

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ПРИЕМЫ ВЫДЕЛЕНИЯ КООРДИНАЦИОННЫХ ПОЛИЭДРОВ В КАТИОН- И АНИОН- ЦЕНТРИРОВАННЫХ АСПЕКТАХ

Еремин Н.Н., Еремина Т.А., Подображных А.Д.

Московский государственный университет, Геологический факультет, Москва, Россия, peremin@mail.ru

Несмотря на многообразие современных приемов разбиения пространства, для описания атомного строения кристалла в кристаллохимии чаще всего прибегают к разделению кристаллической структуры на отдельные фрагменты, где главная роль отводится ближайшему окружению атомной частицы. Этот подход использует два основных понятия: *координационный многогранник* (КМ) и *координационное число* (КЧ). Необходимость введения этих понятий возникла еще в конце XIX века, когда химики столкнулись с тем, что число связей, образуемых атомом, может заметно отличаться от его формальной валентности. К сожалению, задача правильного определения КЧ и КМ даже сейчас далеко не всегда имеет простое и однозначное решение. Это связано с тем, что связи центрального атома с ближайшими соседями могут иметь различную прочность и даже различную природу. Более того, если окружение представлено атомами различной химической природы, то расстояния между ними и центральным атомом будут существенным образом различаться, даже если прочность образуемых ими связей одинакова или сопоставима.

В докладе освещаются методические аспекты использования двух независимых кристаллохимических подходов – метода валентности связи [Brown, 1992] и геометрического анализа характеристик полиэдров Вороного–Дирихле с помощью многоцелевого пакета TOPOSPro [Blatov et al., 2014] для обоснованного выделения структурообразующих полиэдров.

Проведен сравнительный обзор различных параметров [Brown, Altermatt, 1985; Krivovichev, Brown, 2001; Gagne, Hawthorne, 2015] основного уравнения вида (1), используемого в методе валентности связи:

$$s_{ij} = \exp[(R_i - R_{ij})/b]. \quad (1)$$

Значения эмпирических параметров b и R_i для многих пар межатомных контактов $i-j$ чаще всего определяются путем обработки больших массивов экспериментальных данных по структурам неорганических соединений.

Показано, что использование такого комплексного подхода позволяет не только корректно определить

КЧ и КМ вокруг определенных атомов в неорганических соединениях, но и обоснованно диагностировать кристаллические структуры, в которых центры структурных единиц (КМ или их кластеры, определяющие физические свойства соединения) представлены не катионами, а анионами.

Проведен анализ кислородных неорганических соединений, относящихся к различным минералогическим классам. Показано, что главными диагностическими признаками для выделения кристаллохимически оправданных анион-центрированных комплексов являются суммы валентных усилий атомной позиции, а также значения объема полиэдров Вороного этой позиции и телесных углов $V_{(пвд)}$ индивидуальных связей. Впервые такой подход был применен нами для силикатов свинца в [Eremina et al., 2021]. В настоящей работе демонстрируется, что его можно с успехом распространить и на другие кислородные неорганические соединения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Blatov V.A., Shevchenko A.P., Proserpio D.M. Applied Topological Analysis of Crystal Structures with the Program Package ToposPro // Cryst. Growth Des. 2014. V. 14. P. 3576–3586. <http://topospro.com>
2. Brown I.D. Chemical and steric constraints in inorganic solids // Acta Cryst. B. 1992. V. 48. P. 553–572.
3. Brown I.D., Altermatt D. Bond-valence parameters obtained from a systematic analysis of the Inorganic Crystal Structure Database // Acta Cryst. B. 1985. V. 41. P. 244–247.
4. Eremina T.A., Belokoneva E.L., Eremin N.N., Marchenko E.I. Crystal-Chemical Approach to the Determination of Oxo-Centered Complexes in Divalent Lead Silicates // Cryst. Rep. 2021. V. 66. P. 43–55.
5. Gagne O.C., Hawthorne F.C. Comprehensive derivation of bond-valence parameters for ion pairs involving oxygen // Acta Cryst. B. 2015. V. 71. P. 562–578.
6. Krivovichev S.V., Brown I.D. Are the compressive effects of encapsulation an artifact of the bond valence parameters? // Z. Kristallogr. 2001. B. 216. S. 245–247.