

PACS: 62.50.+p

В.Г. Бутько, В.А. Волошин, А.А. Гусев

О ВОЗМОЖНОМ ИЗМЕНЕНИИ ВАЛЕНТНОСТИ  
РЕДКОЗЕМЕЛЬНОГО ИОНА  
ПОД ВЛИЯНИЕМ ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ

Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины  
83114, г. Донецк, ул. Р. Люксембург, 72

E-mail: voloshin@host.dipt.donetsk.ua

*Предполагается, что валентность может изменяться под влиянием высокого давления без изменения стехиометрических соотношений. Для проверки этой гипотезы проведен расчет распределения электронной плотности (ЭП) кристалла  $\text{PrO}_2$  при различных давлениях и вычислены соответствующие средние заряды ионов. Сопоставление этих данных с электронной структурой ионов  $\text{Pr}$  и  $\text{O}$  показывает, что валентность празеодима увеличивается до 11, а каждого иона кислорода – до 5.5.*

**1. Понятие валентности на основе  
стехиометрических соотношений**

В преддверии французской революции философ Гольбах потребовал: «Слова БОГ и ТВОРЕНИЕ не содержат в себе никакого реального смысла и должны быть исключены из употребления» [1]. Прошло более 200 лет, а требование философа не выполнено. Происходит это скорее всего потому, что слова, имеющие различный смысл для различных людей, необходимы им в общении. Выясняя, что понимает человек под этими словами, вы понимаете, насколько этот человек вам близок или далек.

Есть такие слова и в естественных науках. И нагрузку они несут ту же. Например, «валентность». Приведем цитату, показывающую, как обычно понимается понятие валентности: «...что мы понимаем под валентностью, которая и является предметом дискуссии? Мы просто принимаем химическое правило, когда валентность определяется стехиометрией окисла, то есть в  $\text{Pr}_2\text{O}_3$  празеодим трехвалентный, а в  $\text{PrO}_2$  – четырехвалентный» [2]. Чувствуется, что авторы данной статьи явно понимают, что определяют два неизвестных из одного уравнения. Вместе с тем такое определение опирается на достоверные экспериментальные данные о численных соотношениях ионов в молекуле и только на одно (весьма вероятное) допущение о валентности кислорода. Ниже будет показано, что это допущение не всегда верно.

Даже не говоря о том, что в таких сложных соединениях, как, например,

$\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ , принятие кислорода в качестве эталона не решает задачу. Во-первых, в этих соединениях и медь, и празеодим могут иметь переменную валентность. Во-вторых, имеется целое семейство подобных монокристаллов с различным содержанием кислорода, что условно обозначается дробным числом его атомов между 6 и 7. В-третьих, имеются работы, например [3], в которых предполагается изменение валентности ионов под влиянием сильного сжатия, когда стехиометрические соотношения не изменяются. То есть предполагается изменение валентности не только ионов металлов, для которых понятие переменной валентности привычно, но и кислорода.

## 2. Понятие «валентность» на основе электронной структуры атома празеодима

В этих случаях под валентностью следует понимать число электронов, отданных тем или иным атомом на образование химической связи. Такое более строгое определение обладает только одним существенным недостатком: определить это число на современном экспериментальном уровне часто невозможно. Тому много причин, и в частности то, что понятие химической связи объединяет понятия ионной связи и ковалентной. Разберем это на примере проведенного нами расчета для выяснения влияния сокращения длины химической связи между редкоземельным ионом и кислородом в  $\text{PrO}_2$  на валентное состояние данного соединения.  $\text{PrO}_2$  обладает структурой флюорита [4]. Постоянная решетки в расчетах менялась от 6.466 Å (растянутая структура) до 5.37 Å (при атмосферном давлении) и 2.9445 Å (сжатая структура).

## 3. Определение распределения электронной плотности и ионного вклада в химическую связь сжимающегося $\text{PrO}_2$

Модифицированная теория Томаса–Ферми [5,6] позволяет находить распределение ЭП и вводить в расчет максимально возможное число внешних электронов: для редкоземельного иона –  $10 + N$  (где  $N$  – число электронов 4f-конфигурации атома, а 10 – число электронов на оболочках ( $5s^2, 5p^6, 6s^2$ )) и для кислорода – 6 из оболочек ( $2s^2, 2p^4$ ).

ЭП в таком подходе находится как реакция на действующий в системе эффективный потенциал  $V(\mathbf{r})$ . В первом порядке теории, которым мы ограничимся,

$$\rho(\mathbf{r}) = \frac{\tilde{k}^3(\mathbf{r})}{6\pi^2} \Theta(\tilde{k}^2) - \frac{\Theta(\tilde{k}^2)}{4\pi^3} \tilde{k}^2(\mathbf{r}) \int \frac{j_1[2\tilde{k}(r)|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|]}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|^2} [V(\mathbf{r}') - U(\mathbf{r})] d\mathbf{r}'. \quad (1)$$

Здесь  $\Theta(x)$  – функция Хевисайда;  $j_1(x)$  – сферическая функция Бесселя;  $U(\mathbf{r})$  – произвольный потенциал, его специальный выбор обеспечивает быструю сходимость рядов;

$$\tilde{k}^2 = k^2 - 2U(\mathbf{r}). \quad (2)$$

Параметр  $k$  близок по смыслу к фермиевскому импульсу  $k_f$  и определяется числом валентных электронов в элементарной ячейке. Легко видеть, что пер-

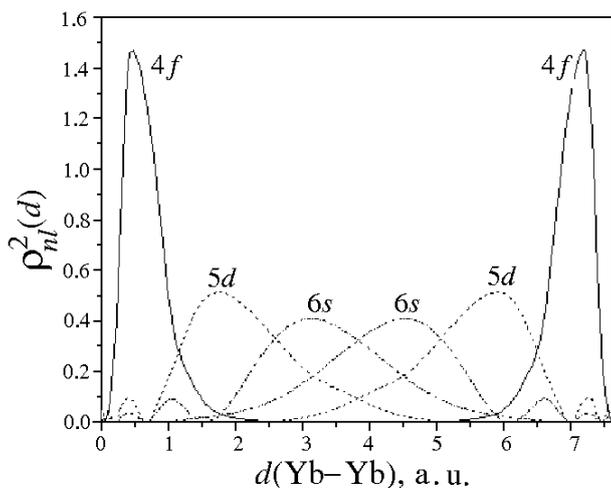
вый член в (1) отвечает модели Томаса–Ферми по отношению к  $U(\mathbf{r})$ , а второй – описывает поправки к нему, связанные с коротковолновой компонентой потенциала. Потенциал  $V(\mathbf{r})$  складывается из суперпозиции псевдопотенциалов ионных остовов, кулоновского и обменно-корреляционного взаимодействий, которые выбираются в одном из известных нелокальных приближений [5]:

$$V(\mathbf{r}) = V_{PS}(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + V_{XC}[\rho(\mathbf{r})]. \quad (3)$$

Во всех случаях использовался нормосохраняющий псевдопотенциал Башелета–Хаманна–Шлютера (BHS) [7], рассчитанный для всех элементов от H до Pu ( $Z = 94$ ). Существенным недостатком псевдопотенциала BHS является его медленное убывание в обратном пространстве [8]. Вандербилт предложил процедуру «сглаживания» потенциала [9], модифицировав схему его построения. Приближение сферы Ферми [10] позволило получить локализованную форму псевдопотенциала BHS, которая и была применена в расчетах.

В результате расчета можно получить ЭП в каждой точке элементарной ячейки, а затем – карту распределения этой величины на любом срезе. В некоторых случаях возможно достаточно корректно разделить все количество электронов между ионами, входящими в элементарную ячейку, и получить таким образом ионные ячейки. Весь объем делится на достаточно малые объемы (достаточно малые для того, чтобы считать, что ЭП одинакова по всему этому микрообъему). Каждый из них приписывается тому иону, расстояние от которого до центра данного микрообъема короче, чем соответствующее расстояние от какого-либо другого иона. Ясно, что сумма электронов, заключенная в этих ионных ячейках, даст общее число электронов, участвующих в расчете. А разность числа электронов (участвующих в расчете) данного атома и числа электронов в соответствующей ячейке даст заряд ячейки, т.е. компоненту ионной связи в общей химической. Однако часть электронов, определяющая ковалентный вклад в общую связь, будет по-прежнему входить в ионную ячейку. Границы этих ячеек на линиях между одинаковыми ионами определяются строго, а на линиях между разнородными ионами с тем большей некорректностью, чем больше ЭП вблизи середины рассматриваемого расстояния.

При сокращении длины химической связи  $d$  происходит последовательное перекрытие волновых функций электронов связанных атомов, и можно предполагать, что все большее число электронов будет определять химическую связь. Соотнесение расстояния между двумя редкоземельными атомами и их волновыми функциями наглядно представлено на рис. 1, заимствованном из работы [11]. Этот рисунок еще интересен тем, что показывает, что в соединении с разными по величине ионами большее расстояние между малыми ионами может определяться не равновесным взаимодействием этих малых ионов, а взаимодействием больших.



**Рис. 1.** Распределение электронной плотности, вычисленное с использованием хартри-фоковских функций свободных ионов в структуре YbS [11]

При расчете структура  $\text{PrO}_2$  не изменялась, все расстояния уменьшались пропорционально. Из табл. 1 видно, что при сокращении длины связи  $\text{Pr-O}$  от 2.8 до 1.27 Å ион празеодима теряет практически 8 электронов, которые

Таблица 1  
Заполнение электронами  
ионной ячейки празеодима

$d(\text{Pr-O}), \text{Å}$	$N$
2.8	12.84
2.6	12.40
2.32	11.68
2.08	10.74
1.27	5.00

распределяются на двух атомах кислорода. Таково увеличение ионного вклада в химическую связь. Выше отмечалась некоторая некорректность распределения ЭП между ячейками. В данном случае учет того, что в процессе сжатия размер иона кислорода все время растет, только увеличит количество ЭП вблизи кислорода. Некоторое представление о том, что происходит с веществом при таком сжатии, дает рис. 2. Видно, что при неизменной структуре произошло кардинальное перераспределение ЭП. Максимальная плотность находится между ионами кислорода. Еще более необычным является то, что ионы празеодима в том же направлении образуют поч-

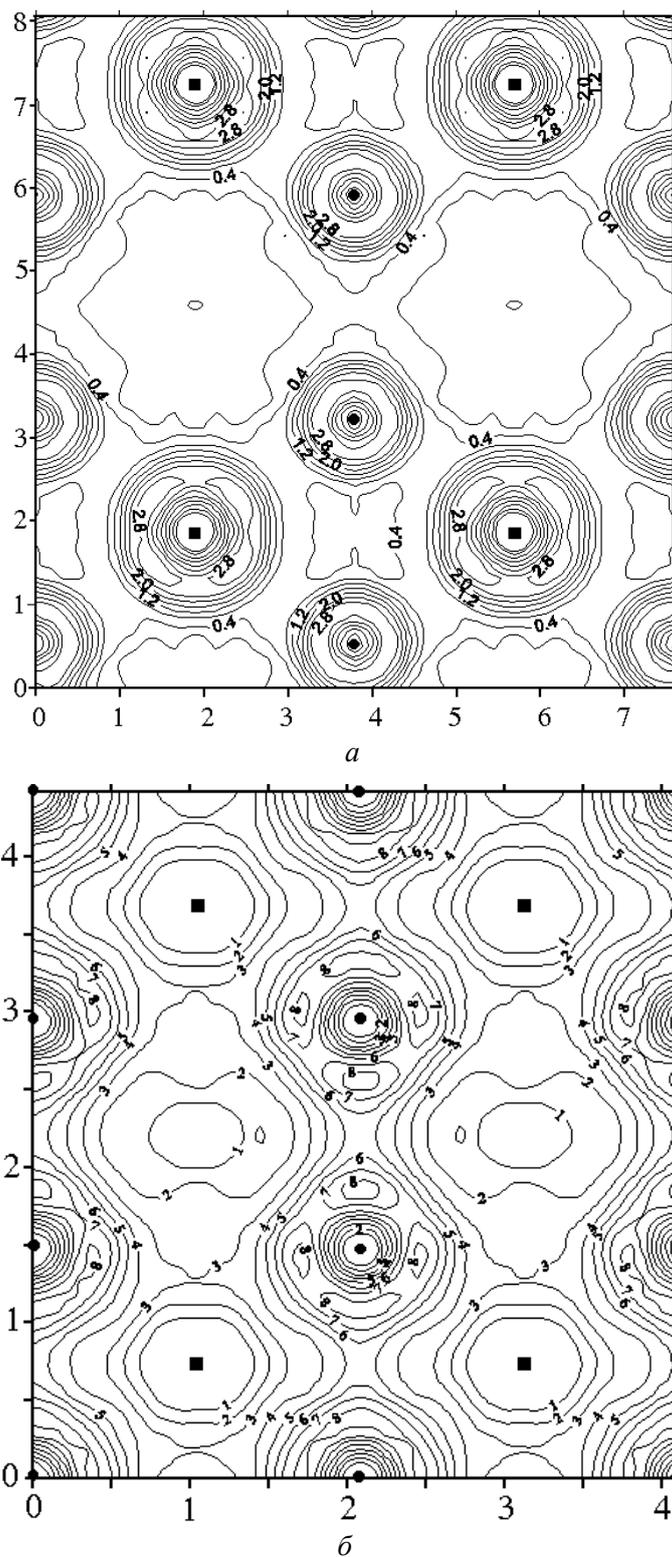


Рис. 2. Распределение электронной плотности на плоскости (110) для PrO<sub>2</sub> с параметром ячейки  $a = 5.37 \text{ \AA}$  (а) и  $a = 2.9445 \text{ \AA}$  (б): ● – кислород, ■ – празеодим

ти пустой коридор. Тот же процесс, но более подробно показан на рис. 3. Эта необычная концентрация ЭП в одном месте и ее аномальное снижение в другом в значительной мере обусловлены самим методом расчета, при котором искусственно сохраняется одна и та же структура при любой степени сжатия. В действительности, по-видимому, должны произойти процессы с некоторым выравниванием величины ЭП по объему ячейки.

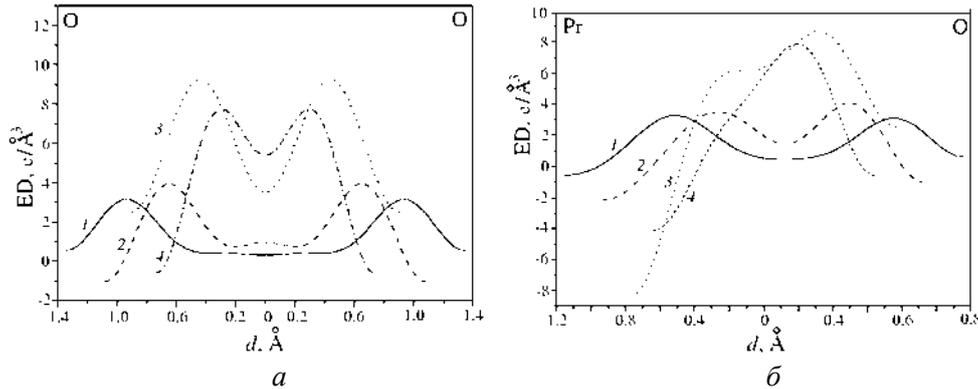


Рис. 3. Распределение электронной плотности для PtO<sub>2</sub> на линиях кислород–кислород (а) и празеодим–кислород (б) с параметром ячейки  $a$ , Å: 1 – 5.37, 2 – 4.157, 3 – 3.464, 4 – 2.9445

Таблица 2

Орбитальная энергия  $E_{nl}$   
внешних электронных оболочек

Электронное состояние	$E_{nl}$ , hartrees
6s	-0.172741
4f	-0.757838
5p	-1.092464
5s	-1.786976

Чтобы определить валентность, прежде всего нужно установить порядок перехода электронов соответствующих конфигураций от празеодима к кислороду. Эта последовательность принимается на основе данных табл. 2 [12] и приведена в табл. 3 (второй столбец).

#### 4. Сопоставление электронной структуры ионов с длинами химической связи и величинами зарядов ионных ячеек. Определение возможной валентности ионов

Основой такого сопоставления являются данные для двух-, трех- и четырехвалентных состояний, поскольку в них заложены экспериментальные ре-

зультаты (длина связи и электронная структура) для реальных соединений. Это не означает, что хотя бы одно из указанных состояний полностью обосновано. Так, для двухвалентных соединений оптические спектры многократно регистрировались, но полностью не расшифрованы [13]. Поэтому наличие в таких соединениях  $4f^3$ -конфигурации строго не доказано. Совершенно не доказано, что оба электрона  $6s$  участвуют в образовании химической связи. Такое их участие принимается только на основании данных табл. 2 и сопоставления с соответствующим ионом в газообразном состоянии. Это же замечание относится и к трех-, и четырехвалентным состояниям. Правда, в этих случаях достаточно определенно можно говорить о числе электронов в  $4f$ -конфигурациях [14,15]. Что же касается соотношения валентных состояний от 5 до 11 с длинами химических связей, то этот выбор еще более неоднозначен. Для большей определенности можно постулировать, что в процессе сжатия ковалентная связь не разрушается. Другими словами, заселенность атомных орбиталей в процессе сжатия или растет, или остается постоянной.

Таблица 3

Сопоставление электронной структуры иона Pr с рассчитанными ионным и ковалентным вкладами в химическую связь

Валентность	Электронная конфигурация	$d(\text{Pr}-\text{O})$ , Å	Заряд	Ковалентный вклад
0	$4f^3 5s^2 5p^6 6s^2$	–	–	–
1	$4f^3 5s^2 5p^6 6s^1$	2.80	0.16	0.84
2	$4f^3 5s^2 5p^6 6s^0$	2.60	0.60	1.40
3	$4f^2 5s^2 5p^6 6s^0$	2.50	0.83	2.17
4	$4f^1 5s^2 5p^6 6s^0$	2.32	1.32	2.68
5	$4f^0 5s^2 5p^6 6s^0$	2.08	2.26	2.74
11	$4f^0 5s^2 5p^0 6s^0$	1.27	8.00	3.00

Выводы представлены в табл. 3. В четвертом столбце приведены результаты расчета: разница числа (13) «валентных» электронов атома празеодима и числа электронов в ионной ячейке празеодима при данной длине связи (см. табл. 1). Суммарная заселенность атомных орбиталей является разностью величины предполагаемой валентности и величины заряда (т.е. ионного вклада в валентность). Как видно, заряд изменяется от нуля до 8.

Можно при этом вспомнить предложение, сделанное Полингом [16] и не совсем удачно названное им «принципом электронейтральности»: «Устойчивые молекулы и кристаллы имеют такое электронное строение, при котором электрический заряд каждого атома близок к нулю. «Близок к нулю» означает, что этот заряд должен лежать между  $-1$  и  $+1$ ». Наши расчеты в определенной степени подтверждают этот принцип (рис. 4). Пока система устойчива, т.е. реально существует без сжатия, ее заряд изменяется от 0 до 1.36 (прямая 1). Заряд резко растет (прямая 2), когда система становится неустойчивой, т.е. существует только в сжатом состоянии. Более того, отношение величины заряда к величине заряда без сжатия может являться критерием неустойчивости.

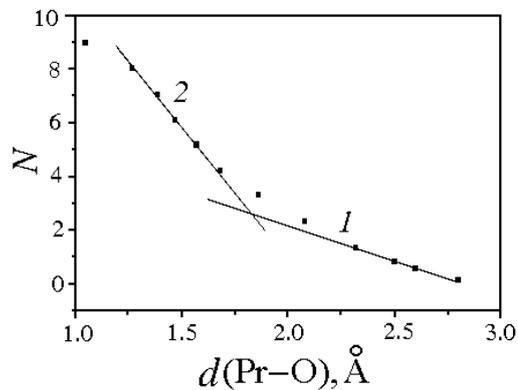


Рис. 4. Принцип электронейтральности Полинга: 1 – устойчивые состояния; 2 – неустойчивые

Однако существует и ковалентный вклад, из-за которого валентность возрастает, а число электронов в ионной ячейке не уменьшается. Для его оценки принимается, что редкоземельные ионы существуют в 2-, 3- и 4-валентном состояниях в некоторых областях длин связи Pr–O. В области 2.25–2.35 Å празеодим четырехвалентен, в области 2.35–2.55 Å – трехвалентен и в области 2.55–2.65 Å – двухвалентен. Второй столбец табл. 3 показывает, какие электроны теряет атом празеодима при переходе от валентности 2 к 3 и 4. Таким образом, сопоставление второй, третьей и четвертой строк первых двух столбцов с теми же строками следующих двух производится на основании экспериментальных данных. Дальнейшее сопоставление несколько произвольно. Оно, во-первых, определяется зарядом, во-вторых, допущением, что при сближении атомов ковалентный вклад не может уменьшаться, и, в-третьих, что при заряде, равном 8, ковалентный вклад не может превышать 5. Так как эксперимент утверждает, что в PrO<sub>2</sub> празеодим четырехвалентен, а заряд его при этом равен 1.32, то ковалентный вклад равен 2.68. То есть при заряде 8 минимальная валентность равна 11.

## 5. Заключение

Настоящий расчет, по-видимому, правильно отражает общее направление процесса сжатия: увеличение числа электронов, определяющих химическую связь. Это заключение может помочь в последующих постановках экспериментальных работ по регистрации спектральных, магнитных, электрических и других свойств сильно сжатых веществ. Не только простых, как в данной работе, но и гораздо более сложных. Вместе с тем следует сделать ряд замечаний.

Ситуация, когда в одном месте концентрируется очень большая ЭП, а в другом – очень низкая, маловероятна. Это возможно из-за того, что при расчете искусственно сохраняется одна и та же структура. В действительности, скорее всего, произойдет изменение структуры с перераспределением ЭП.

Взаимодействия остовов, а тем более ядер ионов в данном методе не предусмотрены. Тем не менее известно, что уже при достижимом в эксперименте давлении происходит смешение электронного и ядерного движений [17,18].

В работе также выявлена определенная некорректность деления ЭП между разнородными атомами при сильном сжатии. Такое деление должно учитывать уменьшение размера одного иона при последовательном исчезновении внешних электронных конфигураций и соответственное увеличение размера другого при

появлении у него новых внешних электронных конфигураций.

Наконец, последнее замечание. В данном расчете для Pr учитывается 13 электронов. В неявной форме это и подразумевает то, что максимальная валентность – 13. Однако нет принципиальных ограничений для вовлечения в расчет большего числа электронов, например всех 59. В этом случае валентность 13 станет в некоторой степени неопределенной.

Таким образом, понятие «валентность» остается достаточно неопределенным, лишенным реального смысла и должно быть заменено точными сведениями об электронной структуре ионов.

1. П.С. Таранов, *Анатомия мудрости*, Т. 2, Реноме, Симферополь (1997), с. 385.
2. F.W. Lytle, G. van der Laan, R.B. Greigor, E.M. Larson, C.E. Violet, J. Wong, *Phys. Rev.* **B41**, 8955 (1990).
3. A. Chatterjee A.K. Singh, A. Jayaraman, *Phys. Rev.* **B6**, 2285 (1972); C.J.M. Rooymans, *Solid State Commun.* **3**, 421 (1965).
4. Т. Пенкаля, *Очерки кристаллохимии*, Химия, Ленинград (1974).
5. И.М. Резник, *Электронная плотность в теории свойств основного состояния кристалла*, Наукова думка, Киев (1992).
6. И.М. Резник, *ФНТ* **22**, 524 (1996).
7. G.B. Bachelet, D.R. Hamann, M. Schluter, *Phys. Rev.* **B26**, 4199 (1982).
8. W.E. Pickett, *Computer Physics Reports* **9**, 115 (1989).
9. D. Vanderbilt, *Phys. Rev.* **B32**, 8412 (1985).
10. В. Хейне, М. Коэн, Д. Уэйр, *Теория псевдопотенциала*, Мир, Москва (1973).
11. Ф.Г. Анисимов, Р.С. Дагис, А.Ю. Саргаутис, В.И. Тутлис, *Литовский физический сборник* **18**, 450 (1978).
12. A.D. McLean, R.S. McLean, *Atomic Data and Nuclear Data Tables* **26**, 197 (1981).
13. П.П. Феофилов, в сб.: *Спектроскопия кристаллов*, Наука, Москва (1966), с. 87.
14. A.T. Boothroyd, C.H. Gardiner, S.J.S. Lister, P. Santini, B.D. Rainford, L.D. Noalles, D.B. Currie, R.S. Eccleston, R.I. Bewley, *Phys. Rev. Lett.* **86**, 2082 (2001).
15. М.А. Ельяшевич, *Спектры редких земель*, Гостехиздат, Москва (1953).
16. Л. Полинг, *Общая химия*, Мир, Москва (1974).
17. В.А. Волошин, *ЖЭТФ* **90**, 1336 (1986).
18. W. Moffitt, W. Thorson, *Phys. Rev.* **108**, 1251 (1957).

V.G. But'ko, V.A. Voloshin, A.A. Gusev

#### ON A POSSIBLE CHANGE IN RARE-EARTH ION VALENCY UNDER HIGH PRESSURE

It is assumed that the valency can be changed under high pressure with no changes in stoichiometric relations. To check the hypothesis, a calculation has been performed of the electron density (ED) distribution for PrO<sub>2</sub> crystal at different pressures and of the average ionic charges. Comparison of the obtained data with the electronic structure of Pr and O ions shows that the praseodymium valency increases to 11, that of each oxygen ion – to 5.5.

**Fig. 1.** Electron density distribution calculated by using the characteristic functions of free ions in YbS structure [11]

**Fig. 2.** Electron density distribution on the (110) plane for  $\text{PrO}_2$  with unit cell parameter  $a = 5.37 \text{ \AA}$  (*a*) and  $a = 2.9445 \text{ \AA}$  (*b*): ● – oxygen, ■ – praseodymium

**Fig. 3.** Electron density distribution for  $\text{PrO}_2$  on oxygen–oxygen (*a*) and praseodymium–oxygen (*b*) lines with unit cell parameters  $a, \text{ \AA}$ : 1 – 5.37, 2 – 4.157, 3 – 3.464, 4 – 2.9445

**Fig. 4.** The Pauling electrical neutrality principle: 1 – stable states, 2 – unstable states