

УДК 548.3

Сідей В.І., к.х.н., ст.н.с.

СПРОЩЕНА ЗАГАЛЬНА СХЕМА РОЗРАХУНКУ КРИТИЧНИХ ВЕЛИЧИН СПІВВІДНОШЕННЯ ІОННИХ РАДІУСІВ ДЛЯ ФОРМУВАННЯ КООРДИНАЦІЙНИХ СФЕР

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

Кристалохімічний метод оцінки ймовірності формування конкретного типу координаційних сфер $[AX_n]$ (координаційних багатогранників або поліедрів і координаційних багатокутників або полігонів) зі співвідношення іонних радіусів катіонів A (r_A) та аніонів X (r_X) продовжує залишатись первинним орієнтиром для фахівців у галузі фізики та хімії твердого тіла, попри значні успіхи у розвитку сучасних квантовохімічних методів.

Аналіз фахової літератури виявив, що виведення критичних величин $k = (r_A / r_X)$ для формування координаційних сфер $[AX_n]$ зазвичай ілюструється винятково на прикладах найпоширеніших у кристалохімії координаційних поліедрів та полігонів і через ланцюжки послідовних геометричних розрахунків, унікальних для кожного окремого типу координаційних сфер. Відсутність загального підходу у виведенні критичних величин k спонукала до розробки розрахункової схеми, застосовної для всіх без винятку типів координаційних сфер $[AX_n]$ з однаковими відстанями $d(A-X)$ і однаковими відстанями $d(X-X)$. Оперуючи поняттями довжини ребра координаційного поліедра (чи довжини сторони координаційного полігона) L і радіусу описаної сфери (чи описаного кола) R , у представленій роботі виведено загальну формулу розрахунку критичних величин, $k = [(1 - 0.5m) / 0.5m]$, де $m = L / R$ – табульований коефіцієнт пропорційності між величинами L і R конкретного поліедра чи полігона.

Розрахунки критичних величин k , проведені з використанням розробленої схеми, засвідчили її високу надійність і практичність, що дозволяє рекомендувати цю схему для практичного застосування фахівцями в галузі фізики та хімії твердого тіла.

Ключові слова: кристалічна структура; координаційна сфера; іонні радіуси.

Незважаючи на прискорений розвиток квантовохімічних методів моделювання кристалічних структур та постійне зростання обчислювальних потужностей, розроблений у 1920-х роках [1] кристалохімічний метод оцінки можливості утворення конкретного типу координаційних сфер (багатогранників або *поліедрів* і багатокутників або *полігонів*) $[AX_n]$ зі співвідношення іонних радіусів катіонів A (r_A) та аніонів X (r_X) продовжує залишатись первинним орієнтиром для фахівців у галузі фізики та хімії твердого тіла [2]. У рамках моделі іонного зв'язку, де іони розглядаються як жорсткі сферичні частинки певного радіусу [3], критичною величиною (нижньою межею) співвідношення $k = (r_A / r_X)$ для конкретно взятого типу координаційних сфер $[AX_n]$ є така величина, що *одночасно* забезпечує безпосередні контакти $X-X$ між

сферичними аніонами (лігандами) і контакти $A-X$ між центральним катіоном та аніонами. Якщо за рахунок збільшення r_A чи зменшення r_X величина k зростає вище критичної для розгляданого типу координаційних сфер межі, безпосередні контакти $A-X$ всередині цього типу сфер зберігаються, а контакти між аніонами зникають; при цьому, за рахунок безпосередніх контактів між протилежно зарядженими іонами, стійкість такого типу сфер зберігається аж до моменту досягнення величини k , критичної вже для *іншого* типу координаційних сфер [4]. Якщо ж величина k стає меншою за конкретне критичне значення, безпосередні контакти $A-X$ втрачаються, сили відштовхування між аніонами, зосередженими навколо катіонів, зростають і, як наслідок, координаційна сфера дестабілізується й трансформується в іншу

сферу $[AX_n]$ з меншим координаційним числом n [4].

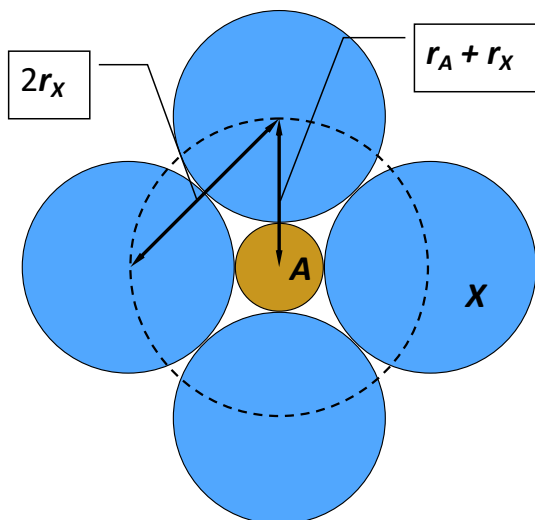


Рис. 1. Поперечний переріз координаційного октаедра $[AX_6]$ з ідеальним співвідношенням іонних радіусів r_A та r_X . Пунктирна лінія відповідає лінії перетину площини перерізу з описаною навколо октаедра сферою.

Аналіз фахової літератури виявив, що у переважній більшості наукових робіт і підручників виведення згаданих критичних величин k ілюструється (а) винятково на прикладах найпоширеніших у кристалохімії координаційних сфер високої симетрії (таких як правильний трикутник, тетраедр, октаедр і куб), і (б) через ланцюжки послідовних геометричних розрахунків, унікальних для кожного типу координаційних сфер (див., наприклад, [4]). Попри наукову коректність, такий підхід залишає поза увагою низку менш поширених координаційних сфер $[AX_n]$ з однаковими відстанями $d(A-X)$ і однаковими відстанями $d(X-X)$ [5] (для простоти назовемо такі сфери *регулярними*) та змушує дослідників і студентів, що стикнулись із такого роду координаційними сферами, вирішувати проблему розрахунку величин k самостійно.

З огляду на все вищесказане, головною метою цієї роботи стала розробка спрощеної загальної схеми розрахунку критичних величин k для формування регулярних координаційних сфер.

Як приклад, що може бути поширений на всі види опуклих координаційних сфер $[AX_n]$ з однаковими відстанями $d(A-X)$ і

однаковими відстанями $d(X-X)$, розглянемо поперечний квадратний переріз правильного октаедра $[AX_6]$ кубічної симетрії (Рис. 1) з ідеальним співвідношенням іонних радіусів r_A та r_X . З наведеного схематичного зображення легко бачити, що відстань $d(X-X)$ рівна $2r_X$, а відстань $d(A-X)$ рівна $(r_A + r_X)$, і ці формули відповідають *всім* без винятку координаційним сферам з безпосередніми контактами $X-X$ та $A-X$. У той же час, відстань $d(X-X)$ відповідає довжині ребра поліедра (сторони полігона), тоді як відстань $d(A-X)$ відповідає радіусу описаної навколо поліедра сфери (описаного навколо полігона кола).

Позначивши довжину ребра поліедра (сторони полігона) і радіус описаної сфери (описаного кола) як, відповідно, L і R , можна одержати узагальнену систему двох рівнянь: $r_X = L/2$; $r_A = R - r_X = R - (L/2)$. Отже, розрахунок критичної величини k зводиться до формули (1).

$$\frac{r_A}{r_X} = k = \frac{R - L/2}{L/2} \quad (1)$$

Як вже зазначалось вище, у фаховій літературі L і R зазвичай виводяться для кожного випадку окремо через ланцюжки послідовних геометричних розрахунків. Слід, однак, зауважити, що для регулярних поліедрів і полігонів, котрі характеризуються однаковими довжинами ребер або сторін (тобто L) і однаковими відстанями від центру до вершин (тобто R), встановлено й табульовано окремі лінійні залежності типу $L = mR$, де m – специфічний для розглядуваного поліедра чи полігона коефіцієнт пропорційності [5]. Підставивши mR замість L у рівняння (1) і спростивши математичний вираз, легко одержується загальна спрощена формула (2) розрахунку критичних величин k для формування конкретних типів координаційних сфер.

$$k = \frac{1 - 0.5m}{0.5m} \quad (2)$$

Таким чином, розрахунок критичних величин $k = (r_A / r_X)$ для формування регулярних координаційних сфер $[AX_n]$ вимагає лише знання табульованих величин коефіцієнтів пропорційності $m = L/R$, характерних для поліедрів чи полігонів конкретного типу.

Таблиця 1. Коефіцієнти пропорційності $m = L / R$ між довжинами L ребер (сторін) і радіусами R описаної сфери (описаного кола) деяких регулярних поліедрів (полігонів) [4,5] та розраховані з цих коефіцієнтів за формулою (2) критичні величини $k = (r_A / r_X)$ для формування відповідних регулярних координаційних сфер $[AX_n]$

Регулярний полігон чи поліедр	Координаційне число n	m	k
Трикутник ^a	3	$\sqrt{3}$	0.155
Квадрат ^a	4	$\sqrt{2}$	0.414
Тетраедр	4	$4 / \sqrt{6}$	0.225
Октаедр	6	$\sqrt{2}$	0.414
Кубічна антипризма	8	$2\sqrt{2} / \sqrt{(4 + \sqrt{2})}$	0.645 ^b
Куб (Гексаедр)	8	$2 / \sqrt{3}$	0.732
Ікосаедр	12	$4 / \sqrt{[2(5 + \sqrt{5})]}$	0.902 ^b
Кубооктаедр	12	1	1
Антикубооктаедр	12	1	1

^a Регулярний полігон.

^b Величини для координаційних сфер, що рідко розглядаються в літературі.

Таблиця 1 засвідчує високу надійність і практичність формули (2) для розрахунку критичних величини k . Так, усі величини, одержані за формулою (2) для найбільш поширених у кристалохімії координаційних сфер, збігаються із опублікованими у фаховій літературі, доводячи таким чином математичну коректність запропонованого в цій роботі рівняння. Величини k , одержані для менш поширених координаційних сфер (кубічної антипризми й ікосаедра), можуть бути рекомендовані для практичного застосування в галузі фізики та хімії твердого тіла при дослідженні кристалічних структур, для котрих формування вищезгаданих координаційних поліедрів вважається імовірним. Величини k для нерозглянутих регулярних координаційних сфер можуть бути розраховані за формулою (2) з

відповідних коефіцієнтів m , опублікованих у роботі [5] або ж у математичних довідниках.

Список використаних джерел

1. Goldschmidt V. M. Crystal structure and chemical constitution. *Trans. Faraday Soc.* 1929, 25, 253–283. Doi: 10.1039/TF9292500253.
2. Nathan L. C. Predictions of crystal structure based on radius ratio: How reliable are they? *J. Chem. Educ.* 1985, 62(3), 215–218. Doi: 10.1021/ed062p215.
3. Shannon R. D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallogr.* 1976, A32(5), 751–767. Doi: 10.1107/S0567739476001551.
4. West A. R. Solid State Chemistry and its Applications, 2nd ed. Chichester: *John Wiley and Sons*. 2014. P.xxvi+556.
5. 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: 30.04.2025

Прийняття до друку після рецензування: 05.06.2025

Публікація: 01.07.2025

A SIMPLIFIED GENERAL SCHEME FOR CALCULATING THE CRITICAL VALUES OF THE IONIC RADIUS RATIO FOR THE FORMATION OF COORDINATION SPHERES

Sidey V.I.

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

The crystallochemical method of estimating the probability of forming a specific type of coordination spheres $[AX_n]$ (coordination polyhedra or polygons) from the ratio of the ionic radii of cations A (r_A) and anions X (r_X) continues to be the primary reference point for specialists in the field of solid state physics and chemistry, despite significant progress in the development of modern quantum chemical methods.

Analysis of the professional literature has revealed the fact that the derivation of the critical values $k = (r_A / r_X)$ for the formation of coordination spheres $[AX_n]$ is usually illustrated exclusively on the examples of the most common coordination polyhedra or polygons in crystal chemistry and through chains of sequential geometric calculations unique to each individual type of coordination spheres. The absence of a general approach to the derivation of the critical k values stimulated the development of a calculation scheme applicable to all types of the regular coordination spheres $[AX_n]$ with the same distances $d(A-X)$ and the same distances $d(X-X)$. Operating with the concepts of the length of the edge of the coordination polyhedron (the length of the side of the coordination polygon) L and the circumradius R , a general formula has been derived for calculating the critical values, $k = [(1 - 0.5m) / 0.5m]$, where $m = L / R$ is the tabulated proportionality coefficient between the L and R values, intrinsic for a particular polyhedron or polygon.

The calculations of the critical values k , carried out by using the developed scheme, have shown its high reliability and practicality, which makes it possible to recommend this scheme for practical application by specialists in the field of solid state physics and chemistry.

Keywords: crystal structure; coordination sphere; ionic radii.

References

1. Goldschmidt V.M. Crystal structure and chemical constitution. *Trans. Faraday Soc.* 1929, 25, 253–283. Doi: 10.1039/TF9292500253.
2. Nathan L.C. Predictions of crystal structure based on radius ratio: How reliable are they? *J. Chem. Educ.* 1985, 62(3), 215–218. Doi: 10.1021/ed062p215.
3. Shannon R.D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallogr.* 1976, A32(5), 751–767. Doi: 10.1107/S0567739476001551.
4. West A.R. Solid State Chemistry and its Applications, 2nd ed. Chichester: *John Wiley and Sons*. 2014. P.xxvi+556.
5. Makovicky E., Balić-Žunić T. New Measure of Distortion for Coordination Polyhedra. *Acta Crystallogr. B.* 1998, 54(6), 766–773. Doi: 10.1107/S0108768198003905.