

УДК 543.429.23:546.36'815'773

Посвящается 80-летию профессора С.П. Габуды

**ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА И КВАДРУПОЛЬНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ
В ТРОЙНЫХ МОЛИБДАТАХ $\text{Li}_2\text{M}_3\text{Al}(\text{MoO}_4)_4$, $M = \text{Cs}, \text{Rb}$** **В.Н. Селезнев¹, Н.И. Медведева², Т.А. Денисова², Р.Д. Невмывако², А.Л. Бузлуков³,
Ю.М. Кадырова⁴, С.Ф. Солодовников^{5,6}**¹Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия²Институт химии твердого тела УрО РАН, Екатеринбург, Россия

E-mail: secretary@ihim.uran.ru

³Институт физики металлов УрО РАН им. М.Н. Михеева, Екатеринбург, Россия⁴Байкальский институт природопользования СО РАН, Улан-Удэ, Россия⁵Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия⁶Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, Россия

Статья поступила 15 сентября 2015 г.

В рамках теории функционала электронной плотности впервые исследована электронная структура тройных молибдатов $\text{Li}_2\text{M}_3\text{Al}(\text{MoO}_4)_4$, где $M = \text{Cs}, \text{Rb}$. Установлено, что все исследованные молибдаты относятся к широкозонным диэлектрикам с величиной запрещенной щели ~ 4 эВ. Рассчитаны величины квадрупольных частот и параметров асимметрии градиента электрического поля вблизи магнитных ядер ${}^7\text{Li}$, ${}^{27}\text{Al}$, ${}^{87}\text{Rb}$, ${}^{133}\text{Cs}$, проведена интерпретация экспериментальных спектров ЯМР.

DOI: 10.15372/JSC20160205

Ключевые слова: тройные молибдаты, электронная структура, квадрупольные взаимодействия, ЯМР ${}^7\text{Li}$, ${}^{27}\text{Al}$, ${}^{87}\text{Rb}$, ${}^{133}\text{Cs}$.**ВВЕДЕНИЕ**

Тройные молибдаты $\text{Li}_2\text{M}_3\text{Al}(\text{MoO}_4)_4$ ($M = \text{Cs}, \text{Rb}, \text{Tl}$) образуются в системах Li_2MoO_4 — M_2MoO_4 — $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$. Соединения $\text{Li}_2\text{Cs}_3\text{Al}(\text{MoO}_4)_4$ и $\text{Li}_2\text{Rb}_3\text{Al}(\text{MoO}_4)_4$ плавятся при 701 и 600 °С соответственно и обладают ионной проводимостью, значения которой при 300 °С составляют $\sim 3 \cdot 10^{-8} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ ($E_{\text{акт}} = 1,84$ — $2,23$ эВ). Ионная проводимость третьего представителя этой группы фаз — $\text{Li}_2\text{Tl}_3\text{Al}(\text{MoO}_4)_4$ — при 350 °С достигает величины $2,5 \cdot 10^{-2} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ при достаточно низкой энергии активации (0,88 эВ), что приближает его к суперионным проводникам. Скачок проводимости связан с фазовым переходом I рода [1].

Для дальнейшего изучения возможностей применения этого семейства соединений необходимо иметь более полные сведения об их структуре и свойствах. Одним из наиболее точных методов изучения локальной структуры является метод ядерного магнитного резонанса (ЯМР) [2, 3]. Получаемые из спектров ЯМР квадрупольные частоты позволяют определить тензор квадрупольных взаимодействий и тензор градиентов электрического поля (ГЭП) на ядрах. Тензор ГЭП содержит информацию о структуре кристалла и распределении электронной плотности вблизи ядра. Даже небольшие изменения координат атомов приводят к заметному изменению градиентов электрического поля, что позволяет с высокой точностью делать выводы о структурных и электронных свойствах изучаемых соединений, например, о фазовых перехо-

дах, локальном упорядочении при замещении одних атомов другими, о динамике атомов и отдельных их групп в кристалле и т.д. Однако корреляция между наблюдаемыми квадрупольными частотами и микроскопическими характеристиками не является прямой и требуется построение моделей или проведение теоретических расчетов. Следует отметить, что электронная структура тройных молибдатов до настоящего времени не исследовалась.

В работе представлены результаты экспериментальных ЯМР исследований и теоретических расчетов электронной структуры и параметров квадрупольного взаимодействия в тетрагональных молибдатах $\text{Li}_2\text{M}_3\text{Al}(\text{MoO}_4)_4$, где $M = \text{Cs}, \text{Rb}$.

ЭКСПЕРИМЕНТ И МЕТОДИКА РАСЧЕТА

Соединения получены отжигом стехиометрических смесей простых молибдатов при 450—500 °С в течение 40—60 ч. Однофазность продуктов синтеза контролировали рентгенографически (автодифрактометр D8 Advance фирмы Bruker, $\lambda\text{CuK}\alpha$, вторичный монохроматор, $2\theta_{\text{max}} = 100^\circ$, шаг сканирования $0,02076^\circ$).

Спектры ЯМР записаны при комнатной температуре на импульсном спектрометре Agilent VNMR 400 на частотах 104,2 МГц (^{27}Al), 155,44 МГц (^7Li), 130,87 МГц (^{87}Rb) и 52,43 МГц (^{133}Cs) в статическом одноимпульсном режиме и при вращении под магическим углом (MAS). Скорость вращения ротора 10 кГц. Величины химических сдвигов для ядер ^7Li определены относительно 9,7М LiCl, для ядер ^{27}Al — относительно 1,1М $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, для ядер ^{87}Rb — относительно 0,01М RbCl, для ядер ^{133}Cs — относительно 0,1М CsNO_3 . Анализ спектров ЯМР проведен с использованием программного пакета DMFIT [4].

Тройные молибдаты $\text{Li}_2\text{M}_3\text{Al}(\text{MoO}_4)_4$ являются производными кубической структуры $\text{Cs}_6\text{Zn}_5(\text{MoO}_4)_8$ и получаются в результате упорядоченного размещения катионов Li^+ и Al^{3+} по позициям цинка, что приводит к понижению симметрии соединения до тетрагональной (пространственная группа $I\bar{4}2d$, $Z = 4$) [5, 6]. Как и в исходном соединении, основу структуры составляют тетраэдры: LiO_4 , AlO_4 и MoO_4 . Атомы Li, Al и Mo имеют по одной кристаллографической позиции, атомы Cs (Rb) занимают две кристаллографические позиции. Структурные данные для $\text{Li}_2\text{M}_3\text{Al}(\text{MoO}_4)_4$ ($M = \text{Cs}, \text{Rb}$) [1] представлены в табл. 1.

Расчеты электронной структуры и параметров квадрупольного взаимодействия проведены методом проекционных присоединенных волн (PAW — projector augmented wave) с использованием пакета Vienna Ab initio Simulation Package (VASP) [7, 8] и обобщенным градиентным приближением для обменно-корреляционного потенциала [9]. Интегрирование в зоне Бриллюэна проводили по $6 \times 6 \times 6$ k -точкам, кинетическая энергия обрезания (cutoff) выбрана равной 500 эВ. Тензор градиента электрического поля рассчитывается из зарядовой плотности, после

Т а б л и ц а 1

Координаты базисных атомов в кристаллических структурах
 $\text{Li}_2\text{Cs}_3\text{Al}(\text{MoO}_4)_4$ ($a = 12,2168$, $c = 12,0951 \text{ \AA}$, $Z = 4$)
и $\text{Li}_2\text{Rb}_3\text{Al}(\text{MoO}_4)_4$ ($a = 11,8948$, $c = 11,7981 \text{ \AA}$, $Z = 4$)

Атом	$M = \text{Rb}$			$M = \text{Cs}$		
	x	y	z	x	y	z
M1	0	0	0	0	0	0
M2	0,3644	0,25	0,125	0,3638	0,25	0,125
Mo	0,1019	0,1437	0,2733	0,095	0,1506	0,2808
Al	0	0	0,5	0	0	0,5
Li	-0,1231	0,25	0,125	-0,1235	0,25	0,125
O1	0,0922	0,0763	0,4139	0,0819	0,0863	0,4165
O2	-0,0304	0,01495	0,2099	-0,0316	0,16	0,2165
O3	0,1877	0,0625	0,1891	0,17	0,0711	0,1988
O4	0,1616	0,2774	0,2807	0,1556	0,2792	0,2913

диагонализации главные компоненты упорядочены: $|V_{zz}| > |V_{xx}| > |V_{yy}|$, где максимальная компонента V_{zz} определяет значение градиента электрического поля, а параметр асимметрии определяется как $\eta_q = \frac{V_{yy} - V_{xx}}{V_{zz}}$. Квадрупольная частота связана с z -компонентой диагонализированного тензора ГЭП соотношением $\nu_q = \frac{3e^2 Q V_{zz}}{2I(2I-1)h}$, где e — заряд электрона; h — постоянная

Планка; Q — ядерный электрический квадрупольный момент; I — спин ядра. Для изотопов ^{87}Rb , ^{133}Cs , ^7Li и ^{27}Al спины ядер равны $3/2$, $7/2$, $3/2$ и $5/2$, квадрупольные моменты равны $0,13$, $-0,003$, $-0,04$ и $0,15$ барн [10] соответственно.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Электронная структура тетрагональных молибдатов $\text{Li}_2\text{Rb}_3\text{Al}(\text{MoO}_4)_4$ и $\text{Li}_2\text{Cs}_3\text{Al}(\text{MoO}_4)_4$. Рассчитанные парциальные плотности состояний молибдатов приведены на рис. 1. Верхняя валентная полоса (интервал от $-4,5$ до 0 эВ) разделена на две подполосы, отделенных запрещенной щелью около $0,5$ эВ. Низкоэнергетическая полоса от $-4,5$ до $-3,0$ эВ обусловлена гибридизацией Mo $4d$, Al $3p$, Li $2s, 2p$ и O $2p$ состояний. Полоса от $-2,5$ до 0 эВ содержит в основном состояния Li $2s, 2p$ и O $2p$, вклад электронов молибдена и алюминия в этой области мал. Потолок запрещенной зоны составляют слабосвязанные $2p$ -состояния атомов кислорода O2, O3 и O4. Электроны в зоне проводимости принадлежат $4d$ -оболочке молибдена и в меньшей степени $2s$ - и $2p$ -оболочкам лития. Антисвязывающие $2p$ -состояния всех атомов кислорода также дают небольшой вклад в плотность вблизи дна зоны проводимости. Вклады p - и s -состояний рубидия и цезия малы и не показаны на рис. 1. Основное отличие при переходе от $\text{Li}_2\text{Rb}_3\text{Al}(\text{MoO}_4)_4$ к $\text{Li}_2\text{Cs}_3\text{Al}(\text{MoO}_4)_4$ состоит в том, что пик алюминия в валентной полосе стал заметно шире, а лития — интенсивнее. Величина запрещенной щели равна $4,26$ и $4,32$ эВ в $\text{Li}_2\text{Rb}_3\text{Al}(\text{MoO}_4)_4$ и $\text{Li}_2\text{Cs}_3\text{Al}(\text{MoO}_4)_4$ соответственно.

Градиенты электрического поля в $\text{Li}_2\text{Rb}_3\text{Al}(\text{MoO}_4)_4$ и $\text{Li}_2\text{Cs}_3\text{Al}(\text{MoO}_4)_4$. Рассчитанные компоненты тензора ГЭП приведены в табл. 2. Максимальная компонента тензора ГЭП на ядре Rb1 в $\text{Li}_2\text{Rb}_3\text{Al}(\text{MoO}_4)_4$ направлена вдоль кристаллографической оси z , а недиагональные компоненты малы. На ядре Rb2 максимальная компонента тензора ГЭП направлена вдоль оси y и большое значение имеет недиагональная компонента V_{xz} . Тензор ГЭП на ядрах алюминия и лития почти симметричен ($V_{xx} = V_{yy}$) и максимальная компонента направлена вдоль оси z , аналогично Rb1. Все недиагональные компоненты малы вблизи ядра алюминия, но для лития V_{xz} сопоставима по величине с диагональными компонентами.

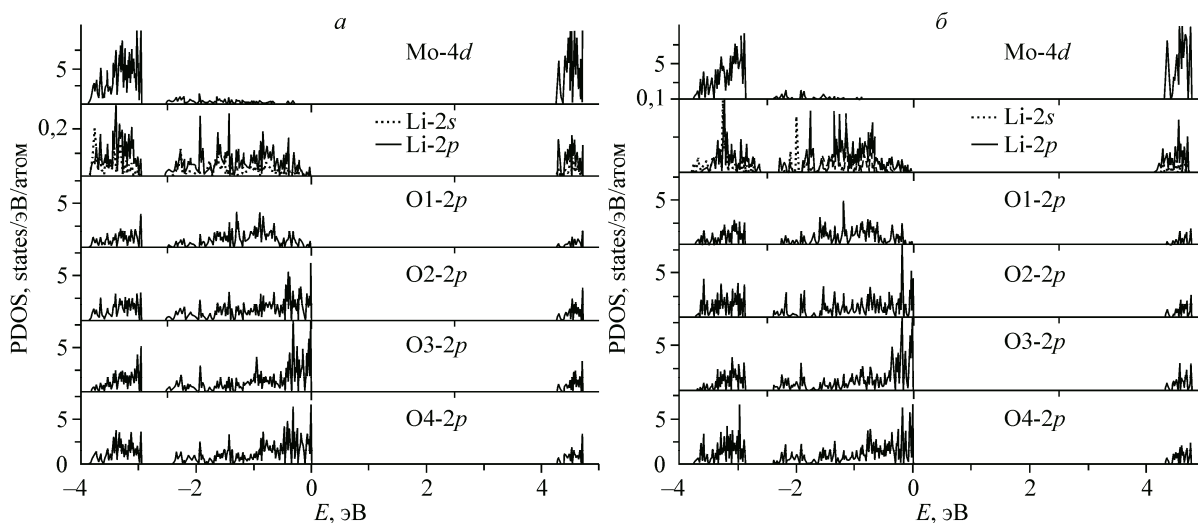


Рис. 1. Парциальные плотности состояний для $\text{Li}_2\text{Rb}_3\text{Al}(\text{MoO}_4)_4$ (а) и $\text{Li}_2\text{Cs}_3\text{Al}(\text{MoO}_4)_4$ (б)

Т а б л и ц а 2

Рассчитанные компоненты тензора ГЭП ($\text{В}/\text{Å}^2$) в кристаллографических осях на магнитных ядрах в $\text{Li}_2\text{Rb}_3\text{Al}(\text{MoO}_4)_4$ и $\text{Li}_2\text{Cs}_3\text{Al}(\text{MoO}_4)_4$

Ядро	V_{xx}	V_{yy}	V_{zz}	V_{xy}	V_{xz}	V_{yz}
$\text{Li}_2\text{Rb}_3\text{Al}(\text{MoO}_4)_4$						
Rb1	7,139	7,139	-14,278	-0,033	-0,033	-0,033
Rb2	7,409	-12,483	5,074	-0,031	-4,363	-0,030
Al	2,484	2,485	-4,969	-0,040	-0,039	-0,033
Li	-0,222	-0,209	0,431	-0,008	-0,302	-0,010
$\text{Li}_2\text{Cs}_3\text{Al}(\text{MoO}_4)_4$						
Cs1	5,550	5,549	-11,099	-0,064	-0,064	-0,064
Cs2	8,238	-8,395	0,157	-0,066	-6,910	-0,063
Al	2,022	2,023	-4,044	-0,053	-0,056	-0,043
Li	-0,120	-0,319	0,439	-0,018	-0,274	-0,025

Т а б л и ц а 3

Компоненты тензора ГЭП ($\text{В}/\text{Å}^2$) в главных осях на магнитных ядрах в $\text{Li}_2\text{Rb}_3\text{Al}(\text{MoO}_4)_4$ и $\text{Li}_2\text{Cs}_3\text{Al}(\text{MoO}_4)_4$

Ядро	V_{xx}	V_{yy}	V_{zz}	Ядро	V_{xx}	V_{yy}	V_{zz}
$\text{Li}_2\text{Rb}_3\text{Al}(\text{MoO}_4)_4$				$\text{Li}_2\text{Cs}_3\text{Al}(\text{MoO}_4)_4$			
Rb1	7,172	7,106	-14,278	Cs1	5,614	5,486	-11,100
Rb2	10,758	1,725	-12,483	Cs2	-8,397	-3,805	12,202
Al	2,525	2,445	-4,969	Al	2,076	1,969	-4,045
Li	-0,341	-0,208	0,549	Li	-0,326	-0,225	0,551

В $\text{Li}_2\text{Cs}_3\text{Al}(\text{MoO}_4)_4$ сохраняется приблизительно такая же симметрия тензора ГЭП, как и в $\text{Li}_2\text{Rb}_3\text{Al}(\text{MoO}_4)_4$ — максимальная компонента тензора ГЭП на ядрах Cs1, Al и Li направлены вдоль оси z , а на ядре Cs2 направлена вдоль оси y . Наиболее существенные отличия наблюдаются для тензора ГЭП на ядре Cs2, где существенно уменьшаются компоненты V_{yy} и V_{zz} , но увеличиваются V_{xx} и V_{xz} .

Компоненты тензора после диагонализации приведены в табл. 3, где даны значения в главных осях и максимальная компонента (градиент электрического поля) принята как V_{zz} . Максимальные значения ГЭП, полученные на ядрах рубидия (цезия), примерно одинаковы для двух кристаллографически неэквивалентных позиций Rb1 (Cs1) и Rb2 (Cs2), но ГЭП меняет знак в случае Cs2. Эти позиции 1 и 2 характеризуются различными значениями параметра асимметрии. Компоненты V_{xx} и V_{yy} равны для Rb1 (Cs1), что приводит к нулевому параметру асимметрии, а большее различие компонент V_{xx} и V_{zz} обуславливает высокое значение параметра асимметрии для Rb2 (Cs2). Как видно из рис. 2, близкий к нулю параметр асимметрии для позиции Rb1 (Cs1) обусловлен симметричным ближайшим окружением четырех атомов лития и восьми атомов молибдена. В случае Rb2 (Cs2) в ближайшем окружении находится также восемь атомов молибдена и по два атома лития и алюминия, что создает сильную асимметрию зарядового распределения вблизи ядра.

Каждый из атомов Li и Al окружен тетраэдром из четырех атомов кислорода. Окружение алюминия более симметрично (см. табл. 3), кислородный тетраэдр состоит из атомов одного типа O1, параметр асимметрии, соответственно, близок к нулю. Литий окружен атомами кислорода в двух различных кристаллографических позициях (O2 и O4) и тетраэдр более искажен.

Таким образом, при переходе от $\text{Li}_2\text{Rb}_3\text{Al}(\text{MoO}_4)_4$ к $\text{Li}_2\text{Cs}_3\text{Al}(\text{MoO}_4)_4$ происходит уменьшение значения ГЭП для позиции 1 рубидия (цезия) и смена знака для позиции 2, а значения и знак ГЭП на ядрах лития и алюминия меняются мало.

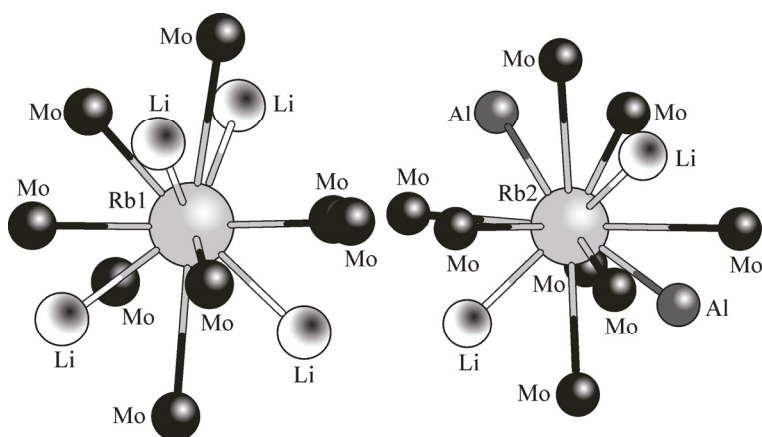


Рис. 2. Металлическое окружение атомов рубидия в различных кристаллографических позициях Rb1 и Rb2

Ранее в работах [11, 12] нами были опубликованы спектры ЯМР на ядрах ^{27}Al , ^7Li , ^{87}Rb и ^{133}Cs . В настоящей работе мы, опираясь на данные квантово-химических расчетов, сделали основной акцент на интерпретации спектров ЯМР ^{87}Rb и ^{133}Cs , которые имеют сложный вид вследствие наличия двух кристаллографических позиций и наложения квадрупольных эффектов в соответствии со спином ядра и его квадрупольным моментом. Результаты такого анализа представлены на рис. 3 и в табл. 4.

Наилучшее согласие между теоретическими и экспериментальными параметрами ГЭП получено для ядер алюминия, положение которых в структуре слабо зависит от температуры. Рассчитанные и экспериментальные величины параметров ГЭП на ядрах ^{87}Rb и ^{133}Cs также достаточно хорошо коррелируют между собой. Для легких ядер лития расхождение в значениях ν_Q и η более значительно вследствие большей зависимости положения ионов Li^+ от температуры и, как следствие, их большей подвижности (*ab initio* расчеты проведены при 0 К).

ВЫВОДЫ

С использованием неэмпирического метода функционала электронной плотности впервые исследована электронная структура тетрагональных тройных молибдатов $\text{Li}_2\text{M}_3\text{Al}(\text{MoO}_4)_4$ ($M = \text{Cs}, \text{Rb}$). Установлено, что исследованные молибдаты относятся к широкозонным диэлектрикам с величиной запрещенной щели ~ 4 эВ, в которых потолок валентной зоны составляют слабосвязанные $2p$ -состояния атомов кислорода, а дно зоны проводимости обусловлено $4d$ -состояниями молибдена. Рассчитаны величины квадрупольных частот ν_Q и параметров асимметрии η ГЭП вблизи магнитных ядер ^7Li , ^{87}Rb , ^{133}Cs , ^{27}Al , проведена интерпретация экспериментальных спектров ЯМР.

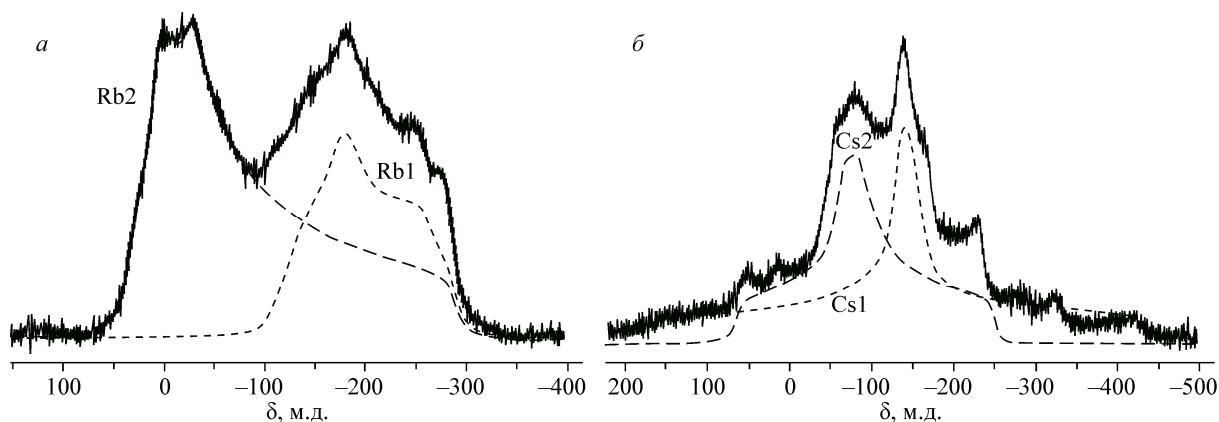


Рис. 3. Экспериментальные статические спектры ЯМР на ядрах ^{87}Rb (а) и ^{133}Cs (б) в $\text{Li}_2\text{Rb}_3\text{Al}(\text{MoO}_4)_4$ и $\text{Li}_2\text{Cs}_3\text{Al}(\text{MoO}_4)_4$ соответственно. Пунктиром обозначены рассчитанные компоненты спектров

Т а б л и ц а 4

Рассчитанные и экспериментальные значения квадрупольных частот (ν_Q), параметров асимметрии (η), заселенностей позиций (S) и химического сдвига* (δ) сложных молибдатов $\text{Li}_2\text{Rb}_3\text{Al}(\text{MoO}_4)_4$ и $\text{Li}_2\text{Cs}_3\text{Al}(\text{MoO}_4)_4$

Молибдат	Ядро	Параметр	Расчет		Эксперимент		
			M1	M2	M1	M2	
$\text{Li}_2\text{Rb}_3\text{Al}(\text{MoO}_4)_4$	^{87}Rb	ν_Q , МГц	1,531	1,324	1,489	1,372	
		η_Q	0,004	0,650	0,13	0,64	
		δ , м.д.	—	—	-186,07	-71,23	
		S , %	33,3	66,7	34	66	
	^7Li	ν_Q , МГц	0,034		0,012		
		η_Q	0,65		0		
	^{27}Al	ν_Q , МГц	0,208		0,246		
		η_Q	0,17		0,20		
	$\text{Li}_2\text{Cs}_3\text{Al}(\text{MoO}_4)_4$	^{133}Cs	ν_Q , МГц	0,0056	0,0061	0,0041	0,0067
			η_Q	0,012	0,385	0,01	0,36
δ , м.д.			—	—	-139,69	-80,44	
S , %			33,3	66,7	38	62	
^7Li		ν_Q , МГц	0,025		0,013		
		η_Q	0,25		0,43		
^{27}Al		ν_Q , МГц	0,199		0,210		
		η_Q	0,20		0,25		

* Приведены только экспериментальные значения химического сдвига.

Работа выполнена при поддержке проектов "Комплексной программы фундаментальных исследований УрО РАН" (№ 15-17-23-31, 15-17-3-44).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кадырова Ю.М. Фазообразование, синтез и строение новых соединений в системах $M_2\text{MoO}_4$ — $R_2(\text{MoO}_4)_3$ и Li_2MoO_4 — $M_2\text{MoO}_4$ — $R_2(\text{MoO}_4)_3$ (M — щелочной металл; $R = \text{In, Sc, Fe, Ga, Cr, Al}$). Дис. канд. хим. наук. — Улан-Удэ, 2010.
2. Габуда С.П., Плетнев Р.Н., Федотов М.А. Ядерный магнитный резонанс в неорганической химии. — М.: Наука, 1988.
3. Габуда С.П., Плетнев Р.Н. Применение ЯМР в химии твердого тела. — Екатеринбург: изд-во Екатеринбург, 1996.
4. Massiot D.F.F., Capron M., King I. et al. // Magn. Res. Chem. — 2002. — **40**. — P.70.
5. Солодовников С.Ф., Хайкина Е.Г., Солодовникова З.А. и др. // Докл. РАН. — 2007. — **416**. — С. 60.
6. Солодовников С.Ф., Хайкина Е.Г., Солодовникова З.А. // Журн. структур. химии. — 2009. — **50**. — С. S85.
7. Kresse G., Furthmuller J. // J. Phys. Rev. B. — 1996. — **54**. — P. 11169.
8. Kresse G., Hafner J. // J. Phys.: Condens. Matter. — 1996. — **6**. — P. 8245.
9. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. // Phys. Rev. Lett. — 1996. — **77**. — P. 3865.
10. Raghavan P. // Atomic Data and Nuclear Data Tables. — 1989. — **42**. — P. 189.
11. Невмывако Р.Д., Журавлев Н.А., Денисова Т.А. и др. // Труды XVI Междунар. междисциплинарного симпозиума "Упорядочение в минералах и сплавах". ОМА-16. 2013. — вып. **16**. Т.1. — Ростов-на-Дону: Северо-Кавказский научный центр высшей школы ФГАОУ ВПО "Южный федеральный университет". — С. 134.
12. Невмывако Р.Д., Журавлев Н.А., Денисова Т.А. и др. // Изв. РАН. Сер. физическая. — 2014. — **78**, № 4. — С. 403.