

УДК 548.3

ПРОГНОЗУВАННЯ ПІРОХЛОРНИХ СТРУКТУР $A_2B_2X_6Y$: МОДЕЛЬ ЗВ'ЯЗКОВОЇ ВАЛЕНТНОСТІ

Сідей В.І., Штейфан А.Я.

ДВНЗ «Ужгородський національний університет», НДІ фізики і хімії твердого тіла

Присвячується світлій пам'яті про колегу й друга – Івана Павловича Прица (1963–2011)

Неорганічні сполуки, що належать до структурного сімейства пірохлору, демонструють широкий спектр фізичних і хімічних властивостей і знайшли практичне застосування в сучасній техніці як каталізatori, акустооптичні матеріали, люмінесцентні матеріали, феромагнетики, твердотільні іонні провідники тощо [1,2].

Структура ідеального пірохлору [1,2] характеризується кубічною просторовою групою $Fd-3m$ (No.227) та стехіометрією $A_2B_2X_6Y$, де А – крупний катіон низької валентності, В – менший за розмірами катіон високої валентності, здатний утворювати координаційні октаедри $[BX_6]$ з аніоном Х. Зазвичай в ролі аніона Х виступає O^{2-} , тоді як аніоном Y може бути O^{2-} , OH^- чи F^- . Число формульних одиниць $A_2B_2X_6Y$ в елементарній комірці пірохлору рівне восьми ($Z = 8$).

Існує кілька різних способів вибору початку координат для представлення структури ідеального пірохлору [2]. У Таблиці 1 показані два найпоширеніші способи представлення координат атомів структурного типу ідеального пірохлору, в яких початок координат збігається з атомом В (т.з. представлення B_0) чи А (представлення A_0). У цій роботі ми постійно використовували представлення B_0 ; однак вільну координату x представлення A_0 можна легко одержати за формулою $x(A_0) = \frac{3}{4} - x(B_0)$, де $x(A_0)$ і $x(B_0)$ – вільні координати x відповідних представлень.

Структуру ідеального пірохлору формують два взаємопроникні каркаси $\{BX_3\}$ (чи $\{B_2X_6\}$) і $\{A_2Y\}$ (див. Рис. 1). Кожен

поліедр $[BX_6]$ з'єднується вершинами з шістьма сусідніми поліедрами цього ж типу, утворюючи тривимірний каркас $\{BX_3\}$. Поліедри $[BX_6]$ у загальному випадку є тригональними антипризмами, тобто тригонально деформованими октаедрами, однак при вільній координаті $x = 0.3125$ октаедри $[BX_6]$ стають правильними. Атоми Y не належать до координаційного оточення атомів В; з чотирма сусідніми атомами А вони формують координаційні тетраедри $[YA_4]$, котрі, з'єднуючись вершинами між собою, утворюють каркас $\{A_2Y\}$.

Більш детальну інформацію щодо пірохлорних структур можна знайти в оглядовій статті [2].

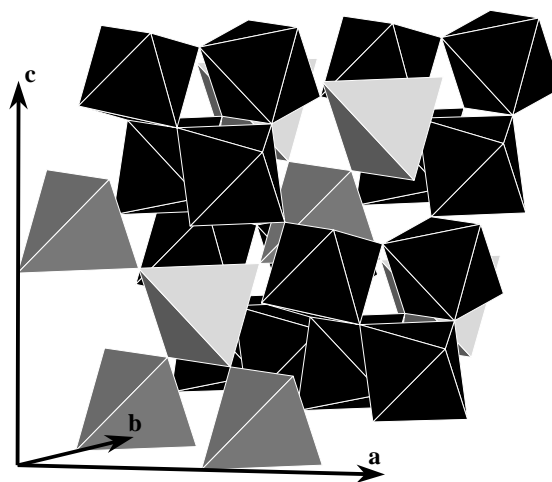


Рис. 1 Структура ідеального пірохлору: каркас $\{BX_3\}$ (октаедри чорного кольору) і $\{A_2Y\}$ (тетраедри сірого кольору).

Таблиця 1 Позиції атомів і правильні системи точок (ПСТ) структури ідеального пірохлору у двох найпоширеніших представленнях (A_0 і B_0)

Атом	ПСТ	x	y	z	Представлення †
А	16d	1/2	1/2	1/2	B_0
	16c	0	0	0	A_0
В	16c	0	0	0	B_0
	16d	1/2	1/2	1/2	A_0
Х	48f	$x(B_0)$	1/8	1/8	B_0
	48f	$x(A_0)$	1/8	1/8	A_0
У	8b	3/8	3/8	3/8	B_0
	8a	1/8	1/8	1/8	A_0

† : A_0 – початок координат (0;0;0) збігається з атомом А; B_0 – початок координат (0;0;0) збігається з атомом В; $x(A_0) = \frac{3}{4} - x(B_0)$.

Ця наша робота є спробою розробити надійну методику прогнозування пірохлорних структур з використанням моделі зв'язкової валентності (МЗВ), потенціал якої до початку нашої роботи не використовувався у повній мірі для вирішення цієї проблеми.

Слід відмітити, що, окрім суто теоретичної цінності, розробка надійної методики прогнозування структур пірохлорних фаз має й важливе практичне значення. Так, переважна більшість пірохлорних фаз одержана лише у вигляді полікристалічних зразків, а успішне дослідження структур таких фаз за допомогою методу повнопрофільного аналізу порошкограм (методу Рітвельда [3,4]) вимагає, щоб початкова задана теоретична структурна модель фази була максимально близькою до реальної структури. У протилежному випадку, результати нелінійного методу найменших квадратів, реалізованого в методі Рітвельда, можуть бути хибними й відповідати не глобальному, а локальному мінімуму суми найменших квадратів уточнюваних параметрів [4].

Всі попередні спроби прогнозування пірохлорних структур були спрямовані на передбачення винятково координатного параметру x атома Х і не давали змогу оцінити параметр ґратки a [5-8], хоча для

успішного рентгенівського фазового аналізу (РФА) [9] тернарних і більш складних систем з прогнозованим утворенням пірохлорних фаз навіть оціночна величина параметру a може відіграти ключову роль. Крім цього, більшість спроб прогнозування вищезгаданих структур базувалась на концепції іонних радіусів [10] і не враховувала більш сучасної й більш універсальної концепції МЗВ.

З огляду на вищезгадане, ми сформулювали головне завдання цієї роботи: розробити методику, що базується на МЗВ, для оцінки як координатного параметру x атома Х, так і параметру ґратки a пірохлорних структур.

Заснована Л. Полінгом [11] і згодом розвинута І.Д. Брауном [12], МЗВ набула протягом останніх десятиріч загального визнання у структурній неорганічній хімії. Найбільш широко застосовується МЗВ для перевірки коректності визначених кристалічних структур та для передбачення міжатомних відстаней у структурах з відомим хімічним складом та відомою кристалохімічною топологією.

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 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 для розглядуваного хімічного зв'язку між атомами i та j координаційної сфери розраховується за формулою (1), де s_{ij} – числове значення ЗВ, r_{ij} – міжатомна відстань, r_0 та b – емпірично встановлені константи (r_0 відповідає міжатомній відстані з одинарним зв'язком; b часто розглядається як "універсальна константа" рівна 0.37 Å).

$$s_{ij} = \exp[(r_0 - r_{ij})/b] \quad (1)$$

У двох фундаментальних роботах [13,14] константи r_0 та b (параметри ЗВ) були визначені для близько тисячі пар атомів; і в обох цих роботах використано "універсальну константу" $b = 0.37$ Å. Однак слід відмітити, що для деяких пар атомів застосування вищезгаданої константи не виправдане; і параметр b для таких пар повинен розраховуватись одночасно й паралельно з параметром r_0 [15].

З формули (1) легко виводиться формула (2), котра дозволяє розраховувати довжини зв'язків з відомою або ж із прогнозованою величиною ЗВ.

$$r_{ij} = r_0 - b \ln(s_{ij}) \quad (2)$$

Варто зауважити, що у пірохлорних структурах всі шість відстаней В–Х і всі чотири відстані Y–A рівні між собою, і через це прогнозовані валентності цих зв'язків, s_{BX} і s_{YA} , легко розраховуються як $V_B/6$ і $V_Y/4$ відповідно (де V_B і V_Y – числові значення валентності атомів В і Y). Розрахувавши значення ЗВ, котрі відповідають хімічним зв'язкам В–Х і Y–A (s_{BX} і s_{YA}), за формулою (2) можна одержати відповідні прогнозовані міжатомні відстані r_{BX} і r_{YA} . Єдиною умовою успішного розрахунку міжатомних відстаней r_{BX} і r_{YA} за формулою (2) є *надійність* параметрів r_0 та b (параметрів ЗВ), одержаних для відповідної пари "катион/аніон" (критерії надійності параметрів ЗВ були детально розглянуті в недавній роботі одного з авторів [15]).

Використовуючи відомі формули, що представляють міжатомні відстані у пірохлорних структурах у вигляді функції

параметру ґратки a й координатного параметру $x(A_0)$ [7], і застосувавши формулу $x(A_0) = \frac{3}{4} - x(B_0)$, ми одержали наступні формули для представлення B_0 :

$$r_{YA} = a(3/64)^{1/2} \quad (3)$$

$$r_{BX} = a[(x - 1/4)^2 + 1/32]^{1/2} \quad (4)$$

Із цих формул легко вивести формули визначення параметру ґратки a із відомих чи прогнозованих міжатомних відстаней:

$$a = r_{YA}/(3/64)^{1/2} \quad (5)$$

$$a = r_{BX}/[(x - 1/4)^2 + 1/32]^{1/2} \quad (6)$$

Формули (5) і (6) можна використовувати для попереднього розрахунку прогнозованого параметру ґратки a пірохлорних структур; однак, на відміну від формули (5), у формулу (6) входить координатний параметр x , котрий не є постійною чи наперед відомою величиною. На нашу думку, для попередньої оцінки параметру ґратки a за допомогою формули (6) найзручніше використовувати величину $x = 0.3125$, при якій октаедри $[BX_6]$ є *правильними* й найбільш стійкими в енергетичному відношенні. Приймавши у формулі (6) $x = 0.3125$, і спростивши формули (5) і (6), одержуємо зручні робочі формули для розрахунку параметру ґратки a пірохлорних структур з очікуваних (на основі МЗВ) міжатомних відстаней:

$$a = 4.6188r_{YA} \quad (7)$$

$$a = 5.3333r_{BX} \quad (8)$$

В *ідеальному* випадку, розраховані з (7) і (8) величини параметру ґратки a повинні бути рівними, однак в реальних пірохлорних структурах параметр ґратки a є, вочевидь, свого роду "компромісом" між двома типами зв'язків (В–Х і Y–A) і двома відповідними каркасами ($\{BX_3\}$ і $\{A_2Y\}$). Саме тому нам видається більш коректним у методологічному сенсі оцінювати вищезгаданий параметр a як *середнє* значення, одержане з формул (7) і (8).

Маючи можливість легко й надійно прогнозувати [за допомогою формул (2), (7) і

(8)] величину параметру ґратки a пірохлорної фази, дослідники складних систем з очікуваним утворенням пірохлорних фаз одержують надійний інструмент для ідентифікації методом РФА відповідних фаз на складних порошкограмах. Ідентифікувавши пірохлорну фазу на порошкограмі, і розрахувавши експериментальну величину параметру ґратки a , можна спрогнозувати й координатний параметр x досліджуваної фази, використовуючи розраховану з формули (2) міжатомну відстань r_{BX} і формулу (9), виведену для представлення V_0 [2,5].

$$x = 1/4 + [(r_{BX}/a)^2 - 1/32]^{1/2} \quad (9)$$

Для уточнення структури пірохлорної фази методом Рітвельда [3,4], одержану з формули (9) координату x атома X і експериментально визначену величину параметру ґратки a слід вводити у початкову структурну модель; подальше ж уточнення структури пірохлорної фази методом Рітвельда слід проводити із використанням і врахуванням наявних в літературі методичних рекомендацій [4].

Проілюструймо можливості розробленої нами методики прогнозування пірохлорних структур на прикладі структури тернарного оксиду $Hg_2Sb_2O_7$ або $Hg_2Sb_2O_6O'$ [$a = 10.3525(5) \text{ \AA}$; $x = 0.323(2)$; міжатомні відстані: $r_{HgO'} = 2.2414(1) \text{ \AA}$; $r_{SbO} = 1.980(8) \text{ \AA}$] [16]. Структура $Hg_2Sb_2O_7$ є зручним ілюстративним матеріалом, оскільки надійність параметрів ЗВ для пар іонів Hg^{2+}/O^{2-} ($r_0 = 1.942 \text{ \AA}$; $b = 0.37 \text{ \AA}$) і Sb^{5+}/O^{2-} ($r_0 = 1.908 \text{ \AA}$; $b = 0.409 \text{ \AA}$) була доведена й не викликає сумніву [16].

Розраховані за формулою (2) і з використанням вищезгаданих параметрів ЗВ очікувані міжатомні відстані $O'-Hg$ і $Sb-O$ складають 2.2285 \AA і 1.9826 \AA відповідно. Із цих величин за формулами (7) і (8) одержано прогнозовані величини параметру ґратки a (10.2930 \AA і 10.5738 \AA відповідно), середнє значення яких складає 10.4334 \AA і відрізняється від експериментальної величини 10.3525 на $\sim 0.8\%$. Для сучасних кристалографічних досліджень похибка у $\sim 0.8\%$ є, безумовно, суттєвою, однак для успішного здійснення РФА ця похибка є цілком прийнятною.

З використанням експериментальної величини параметру ґратки a (10.3525 \AA) і розрахованої за формулою (2) міжатомної відстані $Sb-O$ (1.9826 \AA), за формулою (9) одержано прогнозований координатний параметр x (0.324), котрий відрізняється від експериментальної величини параметру x (0.323) на $\sim 0.3\%$ і знаходиться в межах стандартної похибки.

Підсумовуючи вищезгадане, можна рекомендувати наступні етапи для типового комплексного структурного дослідження пірохлорних фаз:

- перевірка надійності параметрів ЗВ відповідних пар іонів i, y у разі потреби, визначення надійних параметрів ЗВ згідно хоча б однієї з методик, описаних у [15];
- розрахунок за формулою (2) і з використанням надійних параметрів ЗВ очікуваних міжатомних відстаней $B-X$ і $Y-A$;
- розрахунок параметру ґратки a за формулами (7) і (8) і визначення їх середньої величини;
- порівняння порошкограми зразка із очікуваним утворенням пірохлорної фази з теоретично розрахованою [17] порошкограмою фази на основі одержаного параметру ґратки a й $x = 0.3125$;
- індексування експериментально одержаної порошкограми [17] й уточнення (за допомогою методу найменших квадратів [18,19]) експериментальної величини параметру ґратки;
- розрахунок прогнозованого координатного параметру x досліджуваної фази за формулою (9) з використанням розрахованої з формули (2) міжатомної відстані r_{BX} і експериментально визначеного параметру ґратки a ;
- остаточне уточнення структури пірохлорної фази методом Рітвельда [3,4] з використанням початкової теоретичної структурної моделі, що базується на експериментально визначеній величині параметру ґратки a і на прогнозованій за допомогою МЗВ величині координатного параметру x .

Слід принагідно зауважити, що, в залежності від мети вирішуваних завдань

дослідження, частину рекомендованих етапів можна пропустити; однак запропонована послідовність етапів забезпечує, на нашу думку, високу надійність одержаних результатів.

Література

1. Wells A.F. Structural Inorganic Chemistry (4th ed.) – Oxford: Clarendon Press, 1975. – 1110 p.
2. Subramanian M.A., Aravamudan G., Subba Rao G.V. Oxide pyrochlores – a review // Prog. Solid State Chem. – 1983. – V.15. – P.55-143.
3. Rietveld H.M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures // J. Appl. Crystallogr. – 1969. – V.2. – P.65-71.
4. McCusker L.B., Von Dreele R.B., Cox D.E., Louër D., Scardi P. Rietveld refinement guidelines // J. Appl. Crystallogr. – 1999. – V.32. – P.36-50.
5. Никифоров Л.Г. Возможный метод оценки параметра x в соединениях типа пирохлора с общей формулой $A_2B_2O_7$ // Кристаллография – 1972. – Т.17, №2. – С.408-409.
6. McCauley R.A. Structural characteristics of pyrochlore formation // J. Appl. Phys. – 1980. – V.51. – P.290-294.
7. Chakoumakos B.C. Systematics of the pyrochlore structure type, ideal $A_2B_2X_6Y$ // J. Solid State Chem. – 1984. – V.53. – P.120-129.
8. Cai L., Arias A.L., Nino J.C. The tolerance factors of the pyrochlore crystal structure // J. Mater. Chem. – 2011. – V.21. – P.3611-3618.
9. Ковба Л.М. Рентгенография в неорганической химии. – М.: Изд-во МГУ, 1991. – 256 с.
10. Shannon R.D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. // Acta Crystallogr. – 1976. – V.A32. – P.751-767.
11. Pauling L. The Nature of the Chemical Bond. – Ithaca: Cornell University Press, 1960. – 644 p.
12. Brown I.D. The Chemical Bond in Inorganic Chemistry: The Bond Valence Model. – New York: Oxford University Press, 2002. – 288 p.
13. 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.
14. Brese N.E., O'Keeffe M. Bond-valence parameters for solids // Acta Crystallogr. – 1991. – V.B47. – P.192-197.
15. Sidey V. On the accurate bond-valence parameters for the Sb^{3+}/O^{2-} ion pair // Acta Crystallogr. – 2010. – V.B66. – P.307-314.
16. Sidey V.I., Milyan P.M., Semrad O.O., Solomon A.M. X-ray powder diffraction studies and bond-valence analysis of $Hg_2Sb_2O_7$ // J. Alloys Compd. – 2008. – V.457. – P.480-484.
17. Nolze G., Kraus W. PowderCell 2.0 for Windows // Powder Diffraction. – 1998. – V.13. – P.256-259.
18. Holland T.J.B., Redfern S.A.T. UNITCELL: a nonlinear least-squares program for cell-parameter refinement implementing regression and deletion diagnostics // J. Appl. Crystallogr. – 1997. – V.30. – P.84.
19. Dong C., Langford J.I. LAPODS: a computer program for refinement of lattice parameters using optimal regression // J. Appl. Crystallogr. – 2000. – V.33. – P.1177-1179.

PREDICTION OF THE $A_2B_2X_6Y$ PYROCHLORE STRUCTURES: THE BOND VALENCE MODEL

Sidey V.I., Shteyfan A.Ya.

A simple method of prediction of the ideal $A_2B_2X_6Y$ pyrochlore structures has been proposed based on the modern bond valence model. The method suggested is applicable for prediction of both lattice parameters a and the free x coordinate parameters of the pyrochlore structures.