

УДК 548.31; 538.915

Ю. Н. Журавлев, А. С. Поплавной, И. А. Федоров

ЗОННАЯ СТРУКТУРА И ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ В КАРБОНАТАХ ЛИТИЯ И НАТРИЯ

Введение

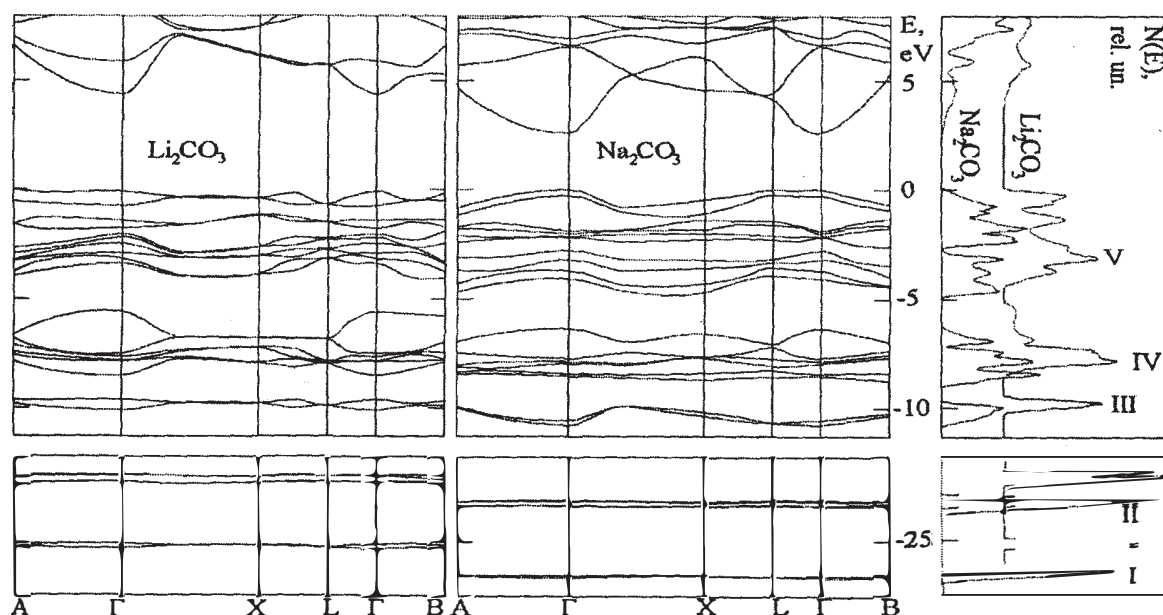
Карбонаты металлов находят разнообразное применение в качестве компонент в конструкционных и технологических материалах, в связи с чем их физические и физико-химические свойства всесторонне изучались в основном экспериментальными методами. К настоящему времени наиболее исследованными являются карбонаты щелочноземельных металлов, значительно слабее исследованы карбонаты щелочных металлов. В большинстве работ принято рассматривать поведение рядов оксианионных кристаллов с точки зрения фундаментальных свойств соответствующего аниона. Вместе с тем известно, что физико-химические свойства родственных соединений в ряде случаев существенно различаются также и за счет изменения их катионного состава. В настоящей работе изучается электронное строение карбонатов лития и натрия с целью установления роли катионов в формировании зонной структуры и химической связи.

Расчет зонной структуры выполнен в рамках теории функционала плотности методом псевдопотенциала в базисе численных sp^3d^p псевдоорбиталей, разложенных в ряд по ~3000 плоским волнам. Плотность состояний $N(E)$ вычислялась интерполированием энергетических зон симметризованными рядами Фурье. Для анализа химической связи используется метод подрешеток [1], который состоит в вычислении разностной плотности, получаемой вычитанием из валентной кристаллической всех валентных плотностей подрешеток и определяющей направление перетока заряда, вызванного их взаимодействием.

Карбонаты лития и натрия относятся к моноклинной сингонии с пространственными группами симметрии соответственно $C2/c$ и $C2/m$. В элементарной ячейке кристаллов содержится по две формульные единицы, однако число подрешеток разное. В Li_2CO_3 можно выделить по одной подрешетке лития и углерода и две неэквивалентные подрешетки кислорода с расстояниями $C-O1=1.267$ Å, $C-O2=1.289$ Å [2]. В Na_2CO_3 имеется три подрешетки натрия: $C-Na1=3.230$ Å, $C-Na2=3.078$ Å, $C-Na3=2.992$ Å и две кислорода: $C-O1=1.257$ Å, $C-O2=1.276$ Å. Атом металла окружен в Li_2CO_3 четырьмя атомами кислорода с наименьшим расстоянием в 1.899 Å. Атомы натрия $Na1$, $Na2$ имеют близкое к октаэдрическому окружению из атомов кислорода и наименьшие расстояния составляют $Na1-O1=2.358$ Å, $Na2-O1=2.312$ Å, что существенно меньше, чем $Na3-O1=2.590$ Å. Как отмечается в [3], $Na3$ имеет качественное отличие от других атомов окружение. Кристаллическая структура карбоната натрия представляет интерес сама по себе, и она была предметом многих исследований [3, 4]. В настоящей работе используются данные [3].

Зонная структура и плотность состояний

На рис. 1 приведены зонные спектры $E_n(k)$ и плотности состояний $N(E)$ карбонатов лития и натрия. За нуль энергии принято последнее заполненное состояние. Точки зоны Бриллюэна имеют следующие координаты в единицах векторов обратной решетки: $A(1/2, 1/2, 0)$, $\Gamma(0, 0, 0)$, $X(1/2, 1/2, 1/2)$, $L(1/2, 0, 0)$, $V(0, 1/2, 1/2)$. Спектры $N(E)$ нормированы на число включенных в расчет состояний.

Рис. 1. Зонный спектр и плотность электронных состояний $N(E)$ в Li_2CO_3 и Na_2CO_3

В валентной области содержится 24 зоны, которые группируются в пять связок, разделенных запрещенными участками энергии. Каждой связке в плотности состояний сопоставляется отдельная полоса, для указания которых используются цифры I–V. Положения центров тяжести пиков $N(E)$ коррелируют с рассчитанными квантово-химическими методами энергиями молекулярных орбиталей иона CO_3^{2-} и измеренными в [5] фотоэлектронным спектром Li_2CO_3 , а также вычисленным ранее в [1] зонным спектром MgCO_3 .

Для установления природы квантовых состояний используются карты распределения парциальной электронной плотности, полученные для отдельных связок зон. Так, две зоны I имеют ширину 0.22 эВ в Li_2CO_3 и 0.1 эВ в Na_2CO_3 , и они образованы s -состояниями кислорода, так что вклад O1 (в пересчете на один атом) является доминирующим. Связка из четырех зон II также шире в Li_2CO_3 : 0.72 эВ против 0.33 эВ в Na_2CO_3 . Здесь вклады s -состояний атомов кислорода примерно одинаковы, но гибридизация значительно сильнее для пары эквивалентных атомов (O2 в Li_2CO_3 и O1 в Na_2CO_3). Различный характер гибридизаций в кислородных подрешетках обуславливает имеющееся в полосе II $N(E)$ расщепление.

В середине валентной области располагаются связки III и IV, образованные гибридизованными s - и p -состояниями атомов кислорода, углерода. Наибольшая степень гибридизации наблюдается для состояний атомов углерода и кислорода с кратчайшими расстояниями. Поскольку число этих атомов различно, то и ширины соответствующих зон будут также отличаться.

Верхняя валентная область V имеет ширину в Na_2CO_3 4.69 эВ, и она образована практически не пересекающимися по энергии связками из четырех и шести зон. В Li_2CO_3 группировка зон другая, и это проявляется в разном строении $N(E)$. Кристаллические орбитали (КО), отвечающие состояниям из этой области энергетического спектра, построены практически полностью из π -орбиталей кислорода, имеющих для связок разную поляризационную зависимость: для нижней – в плоскости лития, для верхней – перпендикулярно ей. КО самой верхней валентной зоны имеют более гибридизованный характер и в ее образовании принимают участие π -орбитали углерода, направленные перпендикулярно анионной плоскости. Вершина валентной и дно нижней неза занятой зоны приходятся на точку Г. Ширина запрещенной зоны составляет в Li_2CO_3 4.39 эВ и в Na_2CO_3 2.63 эВ. Здесь следует иметь в виду, что используемый метод функционала плотности приводит к ее заниженным значениям. Как видно из рис. 1, нижние неза занятые зоны имеют сильно дисперсный характер, отвечающая им гипотетическая электронная плотность локализована на анионе.

Химическая связь

Для установления механизмов образования химической связи в карбонатах щелочных металлов обратимся к распределению кристаллической, под-

решеточных и разностной плотностей. На рис. 2 приведены карты кристаллической $\rho(r)$ и разностной $\Delta\rho(r)$ плотностей в анионной плоскости каждого из кристаллов. Отрицательным значениям $\Delta\rho(r)$ соответствуют пунктирные линии, положительным – сплошные и нулевой контур выделен жирным. Численные значения даются в $e\cdot\text{\AA}^{-3}$ (e – заряд электрона) и всюду используется равномерная шкала. На вставках в рисунках приведены профили распределений плотностей вдоль соответствующих линий связей.

Распределение валентной плотности указывает на наличие в кристаллах выраженной цепочечной структуры, образованной за счет перекрывания электронных облаков соседних анионов. Направления цепочек совпадают с линией C–O1 в Li_2CO_3 и O1–O1 в Na_2CO_3 и, как видно из рис. 2, они взаимно перпендикулярны. Такой характер распределения электронной плотности в карбонатах щелочных металлов резко отличается от MgCO_3 , где она имеет слоистое строение. В Na_2CO_3 атомы O1 объединены общими линиями уровня $\rho(r)$ заметной величины.

Подрешеточные плотности от атомов аниона в обоих соединениях также имеют в указанных направлениях цепочечную структуру. Распределение валентной плотности в металлических подрешетках достаточно равномерное, с небольшими минимумами, приходящимися на позиции самих атомов, и максимумами в межатомной области. В решетке Li_2CO_3 этот максимум приходится на точку пересечения линий с кратчайшими расстояниями Li–Li=2.700 Å и O2–O2=2.907 Å для двух соседних анионов. Таким образом, подрешетка лития участвует своих валентных электронов связывает анионные цепочки между собой. Более сложная ситуация имеет место в Na_2CO_3 . Подрешетка Na3 играет роль, аналогичную литию, т. е. связывает цепочки посредством атомов O1 соседних анионов. Максимум плотности от подрешетки Na1 приходится на линию O2–O2 соседних анионов, и она также работает на связь цепочек. Наконец, подрешетка Na2 распределяет большую часть своего заряда в области между соседними анионами внутри цепочки.

Установленные особенности гибридизации подрешеток находят отражение в разностной плотности. Так, в Li_2CO_3 заряд вытекает из области в форме σ -орбитали атома O1 и, ориентированных перпендикулярно плоскости аниона, π -орбиталей атомов O2. С другой стороны, заряд натекает в связывающую область C–O2 и за атомы кислорода, симметрично этой линии. Такое же распределение $\Delta\rho(r)$ наблюдалось и в MgCO_3 [1], с той разницей, что сейчас один из парных максимумов имеет общие линии уровня с максимумом на связи. Различный характер электронного перетока приводит к тому, что в кристалле неэквивалентные атомы кислорода находятся в разном зарядовом состоянии и имеют разную силу химического связывания с углеродом.

В Na_2CO_3 заряд вытекает из π -области атома O2 и σ -области атомов O1 и, наоборот, натекает в σ -область O2 и π -область O1. В отличие от карбо-

ната лития, переток заряда наблюдается вблизи ядра углерода. Заряд вытекает из π -области перпендикулярной плоскости аниона и натекает в связывающие области C-O1 с максимумом, смещенном ближе к

ядру. Таким образом, распределение разностной плотности свидетельствует о различном характере химической связи в карбонатах лития и натрия.

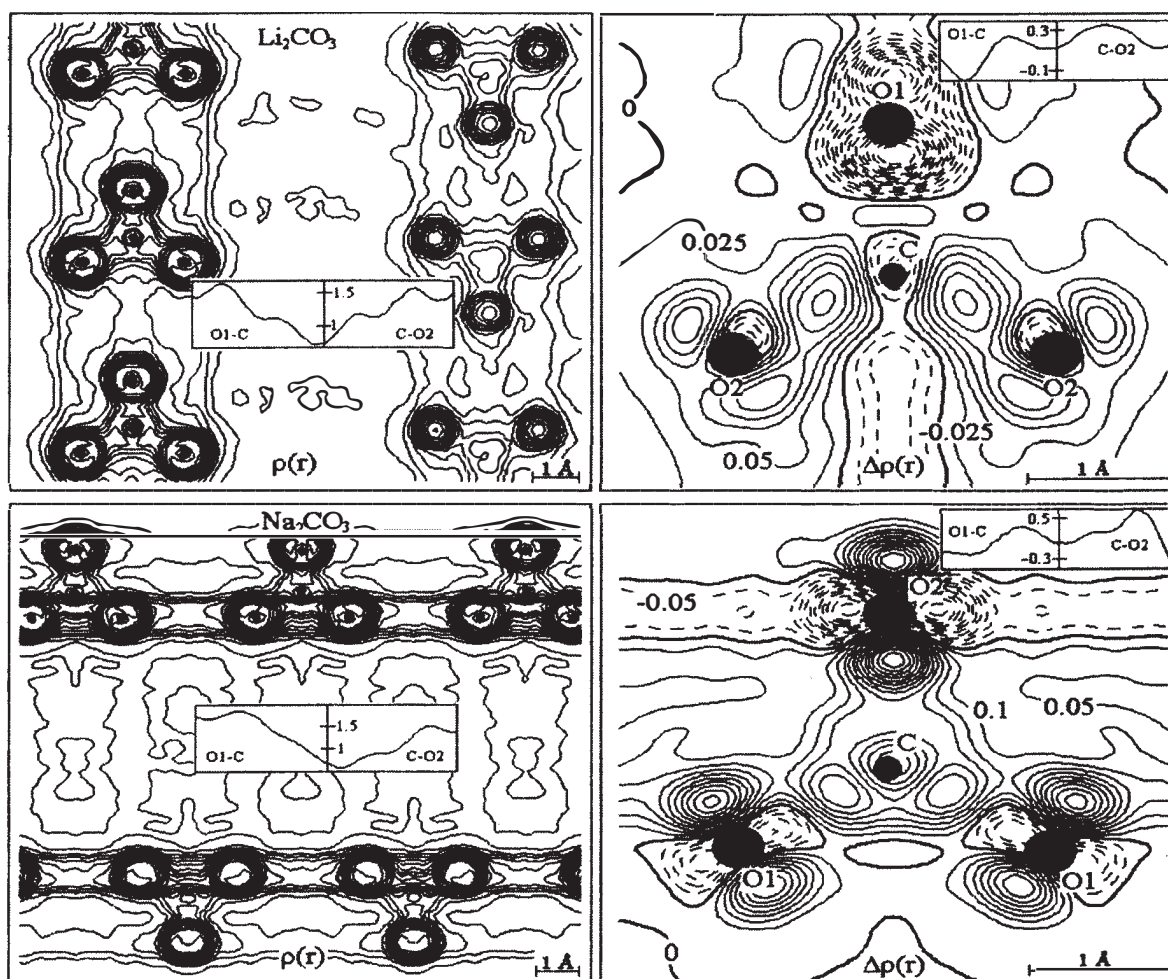


Рис. 2. Распределение валентной (слева) и разностной плотностей (справа) в анионной плоскости карбонатов лития и натрия

Заключение

Проведенные теоретические исследования электронного строения карбонатов лития и натрия позволили установить, что, несмотря на наличие общего аниона, энергетический спектр и зарядовая плотность в этих соединениях различаются. Переход от лития к натрию сопровождается уширением как всей валентной зоны, так и ее верхних областей, уменьшением ширины запрещенной зоны, изменением структуры спектра плотности состояний. Причиной этого является изменение характера гибридизации между составляющими кристаллы подрешетками. Перекрывание электронных облаков соседних анионов приводит к образованию в кристаллах цепочечной структуры, роль стабилизатора которой играют катионные подрешетки. Наличие трех неэквивалентных подрешеток натрия приводит к существенному отличию в картах распределения разностной плотности. Обусловленный взаимодействием подрешеток переток заряда указывает на его неравномерный характер для неэквивалентных в кристал-

лографическом отношении атомов кислорода. Их зарядовое состояние и сила химического связывания с углеродом и оказываются различными. Очевидно, следует ожидать заметных отличий в физических и физико-химических свойствах этих соединений.

Литература

1. Журавлев, Ю. Н., Попплавной А. С. ФТТ 43, 11, 1984 (2001).
2. Idemoto, Y., J. W. Jr. Richardson, N. Koura, S. Kohara, C.-K. Loong. J. Phys. Chem. Solid. 56, 3, 363 (1998).
3. Dusek, M., G. Chapuis, M. Meyer, V. Petricek. Acta Cryst. B59, 337 (2003).
4. Zubkova, N. V., D. Yu. Pushcharovsky, G. Ivaldi, G. Ferraris, I.V. Pekov, N.V. Chukanov. N. Jb. Miner. Mh. 85 (2002).
5. Connor, J. A., L. H. Hiller, V. R. Saunders, M. Barrer. Mol. Phys. 23, 1, 81 (1972).