

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  $0.37 \text{ \AA}$ ) [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  $\text{Al—O}$   $1.74 \text{ \AA}$  та ЗВ  $0.75$  в.о.) та  $[\text{AlO}_6]$  ( $1.91 \text{ \AA}$  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  $\text{Al}^{3+}/\text{O}^{2-}$ .

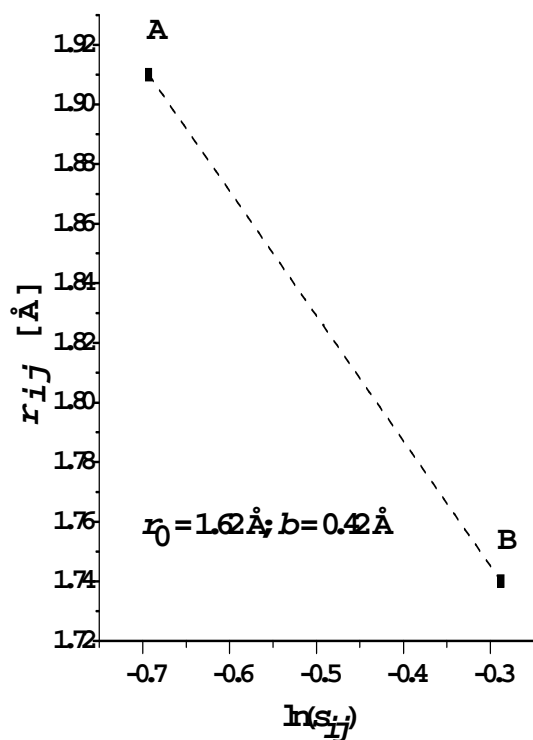


Рис. 1. Прямая лінія  $r_{ij} = 1.62 - 0.42 \cdot \ln(s_{ij})$ ; А – калібрувальна точка, що відповідає координаційній сфері  $[\text{AlO}_6]$ , В –  $[\text{AlO}_4]$ .

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.

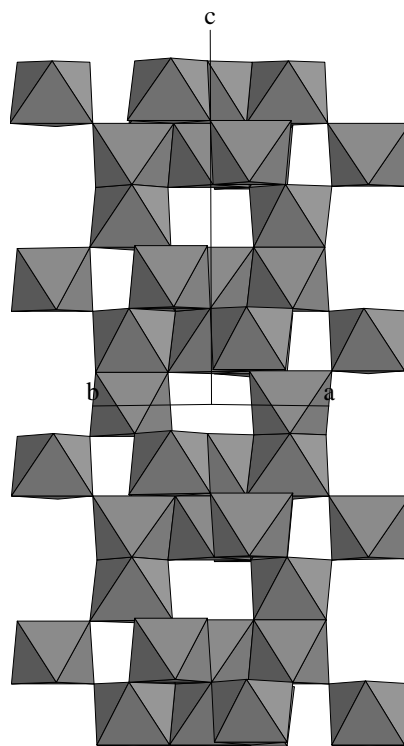


Рис. 2. Фрагмент каркасу, утвореного координаційними октаедрами  $[\text{AlO}_6]$  у структурі корунду  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Кристалічну структуру корунду  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [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  $\text{Al—O}$  складають  $1.855 \text{ \AA}$  і три  $1.971 \text{ \AA}$ . Відповідно кожен атом Оксигену оточений чотирма атомами: по два на відстанях  $1.855 \text{ \AA}$  і  $1.971 \text{ \AA}$ .

### 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  $\text{Al}$  і 2 для  $\text{O}$ ) 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  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 

Центральний атом	Ліганд		Сума ЗВ $\Sigma s_{ij}$
Al	O (×3)	O' (×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 (×2)	Al' (×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.