

УДК 538.915:538.971

**СТРУКТУРА И ЭЛЕКТРОННЫЕ СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТИ ПЕРОКСИДОВ
ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ****Д.В. Корабельников, Ю.Н. Журавлев, М.В. Алейникова***Кемеровский государственный университет, e-mail: dkorabelnikov@yandex.ru**Статья поступила 30 августа 2011 г.*

Программным пакетом CRYSTAL09 гибридным функционалом плотности V3PW в локализованном базисе атомных орбиталей определена атомная и электронная структура поверхности пероксидов лития, натрия и калия. Вычислены геометрические параметры, поверхностные энергии, парциальные плотности состояний, распределения электронной плотности, заселенности перекрытия и атомные заряды. Установлено, что релаксация геометрии имеет характерную глубину до $\sim 10 \text{ \AA}$, а поверхностные состояния локализованы в верхних слоях на глубине до $\sim 2,5 \text{ \AA}$. Структурные смещения атомов не превышают $\sim 0,2 \text{ \AA}$, заряд верхних поверхностных слоев является положительным, а смещения энергетических состояний относительно объемных могут достигать $\sim 1 \text{ эВ}$. С увеличением атомного номера катиона поверхностная энергия пероксидов уменьшается.

Ключевые слова: пероксиды, структура поверхности, поверхностные состояния, слой, поверхностная энергия, релаксация поверхности, заряды.

ВВЕДЕНИЕ

Пероксиды лития и натрия при нормальных условиях кристаллизуются в гексагональную структуру с пространственной группой симметрии $P63/m$, $P\bar{6}2m$ соответственно с двумя и тремя формульными единицами [1, 2], а K_2O_2 — орторомбическую структуру (*Cmca*) с двумя формульными единицами [3]. Возможность пероксидов при термических или химических воздействиях разлагаться с выделением кислорода определяет широкий круг их практического применения [4]. Исследование процессов окисления щелочных металлов представляет как фундаментальный, так и практический интерес для высокотемпературных сверхпроводящих материалов и катализаторов [5, 6]. Известно [4], что в ряду щелочных металлов получение окисей M_2O ($M = Li, Na, K$) из металла и кислорода характерно только для лития и натрия. Окисление натрия проводится в две стадии: на первой стадии натрий окисляется при температуре 423—473 К до Na_2O , а на второй окись окисляется до перекиси при 623 К. Окись лития не способна окисляться до перекиси, а реакция кислорода с металлическим калием проходит, минуя стадию образования окиси, и образуются последовательно перекись и надперекись. При термическом разложении перекиси лития и других перекисей щелочных металлов перекисная связь в выделяющемся кислороде разрывается [4]. Разложение идет по уравнению $2M_2O_2 \rightarrow 2M_2O + O_2$, а его температура зависит от катиона. Пероксиды щелочных металлов также оказывают активное каталитическое действие на термическое разложение перхлоратов [7—9], увеличивая выход кислорода.

Во всех вышеперечисленных процессах — термического разложения, окисления и каталитического воздействия — определяющую роль играет поверхность. Физические и физико-химические объемные свойства кристаллов исследовались как экспериментальными, так и теоретиче-

скими методами [10, 11], однако строение и свойства поверхности практически не изучены. Прежде всего это относится к квантово-химическим методам, поскольку именно они являются основой моделирования различных процессов на поверхности. Это связано с тем, что адекватные расчеты весьма трудоемки и требуют для сложных соединений довольно больших вычислительных ресурсов.

В настоящей работе приводятся результаты первопринципного исследования атомной и электронной структуры поверхности пероксидов лития, натрия, калия: оптимизация геометрии, поверхностные энергии, парциальные плотности состояний, карты электронной плотности, а также эффективные заряды атомов.

МЕТОД РАСЧЕТА

Расчеты электронной структуры пероксидов выполнены с помощью пакета CRYSTAL09 [12]. В вычислениях использовался базис линейных комбинаций атомных орбиталей (ЛКАО) с гибридным функционалом V3PW [13]. Для атома кислорода был выбран базис 8-411G, а для катионов Li — 6-11G, Na — 8-511G, K — 86-511G [14].

Расчеты структуры и электронных свойств поверхности проводили в рамках одного из наиболее популярных теоретических методов исследования — метода ультратонких 2D пленок (slabs), периодически повторяющихся в направлении, перпендикулярном рассматриваемой поверхности, и разделенных вакуумными промежутками. Популярность этого метода связана с тем, что он позволяет проводить 2D расчеты, формально оставаясь в рамках 3D методов зонной теории. Последнее достигается благодаря присвоению параметру решетки в непериодическом направлении достаточно большого значения, чтобы считать пленки не взаимодействующими.

В используемом программном коде CRYSTAL09 реализован пленочный подход. Поверхность кристаллов моделируется двумерной пластинкой (2D), которая "вырезается" из трехмерного кристалла (3D), для которого использовались равновесные кристаллографические параметры [11]. Декартовы оси располагаются таким образом, что ось Z оказывается перпендикулярной рассматриваемой поверхности (hkl). Параметр решетки в непериодическом Z -направлении полагали равным 500 Å. Поверхность определяется как совокупность атомных слоев, свойства которых отличны от объемных, а каждый из них определяют атомы с фиксированной Z . Двумерную элементарную ячейку выбирали таким образом, чтобы свойства среднего слоя воспроизводили объемные. Поверхностную энергию рассчитывали по формуле $E_{\text{пов}}(n) = (E_{2D} - nE_{3D})/2\Delta S_{\text{пов}}$, где E_{2D} — энергия 2D элементарной ячейки пластинки; E_{3D} — энергия 3D элементарной ячейки кристалла; $n = N_{2D}/N_{3D}$; N — число формульных единиц в элементарной ячейке; $\Delta S_{\text{пов}}$ — площадь основания 2D элементарной ячейки.

Заселенность электронных оболочек атомов и заселенность перекрывания оболочек соседних атомов рассчитывали по схеме Малликена. Для интегрирования по зоне Бриллюэна использовали схему Монкхорста—Пака с сеткой $8 \times 8 \times 1$. Сходимость всюду не хуже 10^{-8} а.е.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На первом этапе работы проведено исследование структуры поверхности пероксидов. Для этого рассмотрены различные поверхности кристаллов и проведена их полная оптимизация геометрии с различным числом слоев. Установлено, что стабильными, т.е. удовлетворяющими всем условиям сходимости и минимизации энергии, являются поверхности (110), (100) и (010) для Li_2O_2 , Na_2O_2 , K_2O_2 соответственно, которые мы в дальнейшем будем называть релаксированными. На рис. 1 приведено распределение электронной плотности в плоскости XZ и XY .

Четырех атомных слоев оказалось достаточно для рассмотрения свойств релаксированной поверхности (110) пероксида лития (см. рис. 1). Атомные слои, которые мы будем определять по отношению к нерелаксированной поверхности, образованы атомами лития и кислорода. В самом верхнем слое (слой 1, нумерация слоев от вакуума к объему кристалла) содержится 4 атома кислорода и 4 атома лития на элементарную ячейку. Электронные оболочки атомов ки-

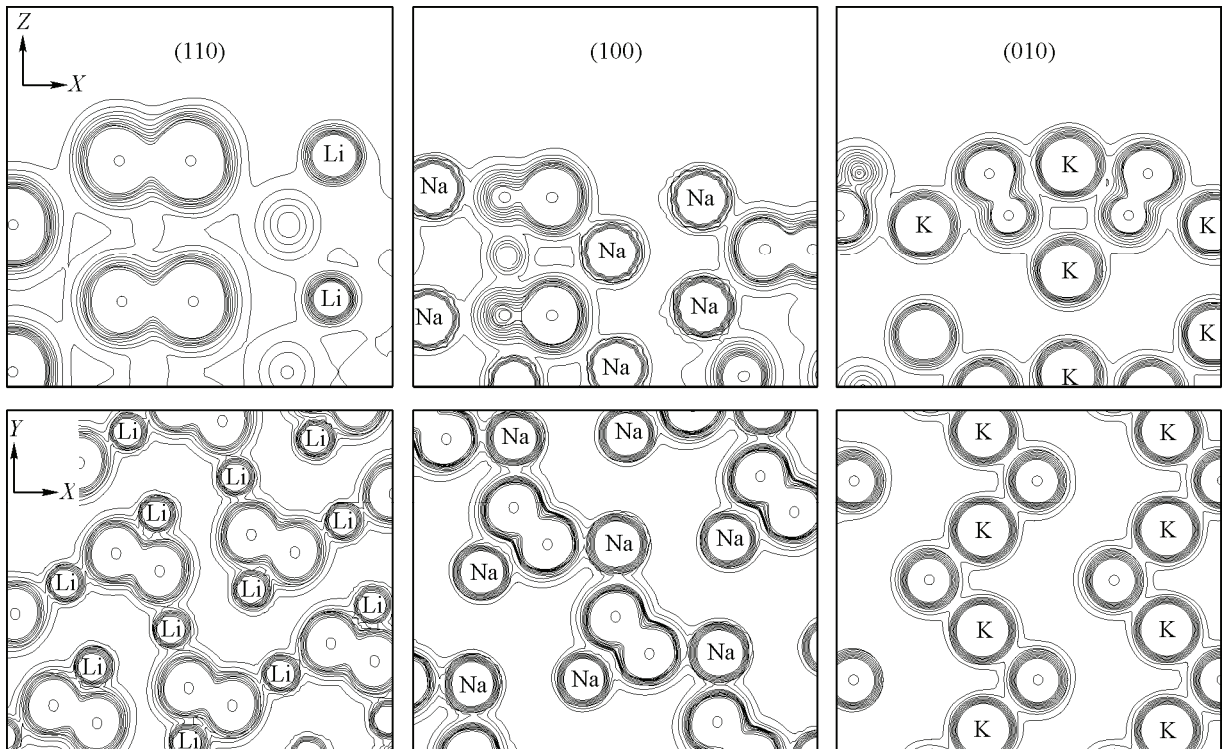


Рис. 1. Распределения электронной плотности для верхних слоев в плоскости XZ (сверху), плоскости XY (снизу) для пероксидов лития, натрия, калия (слева направо)

слорода перекрываются и образуется молекулярный анион O_2 с зарядом $-1,636 |e|$ (e — заряд электрона) и расстоянием $1,566 \text{ \AA}$ для нерелаксированной поверхности. Атомы лития занимают неэквивалентные кристаллографические позиции: для атомов Li1 расстояние Li1—O $2,146 \text{ \AA}$, а Li2—O $1,977 \text{ \AA}$, также различаются и их заряды: $Q_{Li1} = +0,852 |e|$ и $Q_{Li2} = +0,837 |e|$.

В результате релаксации атомы кислорода самого верхнего слоя (табл. 1) смещаются вглубь кристалла на $-0,025 \text{ \AA}$ (отрицательные значения). Смещения лития различаются для неэквивалентных атомов: в первом слое атом Li1 также смещается вглубь на $-0,195 \text{ \AA}$, тогда как второй Li2 — в направлении вакуума на $0,053 \text{ \AA}$ (положительные значения).

Кроме этого атомы испытывают небольшие смещения в плоскости самого слоя. Все это приводит к изменению межатомных расстояний. Расстояние в молекулярном анионе увеличилось на $0,001 \text{ \AA}$ по сравнению с объемом, а Li1—O и Li2—O уменьшилось на $0,200$ и $0,128 \text{ \AA}$ соответственно. Отличительной чертой является то, что теперь в ближайшем окружении атомов кислорода верхнего слоя оказывается атом лития второго слоя с расстоянием $1,900 \text{ \AA}$. Заряд

Т а б л и ц а 1

Изменения Z -координаты атомов в результате релаксации поверхности (110) Li_2O_2 и атомные заряды для поверхностных слоев

Слой	Атом	$\Delta Z, \text{ \AA}$	$Q, e $	Слой	Атом	$\Delta Z, \text{ \AA}$	$Q, e $
1	O	-0,025	-0,821	3	O	-0,006	-0,890
	Li1	-0,195	0,876		Li1	-0,036	0,915
	Li2	0,053	0,847		Li2	0,025	0,882
2	O	0,069	-0,903	4	O	0,000	-0,893
	Li1	0,060	0,909		Li1	0,000	0,916
	Li2	-0,006	0,810		Li2	0,000	0,880

молекулярного аниона верхнего слоя релаксированной поверхности равен $-1,642 |e|$, катиона Li1 $+0,876 |e|$ и Li2 $+0,847 |e|$ (см. табл. 1). Таким образом, верхний поверхностный слой в пероксиде лития имеет положительный эффективный заряд в $0,020 |e|$ на атом.

Изменения в межатомных расстояниях на поверхности сопровождаются изменениями в химической связи. Так, в результате релаксации заселенность перекрывания электронных оболочек атомов кислорода, которая характеризует силу их химического связывания, в первом слое увеличилась с $-0,132$ до $-0,137 |e|$, а во втором — с $-0,172$ до $-0,183 |e|$, притом, что длина связи во втором слое уменьшилась на $0,012 \text{ \AA}$ по сравнению с первым. Таким образом, в пероксиде лития молекулярный анион O_2 первого слоя оказывается менее прочным, чем во втором, и он имеет в своем окружении три атома лития, расположенных на расстоянии меньше, чем 2 \AA .

Одиннадцати атомных слоев оказалось достаточно для рассмотрения свойств поверхности (100) пероксида натрия (см. рис. 1). Эта поверхность отличается от рассмотренной выше для Li_2O_2 . Для нерелаксированной поверхности Na_2O_2 в самом верхнем слое 1 располагаются атомы Na1, ниже на $0,188 \text{ \AA}$ молекулярный комплекс $O1_2$ с расстоянием $1,577 \text{ \AA}$ и еще ниже на $0,375 \text{ \AA}$ атомы Na2. В следующем слое 4, отстоящем от 1 на $1,974 \text{ \AA}$, так же как и в Li_2O_2 , располагаются атомы натрия и кислорода O2. Здесь расстояние в $O2_2$ равно $1,555 \text{ \AA}$, а Na2—O2 $2,364 \text{ \AA}$, Na1—O2 $2,408 \text{ \AA}$. Слой 5 образуют атомы Na2, слой 6 — O1 и слой 7 — Na1, расстояния Na1—O1 и Na2—O1 равны $2,450$ и $2,317 \text{ \AA}$ соответственно.

Релаксация поверхности приводит к тому, что слои 1—3 опускаются вглубь кристалла, а атомы кислорода слоя 4 — в направлении вакуума (табл. 2).

В результате длина связи в ионе $O1_2$ слоя 2 становится равной $1,555$, т.е. уменьшается, а в слое 4 для $O2_2$ увеличивается до $1,559 \text{ \AA}$. Соответственно расстояния Na1—O1 и Na2—O1 уменьшаются до $2,171$ и $2,192 \text{ \AA}$, а в слое 4 увеличиваются, хотя и не очень значительно. Заряд атома Na1 слоев 1—3 (см. табл. 2) на релаксированной поверхности равен $+0,947 |e|$, аниона $O1_2$ $-1,874 |e|$ и Na2 $+0,944 |e|$, и, таким образом, суммарный заряд равен $+0,004 |e|$ на атом. В силу избыточного положительного заряда верхних слоев поверхность (100) может быть центром притяжения отрицательно заряженных атомов кислорода в перхлорате натрия [15] и, таким образом, обуславливать известную каталитическую реакцию [8].

Так же, как и в Li_2O_2 , анион $O1_2$ в пероксиде натрия имеет в своем ближайшем окружении (до $2,3 \text{ \AA}$) три атома натрия, что больше чем для $O2_2$ слоя 4, но заселенность перекрывания электронных оболочек кислорода O1 составляет $-0,159 |e|$, тогда как O2 — $0,145 |e|$.

Т а б л и ц а 2

Изменения Z-координаты атомов в результате релаксации поверхности (100) Na_2O_2 и атомные заряды для поверхностных слоев

Слой	Атом	$\Delta Z, \text{ \AA}$	$Q, e $
1	Na1	-0,129	0,947
2	O1	-0,181	-0,937
3	Na2	-0,051	0,944
4	O2	0,088	-0,946
	Na2	-0,110	0,949
	Na1	0,009	0,934
5	Na2	0,015	0,951
6	O1	-0,061	-0,949
7	Na1	0,002	0,940
8	Na1	-0,012	0,942
9	O1	0,013	-0,947
10	Na2	-0,007	0,954

Т а б л и ц а 3

Изменения Z-координаты атомов в результате релаксации поверхности (010) K_2O_2 и атомные заряды для поверхностных слоев

Слой	Атом	$\Delta Z, \text{ \AA}$	$Q, e $
1	K1	-0,177	0,945
2	O	0,011	-0,914
3	O	-0,059	-0,988
4	K2	0,108	0,955
5	K1	-0,077	0,955
6	O	0,018	-0,946
7	O	-0,004	-0,960
8	K2	0,026	0,954
9	K1	-0,015	0,952
10	O	0,004	-0,951
11	O	0,000	-0,954
12	K2	0,014	0,953

Двенадцати атомных слоев оказалось достаточно для рассмотрения свойств поверхности (010) пероксида калия (см. рис. 1). Эта поверхность представляет собой чередование катионных и анионных слоев. Первый слой образован атомами калия K1, ниже на $0,490 \text{ \AA}$ — слой 2 из атомов кислорода, еще ниже на $1,273 \text{ \AA}$ — также кислородный слой и, наконец, на глубине $2,254 \text{ \AA}$ — слой из атомов K2. Релаксация (табл. 3) приводит к тому, что расстояние между слоями 1 и 2 становится равным $0,303 \text{ \AA}$, а между кислородными — $1,343 \text{ \AA}$.

В результате для поверхности (010) анионы O_2 , в отличие от остальных пероксидов, располагаются не параллельно поверхности, а почти перпендикулярно к ней. Длина связи в анионе равна $1,593 \text{ \AA}$, а заряд $-1,902 |e|$. Причем теперь атомы кислорода в нем имеют разные заряды: тот, что ближе к поверхности, меньший $-0,914 |e|$, а тот, что дальше, — больший $-0,988 |e|$ (см. табл. 3). Соответственно атом калия на поверхности имеет эффективный заряд $+0,945 |e|$, тогда как в слое 4 $+0,955 |e|$. Для верхних слоев поверхности (010) K_2O_2 заряд так же, как и для остальных пероксидов, положительный ($0,016 |e|$). Расстояния K1—O составляют $2,611$ и $2,624 \text{ \AA}$, а K2—O $2,747$ и $2,802 \text{ \AA}$. Заселенность перекрывания кислородных оболочек в молекулярном анионе для верхних поверхностных слоев составляет величину в $-0,167 |e|$.

Различия в структуре поверхности и зарядовых состояниях атомов пероксидов щелочных металлов проявляются в энергетических характеристиках. На рис. 2 приведена плотность электронных состояний $N(E)$ для атомных слоев поверхностей (110), (100), (010) Li_2O_2 , Na_2O_2 , K_2O_2 в сравнении с объемной. Для обозначения состояний используются символы оболочек и атомов, которые вносят максимальный вклад (более 90 %) в их формирование. Для кристаллов с ионно-ковалентным характером химической связи [11] такое разделение вполне уместно. Видно, что изменение структуры $N(E)$ и энергетическое смещение относительно объемной происходит в основном в пределах верхних поверхностных слоев. Для пероксида лития это атомный слой 1, тогда как для пероксида натрия — слои 1—3. Поверхностные состояния для поверхности (010) пероксида калия локализованы в основном в пределах верхних поверхностных слоев 1—4.

Энергетические смещения поверхностных состояний для пероксидов лития и натрия оказываются весьма существенными и составляют ~ 1 эВ. Энергии состояний $\text{O}(2s)$, $\text{O}(2p)$ смещаются в запрещенную для объема область больших энергий, тогда как энергии состояний $\text{Na}(2p)$,

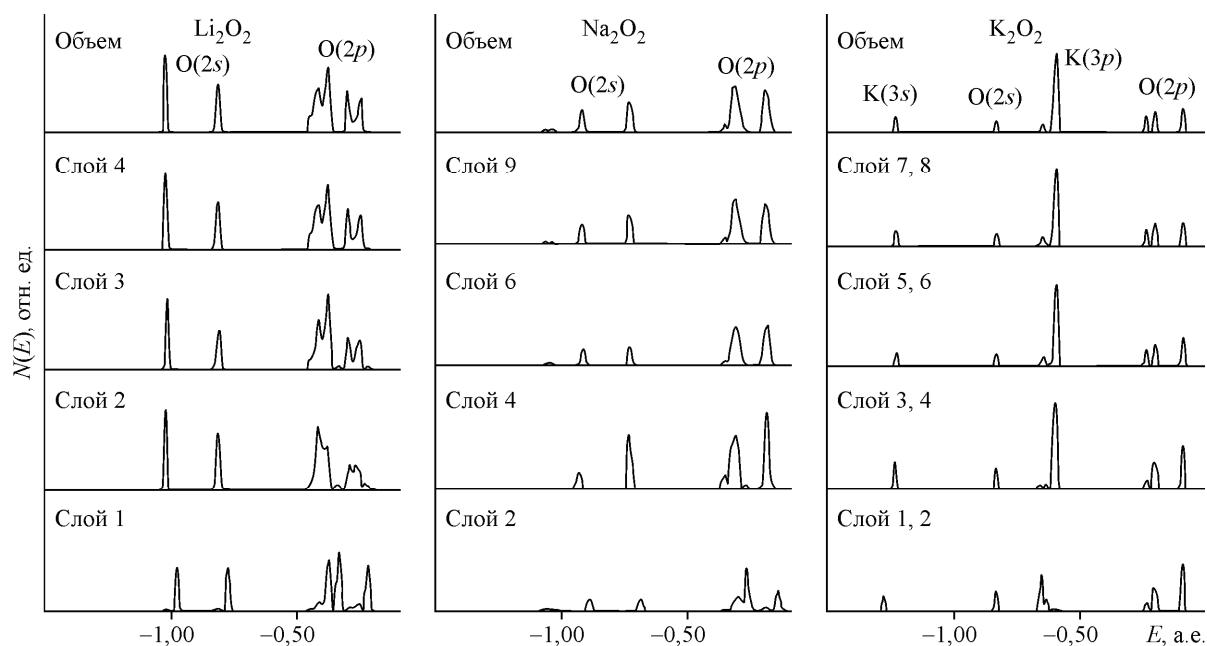


Рис. 2. Рассчитанная парциальная плотность валентных электронных состояний $N(E)$ для различных атомных слоев поверхностей (110), (100), (010) и объема Li_2O_2 , Na_2O_2 , K_2O_2 соответственно

наоборот, сдвигаются в область меньших энергий. В плотности состояний $O(2s)$, $O(2p)$ слоев 2 и 4 пероксидов лития и натрия соответственно уже появляется структура, характерная для $N(E)$ объема. Плотность состояний $Na(2p)$ слоя 4 практически совпадает с $N(E)$ для объема. Энергетические смещения поверхностных состояний кислорода в пероксиде калия не превышают 0,5 эВ, однако для состояний калия такие смещения могут достигать ~1 эВ.

Поверхностная энергия релаксированной поверхности (110) для пероксида лития составила 0,945 Дж/м², для поверхности (100) пероксида натрия — 0,865 Дж/м², тогда как для поверхности (010) пероксида калия — 0,492 Дж/м². Таким образом, с увеличением атомного номера катиона поверхностная энергия пероксидов уменьшается.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Многофункциональным программным комплексом CRYSTAL09 для пероксидов лития, натрия, калия определена атомная и электронная структура поверхности и установлено, что стабильными для них являются поверхности (110), (100), (010). Геометрия и атомные заряды поверхностей изменяются относительно объемных: атомы кислорода, образующие молекулярный анион, и атомы металла смещаются вглубь кристалла либо в направлении вакуума, появляется избыточный положительный заряд поверхности и изменения в химической связи внутри аниона, а также между анионами и катионами. Это, в свою очередь, делает поверхность пероксидов активной для процессов термического разложения и окисления. Взаимодействия с отрицательно заряженными поверхностями перхлоратов обеспечивают известную каталитическую реакцию разложения с выделением большого количества кислорода.

Различия структуры и зарядовых состояний пероксидов щелочных металлов проявляются в энергетическом распределении плотности электронных состояний. Поверхностные состояния локализованы в верхних слоях на глубине до ~2,5 Å и их энергетические смещения относительно объемных могут достигать ~1 эВ. С увеличением атомного номера катиона поверхностная энергия пероксидов уменьшается.

Работа выполнена в рамках ФЦП "Научные и научно-педагогические кадры инновационной России" на 2009—2013 годы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Cota L.G., Mora P. // Acta. Crystallogr. B. – 2005. – **61**. – P. 133 – 136.
2. Tallman R.L., Magrave J.L., Bailey S.W. // J. Amer. Chem. Soc. – 1957. – **79**, N 11. – P. 2979 – 2980.
3. Bremm T., Jansen K. // ZAAC. – 1992. – **608**, N 2. – P. 49 – 55.
4. Вольнов И.И. Перекисные соединения щелочных металлов. – М.: Наука, 1980.
5. Qiu S.L., Lin C.L., Chen J., Strongin M. // Phys. Rev. B. – 1990. – **41**, N 2. – P. 7467 – 7472.
6. Qiu S.L., Lin C.L., Chen J., Strongin M. // Phys. Rev. B. – 1989. – **39**, N 9. – P. 6194 – 6203.
7. Никитина З.К., Росоловский В.Я. // Журн. неорганической химии. – 1997. – **42**, № 8. – С. 1252 – 1257.
8. Никитина З.К., Росоловский В.Я. // Журн. неорганической химии. – 1995. – **40**, № 3. – С. 396 – 401.
9. Никитина З.К., Карелин А.И., Росоловский В.Я. // Журн. неорганической химии. – 1991. – **36**, № 12. – С. 3063 – 3068.
10. Журавлев Ю.Н., Кравченко Н.Г., Оболонская О.С. // Хим. физика. – 2010. – **29**, № 1. – С. 11 – 19.
11. Журавлев Ю.Н., Оболонская О.С. // Журн. структурной химии. – 2010. – **51**, № 6. – С. 1043 – 1051.
12. Dovesi R., Saunders V.R., Roetti C., Orlando R., Zicovich-Wilson C.M., Pascale F., Civalleri B., Doll K., Harrison N.M. et al. CRYSTAL09 User's Manual. – Torino: University of Torino, 2009.
13. Becke A.D. // J. Chem. Phys. – 1993. – **98**. – P. 5648 – 5656.
14. Интернет-ресурс http://crystal.unito.it/Basis_Sets/ptable.html
15. Журавлев Ю.Н., Коробельников Д.В. // Изв. вузов. Физика. – 2009. – **52**, № 8. – С. 97 – 99.