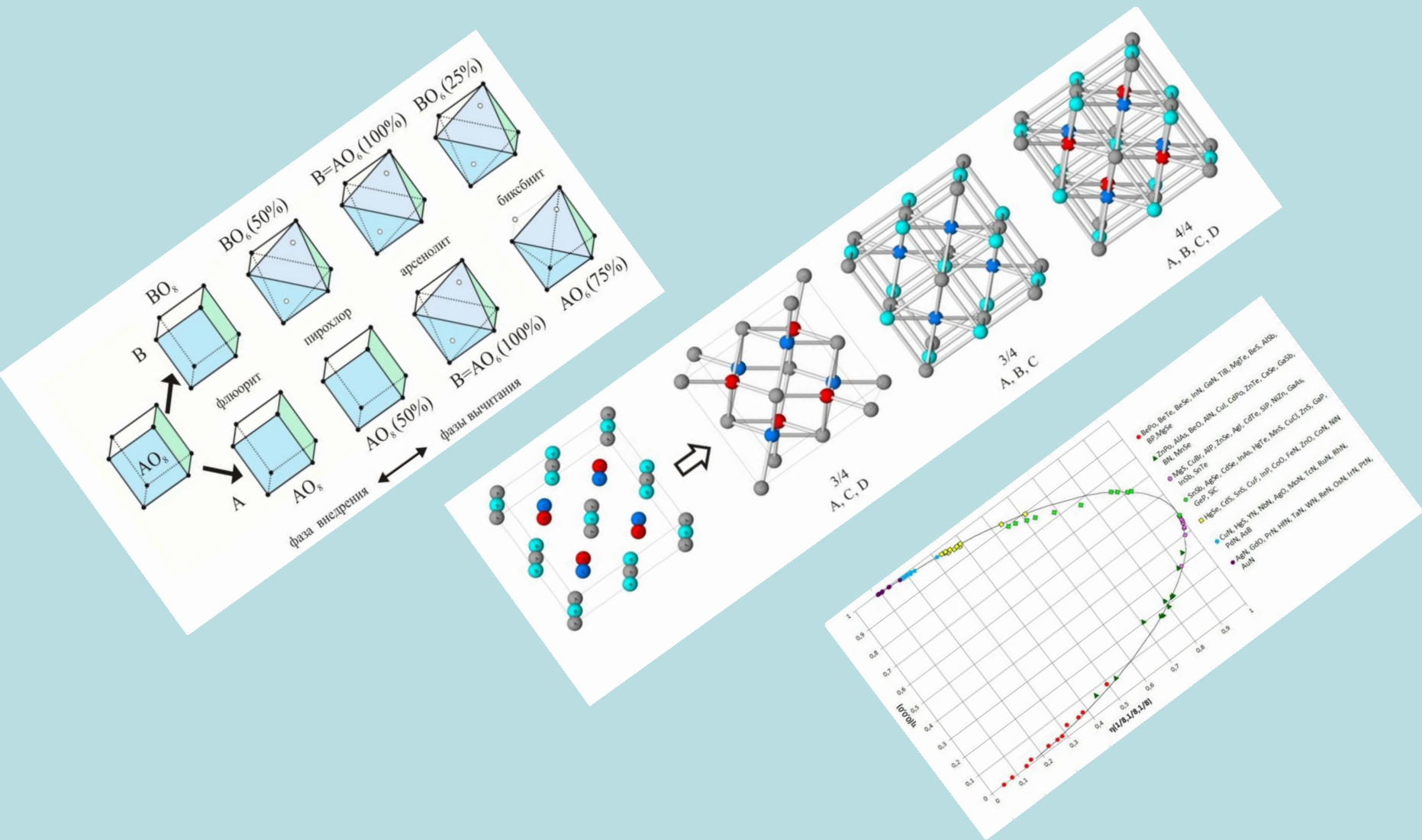


# ЛЕКЦИЯ 04

## Структурная гомология. Часть 1



*Гомология*, как известно, занимает важное место в биологии, химии, математике и других науках. В кристаллографию это понятие ввел итальянский ученый К. М. Виола (1904) и развил Е. С. Федоров в 1907 г. при рассмотрении генеалогии различных кристаллических структур в результате деформации исходных кубической или гексагональной структур.

В кристаллохимии к представлениям о гомологии также обращались неоднократно (Е. С. Макаров, 1947; А. Магнели, 1953; В. Пирсон, 1957; П. И. Крипякевич, 1963; И. Лима-де-Фариа, 1969; и многие другие).

- ***Структурная гомология*** - существование гомологических рядов кристаллических структур (структурных типов), связанных между собой промежуточными членами ряда.

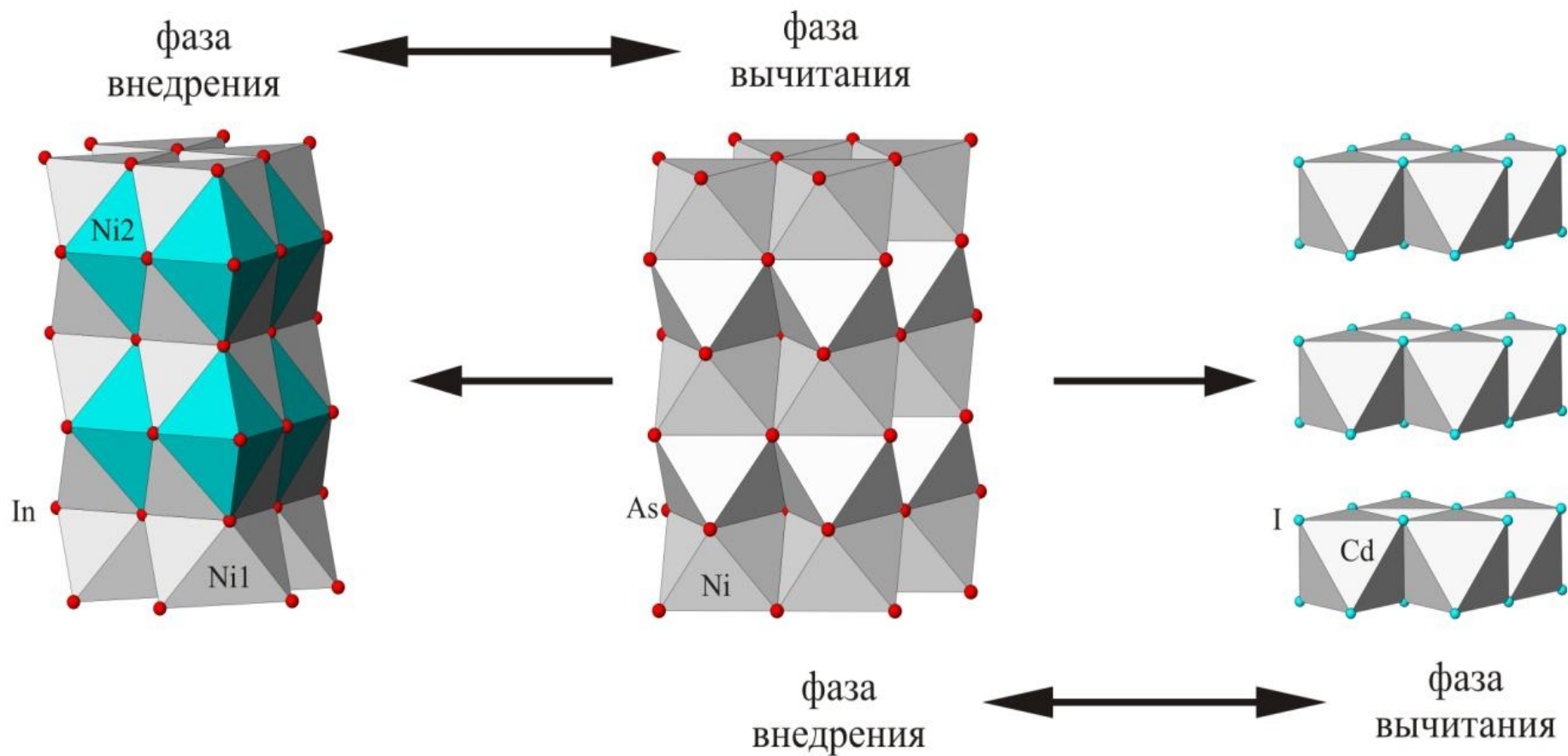
# 1. Гомологические ряды структур вычитания и внедрения

Понятие структурной гомологии подразумевает родственность кристаллического строения некоторого ряда соединений, отдельные члены которого связаны друг с другом промежуточными переходными формами. Одним из механизмов образования такого постепенного гомологического ряда является внедрение атомов в вакантные позиции кристаллической структуры с образованием структур внедрения (и вычитания)

## *Фазы вычитания и внедрения (дефектные и заполненные структуры)*

Существует родственность структур в ряду  $\text{CdI}_2$ - $\text{NiAs}$ - $\text{Ni}_2\text{In}$ . Характер расположения и число атомов в элементарной ячейке, стоящих на втором месте в формулах этих соединений, одинаковы: они образуют гексагональную плотнейшую упаковку.

Если рассматривать структуру  $\text{NiAs}$  как основную (исходную), то структуру типа  $\text{Ni}_2\text{In}$  можно считать «заполненной», или *фазой внедрения*, по отношению к ней, а структуру типа  $\text{CdI}_2$  «дефектной» структурой, или *фазой вычитания*.

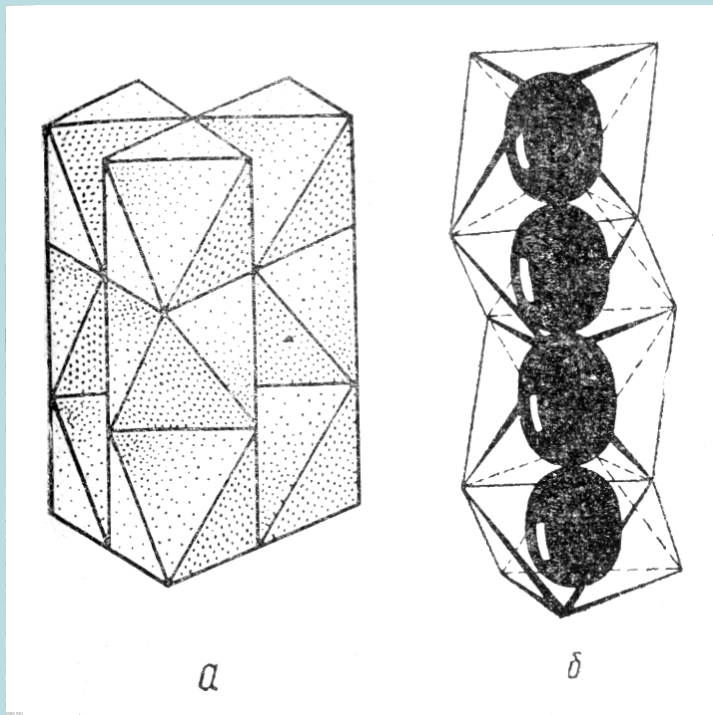


Гомологические связи вычитания-внедрения в ряду  
структурных типов  
 $\underline{\text{CdI}_2} \leftrightarrow \underline{\text{NiAs}} \leftrightarrow \underline{\text{Ni}_2\text{In}}$

Оказывается возможным *непрерывный переход*  
от структуры типа  $\text{CdI}_2$  к структуре типа  $\text{Ni}_2\text{In}$   
через структуру типа  $\text{NiAs}$  в системах:  
 $\text{Ni-Te}$ ,  $\text{Ni-Sb}$ ,  $\text{Ni-Sn}$  и  $\text{Ni-In}$   
при переменном соотношении количеств  
КОМПОНЕНТОВ.

## *Фазы вычитания и внедрения (дефектные и заполненные структуры)*

Дефектные и заполненные структуры часто образуют гомологические серии на основе некоторой исходной структуры. Так, пирротины с общей формулой  $\text{Fe}_{1-x}\text{S}$  являются дефектными производными структуры типа никелина NiAs - троилита FeS





## *Фазы вычитания и внедрения (дефектные и заполненные структуры)*

Тут необходимо заметить, что **троилит** – бездефектный сульфид железа  $\text{FeS}$  обнаружен исключительно в метеоритном веществе и нестабилен в окислительно-восстановительных условиях Земной поверхности. Поэтому земной пирротин  $\text{Fe}_{1-x}\text{S}$  всегда содержит железо в частично окисленном состоянии, его средняя валентность становится больше 2, что и приводит к образованию катионных вакансий для соблюдения баланса зарядов. Очевидно, что чем выше окислительный потенциал среды, в которой происходит рост кристаллов пирротина, тем больше отклонение формулы пирротина от стехиометрического троилита.

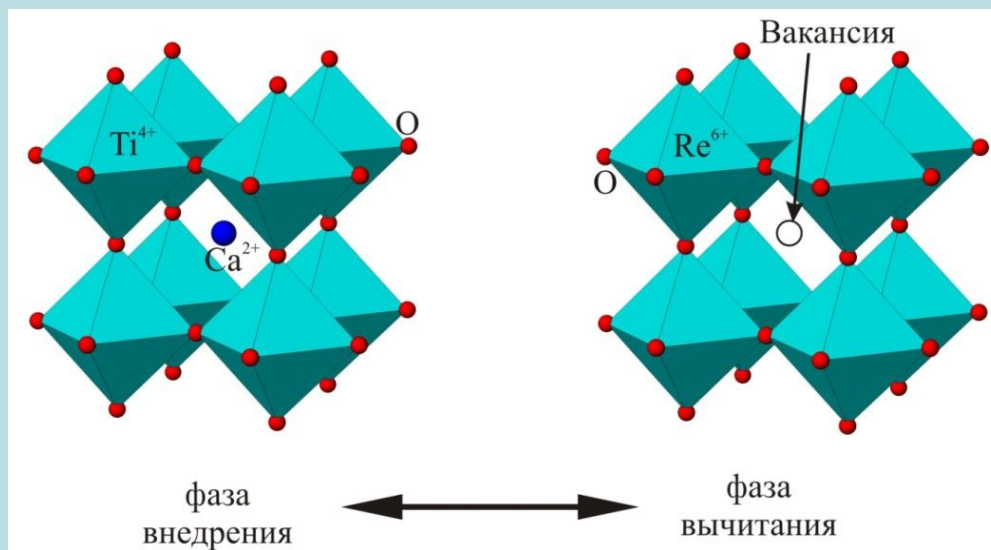


## *Фазы вычитания и внедрения (дефектные и заполненные структуры)*

В этом гомологическом ряду можно выделить целый ряд промежуточных относительно устойчивых фаз с постепенным понижением симметрии относительно исходного прототипа. Фазы  $\text{Fe}_{10}\text{S}_{11}$  (91 % октаэдров заполнено),  $\text{Fe}_9\text{S}_{10}$  (90% октаэдров заполнено) - гексагональные, а клинопирротин  $\text{Fe}_7\text{S}_8$  (88 % октаэдров заполнено) является моноклинным искажением структуры троилита.

# Фазы вычитания и внедрения (дефектные и заполненные структуры)

Ряд заполненных структур приводит от структуры типа  $\text{ReO}_3$  к структуре типа перовскита в случае натрий (калий, цезий)-вольфрамовых бронз.



Структура  $\text{WO}_3$  (тип  $\text{ReO}_3$ ) геометрически подобна структуре  $\text{CaTiO}_3$  (связанные вершинами октаэдры), но позиции крупного катиона в ней вакантны. В них и внедряются атомы Na, и при составе  $\text{NaWO}_3$  структура становится перовскитоподобной ( $\text{W}^{\text{VI}} \rightarrow \text{W}^{\text{V}}$ , вольфрам переходит в пятивалентную форму)

## *2. Структурный прототип и его производные*

1) Усложнение  
состава

2) Упорядочение  
состава

3) Усложнение  
структуры

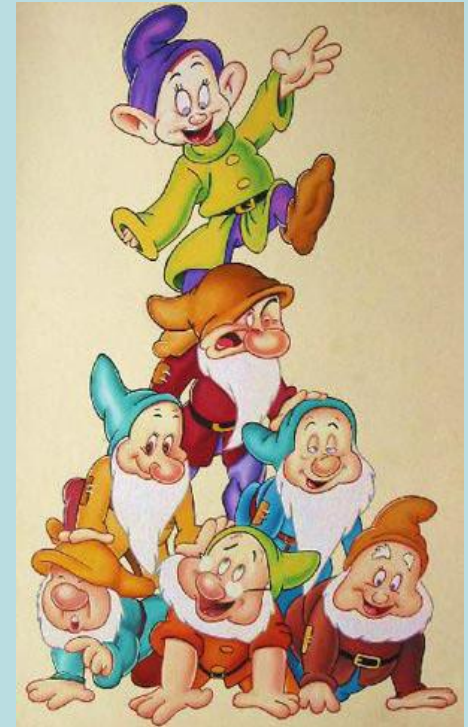
## *2. Структурный прототип*

Усложнение прототипа может происходить за счет замены части атомов одной правильной системы на атомы другого химического элемента (усложнение состава).

## *2. Производные структуры», «вырожденные структуры*

Пришли **добрые** **ГНОМЫ**

Добрые гномы  
делают структуры  
**производными**



# Понятие производных и вырожденных структур

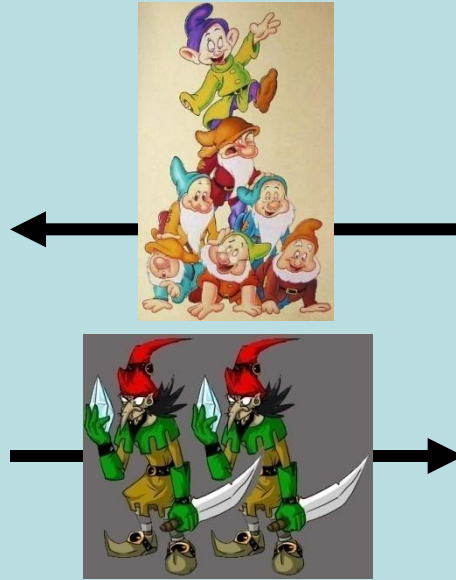
Пришли злые гномы



Злые гномы делают  
структуры  
вырожденными

# Понятие производных и вырожденных структур

Сфалерит

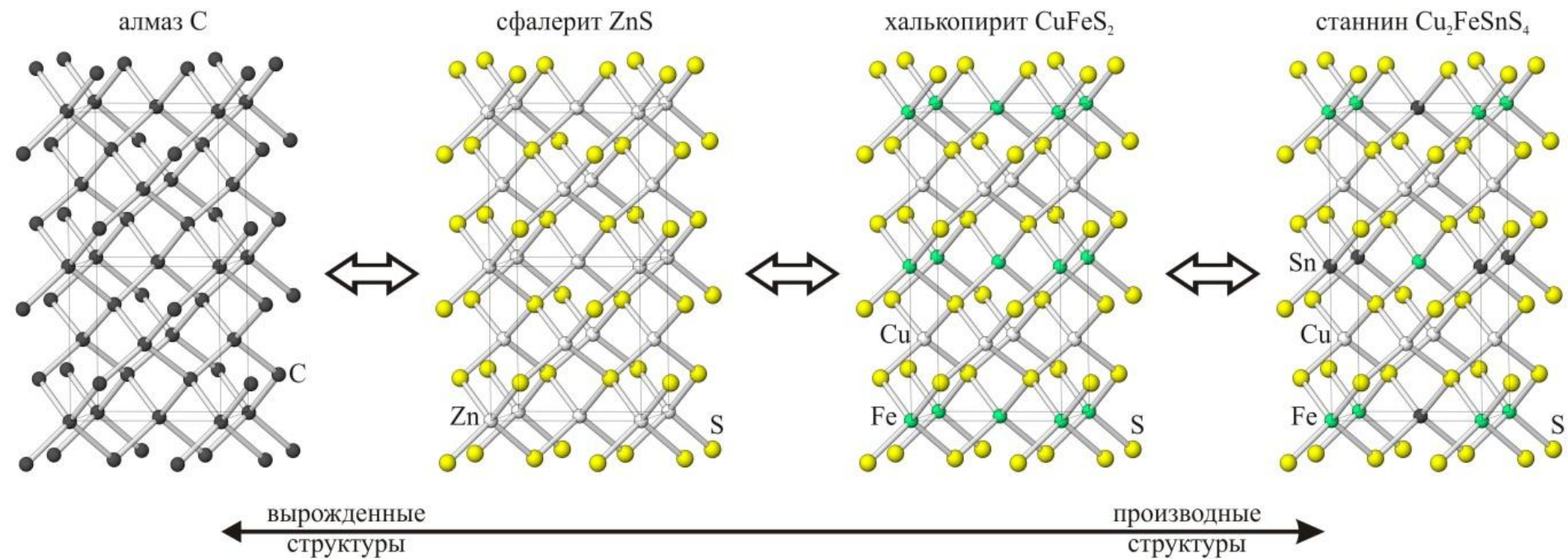


**Алмаз!**

структура типа алмаза -  $ZnS$  (сфалерит) -  $CuFeS_2$  (халькопирит) -  $Cu_2FeSnS_4$  (станнин).

Симметрия в этом ряду понижается от кубической (алмаз, сфалерит) до тетрагональной.





Ряд производных структур, имеющих в качестве прототипа структуру алмаза

# Понятие производных и вырожденных структур

Вюртцит



Лонсдейлит



Структура типа **лонсдейлита** -  $ZnS$  (**вюртцит**) -  $CuFe_2S_3$  (**кубанит**)  
Симметрия понижается от гексагональной у лонсдейлита до ромбической у кубанита. 1 правильная система точек, занятая углеродом в исходных структурах алмаза и лонсдейлита, расщепляется сначала на 2 (в сфалерите и вюртците), затем на 3 (в халькопирите и кубаните).

# Лонсдейлит

Dame *Kathleen Lonsdale* (1903-1971)

- In 1945 she became the first woman elected to the Royal Society of London,
- in 1956 she was created Dame of the British Empire

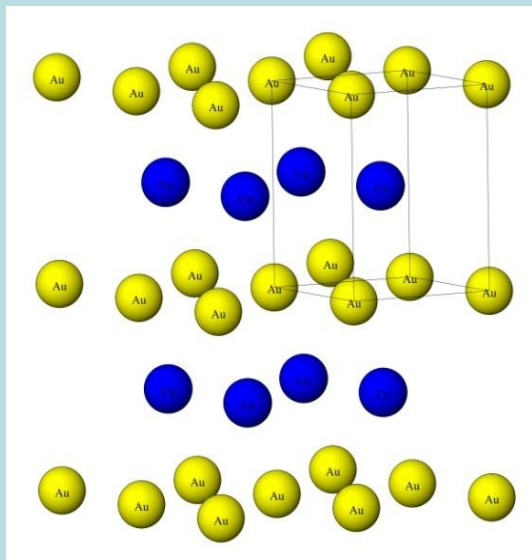


# Упорядочение. Сверхструктуры

Если состав фазы с производной структурой тот же, что и у исходной, то такой переход от прототипа к производной структуре принято называть образованием *сверхструктуры*.

# Сверхструктуры

Он сводится к упорядочению атомов в структуре твердого раствора. Классическим примером является полиморфный переход ниже критической точки в  $408^\circ\text{C}$  сплава (Cu,Au) со случайным размещением Cu и Au по узлам гранецентрированной кубической ячейки с соотношением атомов 1:1 в сверхструктуру тетрагональной симметрии с послойным чередованием атомов обоих сортов



Послойное упорядочение атомов в твердом растворе (Cu,Au) как пример образования сверхструктуры CuAu. Выделена тетрагональная ячейка упорядоченной структуры.

# Сверхструктуры

Другой, хорошо известный в минералогии пример - упорядочение атомов Al и Si в структуре калиевого полевого шпата с переходом от моноклинного санидина к триклинному микроклину через структуру ортоклаза с промежуточной степенью упорядочения.

## Геоспидометрия

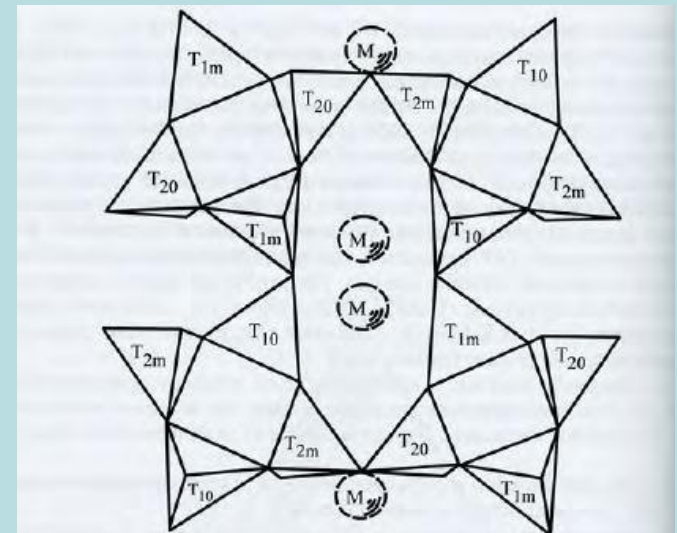


Рис. 1.87. Структура триклинного полевого шпата в проекции на кристаллографическую плоскость (201), показывающая четыре типа кремне-алюмоокислородных тетраэдров, по которым возможно упорядочение Si и Al. X – катионы K, Na и Ca.



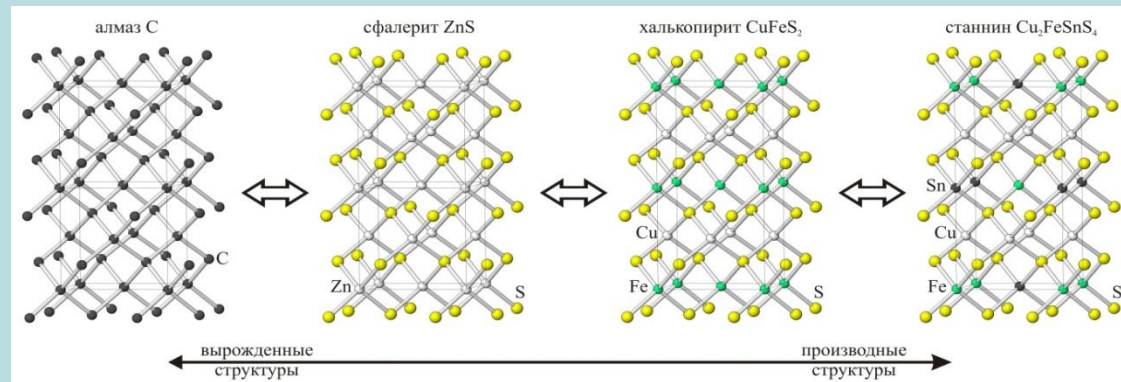
## *2. Структурный прототип*

Усложнение прототипа может происходить путем изменений метрических характеристик структуры (смещением атомов из частных позиций, искажением параметров ячейки).

Так, моноклинная структура CrS, ромбические структуры MnP и NiP являются результатом той или иной деформации прототипной гексагональной структуры никелина NiAs. Структура SnS является ромбически, а SnSe - ромбоэдрически искаженными формами структуры типа NaCl и т. д. Такие «почти симметричные» относительно некоторой исходной группы симметрии структуры называют *псевдосимметричными*.



Более точное количественное определение псевдосимметрии кристаллических структур можно дать, если рассматривать кристалл не как набор точек, а как непрерывную *функцию распределения электронной плотности в кристалле*



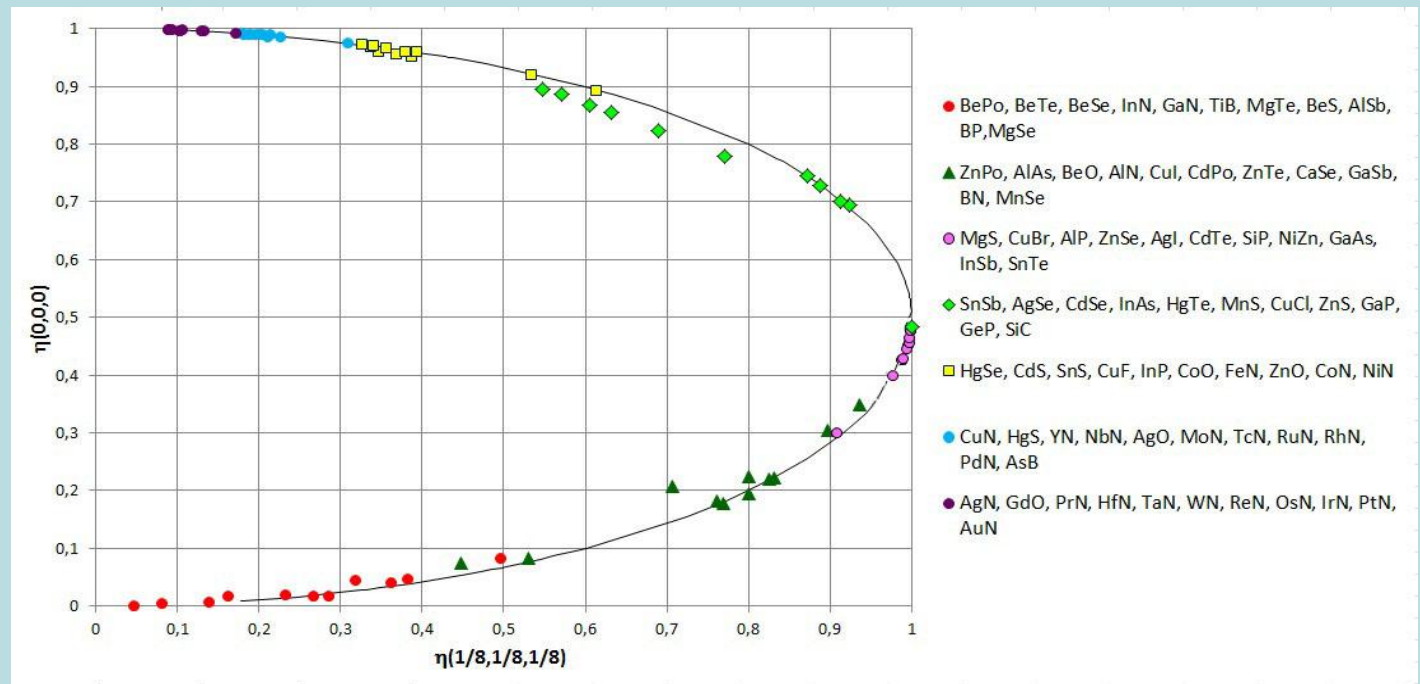
Если рассмотреть с этих позиций ряд производных структур, изображенных на рис. то можно сказать, что значительная часть структуры халькопирита инвариантна (неизменна) относительно переноса на вектор, равный половине ребра элементарной ячейки. Кроме того, значительная часть функции  $\rho(\vec{r})$  инвариантна относительно переноса и на вектор  $0\ 0\ 0 \rightarrow \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ 0$ , который для структуры сфалерита был бы «чистой» F-трансляцией. Количественное определение параметров псевдосимметричности возможно как на основании анализа функции  $\rho(\vec{r})$ , так и на простейших точечных моделях атомной структуры.

В этом случае мерой псевдосимметричности служит величина, определяемая отклонением отдельных точек-атомов от некоторых симметричных позиций. Алгоритм, основанный на таком анализе атомных смещений реализован в программе **PSEUDO**, которая является частью кристаллографического сервера Бильбао <http://www.cryst.ehu.es/>. Для более точного определения меры псевдосимметричности с учетом функции  $\rho(\vec{r})$  используются функционалы  $\eta(\rho(\vec{r}))$ , подробно описанные в работах [Чупрунов и др. 1988; Чупрунов, 2015]. Описанный подход реализован в программе **PSEUDOSYMMETRY** [Сомов и Чупрунов, 2014].

Рассмотрим в качестве первого примера результаты анализа псевдосимметричных соотношений для структурного типа сфалерита. Кристаллические структуры, принадлежащие этому структурному типу содержат в элементарной ячейке два независимых атома с атомными номерами  $Z1$  и  $Z2$  в частных позициях группы  $Fm-3m$ :

Позиция	Симметрия позиции	Координаты			
$4a$	$-43m$	$0\ 0\ 0$	$\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ 0$	$\frac{1}{2}\ 0\ \frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ 0$
$4c$	$-43m$	$\frac{1}{4}\ \frac{1}{4}\ \frac{1}{4}$	$\frac{3}{4}\ \frac{3}{4}\ \frac{1}{4}$	$\frac{3}{4}\ \frac{1}{4}\ \frac{3}{4}$	$\frac{1}{4}\ \frac{3}{4}\ \frac{3}{4}$

На рис. представлена двумерная диаграмма степени инвариантности функции при отражении в центрах инверсии  $(000)$  и  $(1/8 \ 1/8 \ 1/8)$  для различных псевдосимметричных кристаллов структурного типа сфалерита

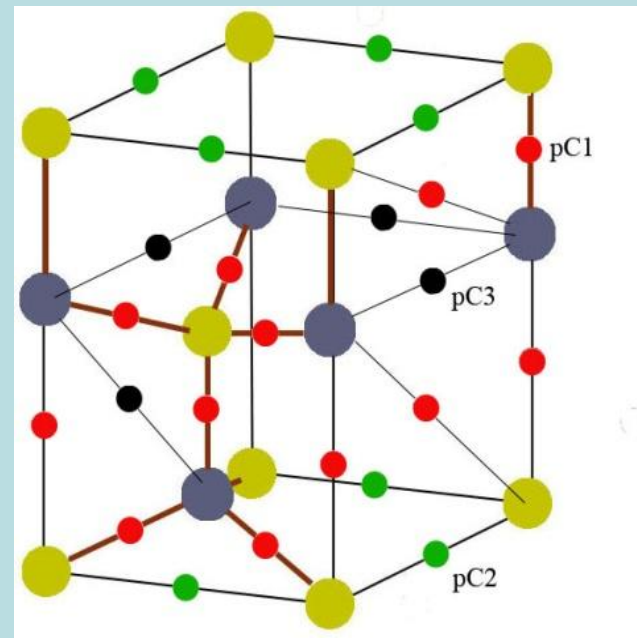


$\eta$  -диаграмма структурного типа сфалерита для степени инвариантности 77 атомных структур относительно инверсии в точках  $(000)$  и  $(1/8, 1/8, 1/8)$  [Чупрунов, 2015]. Сплошная линия – расчет в приближении точечных атомов

В качестве второго примера разберем результаты анализа псевдосимметричных соотношений для структурного типа вюрцита, который описывается пространственной группой  $R\bar{6}_3mc$  и описывается как гексагональная плотнейшая упаковка анионов с заполнением половины тетраэдрических пустот одной ориентации катионами. Элементарная ячейка этого структурного типа содержит два аниона X (атомы серы) и два катиона A (атомы цинка), которые располагаются по частным правильным системам точек  $2b$  с разными значениями свободного параметра  $z$ :  $1/3$   $2/3$   $z$  и  $2/3$   $1/3$   $z+1/2$ . Для одного из атомов величина  $z$  полагается равной нулю, а для другого – приближаться к высоте тетраэдрической пустоты в двухслойной ПУ =  $3/8$  (0,375).

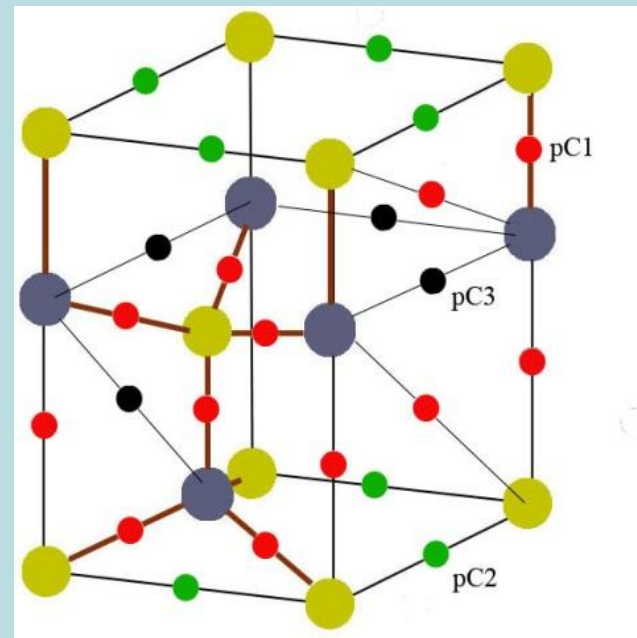
Расположение трех типов центров псевдоинверсии в элементарной ячейке кристаллов этого структурного типа приведено на рис. Согласно Чупрунову структурный тип вюрцита, характеризуется наличием трех типов центров псевдоинверсии.

Первый тип, обозначаемый на рис как pC1 (8 центров на ячейку), соответствует случаю, когда центры атомов А при действии операции инверсии накладываются на центры атомов Х и наоборот. Эти центры лежат на серединах связей и на серединах отрезков, соединяющих центры валентно несвязанных атомов А и Х



Расположение трех типов центров псевдоинверсии в элементарной ячейке кристаллов этого структурного типа приведено на рис. Согласно Чупрунову структурный тип вюрцита, характеризуется наличием трех типов центров псевдоинверсии.

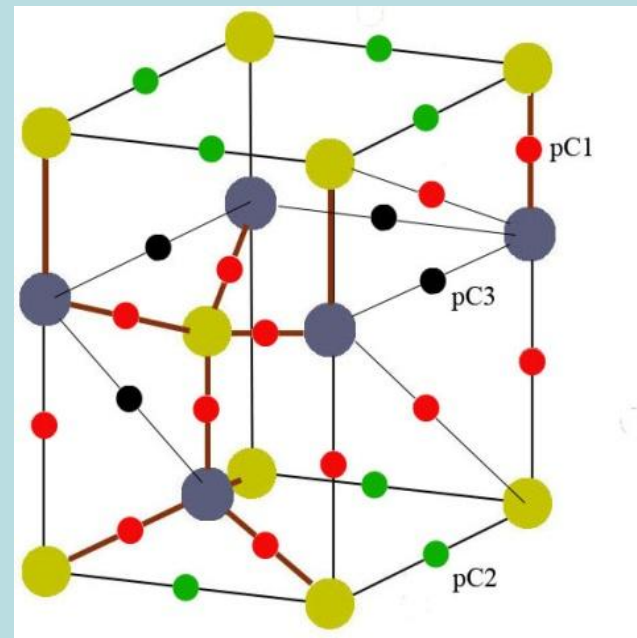
Второй тип центров инверсии  $pC2$  (2 центра на ячейку), соответствует центрам инверсии подрешетки атомов А, и лежит на серединах отрезков, соединяющих эти атомы.

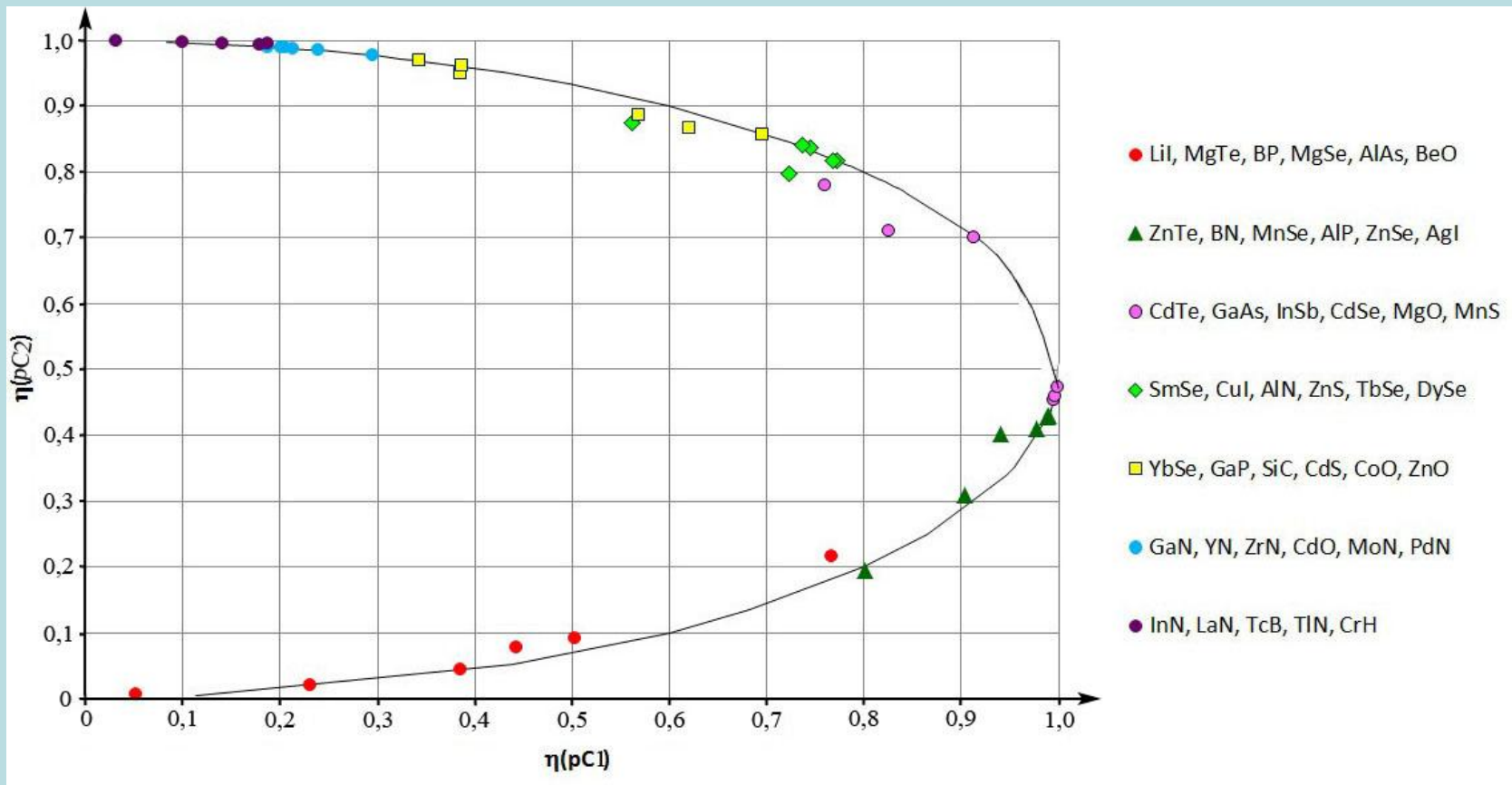




Расположение трех типов центров псевдоинверсии в элементарной ячейке кристаллов этого структурного типа приведено на рис. Согласно Чупрунову структурный тип вюрцита, характеризуется наличием трех типов центров псевдоинверсии.

Третий тип центров псевдоинверсии  $pC3$  (2 центра на ячейку), соответствует центрам инверсии подрешетки атомов X, и лежит на серединах отрезков, соединяющих атомы X.

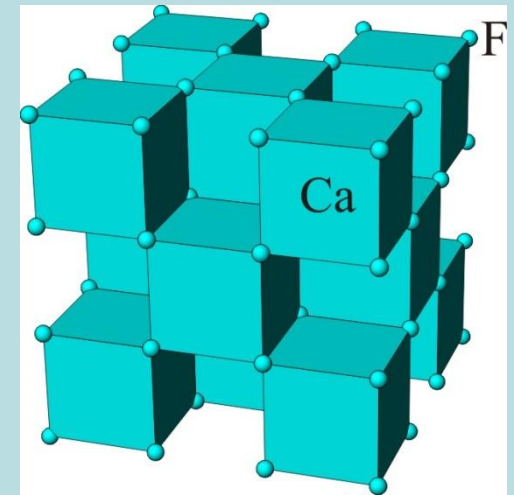




$\eta$  -диаграмма структурного типа вюрцита для степени инвариантности относительно 2 центров вседоинверсии 41 атомных структур [Чупрунов, 2015]. Сплошная линия – расчет в приближении точечных атомов

# Производные (вторичные) мотивы

Особенно благоприятной для построения различных производных (вторичных) мотивов является структурный тип флюорита, причем как во фторидном ( $\text{CaF}_2$ ), так и оксидном ( $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{CeO}_2$ ) варианте химических составов

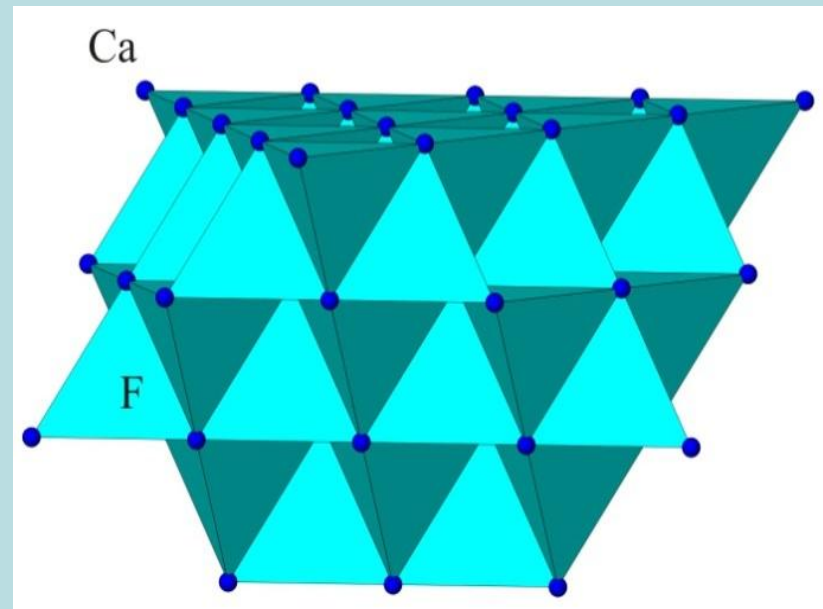
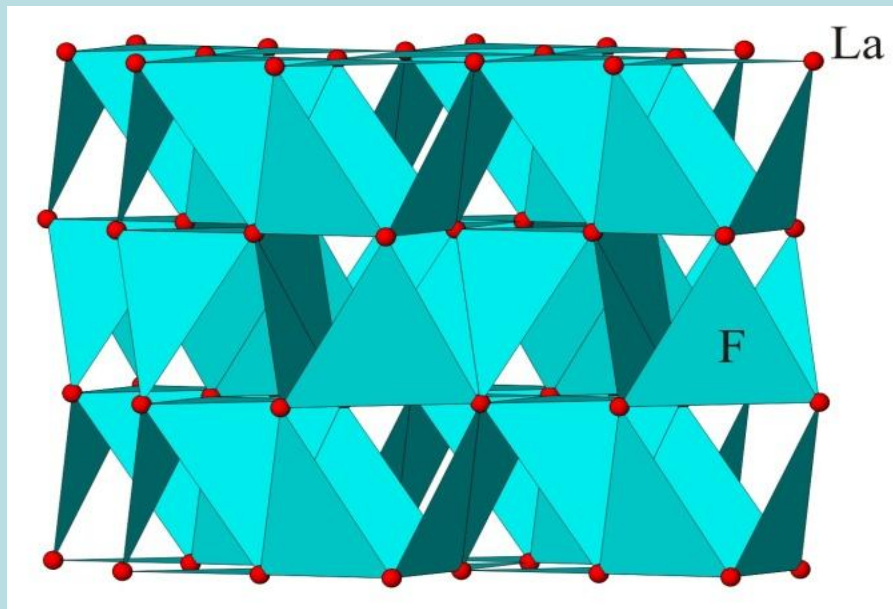


Так, близкородственными структуре флюорита являются тригональный *тисонит*  $\text{LaF}_3$  и ромбический  $\beta\text{-YF}_3$ . Если в этих структурах в роли ведущих ионов, выстраивающих достаточно плотную упаковку, рассмотреть не анионы, как обычно, а достаточно крупные катионы  $\text{Y}^{3+}$  и  $\text{La}^{3+}$ , то обнаружится, что они образуют гексагональную (двухслойную) упаковку с заполнением  $3/8$  тригональных пустот анионами  $\text{F}^-$

## Производные (вторичные) мотивы

Во флюорите катионы Ca в таком представлении образуют кубическую трехслойную плотнейшую упаковку, при этом ионы F<sup>-</sup> смещаются из тригональных в тетраэдрические пустоты, занимая их полностью. Родственность этих структур (LaF<sub>3</sub> и β-YF<sub>3</sub> можно считать «заполненными» по отношению к флюориту, поскольку общее число анионов в «пустотах» в 1,5 раза больше) обеспечивает возможность изоморфизма по следующей схеме:  $2\text{CaF}_2 + \text{F}_2 \leftrightarrow 2\text{LaF}_3$  с образованием многочисленных промежуточных составов

# Производные (вторичные) мотивы



Структура тисонита в  
анион-центрированном  
аспекте

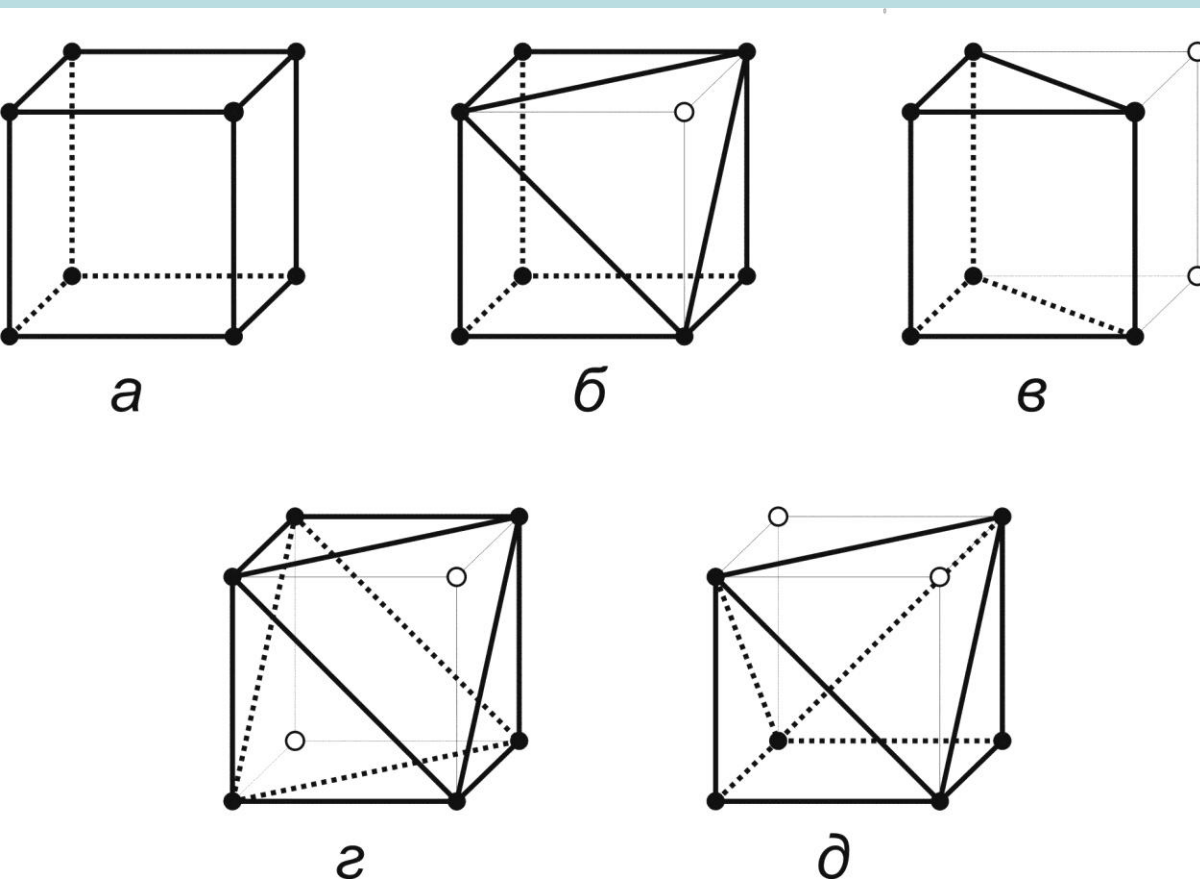
Структура флюорита в  
анион-центрированном  
аспекте

Родство структур  $\text{CaF}_2$  и  $\text{LaF}_3$ ,  $\text{YF}_3$  сказывается в образовании между ними твердых растворов  $\text{Ca}_{1-x}\text{Ln}_x\text{F}_{2+x}$  (Ln – лантаноид). Этот случай был назван В. М. Гольдшмидтом изоморфизмом с заполнением пространства (ср. - заполненные структуры) из-за появления в пустых кубах структуры флюорита добавочных ионов  $\text{F}^-$ .

Подобным образом становятся объяснимыми и обычные твердые растворы  $\text{ZrO}_2(\text{CeO}_2, \text{UO}_2) - \text{Ln}_2\text{O}_3$ , которые, однако, приводят к образованию дефектных структур (вакансии в кислородных позициях).

# Интересный анализ гомологических связей в группе флюоритоподобных структур дал Н.В. Белов

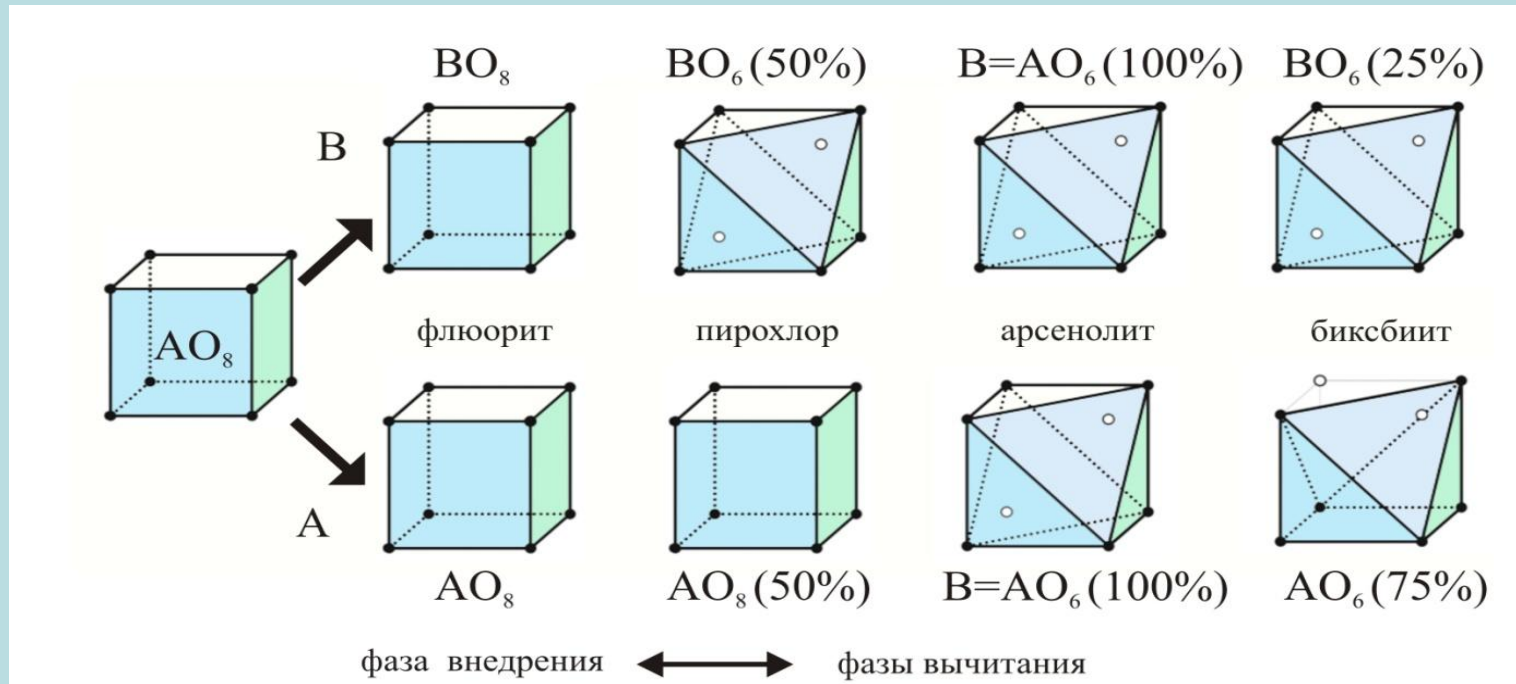
Рассмотрим флюорит, пироклоры с общей формулой  $A_2B_2X_7$ , сенармонтит  $Sb_2O_3$  и арсенолит  $As_2O_3$ , биксбиит  $(Mn, Fe)_2O_3$



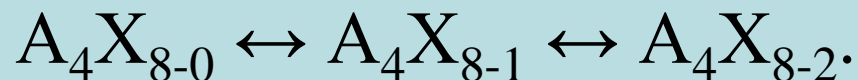
Многогранники, возникающие из куба за счет усечения вершин (удаления анионов):  
а - куб,  
б - семивершинник,  
в - тригональная призма,  
г - уплощенный октаэдр,  
д - шестивершинник с одной квадратной гранью.



# Гомологические связи в группе флюоритоподобных структур



Общая схема гомологического ряда дефектных структур на основе флюорита



# Гомологические связи в группе флюоритоподобных структур

В структуре *пироклоров* в половине кубов срезаны две вершины и из них получились уплощенные октаэдры. В сохранившихся кубах располагаются более крупные катионы Ca, Na, TR, а в уплощенных октаэдрах – более мелкие (Nb, Ta, Ti и др.).

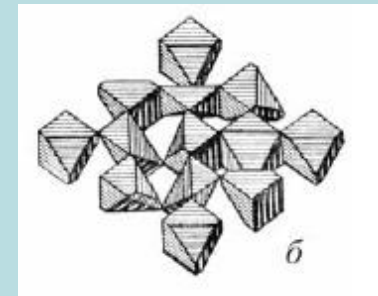
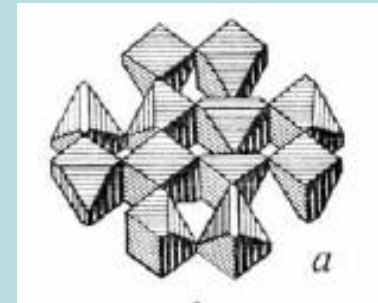
В структуре *сенармонтита*  $Sb_2O_3$  - *арсенолита*  $As_2O_3$  все кубы структуры флюорита срезаны до уплощенных октаэдров. Внутри каждого четырех уплощенных октаэдров образуется крупный правильный пустой октаэдр. Атомы Sb(As) несколько сдвинуты из центров уплощенных октаэдров к тому из оснований, которое является гранью крупного пустого октаэдра.

# Гомологические связи в группе флюоритоподобных структур

В структуре *биксбиита*  $(\text{Mn,Fe})_2\text{O}_3$  только четверть кубов исходного флюорита срезана по двум вершинам до уплощенного октаэдра. У прочих кубов исходного мотива  $\text{CaF}_2$  усекаются по две вершины, связанные не телесной диагональю куба, а диагональю одной из его граней. При этом возникает шестивершинник с одной квадратной гранью

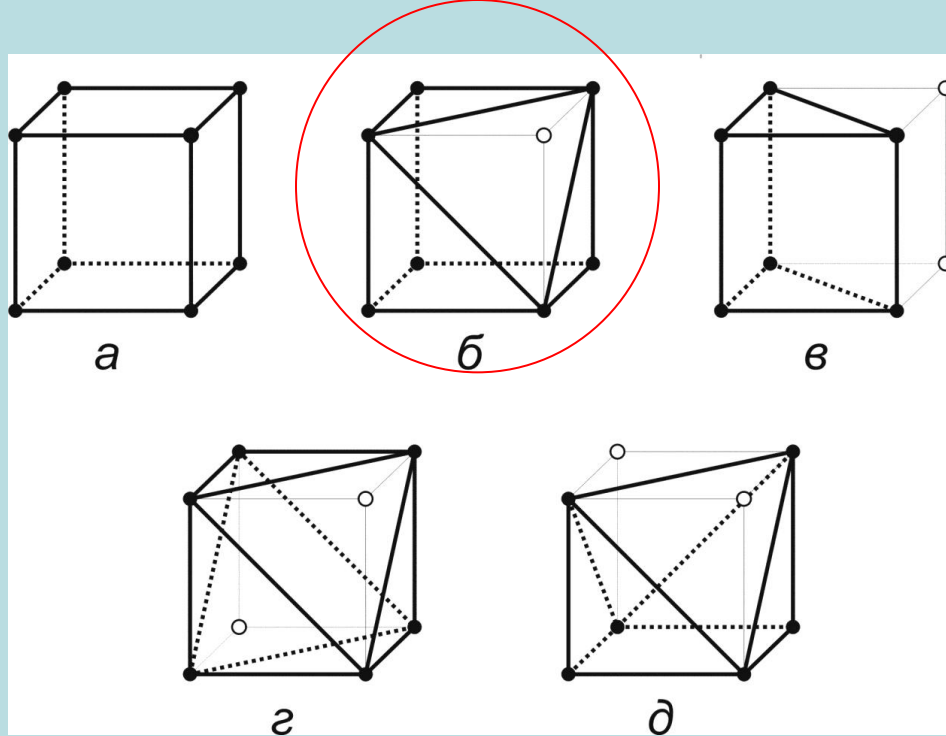
Эти КП располагаются через слой: в одном слое все кубы усечены по диагонали грани

в следующем - половина по телесной диагонали и половина по диагонали грани



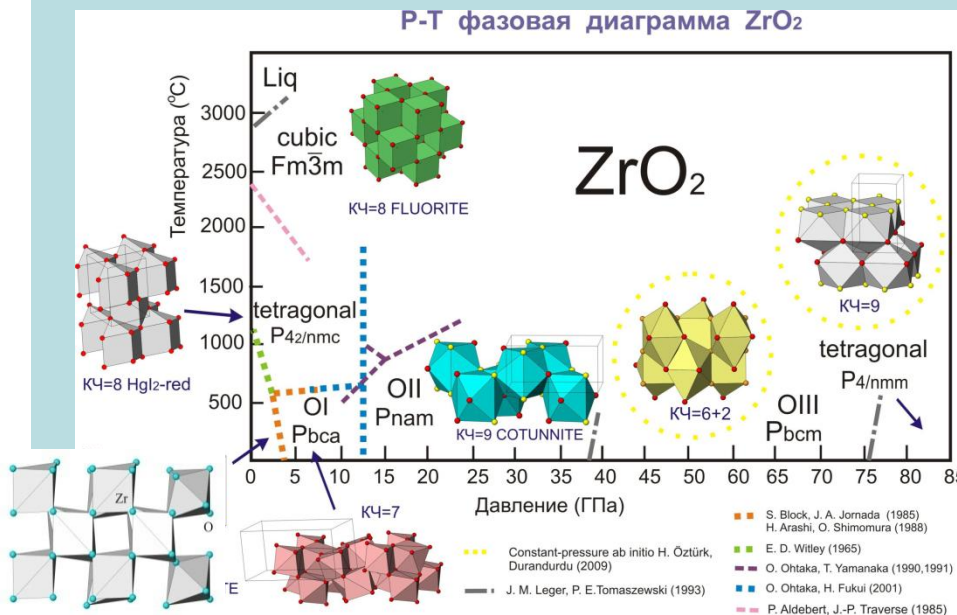
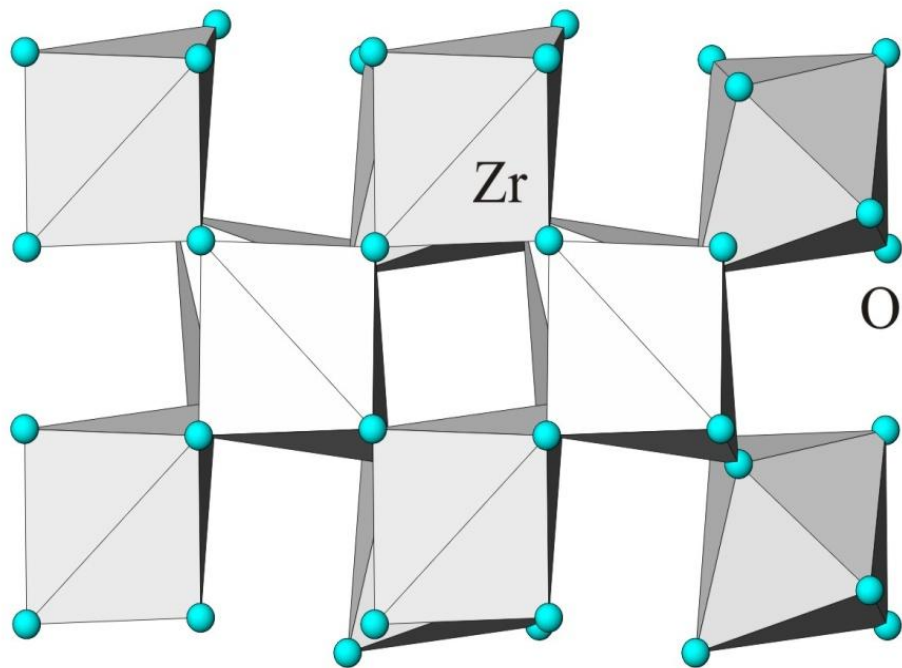
Близкое родство к структуре биксбиита обнаруживает сложный марганцевый оксид *браунит* и один из лунных минералов – *транквилитит* (сложный оксид титана, железа и кремния). Таким образом, можно сказать, что флюоритоподобные структуры оказались чрезвычайно разнообразными и гибкими в выборе вариантов химического наполнения.

Гомологическое родство вышеперечисленных структурных типов проявляется не только в геометрическом сходстве полиэдров, но сказывается и на возможности образования между ними протяженных твердых растворов при закономерном изменении химического состава.



Отметим, что вариант «б», представленный на рис. также физически реализуется в кристаллической структуре одной из многочисленных модификаций  $ZrO_2$  - бадделеите

В этой структуре укладка  $ZrO_7$ -полиэдров, связанных между собой вершинами и ребрами, осуществляется колонками в шахматном порядке, что позволяет рассматривать этот структурный тип как переходный от флюорита к рутилу  $TiO_2$ , в котором сходным образом происходит сочленение октаэдров  $TiO_6$ .



Как видно из формулы соотношение катионов и анионов равно 1:2, что не позволяет рассматривать бадделеит в  $A_4X_{8-0} \leftrightarrow A_4X_{8-1} \leftrightarrow A_4X_{8-2}$  гомологическом ряду. Поскольку КЧ Zr в бадделеите равно 7, то такой ZrO<sub>7</sub>-многогранник имеет два разных сорта кислородных вершин и два набора Zr-O межатомных расстояний.