 2014. – **55**. – С. 910 – 917.
2. Борисов С.В., Магарилл С.А., Первухина Н.В. // Кристаллография. – 2011. – **56**, № 6. – С. 1001 – 1006.
3. Борисов С.В., Первухина Н.В., Магарилл С.А. // Журн. структур. химии. – 2014. – **55**, № 1. – С. 81 – 87.
4. Gostojić M. // Z. Kristallogr. – 1980. – **151**, N 3/4. – P. 249 – 254.
5. Громилов С.А., Быкова Е.А., Борисов С.В. // Кристаллография. – 2011. – **56**. – С. 1013 – 1018.
6. Wilson J.R., Gupta P.K.S., Robinson P.D., Criddle A.J. // Am. Mineral. – 1993. – **78**. – P. 1096 – 1103.
7. Fleet M.E. // Z. Kristallogr. – 1973. – **138**. – S. 147 – 160.
8. Yang Z.-M., Pertlik F. // J. Alloys and Compound. – 1994. – **216**. – P. 155 – 158.
9. Борисов С.В., Магарилл С.А., Подберезская Н.В., Первухина Н.В. // Журн. структур. химии. – 1997. – **38**, № 5. – С. 908 – 913.
10. Borisov S.V., Podbereskaya N.V., Pervukhina N.V., Magarill S.A // Z. Kristallogr. – 1998. – **213**. – S. 253 – 258.
11. Борисов С.В., Магарилл С.А., Первухина Н.В. Алгоритмы и практика кристаллографического анализа атомных структур. – Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2012.
12. Борисов С.В., Магарилл С.А., Первухина Н.В. // Журн. структур. химии. – 2011. – **52**, № 3. – С. 533 – 539.
13. Борисов С.В., Магарилл С.А., Первухина Н.В. // Журн. структур. химии. – 2013. – **54**, № 5. – С. 926 – 930.
14. Борисов С. В., Первухина Н.В., Магарилл С.А. // Журн. структур. химии. – 2013. – **54**, № 6. – С. 1039 – 1045.