

УДК 548.3

Сідей В.І., к.х.н., ст.н.с.

СПРОЩЕНА СХЕМА РОЗРОБКИ ФАКТОРІВ ТОЛЕРАНТНОСТІ ДЛЯ ДЕЯКИХ КРИСТАЛІЧНИХ СТРУКТУР

ДВНЗ «Ужгородський національний університет», м. Ужгород вул. Підгірна 46
e-mail: vasylsidey@hotmail.com

Фактор толерантності, розроблений і запропонований Гольдшмідтом для оцінки меж стабільності кубічного структурного типу перовскіту ABX_3 конкретно взятого хімічного складу, знайшов широке застосування у хімії та фізиці твердого тіла й суміжних галузях науки. Виходячи з ідеалізованої кубічної перовскітної структури та іонних радіусів складових $r(A)$, $r(B)$ та $r(X)$, Гольдшмідт вивів формулу фактору толерантності, як співвідношення між сумами іонних радіусів катіонів та аніонів, $\{[r(A) + r(X)] / (\sqrt{2} \times [r(B) + r(X)])\}$, що в ідеальних перовскітних структурах дорівнює 1. Виходячи з одержаної величини фактору толерантності, можна робити надійні прогнози щодо можливості існування кубічної перовскітної фази конкретного хімічного складу.

Зручність використання фактору толерантності Гольдшмідта при вивченні перовскітних структур спонукала деяких дослідників розпочати пошук аналогічних показників для представників інших важливих для науки й техніки структурних сімейств. Однак, попри математичну коректність одержаних кінцевих формул альтернативних факторів толерантності, вивід цих формул у низці робіт виглядає невиправдано ускладненим.

У представленій роботі запропоновано спрощений підхід для розробки альтернативних факторів толерантності, виходячи з геометричних характеристик правильних координаційних поліедрів, а саме зі співвідношення ребер і радіусів описаних сфер такого роду поліедрів. Запропонований підхід може використовуватись при виведенні формул факторів толерантності для будь-яких кристалічних структур, що містять правильні чи близькі до правильних координаційні поліедри різних типів з рівними довжинами ребер.

Ключові слова: кристалічна структура; перовскіти; шпінелі; фактор толерантності.

У наукову літературу з хімії та фізики твердого тіла поняття кристалохімічного фактору толерантності вперше ввів Гольдшмідт (Goldschmidt) [1] для оцінки меж стабільності кубічного структурного типу перовскіту ABX_3 конкретного хімічного складу [2]. На Рис. 1 зображено кубічну елементарну комірку перовскітної структури ABX_3 . Як можна бачити з цього рисунку, у вершинах комірки розташовуються більші за розміром катіони А, в центрах квадратних граней комірки розташовуються аніони Х, а в центрі комірки – менший катіон В.

Розглядаючи іони перовскіту А, В та Х, як жорсткі сферичні частинки певного постійного радіусу, Гольдшмідт вивів ідеальне співвідношення іонних радіусів цих частинок, при якому катіони А і В безпосередньо контактують з аніонами Х в

кубічній перовскітній структурі. З Рис. 1 можна бачити, що міжатомні відстані $d(AX)$ рівні половині діагоналі квадратної грані куба елементарної комірки. Оскільки параметр ґратки a перовскіту рівний стороні квадрату грані куба, з елементарної геометрії ця міжатомна відстань легко розраховується як $d(AX) = (a / \sqrt{2})$. Відповідно, сума іонних радіусів $r(A)$ та $r(X)$ в ідеальному випадку повинна складати $(a / \sqrt{2})$. За аналогічними міркуваннями, $d(BX) = (a / 2)$, а отже ідеальна сума іонних радіусів $r(B)$ та $r(X)$ повинна дорівнювати $(a / 2)$. Таким чином, за умови ідеальних співвідношень розмірів частинок А, В та Х можна записати наступне рівняння $[r(A) + r(X)] = \sqrt{2} \times [r(B) + r(X)]$. Відношення $\{[r(A) + r(X)] / (\sqrt{2} \times [r(B) + r(X)])\}$ отримало назву фактору толерантності Гольдшмідта τ , що при ідеальних співвідношеннях

розмірів частинок дорівнює 1. Оскільки ідеальні співвідношення розмірів частинок А, В та Х зустрічаються вкрай рідко, числові величини фактору τ в загальному випадку відрізняються від 1 і, таким чином, вказують на ступінь і рівень відхилення очікуваних міжатомних відстаней $d(AX)$ та $d(BX)$ від міжатомних відстаней в ідеальній кубічній перовскітній фазі складу ABX_3 . За умови $\tau = 0.9 \div 1.0$ зазвичай реалізується кубічна перовскітна структура, при менших значеннях τ перовскітна структура зазвичай зазнає деформації, тоді як при більших значеннях τ відповідні іони загалом не утворюють перовскітної структури.

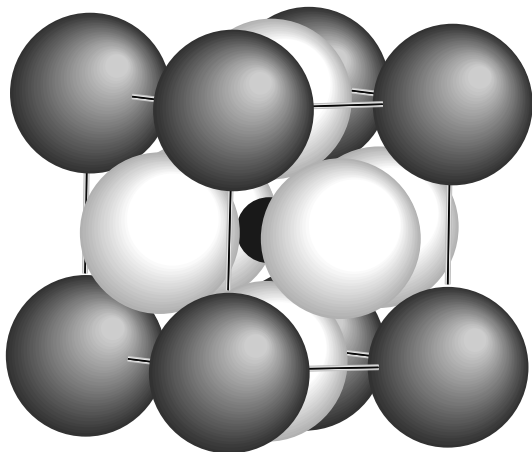


Рис. 1. Елементарна комірка типової перовскітної структури ABX_3 . Сірі, білі й чорна кулі схематично зображають іони А, Х та В відповідно.

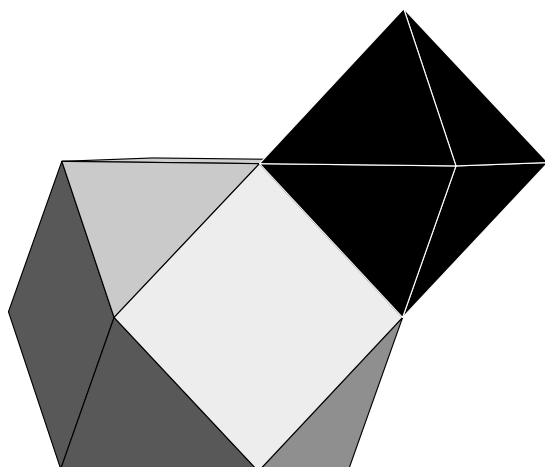


Рис. 2. З'єднання координаційного кубооктаедра $[AX_{12}]$ (сірий поліедр) з октаедром $[BX_6]$ (чорний поліедр) спільною трикутною гранню в кубічній перовскітній структурі.

Варто зауважити, що теоретичні (очікувані) міжатомні відстані $d(AX)$ та $d(BX)$ можна розраховувати не лише із сум відповідних іонних радіусів, але й у рамках моделі зв'язкової валентності (МЗВ) [5,6] чи будь-якої іншої прогностичної моделі; у такому випадку, фактор толерантності τ розраховується (без жодної втрати фізичного змісту) за дещо видозміненою формулою: $\tau = \{d(AX)_{\text{розра.}} / [\sqrt{2} \times d(BX)_{\text{розра.}}]\}$.

Зручність використання фактору толерантності Гольдшмідта τ при вивченні перовскітних структур спонукала деяких дослідників розпочати пошук аналогічних показників для інших важливих структурних сімейств [3,4]. Такого роду фактори толерантності традиційно урівнюють різні типи ідеалізованих міжатомних відстаней через спеціальні коефіцієнти (як " $\sqrt{2}$ " у формулі Гольдшмідта) – для того, щоб побудований з обох частин рівняння дріб в ідеальному випадку дорівнював 1. Однак, попри математичну коректність одержаних кінцевих формул альтернативних факторів толерантності, вивід цих формул у низці робіт виглядає не виправдано ускладненим. Однією з причин ускладненого виведення згаданих формул є, вочевидь, той факт, що формула фактору толерантності Гольдшмідта виводилася у прив'язці до метрики кубічної елементарної комірки a перовскітної фази (див. вище), що замаскувало можливість виводу ідентичних співвідношень з більш простих (у загальному випадку) міркувань, що базуються на геометричних параметрах і характеристиках правильних координаційних поліедрів.

Розглянемо представлення перовскітної структури у вигляді правильних координаційних поліедрів – кубооктаедрів $[AX_{12}]$ та октаедрів $[BX_6]$. На Рис. 2 зображено з'єднання кубооктаедра $[AX_{12}]$ з октаедром $[BX_6]$. У кубічній перовскітній структурі міжатомні відстані $d(AX)$ і $d(BX)$ співвідносяться так, щоб ребра поліедрів $[AX_{12}]$ і $[BX_6]$ (тобто відстані $d(XX)$) були рівними. Самі ж відстані $d(AX)$ і $d(BX)$ рівні радіусам описаних навколо відповідних поліедрів сфер. Використовуючи відомі формули, що виражають довжини p ребер поліедрів через радіуси l описаних сфер (Таблиця 1), знаходимо, що для кубооктаедра

$p = l$ [тобто $d(XX) = d(AX)$], а для октаедра $p = l \times \sqrt{2}$ [тобто $d(XX) = (\sqrt{2}) \times d(BX)$]. Оскільки ребра обох видів поліедрів *спільні*, маємо рівність $d(AX) = (\sqrt{2}) \times d(BX)$, або ж $\{d(AX) / (\sqrt{2}) \times d(BX)\} = 1$, що відповідає фактору толерантності τ в ідеальній перовскітній структурі, а також в інших структурах, що складаються зі з'єднаних між

собою спільними ребрами координаційних кубооктаедрів та октаедрів.

Як інший приклад, розглянемо кубічну кристалічну структуру шпінелі AB_2X_4 [4], де координаційні тетраедри $[AX_4]$ й координаційні октаедри $[BX_6]$ характеризуються практично однаковими довжинами ребер.

Таблиця 1. Деякі геометричні характеристики кристалохімічно важливих правильних координаційних поліедрів [7]

Правильний поліедр	Координаційне число	Довжина ребра p через радіус l описаної сфери
Тетраедр	4	$4l / \sqrt{6}$
Октаедр	6	$l \times \sqrt{2}$
Куб	8	$2l / \sqrt{3}$
Кубооктаедр	12	l
Антикубооктаедр	12	l
Ікосаедр	12	$4l / \sqrt{2(5 + \sqrt{5})} = 1.05146l$

З Таблиці 1 знаходимо, що довжини ребер тетраедра й октаедра розраховуються з радіусів описаних сфер, як $4l / \sqrt{6}$ і $l \times \sqrt{2}$ відповідно. Отже, довжина спільного ребра $d(XX)$ ідеальних тетраедра $[AX_4]$ й октаедра $[BX_6]$ виражається через рівняння $4d(AX) / \sqrt{6} = 2d(BX) \times \sqrt{2}$, котре при подальшому спрощенні перетворюється на рівняння $2d(AX) = d(BX) \times \sqrt{3}$. Розмістивши (за традиційною практикою) вираз із довшим зв'язком $d(BX)$ у чисельнику, одержуємо вираз фактору толерантності для шпінельних структур $\tau(\text{шп.}) = \{[d(BX) \times \sqrt{3}] / 2d(AX)\}$, що повністю збігається з формулою, запропонованою в роботі [4] й виведеною шляхом порівняно складних геометричних побудов і розрахунків.

Запропонований у цій роботі підхід може використовуватись для виведення формул факторів толерантності для будь-яких кристалічних структур, що містять правильні чи близькі до правильних координаційні поліедри різних типів з рівними довжинами ребер. Для поліедрів, не згаданих у Таблиці 1, формули, що виражають довжини p ребер через радіуси l описаних сфер можна знайти в роботі [7].

Список використаних джерел

1. Goldschmidt V.M. Die Gesetze der Krystallochemie. *Naturwissenschaften*. 1926, 14(21), 477–485. Doi: 10.1007/BF01507527.
2. West A.R. Solid State Chemistry and its Applications, 2nd ed. Chichester: *John Wiley and Sons*. 2014. P.xxvi+556.
3. Song Z., Zhou D., Liu Q. Tolerance factor and phase stability of the garnet structure. *Acta Crystallogr. C*. 2019, 75(10), 1353–1358. Doi: 10.1107/S2053229619011975.
4. Song Z., Liu Q. Tolerance Factor and Phase Stability of the Normal Spinel Structure. *Cryst. Growth Des.* 2020, 20(3), 2014–2018. Doi: 10.1021/acs.cgd.9b01673.
5. Brown I.D. The Chemical Bond in Inorganic Chemistry: The Bond Valence Model. New York: *Oxford University Press*, 2002. P.288.
6. Brown I.D. Recent developments in the methods and applications of the bond valence model. *Chem. Rev.* 2009, 109(12), 6858–6919. Doi: 10.1021/cr900053k.
7. Makovicky E., Balić-Žunić T. New Measure of Distortion for Coordination Polyhedra. *Acta Crystallogr. B*. 1998, 54(6), 766–773. Doi: 10.1107/S0108768198003905.

Стаття надійшла до редакції: 30.04.2024

A SIMPLIFIED SCHEME FOR DEVELOPING THE TOLERANCE FACTORS FOR SOME CRYSTAL STRUCTURES

Sidey V.I.

*Uzhhorod National University, Pidgirna Street 46, Uzhhorod, 88000, Ukraine.
e-mail: vasylsidey@hotmail.com*

The tolerance factor, developed and proposed by Goldschmidt to estimate the stability limits of the cubic perovskite ABX_3 structural type for a given chemical composition, has been widely used in solid state chemistry and physics as well as in the related fields of science. Based on the idealized cubic perovskite structure and the ionic radii of the constituents $r(A)$, $r(B)$, and $r(X)$, Goldschmidt derived the formula for the tolerance factor as the ratio between the sums of the ionic radii of cations and anions, $\{[r(A) + r(X)] / (\sqrt{2} \times [r(B) + r(X)])\}$, which is equal to 1 in the ideal perovskite structures. From the obtained value of the tolerance factor, it is possible to make reliable predictions about the possibility of the existence of a cubic perovskite phase of a given chemical composition.

The convenience of using the Goldschmidt tolerance factor in the studies of perovskite structures prompted some researchers to begin searching for similar indicators for representatives of other scientifically and technologically important structural families. However, despite the mathematical correctness of the final formulas of the alternative tolerance factors, the derivation of these formulas in a number of works seems to be unnecessarily complicated.

In the present work, a simplified approach has been proposed for developing the alternative tolerance factors from the geometric characteristics of regular coordination polyhedra – namely, from the relationships between the edges and the circumscribed sphere radii of such polyhedra. The proposed approach can be used to derive the tolerance factors formulas for any crystal structures containing regular or nearly regular coordination polyhedra of different types with the same edge lengths.

Keywords: crystal structure; perovskites; spinels; tolerance factor.

References

1. Goldschmidt V.M. Die Gesetze der Krystallochemie. *Naturwissenschaften*. 1926, 14(21), 477–485. Doi: 10.1007/BF01507527.
2. West A.R. Solid State Chemistry and its Applications, 2nd ed. Chichester: *John Wiley and Sons*. 2014. P.xxvi+556.
3. Song Z., Zhou D., Liu Q. Tolerance factor and phase stability of the garnet structure. *Acta Crystallogr. C*. 2019, 75(10), 1353–1358. Doi: 10.1107/S2053229619011975.
4. Song Z., Liu Q. Tolerance Factor and Phase Stability of the Normal Spinel Structure. *Cryst. Growth Des.* 2020, 20(3), 2014–2018. Doi: 10.1021/acs.cgd.9b01673.
5. Brown I.D. The Chemical Bond in Inorganic Chemistry: The Bond Valence Model. New York: *Oxford University Press*. 2002. P.288.
6. Brown I.D. Recent developments in the methods and applications of the bond valence model. *Chem. Rev.* 2009, 109(12), 6858–6919. Doi: 10.1021/cr900053k.
7. Makovicky E., Balić-Žunić T. New Measure of Distortion for Coordination Polyhedra. *Acta Crystallogr. B*. 1998, 54(6), 766–773. Doi: 10.1107/S0108768198003905.