

Вычисление электронной плотности MgCO_3 по методу подрешеток

© Ю.Н. Журавлев, А.С. Поплавной

Кемеровский государственный университет,
650043 Кемерово, Россия

E-mail: zhur@phys.kemsu.ru

(Поступила в Редакцию 8 января 2001 г.
В окончательной редакции 12 апреля 2001 г.)

На основе теории функционала локальной плотности вычислены самосогласованные валентные электронные плотности кристалла MgCO_3 и составляющих его подрешеток. В качестве величины, характеризующей связь подрешеток, введена разностная плотность как результат вычитания из полной электронной плотности плотностей отдельных подрешеток. Обсуждаются внутрирешеточные и межрешеточные эффекты гибридизации. Показано, что разностная плотность находится в качественном соответствии с экспериментальной деформационной плотностью.

В настоящее время значительно расширились экспериментальные возможности, позволяющие найти с различной, но уже сравнительно хорошей точностью функции распределения электронной плотности и потенциала в кристаллах. Практический интерес представляет не полная электронная плотность, а ее изменение при помещении атома в кристалл — так называемая деформационная плотность. Теоретические расчеты деформационной плотности проводились на основе различных методов зонной теории и к настоящему времени также достигли известной степени совершенства главным образом благодаря развитию самосогласованных методов Хартри–Фока или теории функционала локальной плотности (ТФЛП).

Деформационная плотность характеризует суммарный эффект перераспределения электронов между различными атомами и перехода электронов с позиций атомов в межузельное пространство. Традиционно эффект перераспределения объясняется в терминах локального подхода — на языке гибридизации орбиталей соседних атомов, как это принято в молекулярной квантовой химии. При этом остается невыясненной роль дальнего порядка в формировании химической связи кристаллических твердых тел. Для исследования этой роли нами предлагается подход к описанию изменения электронной плотности свободных атомов при их соединении в кристаллическую решетку, основанный на введении понятия подрешеток и разностной плотности. Применение этого подхода к кристаллам MgO [1] позволило установить, что основные особенности распределения валентной плотности в оксидах щелочно-земельных металлов определяются подрешеткой кислорода, в то время как электронная плотность подрешетки магния достаточно равномерно "размазана" по объему элементарной ячейки. В настоящей работе мы применяем метод подрешеток к кристаллу MgCO_3 , в котором наряду с ионной имеется ковалентная составляющая химической связи внутри молекулярного комплекса CO_3 , с целью установления роли подрешеток в формировании валентной электронной плотности.

1. Метод и объект исследования

Рассмотрим кристалл, состоящий из s подрешеток, образованных одинаковыми атомами. При выделении подрешетки целесообразно принять такое распределение электронов, которое обеспечит ее электронейтральность. Далее в единой модели произведем самосогласованные вычисления электронной структуры как для кристалла, так и для всех подрешеток. Структурные параметры во всех случаях задаются в соответствии с реальным геометрическим строением решетки. Результаты самосогласованных вычислений для кристалла включают в себя гибридизационные эффекты между всеми атомами, в то время как для подрешеток — только между атомами одного сорта. Для вычисления эффектов гибридизации между подрешетками введем разностную плотность $\Delta\rho(\mathbf{r})$

$$\Delta\rho(\mathbf{r}) = \rho^{\text{cryst}}(\mathbf{r}) - \sum_s \rho_s^{\text{sub}}(\mathbf{r}). \quad (1)$$

Из условия нормировки электронных плотностей на число электронов следует, что интеграл от разностной плотности по элементарной ячейке равен нулю, и, следовательно, карты $\Delta\rho(\mathbf{r})$ будут содержать области как положительных, так и отрицательных значений, что дает наглядное представление о перетекании заряда между подрешетками. В предложенном подходе оказываются разделенными эффекты гибридизации между одинаковыми атомами, составляющими подрешетки, и между подрешетками, составляющими кристалл.

Изложенный метод применен нами для вычисления электронной плотности карбоната магния — MgCO_3 (пространственная группа D_{3d}^6 , $Z = 2$ [2]). Магнезит является известным природным технологическим материалом, использующимся, в частности, для получения огнеупорных веществ, а также широко применяемого в оптике оксида магния. Электронная структура этого соединения интересна не только сама по себе, но и с точки зрения модельных представлений о природе катион-кислородных взаимодействий, фазового перехода

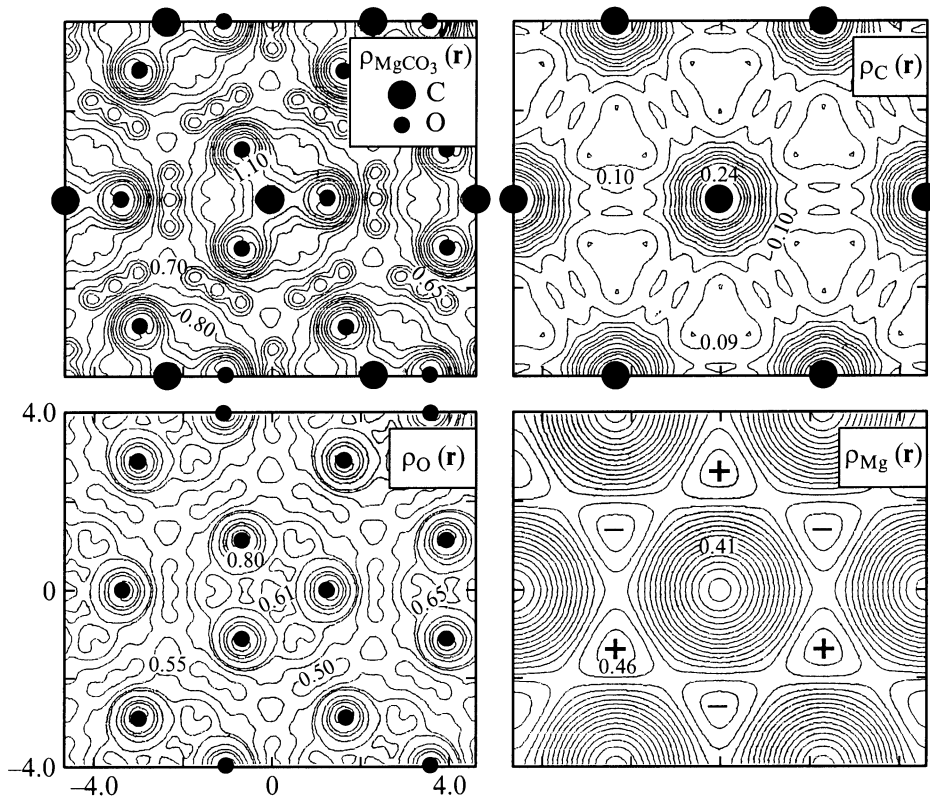


Рис. 1. Полная валентная плотность $\rho_{MgCO_3}(\mathbf{r})$ и плотности подрешеток кислорода $\rho_O(\mathbf{r})$, углерода $\rho_C(\mathbf{r})$ и магния $\rho_{Mg}(\mathbf{r})$ в анионной плоскости.

порядок–беспорядок, обусловленного вращением карбоксильной группы и ее возможной пирамидальной деформацией в отличие от требуемого симметрией плоского строения [3,4].

Вычисления электронной плотности проведены нами в рамках ТФЛП с использованием псевдопотенциалов [5] в базе численных атомных $s^1p^3d^5$ -псевдоорбиталей, которые определялись из атомных расчетов с теми же псевдопотенциалами путем подгонки под известные диаграммы уровней энергии [6] варьированием чисел заполнения. Для вычисления интегралов перекрывания и матрицы псевдогамильтониана базисные функции разлагались в ряд по 2500 плоским волнам. Детали численной реализации метода описаны в [7].

2. Результаты вычислений

Распределения полной валентной плотности $MgCO_3$ и плотностей подрешеток в анионной плоскости представлены на рис. 1. Численные значения электронной плотности приводятся в единицах $e \cdot \text{Å}^{-3}$ (e — заряд электрона), расстояния — в Å .

Максимальная электронная плотность $\rho_{MgCO_3}(\mathbf{r})$ сосредоточена вблизи позиций атомов кислорода и охватывает их с внешней по отношению к атомам углерода стороны. На позиции атома углерода имеется минимум, и

далее по направлению к кислороду $\rho_{MgCO_3}(\mathbf{r})$ возрастает с небольшими максимумами при 0.45, 1.02 Å и, наконец, достигает главного максимума при 1.46 Å (длина связи C–O равна 1.2857 Å). На середине связи O–O имеется очень слабый максимум, величина которого составляет 20% от значения $\rho_{MgCO_3}(\mathbf{r})$ на атоме кислорода. Последний замкнутый контур $\rho_{MgCO_3}(\mathbf{r})$, который охватывает комплексный анион, имеет форму, близкую к сферической с радиусом $\sim 2 \text{Å}$. Добавим, что толщину анионного слоя в направлении оси C_3 , оцененную также по последнему замкнутому контуру плотности, мы получили тоже $\sim 2 \text{Å}$.

Обратимся теперь к электронной плотности подрешетки кислорода $\rho_O(\mathbf{r})$. Как видно из рис. 1, контуры $\rho_{MgCO_3}(\mathbf{r})$ и $\rho_O(\mathbf{r})$ за пределами аниона практически совпадают и отличаются лишь численными значениями. Таким образом, формирование электронной плотности кристалла в этой области происходит в основном за счет состояний кислорода. Внутри аниона сформировались заряды между атомами кислорода, а также максимум плотности с величиной $\sim 1 e \cdot \text{Å}^{-3}$ на линии связи C–O за позицией ядра кислорода. Минимальное значение плотности $\sim 0.5 e \cdot \text{Å}^{-3}$ приходится на середины линий связи между соседними анионами. Атомы кислорода соседних анионов не имеют общих контуров плоскости; общий контур с $\rho_O(\mathbf{r}) = 0.5 e \cdot \text{Å}^{-3}$ замыкает каждый отдель-

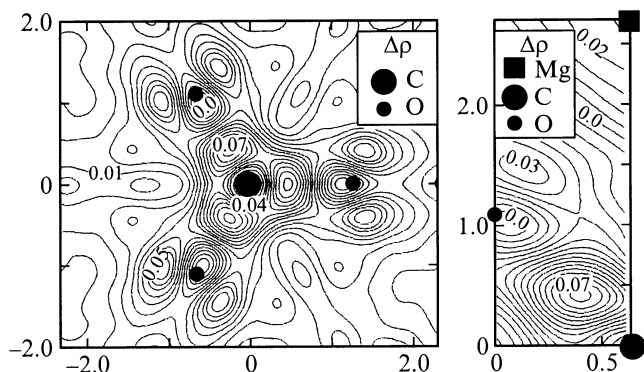


Рис. 2. Разностная плотность $\Delta\rho$ в анионной плоскости и плоскости, содержащей ближайшие атомы Mg, C, O.

ный анион. Небольшой максимум плотности $0.55 e \cdot \text{\AA}^{-3}$ расположен в позициях между тремя анионами, под и над которыми находятся атомы магния.

Электронная плотность подрешетки углерода $\rho_C(\mathbf{r})$ имеет симметрию с осью шестого порядка, при этом плотность от атомов углерода практически сферически-симметрична относительно их позиций в решетке. Внутри этого распределения имеется максимальное значение $\sim 0.26 e \cdot \text{\AA}^{-3}$, приходящееся примерно на середину связи C–O. Плотность $\rho_C(\mathbf{r})$ минимальна ($\sim 0.09 e \cdot \text{\AA}^{-3}$) в точках, под и над которыми расположены атомы магния. Имеются слабые парные максимумы с величиной $\sim 0.1 e \cdot \text{\AA}^{-3}$ на линии связи анион–анион, которые служат своеобразными мостиками между позициями углерода.

Электронная плотность подрешетки магния $\rho_{Mg}(\mathbf{r})$ также симметрична по отношению к оси шестого порядка. Атомы магния передают значительную часть своего валентного заряда в анионную плоскость, чему способствует гибридизация их *s*-орбиталей с виртуальными *p*- и *d*-орбиталями. В центре позиции аниона имеется минимум величины $\rho_{Mg}(\mathbf{r})$, далее она возрастает к периферии аниона. Максимумы плотности металла находятся в шести позициях между точно такими же анионами, где располагаются небольшие максимумы плотности кислородной подрешетки. Таким образом, в этой области обе подрешетки синхронно формируют особенности полной плотности.

Отсутствие жесткой ковалентной связи между молекулярными группами, а также более высокая, чем кристаллическая, симметрия подрешеток углерода и магния являются факторами, способствующими ориентационной разупорядоченности карбонатной группы CO_3 , что и наблюдается в эксперименте [3,4].

На рис. 2 представлена разностная плотность $\Delta\rho(\mathbf{r})$, вычисленная по формуле (1) в плоскости анионов и плоскости, содержащей ближайшие атомы C, O, Mg. Вблизи атома кислорода в направлении к атому углерода разностная плотность в очень небольшой области имеет

отрицательные значения (в единицах e). На расстоянии 0.45\AA от атома кислорода в анионной плоскости симметрично относительно линии связи C–O располагаются два максимума $\Delta\rho(\mathbf{r})$ со значением $0.05 e \cdot \text{\AA}^{-3}$. Главный максимум $\Delta\rho(\mathbf{r})$ находится на связи C–O на расстоянии $\sim 0.5 \text{\AA}$ от атома углерода. На самом атоме углерода плотность положительна и возрастает от центра к периферии. Таким образом, взаимодействие подрешеток, наиболее значительное между кислородной и углеродной подрешетками, приводит к сложному перераспределению электронного заряда, которое можно охарактеризовать как ковалентный тип химической связи. Разностная плотность вблизи атома Mg отрицательна в довольно обширной области. Таким образом, за счет перетекания заряда из плоскости катионов в анионную плоскость формируется ионная связь между плоскостями катионов и анионов.

3. Сравнение с экспериментом. Обсуждение

В [3] методом дифракции синхротронных рентгеновских лучей выполнены исследования деформационной плотности CaCO_3 , MgCO_3 и MnCO_3 . В [4] проведена тщательная обработка экспериментальных данных из [3] по MgCO_3 и выполнены теоретические вычисления деформационной плотности этого соединения методом Хартри–Фока. Показано, что результаты теоретических расчетов достаточно хорошо согласуются с экспериментом. Небольшие отличия касаются позиций вблизи атома кислорода, где теория дает близкие к сферически-симметричным максимумы плотности на линиях, перпендикулярных линиям связи C–O, в то время как в эксперименте эти максимумы имеют эллиптические сечения. Кроме того, на экспериментальных картах плотности центры данных максимумов незначительно сдвинуты за позиции кислорода по сравнению с теоретическими.

Сопоставим теперь результаты наших вычислений разностной плотности в анионной плоскости (рис. 2) с теоретическими и экспериментальными картами деформационной плотности, представленными на рис. 2, *a* и *b* работы [4]. По расположению и очертанию максимумов и минимумов вычисленная нами разностная плотность оказалась ближе к экспериментальной деформационной плотности. Наиболее существенные отличия заключаются в том, что как теоретическая, так и экспериментальная деформационные плотности в окрестности кислорода и углерода оказались отрицательными, в то время как разностная плотность имеет в этих окрестностях воронкообразные минимумы, причем лишь небольшая часть минимума в окрестности кислорода относится к отрицательным значениям. Такое отличие обусловлено тем, что при вычислении деформационной плотности из полной вычитаются плотности свободных атомов, а не плотности подрешеток, в которых уже имеет место внутривещеточная гибридизация.

Большое сходство между разностной (1) и деформационной плотностями, обнаруженное нами на примере $MgCO_3$, обусловлено тем обстоятельством, что наиболее сильные гибридационные эффекты в этом соединении имеют место между атомами карбонатной группы CO_3 , в то время как гибридизация между другими подрешетками значительно слабее. Однако следует напомнить, что разностная и деформационная плотности — существенно различные величины. Разница между ними будет особенно заметной в том случае, когда гибридационные эффекты внутри подрешеток окажутся больше межрешеточных. Исследования таких случаев нами ведутся.

Список литературы

- [1] Ю.Н. Журавлев, Ю.М. Басалаев, А.С. Поплавной. ЖСХ **42**, 2, 211 (2001).
- [2] E.N. Haslen, V.A. Streltsov, N.R. Streltsova. Acta Cryst. **B49**, 980 (1993).
- [3] E.N. Haslen, V.A. Streltsov, N.R. Streltsova, N. Ishizawa. Acta Cryst. **B51**, 925 (1995).
- [4] M. Catti, A. Pavese. Acta Cryst. **A52**, 413 (1996).
- [5] G.B. Vachelet, D.R. Hamann, M. Schluter. Phys. Rev. **B26**, 8, 4199 (1982).
- [6] А.А. Радциг, Б.М. Смирнов. Параметры атомов и атомных ионов. Энергоатомиздат, М. (1986). 344 с.
- [7] Ю.Н. Журавлев, Ю.М. Басалаев, А.С. Поплавной. Изв. вузов. Физика **3**, 96 (2000).