

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ПОДРЕШЕТОК К ИССЛЕДОВАНИЮ ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ И ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ ИОННО-МОЛЕКУЛЯРНЫХ КРИСТАЛЛОВ

Головко О.В., Журавлев Ю.Н., Тарасов В.А., Федоров И.А.

Кемеровский государственный университет, Красная, 6, Кемерово, Россия, 650043

Возможности вычислительных технологий позволяют решать с достаточно высокой степенью точности множественные задачи по исследованию электронного строения кристаллических систем. Помимо энергетической структуры, наибольший интерес представляет распределение электронного заряда и установление на этой основе механизмов образования химической связи. В этой связи удобным оказывается метод вычисления разностной плотности, которая дает наглядное представление о перетоке валентного заряда при взаимодействии составляющих кристалл подрешеток.

Развитый в [1, 2] метод состоит в разбиении кристалла на совокупность отдельных подрешеток, составленных из атомов, связанных между собой элементами пространственной группы симметрии. В качестве величины, характеризующей связь подрешеток, использована разностная плотность, полученная как результат вычитания из кристаллической электронной плотности плотностей всех подрешеток. В отличие от традиционно используемой деформационной плотности, при таком подходе адекватно учитывается дальнедействующий характер взаимодействия одинаковых атомов подрешеток. Заметим, что разностная плотность применительно к кристаллам стала использоваться не только в наших работах. Так в [3] она применяется для изучения химической связи в Cu_2O . Электронная плотность, энергетический спектр, плотность состояний, оптические функции вычисляются развитым нами на основе теории функционала плотности методом псевдопотенциала в базисе численных атомных sp^3d^5 псевдоорбиталей.

В настоящей работе метод подрешеток иллюстрируется применительно к решению задачи изучения реакционной способности хлорита, хлората, перхлората натрия; исследованию влияния катионов на электронное строение карбонатов щелочных металлов; определению параметров энергетической структуры двойных сульфатов и их оптических свойств.

Соединения $NaClO_n$ ($n=2,3,4$) обладают высокой реакционной способностью, поэтому употребляются как взрывчатые, зажигательные, обеззараживающие и окисляющие вещества. Несмотря на общие качественные сходства, обусловленные родственным химическим составом, количественные характеристики физико-химических свойств кристаллов отличаются. Причину этих различий, а также причину самой химической активности следует искать в особенностях электронного строения и, в частности, механизмов образования химической связи.

При комнатной температуре $NaClO_2$ имеет моноклинную решетку с четырьмя формульными единицами (Z) в элементарной ячейке и группой симметрии C_{2h}^6 . В $NaClO_3$ $Z=4$, но решетка уже кубическая (T^4). Перхлорат натрия имеет орторомбическую структуру с $Z=2$ и группой D_{2h}^{17} . Расстояние $Cl-O$ в $NaClO_2$ равно 1.569 Å; в $NaClO_3$ – 1.485 Å. В перхлорате атомы кислорода образуют две неэквивалентные подрешетки с длинами связей $Cl-O1=1.432$ Å и $Cl-O2=1.437$ Å.

На рис. 1 приведено распределение валентной ρ и разностной $\Delta\rho$ плотностей в анионных плоскостях. Величины плотностей приведены в ед. $e\text{Å}^{-3}$. Отрицательным значениям $\Delta\rho$ соответствуют пунктирные линии, положительным – сплошные и нулевой контур выделен жирным. На врезках приведены профили распределения разностной плотности вдоль линии $O-O$ ($NaClO_2$) и $Cl-O$ ($NaClO_3$, $NaClO_4$).

Из распределения валентной плотности следует, что атомы в анионе имеют общие контурные линии. В NaClO_2 и NaClO_4 имеются общие контурные линии, охватывающие соседние анионы, и это свидетельствует о наличии цепочной структуры.

Распределение разностной плотности в NaClO_2 показывает вытекание заряда из значительной области атома натрия. Вблизи ядер хлора и кислорода отрицательная область ориентирована относительно связи Cl-O как σ -орбиталь, тогда как положительная область вблизи кислорода имеет форму π -орбитали. Это приводит к тому, что между кислородами соседних анионов образуется область положительных значений $\Delta\rho$ значительной величины. Таким образом, установлено, что в NaClO_2 связь Cl-O является слабой, тогда как имеет место связывание по типу ковалентного между ближайшими атомами кислорода соседних анионов, благодаря чему и существует стабильная кристаллическая структура.

В NaClO_3 заряд вытекает из области вблизи ядер и натекает в области между хлором и кислородом и за атомы кислорода, симметрично линии Cl-O , образуя парные максимумы. При этом максимум на связи и один из парных имеют общие контурные линии, так как это обнаружено нами ранее в NaNO_2 [2]. Натекание заряда на середину связи Cl-O свидетельствует о ее ковалентном характере, а величина избыточного заряда указывает на её самую большую прочность в исследуемом ряду.

В NaClO_4 заряд вытекает из σ -области атома O_2 и из π -области атома O_1 и натекает в π -область атома O_2 и σ -область O_1 . Максимум $\Delta\rho$ на линии Cl-O_1 оказывается значительно большим, чем на Cl-O_2 . Последнее указывает на разную силу химического связывания неэквивалентных атомов кислорода и хлора. Таким образом, различия в распределении разностной плотности вблизи кислорода отражает различное зарядовое состояние атомов, неэквивалентность химических связей в решетке и является причиной повышенной реакционной способности хлорита и перхлората в сравнении с хлоратом.

Соединения $(\text{Li}_x\text{K}_{1-x})_2\text{CO}_3$ ($x=0,0.5,1$) образуют моноклинную решетку [1]. Пространственная группа симметрии Li_2CO_3 C_{2h}^6 , $Z=2$; K_2CO_3 , LiKCO_3 - C_{2h}^5 , $Z=4$. В Li_2CO_3 , имеется по одной подрешетке лития и углерода и две неэквивалентные подрешетки кислорода, тогда как в K_2CO_3 три подрешетки кислорода и две металлические подрешетки. Различия в кристаллическом строении можно связать с радиусами катионов и зарядовым состоянием аниона.

Известно, что переход от оксидов щелочноземельных к оксидам щелочных металлов сопровождается увеличением ширины валентной зоны. Подобная тенденция имеет место в карбонатах – рис. 2. Для Li_2CO_3 зонный спектр качественно совпадает MgCO_3 [1], а

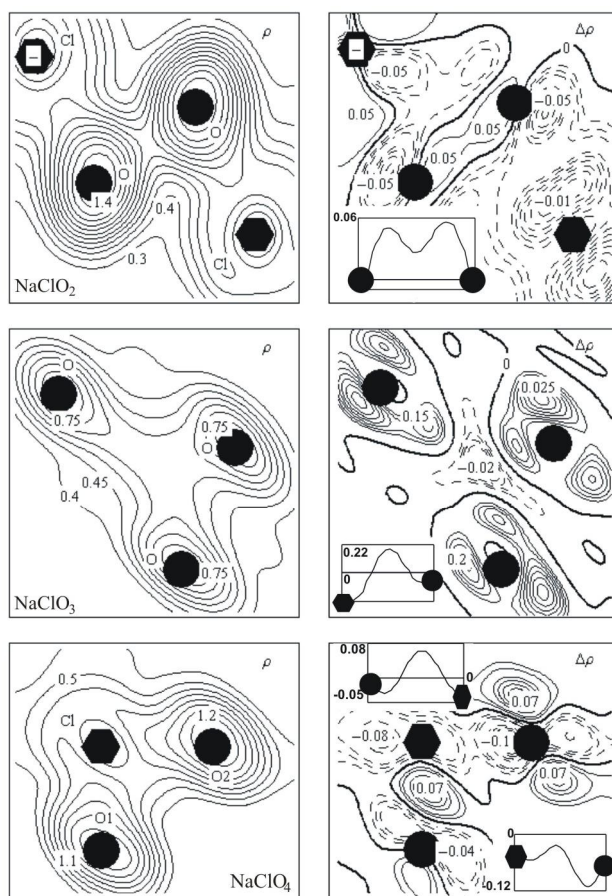


Рис.1. Распределение валентной (слева) и разностной (справа) электронных плотностей хлорита, хлората и перхлората натрия.

количественно отличается увеличением ширины связки зон, в частности II. Это обусловлено наличием в карбонате лития двух неэквивалентных подрешеток кислорода. Увеличение числа подрешеток в солях калия сопровождается уменьшением гибридизации между s -состояниями кислорода и как следствие, расщеплением и понижением энергетических состояний. Изменением характера гибридизации p -состояний атомов аниона объясняется расщепление молекулярных уровней в карбонат-ионе и образованием обособленных 12 связок зон, выделяющихся в виде отдельных полос $N(E)$.

Распределение разностной плотности в Li_2CO_3 показывает натекание заряда в

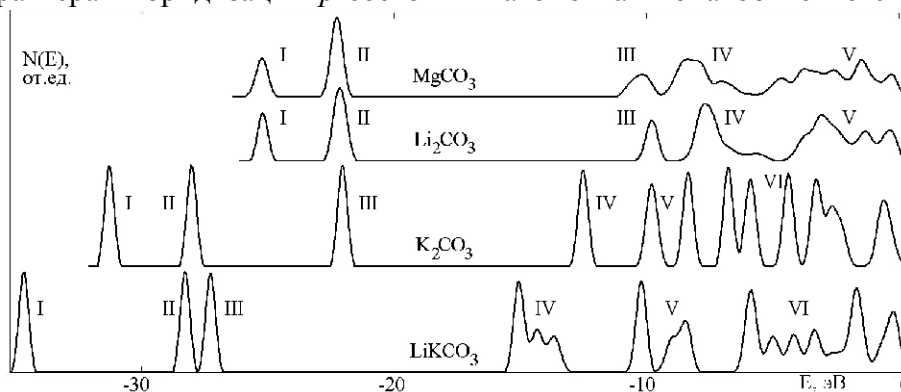


Рис. 2. Плотность электронных состояний $N(E)$ в карбонатах металлов

связывающую область между атомами кислорода и углерода с большей длиной связи, что свидетельствует о ее ковалентном характере. В соединениях калия для атомов кислорода имеет место вытекание заряда из областей, пространственно ориентированных в форме p -орбиталей, и натекание ее в область углерода. Увеличение электроотрицательности углерода при увеличении атомного номера катиона можно трактовать как усиление ионной составляющей химической связи, что сопровождается характерными изменениями в зонных спектрах.

Роль подрешеток металла сводится к стабилизации положения анионов в кристаллах путем передачи своего валентного заряда в области между ними для соседних цепочек (Li_2CO_3) или между атомами кислорода ближайших анионов (K_2CO_3 , $LiKCO_3$). В последнем случае, положения максимумов плотности и их величины для неэквивалентных подрешеток оказываются различными, что приводит к разному эффективному заряду катионов. Это обстоятельство делает эти соединения весьма перспективными в качестве электролитов топливных элементов.

Сульфаты щелочных металлов интенсивно изучались экспериментально, что связано с их разнообразными практическими применениями. Наибольшее распространение получили кристаллы $LiMSO_4$ ($M: Na, K, Rb, Cs$), поскольку они обладают пьезоэлектрическими свойствами и имеют высокую ионную проводимость. Зонное строение $LiKSO_4$ существенно отличается от Na_2SO_4 и $NaKSO_4$, как по числу обособленных связок зон, так и структуре плотности состояний. Парциальный состав валентной зоны указывает на различный вклад неэквивалентных атомов кислорода в отдельные подзоны. Показано, что поляризующие действие катионов на анионы вызывает существенные изменения в распределении электронного заряда, что в частности приводит к образованию тетраэдрического комплекса LiO_4 . Вычислены оптические функции $LiKSO_4$, $NaKSO_4$ и установлено, что край поглощения в этих кристаллах оказывается непрямым.

Список литературы

1. Ю.Н. Журавлев, А.С. Поплавной. ФТТ **43**, 11, 1984 (2001)
2. Ю.Н. Журавлев, А.С. Поплавной. Кристаллография. **47**, 5, 810 (2002)
3. Laskowski R., Blaha P., Schwarz K. Phys. Rev. B. **67**, 7, 5102, (2003)
4. Idemoto Y., Richardson J.W. Jr., Koura N. et al. J. Phys. Chem. Solid. **56**, 3, 363, (1998)