

Г. С. ЖДАНОВ и В. А. ПОСПЕЛОВ

**О НЕРАВНОЦЕННОСТИ ДЛИН СВЯЗЕЙ МЕТАЛЛ — КИСЛОРОД  
В НЕКОТОРЫХ ОКИСЛАХ МЕТАЛЛОВ И О «МОЛЕКУЛЯРНОЙ»  
СТРУКТУРЕ  $ZnO$**

*(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 4 IX 1953)*

Рентгенографические исследования структур окислов металлов привели к накоплению интересного кристаллохимического материала, показывающего в ряде окислов заметное различие межатомных расстояний  $M-O$  в пределах одного и того же координационного полиэдра. Так, исследование искусственного минерала аносовита, характеризующегося идеальной химической формулой  $Ti_3O_5$  <sup>(1)</sup>, показало, что структура этого сложного окисла титана построена, как и структуры других окислов титана, из октаэдров  $TiO_6$  двух типов, более или менее сильно искаженных. В одном типе октаэдров обнаружено укорочение одного из 6 расстояний  $Ti-O$  до 1,72 Å, т. е. примерно на 0,2 Å против среднего расстояния  $(Ti-O)_{cp} \approx 1,95$  Å в этом октаэдре. Аносовит является родоначальником изоморфной группы двойных окислов состава  $A_2BO_5$  <sup>(2)</sup>, к которой относится также псевдобрукит  $Fe_2TiO_5$ . Интересно отметить, что в псевдобруките <sup>(3)</sup> одно из расстояний  $Fe-O$  также укорочено (примерно на ту же величину против среднего расстояния  $(Fe-O)_{cp}$ ). Ввиду менее точного определения межатомных расстояний в псевдобруките, исследованном в начальный период развития точных рентгеноструктурных методов определения параметров атомов, величина укорочения связи  $Fe-O$  нуждается в уточнении. Из данных работы по структуре  $V_2O_5$  <sup>(4)</sup> следует, что в этом соединении также наблюдается большое укорочение одного из расстояний  $V-O$  в координационном полиэдре.

Межатомные расстояния являются одним из основных критериев для суждения о природе химической связи. Этот вопрос имеет важное значение при анализе физико-химических свойств материалов. Так, возникновение спонтанной электрической поляризации в сегнетоэлектрических модификациях титаната бария, несомненно, связано со смещениями ионов относительно положений равновесия в высокосимметричной кубической несегнетоэлектрической модификации. Если величину дипольного момента в тетрагональной модификации титаната бария отнести за счет смещения ионов титана, то величина укорочения одного из расстояний  $Ti-O$  в координационном октаэдре  $TiO_6$  составит  $\sim 0,15$  Å, что по порядку величины оказывается близким к указанным выше укорочениям длин связей. На основании этого укорочения связи  $Ti-O$  в ряде работ (например, в недавно опубликованной работе <sup>(5)</sup>) делается заключение о ковалентном характере этой связи. Это заключение могло бы иметь существенное значение, в частности, для выяснения вопроса о происхождении сегнетоэлектри-

чества в ряде двойных окислов металлов типа титаната бария. Однако достаточных физико-химических оснований для такого заключения нет и односторонние смещения вполне возможны в ионных структурах для „рыхло-упакованных“ ионов, что, главным образом, возможно для катионов. Сближение некоторых ионов будет сопровождаться выигрышем в энергии электростатического взаимодействия. Этим объясняется возникновение молекулярных структур, установленное при исследовании строения ряда комплексных роданидов металлов (6).

Неравноценность межатомных расстояний по некоторым данным (7) была отмечена также для важного по ряду практических применений полупроводникового окисла ZnO. Из 4 тетраэдрических связей указывалось на укорочение одной связи Zn—O на 0,10 Å.

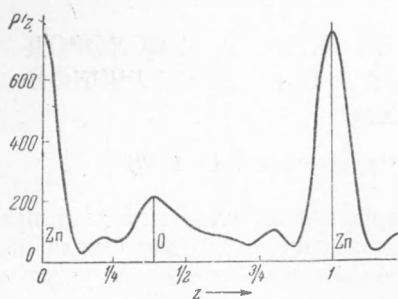


Рис. 1. Распределение электронной плотности окиси цинка по линии  $[\frac{2}{3} \frac{1}{3} z]$

О причине этого укорочения в высокосимметричной координационной структуре высказывался ряд гипотетических соображений, в частности указывалось на стремление кристаллической окиси цинка к образованию молекул ZnO и делалось заключение о молекулярной структуре кристалла окиси цинка. Ввиду важности вопроса о неравноценности межатомных расстояний в окислах металлов мы провели определение положения атомов кислорода и цинка для кристаллической окиси цинка, используя метод трехмерных сечений электронной плотности. Для вычисления рядов электронной плотности были использованы

экспериментальные данные по интенсивностям рентгеновских отражений окиси цинка, приведенные в работе (7) и послужившие основой для заключений о неравноценности связей в этом соединении.

Ввиду отсутствия в кристалле окиси цинка центра симметрии было проведено вычисление фаз, входящих в выражение членов ряда Фурье для различных значений параметра  $z$  атома цинка (в районе  $z = \frac{3}{8}$ , отвечающего идеальной шаровой упаковке). Было построено 5 рядов электронной плотности с опытными значениями модулей структурных амплитуд и вычисленными фазами для 5 значений параметра  $p = 0,345; 0,365; 0,375; 0,385; 0,400$ . На рис. 1 показано найденное распределение электронной плотности для  $p = 0,385$ . Положения атомов определялись по методу параболической экстраполяции. В табл. 1 приведены

Таблица 1					
$z_{оп}$	0,375	0,373	0,375	0,385	0,395
$\Delta z$	+ 0,030	+ 0,008	+ 0,007	0,000	— 0,005

найденные значения параметров  $z_{оп}$  и  $\Delta z = z_{теор} - z_{оп}$ , где  $z_{теор}$  — значения параметров, принятые при вычислении фаз. При увеличении  $z$   $\Delta z$  меняет знак. За истинное значение принято значение  $z = 0,385$  найденное графически из кривой  $\Delta z(z_{оп})$  при  $\Delta z = 0$ . Полученные данные показывают, что найденное значение параметра  $p$  заметно отличается от принимавшегося ранее  $p = \frac{3}{8}$ . Найденное значение параметра в пределах погрешности метода указывает на равенство всех 4 межатомных расстояний в окиси цинка.

На рис. 2 показано изменение неэквивалентных по соображениям симметрии в гексагональной окиси ZnO межатомных расстояний Zn—O в зависимости от параметра  $p$  (при опытном значении  $c/a = 1,599$ ). Эти расстояния делаются равными при  $z = 0,383$ , что мало отличается

от значения  $z$ , найденного из сечений электронной плотности. Таким образом, отклонение  $c/a$  в окиси цинка от идеального значения ( $c/a = \sqrt[3]{8/3}$ ) обусловлено не неравноценностью межатомных расстояний, а деформацией валентных углов. Этот результат согласуется с накопленным кристаллохимическим опытом, показывающим значительно большую легкость деформации валентных углов, чем межатомных расстояний (<sup>6, 8, 9</sup>).

Данные по строению окиси цинка показывают, что представление о „молекулярной“ структуре кристаллической окиси цинка не имеет опытного обоснования, так как в пределах погрешности рентгеноструктурного метода все расстояния Zn—O равновальны. Вместе с тем для некоторых других окислов металлов имеющиеся структурные данные указывают на возникновение заметной неравноценности длин связей металл—кислород. Вопрос о неравноценности длин связей имеет существенное значение для определения природы химического взаимодействия и понимания физико-химических свойств соответствующих соединений.

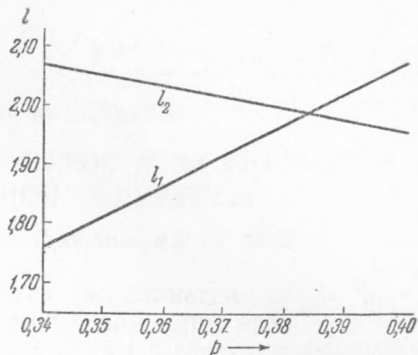


Рис. 2. Зависимость внутримолекулярного ( $l_1$ ) и межмолекулярного ( $l_2$ ) расстояния кислорода-цинк в окиси цинка от параметра  $p$

Физико-химический институт  
им. Л. Я. Карпова

Поступило  
2 VII 1953

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> А. А. Русаков, Г. С. Жданов, ДАН, 77, 411 (1951). <sup>2</sup> Г. С. Жданов, А. А. Русаков, ДАН, 82, 901 (1952). <sup>3</sup> L. Pauling, Zs. f. Krist., 73, 97 (1930). <sup>4</sup> A. Byström, K. A. Wilhelm, O. Brotzen, Acta Chem. Scand., 4, 1119 (1950). <sup>5</sup> H. D. Megaw, Acta Cryst., 5, 739 (1952). <sup>6</sup> Г. С. Жданов, З. В. Звонкова, Усп. хим., 22, 1 (1953). <sup>7</sup> C. H. Erhardt, K. Lark-Horowitz, Phys. Rev., 57, 603 (1940). <sup>8</sup> Г. С. Жданов, И. Г. Исмаилзаде, ДАН, 68, 95 (1949). <sup>9</sup> Г. С. Жданов, В. В. Санадзе, ЖФХ, 25 (1952).