

СТЕРЕОАТОМНЫЙ АНАЛИЗ ТРЕДНЫХ РАСТВОРОВ СОСТАВА $Zn_{1-x}Cu_xWO_4$

В.А. Клименко, В.А. Исаев, А.В. Скачедуб
Кубанский Государственный Университет,
Краснодар, Ставропольская, 149
valery_klimenko.1990@mail.ru

Результаты спектроскопических исследований атомов меди в смешанных кристаллах состава $Zn_{1-x}Cu_xWO_4$ свидетельствуют о существовании двух различных электронных окружений Cu. Эти два окружения показывают увеличение ковалентности химической связи с атомами кислорода при увеличении содержания Cu и были связаны с наличием ZnO_6 , соседствующих с CuO_6 октаэдров [1]. Различие в электронной структуре между двумя окружениями вызвано укорачиванием тетрагонально удлиненной связи Cu–O и изменений в пропорциях основных состояний атомов меди.

Существование двух геометрически различных наборов октаэдров CuO_6 и ZnO_6 в смешанных кристаллах, но не в крайних точках растворов, может требовать понижения макроскопической симметрии для срединных образцов, или с другой стороны требовать введения дублирования элементарной ячейки.

Кристаллы состава $ZnWO_4$ принадлежат к моноклинной сингонии, пространственная группа P2/c, кристаллы $CuWO_4$ принадлежат к триклинной сингонии, пространственная группа P1. Фазовый переход от P1 к P2/c для смешанных кристаллов $Zn_{1-x}Cu_xWO_4$ происходит при $x=0,78$ [2].

Согласно литературным данным параметры R_{SD} и V_{VDP} полиэдров изменяются при изменении переноса электронной плотности. Так, уменьшение R_{SD} атома A можно трактовать как увеличение степени переноса электронной плотности с валентных орбиталей атома A на вакантные орбитали электроноакцепторных атомов X [3]. Аналогично, увеличение R_{SD} свидетельствует о уменьшении переноса электронной плотности с валентных орбиталей металлов с уменьшением степени окисления [4]. Большой перенос электронной плотности от металла к кислороду можно рассматривать как повышение

степени ионности данной химической связи (или уменьшение степени ковалентности). Уменьшение R_{SD} можно рассматривать как увеличение степени ионности химической связи между металлом и кислородом.

Параметр G_3 увеличивается при увеличении вклада направленных взаимодействий в общую энергию кристалла [5,6]. Это означает увеличение степени ковалентности связей (так как ковалентные связи являются направленными).

Вектор D_A пропорционален градиенту локального электрического поля, созданного в области атома A всеми окружающими атомами в кристаллической структуре [4,7]. Это показывает значение и направление смещения ядра атома из геометрического центра, характеризующего центр тяжести V_{DP} [8]. Наличие не валентных взаимодействий ведет к значительным смещениям D_A [9]. Для кислорода $D_A > 0$, что можно интерпретировать как наличие локализованных электронных пар в валентной оболочке кислорода [5].

Сокращение межъядерных расстояний $r(A-X)$ в общем случае неизбежно сопровождается увеличением объема соответствующих парных пересечений типа $r_S \times R_{SD}$ или $R_{SD} \times r_S$. Ненулевые по величине указанные типы пересечений можно интерпретировать как наличие переноса электронной плотности с валентной оболочки атома радиуса r_S на вакантные валентные орбитали соседнего атома с радиусом R_{SD} . С указанной точки зрения пересечения второго типа, при которых одно из двух произведений непременно равно нулю, можно трактовать как донорно-акцепторные или ионные связи. Поэтому при образовании связи донором электронов (в рамках ковалентной модели химической связи) или образующимся катионом (с позиций ионной модели) будет являться тот атом, значение r_S которого входит в ненулевое по абсолютной величине в указанные парные пересечения.

Согласно использованной модели при пересечениях типа Π_2 , Π_3 или Π_4 перенос электронной плотности между атомами A и X при возникновении связи $A-X$ в общем случае должен быть пропорционален следующей разности:

$$\Delta\Pi(A-X) = /r_S(A) \times R_{SD}(X) - R_{SD}(A) \times r_S(X) /$$

Для сравнения степени переноса электронной плотности используется безразмерная величина $\mu = \sum_{i=1}^n \Delta\Pi_i / V_{VDP}$.

Максимальному значению μ будет отвечать максимальный отрицательный заряд δ на атомах кислорода. Большему значению μ должна соответствовать более полярная связь, а меньшему значению μ - более ковалентная [3].

На рисунке 1 представлены полученные зависимости параметров элементарной ячейки твёрдых растворов состава $Zn_{1-x}Cu_xWO_4$ для разных значений x . На рисунке 2 представлены зависимости радиуса сферического домена, объёмов пересечений и степени сферичности полиэдра Вороного-Дирихле для позиции двухвалентного металла.

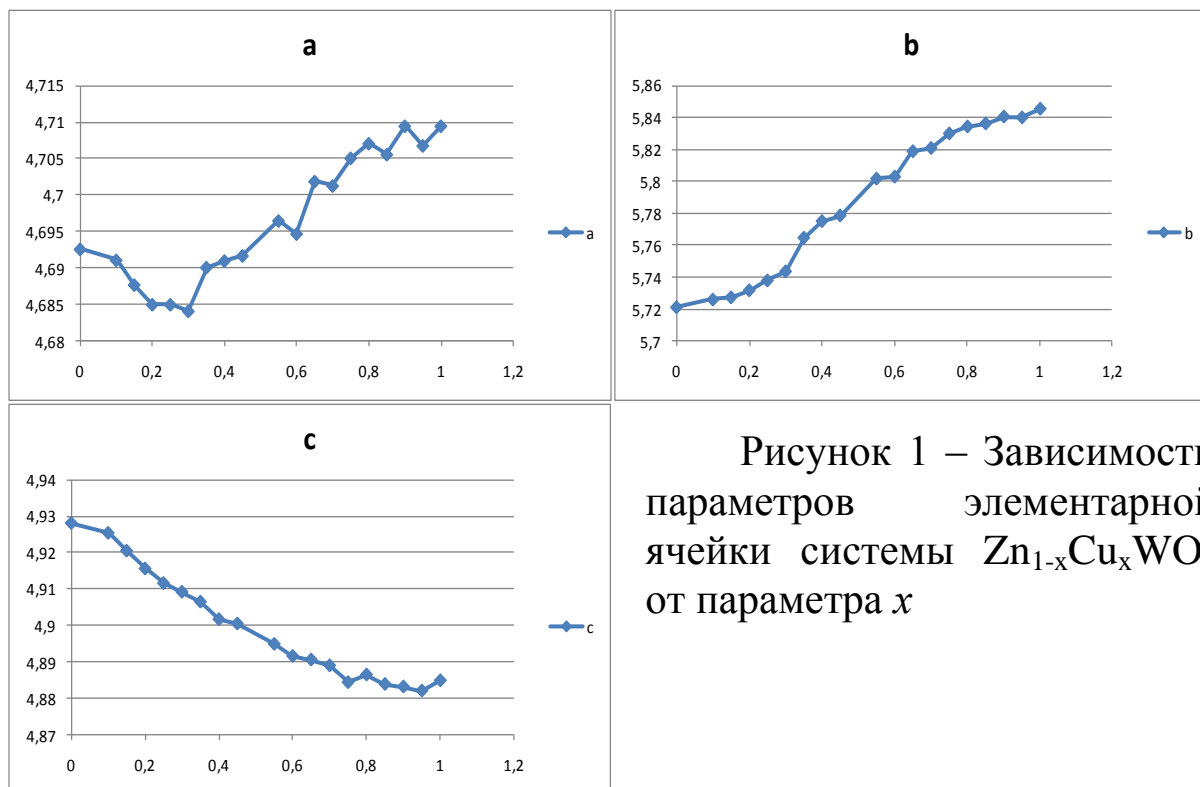


Рисунок 1 – Зависимости параметров элементарной ячейки системы $Zn_{1-x}Cu_xWO_4$ от параметра x

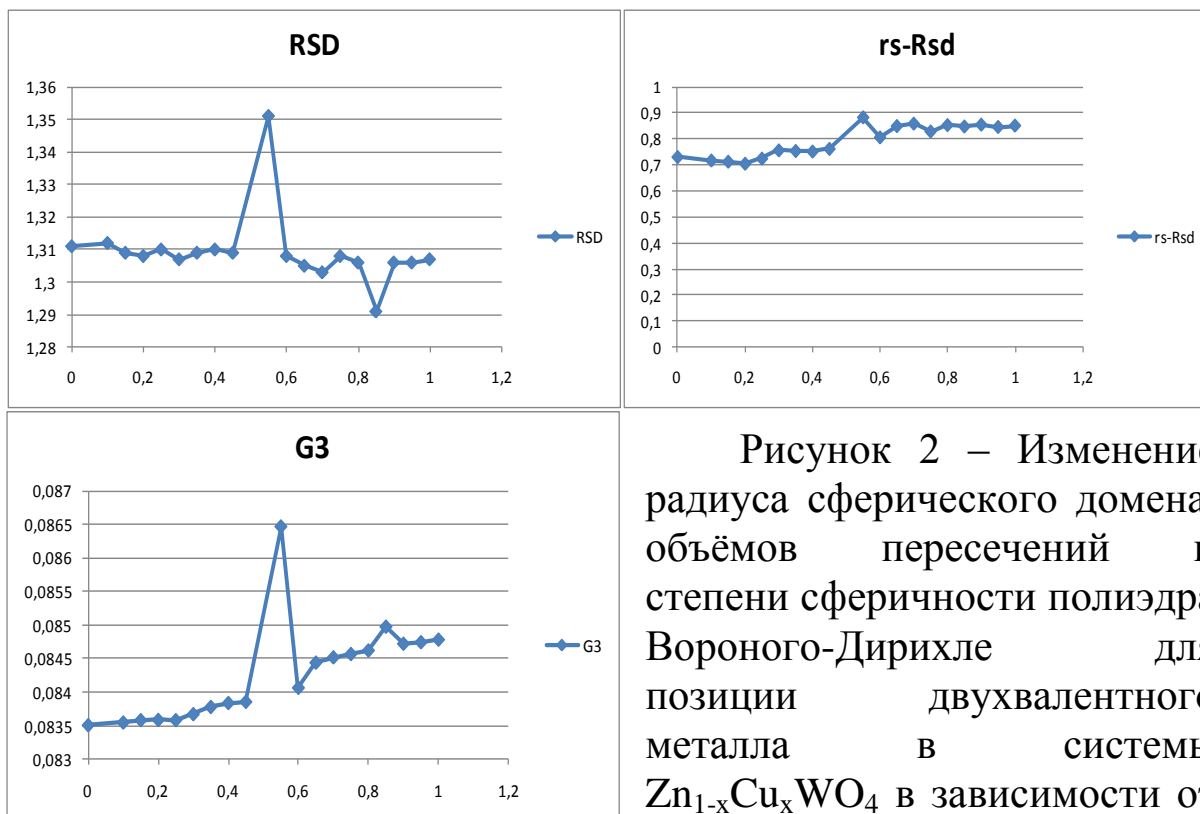


Рисунок 2 – Изменение радиуса сферического домена, объёмов пересечений и степени сферичности полиэдра Вороного-Дирихле для позиции двухвалентного металла в системы $Zn_{1-x}Cu_xWO_4$ в зависимости от параметра x

На основе данных структурного анализа был проведен стереоатомный анализ, построены графики зависимости, установлено, что для составов $Zn_{1-x}Cu_xWO_4$ при изменении x от 0 до 1 линейно возрастают параметры ячейки a и b монотонно возрастают, в то время как параметр c убывает. Так же в рассматриваемом ряду монотонно убывает радиус сферического домена R_{SD} , что свидетельствует об увеличении переноса электронной плотности между двухвалентным металлом и кислородом. При $x=0,55$ наблюдаются аномальные значения для радиуса сферического домена и степени сферичности полиэдра Вороного-Дирихле, что, скорее всего, связано с ошибочной интерпретацией рентгеноструктурных данных.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Distortion characteristics across the structural phase transition in $(\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x)\text{WO}_4$ / P.F. Schofield, K.S. Knight, S.A. Redfern et al. // *Acta Cryst.* – 1997. – V. B53. – P. 102-112.
2. Rietveld study of the structural phase transition in the sanmartinite (ZnWO_4) - cuproscheelite (CuWO_4) solid solution / S.A.T. Redfern, A.M. Bell, C.M. Henderson et al. // *Eur. J. Mineral.* – 1995. – Vol. 7. – P. 1019-1028.
3. Сережкин В.Н. Кристаллохимические радиусы и координационные числа атомов / В.Н. Сережкин, Д.В. Пушкин. - Самара: Изд-во «Самарский университет», 2004. – 64 с.
4. Vologzhanina A.V. Coordination polyhedra LnF_n ($\text{Ln}=\text{La-Lu}$) in crystal structures / A.V. Vologzhanina, D.V. Pushkin, and V.N. Serezhkin // *Russian Journal of Inorganic Chemistry.* – 2006. – Vol 51. - № 5. – P. 747-758.
5. Morozov I.V. Modes of coordination and stereochemistry of nitrate groups in organic and organometallic nitrates / I.V. Morozov, V.N. Serezhkin, and S.I. Troyanov // *Russian Chemical Bulletin, International Edition.* – 2009. – V. 58. - № 12. – P. 2407-2417.
6. Каскадная эмиссия фотонов в люминофорах и стереоатомный анализ / В.А. Исаев, Г.Ф. Копытов, В.А. Лебедев и др. // *Научный журнал КубГАУ.* - 2012. - № 78. – С. 1-17.
7. Vologzhanina A.V. Coordination polyhedra LnF_n ($\text{Ln}=\text{Er, Tm, Yb, Lu}$) in crystal structures A.V. Vologzhanina, D.V. Pushkin, and V.N. Serezhkin // *Russian Journal of Coordination Chemistry.* – 2006. – V.32. - № 1. – P. 45-56.
8. Serezhkin V.N. Causes of Uranyl Ion Nonlinearity in Crystal Structures / V.N. Serezhkin, M.O. Karasev, and L.B. Serezhkina // *Radiochemistry.* – 2013. – V. 55. - № 2. – P. 137-146.
9. Serezhkina L.B. A Single Crystal X-ray Diffraction Study of $\text{R}[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_3]$ ($\text{R} = \text{K}$ or NH_4) / L.B. Serezhkina, E.V. Peresypkina, A.V. Virovets & etc. // *Radiochemistry.* – 2013. – V. 55. - № 1. – P. 31-35.