

УДК 538.95

І.В. Чобаль<sup>1</sup>, І.М. Різак<sup>2</sup>, В.М. Різак<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Ужгородський національний університет, 88000, Ужгород, вул. Волошина, 54  
rizak@univ.uzhgorod.ua

<sup>2</sup>Національний аерокосмічний університет, ім. Жуковського “ХАІ”, 61070, Харків,  
вул. Чкалова, 17

## ЕЛЕКТРОННА І ПРОСТОРОВА СТРУКТУРА КРИСТАЛІВ $\text{Li}(\text{Na})_2\text{B}_4\text{O}_7$

Представлено результати *ab initio* розрахунків рівноважної геометричної структури та електронної будови кластерних моделей кристалів  $\text{Li}(\text{Na})_2\text{B}_4\text{O}_7$ . Для розрахунків використано обмежений за спіном метод Хартрі-Фока (RHF) з базисним набором 6-31+G\*. Показано, що досліджувані кластери є стабільними і зберігають топологію модельованих кристалів. На основі розроблених кластерних моделей проведено розрахунки повних та парціальних густин електронних станів кристалів тетраборату літію та натрію.

**Ключові слова:** кластерна модель, *ab initio*, електронна будова,  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ,  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ , густина електронних станів.

### Вступ

Кристали тетраборату літію ( $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ) володіють комплексом важливих фізичних властивостей, через що знаходять широке застосування в різних галузях науки і техніки. Так, наприклад,  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  є перспективним матеріалом для виготовлення п'єзоелектричних перетворювачів [1], фільтрів на поверхнево-активних хвилях [2] і пристроїв з високоефективною генерацією від другої до п'ятої гармоніки [3]. Крім того, полі- та монокристали  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ , леговані Купрумом та Манганом широко використовуються як термолюмінесцентні дозиметри іонізуючого випромінювання [4]. Висока радіаційно-оптична стійкість, широка смуга прозорості [5] та механічна міцність [6] є основними перевагами монокристалів  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ .

Відомо також, що зміною хімічного складу в ряді лужноборатних стекел та кристалів  $\text{Me}_2\text{B}_4\text{O}_7$  (M=Li, Na, K) можна керувати їх фізико-хімічними властивостями, що робить задачу отримання матеріалів з наперед заданими властивостями вирішуваною. Ці обставини стимулюють проведення ряду досліджень фізичних властивостей боратів лужних металів.

Зокрема, дослідженню електронної структури кристалів  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  присвячено ряд експериментальних та теоретичних розрахункових робіт у кластерному і зонному наближеннях [7-9]. Однак, проведені *ab initio* розрахунки не дали можливості повністю інтерпретувати електронну будову кристалу на основі кластерної моделі [7].

Метою даної роботи є створення оптимальних кластерних моделей та дослідження електронної і просторової структури кристалів  $\text{Li}(\text{Na})_2\text{B}_4\text{O}_7$ .

### Методика розрахунку

Розрахунки повної енергії, рівноважної і електронної структури кластерів кристалів тетраборату літію та натрію проведено за допомогою обмеженого за спіном методу Хартрі-фока (RHF) з валентно-розщепленим набором базисних функцій 6-31G та накладанням дифузних і поляризаційних функцій. Вплив кореляційних ефектів не враховувався.

Всі розрахунки виконано за допомогою програмного комплексу квантово-хімічних розрахунків GAMESS (US) [10] з використанням ресурсів кластера Інституту кібернетики ім. В.М. Глушкова НАН України.

Електронна структура вивчалась шляхом аналізу густини електронних станів кластерів, яка отримана за допомогою такого алгоритму. Будувався енергетичний спектр кластеру, в якому кожна молекулярна орбіталь (МО) представлялась у вигляді лінії, інтенсивності всіх ліній приймалися рівними 1. Потім кожна лінія замінювалась гаусовим розподілом з напівшириною на напіввисоті, рівною 0,4 еВ, інтенсивності всіх розподілів при кожному значенні енергії сумувались. При побудові парціальної електронної густини станів атомних орбіталей інтенсивність кожної лінії відповідної молекулярної орбіталі приймалась рівною сумі квадратів коефіцієнтів при атомних орбіталях у розкладі МО ЛКАО (молекулярна орбіталь як лінійна комбінація атомних орбіталей) цієї молекулярної орбіталі. Потім алгоритм побудови парціальної густини станів був аналогічний алгоритму побудови повної густини станів. Цей алгоритм реалізовано в програмі Spectra Builder [11]. Візуалізацію результатів розрахунків проведено за допомогою програми ChemCraft [12].

### Результати та їх обговорення

Структура тетраборату літію (ТБЛ) описується просторовою групою  $I4_{1cd}$  ( $C_{4v}^{12}$ ). Елементарна комірка містить 8 формульних одиниць  $Li_2B_4O_7$  (104 атоми). Атоми бору в ТБЛ знаходяться в тетраедричній і трикутній координаціях [13]. Основним структурним фрагментом кристалічної ґратки є бор-кисневий

комплекс  $[B_4O_9]^{6-}$  (рис. 1), де два бори перебувають у трикутній, а два – в тетраедричній кисневій координації. Ці комплекси з'єднуються між собою спільними атомами кисню в спіралі з віссю вздовж напрямку [001], спіралі в свою чергу також пов'язані між собою спільними атомами кисню, а іони  $Li$  містяться в пустотах між цими спіралями [13].

Основою кластерної моделі є кристалічний фрагмент - кластер. Наприклад, у роботі [14] в якості фрагменту, що моделює ідеальний кристал ТБЛ, вибиралася аніонна підгрупа  $[B_4O_9]^{6-}$  (рис. 1). Методичною основою вибору такого кластеру є робота [15], де показано що літій у кристалах подібних до ТБЛ відіграє роль стабілізатора каркасної структури і його вклад у формування валентної зони кристалу є незначним. Однак, треба відмітити, що даний кластер є зарядженим, що може призводити до спотворень електронного спектру [16].

Виходячи із відомих принципів побудови кластерних моделей [16], для *ab initio* розрахунків просторової рівноважної геометричної структури та електронної будови кристалів  $Li(Na)_2B_4O_7$  ми вибрали наступні кластери. Найпростішим кластером за даними роботи [14] є основний бор-кисневий комплекс кристалу - аніон  $[B_4O_9]^{6-}$  (рис. 1). Для забезпечення електронейтральності такого кластеру і врахування граничних умов обірані хімічні зв'язки насичувались необхідною кількістю атомів літію або натрію, тобто досліджуваними кластерами є також  $Li_6B_4O_9$  (рис. 2) та  $Na_6B_4O_9$  (рис. 3).

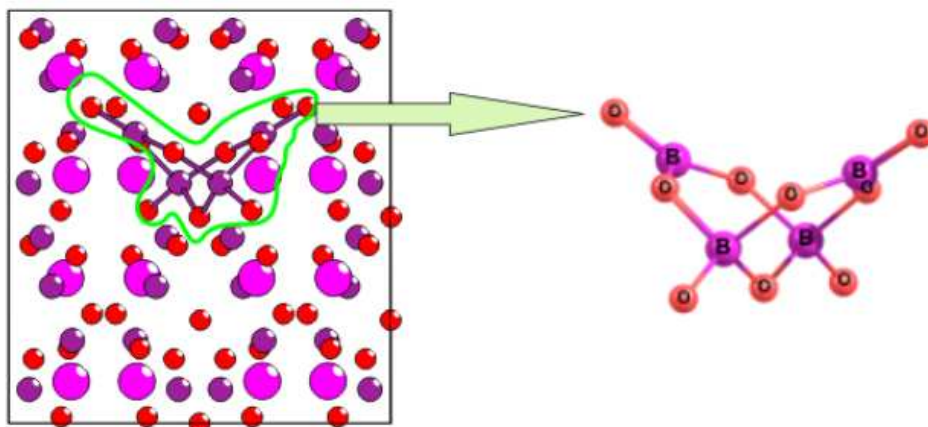


Рис. 1. Елементарна комірка кристалів  $Li_2B_4O_7$  і основний бор-кисневий комплекс  $[B_4O_9]^{6-}$ .

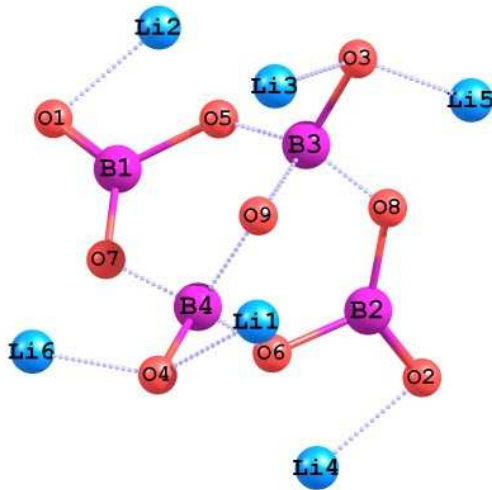


Рис. 2. Кластер  $\text{Li}_6\text{B}_4\text{O}_9$ .

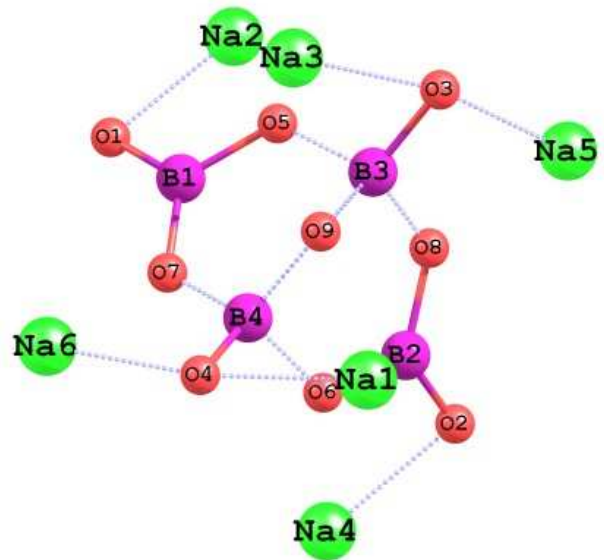


Рис. 3. Кластер  $\text{Na}_6\text{B}_4\text{O}_9$ .

Аналіз результатів розрахунку показує, що в умовах оптимізації геометрії (за критерієм мінімальної енергії системи) досліджувані кластерні моделі є стабільними і зберігають топологію модельованих кристалів  $\text{Li}(\text{Na})_2\text{B}_4\text{O}_7$ . В той же час просторова структура кластерів  $[\text{B}_4\text{O}_9]^{6-}$  та  $\text{Li}_6\text{B}_4\text{O}_9$  (рис. 1,2) трохи відхиляється від правильної геометричної конфігурації кристалу ТБЛ за даними експерименту і вони приймають відповідну наноб'єктам округлу форму. Результати розрахунків рівноважної геометричної структури (довжин міжатомних зв'язків) досліджуваних кластерів методом RHF та їх порівняння з експериментальними даними для кристалу  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  [17] представлено в таблиці 1.

Відзначимо, що вже на рівні аніона  $[\text{B}_4\text{O}_9]^{6-}$  спостерігається узгодженість між розрахунковими та експериментально отриманими геометричними параметрами. По мірі збільшення розмірів кластерів помітно, що краще відображення експериментальних результатів показують розрахункові характеристики в центрі кластеру. В той же час, електронейтральність кластеру не вносить серйозних поправок у розраховувані геометричні параметри. Таким чином, можна припустити, що відхилення від експериментальних даних пояснюються

наявністю обірваних хімічних зв'язків у досліджуваних кластерах.

Результати розрахунку електронної структури досліджуваних кластерів наведені на рис. 4-6. Для вибору оптимальної кластерної моделі (за критерієм співпадіння результатів розрахунку з експериментальними даними) на рис. 4 представлено порівняння результатів розрахунку повної густини електронних станів (DOS) досліджуваних кластерів з експериментальним фотоелектронним спектром кристалу  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  [7].

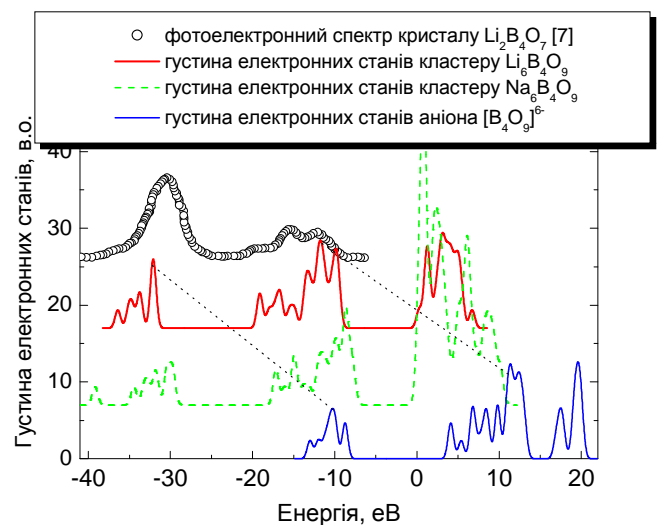


Рис. 4. Повні густини електронних станів  $[\text{B}_4\text{O}_9]^{6-}$ ,  $\text{Li}(\text{Na})_6\text{B}_4\text{O}_9$  та порівняння їх з фотоелектронним спектром кристалу ТБЛ.

Таблиця 1  
Міжатомні відстані кластерних моделей  
та порівняння їх з експериментальними  
даними [17] для кристалу ТБЛ

Між- атомна від- стань, Å	Аніон [B <sub>4</sub> O <sub>9</sub> ] <sup>6-</sup>	Клас- тер Li <sub>6</sub> B <sub>4</sub> O <sub>9</sub>	Клас- тер Na <sub>6</sub> B <sub>4</sub> O <sub>9</sub>	Експери- мент для кристалу Li <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub>
V1-O1	1.44	1.32	1.32	1.38
V1-O5	1.41	1.46	1.42	1.42
V1-O7	1.41	1.39	1.38	1.37
V2-O2	1.44	1.32	1.32	1.47
V2-O6	1.41	1.46	1.42	1.43
V2-O8	1.41	1.39	1.38	1.46
V3-O3	1.47	1.43	1.40	1.42
V3-O5	1.61	1.48	1.55	1.38
V3-O8	1.61	1.58	1.49	1.37
V3-O9	1.50	1.56	1.49	1.63
V4-O4	1.47	1.43	1.40	1.41
V4-O6	1.61	1.48	1.55	1.40
V4-O7	1.61	1.51	1.49	1.67
V4-O9	1.50	1.57	1.49	1.62
Me1-O4	-	1.75	2.16	1.82
Me2-O1	-	1.81	2.13	1.90
Me3-O3	-	1.75	2.16	1.83
Me4-O2	-	1.81	2.13	1.92
Me5-O3	-	1.79	2.11	1.85
Me6-O4	-	1.79	2.11	1.85

Як видно з рисунку, розрахована густина електронних станів аніона є зміщеною відносно густин електронейтральних кластерів та експериментального спектру. Тому аналіз електронної структури проведено на кластерах Li<sub>6</sub>B<sub>4</sub>O<sub>9</sub> та Na<sub>6</sub>B<sub>4</sub>O<sub>9</sub>. Зіставлення розрахункових і експериментальних кривих проведено за першим максимумом валентної області, причому нульовий рівень енергії відповідає найнижчій незайнятій МО (початку зони провідності).

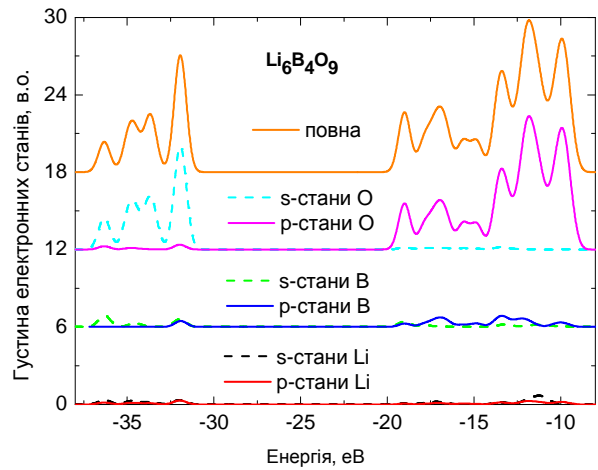


Рис.5. Повна і парціальна густини станів кластеру Li<sub>6</sub>B<sub>4</sub>O<sub>9</sub>.

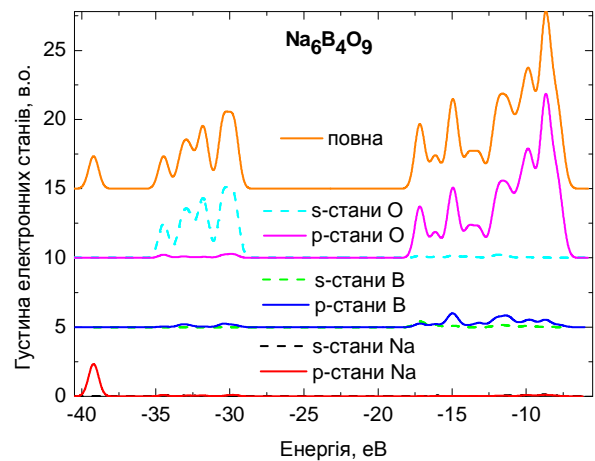


Рис. 6. Повна і парціальна густини станів кластеру Na<sub>6</sub>B<sub>4</sub>O<sub>9</sub>.

Помітно, що профіль повної густини станів кластеру Li<sub>6</sub>B<sub>4</sub>O<sub>9</sub> практично повністю відображає характерні піки фотоелектронного спектру кристала ТБЛ.

На рис. 5 і 6 представлено повні і парціальні модельні густини електронних станів кластерів Li<sub>6</sub>B<sub>4</sub>O<sub>9</sub> та Na<sub>6</sub>B<sub>4</sub>O<sub>9</sub> (результати представлено з врахуванням гаусової модифікації ширини ліній). Відмітимо, що профілі густини електронних станів ізовалентних кристалів тетраборату літію та натрію майже ідентичні. Валентна зона досліджуваних кластерів формується усіма атомами, однак основний вклад вносить боркисневий комплекс. Стеля валентної зони, в основному, сформована р-станами кисню, а її дно – s-станами. Складна форма густини електронних станів валентних зон

досліджуваних кластерів  $\text{Li}(\text{Na})_2\text{B}_4\text{O}_7$  обумовлена існуванням різних типів кисневих зв'язків (2р-молекулярні орбіталі  $\pi$ - і  $\sigma$ -типу, зв'язуючі і антизв'язуючі), які утворюються при різних кутових залежностях хвильових функцій досліджуваних кластерів та нееквівалентністю атомів кисню в кластерах (чотири нееквівалентні позиції). Таким чином, наявність кількох піків у фотоелектронному спектрі стану валентної зони ізовалентних кристалів  $\text{Li}(\text{Na})_2\text{B}_4\text{O}_7$  може пояснюватися як кристаллографічною, так і специфічною кристалохімічною роллю різних киснів при формуванні каркасної структури кристалу в цілому [14].

### Висновки

У роботі створено оптимальні кластерні моделі (форма та розмір кластеру, метод розрахунку та базисний

набір) кристалів типу тетраборату літію за критерієм найкращого співпадіння результатів проведених першопринципних розрахунків з експериментальними даними. На основі створених моделей *ab initio* методами досліджено рівноважну геометрію та електронну структуру кластерів кристалів  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  та  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ . Показано, що в умовах оптимізації геометрії досліджувані атомні кластери залишаються стабільними і зберігають топологію кристалів. На основі проведеного аналізу розрахунків електронної густини виділено вклади конкретних атомних і молекулярних орбіталей у формування енергетичної структури кластерів  $\text{Li}_6\text{B}_4\text{O}_9$  та  $\text{Na}_6\text{B}_4\text{O}_9$ . Показано, що вершина валентної зони кристалів  $\text{Li}(\text{Na})_2\text{B}_4\text{O}_7$ , в основному, сформована р-станами атомів кисню, а її дно s-станами.

### СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Сысоев А.М., Паршиков С.А., Зайцев А.И., Замков А.В. Пьезоэлектрические свойства ситалла на основе тетрабората лития // Неорганические материалы. – 1995. – Т. 31, №5. – С. 707 – 708.
2. Otsuka K., Funami M., Ito M., Katsuda H. Design and avaluation of  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  surface acoustic wave filter // Jpn. J. Appl. Phys. - Pt. 1. – 1995. - Vol. 34, № 5B. - P. 2646-2649.
3. Komatsu R., Sugawara T., Sassa K. et al. Growth and ultraviolet application of  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  crystals: generation of the fourth and fifth harmonics of Nd:Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> lasers // Appl. Phys. Lett. - 1997. – Vol. 70, № 26. - P. 3492-3494.
4. Аллсау М.-Л.Ю., Орав М.Т., Ратас А.А. О синтезе термолюминесцентных детекторов на основе тетрабората лития // Люминесцентные приёмники и преобразователи ионизирующего излучения. – Львов. – 1989. – С. 85.
5. Антоняк О.Т., Бурак Я.В., Лысейко И.Т., Пидзырайло Н.С., Хапко З.А. Люминесценция кристаллов  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  // Оптика и спектроскопия. – 1986. – Т. 61, в.3. – С. 550-553.
6. Куріло І.В., Бурак Я.В. Фізико-механічні властивості монокристалів  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  // УФЖ. – 1995. - Т. 40, №10. – С. 1112-1114.
7. Кузнецов А.Ю., Исаенко Л.И., Кружалов А.В., Огородников И.Н., Соболев А.Б.. Электронная структура кристаллов тетрабората лития  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ . Кластерные расчеты и рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия // ФТТ. – 1999. – Т.41. – С.57-59.
8. Islam M., Maslyuk V., Bredow T., Minot C.. Structural and Electronic Properties of  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  // J. Phys. Chem. B.- 2005. - Vol. 109. - P. 13597–13604.
9. Wooten D., Ketsman I., Xiao J., Losovyj Ya.B., Petrosky J. et al. The electronic structure of  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  (110) and  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  (100) // Eur. Phys. J. Appl. Phys. - 2010. – Vol. 52. - P. 31601.
10. Schmidt M.W., Baldrige K.K., Boatz J.A., Elbert S.T., Gordon M.S. et al. General atomic and molecular electronic structure system // J. Comput. Chem.– 1993. – V. 14. – P. 1347-1363.

11. Бесогонов Е.В. Spectra Builder 2.4. <http://g-tools.narod.ru>.
12. Zhurko G.A.. Chemcraft. <http://www.chemcraftprog.com>.
13. Зарецкий В.В., Бурак Я.В. Новый несоизмеримый кристалл  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  // ФТТ. – 1989. – Т. 31, №6. - С. 80-84.
14. French R.H., Ling J.W., Ohuchi F.S., Chen C.T. Phys. Rev. B44, 16, 8496 (1991).
15. Гребенюк А.Г. Молекулярні моделі гіпервалентних структур//Наукові записки. Хімічні науки. – 2004. – Т.1. – С. 10 – 17.
16. Radaev S.V., Muradyan L.A., Malakhova L.F., Burak Ya.V. Simonov V.I. Kristallografiya 1989, 34, 1400.

Стаття надійшла до редакції 3.03.2011

I.V. Chobal<sup>1</sup>, I.M. Rizak<sup>2</sup>, V.M. Rizak<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Uzhhorod National University, 88000, Uzhhorod, Voloshin Str., 54

<sup>2</sup>National Aerospace University of “KhAI,” 61070 Kharkov, Chkalova Str., 17

## ELECTRONIC AND SPATIAL STRUCTURE OF $\text{Li}(\text{Na})_2\text{B}_4\text{O}_7$ CRYSTALS

The results of *ab initio* calculations of the equilibrium geometric and electronic structure of cluster models of  $\text{Li}(\text{Na})_2\text{B}_4\text{O}_7$  crystals are presented. The calculations have been performed using the spin-restricted Hartree-Fock method (RHF) with basis set 6-31+G\*. Shown that the investigated clusters are stable and retain the topology of simulated crystals. Based on developed models we calculated total and partial density of electronic states of lithium tetraborate and sodium tetraborate crystals.

**Key words:** the cluster model, *ab initio*, electronic structure,  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ,  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ , density of electronic states.

И.В. Чобаль<sup>1</sup>, И.М. Ризак<sup>2</sup>, В.М. Ризак<sup>1</sup>

Ужгородский национальный университет, 88000, Ужгород, ул. Волошина, 54

Национальный аэрокосмический университет ”ХАИ”, 61070, Харьков, ул. Чкалова, 17

## ЭЛЕКТРОННАЯ И ПРОСТРАНСТВЕННАЯ СТРУКТУРА КРИСТАЛЛОВ $\text{Li}(\text{Na})_2\text{B}_4\text{O}_7$

Представлены результаты *ab initio* расчетов равновесной геометрической структуры и электронного строения кластерных моделей кристаллов  $\text{Li}(\text{Na})_2\text{B}_4\text{O}_7$ . Для расчетов использовано ограниченный по спину метод Хартри-Фока (RHF) с базисным набором 6-31+G\*. Показано, что исследуемые кластеры являются стабильными и сохраняют топологию моделируемых кристаллов. На основе разработанных кластерных моделей проведены расчеты плотностей и парциальных плотностей электронных состояний кристаллов тетрабората лития и натрия.

**Ключевые слова:** кластерная модель, *ab initio*, электронное строение,  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ,  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ , плотность электронных состояний.