

ЗАРЯДОВЫЕ СОСТОЯНИЯ КИСЛОРОДА В КАРБОНАТАХ ЛИТИЯ И НАТРИЯ

И.А. Федоров

Кемеровский государственный университет, г. Кемерово, Россия

Для выяснения механизмов формирования химической связи используется разностная плотность позволяющая определить переток заряда, вызванный взаимодействием подрешеток между собой. Но в данном подходе отсутствуют интегральные величины, которые можно получить, если ввести понятие атома в кристалле, что позволит наблюдать за его поведением в рядах. Существуют различные методы, позволяющие выделять атомы в молекулах или кристаллах. В представленной работе используется метод Бейдера [1], основанный на топологическом анализе электронной плотности, практическая реализация метода изложена в работе [2].

Расчет выполнен в рамках теории функционала локальной плотности в ее локальном приближении методом псевдопотенциала в базисе численных sp^3d^5 атомных псевдоорбиталей. Для анализа механизмов образования химической связи используется метод подрешеток. Для этого вычисляется разностная плотность $\Delta\rho(\vec{r})$, определяемая вычитанием из валентной кристаллической всех подрешеточных плотностей. В силу нормировки карты разностной плотности $\Delta\rho(\vec{r})$ будут содержать области как положительных, так и отрицательных значений, что и указывает направления перетока зарядов.

После определения атома в кристалле, становится возможным оперировать новыми величинами, которые используются, например, в работе [3], где исследуется зарядовый перенос в соединении LiC_6 . Произведя интегрирование электронной плотности по объему атома можно получить его заряд. Разница между ним и зарядом свободного атома покажет его изменение в кристалле. Так как в наших расчетах используется валентная плотность, то надо из заряда атома в кристалле вычесть число его валентных электронов. Для определения зарядового переноса нужно вычесть из кристаллической плотности плотность свободных атомов, тогда мы сможем проследить за перетоками при образовании кристалла из атомов. Если произвести интегрирование разностной плотности по объему атома, то полученная величина называемая физическим зарядовым переносом, покажет какой заряд втекает или вытекает из атома при образовании кристалла из подре-

шеток. Не следует путать данный заряд с зарядовым состоянием атома, где главной составляющей чаще всего является простое геометрическое перекрытие внешних оболочек атомов. Так как в подрешетке учитывается взаимодействие между одинаковыми атомами, то физический зарядовый перенос показывается, как атомы из разных подрешеток влияют на зарядовые переносы. Также имеет смысл вычислять только положительную часть от зарядового переноса, которая будет показывать, какой величины заряд перераспределяется внутри атома, так как часто области вытекания и натекания находятся внутри атома. Таким образом, можно сравнивать, как перераспределяется заряд внутри атома в различных соединениях. Метод Бейдера применим в общем случае, если на атоме имеется максимум электронной плотности, что выполняется, если произвести полно-электронный расчет, но в случае расчета валентной плотности данное условие не выполняется для катиона. По этой причине мы можем находить заряды только анионов.

Рассмотрим вначале величины переноса в ионных кристаллах MgO и CaO , выступающие в качестве тестовых объектов. После этого совершим переход к трехкомпонентным кристаллам Li_2CO_3 и Na_2CO_3 , содержащим две неэквивалентные подрешетки кислорода.

Определив область Бейдера для кислорода в MgO , было вычислено, что ее заряд равен 7.78 е, а значит, частичный заряд кислорода равен 1.78 е. Перераспределение заряда внутри атома составляет 0.42 е. Зарядовый перенос внутрь атомной области, вызванный взаимодействием подрешеток составил всего 0.08 е. Для CaO было получено, что заряд кислорода равен 1.64 е. Зарядовый перенос и переток внутри атома кислорода имеют значения 0.09 и 0.38 е, соответственно. В работе [2] кристалл MgO рассматривается в качестве одного из тестовых объектов и для кислорода получено значение 1.72 е. Из анализа областей Бейдера, следует, что в данных соединениях все пространство делится на соприкасающиеся области – металла и кислорода. Из приведенных цифр следует, что при образовании кристалла, металл передает кислороду заряд меньший двух. Перенос вызванный взаимодействием подрешеток очень мал, подобное наблюдает-

ся и в работе [3]. Если рассмотреть подрешеточную плотность металла, то большая часть заряда находится в области атома кислорода. Например, для подрешетки магния, заряд в области кислорода равен 1.76 е, а для подрешетки кислорода 5.94 е. Таким образом, если сложить заряд от подрешеток, то получим 7.7 е. Но было бы ошибкой полагать, что кристаллическая плотность является суперпозицией подрешеточных. Это хорошо иллюстрирует, интеграл от положительной части разностной плотности имеющий величину около 0.4 е.

Карбонаты лития и натрия относятся к моноклинной сингонии и имеют гранецентрированную решетку с числом формульных единиц $Z=2$ [4,5]. В Li_2CO_3 имеется по одной подрешетке лития и углерода и две неэквивалентные подрешетки кислорода с расстояниями $\text{C-O1}=1.267 \text{ \AA}$, $\text{O2-C}=1.290 \text{ \AA}$. В структуре Na_2CO_3 атомы натрия образуют три подрешетки, атомы углерода одну и кислорода две, с неэквивалентными расстояниями: $\text{C-O1}=1.257 \text{ \AA}$, $\text{C-O2}=1.276 \text{ \AA}$. На рис.1 приведено распределение валентной и разностной плотностей в Li_2CO_3 . Значение плотностей приводится в $\text{e}\text{\AA}^{-3}$.

Неэквивалентные атомы кислорода в кристалле формируют химическую связь с углеродом различающимися способами. Заряд O1 равен 1.72 е, зарядовый перенос 0.23 е и зарядовое перераспределение 0.85 е. Для O2 соответствующие величины равны 1.87, 0.03, 0.59 е. В карбонате натрия заряд равен 1.62 е для O1 и 1.86 е для O2 . Зарядовое перераспределение равно 0.94 е и 0.83 е, соответственно. Таким образом, неэквивалентность атомов кислорода проявляется и в их разном зарядовом состоянии при нахождении в кристалле.

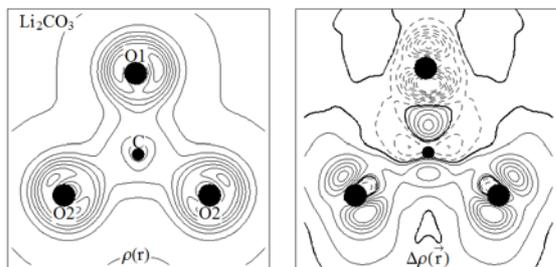


Рисунок 1 – Распределение кристаллической (слева) и разностной (справа) плотностей в карбонате лития

Имея отличающиеся пространственно расположенные области перераспределения заряда (наблюдается при рассмотрении изоплотностных поверхностей), у них также оказываются разными величины натекания заряда.

Используя метод Бейдера, было произведено выделение атома кислорода в различных соединениях. В результате установлены величины зарядового переноса и зарядового перераспределения вызванного взаимодействием подрешеток при образовании кристалла. Определив зарядовые состояния кислорода, было установлено, что в разных соединениях оно принимает различное значение. В кристаллах Li_2CO_3 и Na_2CO_3 кислорода являющиеся неэквивалентными в кристаллографическом отношении имеют разное зарядовое состояние. Из анализа значений зарядового переноса и перераспределения, следует, что основной заряд атома кислорода, приобретает им на уровне подрешеток. Все это говорит о том, что взаимодействие подрешеток в данных соединениях оказывает не очень большое влияние на перенос заряда от металла к кислороду, но оказывает влияние на перераспределение заряда внутри атомной области. Таким образом, основной межатомный переток происходит в подрешетках, а при их взаимодействии совершается его пространственная корректировка.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Бейдер Р. Атомы в молекулах. – М.: Мир, 2001. – С. 532.
2. Henkelman G., Arnaldsson A., and Jónsson H. A fast and robust algorithm for Bader decomposition of charge density // Computational Material Science. 2006. 36. P. 254-360.
3. Hartwigsen C., Witschel W., Spohr E. Charge density and charge transfer in stage-1 alkali-graphite intercalation compounds // Physical Review B. 1997. V.55, № 8. P. 4953 - 4959.
4. Idemoto Y., Richardson J.W.Jr., Koura N. et al. Crystal structure of $(\text{Li}_x\text{K}_{1-x})_2\text{CO}_3$ ($x=0, 0.43, 0.5, 0.62, 1$) by neutron powder diffraction analysis // Journal of Physics and Chemistry of Solids. 1998. V. 59, № 3. P. 363 - 376.
5. Dusek M., Chapuis G., Meyer M. et al. Sodium carbonate revisited // Acta Crystallographica B. – 2003. V.59, P. 337 – 352.