

УДК 541.16

**СТРУКТУРНЫЕ, ЭЛЕКТРОННЫЕ СВОЙСТВА И ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ
В ПРОТОНИРОВАННЫХ МЕТАЛЛАТАХ ЛИТИЯ $\text{Li}_{2-x}\text{H}_x\text{MO}_3$ ($\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Sn}$)**

© 2011 И.Р. Шеин*, Т.А. Денисова, Я.В. Бакланова, А.Л. Ивановский

Учреждение Российской академии наук Институт химии твердого тела УрО РАН, Екатеринбург

Статья поступила 6 сентября 2010 г.

В рамках теории функционала плотности (DFT) *ab initio* методом молекулярной динамики (код SIESTA) исследованы особенности структурных, электронных свойств и химической связи в металлатах лития Li_2MO_3 ($\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Sn}$) и для их протонированных форм $\text{Li}_{2-x}\text{H}_x\text{MO}_3$ при всех возможных вариантах замещений $\text{H}^+ \rightarrow \text{Li}^+$. С использованием рассчитанных величин заселенностей перекрывания кристаллических орбиталей и энергий формирования $\text{Li}_{2-x}\text{H}_x\text{MO}_3$ обсуждаются наиболее предпочтительные варианты замещений $\text{H}^+ \rightarrow \text{Li}^+$ в металлатах Li_2MO_3 .

Ключевые слова: металлаты лития Li_2MO_3 ($\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Sn}$), протонирование, структурные, электронные свойства, химическая связь, *ab initio* расчеты.

ВВЕДЕНИЕ

Металлаты лития Li_2MO_3 ($\text{M} = \text{Sn}, \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Mo}, \text{Pd}$ и т.д.) вызывают большой интерес как литиевые проводники и перспективные материалы для ядерных реакторов [1—3].

При обработке Li_2MO_3 ($\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}$) водными растворами кислот ионы Li^+ могут замещаться на ионы водорода [4—6]. Обмен протекает с образованием протонированных форм $\text{Li}_{2-x}\text{H}_x\text{MO}_3$ ($0 < x \leq 2$), при этом полное замещение ионов лития возможно только для низкотемпературных фаз Li_2MO_3 , полученных при отжиге не выше 700 °С. Как показали последние исследования [6—8], для кристаллической структуры этих фаз характерны дефекты упаковки слоев LiM_2 вдоль оси *c*, что, по-видимому, и приводит к увеличению подвижности ионов лития.

Как следует из имеющихся экспериментов [3—8], частичное замещение ионов лития на ионы водорода приводит к заметному изменению кристаллической структуры соединений и сопровождается формированием центров сорбции поливалентных катионов.

Вместе с тем сведения о влиянии замещения $\text{H}^+ \rightarrow \text{Li}^+$ на электронные свойства и особенности межатомных взаимодействий в протонированных металлатах лития до последнего времени ограничивались данными для модельной системы $\text{Li}_{1,75}\text{H}_{0,25}\text{TiO}_3$, полученными в рамках линейризованного метода *muffin-tin* орбиталей — сильной связи (LMTO-TB) [9].

В настоящей работе представлены результаты систематических *ab initio* расчетов металлатов лития Li_2MO_3 ($\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Sn}$) и их протонированных форм $\text{Li}_{2-x}\text{H}_x\text{MO}_3$. Полученные результаты позволяют выявить особенности структурных, электронных свойств, энергий формирования и параметров химической связи для $\text{Li}_{2-x}\text{H}_x\text{MO}_3$ в зависимости от (i) типа металла *M* и (ii) позиций замещения $\text{H}^+ \rightarrow \text{Li}^+$ в структуре металлатов Li_2MO_3 .

* E-mail: shein@ihim.uran.ru

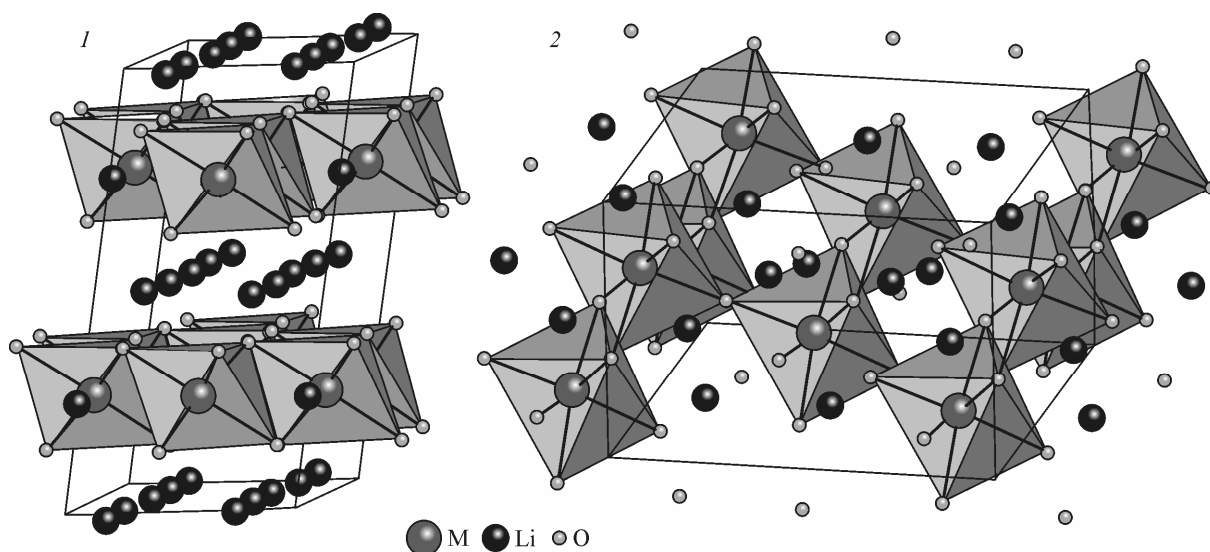


Рис. 1. Фрагменты кристаллической структуры металлотов лития Li_2MO_3 : $\text{M} = \text{Ti}$ и Sn (1), $\text{M} = \text{Zr}$ (2)

МОДЕЛИ И МЕТОДИКА РАСЧЕТОВ

Расчеты моноклинных (простр. группа $C2/c$, рис. 1) металлотов лития Li_2MO_3 ($\text{M} = \text{Ti}$, Zr , Sn) проведены с использованием 24-атомных (для Li_2TiO_3 и Li_2SnO_3) и 12-атомной (для Li_2ZrO_3) ячеек. Равновесные позиции атомов определялись из расчетов минимума полной энергии систем при фиксированных экспериментальных постоянных решеток: $a = 5,4218$, $b = 9,0216$, $c = 5,4187$ Å, $\beta = 112,709^\circ$ для Li_2ZrO_3 ; $a = 5,041$, $b = 8,806$, $c = 9,727$ Å, $\beta = 100,008^\circ$ для Li_2TiO_3 и $a = 5,290$, $b = 9,190$, $c = 10,030$ Å, $\beta = 100,1^\circ$ для Li_2SnO_3 [10–12].

При моделировании протонированных форм Li_2MO_3 ($\text{Li}_{2-x}\text{H}_x\text{MO}_3$) использовали 24-атомные ячейки и выполняли анализ всех возможных вариантов замещения атомами водорода неэквивалентных позиций атомов Li. Для Li_2ZrO_3 , где атомы лития (Li1 и Li2) занимают позиции типа $4e$, атом H помещали в позицию атома Li1 или Li2 (в ячейке). Для Li_2TiO_3 и Li_2SnO_3 , где атомы лития находятся в позициях $8f$ (Li1), $4d$ (Li2) и $4e$ (Li3) (табл. 1), ион водорода помещали, соответственно, в эти позиции: Li1, Li2 или Li3. Выбранные модели замещения соответствуют номинальной стехиометрии протонированных металлотов $\text{Li}_{1,75}\text{H}_{0,25}\text{MO}_3$.

Расчеты проведены в рамках теории функционала плотности (DFT) *ab initio* методом молекулярной динамики (МД), код SIESTA [13], где псевдоатомные орбитали строятся с помощью первопринципных нормосохраняющих псевдопотенциалов [14]. Обменно-корреляционный потенциал выбран в форме градиентной аппроксимации (GGA) [15].

Расчеты полных энергий и сил, действующих на каждый атом, проведены с точностью 0,1 мэВ и 0,5 мэВ/Å соответственно. Использованы следующие радиусы *cutoff* для атомных орбиталей (ат. ед.): Li ($2s$) — 2,00, ($2p$) — 2,25; O ($2s$) — 1,10, ($2p$) — 1,10; Ti ($4s$) — 2,51, ($4p$) — 2,96, ($3d$) — 2,25; Sn ($5s$) — 2,34, ($5p$) — 2,49, ($5d$) — 2,49; Zr ($5s$) — 2,82, ($5p$) — 3,04, ($4d$) — 2,82 и для H — 1,25 ат. ед. Кроме того, при построении псевдоатомных орбиталей для Li_2SnO_3 в валентный базис включены также Sn ($4d$) функции. Все расчеты выполнялись в двойном *zeta*-базисе с учетом зарядовой поляризации; использована энергия *cutoff* $E = 300$ эВ. Равновесные позиции атомов определяли по минимуму полной энергии по алгоритму Парринелло-Рамана [16].

В результате для фаз Li_2MO_3 и $\text{Li}_{2-x}\text{H}_x\text{MO}_3$ получены равновесные позиции атомов, энергии формирования, полные плотности состояний (ПС), карты зарядовых плотностей и заселенности межатомных связей (заселенности перекрывания кристаллических орбиталей — ЗПКО), рассчитанных через интегралы перекрывания в формализме Малликена.

Т а б л и ц а 1

Рассчитанные позиции атомов в структуре металлотов лития Li_2MO_3 (M = Ti, Zr, Sn)

Металлат лития	Атом	Тип позиции	Атомные координаты *			
Li_2ZrO_3	Zr	4e	0	0,0900 (0,0916)	1/4	
	O1	4d	1/4	1/4	1/2	
	O2	8f	0,2694 (0,2721)	0,5798 (0,5754)	0,4813 (0,4863)	
	Li1	4e	0	0,4191 (0,423)	1/4	
	Li2	4e	0	0,7354 (0,742)	1/4	
Li_2TiO_3	Ti1	4e	0	0,4112 (0,415)	1/4	
	Ti2	4e	0	0,7510 (0,747)	1/4	
	O1	8f	0,1396 (0,141)	0,2611 (0,265)	0,1356 (0,138)	
	O2	8f	0,0996 (0,102)	0,5879 (0,586)	0,1353 (0,138)	
	O3	8f	0,1357 (0,138)	0,9106 (0,906)	0,1311 (0,135)	
	Li1	8f	0,2354 (0,238)	0,0812 (0,077)	-0,0011 (0,000)	
	Li2	4d	1/4	1/4	1/2	
	Li3	4e	0	0,0398 (0,045)	1/4	
	Li_2SnO_3	Sn1	4e	0	0,4212 (0,4165)	1/4
		Sn2	4e	0	0,7498 (0,7508)	1/4
O1		8f	0,1352 (0,1337)	0,2605 (0,2597)	0,1342 (0,1333)	
O2		8f	0,1087 (0,1102)	0,5811 (0,5844)	0,1350 (0,1342)	
O3		8f	0,1339 (0,1346)	0,9107 (0,9092)	0,1313 (0,1329)	
Li1		8f	0,2341 (0,239)	0,0808 (0,078)	0,0023 (-0,001)	
Li2		4d	1/4	1/4	1/2	
Li3		4e	0	0,0798 (0,083)	1/4	

* В скобках — экспериментальные данные [10—12].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Основные результаты расчетов представлены в табл. 1—6 и на рис. 2 и 3 и позволяют сделать следующие основные заключения.

Структурные характеристики. Результаты, представленные в табл. 1, показывают, что для базисных фаз — металлотов лития Li_2MO_3 — наши расчеты хорошо воспроизводят имеющиеся структурные данные [10—12]. Для протонированных металлотов $\text{Li}_{2-x}\text{H}_x\text{MO}_3$ получено, что протоны, замещающие ионы лития, заметно смещаются из позиций замещений (Li1—Li3)

Т а б л и ц а 2

Минимальные расстояния Li—O и H—O (Å) в Li_2MO_3 (M = Ti, Zr, Sn) и $\text{Li}_{1,75}\text{H}_{0,25}\text{MO}_3$ по данным расчетов

Расстояние	Li—O	H—O	Расстояние	Li—O	H—O	Расстояние	Li—O	H—O
Li_2ZrO_3 ($\text{Li}_{1,75}\text{H}_{0,25}\text{ZrO}_3$)			Li_2TiO_3 ($\text{Li}_{1,75}\text{H}_{0,25}\text{TiO}_3$)			Li_2SnO_3 ($\text{Li}_{1,75}\text{H}_{0,25}\text{SnO}_3$)		
Li1(H)—O*	2,063	1,019	Li1(H)—O	2,100	1,024	Li1(H)—O	2,174	1,131
Li2(H)—O	2,121	1,065	Li2(H)—O	2,073	1,023	Li2(H)—O	2,128	1,114
			Li3(H)—O	2,051	1,017	Li3(H)—O	2,115	1,024

* Типы позиций Li1, Li2 и Li3 см. табл. 1.

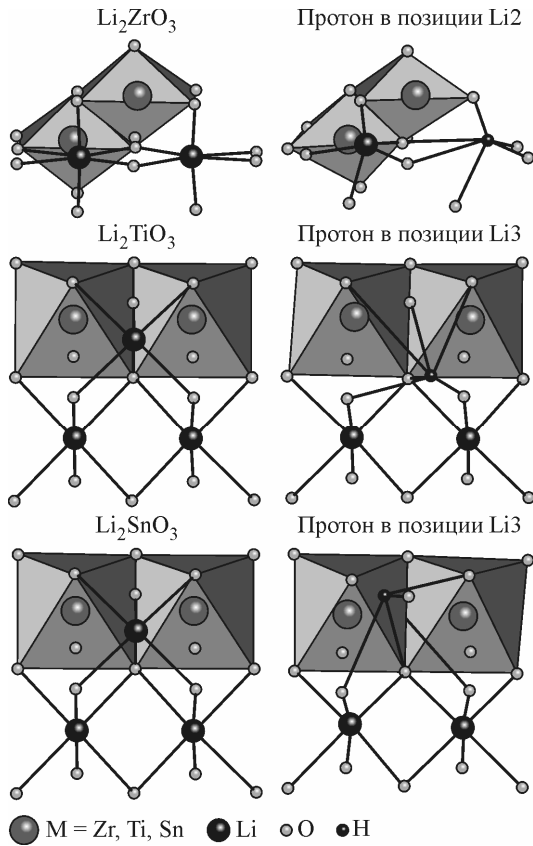


Рис. 2. Структура ближайшего окружения атомов Li в Li_2MO_3 ($M = \text{Ti, Zr, Sn}$, слева) и ее искажения при замещениях $\text{H}^+ \rightarrow \text{Li}^+$ в указанных позициях (справа)

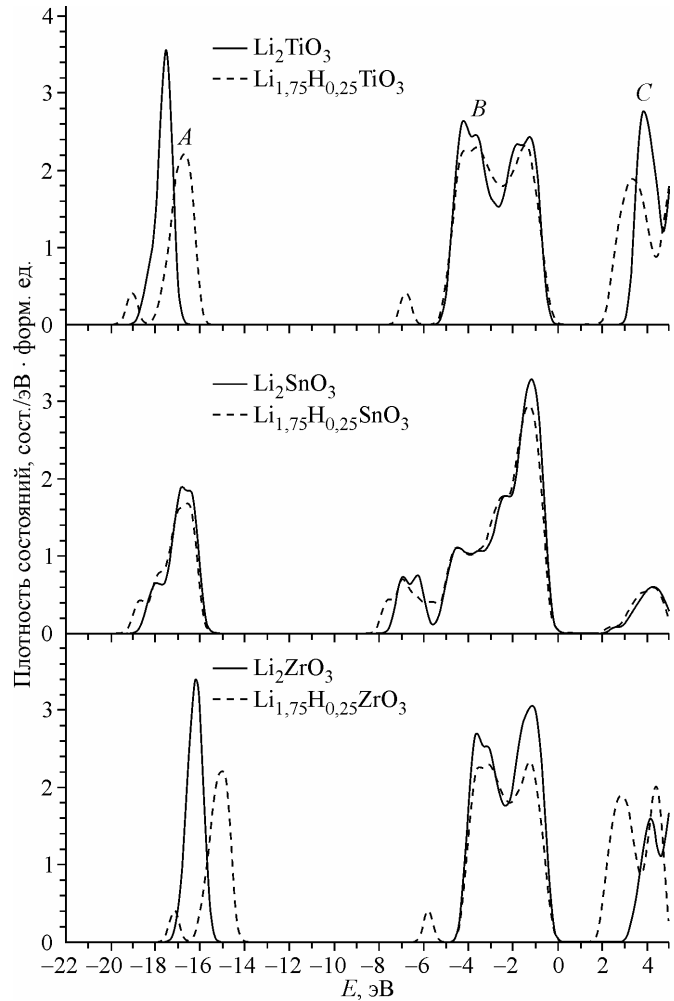


Рис. 3. Полные плотности состояний металлов лития Li_2MO_3 ($M = \text{Ti, Zr, Sn}$) и их протонированных форм $\text{Li}_{1,75}\text{H}_{0,25}\text{MO}_3$ ($M = \text{Ti, Zr, Sn}$) для наиболее энергетически выгодных позиций замещения (см. текст). Уровень Ферми $E_F = 0$ эВ

таким образом, что длины связей H—O (в октаэдрах $\{\text{HO}_6\}$) становятся существенно различными. При этом протон оказывается сдвинут к одному из атомов кислорода (в октаэдрах $\{\text{H}^+\text{O}_6\}$) таким образом, что можно предположить образование в составе $\text{Li}_{2-x}\text{H}_x\text{MO}_3$ гидроксильных OH-групп. Этот эффект наглядно иллюстрируется на рис. 2; в табл. 2 приведены рассчитанные минимальные расстояния H—O в $\text{Li}_{2-x}\text{H}_x\text{MO}_3$ для всех возможных типов замещений $\text{H}^+ \rightarrow \text{Li}^+$. Указанные структурные искажения непосредственно связаны с электронно-энергетическими характеристиками и особенностями формирования межатомных связей в $\text{Li}_{2-x}\text{H}_x\text{MO}_3$ (см. ниже).

Энергия формирования. Для определения относительной стабильности металлов Li_2MO_3 и соответствующих протонированных форм $\text{Li}_{1,75}\text{H}_{0,25}\text{MO}_3$ проведены численные оценки их энергий формирования (E_{form}) по отношению к соответствующим бинарным фазам.

Для Li_2MO_3 эти величины рассчитывались как

$$E_{\text{form}} = E^{\text{tot}}(\text{Li}_2\text{MO}_3) - \{E^{\text{tot}}(\text{Li}_2\text{O}) + E^{\text{tot}}(\text{MO}_2)\};$$

для протонированных металлов как

$$E_{\text{form}} = E^{\text{tot}}(\text{Li}_{1,75}\text{H}_{0,25}\text{MO}_3) - \{0,875E^{\text{tot}}(\text{Li}_2\text{O}) + 0,125E^{\text{tot}}(\text{H}_2\text{O}) + E^{\text{tot}}(\text{MO}_2)\}.$$

Т а б л и ц а 3

Энергии формирования ($-E_{\text{form}}$, эВ/форм. ед.) металлатов лития Li_2MO_3 ($M = \text{Ti, Zr, Sn}$) и протонированных форм $\text{Li}_{1,75}\text{H}_{0,25}\text{MO}_3$ в зависимости от позиций атомов водорода

Li_2ZrO_3	$\text{Li}_{1,75}\text{H}_{0,25}\text{ZrO}_3$			Li_2TiO_3	$\text{Li}_{1,75}\text{H}_{0,25}\text{TiO}_3$			Li_2SnO_3	$\text{Li}_{1,75}\text{H}_{0,25}\text{SnO}_3$		
	Li1 *	Li2	Li3		Li1	Li2	Li3		Li1	Li2	Li3
1,62	1,68	1,64	—	1,22	1,31	1,31	1,35	1,07	1,09	1,05	1,05

* Типы позиций замещения $\text{H}^+ \rightarrow \text{Li}^+$, см. текст.

Здесь E^{tot} — полные электронные энергии соответствующих систем, полученные в самосогласованных расчетах.

Из данных табл. 3 следует, что стабильность Li_2MO_3 (по отношению к механической смеси исходных фаз — Li_2O и MO_2) уменьшается в ряду $\text{Li}_2\text{ZrO}_3 > \text{Li}_2\text{TiO}_3 > \text{Li}_2\text{SnO}_3$, и данная последовательность сохраняется для их протонированных форм: $\text{Li}_{1,75}\text{H}_{0,25}\text{ZrO}_3 > \text{Li}_{1,75}\text{H}_{0,25}\text{TiO}_3 > \text{Li}_{1,75}\text{H}_{0,25}\text{SnO}_3$.

Кроме того, для каждой из рассчитанных фаз $\text{Li}_{1,75}\text{H}_{0,25}\text{MO}_3$ величины E_{form} позволяют указать вариант замещения $\text{H}^+ \rightarrow \text{Li}^+$, соответствующий минимальной энергии системы. Тогда, согласно данным табл. 3, наиболее вероятными позициями замещения $\text{H}^+ \rightarrow \text{Li}^+$ для $\text{Li}_{1,75}\text{H}_{0,25}\text{ZrO}_3$ являются позиции Li1, для $\text{Li}_{1,75}\text{H}_{0,25}\text{TiO}_3$ — позиции Li3 и для $\text{Li}_{1,75}\text{H}_{0,25}\text{SnO}_3$ — позиции Li1.

Электронная структура. На рис. 3 представлены полные плотности состояний (ПС) металлатов лития и их протонированных форм $\text{Li}_{1,75}\text{H}_{0,25}\text{MO}_3$ для наиболее энергетически выгодных позиций замещения $\text{H}^+ \rightarrow \text{Li}^+$, см. выше.

Видно, что фазы Li_2MO_3 имеют в целом сходное строение валентной зоны, образованной двумя полосами электронных состояний — A и B (см. рис. 3), которые, в свою очередь, составлены в основном вкладами $\text{O}2s$ - и $\text{O}2p$ -состояний соответственно. Все изученные металлаты лития являются широкозонными полупроводниками. Например, рассчитанная нами величина запрещенной щели (ЗЩ) Li_2TiO_3 составляет около 3,5 эВ, что (с учетом хорошо известной особенности вычислительных схем, использующих GGA приближение, приводящей к занижению величин ЗЩ) разумно согласуется с имеющимися экспериментальными данными: 3,9 эВ [17]. Согласно нашим расчетам, в ряду металлатов Li_2MO_3 ЗЩ уменьшается в последовательности: Li_2TiO_3 (3,5 эВ) $>$ Li_2ZrO_3 (2,9 эВ) $>$ Li_2SnO_3 (1,9 эВ).

Получено, что для $\text{Li}_{1,75}\text{H}_{0,25}\text{MO}_3$ частичное замещение $\text{H} \rightarrow \text{Li}$ приводит к некоторым искажениям профиля ПС валентных полос исходных фаз Li_2MO_3 (за счет структурных искажений и изменения состава ближайшего окружения части атомов кислорода в $\text{Li}_{1,75}\text{H}_{0,25}\text{MO}_3$). Кроме того, в спектре возникают дополнительные $\text{H}1s$ -подобные состояния вблизи нижнего края $\text{O}2p$ полосы (см. рис. 3).

Наиболее интересный эффект при протонировании металлатов лития связан с изменением их ЗЩ. Согласно расчетам, при протонировании Li_2TiO_3 и Li_2ZrO_3 их ЗЩ существенно уменьшаются, тогда как частичное замещение $\text{H}^+ \rightarrow \text{Li}^+$ для Li_2SnO_3 практически не меняет ЗЩ этой фазы. В результате для протонированных металлатов их ЗЩ уменьшается в последовательности: $\text{Li}_{1,75}\text{H}_{0,25}\text{TiO}_3$ (2,2 эВ) $>$ $\text{Li}_{1,75}\text{H}_{0,25}\text{SnO}_3$ (1,9 эВ) $>$ $\text{Li}_{1,75}\text{H}_{0,25}\text{ZrO}_3$ (1,5 эВ).

Химическая связь. В табл. 4 приведены величины ЗПКО в Li_2MO_3 . Видно, что наиболее сильными ковалентными связями в этих фазах являются связи $M-O$, тогда как ЗПКО $\text{Li}-O$ много меньше. В свою очередь, максимальные величины ЗПКО $M-O$ возникают в Li_2ZrO_3 , минимальные — в Li_2SnO_3 , тогда как величины ЗПКО $\text{Li}-O$ во всех Li_2MO_3 фазах оказываются сравнимыми. Таким образом, установленная на основе расчетов E_{form} относительная устойчивость металлатов ($\text{Li}_2\text{ZrO}_3 > \text{Li}_2\text{TiO}_3 > \text{Li}_2\text{SnO}_3$, см. выше) может быть объяснена изменением величин заселенности связей $M-O$ в ряду этих соединений.

Т а б л и ц а 4

Заселенности перекрытия кристаллических орбиталей (ЗПКО, 10^{-3} е)
для металлатов лития Li_2MO_3 (M = Ti, Zr, Sn)

Тип связи *	ЗПКО			Тип связи *	ЗПКО		
	Li_2TiO_3	Li_2ZrO_3	Li_2SnO_3		Li_2TiO_3	Li_2ZrO_3	Li_2SnO_3
M1—O ₆	229,8	240,2	146,3	Li1—O ₆	99,0	86,8	99,2
M2—O ₆	228,3	240,2	147,7	Li2—O ₆	99,2	85,7	98,7
				Li3—O ₆	106,8	—	105

* См. текст.

Расчеты показали, что, по сравнению с Li_2MO_3 , для их протонированных форм $\text{Li}_{1,75}\text{H}_{0,25}\text{MO}_3$ происходит существенное перераспределение электронной плотности, которое зависит как от типа металла M, так и от типа позиции замещения $\text{H} \rightarrow \text{Li}$.

Как следует из сравнения величин ЗПКО, приведенных в табл. 4 и 5, введение протонов в структуру Li_2MO_3 заметно влияет на заселенности связей M—O и Li—O, причем наблюдается рост ЗПКО как связей M—O, так и Li—O. Исключение составляет $\text{Li}_{1,75}\text{H}_{0,25}\text{TiO}_3$, где при размещении протона в позиции Li1 средняя величина ЗПКО Li2—O₆ уменьшается на ~6,5 %. Можно заключить, что замещение $\text{H}^+ \rightarrow \text{Li1}$ приводит к ослаблению "оставшихся" связей Li—O. Это создает предпосылки для дальнейшего замещения ионов лития на протоны. Некоторое уменьшение средних величин ЗПКО Li—O₆ получено также для $\text{Li}_{1,75}\text{H}_{0,75}\text{SnO}_3$, когда протоны находятся в позициях Li1 и Li2, и только в случае размещения атомов водорода в позициях Li3 наблюдается противоположный эффект. Кроме того, особенностью $\text{Li}_{1,75}\text{H}_{0,75}\text{SnO}_3$ по сравне-

Т а б л и ц а 5

Заселенности перекрытия кристаллических орбиталей (ЗПКО, 10^{-3} е) для протонированных металлатов лития $\text{Li}_{1,75}\text{H}_{0,25}\text{MO}_3$ (M = Ti, Zr, Sn) в зависимости от позиций атомов водорода

Фаза	Тип связи *	Тип позиций замещения $\text{H} \rightarrow \text{Li}$		
		$\text{H}^+ \rightarrow \text{Li1}$	$\text{H}^+ \rightarrow \text{Li2}$	$\text{H}^+ \rightarrow \text{Li3}$
$\text{Li}_{1,75}\text{H}_{0,25}\text{ZrO}_3$	Zr2—O ₆	241	237	—
	Zr1—O ₆	248	245	—
	(Li1,H1)—O ₆	50 **	102	—
	(Li2,H2)—O ₆	92	52	—
$\text{Li}_{1,75}\text{H}_{0,25}\text{TiO}_3$	Ti2—O ₆	253	230	252
	Ti1—O ₆	248	226	240
	(Li1,H1)—O ₆	21	107	105
	(Li2,H2)—O ₆	92	54	99
	(Li3,H3)—O ₆	109	109	53
$\text{Li}_{1,75}\text{H}_{0,25}\text{SnO}_3$	Sn2—O ₆	162	168	164
	Sn1—O ₆	149	126	153
	(Li1,H1)—O ₆	56	84	101
	(Li2,H2)—O ₆	75	54	102
	(Li3,H3)—O ₆	104	94	41

* См. текст.

** Выделены значения ЗПКО H—O.

Т а б л и ц а 6

Заселенности перекрывания кристаллических орбиталей (ЗПКО, $10^{-3} e$) для парных связей $\text{H}-\text{O}$ (в октаэдрах $\{\text{H}^+\text{O}_6\}$) для протонированных металлатов лития $\text{Li}_{1,75}\text{H}_{0,25}\text{MO}_3$ ($M = \text{Ti, Zr, Sn}$) в зависимости от позиций атомов водорода

Фаза	Типы позиций замещения $\text{H} \rightarrow \text{Li}$			Фаза	Типы позиций замещения $\text{H} \rightarrow \text{Li}$		
	$\text{H}^+ \rightarrow \text{Li1}$	$\text{H}^+ \rightarrow \text{Li2}$	$\text{H}^+ \rightarrow \text{Li3}$		$\text{H}^+ \rightarrow \text{Li1}$	$\text{H}^+ \rightarrow \text{Li2}$	$\text{H}^+ \rightarrow \text{Li3}$
$\text{Li}_{1,75}\text{H}_{0,25}\text{ZrO}_3$	289	298	—	$\text{Li}_{1,75}\text{H}_{0,25}\text{SnO}_3$	0	74	0
	9	0	—		95	0	2
	0	0	—		0	247	0
	1	10	—		239	0	4
	0	0	—		0	0	293
	0	2	—		0	0	2
$\text{Li}_{1,75}\text{H}_{0,25}\text{TiO}_3$	20	15	292				
	12	1	10				
	24	294	2				
	32	12	3				
	27	0	0				
	12	0	10				

нию с протонированными титанатом и цирконатом лития является существенное (на $\sim 10-16\%$) ослабление средних величин ЗПКО во всех ближайших к протону октаэдрах LiO_6 и SnO_6 в случае размещения протона в позиции H2 .

Наиболее интересные выводы позволяют сделать результаты табл. 6, где суммированы величины ЗПКО отдельных (парных) $\text{O}-\text{H}$ связей в $\text{Li}_{1,75}\text{H}_{0,25}\text{MO}_3$. Видно, что в протонированных титанате (позиции замещения Li2 и Li3), цирконате (позиции Li1 и Li2) и станнате лития (позиция Li3) в октаэдрах $\{\text{H}^+\text{O}_6\}$ образуется выделенная парная связь $\text{O}-\text{H}$, свидетельствуя о формировании гидроксильных OH -групп. Данную ситуацию наглядно демонстрирует рис. 4,

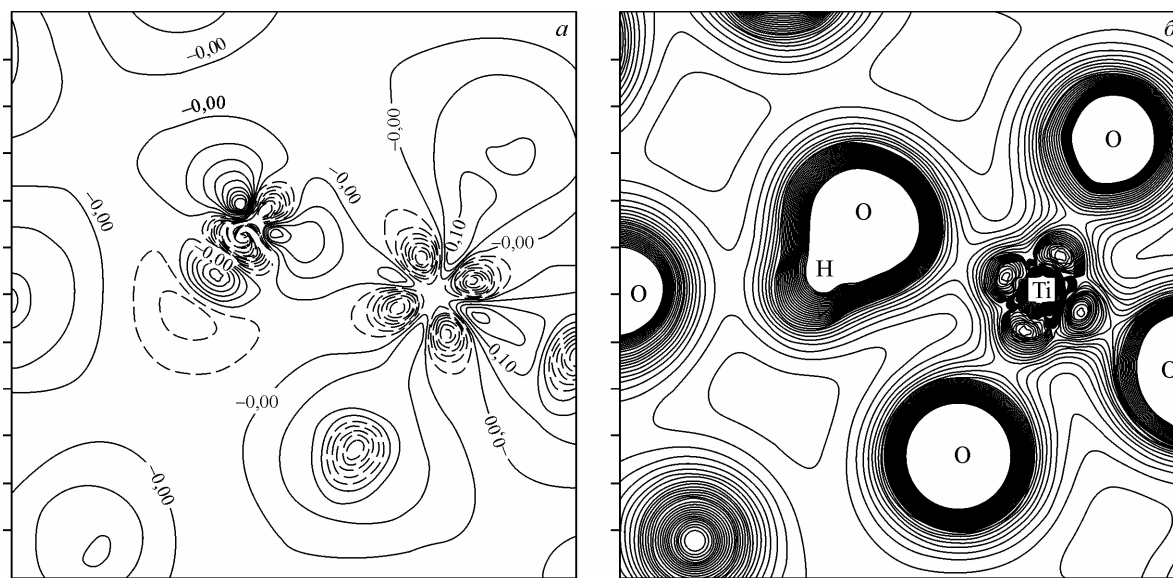


Рис. 4. Карты дифференциальной ρ^{dif} (а) и полной ρ^{tot} (б) электронной плотности $\text{Li}_{1,75}\text{H}_{0,25}\text{TiO}_3$ при замещении $\text{H}^+ \rightarrow \text{Li}^+$ в позиции Li3 . Отрицательные и положительные значения ρ^{dif} показаны пунктирными и сплошными линиями соответственно. Разность между изолиниями $\rho = 0,05 e/\text{\AA}$

где приведены карты дифференциальной и полной электронных плотностей фазы $\text{Li}_{1,75}\text{H}_{0,25}\text{TiO}_3$ с протоном в позиции типа Li3. Для указанных систем $\text{Li}_{1,75}\text{H}_{0,25}\text{MO}_3$ OH-группы имеют близкие величины ЗПКО, связи протона с остальными атомами кислорода крайне малы или равны нулю. Исключение составляет $\text{Li}_{1,75}\text{H}_{0,25}\text{TiO}_3$ с протоном в позиции Li1, образующим слабые водородные связи со всеми шестью атомами кислорода. В $\text{Li}_{2-x}\text{H}_x\text{SnO}_3$ протоны в позициях Li1 и Li2, кроме сильных O—H связей, образуют также направленные водородные связи с еще одним из соседних атомов кислорода.

Таким образом, расчеты показывают, что в зависимости от позиции замещения $\text{H}^+ \rightarrow \text{Li}^+$ в Li_2MO_3 для протонированных систем $\text{Li}_{1,75}\text{H}_{0,25}\text{MO}_3$ протоны могут участвовать в трех типах связей, когда (1) образуются практически изолированные OH-группы с крайне слабой водородной связью с окружающими атомами кислорода (в $\text{Li}_{1,75}\text{H}_{0,25}\text{TiO}_3$, позиции замещения Li2 и Li3, в $\text{Li}_{1,75}\text{H}_{0,25}\text{ZrO}_3$ позиции Li1 и Li2 и в $\text{Li}_{1,75}\text{H}_{0,25}\text{SnO}_3$ позиция Li3); (2) образуются гидроксильные OH-группы с дополнительными связями с окружающими атомами кислорода — в $\text{Li}_{2-x}\text{H}_x\text{SnO}_3$ позиции замещения Li1, Li2, и, наконец, (3) протоны находятся в относительно изолированном состоянии, образуя водородные связи с ближайшими атомами кислорода в $\text{Li}_{2-x}\text{H}_x\text{TiO}_3$, позиция замещения Li1.

ВЫВОДЫ

В настоящей работе представлены результаты систематических *ab initio* расчетов структурных, электронных свойства, а также параметров химической связи в металлатах лития Li_2MO_3 ($\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Sn}$) и их протонированных формах $\text{Li}_{2-x}\text{H}_x\text{MO}_3$ в зависимости от типа металла M и от позиций замещения $\text{H}^+ \rightarrow \text{Li}^+$. Установлено, что:

— Для Li_2SnO_3 и Li_2ZrO_3 наиболее энергетически выгодным является замещение протонами ионов Li^+ в позициях Li1. Для Li_2TiO_3 бóльший энергетический выигрыш достигается при обмене Li^+ на протон в позициях Li3. Однако замещение позиций Li3 возможно только после обмена на протоны ионов Li^+ в позициях Li1 и Li2. Эти результаты полностью согласуются с выводами, следующими из исследований частично протонированных фаз Li_2MO_3 методами колебательной спектроскопии и ЯМР на ядрах ^7Li [6—8].

— Протоны, замещающие ионы Li^+ , заметно смещаются из позиций замещений (Li1—Li3) таким образом, что длины связей H—O (в октаэдрах $\{\text{HO}_6\}$) становятся существенно различными, протон оказывается сдвинут к одному из атомов кислорода (в октаэдрах $\{\text{H}^+\text{O}_6\}$).

— Анализ параметров химической связи показал, что в зависимости от позиции замещения $\text{H}^+ \rightarrow \text{Li}^+$ в Li_2MO_3 для фаз $\text{Li}_{1,75}\text{H}_{0,25}\text{MO}_3$ протоны могут участвовать в трех типах связей, когда (1) образуются изолированные OH-группы с крайне слабой водородной связью с окружающими атомами кислорода; (2) образуются гидроксильные группы с дополнительными связями с окружающими атомами кислорода, или (3) протоны находятся в относительно изолированном состоянии, образуя водородные связи с ближайшими атомами кислорода. Расчеты указывают на наличие более слабых водородных связей в протонированных фазах на основе циркония по сравнению с аналогами титана и олова, что соотносится с положением линии КР для валентных колебаний OH-связей и величиной химического сдвига протонов [8]. В $\text{Li}_{2-x}\text{H}_x\text{TiO}_3$ протон в позиции Li1 слабо связан с решеткой, что может служить предпосылкой для участия его в катионном обмене [5].

— Согласно численным оценкам энергий формирования E_{form} , стабильность Li_2MO_3 (по отношению к механической смеси исходных фаз Li_2O и MO_2) уменьшается в ряду: $\text{Li}_2\text{ZrO}_3 > \text{Li}_2\text{TiO}_3 > \text{Li}_2\text{SnO}_3$; при протонировании этих металлатов их относительная стабильность сохраняется: $\text{Li}_{1,75}\text{H}_{0,25}\text{ZrO}_3 > \text{Li}_{1,75}\text{H}_{0,25}\text{TiO}_3 > \text{Li}_{1,75}\text{H}_{0,25}\text{SnO}_3$;

— Все Li_2MO_3 фазы являются широкозонными полупроводниками, причем величина их ЗЩ уменьшается в ряду $\text{Li}_2\text{TiO}_3 > \text{Li}_2\text{ZrO}_3 > \text{Li}_2\text{SnO}_3$. Согласно расчетам, для протонированных металлатов эта последовательность меняется: $\text{Li}_{1,75}\text{H}_{0,25}\text{TiO}_3 > \text{Li}_{1,75}\text{H}_{0,25}\text{SnO}_3 > \text{Li}_{1,75}\text{H}_{0,25}\text{ZrO}_3$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Miller J.M., Hamilton H.B., Sullivan J.D. // J. Nucl. Mater. – 1994. – **215**. – P. 877 – 880.
2. Alvani C., Casadio S., Contini V. et al. // J. Nucl. Mater. – 2002. – **307**. – P. 837 – 841.
3. Kinjyo T., Nishikawa M., Enoeda M., Fukada S. // Fusion Eng. Des. – 2008. – **83**, N 4. – P. 580 – 587.
4. Денисова Т.А. // Альтернативная энергетика и экология. – 2007. – № 47(3). – С. 39 – 44.
5. Денисова Т.А., Максимова Л.Г., Поляков Е.В. и др. // Журн. неорган. химии. – 2006. – **51**, № 5. – С. 757 – 766.
6. Денисова Т.А., Максимова Л.Г., Журавлёв Н.А. и др. // Альтернативная энергетика и экология. – 2007. – № 7(51). – С. 29 – 31.
7. Tarakina N.V., Denisova T.A., Maksimova L.G. et al. // Z. Kristallogr., Part 2 Suppl. – 2009. – **30**. – S. 375 – 380.
8. Денисова Т.А. // Автореф. дис. ... докт. хим. наук. – Екатеринбург: Ин-т химии твердого тела УрО РАН, 2009.
9. Зайнуллина В.М., Жуков В.П., Денисова Т.А., Максимова Л.Г. // Журн. структур. химии. – 2003. – **44**, № 2. – С. 210 – 215.
10. Hodeau J.L., Marezio M., Santoro A., Roth R.S. // J. Solid State Chem. – 1982. – **45**, N 2. – P. 170 – 179.
11. Dorrian J.F., Newnham R.E. // Mater. Res. Bull. – 1969. – **4**, N 3. – P. 179 – 183.
12. Kreuzburg G., Stewner F., Hoppe R. // Z. Anorgan. Allgem. Chem. – 1970. – **379**. – P. 242 – 254.
13. Soler J.M., Artacho E., Gale J.D. et al. // J. Phys.: Condens. Matter. – 2002. – **14**, N 11. – P. 2745 – 2779.
14. Troullier N., Martins J.L. // Phys. Rev. – 1991. – **B43**, N 3. – P. 1993 – 2006.
15. Perdew J.P., Burke S., Ernzerhof M. // Phys. Rev. Lett. – 1996. – **77**, N 18. – P. 3865 – 3868.
16. Parrinello M., Rahmann A. // J. Appl. Phys. – 1981. – **52**. – P. 7182 – 7190.
17. Hosogi Y., Kato H., Kudo A. // J. Mater. Chem. – 2008. – **18**, N 6. – P. 647 – 653.