

КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ АТОМНЫХ КОНФИГУРАЦИЙ  
В КУБИЧЕСКОМ ( $Fm\bar{3}m$ ) СТРУКТУРНОМ ТИПЕ  $K_4Ag_{18}Te_{11}$   
И РОДСТВЕННЫХ СТРУКТУРАХ© 2020 г. С. В. Борисов<sup>1,\*</sup>, Н. В. Первухина<sup>1,2</sup>, С. А. Магарилл<sup>1</sup><sup>1</sup> Институт неорганической химии СО РАН, Новосибирск, Россия<sup>2</sup> Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, Новосибирск, Россия

\* E-mail: borisov@niic.nsc.ru

Поступила в редакцию 09.01.2019 г.

После доработки 12.04.2019 г.

Принята к публикации 26.04.2019 г.

В рамках исследования проблемы “симметрия—стабильность кристаллических веществ” проведен кристаллографический анализ кубических структур  $K_4Ag_{18}Te_{11}$ ,  $Tl_4Ag_{18}Te_{11}$ ,  $BaHg_{11}$ . Высокая симметрия структур инициирована локальной симметрией “темплатов”, представляющих собой для первых двух соединений кубооктаэдр из 12 полиэдров Ag вокруг аниона Te, в третьем — 12 полиэдров Hg вокруг центрального атома Hg. Аналогичные кубооктаэдры из катионов K, Tl, Ba формируются во второй координационной сфере. Оценена роль симметрии в сокращении степеней свободы атомов, что и обеспечивает стабильность структуры. Показаны качественные критерии стабильности.

DOI: 10.31857/S0023476120020046

## ВВЕДЕНИЕ

Феномен симметрии играет важную роль в стабильности кристаллических веществ по отношению к вариациям внешних условий и составов. В природе и среди искусственных соединений известны популярные структурные типы (шпинель, апатит, сфалерит, корунд и другие), в которых кристаллизуются вещества самых разных составов [1]. Значительная часть этих структур имеет высокую симметрию, что обеспечивает эту стабильность, а следовательно, и популярность. В работах авторов по этой проблеме были предложены количественные показатели для относительной (сравнительной) оценки стабильности кристаллических структур. Это фундаментальный объем  $V^*$  — объем той части элементарной ячейки, из которой всеми операциями симметрии получается весь ее объем  $V_0$ . Численно он равен  $V_0/M$ , где  $M$  — порядок (кратность) пространственной группы симметрии структуры.  $V^*$  — это минимальная информационная ячейка заполненного атомами пространства, которая достаточна для описания всей структуры [2].

Второй критерий фиксирует возможности вариаций позиций атомов в рамках данной симметрии. Если какие-то координаты базисных атомов (т.е. атомов в информационной ячейке) не зафиксированы элементами симметрии, это озна-

чает, что атомы имеют одну, две или три степени свободы. Отношение числа степеней свободы всех базисных атомов ( $n_s$ ) к числу атомов в примитивной ячейке ( $n_p$ ) принято за критерий  $S$  ( $n_s/n_p$ ). Если считать, что чем больше симметрия фиксирует позиции атомов, тем выше стабильность структуры, то высокой стабильности соответствуют низкие значения  $V^*$  и  $S$ .

Результаты кристаллографического анализа популярных структурных типов на примере кубических структур  $(Fe,Ni)_8AgS_8$  ( $Fm\bar{3}m$ ),  $KTb_3F_{10}$  ( $Fm\bar{3}m$ ) и  $(Ba,Pb)_6(Cu,Fe,Ni)_{25}S_{27}$  ( $Pm\bar{3}m$ ), а также упомянутых выше шпинели, апатита и других свидетельствуют о существовании устойчивых пространственных шаблонов (темплатов) атомных позиций, по которым распределяются атомы структуры, иногда с нарушениями привычных координаций и других функций [2, 3].

## КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

В соответствии с трактовкой “трансляционная симметрия при кристаллизации возникает путем упорядочения позиций атомов системами параллельных равноудаленных плоскостей разных ориентаций (плоскостей  $(hkl)$  с высокой атомной плотностью)” была проанализирована катионная матрица структуры  $K_4Ag_{18}Te_{11}$  (структура **1**) (пр. гр.

**Таблица 1.** Максимальные значения расчетных структурных амплитуд для всех наборов атомов в структуре  $K_4Ag_{18}Te_{11}$ 

$hkl$	$d_{hkl}$	$F_K$	$F_{K+Te3}$	$F_{K+Te3+Ag2}$	$F_{K+Te3+Ag}$	$F_{Te1+Te2}$	$F_{Te1+Te2+Ag1}$	$F_\Sigma$
004	4.66	516	898	480	411	1689	799	1279
024	4.17	249	126	1218	723	868	1363	
333	3.59	121	121	265	1816	2289**	738	473
044	3.30	463	821	439	245	593	787	
006	3.11	264	89	630	726	1280**	2636	2006
444	2.69	421*	761*	4311*	4346			4193
155	2.61	129	129	334	1347	721	1734	2068
008	2.33	387*	713*	4041*	3489	1490	839	4979
028	2.26	174	149	1445	2030			2144
066	2.20	43	363	151	661	2155**	2968	2817
048	2.09	356	670	369	917	1289	1837	2206
448	1.90	329	633	374	510	1108	972	598
339	1.88			387	115	1360**	858	1245
00 10	1.87	240	62	1974	438	524	2060	
666	1.80	126	424	645	165	1409**	1890	1245
088	1.65	286*	573*	3248*	2732	513		3245
559	1.63	163	163	136	544	1847	1854	1791
44 10	1.62	203	82		54	1743	1881	1797
00 12	1.55	273		341		976	880	732
488	1.55	267		288		480		437

\* Плоскости “катионной” подрешетки ( $k + Te3 + Ag2$ ).

\*\* Плоскости анионной подрешетки.

$Fm\bar{3}m$ ,  $Z=8$ ,  $a=18.6589 \text{ \AA}$ ,  $M=192$ ; базисные атомы  $K(1)_{4a}$ ,  $K(2)_{24e}$ ,  $K(3)_{4b}$ ,  $Ag(1)_{48i}$ ,  $Ag(2)_{96k}$ ;  $Te(1)_{32f}$ ,  $Te(2)_{48i}$ ,  $Te(3)_{8c}$  [4]). В табл. 1 показаны максимальные значения расчетных структурных амплитуд для всех атомов K:  $4K(1) + 24K(2) + 4K(3) - (F_K)$ ; для этих катионов и  $8Te(3) - (F_{K+Te(3)})$ . Эта добавка привела к резкому увеличению значений  $F_{hkl}$  для ряда плоскостей, что означает попадание анионов  $Te(3)$  в плотноупакованные калием плоскости. Следующая добавка  $96Ag(2)$  выделила три семейства кристаллографических плоскостей, определивших катионную подрешетку структуры. Как видно из таблицы, добавка  $48Ag(1) - (F_{K+Te3+Ag})$ , а также остальных анионов  $- (F_\Sigma)$  – не влияет кардинально на величины их амплитуд. Итак, катионная (с учетом  $Te(3)$ ) подрешетка имеет в качестве координатных три плоскости из набора  $\{444\}$ , например, связанные тройной осью  $(44\bar{4})$ ,  $(\bar{4}44)$ ,  $(4\bar{4}4)$ .

По программе [5] параметры ее ромбоэдрической подъячейки  $a_r = b_r = c_r = 3.30 \text{ \AA}$ ,  $\alpha_r = \beta_r = \gamma_r = 60^\circ$ , а переход к гранецентрированной кубической решетке с  $a_F = b_F = c_F = 4.66 \text{ \AA}$ ,  $\alpha_F = \beta_F = \gamma_F = 90^\circ$  осуществляется в соответствии с матрицей  $\{0 \ 0 \ 1/4 \parallel 1/4 \ 0 \ 0 \parallel 0 \ 1/4 \ 0\}$ . Плоскости  $\{444\}$ ,  $\{008\}$ ,

$\{088\}$  получают индексы  $\{111\}_F$ ,  $\{002\}_F$  и  $\{022\}_F$  соответственно. Таким образом, катионную основу (катионный “скелет”) структуры  $K_4Ag_{18}Te_{11}$  представляет атомная конфигурация из 88 атомов, расположенных в элементарной ячейке вблизи узлов 64  $F$ -подъячеек. Занимают они только около одной трети из 256 узлов, приходящихся на элементарную ячейку.

Аналогичный анализ анионной матрицы привел к заключению, что ее “скелетная” подрешетка определяется плоскостями  $\{333\}$  и их производными, а не попавшие в катионную подрешетку 48 катионов  $Ag(1)$  отсутствуют и в анионной (табл. 1). Ромбоэдрическая анионная подъячейка на координатных плоскостях  $(3\bar{3}\bar{3})$ ,  $(\bar{3}33)$  и  $(3\bar{3}3)$  имеет параметры  $a'_r = b'_r = c'_r = 4.40 \text{ \AA}$ ,  $\alpha'_r = \beta'_r = \gamma'_r = 60^\circ$  [5], а соответствующая ей  $F$ -подъячейка  $a'_F = b'_F = c'_F = 6.22 \text{ \AA}$ ,  $\alpha'_F = \beta'_F = \gamma'_F = 90^\circ$ . Матрица перехода к  $F'$ -подрешетке  $\{0 \ 0 \ 1/3 \parallel 1/3 \ 0 \ 0 \parallel 0 \ 1/3 \ 0\}$ . Из 108 узлов 32  $Te(1)$  и 48  $Te(2)$  занимают 80. Индексы ее плоскостей (табл. 1) легко получить с помощью матрицы перехода.

Полученные данные характеризуют анионное упорядочение как более регулярное по сравнению с катионным, однако с точки зрения локальной симметрии более важным оказывается высо-

косимметричное окружение аниона Te(3) кубооктаэдром из 12 атомов Ag(2) и далее увеличенным кубооктаэдром из 12 атомов K(2) (рис. 1). Логично полагать, что образование энергетически стабильной – за счет высокой внутренней симметрии  $\bar{4}3m$  – группировки из 12 координационных полиэдров серебра вокруг центрального аниона Te было начальной стадией кристаллизации. Далее действовал механизм когерентной сборки [6], при котором элементарная ячейка комплектовалась из восьми таких “темплатов” с сохранением высокой симметрии.

Разные масштабы катионных и анионных *F*-подъёчек продикированы почти двукратным преобладанием количества катионов над анионами. И это обстоятельство, конечно, объясняет отмеченные в [4] отклонения координационных полиэдров от стандартных: найти идеальные позиции для всех атомов в такой суперпозиции двух разных подрешеток невозможно. Известно, что при не очень значительных отклонениях стехиометрии катион/анион от единицы катионные и анионные матрицы имеют один масштаб, но смещены по отношению друг к другу (структуры, близкие к типу сфалерита или PbS [7]).

Заслуживает отдельного обсуждения роль катиона Ag(1) в данной структуре. В [4] связанные центром симметрии пары с расстоянием Ag(1)–Ag(1) = 3.008 Å трактуются как “гантели”. Это предполагает химическую связь, и тогда эти пары участвуют в образовании структуры как единые объекты с центром массы в частной позиции 24*d* (0 1/4 1/4) с симметрией *mmm*, что способствует повышению стабильности структуры за счет фиксирования всех координат центров пар.

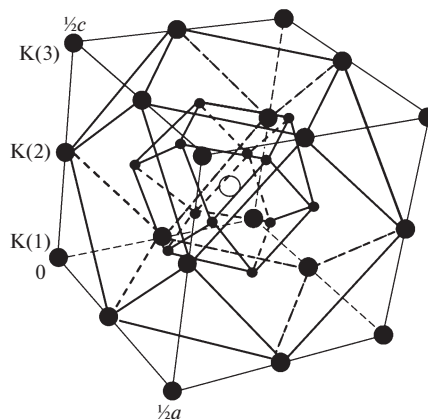
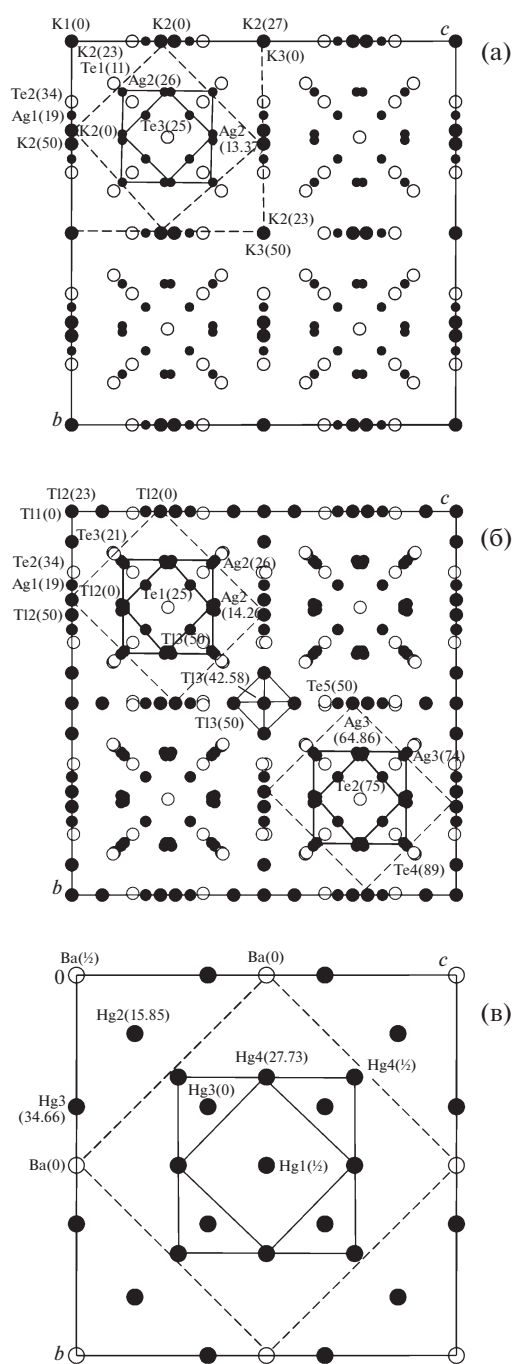


Рис. 1. Структура  $K_4Ag_{18}Te_{11}$ : кубооктаэдр – 12 вершин Ag(2) (малые черные кружки) вокруг Te(3) (пустой кружок) и кубооктаэдр – 12 вершин K(2) (большие черные кружки) в 1/8 части (октанте) элементарной ячейки структуры.

Расшифрованной существенно раньше структуре  $Pt_4Ag_{18}Te_{11}$  (структура 2) (пр. гр.  $F\bar{4}3m$ ,  $Z = 8$ ,  $a = 18.717 \text{ \AA}$  [8]) была приписана более низкая симметрия ( $M = 96$ ) при аналогичном с предыдущей структурой составе и при большом совпадении позиций соответствующих атомов (табл. 2, рис. 2а, 2б). Отсутствие центра инверсии делает неэквивалентными восемь кубических фрагментов (октантов) элементарной ячейки (с ребром  $a/2$ ), разбивая их на две группы эквивалентных, связанных осью  $\bar{4}$  в центре ячейки (1/2 1/2 1/2). Число базисных атомов возрастает до 11 (восемь в структуре 1). Однако позиции дополнительных

Таблица 2. Координаты (округленные) базисных атомов, симметрия частных позиций и количество атомов в ячейке в кристаллических структурах 1, 2, 3, критерии стабильности  $V^*$  и  $S$

$K_4Ag_{18}Te_{11}$ пр. гр. $Fm\bar{3}m$ , $Z = 8$	$Pt_4Ag_{18}Te_{11}$ пр. гр. $F\bar{4}3m$ , $Z = 8$	$BaHg_{11}$ пр. гр. $Pm\bar{3}m$ , $Z = 8$
4K(1), $m\bar{3}m$ , 0 0 0	4Pt(1), $\bar{4}3m$ , 0 0 0	3Ba, $4/m\bar{3}m$ , 1/2 0 0
24K(2), $4mm$ , 0.23 0 0	24Pt(2), $mm$ , 0.23 0 0	12Hg(3), $mm$ , 0 0.35 0.35
4K(3), $m\bar{3}m$ , 1/2 1/2 1/2	24Pt(3), $mm$ , 0.58 0 0	12Hg(4), $mm$ , 1/2 0.27 0.27
48Ag(1), $mm$ , 0.19 0.19 0	48Ag(1), $m$ , 0.19 0.19 0	8Hg(2), $3m$ , 0.15 0.15 0.15
96Ag(2), $m$ , 0.26 0.13 0.13	48Ag(2), $m$ , 0.26 0.14 0.14	1Hg(1), $m\bar{3}m$ , 1/2 1/2 1/2
32Te(1), $3m$ , 0.11 0.11 0.11	48Ag(3), $m$ , 0.74 0.13 0.13	
48Te(2), $mm$ , 0.34 0.16 0	16Te(3), $3m$ , 0.11 0.11 0.11	
8Te(3), $\bar{4}3m$ , 1/4 1/4 1/4	16Te(4), $3m$ , 0.89 0.89 0.89	
$V^* = V_0/M = 6496/192 = 33.8 \text{ \AA}^3$	48Te(5), $m$ , 0.34 0.34 0.50	$V^* = V_0/M = 881/48 = 18.4 \text{ \AA}^3$
$S = n_s/n_p = 5/66 = 0.0755$	4Te(1), $\bar{4}3m$ , 1/4 1/4 1/4	$S = n_s/n_p = 3/36 = 0.0835$
	4Te(2), $\bar{4}3m$ , 3/4 3/4 3/4	
	$V^* = V_0/M = 6557/96 = 68.3 \text{ \AA}^3$	
	$S = n_s/n_p = 12/66 = 0.182$	



**Рис. 2.** Проекция на плоскость  $yz$  структур: а –  $K_4Ag_{18}Te_{11}$ , б –  $Tl_4Ag_{18}Te_{11}$ , в –  $BaHg_{11}$ . Сплошными линиями обозначены проекции кубооктаэдров в первых координационных сферах вокруг центральных атомов, штриховыми – проекции кубооктаэдров вторых сфер. Для сопоставления атомных конфигураций структур **1** и **2**  $x$ -координаты части атомов указаны в сотых долях. В центре проекции структуры **2** выделен октаэдр из шести позиций, занятых  $Tl(3)$  на  $1/6$  с центром в  $(1/2 \ 1/2 \ 1/2)$ . При сопоставлении проекции ячейки структуры **3** с октантами структур **1** и **2**  $x$ -координаты атомов структуры **3** следует делить на **2**. Отсутствующие на рисунках  $x$ -координаты атомов можно получить из указанных, используя точечную симметрию частных позиций (табл. 2).

катионов  $Ag$  и анионов  $Te$  копируют соответствующие позиции в первой структуре, также как базисные атомы  $Tl(1)$  и  $Tl(2)$  (табл. 2), делая два независимых октанта элементарной ячейки очень близкими по расположению в них атомов. Так, 32 атомам  $Te(1)$  в структуре **1** с  $x = 0.11$  соответствуют 16  $Te(3)$  с  $x = 0.11$  в одном октанте структуры **2** и 16 атомам  $Te(4)$  с  $x = 0.89 = -0.11$  в другом. Координаты базисного  $Te(2)$  в первой структуре совпадают с координатами  $Te(5)$  второй с учетом  $F$ -центрировки и так далее. На этом фоне странным выглядит утверждение авторов [4], что нет связи между элементами симметрии этих структур.

Реальное различие в том, что четыре позиции  $K(3)$  в структуре **1** замещены 24 позициями  $4Tl(3)$  в структуре **2**, заселенными статистически на  $1/6$ . Центр октаэдра этой шестерки в  $(1/2 \ 1/2 \ 1/2)$  (рис. 2б), а о причине такой статистики можно сделать следующее предположение. Крупный катион  $Tl^+$  проявляет тенденцию к объединению в пары, как это обнаружено, например, в структуре минерала сталдерита  $Cu_2(Zn, Fe, Mg)_4Tl_2As_4S_{12}$  [7]. Это пара с расстоянием  $Tl^+ - Tl^+ \sim 3.3 \text{ \AA}$  и с сохранением индивидуальных зарядов  $Tl$ . Она может занимать объемную полость второй структуры статистически при трех ориентациях по осям 4 октаэдра из шести позиций  $24f$ , но с центром массы пары в частном положении с фиксированными тремя координатами  $(1/2 \ 1/2 \ 1/2)$ .

В [8] структуру **2** сравнивают со структурой  $BaHg_{11}$  (структура **3**) (пр. гр.  $Pm\bar{3}m$ ,  $Z = 3$ ,  $a = 9.5875 \text{ \AA}$ ,  $M = 48$  [9]) (табл. 2), элементарная ячейка которой представляет собой по конфигурации атомов аналог октантов ячеек структур **1** и **2**. Как можно видеть из рис. 2в, высокосимметричным ядром структуры **3** является кубооктаэдр из 12 атомов  $Hg(4)$  вокруг находящегося в центре в позиции  $(1/2 \ 1/2 \ 1/2)$  атома  $Hg(1)$ . Данный кубооктаэдр дополнен во второй сфере атома  $Hg(1)$  кубооктаэдром из атомов  $Ba$ , что имеет место в атомных конфигурациях структур **1** и **2**.

В оригинальной работе по соединениям  $MHg_{11}$  ( $M = K, Rb, Ba, Sr$ ) [9] даны варианты сборки структур из сложных блоков. Это  $M$ -катион, окруженный 20 атомами  $Hg$ , и центральный атом  $Hg$  в последовательных оболочках из 12 атомов  $Hg$ , 32  $Hg$ , 12  $M$ . Ориентируясь на анализ структур **1** и **2**, полагаем, что в начальной фазе кристаллизации было образование наиболее симметричной группировки – кубооктаэдра из 12 атомов  $Hg(4)$  вокруг  $Hg(1)$  с локальной симметрией  $m\bar{3}m$  и с последующей когерентной сборкой таких блоков. Трудно представить альтернативный процесс, когда сборка из менее симметричных блоков дает более высокую симметрию целого: локальная

симметрия окружения катиона  $M$  только  $4/mmm$ , т.е. тетрагональная.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Еще в недавнем прошлом основу стабильности конденсированных состояний искали в наиболее плотной упаковке атомов, что логично, поскольку эти состояния возникают в результате преобладания сил взаимных притяжений. Однако уже структура льда с его меньшей по сравнению с водой плотностью показала, что действуют другие факторы стабильности. И фактором, организующим конфигурации атомов с минимальной внутренней энергией, т.е. с максимальной стабильностью, по сути, стала симметрия. Под этим термином понимаем процесс минимизации объема (в континууме: заполненное частицами пространство и энергия) путем многократного уменьшения как информационной ячейки этого пространства ( $V^*$ ), так и степеней свободы материальных частиц в этой ячейке ( $S$ ) [2, 3]. Для земных условий и неживой природы есть 230 вариантов симметрии – 230 федоровских групп кристаллографической симметрии, в которые превращаются при кристаллизации разные атомные комбинации, сохраняя или несколько варьируя свои химические связи и другие предпочтения. Особой популярностью пользуются высокосимметричные группы благодаря фиксации позиций максимального числа атомов при минимальном объеме, содержащем информацию о структуре.

Анализ трех структур показал жесткие рамки одного из таких пространственно-энергетических шаблонов, соответствующих максимальной стабильности. Его атомные позиции могут быть заняты атомами разных сортов или быть вакантны, свободные (не закрепленные симметрией) координаты базисных атомов могут варьироваться. Определяющим центром этого шаблона надо считать симметрию и атомную конфигурацию кубооктаэдра (как фрагмента, кстати, идеальной плотнейшей трехслойной (кубической) упаковки). Добавим, что в ранее анализированной структуре  $\text{KTb}_3\text{F}_{10}$  (пр. гр.  $Fm\bar{3}m$ ,  $Z = 8$ ,  $a = 11.611 \text{ \AA}$ ,  $M = 192$  [3]) это кубооктаэдр из 12 катионов Тб вокруг катиона К в центрах восьми октантов элементарной

ячейки, а в структуре Ag-пентландита  $((\text{Fe}, \text{Ni})_8\text{AgS}_8$ , пр. гр.  $Fm\bar{3}m$ ,  $Z = 4$ ,  $a = 10.044 \text{ \AA}$ ,  $M = 192$ ) – кубооктаэдр атомов серы вокруг центрального атома серы в каждом октанте ячейки [3].

Таким образом, функция симметрии заключается в том, что все многообразие состояний (атомных конфигураций) в предкристаллизационной фазе трансляционная симметрия уменьшает до конфигурации в объеме элементарной ячейки. Точечная симметрия дополнительно сокращает этот объем (до 192 раз!), оставляя в структуре счетное число изменяемых параметров. (Целесообразность статистического подхода классической термодинамики для кристаллических структур под вопросом).

Представляя важный фактор (теоретической) стабильности кристаллических структур, симметрия должна учитываться при конструировании материалов. Так, чтобы добиться оптимальных характеристик (например, ионной проводимости), прибегают к изоморфному замещению части атомов в одной или нескольких позициях структуры. Границы этой процедуры определяет стабильность структурного типа и их надо контролировать, обеспечивая его сохранение.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Уэллс А. Структурная неорганическая химия в 3-х т. М.: Мир, 1987.
2. Борисов С.В., Магарилл С.А., Первухина Н.В. // Кристаллография. 2019. Т. 64. № 4. С. 535.
3. Борисов С.В., Первухина Н.В., Магарилл С.А. // Журн. структур. химии. 2018. Т. 59. № 8. С. 1953.
4. Davaasuren B., Dashjav E., Rothenberger A. // Z. Anorg. Allg. Chem. 2014. V. 640. № 14. P. 2939.
5. Громилов С.А., Быкова Е.А., Борисов С.В. // Кристаллография. 2011. Т. 56. № 6. С. 1013.
6. Борисов С.В., Магарилл С.А., Первухина Н.В. // Журн. структур. химии. 2014. Т. 55. № 3. С. 500.
7. Borisov S.V., Magarill S.A., Pervukhina N.V. // Russ. Chem. Rev. 2015. V. 84. № 4. P. 393.
8. Moreau J.M., Allemand J., Brun G., Liautard B. // J. Alloys Compd. 1992. V. 178. P. 85.
9. Biehl E., Deiseroth H.J. // Z. Anorg. Allg. Chem. 1999. V. 625. P. 1073.