ПРАВИЛО ПАРСИМОНИИ ПОЛИНГА: ГЛАВНЫЕ БЕНЕФИЦИАРЫ МИРА МИНЕРАЛОВ

Еремин Н.Н.

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова (МГУ), Геологический факультет, Москва, Россия, neremin@geol.msu.ru

Правило экономичности Л. Полинга, которое также называют «правилом парсимонии», утверждает, что кристаллическая структура не может быть бесконечно сложной и число ее структурных фрагментов разумно ограничено минимально возможным при данных соотношениях количеством. Как следствие, кристаллизующееся химическое соединение выбирает наиболее подходящий для заданного стехиометрического соотношения структурный тип (СТ), причем, по возможности, максимально простой. Поэтому, несмотря на уникальность каждой возможной химической формулы, число реализуемых в лабораториях (а тем более в природе) СТ является весьма небольшой величиной относительно числа известных на сегодняшний день числа неорганических соединений и, тем более, минералов.

Для определения стабильности устойчивых кристаллических структур в бинарных системах используют конструкцию энергетической выпуклой оболочки (англ. *convex hull*). Для ее построения рассчитываются энтальпии образования структур с различным соотношением крайних миналов A и B. Энтальпии образования всех структур с различной стехиометрией наносятся на диаграмму «состав-энергия». При этом энтальпии образования стабильных модификаций A и B на такой диаграмме будут равны 0. Отрицательное значение ΔH указывает на то, что структура промежуточного состава устойчива по отношению к распаду на составляющие формулы A и B. Термодинамически устойчивыми будут структуры, находящиеся на нижней выпуклой оболочке (сплошная линия на рис. 1).

Важным фактором устойчивости структурного типа является наличие плотнейшей упаковки (ПУ) как критерия максимально плотного заполнения пространства. Для простых веществ ПУ характерны для большинства металлов, структуры которых не подчиняются ковалентному правилу октета Юм-Розери.

Значительно большее число топологических возможностей предоставляют бинарные и тройные соединения химических элементов. Причины распространенности и критерии устойчивости основных СТ бинарных соединений с простейшей стехиометрией AX были проанализированы нами в [Eremin et al., 2020]. В частности, широкое распространение соединений со СТ NiAs объясняется возможностью организации ими катион-катионных взаимодействий. Для остальных наиболее распространенных СТ (NaCl, ZnS и CsCl) определяющим для выбора становится степень ковалентности химической связи и геометрический фактор (отношение радиусов ионов). Учитывая, что кислород – самый распространенный анион в природе с ионным радиусом ≈ 1.36 Å, то в случае ПУ из его ионов в октаэдрические, тетраэдрические и тригональные пустоты такой упаковки могут входить катионы с радиусами от 0.2 до 1.0 Å – то есть большинство металлических ионов за исключением самых крупных. Если же допустить совместную упаковку кислорода с крупными катионами (например, в перовскite), то возможны и большие КЧ для крупных катионов. Это обеспечивает огромные возможности для построения кислородных соединений с разнообразными по размеру положительно заряженными ионами. Отметим, что для соединений с несколькими сортами катионов существенную роль начинает играть фактор толерантности (приспосабливаемости разных полиэдров друг к другу по размеру).

Среди соединений со стехиометрией ABX_3 по распространенности лидируют следующие топологические конструкции, которые реализованы в огромном числе минералов и неорганических соединений:

- СТ перовскита $CaTiO_3$ (более 1600 записей в ICSD базе [Zagorac et al., 2019] по состоянию на 2013 г.). Его можно описать следующим образом: каркас из связанных вершинами октаэдров BO_6 (КЧ=6) образует кубооктаэдрические полости, которые заселяются крупными катионами A (КЧ=12). Идеализированная структура является кубической, однако допускается понижение симметрии без смены координационных чисел (например, в модификациях $BaTiO_3$ [Kwei et al., 1993]). Простота топологии, согласованность баланса валентных усилий, возможность отклонения мостикового угла от 180°, наличие позиций как для крупного, так и для более мелкого катиона, делают этот структурный тип исключительно популярным и наполненным по числу конкретных представителей, в том числе и из минерального мира (собственно перовскит, таусонит и т.д.).

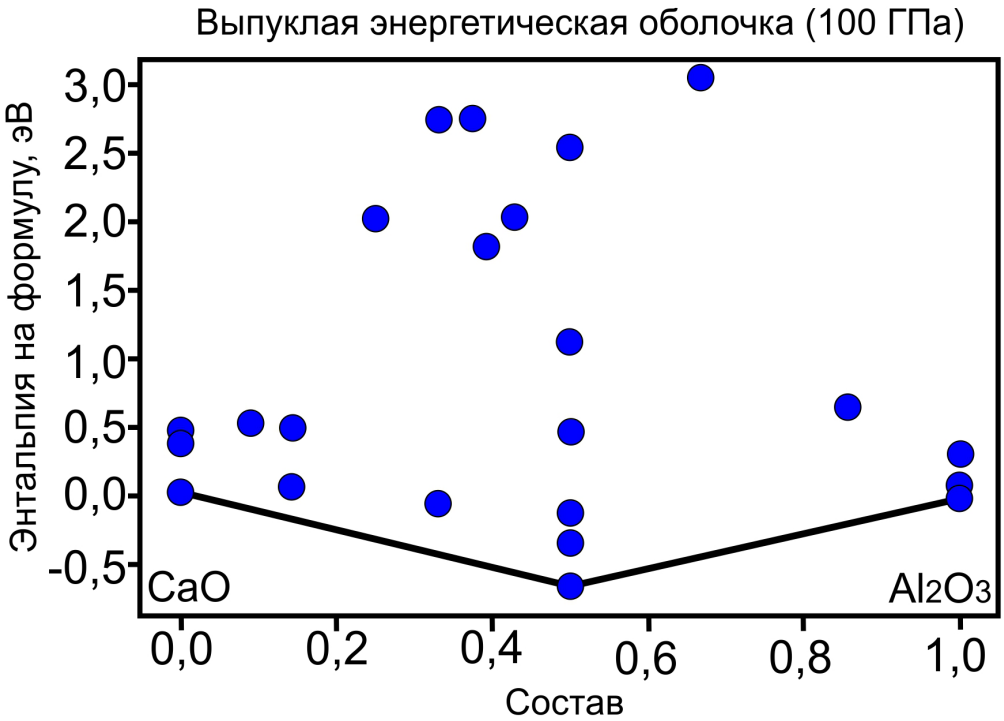

Рис. 1. Демонстрация правила парсимонии при построении энергетической выпуклой оболочки для различных составов в системе $CaO-Al_2O_3$. Как показано в [Marchenko et al., 2022], при различных давлениях самой энергетически выгодной стабильно оказывается структура с соотношением компонентов 1:1

• СТ $NdAlO_3$ (более 1000 записей в ICSD базе). В этой топологии вершинно-связанные октаэдры в ромбоэдрической ячейке, располагаясь по анти-корундовому мотиву, также формируют кубооктаэдрические полости для более крупного А-катиона. По существу, эта конструкция также является СТ перовскита, но испытавшим некоторые ромбоэдрические искажения вдоль оси третьего порядка.

• Формально самым распространенным является СТ $GdFeO_3$ (более 2500 записей в базе ICSD на 2013 год). В нем сохраняется вершинное сочленение BO_6-октаэдров (КЧ=6), однако сильные отклонения мостиковых углов от 180° приводят к понижению КЧ (А) с 12 до 8. Это приводит в тому, что различие между размерами катионов А и В не столь велико.

Среди соединений со стехиометрией AB_2X_4 с огромным отрывом лидирует СТ шпинели, который наряду с СТ NaCl является абсолютным чемпионом среди всех химических соединений (более 3500 структурных расшифровок по состоянию на 2013 год). В этом кубическом (либо псевдокубическом) структурном типе катионы В заселяют по особому закону половину октаэдров, а катионы А одну восьмую тетраэдрических пустот кубической упаковки из атомов кислорода.

В чем же заключаются причины его разнообразия и особая привлекательность для химических элементов этой конструкции? Как видно из описания, в ПУ заселены и тетраэдрические и октаэдрические пустоты, что позволяет использовать катионы различного размера и валентности. При этом фактор приспосабливаемости навязывает для этой топологии некоторое расширение тетраэдров и сжатие октаэдров. Это обеспечивает возможность неупорядоченного распределения катионов по октаэдрическим и тетраэдрическим позициям с образованием нормальных шпинелей $A^{[4]}B_2^{[6]}X_4$, полностью обращенных шпинелей $B^{[4]}B^{[6]}A^{[6]}X_4$ и шпинелей с любой промежуточной степенью обращения. То есть даже в рамках одного химического состава могут фигурировать совершенно различные по своим характеристикам соединения. Для кислородных шпинелей характерны катионы с радиусами 0.6-0.9 Å, и многие из них дают частично обращенные структуры с неупорядоченным распределением ионов разного заряда по октаэдрическим и тетраэдрическим позициям. На это распределение накладывается еще эффект предпочтения *d*-элементов октаэдрической координации: во всех случаях, кроме электронных конфигураций d^5 и d^{10}, ионы переходных металлов должны предпочтительно находиться в октаэдрической координации, так как значения энергии предпочтения октаэдрической конфигурации $\Delta E_{окт}$ для них отрицательны. Действительно, Zn (d^{10}) в нормальных структурах ганита $ZnAl_2O_4$ и франклинита $ZnFe_2O_4$ проявляет свое предпочтение к тетраэдрической координации, тогда как Ni^{2+}(d^8),

$Cr^{3+}(d^3)$ и $V^{2+}(d^3)$ с наибольшими абсолютными значениями $\Delta E_{окт}$, наоборот, почти всегда занимают октаэдрические позиции. Примером могут служить нормальные структуры хромитов $(Mg,Fe)Cr_2O_4$ и обращенная структура треворита $NiFe_2O_4$. В более сложных случаях вопрос катионного распределения решается рассмотрением соотношения между значениями $\Delta E_{окт}$ двух- и трехвалентных катионов. Так, обращенную структуру магнетита можно объяснить отсутствием предпочтения к октаэдрической координации у $Fe^{3+}(d^5)$ и наличием таковой у $Fe^{2+}(d^6)$ [Еремин и др., 2020].

Одним из важнейших факторов, определяющих стабильное существование СТ, также является точное либо приближенное выполнение правила локального баланса валентностей. Для шпинелей сумма валентных усилий от катионов, сходящихся на ионе кислорода, в точности равна его валентности при любой степени обращения. Таким образом, СТ шпинели в силу своей исключительно удобной топологии, разрешению входить большому числу катионов в структурные полиэдры, возможностью даже в рамках одного химического состава конструировать структуры с разной степенью обращения, строгому соблюдению баланса валентных усилий при любой степени обращения, оказался исключительно выгодным с точки зрения найденных природой простых топологических конструкций. Это определило его огромную распространенность, особенно среди кислородных соединений. Для сравнения, второй по распространённости СТ оливина насчитывает в четыре раза меньше структурных записей, а остальные СТ в этой стехиометрии (туннельные постшпинелевые фазы типа марокита, фенакит и многие другие) еще больше проигрывают этим двум главнейшим AB_2X_4 представителям.

ЛИТЕРАТУРА

1. Еремин Н.Н., Еремина Т.А., Марченко Е.И. Структурная химия и кристаллохимия: электронное издание сетевого распространения. Москва: «КДУ», «Добросвет», 2020. 492 с.
2. Eremin N.N., Artamonova A.A., Gostishcheva N.D. et al. On the Crystal-Chemical Flexibility of the NiAs Structure Type // Crystallogr. Rep. 2020. V. 65. P. 191–196.
3. Kwei G.H., Lawson A.C., Billinge S.J.L., Cheong S.-W. Structures of the ferroelectric phases of barium titanate // Journal of Physical Chemistry. 1993. V. 97. P. 2368–2377.
4. Marchenko E.I., Oganov A.R., Mazhnik E.A., Eremin N.N. Stable compounds in the $CaO-Al_2O_3$ system at high pressures // Phys. Chem. Minerals. 2020. V. 49. P. 44.
5. Zagorac D., Müller H., Ruehl S., Zagorac J., Rehme S. Recent developments in the Inorganic Crystal Structure Database: theoretical crystal structure data and related features // J. Appl. Cryst. 2019. V. 52. P. 918–925.