

УДК 548.313:541.19

**СТРУКТУРА, МЕХАНИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ И ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ  
В ОКИСЛАХ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ**

© 2010 Ю.Н. Журавлев\*, О.С. Оболонская

*Кемеровский государственный университет**Статья поступила 1 февраля 2010 г.*

С помощью пакета CRYSTAL06 в базисе ЛКАО в приближении LDA и GGA теории функционала плотности для оксидов, пероксидов, надпероксидов, озонидов лития, натрия, калия и рубидия вычислены параметры кристаллической структуры, упругие постоянные, атомные заряды и распределения деформационной плотности. Установлено хорошее соответствие полученных характеристик с экспериментальными данными и расчетами других авторов. Показано, что условиям механической стабильности отвечают все кристаллы, за исключением надпероксидов натрия, калия, рубидия. Химическая связь между катионом и анионом имеет ионный характер, в анионе — ковалентный  $\pi$ -типа. Отличительной особенностью ее образования является переток заряда из связевой в тороидальную область, ориентированную перпендикулярно линии O—O, с центром на ядре атома кислорода.

**Ключевые слова:** оксиды, пероксиды, надпероксиды, озониды, упругие постоянные, Малликеновская заселенность, атомные заряды, деформационная плотность, химическая связь.

**ВВЕДЕНИЕ**

Кристаллические решетки неорганических перекисных соединений состоят из ионов металлов и молекулярных анионов кислорода  $O^{2-}$ ,  $O_2^{2-}$ ,  $O_2^-$  и  $O_3^-$ . Соответственно по наличию этих групп различают оксиды, пероксиды, надпероксиды и озониды. Все они являются различной силы окислителями, а при слабых термических или химических воздействиях разлагаются с выделением кислорода.

Несмотря на то что физико-химические свойства окислов неплохо изучены [1], все еще недостаточно полных и надежных количественных характеристик, таких как структурные, электронные, колебательные и механические. Высокая термодинамическая лабильность твердых окислов затрудняет их прямое экспериментальное исследование и в этой связи возрастает роль теоретических методов.

Наибольшее число теоретических работ, выполненных различными методами, посвящено исследованию электронного строения и структуры оксидов [2—5]. В частности, в [3] определены области термодинамической стабильности различных кристаллических фаз всех оксидов щелочных металлов как функции давления. В [4] полнофункциональным методом присоединенных плоских волн с локальной (LDA) и градиентной (GGA) аппроксимацией обменно-корреляционного функционала электронной плотности проведено исследование влияния давления на электронный спектр и оптические функции, вычислены объемные модули упругости, их производные и равновесные параметры кристаллической решетки. В рамках теории функционала плотности (DFT) в приближении LDA с учетом самодействия методом псевдопотен-

---

\* E-mail: zhur@kemsu.ru

циала в [ 5 ] определены структурные параметры, модули упругости и энергетический спектр электронов в оксидах лития, натрия и калия.

Методами молекулярной динамики в [ 6 ] выполнен расчет колебательного спектра и упругих постоянных  $\text{Li}_2\text{O}$ . Структурные исследования окисных соединений, за исключением  $\text{KO}_3$  [ 7 ] и  $\text{NaO}_3$  [ 8 ], экспериментальными методами выполнены в 1950—1970 гг. и для пероксида лития перепроверены с помощью теории DFT только в 2005 г. [ 9 ]. Механические свойства и равновесная структура этого соединения в приближении LDA методом псевдопотенциала в плосковолновом базисе исследуются в [ 10 ].

В нашей работе [ 11 ] методом псевдопотенциала в приближении LDA в базисе разложенных по плоским волнам атомных псевдоорбиталей с использованием метода подрешеток [ 12, 13 ] проведено изучение химической связи в  $\text{M}_2\text{O}_2$  ( $\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$ ). В [ 14 ] с использованием пакетов CRYSTAL06 [ 15 ] и GAMESS [ 16 ] в B3LYP [ 17 ] гибридной параметризации для  $\text{M}_2\text{O}$ ,  $\text{M}_2\text{O}_2$ ,  $\text{MO}_2$ ,  $\text{MO}_3$  ( $\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$ ) выполнены вычисления полной энергии, зонной структуры, распределения полной и парциальной плотности электронных состояний, которые сопоставляются с экспериментальными данными по фотоэлектронной спектроскопии и применяются для анализа процессов их образования и термического разложения.

В настоящей работе на основе DFT проводится исследование кристаллической структуры, ее механической стабильности, зарядов атомов и распределения деформационной электронной плотности в оксидах, пероксидах, надоксидах и озонидах лития, натрия, калия, рубидия.

#### МЕТОД РАСЧЕТА

Первопринципные вычисления электронной структуры окислов выполнены комплексом программ CRYSTAL06 [ 15 ] на основе DFT в приближении локальной плотности с Dirac-Slater обменом [ 18 ] и Perdew-Zunger корреляцией [ 19 ] (LDA PZ) и градиентном приближении к обмену и корреляции в варианте, предложенном Perdew и Wang в [ 20, 21 ] (PWGGA). Волновые функции выбирали в виде предложенных в [ 22 ] наборов линейной комбинации атомно-центрированных гауссовых орбиталей. Для выбора оптимального сочетания метода расчета и базисного набора использовали процедуру оптимизации геометрии кристаллических решеток по условиям минимума полной энергии и сил, действующих на атомы, с последующим сопоставлением с известными экспериментальными данными. Для лития применяли базисы Li\_61-1G ( $\text{Li}_2\text{O}$ ), Li\_6-11G ( $\text{Li}_2\text{O}_2$ ), Li\_5-11G\* ( $\text{LiO}_2$ ,  $\text{LiO}_3$ ); для натрия — Na\_8-511G; для калия — K\_86-511G и для рубидия — Rb\_SC\_HAYWSC-31 ( $\text{Rb}_2\text{O}$ ), Rb\_SC\_schoenes ( $\text{Rb}_2\text{O}_2$ ,  $\text{RbO}_2$ ,  $\text{RbO}_3$ ). Для атомов кислорода: O\_8-411G\* ( $\text{M}_2\text{O}$ ,  $\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$ ), O\_8-411d1 [ 23 ] ( $\text{Rb}_2\text{O}$ ), O\_8-411 ( $\text{Li}_2\text{O}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{O}_2$ ), O\_8-411d1 [ 24 ] ( $\text{K}_2\text{O}_2$ ), O\_6-31d1 [ 25 ] ( $\text{Rb}_2\text{O}_2$ ,  $\text{NaO}_3$ ,  $\text{KO}_3$ ), O\_8-411d11G ( $\text{MO}_2$ ,  $\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$ ), O\_631d1 [ 26 ] ( $\text{LiO}_3$ ,  $\text{RbO}_3$ ).

Известно [ 1 ], что надперекись натрия парамагнитна, и это обусловлено наличием однозарядного иона кислорода, эффективный магнитный момент которого равен  $2,07 \mu_B$ , что отвечает структуре с одним неспаренным электроном. Аналогичными свойствами обладают другие надперекиси и озонид калия, поэтому для них расчеты выполнены в варианте с неограниченной открытой электронной оболочкой.

Одним из факторов стабильности кристаллической структуры является реакция на деформации, которую можно оценить по значениям упругих постоянных и модулей упругости. Упругие постоянные  $C_{ijkl}$  получают при разложении в ряд Тейлора полной энергии кристалла  $E(V, \epsilon)$  по малой величине деформации  $\epsilon$

$$E(V, \epsilon) = E_0 + \frac{V_0}{2} \sum C_{ijkl} \epsilon_{ij} \epsilon_{kl}, \quad (1)$$

где  $E(V_0)$  — полная энергия недеформируемого кристалла с объемом ячейки  $V_0$ ;  $\epsilon_{ij}$  ( $i, j = x, y, z$ ) — тензор деформации. Упругие постоянные определяются как вторые производные от энергии по соответствующим деформациям

$$C_{ijkl} = \frac{1}{V_0} \left. \frac{\partial^2 E(V, \varepsilon)}{\partial \varepsilon_{ij} \partial \varepsilon_{kl}} \right|_{\varepsilon=0}. \quad (2)$$

Поскольку тензор деформации симметричен, то в обозначениях Фойгта  $C_{ijkl} = C_{JK}$ , где индексы  $ij$  связаны с индексами  $J$  таким образом:  $11 \leftrightarrow 1$ ,  $22 \leftrightarrow 2$ ,  $33 \leftrightarrow 3$ ,  $23 \leftrightarrow 4$ ,  $31 \leftrightarrow 5$ ,  $12 \leftrightarrow 6$ .

В кубических кристаллах тензор упругих постоянных имеет 3 независимые компоненты, в гексагональных — 5, тетрагональных — 6 и орторомбических — 9. Это означает, что необходимо провести расчеты  $E(V, \varepsilon)$  в кубических кристаллах при трех различных деформациях, которые мы задавали в форме, предложенной в [27]. Для гексагональных кристаллов тензор деформации определялся так же, как и в [28], тетрагональных — [29] и в орторомбических — [30]. Объемный модуль упругости  $B_0$  вычисляли по формуле (2), где тензор деформации имел диагональный вид. Энергетическую зависимость (1) интерполировали полиномом второй степени.

Упругие свойства тесно связаны с характером межатомных взаимодействий и, следовательно, химической связью в кристаллах. Для исследования химической связи мы использовали величины эффективных зарядов атомов, определенных как разность полных заселенностей электронных оболочек, рассчитанных по схеме Малликена, и зарядов их ядер. Наглядное представление имеет также распределение в актуальных кристаллографических плоскостях электронного заряда или его деформационной диаграммы  $\Delta\rho(r)$ , полученной вычитанием из кристаллической плотности невзаимодействующих атомов, помещенных в те же кристаллические позиции.

#### КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА

Кристаллическая структура окислов отличается разнообразием. К низкосимметричному, моноклинному типу с пространственной группой  $C_{2h}^5$  относится  $\text{RbO}_3$  [30]. Большинство кристаллов имеет орторомбическую структуру с простой  $\text{NaO}_2$  ( $D_{2h}^{12}$ , [31]), гранецентрированной  $\text{K}_2\text{O}_2$  ( $D_{2h}^{18}$ , [32]) и объемно-центрированной  $\text{Rb}_2\text{O}_2$  ( $D_{2h}^{25}$ , [33]),  $\text{NaO}_3$  ( $C_{2v}^{20}$ , [8]) типами решетки.  $\text{KO}_2$  ( $D_{4h}^{17}$ , [31]) и  $\text{KO}_3$  ( $D_{4h}^{17}$ , [7]) относятся к тетрагональной, а  $\text{Li}_2\text{O}_2$  ( $C_{3h}^1$ , [32]) и  $\text{Na}_2\text{O}_2$  ( $D_{3h}^3$ , [34]) — к гексагональной сингонии. Оксиды имеют структуру антифлюорита с ГЦК решеткой [35].

Известно [1], что надпероксид лития имеет ромбическую структуру с параметрами  $a = 5,91$ ,  $b = 4,94$ ,  $c = 4,38$  Å, надпероксид рубидия — тетрагональную с  $a = 4,215$  и  $c = 7,0$  Å, однако достоверных сведений о координатах атомов в элементарной ячейке нет. Озонид лития в чистом виде пока не обнаружен, и о его структуре нет предположений. В наших расчетах  $\text{LiO}_2$  рассматривали в симметрии  $D_{2h}^{12}$ ,  $\text{RbO}_2$  —  $D_{4h}^{17}$ , а  $\text{LiO}_3$  —  $C_{2v}^{20}$ .

В табл. 1 приведены расчетные значения параметров кристаллических решеток окислов металлов, полученные методом PWGGA (LDA PZ для  $\text{Rb}_2\text{O}_2$ ) с полной оптимизацией их геометрии. Сопоставление с имеющимися экспериментальными данными (указаны в скобках) показывает, что отклонения в объемах элементарных ячеек не превышают 7%. Так, в  $\text{Li}_2\text{O}_2$  отклонение от экспериментального значения объема [33] составило 2,7%, рассчитанного в [10] — 1,2%. LDA приводит к большим занижениям объемов, вплоть до 18%.

Рассчитаны координаты атомов в элементарной ячейке: в  $\text{Li}_2\text{O}_2$  Li — (1/3, -1/3, 1/4), O — (0, 0, 0), (1/3, -1/3, 0,8539) (в [33] 0,1497); в  $\text{Na}_2\text{O}_2$  Na — (-0,3000, 0, -1/2), (0,3665, 0, 0); O — (0, 0, 0,1758), (1/3, -1/3, 0,3215); в  $\text{K}_2\text{O}_2$  K — (1/4, 0,1554, 1/4), O — (0, 0,0896, 0,9275); в  $\text{Rb}_2\text{O}_2$  Rb — (0, 0,2606, 0), O — (0, 0, 0,3643) (экспериментальные значения соответственно (0, 1/4, 0), (0, 0, 0,374)). В надпероксидах атомы металла занимают позиции в узлах решетки (0, 0, 0), а атомы O: (0,1330, 0,4156, 0) ( $\text{LiO}_2$ ), (0,1243, 0,4256, 0) ( $\text{NaO}_2$ ), (0, 0, 0,4003) ( $\text{KO}_2$ ), (0, 0, 0,4057)

Т а б л и ц а 1

Рассчитанные (в скобках экспериментальные) постоянные решетки  $a, b, c$  (Å), объем  $V_0$  (Å<sup>3</sup>), межатомные расстояния (Å) в окислах щелочных металлов, углы (град.)

M	M <sub>2</sub> O	M <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	MO <sub>2</sub>	MO <sub>3</sub>
Li	$a$ 4,620 (4,619) $V_0$ 24,649 (24,636) O—O 3,267 (3,266) O—Li 2,000 (2,000)	$a$ 3,164 (3,142) $c$ 7,724 (7,65) $V_0$ 66,95 (65,40) O—O 1,605 (1,561) O—Li1 2,147 (2,14) O—Li2 1,995 (1,98)	$a$ 3,992 $b$ 4,877 $c$ 2,961 $V_0$ 57,661 O—O 1,344 O—Li 2,096	$a$ 3,053 $b$ 4,931 $c$ 5,197 $V_0$ 39,13 O1—O23 1,377 O1—Li 2,556 O23—Li 2,155
Na	$a$ 5,503 (5,55) $V_0$ 41,65 (42,74) O—O 3,891 (3,924) O—Na 2,383 (2,403)	$a$ 6,208 (6,220) $c$ 4,517 (4,470) $V_0$ 150,74 (149,77) O1—O1 1,588 (1,490) O2—O2 1,613 (1,490) O1—Na1 2,369 (2,273) O1—Na2 2,410 (2,395) O2—Na1 2,324 (2,392) O2—Na2 2,451 (2,478)	$a$ 4,292 (4,332) $b$ 5,540 (5,540) $c$ 3,447 (3,364) $V_0$ 81,95 (80,73) O—O 1,349 (1,310) O—Na 2,396 (2,365)	$a$ 3,426 (3,507) $b$ 5,285 (5,270) $c$ 5,667 (5,770) $V_0$ 51,32 (53,32) O1—O23 1,367 (1,353) O1—Na 2,812 (2,867) O23—Na 2,379 (2,425)
K	$a$ 6,327 (6,436) $V_0$ 63,328 (66,648) O—O 4,474 (4,551) O—K 2,740 (2,787)	$a$ 6,762 (6,733) $b$ 6,989 (6,996) $c$ 6,361 (6,474) $V_0$ 150,32 (152,48) O—O 1,557 (1,541) O—K 2,658 (2,685)	$a$ 3,899 (4,030) $c$ 6,797 (6,697) $V_0$ 51,67 (54,38) O—O 1,355 (1,306) O—K 2,721 (2,696)	$a$ 8,640 (8,6231) $c$ 7,064 (7,1279) $V_0$ 263,70 (265,01) O1—O23 1,373 (1,345) O1—K1 3,196 (3,215) O1—K2 3,550 (3,551) O23—K1 2,833 (2,850) O23—K2 2,849 (2,862)
Rb	$a$ 6,896 (6,74) $V_0$ 81,98 (76,55) O—O 4,876 (4,766) O—Rb 2,986 (2,919)	$a$ 4,280 (4,201) $b$ 7,076 (7,075) $c$ 5,821 (5,983) $V_0$ 88,14 (88,91) O—O 1,580 (1,508) O—Rb 2,810 (2,848)	$a$ 4,200 $c$ 7,205 $V_0$ 63,547 O—O 1,360 O—Rb 2,923	$a$ 6,720 (6,441) $b$ 5,875 (6,030) $c$ 9,034 (8,746) $\beta$ 124,8 (122,3) $V_0$ 292,83 (287,13) O1—O2 1,393 (1,346) O1—O3 1,380 (1,334) O1—Rb 3,356 (3,058) O2—Rb 2,821 (2,920) O3—Rb 2,950 (2,967)

(RbO<sub>2</sub>). В гипотетическом LiO<sub>3</sub> атом лития занимает позицию (0, 0, 0,5139), а атомы кислорода (0, 0, 0,0221), (0, 0,2303, 0,8721). В озониде натрия координаты атомов: Na (0, 0, 0,5096), O — (0, 0, 0,1339), (0, 0,2144, 0,8786), озониде калия — K (0, 1/2, 1/4), (0, 0, 1/4), O — (0,2820, 0,2180, 0), (0,2512, 0,0621, 0); озониде рубидия: Rb (0,2207, 0,2472, 0,0925), O — (0,2863, 0,7804, 0,4146), (0,3156, 0,7487, 0,0790), (0,1028, 0,9310, 0,3023).

В пероксиде натрия атомы кислорода и натрия объединяются в две подрешетки каждые — в табл. 1 обозначены как O1, O2 и Na1, Na2. Молекулярные ионы образуются в каждой подрешетке, и расстояния между ними составляют примерно 2,9 Å. Каждый атом кислорода O1 (O2)

окружают по три атома натрия из каждой подрешетки Na1 и Na2, тогда как каждый атом Na1 — четыре атома кислорода O2 на расстоянии 2,324 Å и два атома O1 на расстоянии 2,369 Å.

### МЕХАНИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ

Одним из факторов стабильности кристаллической структуры является ее реакция на деформацию, которую можно оценить по значениям упругих постоянных и модулей упругости. В табл. 2 для всех окислов щелочных металлов приведены объемные модули упругости  $B_0$  и упругие постоянные  $C_{ij}$ .

Объемный модуль  $B_0$  измерен экспериментально только для оксида лития, и он равен 89 ГПа. Рассчитанные в [ 5 ]  $B_0$  составляют для  $\text{Li}_2\text{O}$  88,  $\text{Na}_2\text{O}$  62 и  $\text{K}_2\text{O}$  30 ГПа, а в [ 4 ] для LDA (GGA)-приближений получены значения:  $\text{Li}_2\text{O}$  — 101,4 (80,25),  $\text{Na}_2\text{O}$  — 57,79 (47,11),  $\text{K}_2\text{O}$  — 38,92 (26,29),  $\text{Rb}_2\text{O}$  — 34,50 (22,73) ГПа. Величина модуля для  $\text{Li}_2\text{O}_2$  по данным [ 10 ] составляет 98,0 ГПа. Упругие постоянные  $C_{ij}$  ранее вычислены только для оксида и пероксида лития. В  $\text{Li}_2\text{O}$  по данным [ 6 ] (в скобках — эксперимент):  $C_{11} = 213$  (202,0),  $C_{12} = 56$  (21,5),  $C_{44} = 52$  (58,7) ГПа,  $C_{11} - C_{12} = 157$  (180,5) ГПа. В  $\text{Li}_2\text{O}_2$  [ 10 ]  $C_{11}$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{13}$ ,  $C_{33}$ ,  $C_{44}$  равны 207,3, 33,8, 21,5, 358,1, 46,4 ГПа соответственно. Как видно из табл. 2, определенные нами объемные модули упругости и упругие постоянные разумно коррелируют с данными, полученными другими авторами.

Условия механической стабильности кристаллов [ 36 ] приводятся для всех типов симметрии в [ 37 ]. Для кубических кристаллов это  $(C_{11} - C_{12}) > 0$ ,  $C_{11} > 0$ ,  $C_{44} > 0$ ,  $(C_{11} + 2C_{12}) > 0$ ; гексагональных —  $C_{44} > 0$ ,  $C_{11} > |C_{12}|$ ,  $(C_{11} + C_{12})C_{33} > 2C_{13}^2$ ; тетрагональных —  $(C_{11} - C_{12}) > 0$ ,  $(C_{11} + C_{33} - 2C_{13}) > 0$ ,  $C_{11} > 0$ ,  $C_{33} > 0$ ,  $C_{44} > 0$ ,  $C_{66} > 0$ ,  $(2C_{11} + C_{33} + 2C_{12} + 4C_{13}) > 0$ ; орторомбических —  $(C_{11} + C_{22} - 2C_{12}) > 0$ ,  $(C_{11} + C_{33} - 2C_{13}) > 0$ ,  $(C_{22} + C_{33} - 2C_{23}) > 0$ ,  $C_{ij} > 0$  ( $i = 1-6$ ),  $(C_{11} + C_{22} + C_{33} + 2C_{12} + 2C_{13} + 2C_{23}) > 0$ . Кроме того, для всех типов кристаллов должно выполняться  $C_{12}^* < B_0 < C_{11}^*$ , т.е. объемный модуль должен быть больше усредненной по Фойгту упругой постоянной  $C_{12}^*$ , отвечающей деформации сжатия—растяжения без изменения объема, и меньше средней  $C_{11}^*$  для одноосных деформаций.

Т а б л и ц а 2

Объемный модуль упругости  $B_0$  (ГПа) и упругие постоянные  $C_{ij}$  (ГПа) окислов металлов

Окисел	$B_0$	$C_{11}$	$C_{22}$	$C_{33}$	$C_{12}$	$C_{13}$	$C_{23}$	$C_{44}$	$C_{55}$	$C_{66}$
$\text{Li}_2\text{O}$	84,1	212,0			20,1			65,7		
$\text{Na}_2\text{O}$	58,3	120,4			27,3			32,3		
$\text{K}_2\text{O}$	43,1	89,0			20,2			13,1		
$\text{Rb}_2\text{O}$	36,3	75,6			16,6			17,1		
$\text{Li}_2\text{O}_2$	93,9	183,9		322,4	49,5	13,9		42,7		67,2
$\text{Na}_2\text{O}_2$	70,0	120,1		217,2	36,6	24,9		29,4		41,7
$\text{K}_2\text{O}_2$	46,7	91,5	95,5	62,7	28,5	29,1	38,3	38,3	50,0	23,3
$\text{Rb}_2\text{O}_2$	54,3	84,4	88,0	143,7	37,1	21,6	24,8	31,6	25,0	33,8
$\text{LiO}_2$	87,2	253,3	130,9	73,5	120,3	22,8	20,1	26,2	29,5	25,0
$\text{NaO}_2$	59,0	181,6	99,8	63,2	88,0	14,7	1,1	-64,4	30,4	41,4
$\text{KO}_2$	41,3	20,8		232,8	53,3	0,3		7,4		2,8
$\text{RbO}_2$	41,4	-9,9		215,4	86,2	6,9		33,8		-8,6
$\text{LiO}_3$	109,3	93,5	470,0	186,7	19,2	44,7	99,6	56,8	26,6	18,3
$\text{NaO}_3$	71,9	48,2	349,9	160,6	4,7	15,2	89,9	60,3	20,8	27,6
$\text{KO}_3$	65,3	172,4		39,5	84,4	16,7		16,3		52,7
$\text{RbO}_3$	57,5									

Как следует из табл. 2, этим условиям не удовлетворяют:  $\text{NaO}_2$  — упругая постоянная  $C_{44}$ , отвечающая сдвиговой деформации, является отрицательной;  $\text{KO}_2 - C_{12}$  больше, чем  $C_{11}$ , и  $\text{RbO}_2$ , где реализуются оба этих случая. В этой связи следует заметить, что рассмотрение одной лишь механической устойчивости не решает вопроса о действительной структуре кристалла. С другой стороны, известно [1], что температура полного разложения на окись и кислород ромбической фазы  $\text{NaO}_2$  составляет 43 К, тетрагональных  $\text{KO}_2$  — 231 К и  $\text{RbO}_2$  — 196 К. Для сравнения, температура полного разложения на окись и кислород для перекисей лития и натрия составляет 613 и 909 К соответственно, температура разложения озонидов натрия и калия (на надперекись и кислород) — 263 и 333 К соответственно.

Причину такой нестабильности следует искать в особенностях кристаллического строения. Распределение электронной плотности показывает, что в надпероксидах образуются цепочки из чередующихся анионов и катионов с наличием общих контуров. В  $\text{NaO}_2$  эти цепочки лежат в плоскости  $ab$  и ориентированы вдоль оси  $a$ , а в  $\text{KO}_2$  — в плоскости  $bc$  и ориентированы вдоль  $c$ . При этом, в отличие от  $\text{KO}_2$ , в  $\text{NaO}_2$  ось молекулярного иона составляет с осью  $a$  в плоскости  $ab$  некоторый угол. Поэтому при сдвиговой деформации на угол  $\gamma$ , равный  $2,3^\circ$  (упругая постоянная  $C_{44}$ ), атомы кислорода становятся неэквивалентными, и расстояния  $\text{O—O}$  в ионах принимают значения 1,375 и 1,323 Å. В  $\text{KO}_2$  при сжатии вдоль оси  $a$  на 2 % ( $C_{11}$ ) кратчайшие расстояния  $\text{O—O}$  и  $\text{K—O}$  не изменяются, зато уменьшаются расстояния между анионами от 3,432 до 3,401 Å. При деформациях в плоскости  $ab$  эти смещения еще больше, что и обеспечивает большее значение  $C_{12}$  над  $C_{11}$ .

Зависимости усредненных упругих постоянных  $C_{11}^*$  и  $C_{12}^*$  показывают, что в ряду каждого металла они достигают максимального значения на озониде, тогда как  $C_{44}^*$  для лития — на оксиде, натрия — на озониде, а калия и рубидия — на пероксиде. В зависимости от катиона для оксидов — озонидов  $C_{11}^*$  убывает с ростом атомного номера. Модуль всестороннего сжатия  $B_0$  убывает в ряду каждого аниона с увеличением межатомного расстояния  $\text{M—O}$ . Для оксидов и пероксидов такая зависимость близка к линейной, и она может быть хорошо описана соотношением  $B_0 \sim d_{\text{M—O}}^{-3,5}$ .

### ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ

В табл. 3 приведены в единицах  $|e|$  ( $e$  — заряд электрона) эффективные заряды атомов ( $Q$ ) и заселенности перекрытия ( $P$ ) между атомами и их ближайшими соседями. Так, для  $\text{Na}_2\text{O}_2$  различия в избыточных зарядах неэквивалентных в кристаллографическом отношении атомов натрия и кислорода составляют 0,009  $|e|$  и 0,021  $|e|$  соответственно. Во всех окислах заселенности перекрытия между атомами металла и кислорода значительно меньше, чем между атомами кислорода в анионе. Поэтому следует считать, что атомы кислорода в пероксидах, надпероксидах и озонидах образуют устойчивые молекулярные ионы с ковалентной химической связью, а взаимодействие между металлом и анионом носит ионный характер.

Заряды анионов в ряду оксид—озонид лития составляют  $-1,69$ ,  $-1,67$ ,  $-0,93$ ,  $-0,90$   $|e|$ , а в ряду пероксидов лития—рубидия  $-1,69$ ,  $-1,83$ ,  $-1,77$ ,  $-1,51$   $|e|$ . Отличие в зарядах натрия в ряду  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}_2$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{NaO}_3$  составляет 0,073  $|e|$ . Заряд атома кислорода в окислах варьирует от положительного в озонидах до почти  $-2$   $|e|$  в оксидах. Таким образом, способность кислорода изменять свое зарядовое состояние в широких пределах и обуславливает возможность существования значительного круга окислов.

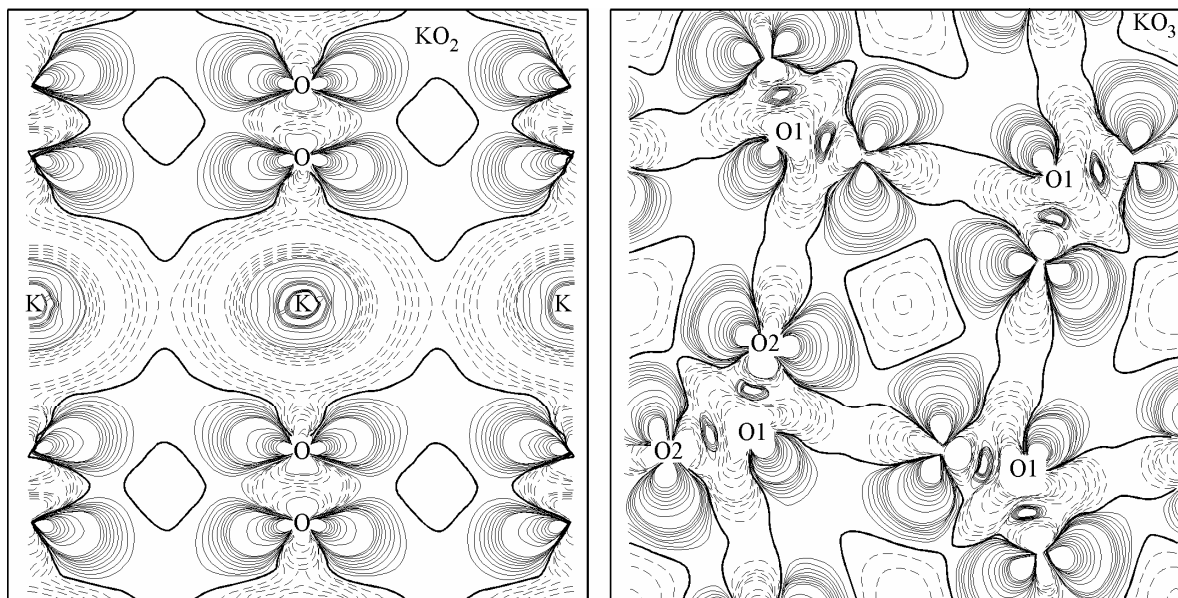
Рассмотрим теперь перераспределение зарядовой плотности, которое происходит при образовании кристаллических окислов из свободных атомов. На рисунке изображены карты деформационной плотности  $\text{KO}_2$  в плоскости  $\{011\}$  и  $\text{KO}_3$  в плоскости  $\{110\}$ . В озониде атомы калия располагаются параллельно указанной плоскости выше и ниже на 1,782 Å. На рисунке пунктиром обозначены контуры отрицательных значений  $\Delta\rho(r)$ , сплошными линиями — положительных и нулевой контур выделен жирным.

Т а б л и ц а 3

Заряды атомов металла  $Q_M$ , кислорода  $Q_O$ , заселенность перекрытия атомов металла-кислорода  $P_{MO}$  и кислород-кислорода  $P_{OO}$  (все в ед.  $|e|$ )

M	M <sub>2</sub> O	M <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	MO <sub>2</sub>	MO <sub>3</sub>
Li	$Q_M$ +0,846	$Q_{M1}$ +0,791, $Q_{M2}$ +0,884	$Q_M$ +0,926	$Q_M$ +0,898
	$Q_O$ -1,691	$Q_O$ -0,837	$Q_O$ -0,463	$Q_{O1}$ +0,086, $Q_{O2}$ -0,492
	$P_{MO}$ 0,006	$P_{M1O}$ 0,012, $P_{M2O}$ 0,008	$P_{MO}$ 0,006	$P_{MO1}$ 0,002, $P_{MO2}$ 0,011
	$P_{OO}$ -0,004	$P_{OO}$ -0,106	$P_{OO}$ -0,041	$P_{O1O2}$ 0,087, $P_{O2O3}$ -0,047
Na	$Q_M$ +0,900	$Q_{M1}$ +0,914, $Q_{M2}$ +0,905	$Q_M$ +0,926	$Q_M$ +0,853
	$Q_O$ -1,800	$Q_{O1}$ -0,924, $Q_{O2}$ -0,903	$Q_O$ -0,463	$Q_{O1}$ +0,052, $Q_{O2}$ -0,452
	$P_{MO}$ 0,005	$P_{M1O2}$ 0,003, $P_{M2O2}$ 0,009	$P_{MO}$ 0,004	$P_{MO1}$ 0,004, $P_{MO2}$ 0,015
	$P_{OO}$ 0,001	$P_{O1O1}$ -0,143, $P_{O2O2}$ -0,173	$P_{OO}$ -0,105	$P_{O1O2}$ 0,055, $P_{O2O3}$ -0,069
K	$Q_M$ +0,847	$Q_M$ +0,884	$Q_M$ +0,945	$Q_M$ +0,862
	$Q_O$ -1,694	$Q_O$ -0,884	$Q_O$ -0,472	$Q_{O1}$ +0,039, $Q_{O2}$ -0,453
	$P_{MO}$ 0,001	$P_{MO}$ -0,004	$P_{MO}$ 0,002	$P_{MO1}$ -0,002, $P_{MO2}$ 0,010
	$P_{OO}$ -0,001	$P_{OO}$ -0,129	$P_{OO}$ -0,184	$P_{O1O2}$ 0,045, $P_{O2O3}$ -0,070
Rb	$Q_M$ +0,993	$Q_M$ +1,000	$Q_M$ +0,915	$Q_M$ +0,786
	$Q_O$ -1,986	$Q_O$ -1,000	$Q_O$ -0,457	$Q_{O1}$ +0,045, $Q_{O2}$ -0,429
	$P_{MO}$ -0,029	$P_{MO}$ -0,016	$P_{MO}$ 0,001	$Q_{O3}$ -0,402
	$P_{OO}$ 0,000	$P_{OO}$ -0,205	$P_{OO}$ -0,117	$P_{MO1}$ 0,008, $P_{MO23}$ 0,014 $P_{O1O2}$ 0,104, $P_{O1O3}$ 0,115 $P_{O2O3}$ -0,063

Электронный заряд вытекает из внешних областей атомов калия, обеспечивая ему эффективный положительный заряд, и натекает в область атомов кислорода, которые, как это хорошо видно, образуют молекулярные ионы  $O_2^{-0,945}$  и  $O_3^{-0,862}$ . Внутри первого заряд вытекает из об-



Распределение деформационной плотности в  $KO_2$  (слева) и  $KO_3$  (справа)

ласти вдоль линии связи O—O и натекает в область в форме тора, ориентированного перпендикулярно этой линии. Таким образом, химическая связь имеет выраженный ковалентный характер  $\pi$ -типа. В  $\text{KO}_3$  для двух эквивалентных атомов кислорода O2 и O3 избыточный заряд также находится в области деформированного тора, но, в отличие от надпероксида, имеется очень слабый максимум  $\Delta\rho(r)$  на линиях O1—O2 и O1—O3, поэтому мы полагаем, что здесь помимо  $\pi$ -имеется слабая  $\sigma$ -составляющая ковалентной химической связи.

Рассмотрим механизм образования химической связи с точки зрения подрешеток [12, 13] на примере  $\text{KO}_3$ . Подрешетки кислорода и калия получаются из кристаллической путем удаления из последней соответственно калия и кислорода. При этом подрешетки электронейтральные и их симметрия совпадает с кристаллической. Образование молекулы озонида происходит уже в подрешетке кислорода. Заряд атома O1 в ней равен  $+0,169 |e|$ , а заселенность перекрытия  $P_{\text{O1O2}}$  равна  $0,094 |e|$ , тогда как  $P_{\text{O2O3}} -0,062 |e|$ . Перекрытие внешних электронных оболочек атомов в подрешетке калия с заселенностью  $P_{\text{KK}}$ , равной  $0,051 |e|$ , приводит к тому, что валентные электроны практически полностью передаются в области анионов, где и распределяются таким образом, что заряд O1 становится равным  $+0,039 |e|$ , а O2 и O3  $-0,453 |e|$ . Это приводит к взаимодействию ионов разного знака с заселенностью перекрытия  $P_{\text{O1O2}}$  и  $P_{\text{O2O3}}$ , равной  $0,045$  и  $-0,070 |e|$  соответственно. Энергия взаимодействия подрешеток, вычисленная как разность их полных энергий на одну молекулу, составила для  $\text{KO}_3 -0,3859$  ат. ед. (в  $\text{KO}_2 -0,3904$  ат. ед.).

Экспериментальные исследования деформационной плотности выполнены в [7]. Отличительной особенностью полученных здесь карт является отсутствие избыточного заряда внутри озонид-иона. Небольшая его часть появляется только на расстоянии  $0,5 \text{ \AA}$  от анионной плоскости. Заряд также вытекает из области вдоль линии O2—O3, но наблюдаются общие контуры плотности в перпендикулярной плоскости. Сопоставление карт на рисунке и экспериментальных показывает, что имеется хорошее совпадение теоретических и экспериментальных деформационных плотностей и это прежде всего касается форм областей избыточного электронного заряда, в частности, за атомом O1.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом линейной комбинации атомных орбиталей с градиентной аппроксимацией обменно-корреляционного функционала электронной плотности программным кодом CRYSTAL06 путем оптимизации геометрии кристаллических решеток  $\text{M}_2\text{O}$ ,  $\text{M}_2\text{O}_2$ ,  $\text{MO}_2$ ,  $\text{MO}_3$  ( $\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$ ) вычислены параметры элементарных ячеек и координаты атомов в них, в том числе ранее неизвестных для  $\text{LiO}_2$  и  $\text{RbO}_2$  надпероксидов лития, рубидия и гипотетического  $\text{LiO}_3$ .

Из зависимостей полной энергии от деформаций вычислены модули всестороннего сжатия и упругие постоянные  $C_{ij}$ . Механическая стабильность кристаллов определяется условиями, накладываемыми на  $C_{ij}$ , и они не выполняются для  $\text{MO}_2$  ( $\text{M} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$ ), что обусловлено особенностями их кристаллического строения и химической связи.

Рассчитаны эффективные заряды атомов и заселенности перекрытия их с ближайшими соседями, а также карты распределения деформационной плотности. Показано, что во всех оксидах, кроме оксидов, образуются молекулярные ионы кислорода  $\text{O}_2$  и  $\text{O}_3$  с зарядами, близкими к  $-2 |e|$  в пероксидах,  $-1 |e|$  в надоксидах и озонидах. Низкая заселенность перекрытия между анионом и катионом свидетельствует об ионном характере взаимодействия между ними. Химическая связь в анионе имеет ковалентный характер  $\pi$ -типа. Отличительной особенностью ее образования является переток заряда из связевой в тороидальную область с центром на кислороде перпендикулярно линии O—O.

Работа поддержана проектом № 2.1.1/1230 АБЦП "Развитие научного потенциала высшей школы (2009-2010 годы)".



## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Вольнов Н.К. Перекисные соединения щелочных металлов. – М.: Наука, 1980.
2. Mikajlo E.A., Dorsett H.E., Ford M.J. // J. Chem. Phys. – 2004. – **120**, N 22. – P. 10799 – 10806.
3. Cancarevie Z., Schon J.C., Jansen M. // Phys. Rev. B. – 2006. – **73**, N 224114.
4. Moakafi M., Khenata R., Bouhemadou A. et. al. // Eur. Phys. J. – 2008. – **64B**. – P. 35 – 42.
5. Baumeier B., Kruger P., Pollmann J., Vajenine G.V. // Phys. Rev. B. – 2008. – **78**, N 125111.
6. Goel P., Choudhury N., Chaplot S.L. // Phys. Rev. B. – 2004. – **70**, N 174307.
7. Kellersohn T., Korber N., Jansen M. // J. Amer. Chem. Soc. – 1993. – **115**. – P. 11254 – 11258.
8. Klein W., Armbruster K., Jansen M. // Chem. Commun. – 1998. – **7**. – P. 707 – 708.
9. Cota L.G., De La Mora P. // Acta Crystallogr. B. – 2005. – **51**. – P. 133 – 136.
10. Wu H., Zhang H., Cheng X., Cai L. // Philosophical Magazine. – 2007. – **87**, N 23. – P. 3373 – 3383.
11. Журавлев Ю.Н., Басалаев Ю.М., Поплавной А.С. // Теорет. и эксперим. химия. – 2003. – **39**, № 2. – С. 72 – 78.
12. Журавлев Ю.Н., Поплавной А.С. // Журн. структур. химии. – 2001. – **42**, № 6. – С. 1056 – 1063.
13. Журавлев Ю.Н., Поплавной А.С. // Журн. структур. химии. – 2003. – **44**, № 2. – С. 216 – 222.
14. Журавлев Ю.Н., Кравченко Н.Г., Оболонская О.С. // Хим. физика. – 2010. – **29**, № 1. – С. 11 – 19.
15. Dovesi R., Saunders V.R., Roetti C., Orlando R., Zicovich-Wilson C.M., Pascale F., Civalieri B., Doll K., Harrison N.M., Bush L.J., D'Aroo Ph., Llunell M. CRYSTAL06 User's Manual. – Torino: University of Torino, 2006.
16. Schmidt M.W., Baldrige K.K., Boatz J.A. et. al. // J. Comput. Chem. – 1993. – **14**. – P. 1347 – 1359.
17. Becke A.D. // J. Chem. Phys. – 1993. – **98**. – P. 5648 – 5656.
18. Слэтер Дж. Методы самосогласованного поля для молекул и твердых тел. – М.: Мир, 1978.
19. Perdew J.P., Zunger A. // Phys. Rev. B. – 1981. – **23**. – P. 5048 – 5079.
20. Perdew J.P., Wang Y. // Phys. Rev. B. – 1986. – **33**. – P. 8800 – 8802.
21. Perdew J.P., Wang Y. // Phys. Rev. B. – 1992. – **45**. – P. 13244 – 13248.
22. Интернет-ресурс [http://crystal.unito.it/Basis\\_Sets/ptable.html](http://crystal.unito.it/Basis_Sets/ptable.html)
23. Bredow T., Jig K., Evarestov R.A. // Phys. Stat. Sol. B. – 2006. – **243**. – P. R10 – R12.
24. Cora F. // Mol. Phys. – 2005. – **103**. – P. 2483 – 2496.
25. Gatti C., Saunders V.R., Roetti C. // J. Chem. Phys. – 1994. – **101**. – P. 10686 – 10696.
26. Corno M., Busco C., Civalieri B., Ugliengo P. // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2006. – **8**. – P. 2464 – 2472.
27. Beckstein O., Klepeis J.E., Hart G.L.W., Pankratov O. // Phys. Rev. B. – 2001. – **63**, N 134112.
28. Шейн И.Р., Куйко В.С., Макурин Ю.Н. и др. // Физика тверд. тела. – 2007. – **49**, № 6. – С. 1015 – 1020.
29. Mehl M.J., Osburn J.E., Papaconstantopoulos D.A., Klein B.M. // Phys. Rev. B. – 1990. – **41**, N 15. – P. 10311 – 10323.
30. Jansen M., Schnick W. // ANCEA. – 1985. – **97**. – P. 48 – 49.
31. Ziegler M., Rosenfeld M., Kaenzig W., Fischer P. // HPACA. – 1976. – **49**. – P. 57 – 90.
32. Bremm T., Jansen K. // ZAACA. – 1992. – **21**. – P. 64 – 66.
33. Foepl H. // ZAACA. – 1957. – **291**. – P. 12 – 50.
34. Tallman R.L., Magrave J.L., Bailey S.W. // J. Amer. Chem. Soc. – 1957. – **79**. – P. 2979 – 2980.
35. Wyckoff R. Crystal Structure. – New York: Interscience, 1963.
36. Борн М., Кунь Х. Динамическая теория кристаллических решеток. – М.: Изд-во иностр. лит, 1958.
37. Wu Z., Zhao E., Xiang H., Hao X. et. al. // Phys. Rev. B. – 2007. – **76**, N 054115.