

УДК 548.3

Сідей В.І., к.х.н., с.н.с.

ЩОДО ВИЗНАЧЕННЯ КООРДИНАЦІЙНОГО ЧИСЛА В МОДЕЛІ ЗВ'ЯЗКОВОЇ ВАЛЕНТНОСТІ

ДВНЗ «Ужгородський національний університет», НДІ фізики і хімії твердого тіла; 88000, м. Ужгород, вул. Підгірна, 46; e-mail: vasylsidey@hotmail.com

Базована на принципах Л. Полінга для будови іонних кристалічних структур [1], і розвинута І.Д. Брауном до сучасного стану [2, 3], модель зв'язкової валентності (МЗВ; в англійській літературі – *the bond valence model*) протягом останніх десятиріч знайшла широке застосування у структурній неорганічній хімії та мінералогії – як надійний інструмент (і) методологічно незалежної верифікації кристалічних структур і (ii) прогнозування міжатомних відстаней у структурах з відомим хімічним складом та відомою (передбачуваною) кристалохімічною топологією.

Зв'язкова валентність (ЗВ) є ключовим поняттям МЗВ і визначається як частина "класичної" валентності (в більш сучасному трактуванні: кількість чи фракція електронної пари Льюїса), що припадає на кожен конкретний зв'язок між центральним атомом (іоном) А координаційної сфери $[AX_n]$ та протилежно зарядженим лігандом Х.

Головною ідеєю МЗВ є стійка нелінійна кореляція (залежність) між величиною ЗВ і довжиною хімічного зв'язку. У сучасній кристалохімічній літературі, для хімічного зв'язку А—Х залежність між числовим значенням ЗВ (s_{AX}) [вираженим у валентних одиницях (в.о.)] і довжиною (r_{AX}) зазвичай виражається емпіричною формулою (1), де r_0 та b – емпірично встановлені константи або параметри ЗВ, величини яких залежать від природи атомів (іонів) А і Х (r_0 відповідає міжатомній відстані з формально одинарним зв'язком; b часто приймається як 0.37 Å). Для конкретної пари атомів (іонів) А/Х, параметри ЗВ (r_0 і b) підбираються таким чином, щоб суми ЗВ, розраховані з міжатомних відстаней r_{AX} для надійно визначених координаційних сфер $[AX_n]$, були рівними або ж максимально близькими до очікуваних числових значень ступенів окиснення атомів А [4, 5].

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

Однак, незважаючи на загальний успіх застосування параметрів (r_0 ; $b = 0.37$ Å), опублікованих в роботах [4, 5], розробка процедури визначення надійних параметрів ЗВ зіткнулась із двома серйозними методологічними проблемами. По-перше, як було продемонстровано автором у низці робіт в рамках (або ж із застосуванням) МЗВ [6-25], використання зафіксованої ("універсальної") величини $b = 0.37$ Å є виправданим лише у випадках, коли кореляційні криві $s_{AX} = f(r_{AX})$ існують у відносно вузьких числових діапазонах s_{AX} і r_{AX} ; якщо ж вищезгадані криві існують в широкій числовій межі, надійна апроксимація таких кривих за допомогою формули (1) зазвичай вимагає одночасного уточнення обох параметрів ЗВ (r_0 ; b) [або навіть альтернативної до рівняння (1) функції $s_{AX} = f(r_{AX})$]. По-друге, у роботах, присвячених розрахункам параметрів ЗВ, не було вироблено єдиного підходу у визначенні фізичних меж сильно zdeформованих координаційних сфер [4, 5], а отже питання визначення координаційних чисел (КЧ) атомів у кристалічних структурах залишалось неврегульованим.

Щодо необхідності уточнення обох параметрів ЗВ для іонних пар з широкими числовими діапазонами кореляційних кривих $s_{AX} = f(r_{AX})$, в сучасній науковій літературі спостерігається консенсус [13, 26-29]. Однак, узгодженого рішення щодо визначення меж координаційних сфер і, відповідно, встановлення КЧ центральних атомів наразі не існує [26-30], і дослідники досі виробляють власні підходи у вирішенні вищезгаданих проблем, виходячи з особистих міркувань і вподобань – як це було наприкінці 1980-х років в період розвитку основ сучасної МЗВ [30].

Відмітимо, що головними критеріями вибору фізичної межі для координаційної сфери є геометричний (наприклад, наперед встановлена фіксована величина міжатомної відстані [26]) або критерій на основі певної мінімальної критичної величини s_{AX} (як, наприклад, у роботі [27]).

Зрозуміло, що параметри ЗВ (r_0 ; b), визначені з використанням одного підходу у виборі КЧ, не будуть повністю сумісними з параметрами, визначеними з використанням одного з альтернативних підходів.

Крім того, необдумане використання геометричного підходу може призвести до створення свого роду "альтернативної" МЗВ. Наприклад, встановлення межі координаційної сфери у 6-7 Å [26] неминуче призводить до включення *додаткових* катіонів до сфери розглядуваного катіону, що суперечить основам класичної МЗВ [2, 3].

З огляду на вищесказане, слід відмітити необхідність прийняття *єдиного* (в рамках класичної МЗВ) узгодженого підходу при визначенні фізичних меж координаційних сфер і КЧ центральних атомів.

На сьогодні, *єдиним* структурно-орієнтованим (а не суб'єктивним) підходом у визначенні фізичної межі конкретної координаційної сфери є запропоноване автором використання в якості межі *найкоротшої* відстані L між центральним катіоном розглядуваної координаційної сфери і найближчим катіоном (будь-якого сорту) розглядуваної кристалічної структури [13, 24]. Всі коротші за L міжатомні відстані між центральним катіоном координаційної сфери і аніонами приймаються як довжини *хімічних зв'язків*; у свою чергу, кількість хімічних зв'язків за участю центрального катіону визначає його КЧ. Розрахунок КЧ для конкретного аніону базується на підрахунку кількості хімічних зв'язків, утворених різними катіонами з цим аніоном.

Більш ніж 10-річна успішна апробація вищеописаного підходу в роботах автора [6-25] дозволяє рекомендувати цей підхід як універсальний в рамках класичної МЗВ. Запропонований автором підхід може бути легко адаптований для використання в комп'ютерних програмах автоматизованого визначення надійних параметрів ЗВ, а також у програмах кристалохімічного аналізу й графіки.

Список використаних джерел

1. Pauling L. The Nature of the Chemical Bond. Ithaca: Cornell University Press, 1960. P. 644.
2. Brown I.D. The Chemical Bond in Inorganic Chemistry: The Bond Valence Model. New York: Oxford University Press, 2002. P. 288.
3. Brown I.D. Recent developments in the methods and applications of the bond valence model. *Chem. Rev.* 2009, 109(12), 6858–6919.
4. Brown I.D., Altermatt D. Bond-valence parameters obtained from a systematic analysis of the Inorganic Crystal Structure Database. *Acta Crystallogr.* 1985, B41(4), 244–247.
5. Brese N.E., O'Keeffe M. Bond-valence parameters for solids. *Acta Crystallogr.* 1991, B47(2), 192–197.
6. Sidey V. Accurate bond-valence parameters for the $\text{Bi}^{3+}/\text{Br}^-$ ion pair. *Acta Crystallogr.* 2006, B62(5), 949–951.
7. Holovey V.M., Sidey V.I., Lyamayev V.I., Puga P.P. Influence of reducing annealing on the luminescent properties of $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Cu}$ single crystals. *J. Luminescence.* 2007, 126(2), 408–412.
8. Holovey V.M., Sidey V.I., Lyamayev V.I., Birov M.M. Influence of different annealing conditions on the luminescent properties of $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Mn}$ single crystals. *J. Phys. Chem. Solids.* 2007, 68(7), 1305–1310.
9. Sidey V.I., Milyan P.M., Semrad O.O., Solomon A.M. X-ray powder diffraction studies and bond-valence analysis of $\text{Hg}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$. *J. Alloys Compd.* 2008, 457(1-2), 480–484.
10. Sidey V. On the correlations between the polyhedron eccentricity parameters and the bond-valence sums for the cations with one lone electron pair. *Acta Crystallogr.* 2008, B64(4), 515–518.
11. Sidey V. Alternative presentation of the Brown–Wu bond-valence parameters for some s^2 cation/ O^{2-} ion pairs. *Acta Crystallogr.* 2009, B65(1), 99–101.
12. 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, B65(3), 401–402.
13. Sidey V. On the accurate bond-valence parameters for the $\text{Sb}^{3+}/\text{O}^{2-}$ ion pair. *Acta Crystallogr.* 2010, B66(3), 307–314.
14. Sidey V.I., Zubaka O.V., Stercho I.P., Peresh E.Yu. X-ray Rietveld structure refinement and bond-valence analysis of Cs_2TeI_6 . *Chem. Met. Alloys.* 2010, 3, 108–114.
15. Sidey V. A simplified empirical model for approximation of the 'bond valence – bond length' correlation for H–O bonds. *Acta Crystallogr.* 2011, B67(3), 263–265.
16. Sidey V. Exact solution of the bond-valence sum rule for a set of coordination shells. *Acta Crystallogr.* 2012, B68(3), 318–320.

17. Sidey V. On the shortest B^{III}–O bonds. *Acta Crystallogr.* 2013, B69(1), 86–89.
18. Sergeeva A., Sidey V. X-ray Rietveld structure refinement and bond-valence analysis of chromium(III) orthoborate CrBO₃. *Chem. Met. Alloys.* 2013, 6, 1–6.
19. Sidey V. Bond valence analysis of the cubic perovskite SnTaO₃: confirmation of its existence. *Chem. Met. Alloys.* 2013, 6, 109–112.
20. Sidey V. Bond valence parameters for Mn^{+m}–O (5 ≤ m ≤ 7) bonds. *Z. Kristallogr.* 2013, 228(11), 570–575.
21. Sidey V. Universal 'bond valence versus bond length' correlation curve for manganese–oxygen bonds. *Acta Crystallogr.* 2014, B70(3), 608–611.
22. Sidey V. An alternative empirical model for the relationship between the bond valence and the thermal expansion rate of chemical bonds. *Acta Crystallogr.* 2015, B71(4), 484–487.
23. Sidey V. The extended variant of the bond valence – bond length correlation curve for boron(III)–oxygen bonds. *Z. Kristallogr.* 2015, 230(7), 495–498.
24. Sidey V. On the effective ionic radii for ammonium. *Acta Crystallogr.* 2016, B72(4), 626–633.
25. Sidey V., Shteyfan A. Revised bond valence parameters for the P⁺⁵/S⁻² ion pair. *J. Phys. Chem. Solids.* 2017, 103, 73–75.
26. Adams S. Relationship between bond valence and bond softness of alkali halides and chalcogenides. *Acta Crystallogr.* 2001, B57(3), 278–287.
27. Chen H., Adams S. Bond softness sensitive bond-valence parameters for crystal structure plausibility tests. *IUCrJ.* 2017, 4(5), 614–625.
28. Gagné O.C., Hawthorne F.C. Comprehensive derivation of bond-valence parameters for ion pairs involving oxygen. *Acta Crystallogr.* 2015, B71(5), 562–578.
29. Brown I.D. What is the best way to determine bond-valence parameters? *IUCrJ.* 2017, 4(5), 514–515.
30. Brown I.D. What Factors Determine Cation Coordination Numbers? *Acta Crystallogr.* 1988, B44(6), 545–553.

Стаття надійшла до редакції: 23.11.2018.

ON THE DEFINITION OF THE COORDINATION NUMBER IN THE BOND VALENCE MODEL

Sidey V.I.

The bond valence model (BVM) in its modern form is widely used in mineralogy and structural inorganic chemistry as a powerful yet convenient tool for validating crystal structures and for predicting interatomic distances in the crystal structures of known chemical composition and presupposed bond network. Bond valence (BV) s_{AX} is defined as the part of the classical atomic valence shared with each A–X cation-anion bond in a given $[AX_n]$ coordination sphere. The valence of a bond (measured in valence units, v.u.) is considered to be a unique function of the bond length; and the most commonly adopted empirical expression for the relationship between the bond valences s_{AX} and the bond lengths r_{AX} is the equation $s_{AX} = \exp[(r_0 - r_{AX})/b]$, where r_0 and b are the empirically determined constants (BV parameters) for a given A/X ion (atom) pair.

The BV parameters r_0 and b are typically derived by fitting the above $s_{AX} = f(r_{AX})$ equation to a representative set of well determined coordination spheres under the constraint that the sums of the s_{AX} values calculated for the central atoms of the considered coordination shells are equal or as close as possible to the oxidation state (atomic valence) expected for these atoms. The BV parameters determined in this way can readily be used for validating newly determined crystal structures *via* bond valence summation and for predicting bond lengths. Unfortunately, the physical limit of the coordination sphere has presently no the universally adopted definition; so, in calculating the BV parameters, researchers set the limit(s) from their personal opinions and preferences. As a result of the absence of the adopted definition for the limit of the coordination sphere, the BV parameters (r_0 ; b) determined for the same ion pair in different works could be incompatible with each other.

The main goal of this work is to present the rigorous and structure-oriented definition for the limit of the coordination sphere, successfully used by the author over the last decade: the shortest distance from the central cation to another cation in a given crystal structure is taken as the physical limit of the coordination sphere under consideration.

Keywords: crystal structures; coordination sphere; bond valence model.