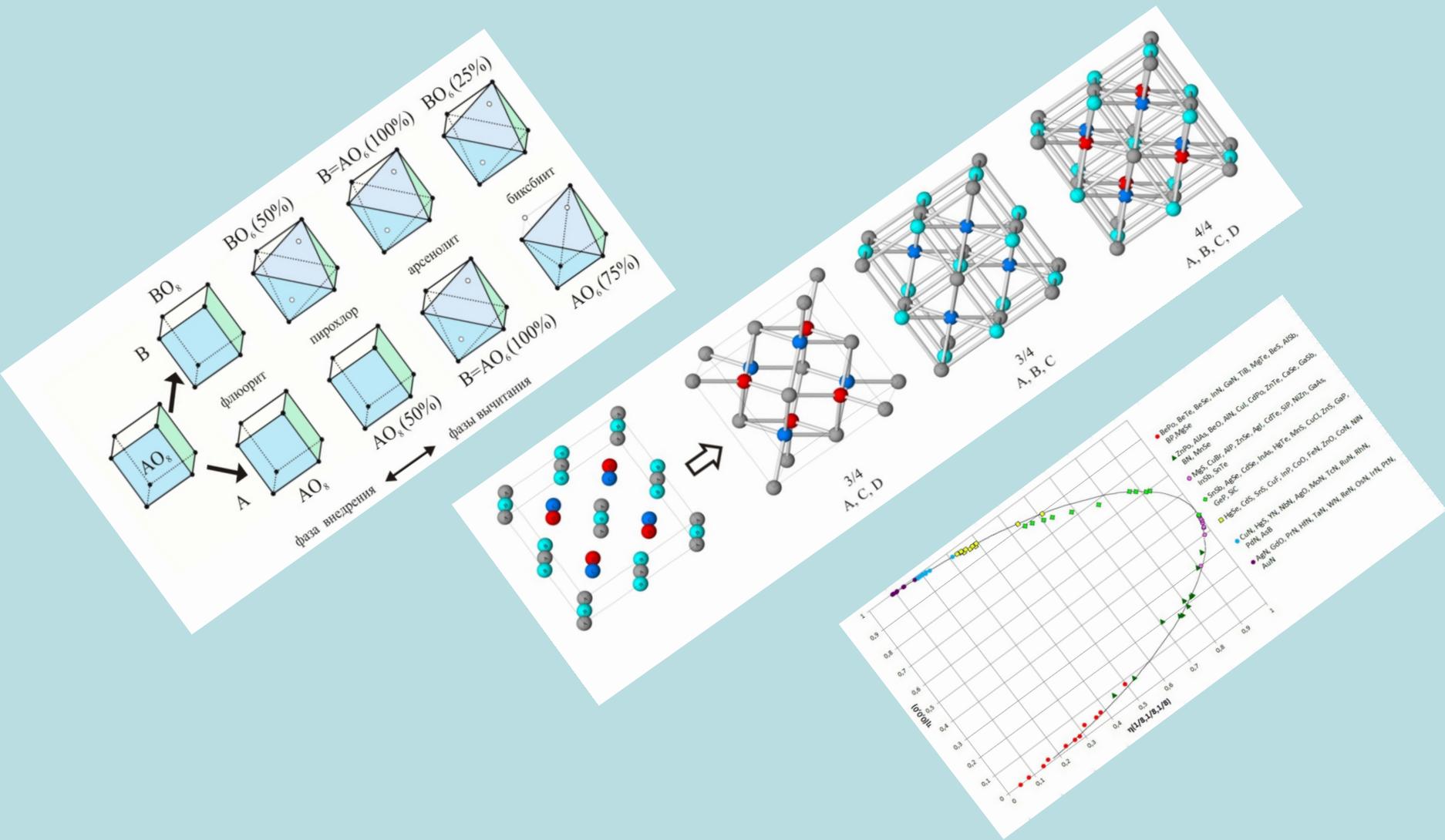


ЛЕКЦИЯ

Структурная гомология



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

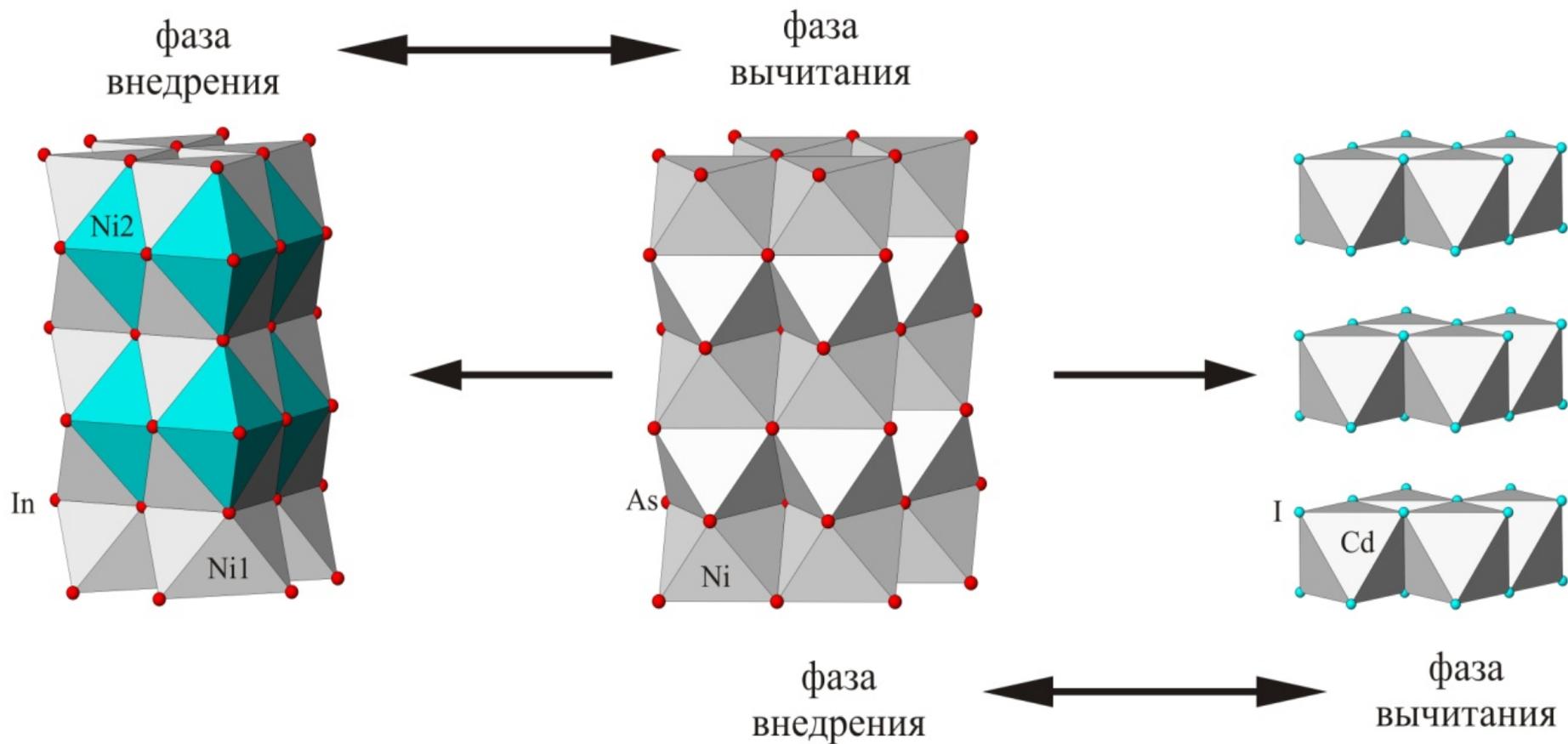
1. Гомологические ряды структур вычитания и внедрения

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 CdI_2 - NiAs - Ni_2In . 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 NiAs как основную (исходную), то структуру типа Ni_2In можно считать «заполненной», или *фазой внедрения*, по отношению к ней, а структуру типа CdI_2 «дефектной» структурой, или *фазой вычитания*.



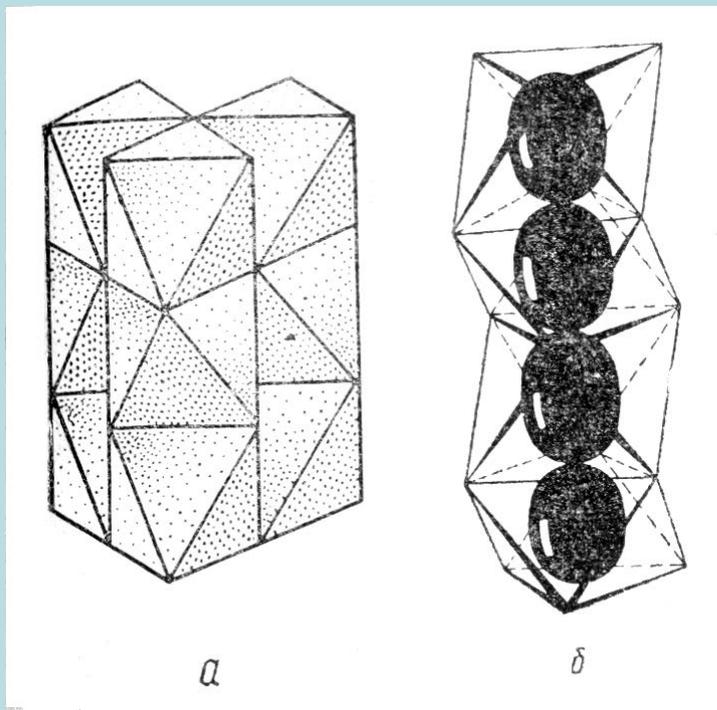
Гомологические связи вычитания-внедрения в ряду структурных типов



Оказывается возможным *непрерывный переход*
от структуры типа CdI_2 к структуре типа Ni_2In
через структуру типа NiAs в системах:
 Ni-Te , Ni-Sb , Ni-Sn и 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 Fe_{1-x}S являются дефектными производными структуры типа никелина NiAs - троилита FeS



Фазы вычитания и внедрения (дефектные и заполненные структуры)

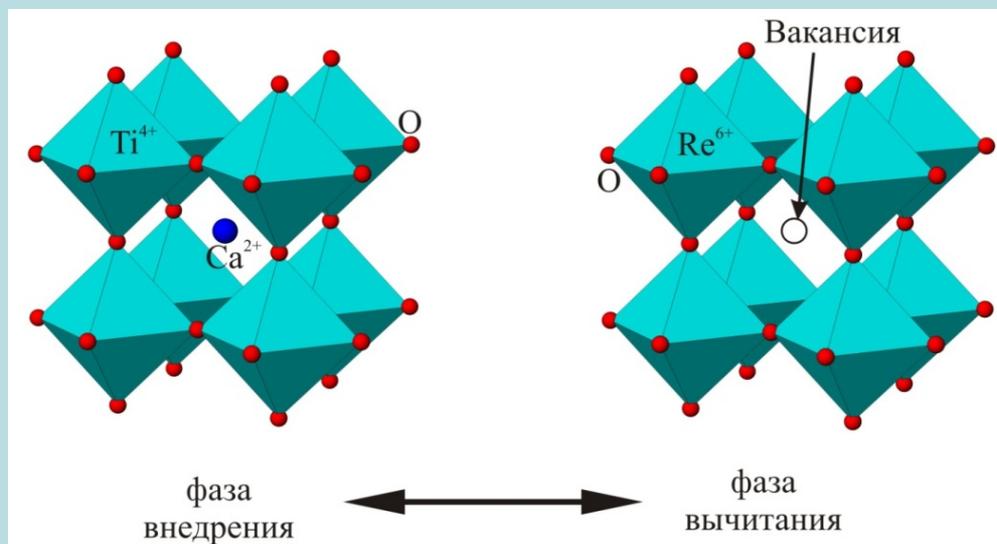
Тут необходимо заметить, что **троилит** – бездефектный сульфид железа FeS обнаружен исключительно в метеоритном веществе и нестабилен в окислительно-восстановительных условиях Земной поверхности. Поэтому земной пирротин Fe_{1-x}S всегда содержит железо в частично окисленном состоянии, его средняя валентность 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), Fe_9S_{10} (90% октаэдров заполнено) - гексагональные, а клинопирротин Fe_7S_8 (88 % октаэдров заполнено) является моноклинным искажением структуры троилита.

Фазы вычитания и внедрения (дефектные и заполненные структуры)

Ряд заполненных структур приводит от структуры типа ReO_3 к структуре типа перовскита в случае натрий (калий, цезий)-вольфрамовых бронз.



Структура WO_3 (тип ReO_3) геометрически подобна структуре CaTiO_3 (связанные вершинами октаэдры), но позиции крупного катиона в ней вакантны. В них и внедряются атомы Na, и при составе 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

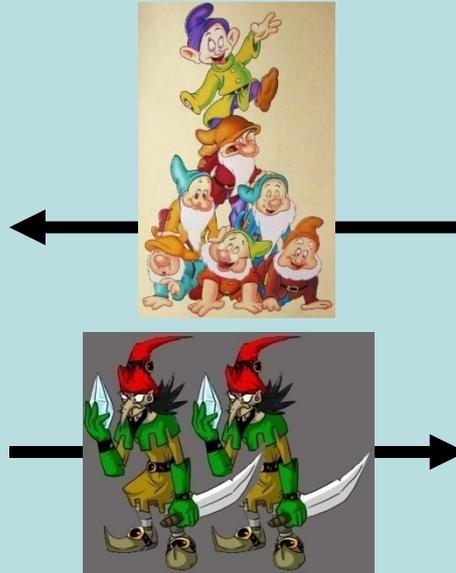
Пришли злые гномы



Злые гномы делают
структуры
вырожденными

Понятие производных и вырожденных структур

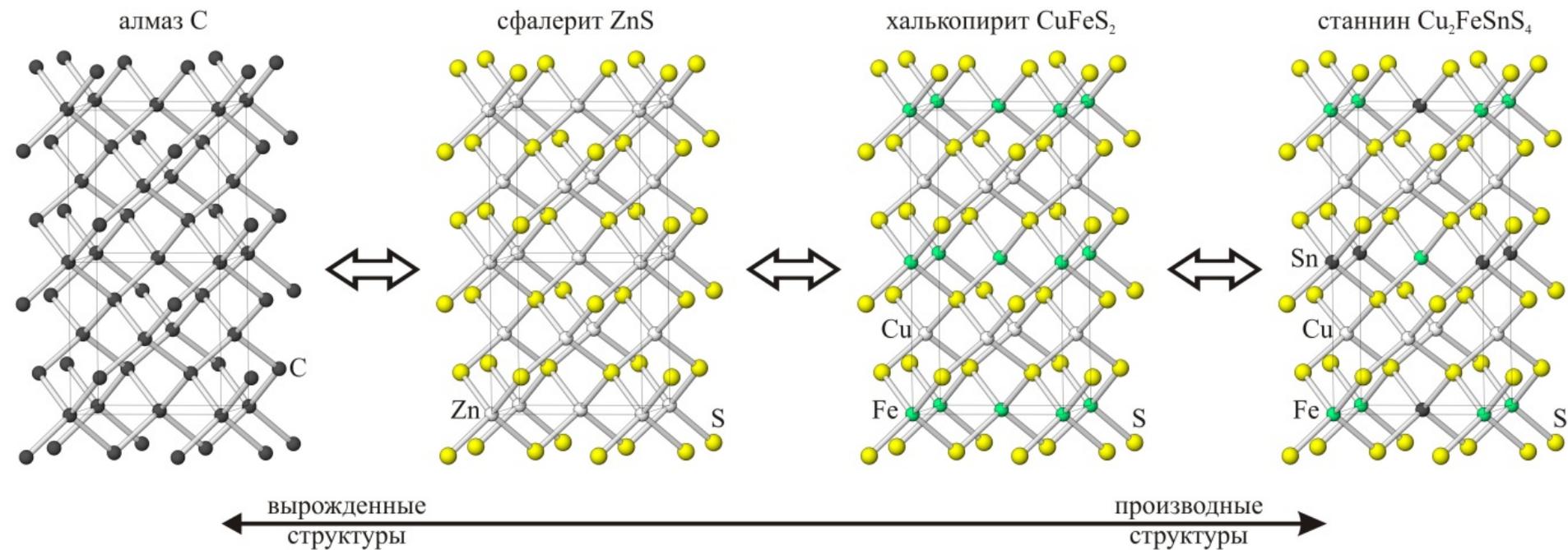
Сфалерит



Алмаз!

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

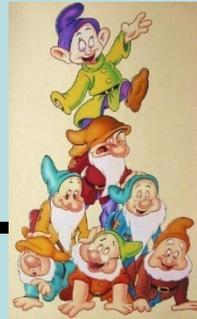
Симметрия в этом ряду понижается от кубической (алмаз, сфалерит) до тетрагональной.



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

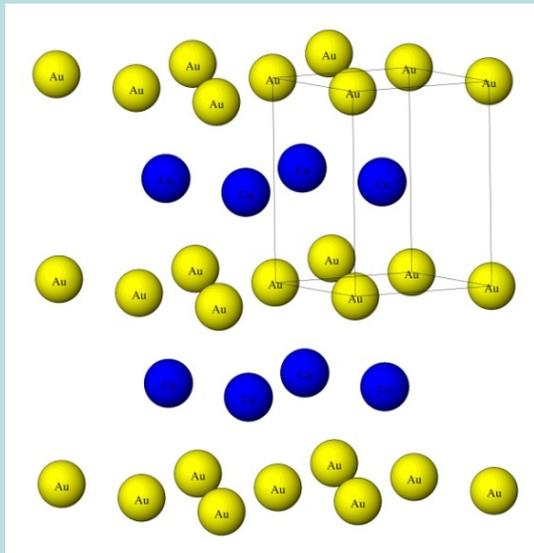


Упорядочение. Сверхструктуры

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°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

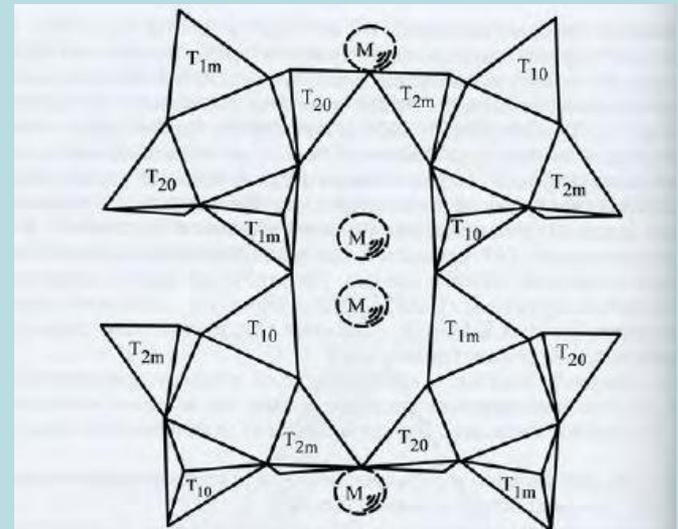


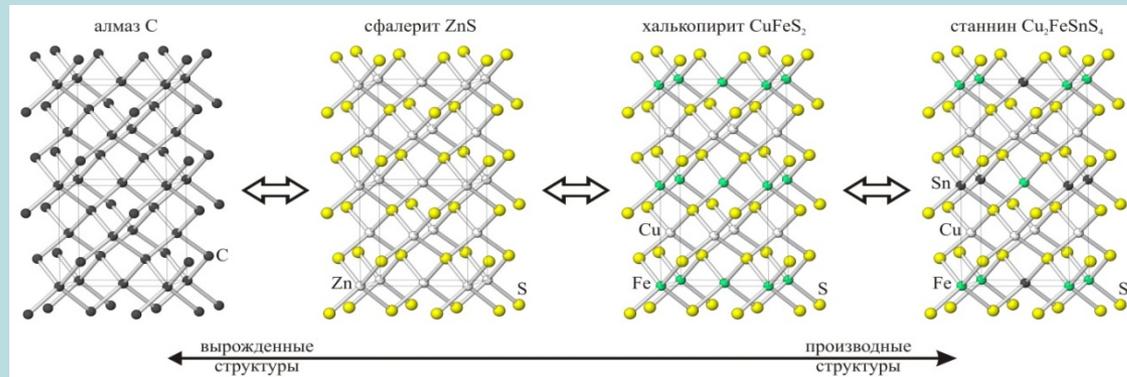
Рис. 1.87. Структура триклинного полевого шпата в проекции на кристаллографическую плоскость (201), показывающая четыре типа кремне-алюмокислородных тетраэдров, по которым возможно упорядочение Si и Al. X – катионы K, Na и Ca.

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**



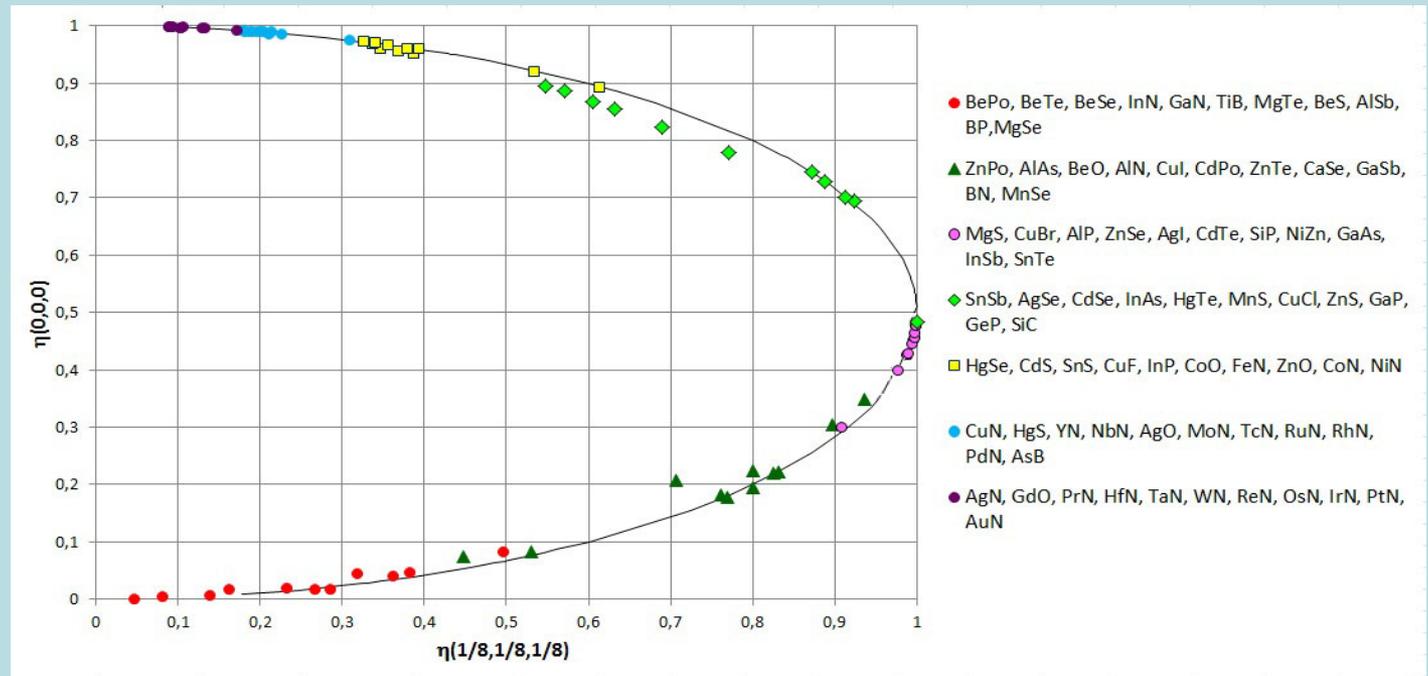
Если рассмотреть с этих позиций ряд производных структур, изображенных на рис. то можно сказать, что значительная часть структуры халькопирита инвариантна (неизменна) относительно переноса на вектор, равный половине ребра элементарной ячейки. Кроме того, значительная часть функции $\rho(\vec{r})$ инвариантна 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			
$4a$	$-43m$	$0\ 0\ 0$	$\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ 0$	$\frac{1}{2}\ 0\ \frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ 0$
$4c$	$-43m$	$\frac{1}{4}\ \frac{1}{4}\ \frac{1}{4}$	$\frac{3}{4}\ \frac{3}{4}\ \frac{1}{4}$	$\frac{3}{4}\ \frac{1}{4}\ \frac{3}{4}$	$\frac{1}{4}\ \frac{3}{4}\ \frac{3}{4}$

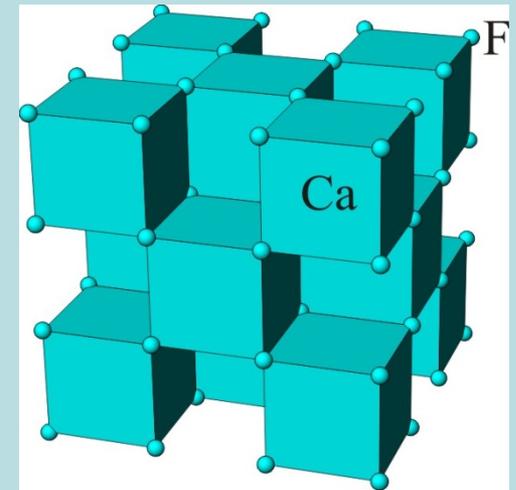
На рис. представлена двумерная диаграмма степени инвариантности функции при отражении в центрах инверсии (000) и $(1/8 \ 1/8 \ 1/8)$ для различных псевдосимметричных кристаллов структурного типа сфалерита



η -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

Производные (вторичные) мотивы

Особенно благоприятной для построения различных производных (вторичных) мотивов является структурный тип флюорита, причем как во фторидном (CaF_2), так и оксидном (ZrO_2 , CeO_2) варианте химических составов

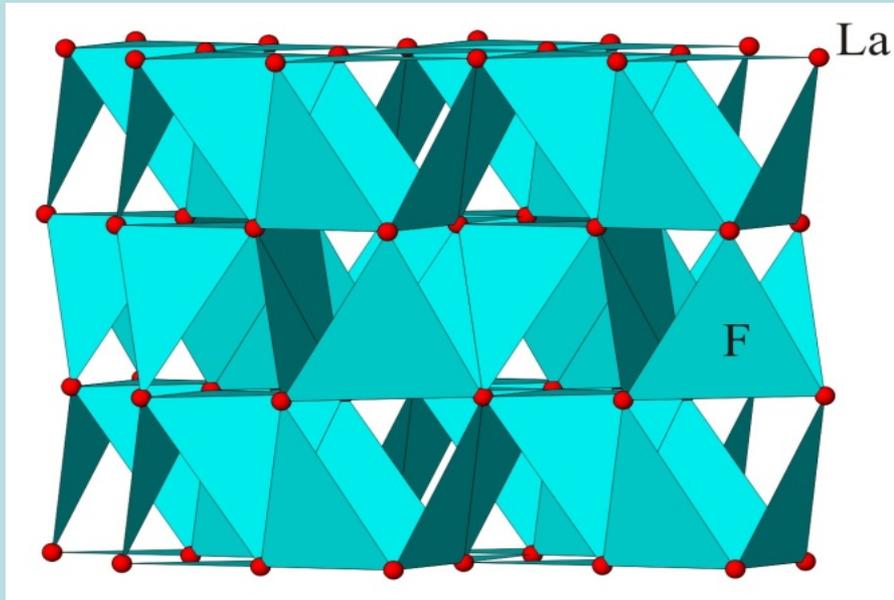


Так, близкородственными структуре флюорита являются тригональный *тисонит* LaF_3 и ромбический $\beta\text{-YF}_3$. Если в этих структурах в роли ведущих ионов, выстраивающих достаточно плотную упаковку, рассмотреть не анионы, как обычно, а достаточно крупные катионы Y^{3+} и La^{3+} , то обнаружится, что они образуют гексагональную (двухслойную) упаковку с заполнением $3/8$ тригональных пустот анионами F^-

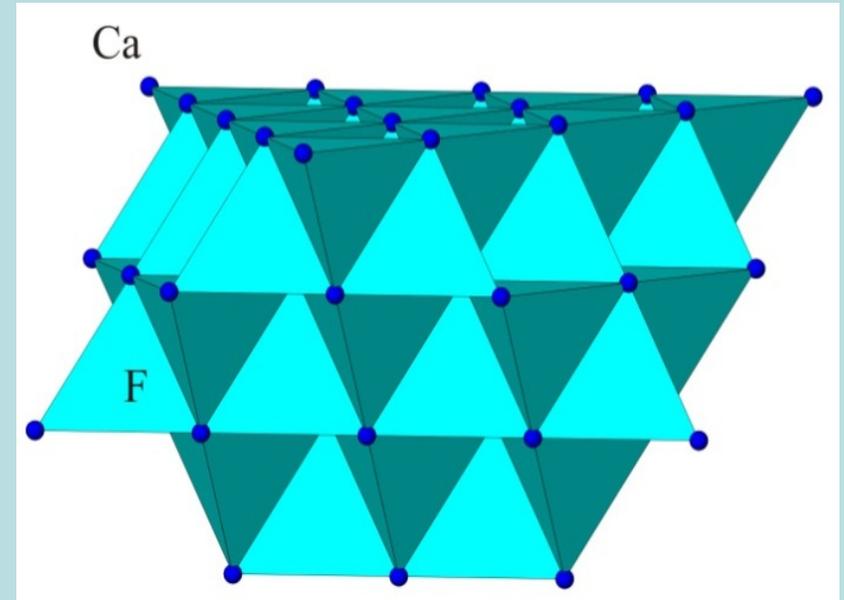
Производные (вторичные) мотивы

Во флюорите катионы Ca в таком представлении образуют кубическую трехслойную плотнейшую упаковку, при этом ионы F⁻ смещаются из тригональных в тетраэдрические пустоты, занимая их полностью. Родственность этих структур (LaF₃ и β-YF₃ 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



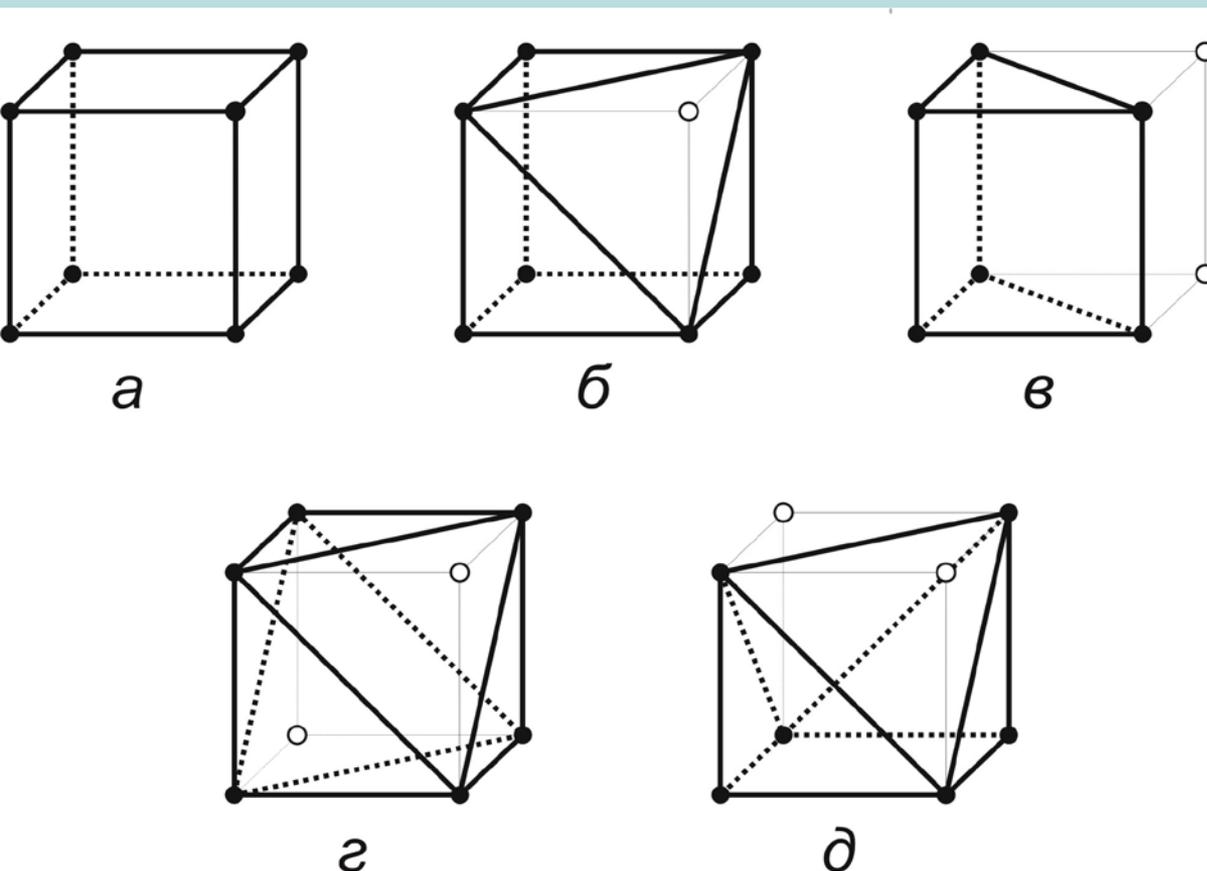
Структура флюорита в
анион-центрированном
аспекте

Родство структур CaF_2 и LaF_3 , 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 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).

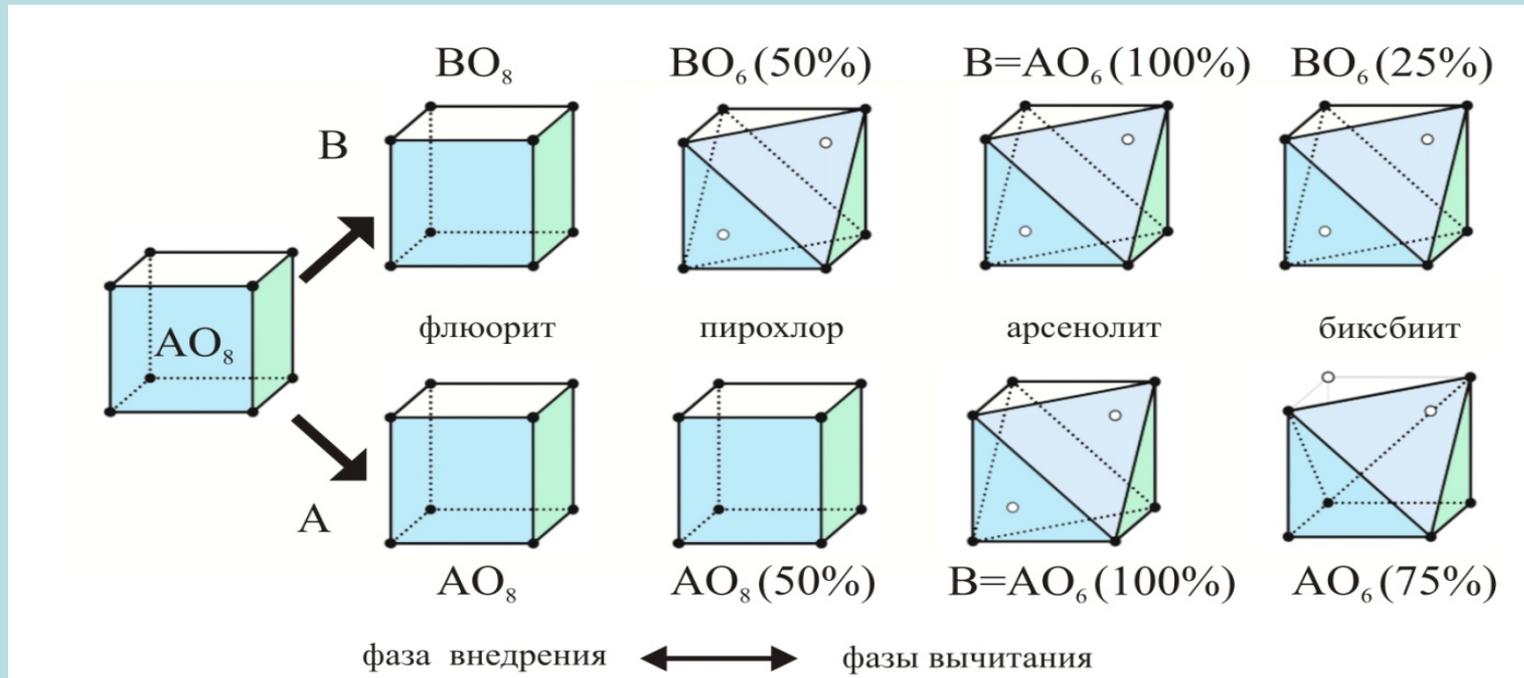
Интересный анализ гомологических связей в группе флюоритоподобных структур дал Н.В. Белов

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):
a - 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.).

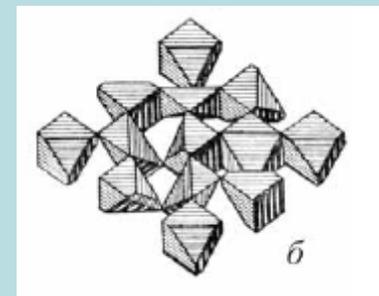
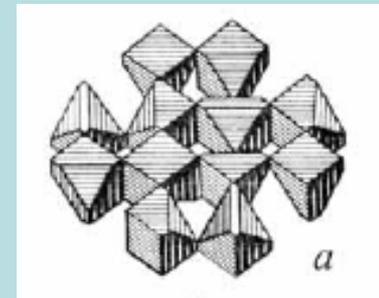
В структуре *сенармонтита* Sb_2O_3 - *арсенолита* As_2O_3 все кубы структуры флюорита срезаны до уплощенных октаэдров. Внутри каждого четырех уплощенных октаэдров образуется крупный правильный пустой октаэдр. Атомы Sb(As) несколько сдвинуты из центров уплощенных октаэдров к тому из оснований, которое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

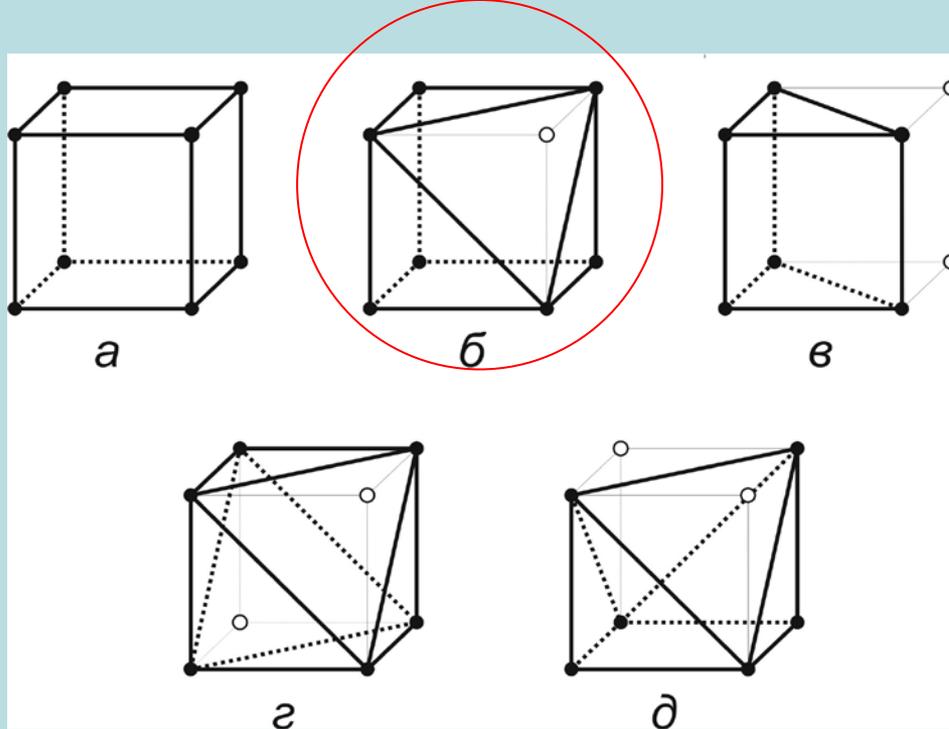
Эти КП располагаются через слой: в одном слое все кубы усечены по диагонали грани

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



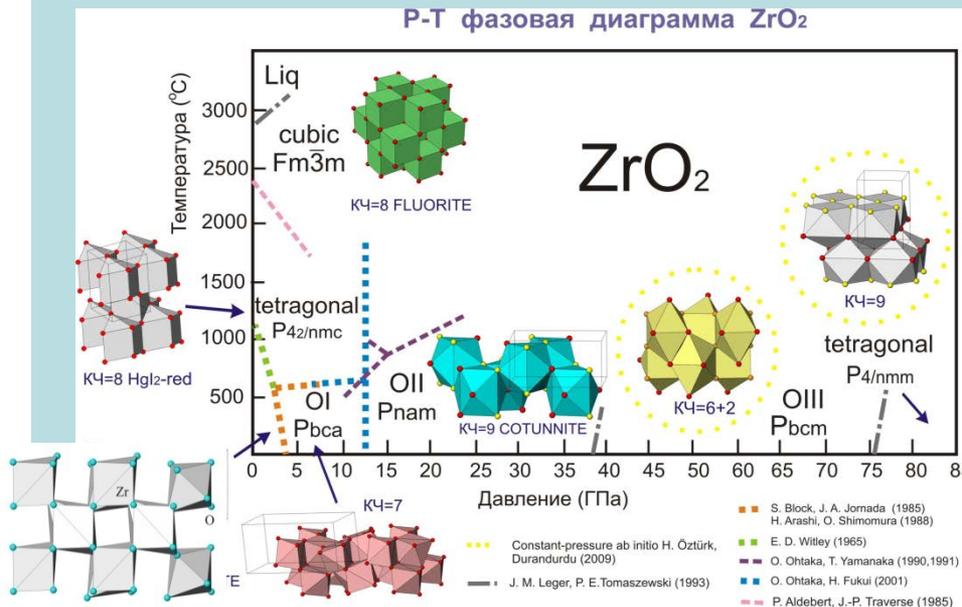
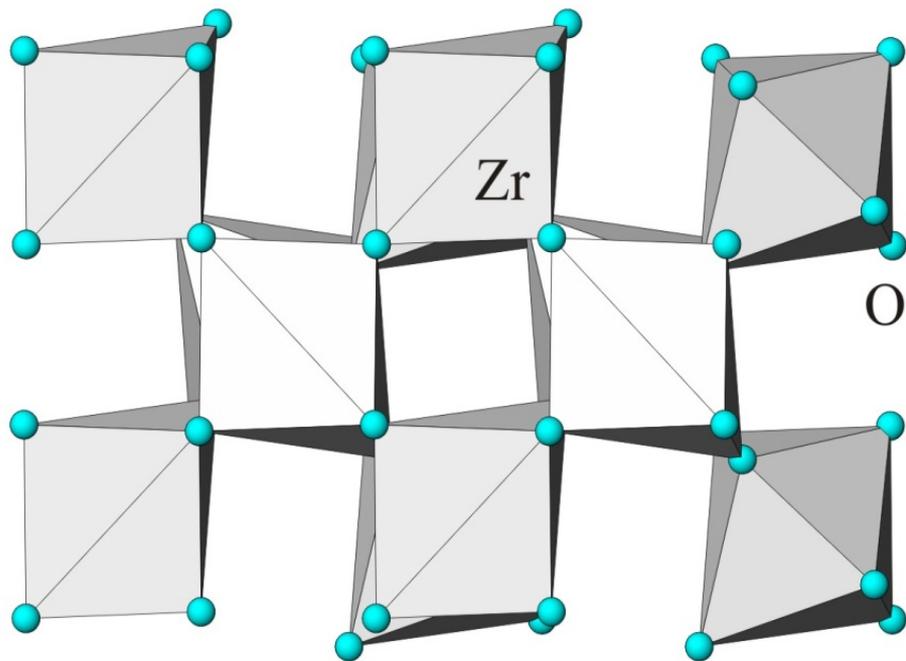
Близкое родство к структуре биксбиита обнаруживает сложный марганцевый оксид *браунит* и один из лунных минералов – *транквиллит* (сложный оксид титана, железа и кремния). Таким образом, можно сказать, что флюоритоподобные структуры оказались чрезвычайно разнообразными и гибкими в выборе вариантов химического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



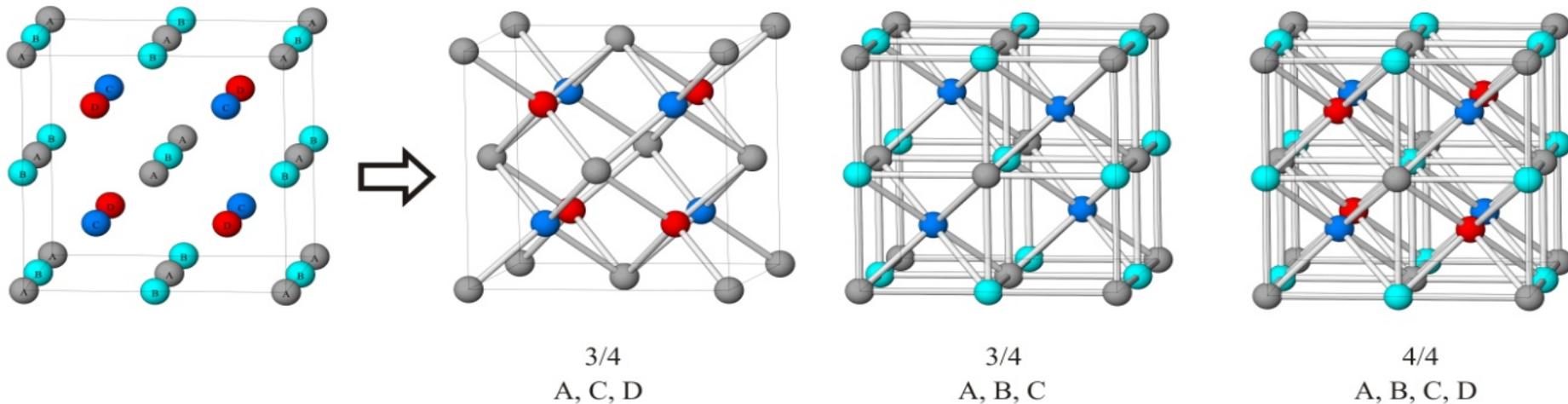
Отметим, что вариант «б», представленный на рис. также физически реализуется в кристаллической структуре одной из многочисленных модификаций ZrO_2 - бадделеите

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 ZrO₇-многогранник имеет два разных сорта кислородных вершин и два набора Zr-O межатомных расстояний.

Антифлюоритовые морфотропные ряды характерны и для интерметаллических соединений. Так, интересную систематику **фаз Цинтля** со структурными типами антифлюорита и его производных представили *Ворошилов и Павлишин* (2011). Взаимосвязь многих соединений этого ряда становится понятной, если рассмотреть их как фазы вычитания от базовой кубической F -ячейки (с сопоставимыми параметрами от 4,6 до 6,7Å), в которой заполнены все 4 высокосимметричные позиции Уайкоффа: А (0,0,0 + F), В (0,5, 0,5, 0,5 + F), С ($\frac{1}{4}$, $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{4}$ + F) и D ($\frac{3}{4}$, $\frac{3}{4}$, $\frac{3}{4}$ + F)

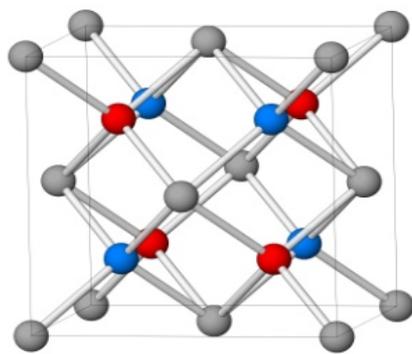
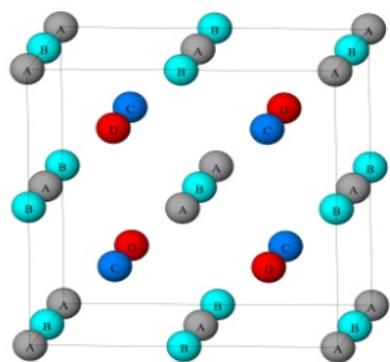


Структурно-позиционная взаимосвязь «антифлюоритового» морфотропного ряда фаз Цинтля, согласно [Ворошилов и Павлишин, 2011]

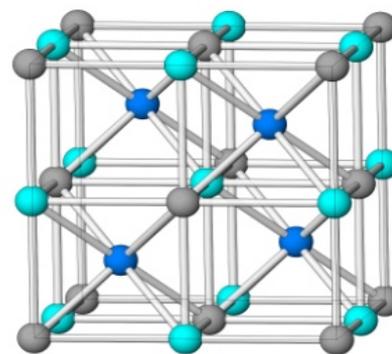
Ф а з ы Ц и н т л я - бинарные, тройные и более сложные соединения, включающие наиболее активных s-металлов с zp-элементами и (металлами и неметаллами) Ша-VIa гр., характеризующиеся образованием групп одинаковых zр элемента. Примеры фаз Цинтля - высшие (CaB_6 с октаэдрическими группировками B_6 и др.), $\text{Li}_{21}\text{Si}_5$, в к-ром м.б. выделены группы $[\text{Li}_{22}\text{Si}_4]^{6+}$ и $[\text{Li}_{20}\text{Si}_6]^{4-}$ и т.д. Особенность фаз Цинтля – гомодесмические связи и перенос заряда от атомов наиболее активных металлов к цепочкам элементов с полуметаллической и неметаллической природой.

Соединение	$a, \text{Å}$	Занятые позиции в структуре				СТ	Диэл. св-ва	
		A (0,0,0 +F)	B (0,5, 0,5, 0,5 +F)	C ($\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$ +F)	D ($\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4}$ +F)			
Li ₂ O	4,61	O	-	Li	Li	антифлюорит	диэлектрик	
Li ₂ S	5,71	S	-	Li	Li			
Li ₂ Se	6,01	Se	-	Li	Li			
Li ₂ Te	6,50	Te	-	Li	Li			
MgLiAs	6,21	As	-	Mg	Li	MgLiSb	полу- проводник	
MgLiSb	6,61	Sb	-	Mg	Li			
MgLiBi	6,75	Bi	-	Mg	Li			
Mg ₂ Sn	6,75	Sn	-	Mg	Mg	антифлюорит		
MgCuSb	6,15	Sb	Mg	Cu	-	MgCuSb		
MgCuBi	6,26	Bi	Mg	Cu	-			
MgCuSn	6,22	Sn	Mg	Cu	-			
MgNiSb	6,04	Sb	Mg	Ni	-			
MgLi ₂ Sn	6,75	Sn	Mg,Li	Mg,Li	Mg,Li	Собств.		металл
MgNi ₂ Sn	6,05	Sn	Mg	Ni	Ni	Cu ₂ MnAl		
Cu ₂ MnAl	5,90	Al	Mn	Cu	Cu	(фазы Гейслера)		
Cu ₃ Sb	6,00	Sb	Cu	Cu	Cu	Собств.		
Cu ₃ Al	5,84	Al	Cu	Cu	Cu			
Fe ₃ Al	5,78	Al	Fe	Fe	Fe			
α -Fe	5,72	Fe	Fe	Fe	Fe		α -Fe	

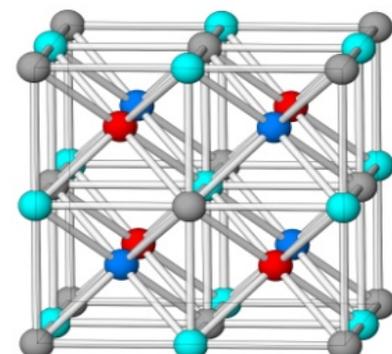
В топологии A, C, D, Vac[B] существуют как типичные диэлектрики (Li_2O -антифлюорит), так и полупроводники (например, Mg_2Sn), характер проводимости конкретного соединения определяется разницей электроотрицательностей атомов в каждом случае



3/4
A, C, D

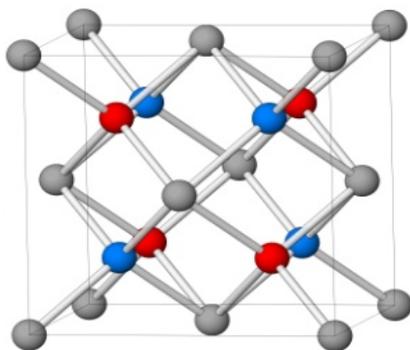
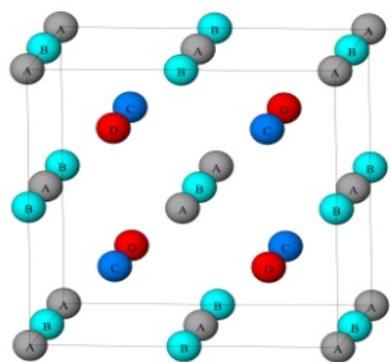


3/4
A, B, C

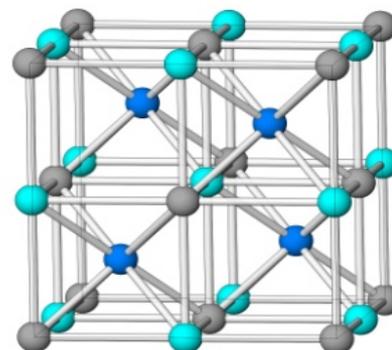


4/4
A, B, C, D

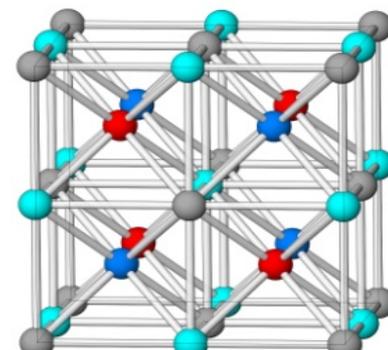
В топологии A, B, C, Vac[D], где средние КЧ больше, чем в предыдущем случае, существуют только полупроводниковые соединения типа MgMX, где M – Cu или Ni, а X – Sn, Sb, Bi.



3/4
A, C, D

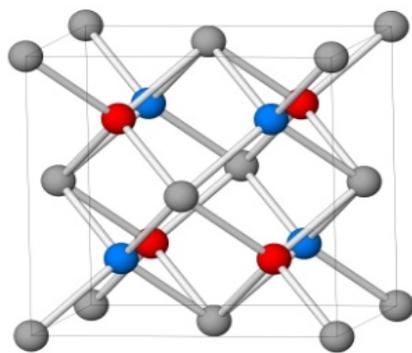
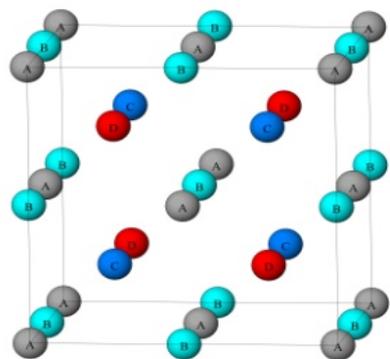


3/4
A, B, C

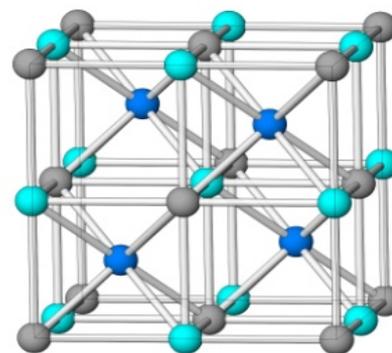


4/4
A, B, C, D

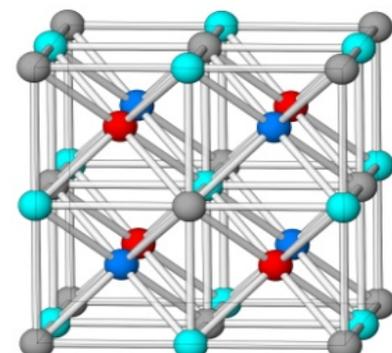
При заполнении всех возможных позиций возрастает степень упаковки, средние КЧ еще повышаются, что приводит к увеличению степени металличности соединения. Поэтому в топологии А, В, С, D полупроводники сменяются на интерметаллиды с металлической проводимостью.



3/4
A, C, D



3/4
A, B, C



4/4
A, B, C, D

Завершает этот морфотропный ряд структурный тип
 α -Fe.

Как и в предыдущих рассмотренных примерах
этот ряд может быть представлен как гомологическое
семейство

с возможностью образования между соседями по
таблице твердых растворов при закономерном изменении
химического состава

Блочные и модулярные структуры

ГОМОЛОГИЧЕСКИЕ СЕРИИ ГИБРИДНЫХ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР

Термин «*гибридные структуры*» был введен Эвансом в 1968 году [Evans et al, 1968] в работе по расшифровке структуры валлериита. Первоначально ими называли только смешаннослойные структуры, построенные из двух строительных слоев, одним из которых является слой октаэдров $\text{Mg}(\text{F},\text{OH})_6$ (так называемый «бруситовый слой» состава $\text{Mg}(\text{F},\text{OH})_2$). Впоследствии этот термин стали использовать и при описании других гомологических серий кристаллических структур, состоящих из нескольких структурных блоков (structural blocks), построенных по общему структурному принципу.

ГОМОЛОГИЧЕСКИЕ СЕРИИ ГИБРИДНЫХ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР

Такие серии структур содержат одни и те же химические элементы в своем составе (но в разных количественных соотношениях) и различаются по размерным характеристикам блоков. Таким образом, гомологическая серия кристаллических структур - это серия, которая может быть выведена из одного базисного структурного блока (basic structural block) на основе определенного принципа его повторяемости. Гомологические серии согласно [Органова, 1989] могут быть разделены на две категории — accretional, или *полисоматические* (серии структур с наращиванием) и серии *изменчиво-соразмерных структур* (variable-fit).

ГОМОЛОГИЧЕСКИЕ СЕРИИ ГИБРИДНЫХ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР

Также встречаются комбинации этих двух категорий. В полисоматических сериях тип строительного блока различной размерности (нанокластер (0-мерный), стержень, балка (1-мерные), слой (2-мерный) и т. д.) и принципы, которые определяют их взаимные соотношения, сохраняются неизменными, но размеры этих блоков меняются с их наращиванием от одного члена серии к другому. Члены такой гомологической серии при определенных условиях [Makovicky, 1989] могут рассматриваться в качестве отдельных минеральных видов.

ГОМОЛОГИЧЕСКИЕ СЕРИИ ГИБРИДНЫХ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР

Гомологическая серия изменчиво-соразмерных структур может также рассматриваться как серия вставленных друг в друга подструктур, образующих общую составную структуру. В такой серии структура состоит из двух типов повторяющихся несоразмерных строительных блоков, имеющих свой внутренний период повторяемости. Подробнее явление несоразмерности и связанные с ним либо сходные по своей сути явления (например, спинодальный распад, эпитаксиальные страдания и т.д.) будут рассмотрены позднее.

ГОМОЛОГИЧЕСКИЕ СЕРИИ ГИБРИДНЫХ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР



Общая схема взаимоотношений этих явлений

Блоки различной размерности

Среди оксидных гомологических серий кристаллических структур рассмотрим гомологический ряд пирохлор-муратаит, как пример 0-мерных блочных структур.

Синтетические структуры этого гомологического ряда вызвали особый интерес в связи с возможным их использованием в качестве матриц для захоронения радиоактивных отходов. Одним из крайних членов этой серии является сложный природный оксид титана, железа, кальция и редкоземельных элементов – муратаит *Mu-3* с обобщенной формулой $A_6B_{12}C_4O_{44-x}$, который имеет кубическую структуру с утроенными по отношению к флюориту параметрами ячейки.

В последние годы были синтезированы другие производные этой структуры с кратным увеличением параметров ячейки *Mu-5*, *Mu-7*, *Mu-8* и соответствующим усложнением состава. Задача определения структуры этих производных оказалась нетривиальной и потребовала применения комплекса методов – высокоразрешающей просвечивающей электронной микроскопии и микродифракции, мессбауэровской спектроскопии и рентгеноструктурного анализа. Такой комплексный анализ показал, что все эти структуры представляют собой члены единого гомологического ряда, построенного из наноразмерных модулей *Mu-3* и пирохлора *Pyr*

Пирохлор состоит только из пирохлоровых модулей.
Собственно муратаит 3С (Му-3) состоит только лишь
из муратаитовых модулей.

В структуре муратаита 5С ($\text{Pyr} + \text{Mu-3}$) пирохлоровые модули равномерно распределены в рекомбинированной муратаитовой матрице.

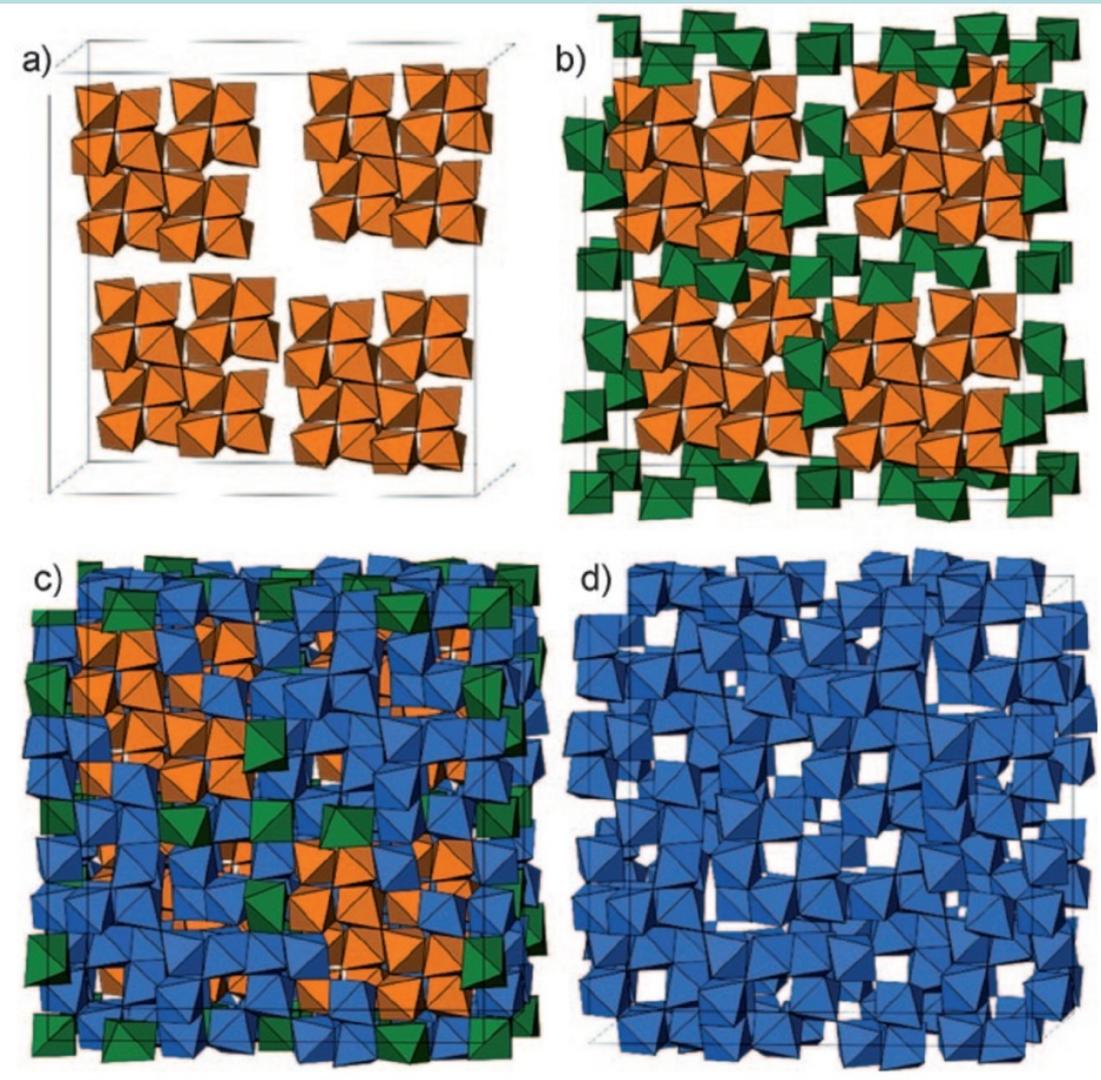
С увеличением “муратаитовой” компоненты в муратаите 8С ($\text{Pyr} + 2\text{Mu-3}$) появляются муратаитовые модули, которые комбинируются с пирохлоровыми модулями посредством переходной структуры, содержащей как муратаитовые, так и пирохлоровые элементы.

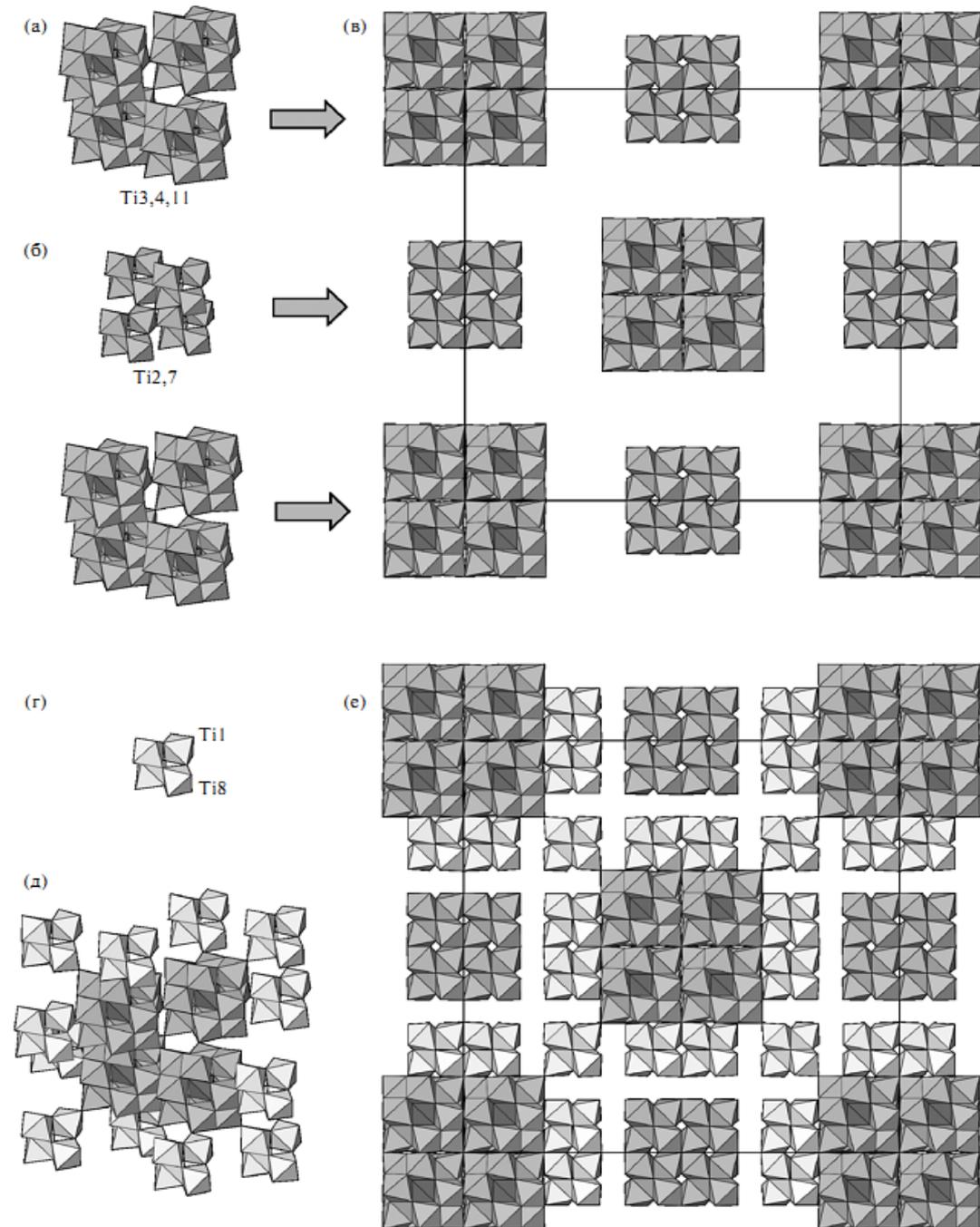
Структура редкой и менее изученной модификации муратаит Mu-7 , предположительно рассматривается как комбинация $2\text{Pyr} + \text{Mu-3}$.

Схема формирования гибридного

октаэдрического каркаса в
Му-5:

(a) расположение
пироклоровых модулей в
элементарной ячейке
муратаита 5С,
(b) – связь пироклоровых
модулей через
дополнительные октаэдры
структуры пироклора,
(c) – дополнительное
связывание пироклоровых
модулей в гибридную
структуру через
муратаитоподобный
субкаркас (d)





Муратаитовый (а) и
пирохлоровый (б)
нанокластеры и их укладка
в структуре муратаита 8С
(в). Пирохлоровая единица
(г) и способ соединения
муратаитового
нанокластера с
пирохлоровыми единицами
(д, е).

Фиг. 18. Муратаитовый (а) и пирохлоровый (б) нанокластеры и их укладка в структуре муратаита 8С (в). Пирохлоровая единица (г) и способ соединения муратаитового нанокластера с пирохлоровыми единицами (д, е).

СТРУКТУРНАЯ ГОМОЛОГИЯ СИЛИКАТОВ

Среди смешаннослойных минералов первое место по распространенности принадлежит именно силикатам

Полисоматические *серии* *(блочные структуры)* построены из чередующихся элементарных слоев определенных структур

СТРУКТУРНАЯ ГОМОЛОГИЯ СИЛИКАТОВ

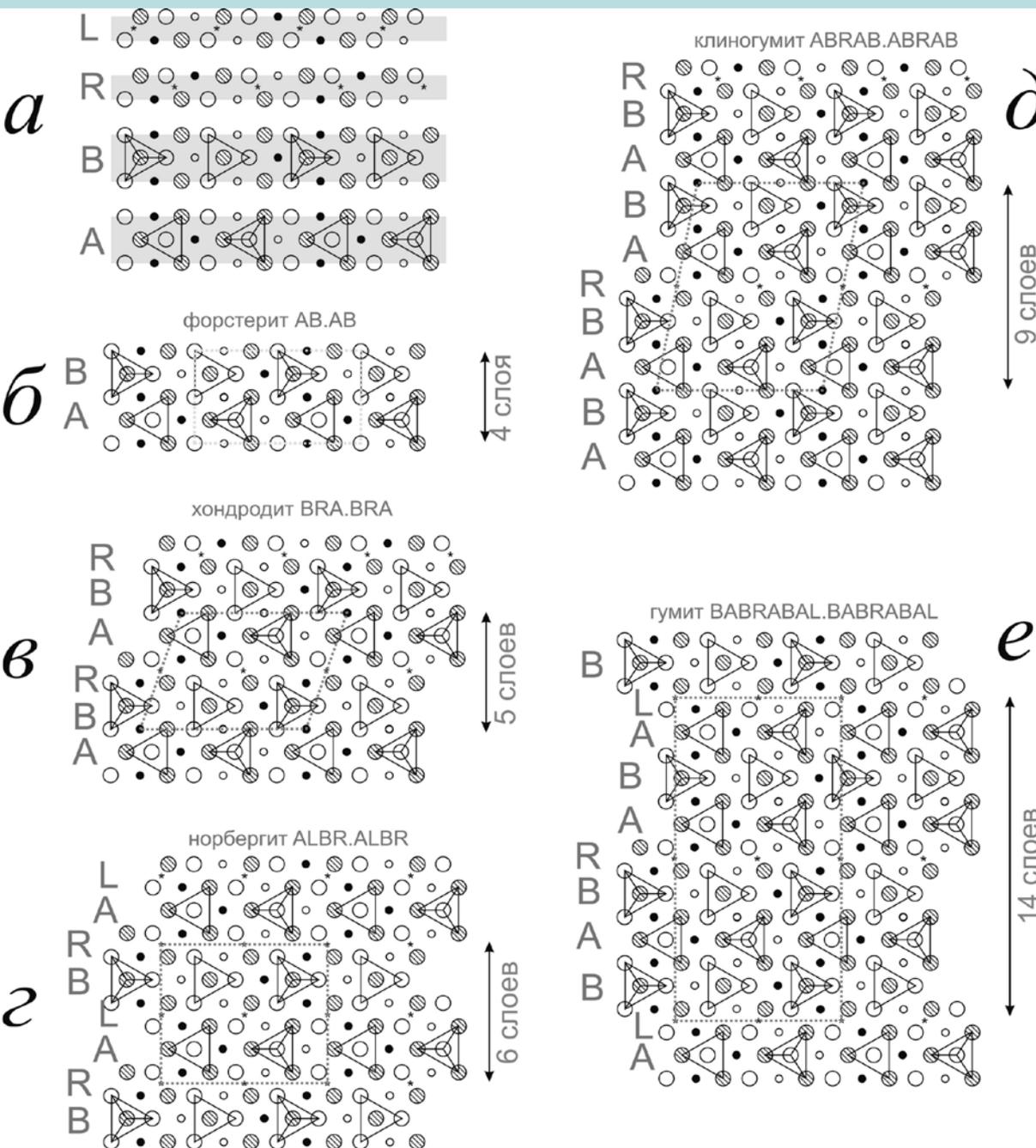
Один из наиболее ранних и ярких примеров был найден при структурном изучении в 1928-29 г.г. минералов группы хондродита-гумита, которые еще в конце XIX и начале XX века рассматривались как образующие морфотропный ряд.

Минералы этой гомологической серии от норбергита до форстерита могут быть получены из переменных количеств *брусита* $Mg(F,OH)_2$ и *форстерита* Mg_2SiO_4 , параметры a и b ромбических или моноклинных ячеек практически одинаковы, тогда как параметры c кратны величине около $1,5 \text{ \AA}$, и может служить для оценки числа слоев кислородной упаковки между противоположными гранями (001) элементарной ячейки.

Гомологическая серия гумита

Минерал	Формула	Пр. гр.	<i>a</i> , Å	<i>b</i> , Å	<i>c</i> , Å	α , град.
<i>Норбергит</i>	$Mg_3SiO_4(F,OH)_2$	<i>Pbnm</i>	4,71	10,27	8,73	-
<i>Хондродит</i>	$Mg_5[SiO_4]_2(F,OH)_2$	<i>P2₁/b</i>	4,75	10,27	7,80	109,2
<i>Гумит</i>	$Mg_7[SiO_4]_3(F,OH)_2$	<i>Pbnm</i>	4,74	10,24	20,72	-
<i>Клиногумит</i>	$Mg_9[SiO_4]_4(F,OH)_2$	<i>P2₁/b</i>	4,74	10,23	13,58	100,9
<i>Форстерит</i>	Mg_2SiO_4	<i>Pbnm</i>	4,76	10,20	5,98	

Число слоев плотнейшей гексагональной упаковки составляет 4 для оливина, 6 для норбергита, 5 для хондродита, 14 для гумита и 9 для клиногумита.



Блоки элементарных ячеек брусита $\text{Mg}(\text{OH})_2$ и форстерита Mg_2SiO_4 . Мелкие кружки – Mg, крупные – O (OH). Штриховка и цвет выделяют ионы разной высоты. Позиция протона показана звездочкой;

б) структура форстерита, состоящая из блоков АВ;

в) структура **хондродита**, состоящая из блоков BRA;

г) структура **норбергита**, состоящая из блоков ALBR;

д) структура **клиногумита**, состоящая из блоков АВРАВ;

е) структура **гумита**, состоящая из блоков ВАВРАВАЛ.

Гомологическая серия лейкофёницита.

Минерал	Формула	Пр. гр.	<i>a</i> , Å	<i>b</i> , Å	<i>c</i> , Å	α , град.
<i>Лейкофёницит</i>	$Mn_7[SiO_4]_3(OH)_2$	$P2_1/b$	4,83	10,84	11,32	103,7
<i>Джерригиббсит</i>	$Mn_9[SiO_4]_4(OH)_2$	$Pbn2_1$	4,85	10,70	28,17	-
<i>Риббеит</i>	$Mn_5[SiO_4]_2(OH)_2$	$Pbnm$	4,80	10,73	15,67	-
<i>Аллеганит</i>	$Mn_5[SiO_4]_2(OH)_2$	$P2_1/b$	4,85	10,72	8,28	108,6
<i>Мангангумит</i>	$Mn_7[SiO_4]_3(OH)_2$	$Pbnm$	4,82	10,58	21,45	-
<i>Соналит</i>	$Mn_9[SiO_4]_3(OH, F)_2$	$P2_1/b$	4,85	10,54	14,02	100,3

Существуют и Mn-аналоги этих минералов, и они образуют так называемую лейкофёницитовую гомологическую серию

Однако, в отличие от гумитовой серии, в ней присутствуют октаэдрические слои толщиной в один октаэдр. Родоначальниками и конечными членами этой серии можно считать **тефроит** Mn_2SiO_4 со структурой оливина (последовательность 22) и **граутит** $MnO(OH)$ (11). Тогда **джерригиббит** $Mn_9[SiO_4]_4(OH)_2$ имеет октаэдрическую последовательность 22221, **лейкофёницит** $Mn_7[SiO_4]_3(OH)_2$ – 2221, **риббеит** $Mn_5[SiO_4]_2(OH)_2$ – 221. Вместе с тем имеются и такие члены этой серии, которые содержат слои толщиной в три октаэдра: **аллеганит** $Mn_5[SiO_4]_2(OH)_2$ – 32, **мангангумит** $Mn_7[SiO_4]_3(OH)_2$ – 322 (в отличие от близкого по составу лейкофёницита он является, как и гумит, ромбическим), **соналит** $Mn_9[SiO_4]_3(OH,F)_2$ (Mn-аналог моноклинного клиногумита) – 3222

СТРУКТУРНАЯ ГОМОЛОГИЯ СИЛИКАТОВ

В качестве следующего примера гибридных структур слоистых силикатов рассмотрим сейдозеритовую (бафертиситовую) гомологическую серию титано-силикатных слюд и их синтетических аналогов. Общую гомологическую серию **сейдозерита** (или бафертисита) дают титано-силикатные слюды и их синтетические аналоги

СТРУКТУРНАЯ ГОМОЛОГИЯ СИЛИКАТОВ

Это около 30 кристаллических соединений разного состава, в которых основными строительными единицами служат модули из структур

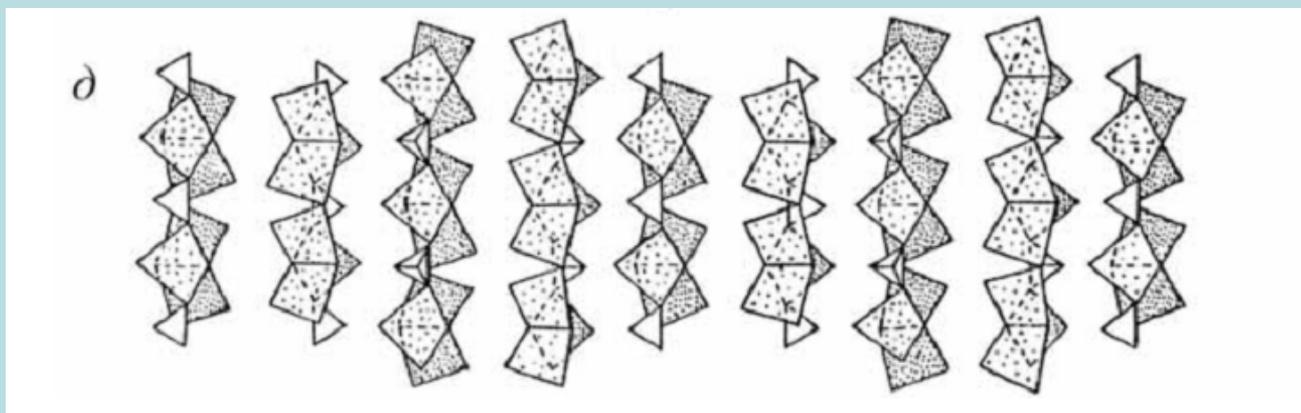
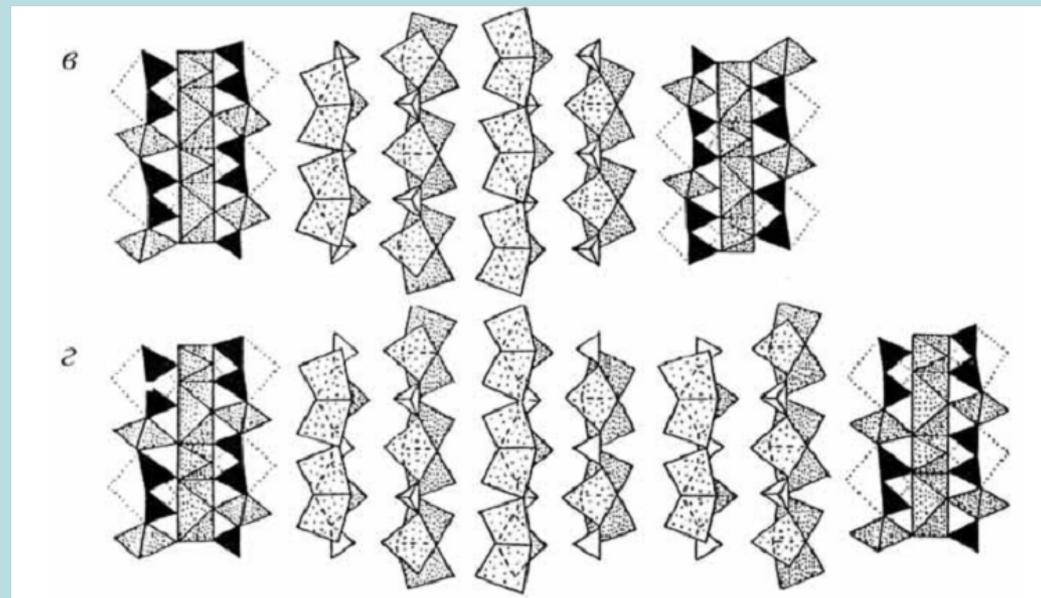
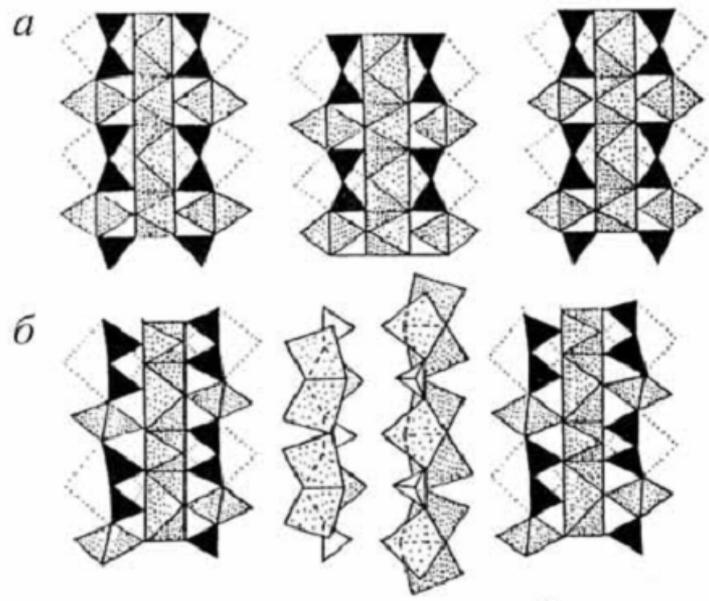
сейдозерита $\text{Na}(\text{Mn}, \text{Ti})_2(\text{Ti}, \text{Zr})[\text{Si}_2\text{O}_7](\text{O}, \text{F})$

и

накафита $\text{Na}_2\text{Ca}[\text{PO}_4]\text{F}$,

которые переслаиваются друг с другом в различных соотношениях

СТРУКТУРНАЯ ГОМОЛОГИЯ СИЛИКАТОВ



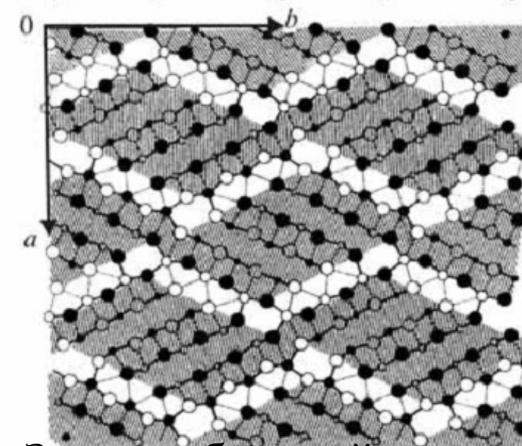
Блоки сейдозерита (а), ломоносовита (б), квадрифита (в), полифита (г) и накафита (д).

СТРУКТУРНАЯ ГОМОЛОГИЯ СУЛЬФОСОЛЕЙ

группы буланжерита $Pb_5Sb_4S_{11}$ — козалита $Pb_2Bi_2S_5$

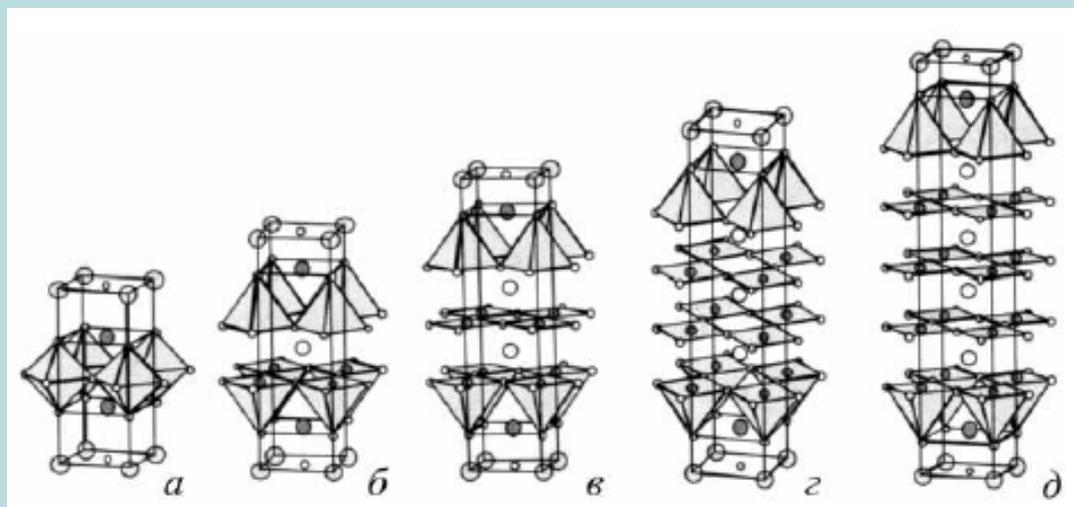
Минерал	Формула	Пр. гр.	Параметры элементарной ячейки, Å			Угол, °
Джемсонит	$FePb_4Sb_6S_{14}$	$P2_1/a$	$a = 15,57$	$b = 18,98$	$c = 4,03$	91,8
Синт. фаза	$Pb_4Sb_4S_{11}$	$Pbam$	$b = 15,56$	$a = 15,01$	$c = 4,03$	—
Буланжерит	$Pb_5Sb_4S_{11}$	$P2_1/a$	$b = 23,54$	$a = 21,61$	$c = 8,08$	100,7
Синт. фаза	$Sn_3Sb_2S_6$	$Pnma$	$c = 34,91$	$a = 23,15$	$b = 3,96$	—
Робинсонит	$Pb_4Sb_6S_{13}$	$Pnam$	$b = 17,69$	$a = 16,56$	$c = 3,98$	—
Синт. фаза	$Sn_4Sb_6S_{13}$	$I2/m$	$a = 24,31$	$b = 23,49$	$c = 3,92$	94,0
Дадсонит	$Pb_{10+x}Sb_{14-x}S_{31-x}Cl$?	$c = 17,33$	$a = 19,04$	$b = 8,23$	96,3
Синт. фаза	$Pb_5Sb_6S_{14}$?	$a = 28,37$	$b = 22,04$	$c = 4,02$	92,3
Козалит	$Pb_2Bi_2S_5$	$Pbnm$	$b = 23,89$	$a = 19,10$	$c = 4,06$	—

В этих структурах присутствуют бесконечные стержни из структур прототипов PbS или SnS . Такие стержни формируют в структуре зигзагообразные слои с расширениями и сужениями.



Зигзагообразный мотив структуры буланжерита

Среди новых синтетических оксидов меди, обладающих сверхпроводящими свойствами при температурах, близких к комнатным (такие вещества называются ВТСП – *высокотемпературные сверхпроводники*), существует целый ряд гомологических серий. К ним относятся, например Тl-купраты с общей формулой $Tl_mBa_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+m+2}$



Фрагменты кристаллических структур талиевых купратов :

a) $n=1$; б) $n=2$; в) $n=3$; г) $n=4$; д) $n=5$

Два главных модуля:

- 1) слои состава CuO_2 с квадратной координацией атомов меди
- 2) вырезки из искаженной структуры перовскита - координационные полиэдры (квадратные пирамиды)