

УДК 548.3

А.Я. Штейфан, В.І. Сідей, І.І. Небола

Ужгородський національний університет, 88000, Ужгород, вул. Волошина, 54

ПАРАМЕТРИ ЗВ'ЯЗКОВОЇ ВАЛЕНТНОСТІ ДЛЯ ІОННОЇ ПАРИ Al^{3+}/O^{2-}

Використовуючи просту розрахункову схему, отримано параметри зв'язкової валентності для іонної пари Al^{3+}/O^{2-} : $b = 0.42 \text{ \AA}$ та $r_0 = 1.62 \text{ \AA}$.

Ключові слова: зв'язкова валентність (ЗВ), корунд, координаційні октаедри, координаційні поліедри, калібрувальні точки.

Вступ

У сучасній структурній неорганічній хімії універсальним засобом перевірки коректності визначених кристалічних структур є т.з. метод зв'язкової валентності (МЗВ, the bond valence method) [1, 2]. Зв'язкова валентність (ЗВ) визначається як частина "класичної" валентності, що припадає на кожен конкретний хімічний зв'язок між центральним атомом (іоном) координаційної сфери та лігандом; при цьому величина ЗВ кожного зв'язку розглядається як функція довжини цього зв'язку. У якісно визначених стійких структурах сума ЗВ навколо кожного з атомів близька до формального числового значення його ступеня окиснення – відхилення, як правило, не перевищує 10%. Числове значення ЗВ (s_{ij}) виражене у "валентних одиницях" (в.о.) для розгляданого хімічного зв'язку між атомами i та j координаційної сфери зазвичай розраховується за формулами (1) або (2), де r_{ij} – міжатомна відстань, r_0 , n та b – емпірично встановлені константи (r_0 відповідає міжатомній відстані з одинарним зв'язком; b часто розглядається як "універсальна константа" рівна 0.37 \AA) [3-5]. Обидві формули демонструють високу надійність апроксимації кореляційних кривих " $s_{ij} - r_{ij}$ ", однак в сучасній кристалохімічній літературі формула (2) практично витіснила формулу (1).

$$s_{ij} = (r_0/r_{ij})^n \quad (1)$$

$$s_{ij} = \exp[(r_0 - r_{ij})/b] \quad (2)$$

Переписавши рівняння (2) як (3), і застосовувавши систему координат " $\ln(s_{ij}) - r_{ij}$ ", ми нещодавно [6] проілюстрували недоліки використання вищезгаданої "універсальної константи" при визначенні параметрів ЗВ і запропонували нову схему графічного визначення цих параметрів.

$$r_{ij} = r_0 - b \cdot \ln(s_{ij}) \quad (3)$$

Дійсно, графіком рівняння (3) в координатах " $\ln(s_{ij}) - r_{ij}$ " є пряма лінія, що відтинає відрізок r_0 на вісі ординат і характеризується нахилом $-b$. Таким чином, встановивши ряд надійно визначених (калібрувальних) точок " $\ln(s_{ij}) - r_{ij}$ ", і побудувавши за допомогою методу найменших квадратів відповідну пряму (3), можна *одночасно* одержати обидві величини параметрів ЗВ. Застосування ж "універсальної константи" $b=0.37 \text{ \AA}$ при визначенні параметрів ЗВ можна охарактеризувати як намагання апроксимувати спостережувані дані " $\ln(s_{ij}) - r_{ij}$ " за допомогою прямої (3) з наперед заданим нахилом, що, безумовно, є доволі грубим наближенням (особливо для іонних пар, що характеризуються широким діапазоном координаційних чисел утворених координаційних сфер).

Розрахунок зв'язкової валентності для іонної пари Al^{3+}/O^{2-}

Маючи власні наукові інтереси у теоретичному дослідженні кристалів корунду Al_2O_3 , і враховуючи поширеність Алюмінію й Оксигену в земній корі, ми вирішили (і) розрахувати нові параметри ЗВ r_0 та b для іонної пари Al^{3+}/O^{2-} , що не

базуються на використанні "універсальної константи" $b=0.37 \text{ \AA}$, і (ii) проаналізувати величини ЗВ структури корунду з використанням одержаних параметрів ЗВ.

Як відомо, у кристалічних структурах атоми Алюмінію й Оксигену здатні до утворення стійких координаційних поліедрів $[\text{AlO}_4]$ (з типовими відстанями Al—O 1.74 \AA та ЗВ 0.75 в.о.) та $[\text{AlO}_6]$ (1.91 \AA та 0.5 в.о.) [7]. Використавши згадані точки як калібрувальні, і трансформували їх у точки " $\ln(0.5) - 1.91$ " та " $\ln(0.75) - 1.74$ ", ми одержали лінійну залежність $r_{ij} = r_0 - b \cdot \ln(s_{ij})$ з параметрами $b = 0.42 \text{ \AA}$ та $r_0 = 1.62 \text{ \AA}$ (Рис. 1), що можуть бути представлені як нові, вдосконалені параметри ЗВ для іонної пари $\text{Al}^{3+}/\text{O}^{2-}$.

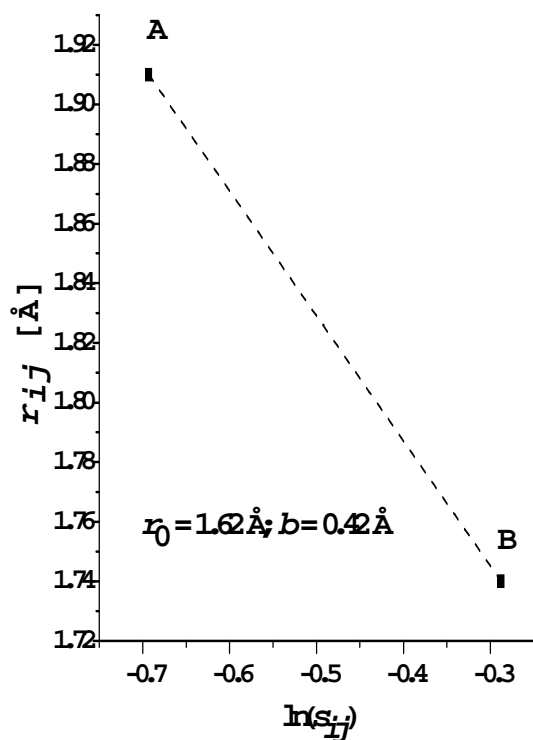


Рис. 1. Прямая лінія $r_{ij} = 1.62 - 0.42 \cdot \ln(s_{ij})$; А – калібрувальна точка, що відповідає координаційній сфері $[\text{AlO}_6]$, В – $[\text{AlO}_4]$.

Оскільки калібрувальних точок лише дві, параметри ЗВ можна було також одержати аналітично, тобто розв'язавши два рівняння (3) з двома невідомими (r_0 та b), що стосуються різних калібрувальних точок.

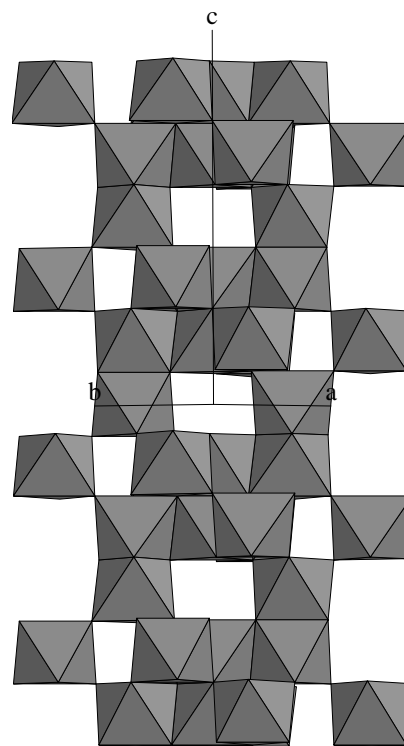


Рис. 2. Фрагмент каркасу, утвореного координаційними октаедрами $[\text{AlO}_6]$ у структурі корунду Al_2O_3 .

Кристалічну структуру корунду Al_2O_3 [8] можна представити як каркас, утворений координаційними октаедрами $[\text{AlO}_6]$ (Рис. 2). Кожен атом Алюмінію утворює два типи (коротші і довші) зв'язків: три відстані Al—O складають 1.855 \AA і три 1.971 \AA . Відповідно кожен атом Оксигену оточений чотирма атомами: по два на відстанях 1.855 \AA і 1.971 \AA .

Висновок

Використовуючи параметри $b = 0.42 \text{ \AA}$ та $r_0 = 1.62 \text{ \AA}$, нами проаналізовані суми ЗВ для атомів структури корунду. Як видно з Таблиці 1, відхилення сум ЗВ від ідеальних величин ступенів окиснення (3 для Al і 2 для O) менші від 1% і лежать у межах експериментальної похибки рентгеноструктурного дослідження, яка складає $\sim 3\%$ [4]. Близькі до ідеальних величин суми ЗВ атомів у структурі корунду вказують на очікувану стабільність цієї кристалічної структури, що, безумовно, відповідає дійсності.

Аналіз сум ЗВ для атомів Алюмінію та Оксигену у структурі корунду Al_2O_3

Центральний атом	Ліганд		Сума ЗВ Σs_{ij}
Al	O ($\times 3$)	O' ($\times 3$)	
	$r_{ij} = 1.855 \text{ \AA} (\times 3)$	$r_{ij} = 1.971 \text{ \AA} (\times 3)$	
	$s_{ij} = 0.571 \text{ в.о.} (\times 3)$	$s_{ij} = 0.434 \text{ в.о.} (\times 3)$	3.015 в.о. (+0.5%)
O	Al ($\times 2$)	Al' ($\times 2$)	
	$r_{ij} = 1.855 \text{ \AA} (\times 2)$	$r_{ij} = 1.971 \text{ \AA} (\times 2)$	
	$s_{ij} = 0.571 \text{ в.о.} (\times 2)$	$s_{ij} = 0.434 \text{ в.о.} (\times 2)$	2.010 в.о. (+0.5%)

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Brown I.D. Chemical and steric constraints in inorganic solids // Acta Crystallogr. – 1992. – V. B48. – P. 553–572.
2. Brown I.D. Influence of chemical and spatial constraints on the structures of inorganic compounds // Acta Crystallogr. – 1997. – V. B53. – P.381–393.
3. Brown I.D., Altermatt D. Bond-valence parameters obtained from a systematic analysis of the Inorganic Crystal Structure Database // Acta Crystallogr. – 1985. – V. B41. – P. 244–247.
4. Brese N.E., O'Keeffe M. Bond-valence parameters for solids // Acta Crystallogr. – 1991. – V. B47. – P. 192–197.
5. Brown I.D., Wu K.K. Empirical parameters for calculating cation-oxygen bond valences // Acta Crystallogr. – 1976. – V. B32. – P. 1957–1959.
6. Sidey V. On the correlations between the poly-hedron eccentricity parameters and the bond-valence sums for the cations with one lone electron pair. Addendum // Acta Crystallogr. – 2009. – V. B65. – P. 401–402.
7. Mohri F. A new relation between bond valence and bond distance // Acta Crystallogr. – 2000. – V. B56. – P. 626–638.
8. Sawada H. Residual electron density study of alpha-aluminium oxide through refinement of experimental atomic scattering factors // Mat. Res. Bull. – 1994. – V.29. – P. 127–133.

Стаття надійшла до редакції 22.02.2013

A.Ya. Shteyfan, V.I. Sidey, I.I. Nebola

Uzhhorod National University, 54 Voloshin Str., 88000, Uzhhorod, Ukraine

BOND-VALENCE PARAMETERS FOR THE $\text{Al}^{3+}/\text{O}^{2-}$ ION PAIR

Using a simple calculation scheme, the improved values of the bond-valence parameters have been determined for the $\text{Al}^{3+}/\text{O}^{2-}$ ion pair: $b = 0.42 \text{ \AA}$ and $r_0 = 1.62 \text{ \AA}$.

Keywords: bond-valence, corundum, coordination octahedra, coordination polyhedra, calibration points.

А.Я. Штейфан, В.И. Сидей, И.И. Небола,

Ужгородский национальный университет, 88000, Ужгород, ул. А. Волошина, 54

ПАРАМЕТРЫ СВЯЗЕВОЙ ВАЛЕНТНОСТИ ДЛЯ ИОННОЙ ПАРЫ Al^{3+}/O^{2-}

Используя простую расчетную схему, получено параметры связевой валентности для ионной пары Al^{3+}/O^{2-} : $b = 0.42 \text{ \AA}$ и $r_0 = 1.62 \text{ \AA}$.

Ключевые слова: связевая валентность (СВ), корунд, координационные октаэдры, координационные полиэдры, калибровочные точки.