

УДК 548.3

Сідей В.І., к.х.н., ст.н.с.

## ЩОДО ПОШИРЕННЯ ПОХИБКИ ВИЗНАЧЕННЯ МІЖАТОМНИХ ВІДСТАНЕЙ В МОДЕЛІ ЗВ'ЯЗКОВОЇ ВАЛЕНТНОСТІ

ДВНЗ «Ужгородський національний університет», НДІ фізики і хімії твердого тіла;  
88000, м. Ужгород, вул. Підгірна, 46. e-mail: vasylysidey@hotmail.com

Протягом останніх чотирьох десятиріч емпірична модель зв'язкової валентності [МЗВ; в англійській літературі – *the bond valence model* (BVM)], виведена з базових принципів будови іонних кристалічних структур Л. Полінга [1] і розвинута до свого сучасного стану І.Д. Брауном та низкою інших дослідників [2, 3], набула загального визнання серед фахівців у галузі фізики твердого тіла, структурної неорганічної хімії, кристалохімії та мінералогії – як простий і надійний інструмент для (а) методологічно незалежної верифікації структурних моделей і (б) прогнозування міжатомних відстаней у структурах з відомим хімічним складом та відомою (передбачуваною) кристалохімічною топологією.

У рамках МЗВ, зв'язкова валентність (ЗВ) визначається як частина "класичної" валентності (в більш сучасному трактуванні: кількість/фракція електронної пари Льюїса), що витрачається на формування кожного конкретного зв'язку між центральним атомом (іоном) А координаційної сфери  $[AX_n]$  та протилежно зарядженим лігандом Х.

Практичне застосування МЗВ базується на стійкій оберненій нелінійній залежності (кореляції) між величиною ЗВ і довжиною хімічного зв'язку. У сучасній науковій кристалохімічній літературі, кореляція між числовим значенням ЗВ ( $s_{AX}$ ) [вираженням у валентних одиницях (в.о.)] і довжиною ( $d_{AX}$ ) хімічного зв'язку А — Х зазвичай описується емпіричною формулою (1), де  $r_0$  та  $b$  – емпірично встановлені для конкретної пари іонів А/Х константи (або параметри ЗВ), величини яких залежать лише від природи атомів (іонів) А і Х ( $r_0$  відповідає міжатомній відстані з формально *одинарним* зв'язком). Для окремо взятої пари іонів А/Х, набір числових значень ( $r_0$ ;  $b$ ) оптимізується таким чином, щоб всі суми ЗВ ( $\sum_n s_{AX}$ ), розраховані з

міжатомних відстаней  $d_{AX}$  у вибірці надійно визначених і стійких координаційних сфер  $[AX_n]$ , були рівними або ж максимально близькими до модуля очікуваного числового значення ступеня окиснення (валентності  $V_A$ ) атомів А [4-9]. Апроксимовані таким чином емпіричні кореляційні залежності  $s_{AX} = f(d_{AX})$  успішно застосовуються для верифікації і прогнозування структур в рамках МЗВ.

$$s_{AX} = \exp\left(\frac{r_0 - d_{AX}}{b}\right) \quad (1)$$

Разом з тим, проблема впливу (поширення) експериментальної похибки у встановлених міжатомних відстанях  $d_{AX}$  на розраховані величини  $s_{AX}$  до початку цього дослідження залишалась поза належною увагою дослідників. Розв'язання цієї, проблеми допомогло б надійно визначати межі похибки, в яких відхилення сум ЗВ від очікуваних величин можна було б вважати статистично незначущими. З огляду на вищесказане, головною метою цієї роботи стала розробка математичної моделі поширення похибки у міжатомних відстанях на величини ЗВ.

З курсів математичного аналізу відомо, що для функції з однією змінною  $y = f(x)$  зміна (похибка)  $\Delta y$ , спричинена невеликою зміною (похибкою)  $\Delta x$ , добре апроксимується формулою (2), де  $f'(x)$  – похідна функції  $f(x)$  (див., наприклад, [10, 11]).

$$|\Delta y| \approx |f'(x)| \cdot |\Delta x| \quad (2)$$

Оскільки абсолютна експериментальна похибка визначення міжатомних відстаней в сучасних кристалографічних дослідженнях складає  $\sim 0.01 \text{ \AA}$  (що у відносному вигляді

завичай не перевищує 1%), застосування наближення (2) до кристалохімічних проблем (зокрема, до МЗВ) є прийнятним.

Застосувавши диференціювання (згідно з відомими правилами [10, 11]) до функції  $s_{AX} = f(d_{AX})$  (1), одержуємо рівняння (3), яке [із врахуванням (1)] можна далі спростити до рівняння (4).

$$|\Delta s_{AX}| \approx \left| \frac{\exp\left(\frac{r_0 - d_{AX}}{b}\right)}{b} \right| \cdot |\Delta d_{AX}| \quad (3)$$

$$|\Delta s_{AX}| \approx |s_{AX}| \cdot \left| \frac{\Delta d_{AX}}{b} \right| \quad (4)$$

Нарешті, застосувавши елементарні арифметичні перетворення до рівняння (4), одержуємо просте остаточне рівняння (5) для залежності відносної похибки величини ЗВ ( $|\Delta s_{AX}|/|s_{AX}|$ ) від похибки у визначенні відстані  $|\Delta d_{AX}|$ .

$$\left| \frac{\Delta s_{AX}}{s_{AX}} \right| \approx \left| \frac{\Delta d_{AX}}{b} \right| \quad (5)$$

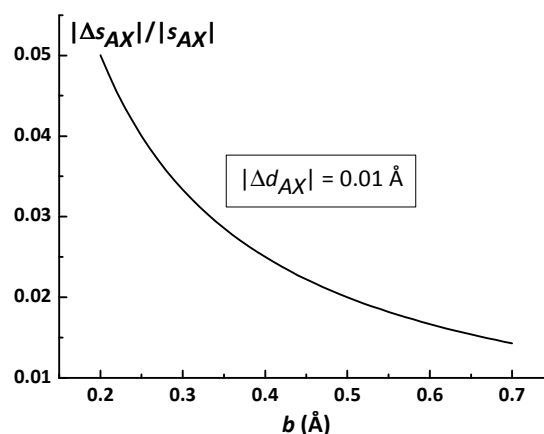
Таким чином, відносна похибка у величині ЗВ апроксимується як відношення абсолютної похибки визначення міжатомної відстані  $|\Delta d_{AX}|$  до параметру  $b$ . Для типової величини  $|\Delta d_{AX}| = 0.01 \text{ \AA}$ , графік залежності ( $|\Delta s_{AX}|/|s_{AX}|$ ) від параметру  $b$  (який варіюється в межах  $0.2 \div 0.7 \text{ \AA}$  [2, 3]) зображено на рис. 1.

Серія тестових розрахунків очікувано підтвердила близькість апроксимованих за формулою (5) і реальних величин відносних похибок ЗВ: для розглянутих меж  $b$  і для  $|\Delta d_{AX}| = 0.01 \text{ \AA}$ , наближені й дійсні величини відносних похибок ЗВ виявились рівними (в межах похибки округлення), як мінімум, до сотих долей.

Аналіз формул (4) і (5) дозволяє зробити два важливі в методологічному сенсі висновки.

*По-перше*, відносні похибки величин ЗВ (тобто  $|\Delta s_{AX}|/|s_{AX}|$ ), пов'язані з конкретною експериментальною похибкою  $|\Delta d_{AX}|$ , можуть значно відрізнятись для пар іонів із суттєво

різними параметрами  $b$ . Так, для пари іонів з  $b = 0.2 \text{ \AA}$  похибка  $|\Delta d_{AX}| = 0.01 \text{ \AA}$  призводить до відносної похибки ЗВ у  $\sim 5\%$  (тобто  $|\Delta s_{AX}|/|s_{AX}| \approx 0.05$ ), тоді як для пари з  $b = 0.7 \text{ \AA}$  така ж похибка  $|\Delta d_{AX}|$  дає відносну похибку ЗВ у  $\sim 1.4\%$ . Однак, попри відчутну різницю величин  $|\Delta s_{AX}|/|s_{AX}|$ , в обох згаданих прикладах ці величини слід розглядати як прийнятні й несуттєві.



**Рис. 1.** Графік залежності відносної похибки величини ЗВ ( $|\Delta s_{AX}|/|s_{AX}|$ ) від параметру  $b$  для похибки міжатомної відстані  $|\Delta d_{AX}| = 0.01 \text{ \AA}$ .

*По-друге*, при розрахунках у рамках МЗВ, для пар іонів, що характеризуються меншими значеннями  $b$ , міжатомні відстані слід брати з підвищеною прецизійністю, по можливості уникаючи накопичення похибки округлення. Якщо розглядувані міжатомні відстані  $d_{AX}$  різні, то похибки округлення, в принципі, можуть компенсувати одна одну, не вносячи суттєвої похибки в суму ЗВ. Однак, для правильних координаційних сфер  $[AX_n]$  з однаковими відстанями  $d_{AX}$ , не виправдане округлення може призвести до систематичної похибки у визначенні сум ЗВ.

Загалом, враховуючи ефективність та простоту формул (4) і (5), ці формули можуть бути рекомендовані до використання в МЗВ як надійний індикатор впливу похибки (чи невизначеності) міжатомних відстаней на величини ЗВ і сум ЗВ. Якщо відхилення ЗВ і сум ЗВ лежать у межах, що відповідають експериментальній похибці  $|\Delta d_{AX}|$ , то ці відхилення можна вважати незначущими. У інших випадках відхилення згаданих величин слід вважати значущими й такими, що потребують пояснення чи обґрунтування.

## Список використаних джерел

1. Pauling L. *The Nature of the Chemical Bond*. Ithaca: Cornell University Press, 1960. P. 644.
2. Brown I.D. *The Chemical Bond in Inorganic Chemistry: The Bond Valence Model*. New York: Oxford University Press, 2002. P. 288.
3. Brown I.D. Recent developments in the methods and applications of the bond valence model. *Chem. Rev.* 2009, 109(12), 6858–6919. Doi: 10.1021/cr900053k.
4. Brown I.D., Altermatt D. Bond-valence parameters obtained from a systematic analysis of the Inorganic Crystal Structure Database. *Acta Crystallogr.* 1985, B41(4), 244–247. Doi: 10.1107/s0108768185002063.
5. Brese N.E., O'Keeffe M. Bond-valence parameters for solids. *Acta Crystallogr.* 1991, B47(2), 192–197. Doi: 10.1107/s0108768190011041.
6. Sidey V.I., Milyan P.M., Semrad O.O., Solomon A.M. X-ray powder diffraction studies and bond-valence analysis of  $\text{Hg}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ . *J. Alloys Compd.* 2008, 457(1-2), 480–484. Doi: 10.1016/j.jallcom.2007.03.011.
7. Sidey V. On the accurate bond-valence parameters for the  $\text{Sb}^{3+}/\text{O}^{2-}$  ion pair. *Acta Crystallogr.* 2010, B66(3), 307–314. Doi: 10.1107/s010876811000892x.
8. Sidey V., Shteyfan A. Revised bond valence parameters for the  $\text{P}^{5+}/\text{S}^{2-}$  ion pair. *J. Phys. Chem. Solids.* 2017, 103, 73–75. Doi: 10.1016/j.jpcs.2016.12.004.
9. Gagné O.C., Hawthorne F.C. Comprehensive derivation of bond-valence parameters for ion pairs involving oxygen. *Acta Crystallogr.* 2015, B71(5), 562–578. Doi: 10.1107/s2052520615016297.
10. Piskunov N. *Differential and Integral Calculus*. Moscow: Mir Publishers, 1969. P. 895.
11. Larson R. *Calculus: An Applied Approach* (8th ed.). Belmont (CA, USA): Cengage Learning, 2009. P. 928.

Стаття надійшла до редакції: 12.10.2019.

## ON THE PROPAGATION OF THE INTERATOMIC DISTANCE ERROR IN THE BOND VALENCE MODEL

Sidey V.I.

*Research Institute for Physics and Chemistry of Solid State, Uzhhorod National University, Pidgirna Street 46, Uzhgorod, 88000, Ukraine. e-mail: vasylsidey@hotmail.com*

In the last four decades, the bond valence model (BVM) [derived from the Pauling rules for ionic crystals and developed to its modern form by I.D. Brown and by several other researchers] has found wide use in solid state physics, structural inorganic chemistry, crystal chemistry and mineralogy – as a convenient and reliable tool (i) for independently validating the structural models of interest and (ii) for predicting the bond lengths in the structures of known chemical composition and presupposed bond-network topology. Within the BVM framework, the bond valence (BV)  $s_{AX}$  is defined as the part of the "classical" atomic valence shared with each  $A-X$  cation-anion bond in a given  $[AX_n]$  coordination sphere. The valence of a bond  $s_{AX}$  (measured in valence units, v.u.) is considered to be a unique nonlinear function of the bond length  $d_{AX}$ . The most commonly adopted empirical expression for the  $d_{AX} - s_{AX}$  relationship is the equation  $s_{AX} = \exp[(r_0 - d_{AX})/b]$ , where  $r_0$  and  $b$  (BV parameters) are the empirically determined constants for a specific  $A/X$  ion (atom) pair. However, analysis of the literature on the BVM has revealed the fact that the propagation of the  $|\Delta d_{AX}|$  error (uncertainty) on the  $s_{AX}$  value(s) has not been properly and rigorously studied; so the main goal of the present work was to develop a calculation scheme for estimating the  $|\Delta d_{AX}|$  error (uncertainty) propagation in the BVM.

Using the well established calculus-based approach for estimating the error propagation, the following formula has been derived for the relative error  $|\Delta s_{AX}|/|s_{AX}|$  introduced by the small  $|\Delta d_{AX}|$  error:  $|\Delta s_{AX}|/|s_{AX}| \approx |\Delta d_{AX}|/|b|$ . This formula indicates the critical dependence of  $|\Delta s_{AX}|/|s_{AX}|$  on the particular  $b$  value relevant to a specific  $A/X$  ion (atom) pair. Given the range of  $0.2 \div 0.7 \text{ \AA}$  for the observed  $b$  values, the relative error  $|\Delta s_{AX}|/|s_{AX}|$  corresponding to the typical experimental  $|\Delta d_{AX}|$  error of  $0.01 \text{ \AA}$  is expected to vary from 0.05 to 0.014. Hence, any conclusion about the significance of the observed discrepancy between the calculated and expected  $s_{AX}$  values can be made only after

evaluating the  $|\Delta s_{AX}|/|s_{AX}|$  value corresponding to a given  $b$  parameter and to the error  $|\Delta d_{AX}| = 0.01 \text{ \AA}$ . Additionally, dealing with the ion pairs characterized by relatively small  $b$  parameters, a higher precision of the  $d_{AX}$  values is required in order to avoid introducing of serious round-off errors.

**Keywords:** crystal structures; bond valence model; error analysis.

### References

1. Pauling L. *The Nature of the Chemical Bond*. Ithaca: Cornell University Press, 1960. P. 644.
2. Brown I.D. *The Chemical Bond in Inorganic Chemistry: The Bond Valence Model*. New York: Oxford University Press, 2002. P. 288.
3. Brown I.D. Recent developments in the methods and applications of the bond valence model. *Chem. Rev.* 2009, 109(12), 6858–6919. Doi: 10.1021/cr900053k.
4. Brown I.D., Altermatt D. Bond-valence parameters obtained from a systematic analysis of the Inorganic Crystal Structure Database. *Acta Crystallogr.* 1985, B41(4), 244–247. Doi: 10.1107/S0108768185002063.
5. Brese N.E., O'Keeffe M. Bond-valence parameters for solids. *Acta Crystallogr.* 1991, B47(2), 192–197. Doi: 10.1107/S0108768190011041.
6. Sidey V.I., Milyan P.M., Semrad O.O., Solomon A.M. X-ray powder diffraction studies and bond-valence analysis of  $\text{Hg}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ . *J. Alloys Compd.* 2008, 457(1-2), 480–484. Doi: 10.1016/j.jallcom.2007.03.011.
7. Sidey V. On the accurate bond-valence parameters for the  $\text{Sb}^{3+}/\text{O}^{2-}$  ion pair. *Acta Crystallogr.* 2010, B66(3), 307–314. Doi: 10.1107/s010876811000892x.
8. Sidey V., Shteyfan A. Revised bond valence parameters for the  $\text{P}^{+5}/\text{S}^{-2}$  ion pair. *J. Phys. Chem. Solids.* 2017, 103, 73–75. Doi: 10.1016/j.jpss.2016.12.004.
9. Gagné O.C., Hawthorne F.C. Comprehensive derivation of bond-valence parameters for ion pairs involving oxygen. *Acta Crystallogr.* 2015, B71(5), 562–578. Doi: 10.1107/S2052520615016297.
10. Piskunov N. *Differential and Integral Calculus*. Moscow: Mir Publishers, 1969. P. 895.
11. Larson R. *Calculus: An Applied Approach* (8th ed.). Belmont (CA, USA): Cengage Learning, 2009. P. 928.