

УДК 548.3

## СПРОЩЕНА СХЕМА ВИЗНАЧЕННЯ ПАРАМЕТРІВ ЗВ'ЯЗКОВОЇ ВАЛЕНТНОСТІ ДЛЯ ЗВ'ЯЗКІВ В—О

Сідей В.І., Штейфан А.Я.

*Ужгородський національний університет, НДІ фізики і хімії твердого тіла*

Здатність атомів Бору й Оксигену до утворення стійких координаційних трикутників  $[\text{BO}_3]$  і тетраєдрів  $[\text{BO}_4]$ , а також здатність зазначених координаційних груп до об'єднання між собою за допомогою спільних "місткових" атомів О ( $\cdots\text{B}-\text{O}-\text{B}\cdots$ ) роблять кристалохімію оксоборатів надзвичайно складною й різноманітною [1]. Однак, рентгеноструктурні дослідження оксоборатів, що містять т.з. "важкі" елементи (тобто елементи з високими атомними номерами), зазвичай не дозволяють прецизійно визначати позиції атомів Бору й Оксигену через порівняно низьку здатність вищезгаданих атомів до розсіювання рентгенівського випромінювання. У зв'язку з цим, перед кристалохіміками й матеріалознавцями, що працюють з оксоборатами, постає необхідність оцінки якості експериментально одержаної структурної моделі кожного конкретного представника цього класу сполук.

У сучасній структурній неорганічній хімії універсальним засобом перевірки коректності визначених кристалічних структур є т.з. метод зв'язкової валентності (МЗВ, the bond valence method) [2,3].

Зв'язкова валентність (ЗВ) визначається як частина "класичної" валентності, що припадає на кожен конкретний зв'язок між центральним атомом (іоном) координаційної сфери та лігандом. 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 ( $s_{ij}$ ) для розглядуваного хімічного зв'язку між атомами  $i$  та  $j$  координаційної сфери 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  $0.37 \text{ \AA}$ ) [4–6]. Обидві формули демонструють високу надійність апроксимації кореляційних кривих " $s_{ij} - r_{ij}$ ", однак в сучасній кристалохімічній літературі формула (2) практично витіснила формулу (1).

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

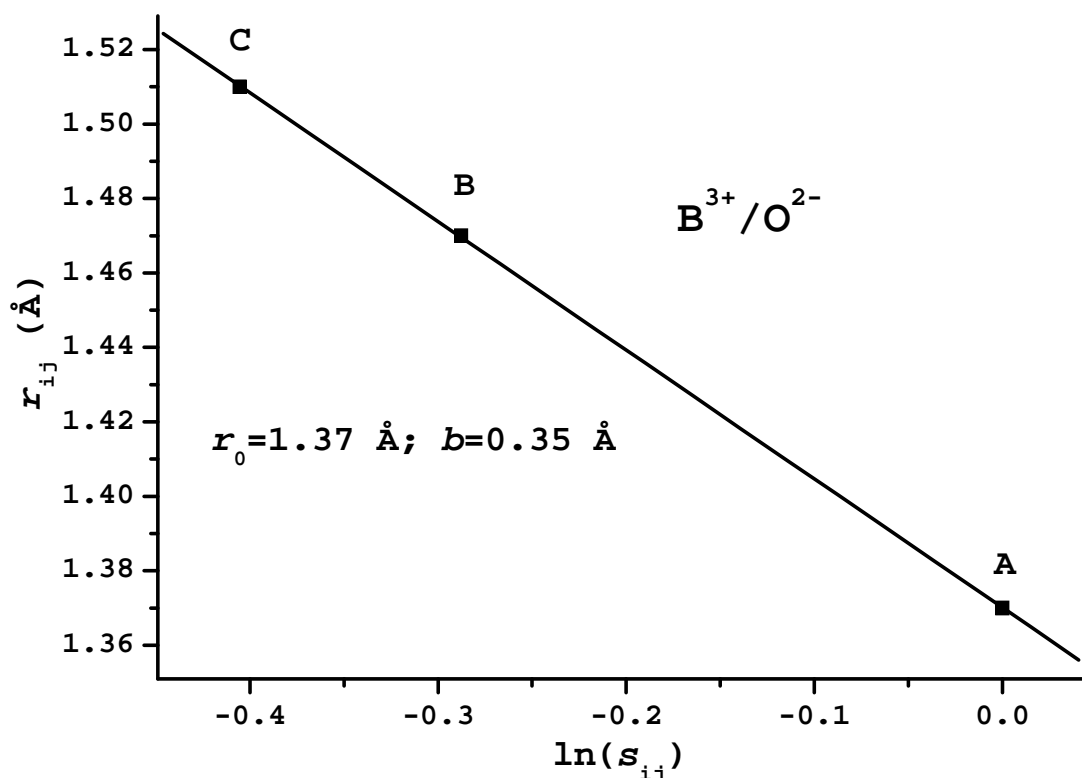
$$s_{ij} = \exp[(r_0 - r_{ij})/b] \quad (2)$$

Переписавши рівняння (2) як (3), і застосовувавши систему координат " $\ln(s_{ij}) - r_{ij}$ ", ми нещодавно [7] 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).



**Рис.1.** Прямая лінія  $r_{ij} = 1.37 - 0.35 \cdot \ln(s_{ij})$ ; А – калібрувальна точка, що відповідає координаційній сфері [BO<sub>3</sub>], В – [BO<sub>4</sub>], С – [OB<sub>3</sub>].

Параметри, що протягом останніх 30-ти років використовувались для розрахунків сум ЗВ іонної пари  $B^{3+}/O^{2-}$ , мають наступні значення: (i)  $r_0 = 1.378 \text{ \AA}$  і  $n = 4.065$  – для формули (1) [6]; (ii)  $r_0 = 1.371 \text{ \AA}$  і  $b = 0.37 \text{ \AA}$  – для формули (2) [4,5]. Однак, параметри (i) були оптимізовані одночасно для кількох іонних пар –  $Li^+/O^{2-}$ ,  $Be^{2+}/O^{2-}$ ,  $B^{3+}/O^{2-}$  та  $C^{4+}/O^{2-}$ , тобто індивідуальні кореляційні криві " $s_{ij} - r_{ij}$ " згаданих іонних пар певною мірою ігнорувались на користь дещо штучної "спільної" кривої. У свою чергу, параметри (ii) були одержані з використанням вже згаданої "універсальної константи"  $b = 0.37 \text{ \AA}$ , і також можуть не зовсім адекватно описувати кореляційну криву " $s_{ij} - r_{ij}$ " для іонної пари  $B^{3+}/O^{2-}$ .

З огляду на вищезгадане, ми вирішили розрахувати надійні параметри ЗВ для

іонної пари  $B^{3+}/O^{2-}$  самостійно, і результати наших розрахунків представлені нижче.

#### Розрахунки та обговорення результатів

Визначення калібрувальних точок " $\ln(s_{ij}) - r_{ij}$ " (чи " $s_{ij} - r_{ij}$ ") ґрунтувалось на встановленні міжатомних відстаней В–О координаційних сфер [BO<sub>3</sub>] ( $s_{ij} = 1$ ), [BO<sub>4</sub>] ( $s_{ij} = 3/4$ ) і [OB<sub>3</sub>] ( $s_{ij} = 2/3$ ), що не зазнають зовнішнього електронного чи стеричного впливу інших атомів (іонів). Виходячи з цих міркувань, найкращими кандидатурами для визначення "стандартних" координаційних сфер є стехіометричні бінарні сполуки з надійно визначеною кристалічною структурою. У нашому випадку такою сполукою є V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, що існує у склоподібному (аморфному) стані [8] та у вигляді двох стабільних кристалічних фаз – т.з. фаз I і II [9,10].

З координаційних трикутників  $[\text{BO}_3]$ , присутніх у фазі I і у склоподібному  $\text{V}_2\text{O}_3$ , а також з координаційних груп  $[\text{OB}_2]$ , присутніх у всіх фазах  $\text{V}_2\text{O}_3$ , можна визначити довжину простого одинарного (з  $s_{ij}=1$ ) зв'язку В–О, що рівна  $\sim 1.37 \text{ \AA}$ . З

координаційної сфери  $[\text{OB}_3]$ , присутньої у фазі II, легко визначити довжину зв'язку В–О, що відповідає  $s_{ij}=2/3$ , і ця довжина складає  $\sim 1.51 \text{ \AA}$ .

Таблиця 1. Суми ЗВ, розраховані для центральних атомів Бору в координаційних сферах вибраних структур

Сполука	Сфера	Параметри ЗВ			
		$r_0=1.37 \text{ \AA}$ , $b=0.35 \text{ \AA} \dagger$	$r_0=1.371 \text{ \AA}$ , $b=0.37 \text{ \AA} [4,5]$	$r_0=1.37 \text{ \AA}$ , $n=4.1 \dagger$	$r_0=1.378 \text{ \AA}$ , $n=4.065 \text{ \AA} [6]$
$\beta\text{-HVO}_2 [14]$	$[\text{BO}_3]$	3.00	3.01	3.00	3.08
	$[\text{BO}_3]'$	3.03	3.04	3.03	3.11
	$[\text{BO}_4]$	3.03	3.09	3.03	3.11
$\gamma\text{-HVO}_2 [15]$	$[\text{BO}_4]$	2.97	3.03	2.96	3.04

$\dagger$  – дані цієї роботи.

Правильні тетраедри  $[\text{BO}_4]$ , придатні для визначення довжини зв'язку В–О з  $s_{ij}=3/4$ , у структурах фаз  $\text{V}_2\text{O}_3$  відсутні, тому постала необхідність аналізувати структури тернарних і більш складних сполук, що містять поліедри  $[\text{BO}_4]$ . Квантово-хімічні розрахунки показали, що, за умови відсутності зовнішнього впливу, найбільш стабільними координаційними сферами є високосиметричні поліедри [11]; отже аналіз таких поліедрів може дати "стандартні", не zdeформовані зовнішнім впливом відстані  $r_{ij}$ , що відповідають конкретній величині  $s_{ij}$ . Аналіз літературних відомостей щодо кристалічних структур оксоборатів [12] виявив, що середня величина довжини зв'язку В–О у високосиметричних тетраедрах  $[\text{BO}_4]$  складає  $\sim 1.47 \text{ \AA}$ .

Застосовувавши систему координат  $\ln(s_{ij}) - r_{ij}$ , і побудувавши пряму, що проходить через вищезгадані калібрувальні точки (Рис.1), ми визначили параметри ЗВ для іонної пари  $\text{V}^{3+}/\text{O}^{2-}$ :  $r_0=1.37 \text{ \AA}$ ,  $b=0.35 \text{ \AA}$ . Як і очікувалось, визначені нами калібрувальні точки практично ідеально лягли на пряму лінію.

Використавши процедуру, розроблену нами раніше [13], із одержаних параметрів

$r_0$  і  $b$  ми розраховали параметри ЗВ для використання у формулі (1):  $r_0=1.37 \text{ \AA}$ ,  $n=4.1$ . Обидва набори параметрів ЗВ, одержаних нами в цій роботі, можуть бути рекомендовані для розрахунків сум ЗВ у структурах оксоборатів.

Для ілюстрації надійності одержаних нами параметрів для іонної пари  $\text{V}^{3+}/\text{O}^{2-}$  ми розраховали суми ЗВ для атомів Бору в структурах  $\beta$ - і  $\gamma\text{-HVO}_2$  [14,15]. Міжатомні відстані, використані в розрахунках, брались із точністю  $\pm 0.01 \text{ \AA}$ . Структури вибраних для ілюстрації сполук можуть розглядатись як модельні, виходячи з наступних міркувань: а) структури  $\beta$ - і  $\gamma\text{-HVO}_2$  були визначені з високою прецизійністю (цьому сприяла відсутність "важких" елементів); б) зовнішній вплив на координаційні сфери  $[\text{BO}_3]$  і  $[\text{BO}_4]$  мінімізований, оскільки катіон  $\text{H}^+$  (протон) не здатен здійснювати стеричний вплив на значно більші за розмірами іони  $\text{V}^{3+}$  і  $\text{O}^{2-}$ , а відносно невелика кількість  $\text{H}^+$  в елементарній комірці не дозволяє водневому зв'язку суттєво впливати на зв'язку В–О.

Як видно з Таблиці 1, одержані в цій роботі параметри ЗВ для іонної пари  $\text{V}^{3+}/\text{O}^{2-}$  демонструють (незважаючи на

простоту схеми одержання цих параметрів) високу надійність: максимальні відхилення сум ЗВ від ідеальної величини (3.00) складають ~1%. Суми ЗВ, розраховані з використанням "класичних" параметрів [4–6], демонструють більші відхилення від ідеальної величини (максимальні відхилення складають ~3–4%).

Непрямим доказом високої надійності одержаних нами параметрів може також служити відстань В–О, розрахована для гіпотетичного координаційного октаедру [BO<sub>6</sub>]. За теоретично обґрунтованими октаедричними радіусами Л. Полінга [16] (B<sup>3+</sup>: 0.20 Å; O<sup>2-</sup>: 1.40 Å), одержана величина складає 1.60 Å. Величини, розраховані з вищезгаданих "класичних" параметрів, в обох випадках складають 1.63 Å; у той же час запропоновані нами параметри дають величини, ближчі до теоретичних: параметри  $r_0=1.37$  Å і  $n=4.1$  дають величину 1.62 Å, а параметри  $r_0=1.37$  Å і  $b=0.35$  Å – 1.61 Å.

Схема розрахунку параметрів  $r_0$  і  $b$ , використана в цій нашій роботі, може успішно застосовуватись для інших пар іонів, що потребують надійної апроксимації кореляційних кривих " $s_{ij} - r_{ij}$ ". Універсальних правил відбору калібрувальних точок наразі не існує, і це може певною мірою ускладнити розрахунки. Однак, навіть ті параметри, що були одержані з не зовсім вдало відібраних калібрувальних точок, можуть використовуватись як базові величини для подальшого вдосконалення.

#### Література

1. Yuan G., Xue D. Crystal chemistry of borates: the classification and algebraic description by topological type of fundamental building blocks // *Acta Crystallogr.* – 2007. – V. B63. – P.353–362.
2. Brown I.D. Chemical and steric constraints in inorganic solids // *Acta Crystallogr.* – 1992. – V. B48. – P.553–572.

3. Brown I.D. Influence of chemical and spatial constraints on the structures of inorganic compounds // *Acta Crystallogr.* – 1997. – V. B53. – P.381–393.
4. 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.
5. Brese N.E., O'Keeffe M. Bond-valence parameters for solids // *Acta Crystallogr.* – 1991. – V. B47. – P.192–197.
6. Brown I.D., Wu K.K. Empirical parameters for calculating cation-oxygen bond valences // *Acta Crystallogr.* – 1976. – V. B32. – P.1957–1959.
7. Sidey V. On the correlations between the polyhedron eccentricity parameters and the bond-valence sums for the cations with one lone electron pair. Addendum // *Acta Crystallogr.* – 2009. – V. B65. – P.401–402.
8. Mozzi R.L., Warren B.E. The structure of vitreous boron oxide // *J. Appl. Crystallogr.* – 1970. – V.3. – P.251–257.
9. Effenberger H., Lengauer C.L., Parthé E. Trigonal B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> with higher space-group symmetry: results of a reevaluation // *Monatsh. Chem.* – 2001. – V.132. – P.1515–1517.
10. Prewitt C.T., Shannon R.D. Crystal structure of a high-pressure form of B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> // *Acta Crystallogr.* – 1968. – V. B24. – P.869–874.
11. Burdett J.K., Hawthorne F.C. An orbital approach to the theory of bond valence // *Am. Mineral.* – 1993. – V.78. – P.884–892.
12. Fachinformationszentrum Karlsruhe: Inorganic Crystal Structure Database (2007). URL: <http://icsdweb.fiz-karlsruhe.de/>
13. Sidey V. Alternative presentation of the Brown–Wu bond-valence parameters for some  $s^2$  cation/O<sup>2-</sup> ion pairs // *Acta Crystallogr.* – 2009. – V. B65. – P.99–101.
14. Zachariasen W.H. The crystal structure of monoclinic metaboric acid // *Acta Crystallogr.* – 1963. – V.16. – P.385–389.
15. Zachariasen W.H. The crystal structure of cubic metaboric acid // *Acta Crystallogr.* – 1963. – V.16. – P.380–384.
16. Pauling L. *The Nature of the Chemical Bond.* – Ithaca: Cornell University Press, 1960. – 644 p.

## A SIMPLIFIED SCHEME FOR DETERMINING THE BOND-VALENCE PARAMETERS FOR THE B—O BONDS

Sidey V.I., Shteyfan A.Ya.

Using a simple calculation scheme, the improved values of the bond-valence parameters have been determined for the B<sup>3+</sup>/O<sup>2-</sup> ion pair.