

ПРЕТСКАЖУВАЊЕ НА КРИСТАЛНИ СТРУКТУРИ КАЈ ИЗОМОРФНИ СЕРИИ: СОЕДИНЕНИЈА ОД ТИПОТ НА β - K_2SO_4

Слоботка Алексовска

Институт за хемија, Природно-математички факултет, Универзитет "Св. Кирил и Методиј", Скопје

Апстракт. Структурните параметри (волумени, параметри на елементарната ќелија и релативни атомски координати), кај различни изоморфни и изоструктурни серии, може да се претстават како линеарни функции од радиусите на градбените единки и некои други физичко-хемиски величини релевантни за формирање хемиски врски, применувајќи повеќекратна линеарна регресиона анализа.

Ова може успешно да се демонстрира на серијата соединенија со општа формула M_2XO_4 , изоморфни со β - K_2SO_4 . Така, претскажани се структурите на: Cs_2MnO_4 , Rb_2MnO_4 , Rb_2FeO_4 и Rb_2CrO_4 . За проверка на резултатите, кристалната структура на Rb_2CrO_4 е одново решена, при што е добиено одлично согласување меѓу експериментално најдените и претскажаните параметри на елементарната ќелија и релативни атомски координати.

Клучни зборови: кристални структури, ефективни јонски радиуси, регресиона анализа, соединенија од типот на β - K_2SO_4 .

1. Вовед

Во последно време, со брзиот развој на компјутерската техника и компјутерските програми, особено актуелни стануваат математичките моделирања и поставувањето корелации меѓу различни физички величини. Ваквите моделирања, честопати, имаат за цел да ја претскажат вредноста на некоја физичка величина, структурата на некое соединение или, пак, некое определено својство. Во овој контекст спаѓа и моделирањето на кристалните структури, т.е. поставувањето математичка зависност меѓу структурните параметри и различни физички величини во врска со градбените единки и хемиските врски меѓу нив. Поставувањето такви корелации е значајно, бидејќи на таков начин можат да се претскажат структурите на нови соединенија, на соединенија што се нестабилни или, пак, чијашто структура е тешко експериментално да се определи. Имајќи предвид дека физичко-хемиските својства на соединенијата се во тесна врска со нивната структура, би можело, дури, да се претскажат соединенија со определени својства.

Познато е дека кај бинарните соединенија на едноатомски јони, единствен фактор што ја определува структурата е односот на димензиите на јоните од кои е изградено соединението. Меѓутоа, тоа не е толку едноставно во случаи на сложени структури со поголем број градбени единки и со различни типови хемиски врски меѓу нив.

Проучувајќи ја литературата и работејќи на двојни сулфати кристалохидрати на двовалентни и тровалентни метали со неметални катјони, забележавме дека некои соединенија, иако имаат иста емпириска формула со некои изоморфни серии двојни соли, покажуваат различна структура [1]. Од друга страна, постојат и такви соединенија кои имаат различна општа формула од некоја изоморфна серија [2], па дури и различен оксидационен број на металниот катјон, но сепак структурно се многу блиски до определената серија [3]. Очигледно, и кај сложените соединенија структурата на некаков начин зависи од радиусите на градбените единки. Овој факт, всушност, беше главниот повод да дадеме наш придонес во ова поле на науката, поставувајќи си како главна цел изнаоѓање корелации меѓу некои структурни параметри (на пр. волумени и параметри на

елементарната ќелија, релативни атомски координати), од една страна, и радиусите на градбените единици, како и некои физички величини што имаат влијание врз кристалната структура, од друга. За таа цел, сметавме дека структурните параметри треба да се претстават како функција од повеќе независно променливи величини, применувајќи повеќекратна регресиона анализа, за која постојат голем број компјутерски програмски пакети. Примената на статистички методи бара серии од поголем број обрасци, па затоа за ваквите испитувања најпогодни се изоморфните и изоструктурните серии неорганичките соединенија со поголем број членови (најмалку десетина) за кои постојат, колку што е можно поточни структурни податоци.

Изборот, пак, на независно променливите величини, може да биде различен за различните серии, но оние што во секој случај беа земани предвид се радиусите на градбените единици. Во нашата работа беа користени вредностите за т.н. ефективни јонски радиуси предложени од Shannon [4]. Предложените вредности за ефективните јонски радиуси ги сметавме за најрелевантни, бидејќи се однесуваат за точно определен оксидационен број, координационен број, спинска состојба итн., т.е. во себе веќе вклучуваат голем број физички величини битни за некоја структура. Овде треба да се нагласи дека под поимот *ефективни јонски радиуси* не се подразбираат само радиуси на јони, туку, воопшто, радиуси на атоми што градат определена врска.

Првите резултати на ова поле ги добивме кај Тутоновите соли [5] и стипсите [6], претставувајќи ги волумените на елементарните ќелии (или параметрите на елементарната ќелија) како линеарна функција од радиусите на конституентите и некои други физички величини. Високите вредности за коефициентите на корелација, ни овозможиле регресионите равенки успешно да ги примениме за пресметување на волумените и параметрите на елементарните ќелии на членови од овие серии за кои не се експериментално определени, а освен тоа и да ги пресметаме јонските радиуси на некои јони за кои не постојат литературни податоци. Понатаму, врз основа на количникот од радиусите на едновалентниот и тровалентниот катјон, се обидовме да поставиме критериум за стабилноста и постоењето на одделни стипси.

Ваквите наши испитувања, ќе ги демонстрираме прикажувајќи ги резултатите од структурните корелации кај серијата соединенија изоморфни со β - K_2SO_4 кај кои успеавме да ги претскажеме комплетните кристални структури на неколку од нив.

2. Резултати од претскажувањето на кристалните структури кај соединенијата од типот на β - K_2SO_4

Соединенијата изоморфни со β - K_2SO_4 имаат општа формула $M_2^I XO_4$, во кои M^I може да биде K, Rb, Cs и др., а X е S, Se, Cr, Mn, Fe. На собна температура, овие соединенија кристализираат во просторната група $Pnam$ со $Z = 4$, а за поголем број од нив постојат мошне точни структурни податоци [7].

Кај оваа група соединенија, најдовме дека и параметрите на елементарната ќелија, но исто така и релативните атомски координати се функција од ефективните јонски радиуси на катјонот и анјонот и од Mulliken-овите полнежи на кислородните атоми во тетраедарскиот анјон. Според тоа, користејќи повеќекратна регресиона анализа, можно е да се претскажат овие параметри, а со тоа и целосната структура на произволен член од изоморфната серија.

Регресионите равенки за зависноста на параметрите на елементарната ќелија и релативните атомски координати од спомнатите независно променливи величини го имаат следниов општ облик:

$$d = m \cdot r(M^+)/\text{\AA} + n \cdot r(XO_4^{2-})/\text{\AA} + p \cdot O_{ch} + q$$

за пресметување на релативните атомски координати, т.е. како:

$$d/\text{\AA} = m \cdot r(\text{M}^+)/\text{\AA} + n \cdot r(\text{XO}_4^{2-})/\text{\AA} + p \cdot O_{\text{ch}} + q$$

за параметрите на елементарната ќелија. Со $r(\text{M}^+)$ и $r(\text{XO}_4^{2-})$ се означени радиусите на конституентите, а со O_{ch} Mulliken-овите полнежи на кислородните атоми.

За сите статистички пресметки, врз основа на горните регресиони равенки, користен е програмскиот пакет *STATGRAPHICS* [8]. Високите вредности за добиените коефициенти на детерминација овозможуваат регресионите равенки да се искористат за претскажување на подробните кристални структури на неколку соединенија од оваа изоморфна серија, за кои не постојат кристалографски податоци или, пак, тие се застарени. На тој начин ги пресметавме параметрите и релативните атомски координати на цезиум манганат, рубидиум манганат, рубидиум ферат и рубидиум хромат. Кристалната структура на рубидиум ферат не е решена, а добиените резултати за рубидиум манганат можевме да ги споредиме единствено за параметрите на елементарната ќелија (комплетните структури, досега, не се определени) и тие се во доста добро совпаѓање (табела 1).

Табела 1: Споредба меѓу експериментално определените и претскажаните вредности за параметрите на елементарната ќелија кај Rb_2MnO_4

Параметар/Å	Експ.	Пресм.
<i>a</i>	8,00	8,04
<i>b</i>	10,65	10,73
<i>c</i>	6,08	6,09

Претскажаните вредности за параметрите на елементарната ќелија и за релативните атомски координати кај цезиум манганатот доста добро се согласуваат со експериментално определените со рендгенска дифракција, дадени во литературата [7]. Ова се манифестира и во совпаѓање на вредностите за растојанијата и аглиите во структурата, што ги пресметавме користејќи ги претскажаните вредности за параметрите на елементарната ќелија и релативните атомски координати, со оние што се експериментално определени (табела 2). Извесно несогласување постои во позициите на цезиумовите атоми, но треба да се нагласи дека оваа структура е решавана со мал број рефлекси, па би било пожелно повторно уточнување на структурата.

Табела 2. Споредба меѓу експериментално определените и пресметаните вредности за растојанијата и аглиите во цезиум манганат

Растојанија/Å	експ.	пресм.
Cs1-O1	3,298	3,145
Cs1-O2	3,380	3,534
Cs1-O2 2'	3,190	3,184
Cs1-O3 2'	3,284	3,384
Cs1-O3 2''	3,476	3,432
Cs1-O3 2'''	3,199	3,206
Cs2-O1	3,345	3,198
Cs2-O1 2'	3,410	3,383
Cs2-O2	3,149	3,044
Cs2-O2	3,004	3,135
Cs2-O3 2'	2,977	3,060
Cs2-O3 2''	3,058	3,102
Mn-O1	1,654	1,650
Mn-O2	1,661	1,661
Mn-O3 2'	1,664	1,649
Ag1/°		

O1-Mn-O2	109,7	110,9
O1-Mn-O3 2'	109,6	109,8
O2-Mn-O3 2'	109,4	108,1
O3-Mn-O3'	109,0	110,1

Најлошо совпаѓање се јави меѓу претскажаната и постојната експериментално определена структура за рубидиум хромат [9]. Податоците за определувањето на структурата се доста стари (од 1941 год.) и недоволно точни, па сметавме дека оваа структура мора да биде повторно уточнета и новите резултати да се споредат со претскажаните. За таа цел, добивме монокристали со соодветна големина и структурата одново ја решивме (на Department of Chemistry, King's College, London). Претскажаната и уточнетата структура се во одлична согласност (табела 3).

Табела 3. Споредба на дел од литературните, претскажаните и пререшените вредности за растојанијата и агли во структурата на рубидиум хромат

Растојанија/Å	Литературни	Претскажани	Пререшени
Rb1-O1	3,066	2,899	2,877
Rb2-O2	2,981	2,949	2,936
Cr-O1	1,597		1,654
Cr-O3	1,613		1,649
Агли/°			
O1-Cr-O2	109,7		110,4
O2-Cr-O3	107,8		108,4
O3-Cr-O3'	113,0		109,9

Одличното согласување меѓу претскажаната и пререшената структура за рубидиум хромат претставува експериментална потврда за валидноста на предложениот модел и регресионите равенки. Со ова се отвори поле за претскажување на кристални структури и кај други изоморфни серии. Така, слични вакви корелации направивме и кај соединенијата изоморфни со кизеритот [10], а ќе следат и ќе се пролабочат и за други изоморфни и изоструктурни серии.

3. Литература

1. S. Aleksovska, *Magisterska работа*, Skopje (1992).
2. N. Galešić, V. Jordanovska, *Acta Crystallogr.*, **C48**, 256 (1992).
3. V.M. Petruševski, *Acta Crystallogr.*, **B50**, 625 (1994).
4. R.D. Shannon, *Acta Crystallogr.*, **A32**, 751 (1976).
5. V. Petruševski, S. Aleksovska, *Croat. Chem. Acta*, **64**, 577 (1991).
6. V. Petruševski, S. Aleksovska, *Croat. Chem. Acta*, **67**, 221 (1994).
7. S. Aleksovska, V.M. Petruševski, Lj. Pejov, *Croat. Chem. Acta*, **70**, 1009 (1997) и референците вклучени во него.
8. *STATGRAPHICS, Statistical Graphics Package*, Educational Institution Edition, Ver. 4.2, Statistical Graphics Corporation.
9. S. Aleksovska, S.C. Nyburg, Lj. Pejov, V.M. Petruševski, *Acta Crystallogr.*, **B54**, 115 (1998).
10. S. Aleksovska, V. Petruševski and B. Šoptrajanov, *Acta Cryst.*, **B54**, 564-568 (1998).

Abstract

The structural parameters (unit cell parameters, volumes and fractional atomic co-ordinates) in a series of isomorphous or isostructural compounds may be expressed as linear functions of the effective ionic radii of the constituent ions and some relevant physico-chemical parameters, using multiple linear regression analysis.

This may be demonstrated for the β -K₂SO₄ group isomorphs of the general formula M₂XO₄. The crystal structures of several compounds of this group were predicted, using statistical methods. The agreement between the experimental and predicted structures is very good. Also, redetermination of the crystal structure of rubidium chromate was undertaken, and the refined structure is in excellent agreement with the predicted one.