

Распределение валентной электронной плотности в преимущественно ионных кристаллах с различающимися подрешетками Браве

© Ю.Н. Журавлев, А.С. Поплавной

Кемеровский государственный университет,
650043 Кемерово, Россия

E-mail:zhur@phys.kemsu.ru

(Поступила в Редакцию 20 февраля 2002 г.)

На основе теории функционала локальной плотности вычислены самосогласованные валентный электронные плотности кристаллов CaO с решеткой каменной соли, CaF₂ с решеткой флюорита, K₂O с решеткой антифлюорита и составляющих их подрешеток. Показано, что в случае кристаллов с различающимися подрешетками Браве анионная подрешетка представляет собой квавалентно связанный каркас, в который помещается подрешетка металла. В качестве величины, характеризующей связь подрешеток, использована разностная плотность, полученная как результат вычитания из кристаллической электронной плотности плотностей отдельных подрешеток. Разностная плотность исследованных кристаллов оказывается на порядок меньше кристаллической и подрешеточных, что свидетельствует о слабой гибридизации подрешеток и преимущественно ионном характере связи между ними.

В работах [1–3] нами развит метод подрешеток для исследования электронного строения кристаллических твердых тел. Показано, что формирование некоторых особенностей электронной плотности обусловлено дальнедействующим взаимодействием одинаковых атомов подрешеток. С этих позиций особый интерес представляют кристаллы с несовпадающими подрешетками Браве. Различие базисных векторов подрешеток в этих кристаллах приводит к формированию таких особенностей электронной плотности, которые сложно интерпретировать с точки зрения трансляционной симметрии всего кристалла. Удобными объектами для исследования случая различающихся подрешеток Браве анионов и катионов являются фториды щелочно-земельных металлов с решеткой флюорита (например, CaF₂), оксиды и сульфиды щелочных металлов с решеткой антифлюорита (например, K₂O). Для сопоставления также необходимо рассмотреть кристалл, в котором подрешетки анионов и катионов одинаковы; в качестве такого кристалла нами избран CaO.

Структура флюорита сформирована из двух кубических подрешеток анионов и катионов. Катионы образуют гранцентрированную (ГЦК) подрешетку, в которую вложена простая кубическая (ПК) подрешетка анионов. Совмещение проведено таким образом, что катионы помещаются в центры анионных кубов через один куб вдоль любой координатной оси. Это приводит к такому чередованию занятых и пустых позиций, при котором и пустые позиции образуют ГЦК-подрешетку. Структура антифлюорита является обратной структуре флюорита в смысле взаимной замены анионов и катионов. В CaF₂ двухвалентный щелочно-земельный металл занимает узлы ГЦК-подрешетки, а семивалентный анион — позиции ПК. В K₂O узлы ПК-подрешетки занимает одновалентный щелочной металл, а узлы ГЦК-подрешетки — шестивалентный анион. В CaO как анион, так и катион

расположены в узлах ГЦК-подрешетки, что делает этот кристалл удобным для сопоставления с флюоритом и антифлюоритом.

Вычисления проведены в рамках теории функционала локальной электронной плотности методом псевдопотенциала с использованием базиса разложенных по плоским волнам численных атомных $s^1p^3d^5$ -псевдоорбиталей [4].

1. Структура каменной соли

Случай кристаллов с одинаковыми ГЦК-подрешетками Браве рассмотрим на примере CaO. Результаты вычислений кристаллической валентной плотности и плотностей подрешеток для плоскости [110] приведены на рис. 1. Численные значения плотностей на рис. 1 и далее по тексту приводятся в единицах $e \cdot \text{Å}^{-3}$ (e — заряд электрона). Кристаллическая валентная плотность $\rho(\text{CaO})$ представляет собой типичную электронную плотность ионного соединения. В основном электронная плотность сосредоточена вокруг позиций анионов и катионов, где имеет практически сферическую форму. Небольшой максимум плотности между ионами металла отвечает седловой точке поверхности $\rho(\text{CaO})$, поскольку в плоскости анионов в этой точке находится минимум.

Рассмотрим теперь формирование кристаллической плотности $\rho(\text{CaO})$ из плотностей анионной и катионной подрешеток. В подрешетке кислорода электронная плотность $\rho(\text{O})$ сосредоточена в основном вокруг аниона, часть плотности передана на пустые позиции металла, так что кислородная подрешетка представляет собой ковалентно связанный анионный каркас. В подрешетке металла электронная плотность практически равномерно распределена по элементарной ячейке со средним

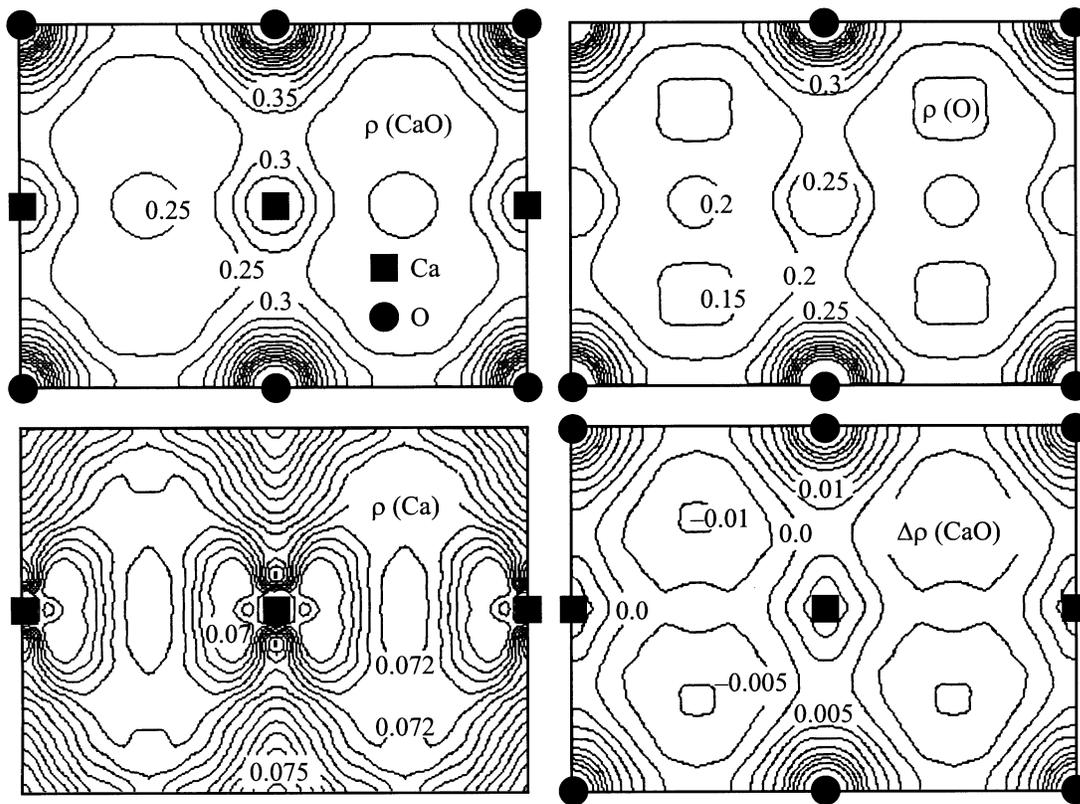


Рис. 1. Распределение валентной кристаллической $\rho(\text{CaO})$, подрешеточных кальция $\rho(\text{Ca})$, кислорода $\rho(\text{O})$ и разностной $\Delta\rho(\text{CaO})$ плотностей в плоскости $[110]$ оксида кальция.

значением 0.073, однако и здесь имеет место небольшой перенос заряда с позиций металла на пустые позиции кислорода. Разностная плотность $\Delta\rho(\text{CaO})$ на порядок меньше полной $\rho(\text{CaO})$, что свидетельствует о слабой гибридизации подрешеток. Указанный эффект сводится к переносу заряда из междоузлий на позиции анионов и катионов, как это видно из расположения отрицательных (в единицах заряда e) и положительных значений $\Delta\rho(\text{CaO})$.

Итак, основной особенностью электронных плотностей подрешеток в том случае, если им отвечает одна и та же решетка Браве, является перенос заряда с занятых узлов одной подрешетки на пустые узлы другой. Поэтому при сложении подрешеточных плотностей возникает простая картина, характеризующая ионный кристалл. Эффект гибридизации волновых функций разных атомов на языке подрешеток объясняется стремлением одинаковых атомов подрешетки организовать химическую связь по типу ковалентной путем передачи заряда в междоузлия, как раз отвечающие пустым узлам второй подрешетки.

В локальной модели обмен электронов между атомами подрешеток объясняется на языке перекрывания соответствующих волновых функций соседних узлов. Из вышесказанного ясно, что если подрешеткам отвечают различные решетки Браве, то картина формирования полной электронной плотности будет совершенно иной.

2. Структура флюорита

В [5] на основе *ab initio* метода функционала локальной плотности выполнены полноэлектронные расчеты зонной структуры, распределения плотности заряда и оптических функций CaF_2 . Вычисленная полная электронная плотность имеет практически сферически-симметричную форму вокруг атомов металла и аниона. На основании оценок значений ионных зарядов авторы [5] сделали заключение о высокой ионности связи в CaF_2 .

Как известно, карты полной электронной плотности менее информативны, чем карты валентной плотности. Поэтому мы выполнили самосогласованные вычисления как кристаллической, так и подрешеточных валентных плотностей CaF_2 в плоскости $[110]$ (рис. 2). Из карты распределения кристаллической валентной плотности $\rho(\text{CaF}_2)$ видно, что в окрестности атомов F валентная плотность близка к сферически-симметричной. Ближайшие атомы F объединены общим контуром валентной плотности, что согласуется с результатами [5] по полноэлектронной плотности. Вместе с тем на карте $\rho(\text{CaF}_2)$ (рис. 2) обнаруживаются существенные особенности, не проявляющиеся на полноэлектронной карте: появляются максимумы валентной плотности между вторыми анионными соседями, занимающие гранецентрированные позиции и имеющие значения 0.4.

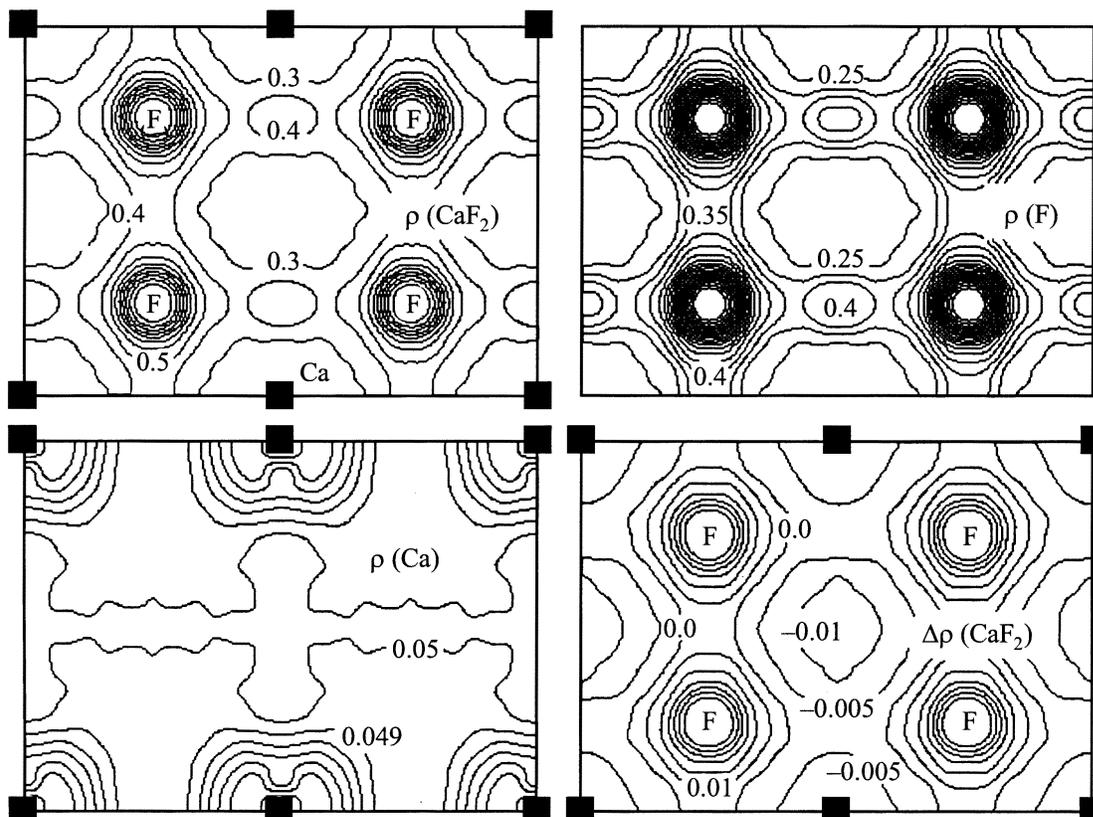


Рис. 2. Распределение валентной кристаллической $\rho(\text{CaF}_2)$, подрешеточных кальция $\rho(\text{Ca})$, фтора $\rho(\text{F})$ и разности $\Delta\rho(\text{CaF}_2)$ плотностей в плоскости $[110]$ фторида кальция.

Проанализируем теперь роль подрешеток в формировании кристаллической валентной плотности. Прежде всего рассмотрим электронную плотность подрешетки фтора $\rho(\text{F})$. Из сравнения ее с $\rho(\text{CaF}_2)$ видно, что распределение электронной плотности в подрешетке фтора практически полностью воспроизводит главные особенности кристаллической валентной плотности. Это относится как к формированию общих контуров, объединяющих ближайшие атомы фтора, так и к наличию максимумов плотности между вторыми соседями. Отсюда становится ясным происхождение этих особенностей; можно утверждать, что именно анионная подрешетка представляет собой ковалентно связанный каркас, в который помещена подрешетка катионов.

Обратимся теперь к подрешетке металла. Как видно из рис. 2, валентная плотность $\rho(\text{Ca})$ практически равномерно распределена по всему пространству со средней величиной ~ 0.048 . На позициях металла находятся минимумы со значением 0.046. Максимальная плотность сосредоточена в достаточно узкой полосе между плоскостями металла с выступами в стороны атомных узлов. Заметим, что максимумы кристаллической плотности располагаются именно в области этих выступов; следовательно, и валентная плотность металла также идет на усиление ковалентной связи между вторыми анионными соседями.

Разностная плотность $\Delta\rho$, полученная как результат вычитания из кристаллической электронной плотности плотностей отдельных подрешеток, положительна (в единицах e) внутри анионной области и отрицательна во всем остальном пространстве, в том числе на позициях катиона. Она оказывается на порядок меньше кристаллической и подрешеточных, что указывает на слабую гибридизацию подрешеток и преимущественно ионный характер связи между ними.

Сопоставим теперь этих результаты с расчетами для CaO . Прежде всего обратим внимание на существенные отличия анионных подрешеток CaO и CaF_2 . Если подрешеткой фтора в CaF_2 является ПК-решетка, то подрешетка кислорода в CaO — ГЦК с удвоенным по сравнению с ПК периодом. Из-за одинаковости подрешеток Браве в CaO ковалентно связанный каркас подрешетки кислорода перестает существовать при формировании полной плотности $\rho(\text{CaO})$, поскольку в позициях зарядов на связях этого каркаса разместились узлы металла. Напротив, из-за различия подрешеток Браве CaF_2 анионный ковалентно связанный каркас при формировании полной плотности $\rho(\text{CaF}_2)$ сохраняется. Именно в этом и заключается принципиальное различие в формировании электронной плотности в соединениях с одинаковыми и различающимися подрешетками Браве.

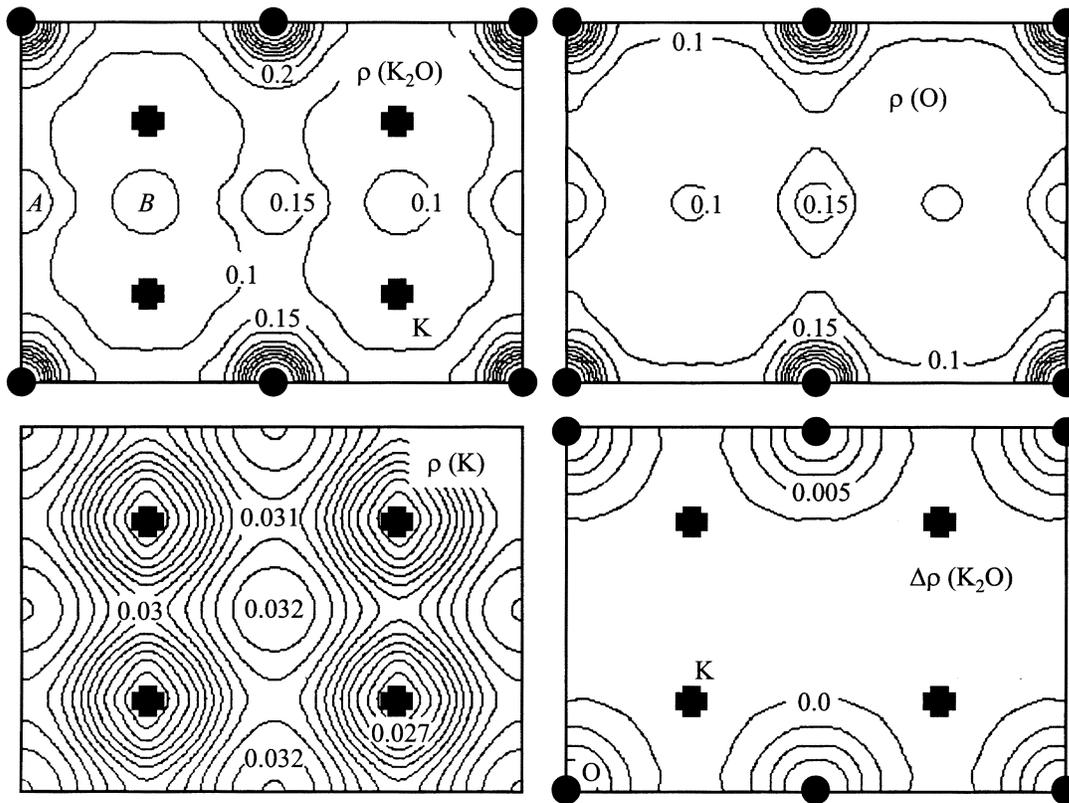


Рис. 3. Распределение валентной кристаллической $\rho(\text{K}_2\text{O})$, подрешеточных калия $\rho(\text{K})$, кислорода $\rho(\text{O})$ и разностной $\Delta\rho(\text{K}_2\text{O})$ плотностей в плоскости $[110]$ оксида калия.

Заметим далее, что подрешетки металла в CaO и CaF_2 одинаковы и различаются только величиной постоянной решетки; этим объясняются отличия в картах $\rho(\text{Ca})$ на рис. 1 и 2.

3. Структура антифлюорита

Результаты вычислений иллюстрируются нами на примере K_2O (рис. 3). Обратимся вначале к карте кристаллической плотности $\rho(\text{K}_2\text{O})$. Позициям катионов отвечают минимумы электронной плотности; максимумы располагаются на позициях анионов и в междоузельном пространстве. Основной максимум в междоузельном пространстве находится в позиции A посередине между вторыми анионными соседями, второй максимум расположен в точках с координатами $(1/4, 1/4, 1/2)$ (позиция B на рис. 3). Отметим, что в анионной плоскости в позиции B находится минимум электронной плотности, локализованный между двумя атомами кислорода. Следовательно, позиция B отвечает седловой точке поверхности электронной плотности.

Рассмотрим электронную плотность подрешетки кислорода $\rho(\text{O})$. Из сравнения с $\rho(\text{K}_2\text{O})$ видно, что распределение $\rho(\text{O})$ практически полностью воспроизводит главные особенности кристаллической валентной плотности. Наиболее существенным является то, что

электроны от атомов анионов переходят в позиции A , находящиеся посередине между вторыми анионными соседями, что и приводит к образованию ковалентно связанного каркаса именно за счет анион-анионной связи. Более того, и седловая позиция B также в основном сформирована анионными электронами.

Сравнение карт $\rho(\text{O})$ для CaO (рис. 1) и для K_2O (рис. 3) показывает, что эти карты качественно подобны и их количественные отличия обусловлены разными постоянными решетки этих соединений. Как и в случае флюорита, здесь сохраняется ковалентно связанный каркас анионов (теперь с ГЦК-решеткой Браве) в суммарной плотности $\rho(\text{K}_2\text{O})$.

В подрешетке металла наблюдается практически равномерное распределение валентной плотности со средней величиной ~ 0.019 . Имеются слабо выраженные максимумы ~ 0.02 на пустых позициях атомов кислорода и в междоузельном пространстве на середине линии между пустыми позициями вторых анионных соседей. На самих позициях металла находятся минимумы со значением 0.018 . Следовательно, и валентная плотность металла также идет на усиление ковалентной связи в анионной подрешетке.

Разностная плотность положительна внутри анионной области и отрицательна во всем остальном пространстве, в том числе на позициях катиона. Абсолютные

значения $\Delta\rho$ на порядок меньше значений кристаллической и подрешеточных плотностей, что снова приводит к выводу о слабой гибридизации подрешеток и преимущественно ионном характере связи между ними.

4. Обсуждение результатов

Вычисления кристаллических и подрешеточных валентных плотностей соединений с решеткой каменной соли, флюорита и антифлюорита (имеющих для катионов и анионов как одинаковые, так и разные подрешетки Браве) позволяют сделать следующие выводы. Одинаковые атомы подрешеток организуют между собой химическую связь по типу ковалентной путем передачи части заряда в междоузельное пространство, где формируются максимумы электронной плотности. Из соображений симметрии ясно, что эти максимумы обладают трансляционной симметрией соответствующей подрешетки. Если при сложении подрешеточных плотностей в кристаллическую максимумы электронной плотности в междоузлиях совместятся с узлами подрешеток, что имеет место для структуры каменной соли, то реализуется чисто ионный тип химической связи. Однако это возможно, только если подрешеткам отвечает одна и та же решетка Браве. Если же подрешетки отвечают различным решеткам Браве, то при их совмещении в междоузлии обязательно останутся максимумы электронной плотности, которые и формируют ковалентную составляющую химической связи. Ясно, что максимумы электронной плотности в междоузлии будут тем больше, чем больше число электронов подрешетке, в которой они возникли. Именно поэтому в исследуемых кристаллах ковалентно связанный каркас возникает за счет анионов. Ковалентное связывание катионов может возникнуть в случае металлов, имеющих в валентной области локализованные d -, f -состояния.

Некоторые кристаллы с решеткой флюорита и антифлюорита обладают достаточно высокой ионной проводимостью, что позволяет относить их к твердым электролитам [6]. Как подчеркивается в [6], для ионной проводимости благоприятно наличие „туннелей“ или слоев в кристаллической структуре. Из наших расчетов электронной плотности K_2O видно, что в ковалентно связанном анионном каркасе имеются „колодцы“ минимальной электронной плотности, которые и могут служить каналами для движения ионов щелочных металлов. Как показывает анализ экспериментальных данных [6], ионная проводимость в кристаллах с решеткой антифлюорита обусловлена переносом ионов металла.

Иная ситуация имеет место в решетке флюорита, в которой ковалентно связанный анионный каркас из-за меньшего объема элементарной ячейки ПК-подрешетки по сравнению с ГЦК-подрешеткой металла не образует каких-либо „туннелей“ или „колодцев“. Однако, как уже отмечалось, в этом каркасе в центрах кубов (через один) имеется вакансия металла, что способ-

ствует образованию анионных френкелевских дефектов, которые и могут обеспечивать ионную проводимость. Как отмечается в [6], возрастание ионной проводимости в кристаллах флюорита наблюдается при разупорядочении в анионной подрешетке. Эта модель подтверждается и теоретическим расчетом [7] электронной структуры ряда щелочно-земельных фторидов с френкелевскими дефектами на основе линейного метода ЛМТО. Оценки энергии образования и миграции дефектов, сделанные для двух возможных механизмов ионной проводимости (движения вакансий, образовавшихся при возникновении анионных френкелевских дефектов, и движения междоузельных ионов), показывают, что меньшие энергии миграции отвечают движению анионных вакансий.

Список литературы

- [1] Ю.Н. Журавлев, Ю.М. Басалаев, А.С. Поплавной. ЖСХ **42**, 2, 210 (2001).
- [2] Ю.Н. Журавлев, А.С. Поплавной. ЖСХ **42**, 5, 860 (2001).
- [3] Ю.Н. Журавлев, А.С. Поплавной. ФТТ **43**, 11, 1984 (2001).
- [4] Ю.Н. Журавлев, Ю.М. Басалаев, А.С. Поплавной. Изв. вузов. Физика **3**, 96 (2000).
- [5] F. Gan, Y.-N. Xu, M.-Z. Huang, W.Y. Ching, J.G. Harrison. Phys. Rev. B **45**, 15, 8248 (1992).
- [6] А. Вест. Химия твердого тела. Теория и приложения. Мир, М. (1988). Ч. 2. 336 с.
- [7] В.П. Жуков, В.М. Зайнуллина. ФТТ **40**, 11, 2019 (1998).