УДК 544.225.2

Дугинова Екатерина Борисовна, доцент, канд. физ.-мат. наук
(КузГТУ, г. Кемерово)
Ekaterina Borisovna Duginova, associate professor,
Candidate of Physical and Mathematical Sciences (KuzSTU, Kemerovo)
Молев Даниил Алексеевич, ассистент
(КузГТУ, г. Кемерово)
Daniil Alekseevich Molev, assistant lecturer
(KuzSTU, Kemerovo)

ВЛИЯНИЕ КООРДИНАЦИОННОГО ОКРУЖЕНИЯ НА ХИМИЧЕСКУЮ СВЯЗЬ В $LiBO_2$

EFFECT OF COORDINATION ENVIRONMENT ON CHEMICAL BONDING IN $LiBO_2$

Аннотация. В приближении PBE сопоставлена химическая связь $LiBO_2$ в синтезированной (№122) и гипотетических (№141, 166) модификациях. По плотностям состояний $N(E)$ и картам $\Delta\rho(\mathbf{r})$ установлены ионный вклад в связь Li-O и полярно-ковалентный в B-O. Выявлена смена знака анизотропии зарядов Борна B.

Abstract. Bonding in synthesized (No.122) and hypothetical (Nos.141, 166) $LiBO_2$ polymorphs was compared using PBE. DOS $N(E)$ and $\Delta\rho(\mathbf{r})$ maps revealed ionic contributions to Li-O and polar covalent contributions to B-O bonding. Born effective charge anisotropy for B was found to change sign.

Введение

Изучение полиморфных модификаций одного соединения позволяет использовать перестройку кристаллической структуры для управления его электронными и диэлектрическими свойствами при сохранении химического состава. Наличие хотя бы одной синтезированной фазы упрощает поиск других потенциально устойчивых модификаций. Метаборат лития $LiBO_2$ является хорошим примером, с помощью которого можно сопоставить влияние координационного окружения катионов на химическую связь при неизменном составе. Синтезированные моноклинная и тетрагональная модификации $LiBO_2$ рассмотрены в работах [1-5], а гипотетическая тригональная модификация – в работе [6].

В работе [1] были получены монокристаллы γ-$LiBO_2$ при давлении 1.5 ГПа и температуре 950°C. После закалки кристаллы сохранялись метастабильно при комнатных условиях. Эта модификация имеет тетрагональную структуру халькопирита с пространственной группой $I\text{-}42d$ (№122), в

которой Li и B находятся в тетраэдрическом окружении кислорода. Гидротермальный рост γ-$LiBO_2$ был осуществлен в работе [2]. Температуры в процессах растворения и роста составляли 535 и 495°C соответственно, максимальная скорость роста достигала 2.1 мм/день. Экспериментальная доступность тетрагональной модификации дает основу для проверки расчетных длин связи Li-O и B-O для гипотетических структур.

Для $LiBO_2$ экспериментально получена также моноклинная α-модификация с пространственной группой $P2_1/c$ (№14) [3]. В работе [3] были сопоставлены зонные спектры, а также полная и парциальные плотности состояний α- и γ-$LiBO_2$. По картам $\Delta\rho(\mathbf{r})$ проанализировали роль кислорода в формировании связей B-O в группах BO_3 и BO_4. Динамические заряды, упругие модули и длинноволновые колебания обеих модификаций были исследованы в работе [4].

Электронное строение ряда Li$M$$O_2$ (M = B, Al, Ga, In, Tl) со структурой халькопирита, включая $LiBO_2$, было исследовано в работе 2025 г. [5]. В работе 2026 г. [6] методом подрешеток проанализировали электронное строение гипотетической тригональной модификации $LiBO_2$ со структурой типа α-$NaFeO_2$.

Для сравнения были выбраны синтезированная тетрагональная модификация $LiBO_2$ со структурой халькопирита I-42d (№122) и две гипотетические модификации: тетрагональная $I4_1/amd$ (№141) и тригональная R-3m (№166). В структуре халькопирита окружение катионов тетраэдрическое, а в гипотетических модификациях – октаэдрическое. Цель работы – установить влияние координационного окружения на длины связей Li-O и B-O, распределение электронной плотности и анизотропию динамического зарядового отклика.

Метод расчета

Геометрию и характеристики электронной плотности рассчитывали в программе CRYSTAL (CR) [7] в рамках теории функционала плотности с обменно-корреляционным функционалом PBE [8]. Использовался расширенный валентно-расщепленный базис контрактированных гауссовых орбиталей TZVP. Параметры решетки и внутренние координаты атомов были оптимизированы при сохранении каждой из рассмотренных пространственных групп. Длины связей, карты $\Delta\rho(\mathbf{r})$, заряды Борна и компоненты тензора электронной диэлектрической проницаемости сопоставляли в расчетной схеме CR/PBE.

Орбитальный состав валентной зоны анализировали по полным и парциальным плотностям состояний, полученным в Quantum ESPRESSO (QE) [9] с функционалом PBE и набором потенциалов kjpaw. За начало отсчета энергии принимали вершину валентной зоны. Спектры использовали для сравнения вкладов Li, B и O в рамках схемы QE/PBE. Распределение

орбитальных вкладов сопоставляли с пространственной картиной $\Delta\rho(\mathbf{r})$, рассчитанной в CR/PBE.

Деформационную электронную плотность $\Delta\rho(\mathbf{r})$ определяли методом подрешеток: $\Delta\rho(\mathbf{r}) = \rho(\mathbf{r}) - \rho_{Li}(\mathbf{r}) - \rho_B(\mathbf{r}) - \rho_O(\mathbf{r})$. Здесь $\rho(\mathbf{r})$ – электронная плотность кристалла. Величины $\rho_{Li}(\mathbf{r})$, $\rho_B(\mathbf{r})$ и $\rho_O(\mathbf{r})$ соответствуют плотностям не взаимодействующих между собой атомных подрешеток в геометрии кристалла с учетом их стехиометрических кратностей.

Результаты и обсуждение

Сопоставление трех модификаций $LiBO_2$ показало, что различия координационного окружения сильнее отражаются на расстояниях B-O, чем на Li-O. В тетрагональной структуре халькопирита расчетные расстояния Li-O и B-O равны 1.9820 и 1.4962 Å (табл. 1). Они превышают экспериментальные значения 1.9570 и 1.4830 Å [1] на 1.3 и 0.9% соответственно. Разность d(Li-O) – d(B-O) составляет 0.4858 Å. При этом тетраэдры LiO_4 и BO_4 имеют существенно разные размеры при общей кислородной подрешетке.

Таблица 1. Межатомные расстояния $LiBO_2$ в расчетах CR/PBE.

Пространственная группа	d(Li-O), Å	d(B-O), Å	Координационное число катионов
I-42d (№122)	1.9820	1.4962	4
$I4_1/amd$ (№141)	1.8548 2.7475	1.2800 2.7475	6
R-3m (№166)	2.0104	1.7129	6

Перестройка окружения в гипотетической тетрагональной модификации ($I4_1/amd$) сопровождается сильным расщеплением расстояний B-O. В ней выделяются два неэквивалентных расстояния B-O. Расстояние 1.2800 Å на 14.4% меньше, чем в структуре халькопирита, а расстояние 2.7475 Å больше на 83.6%. Их отношение составляет 2.15. В окружении Li также выделяются два неэквивалентных расстояния, отношение которых равно 1.48. Кислородное окружение B искажено сильнее, чем окружение Li.

Для гипотетической тригональной модификации расстояние B-O составляет 1.7129 Å. По сравнению с тетрагональной структурой халькопирита оно увеличивается на 14.5%, тогда как расстояние Li-O изменяется только на 1.4%. Разность d(Li-O) – d(B-O) уменьшается с 0.4858 до 0.2975 Å. Сопоставление этих конфигураций показывает более выраженное изменение геометрии бор-кислородной подсистемы.

Полная и парциальные плотности состояний $N(E)$ показывают различия в энергетическом распределении занятых состояний между модификациями $LiBO_2$ (рис. 1). В валентном спектре каждой модификации выделяются нижняя группа состояний с преобладанием 2s-состояний O и верхняя, наибольший вклад в которую дают 2p-состояния O. В этих же

энергетических областях присутствуют состояния B. Вклад Li в валентную зону значительно меньше.

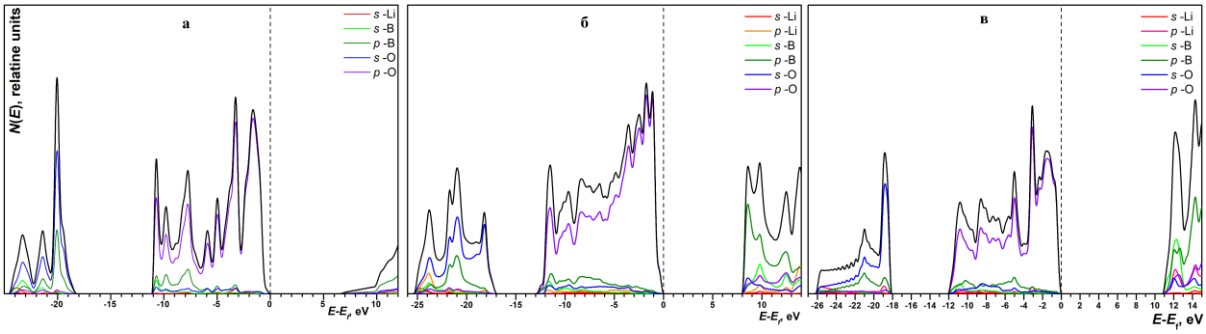

Рис. 1. Полная и парциальные плотности состояний $LiBO_2$: *I*-42*d* (а), $I4_1/amd$ (б) и *R*-3*m* (в).

Наиболее интенсивные максимумы вклада 2*s*-состояний O расположены при энергиях около -20, -21 и -19 эВ для *I*-42*d*, $I4_1/amd$ и *R*-3*m* соответственно. В гипотетической тетрагональной модификации $I4_1/amd$ (рис. 1б) нижняя группа валентных состояний имеет несколько максимумов, а верхняя занимает энергетический интервал примерно от -13 до 0 эВ. В тригональной модификации *R*-3*m* (рис. 1в) верхняя зона начинается около -12 эВ. 2*p*-состояния O перекрываются в ней по энергии с 2*s*- и 2*p*-состояниями B. Такое совмещение вкладов согласуется с B-O-гибридизацией. Сопоставление с картами $\Delta\rho(\mathbf{r})$ показывает направленное перераспределение плотности вдоль B-O при преимущественной локализации заряда у O (рис. 2).

На рис. 2 положительные значения $\Delta\rho(\mathbf{r})$ соответствуют накоплению, отрицательные – обеднению электронной плотности относительно выбранного референтного состояния. Карты были построены для сечений, проходящих через катионы и атомы кислорода. Шаг изолиний составлял 0.01 e/a_0^3, где a_0 – боровский радиус. Положительные значения показаны сплошными линиями, отрицательные – штриховыми, нулевой контур – штрихпунктирной линией.

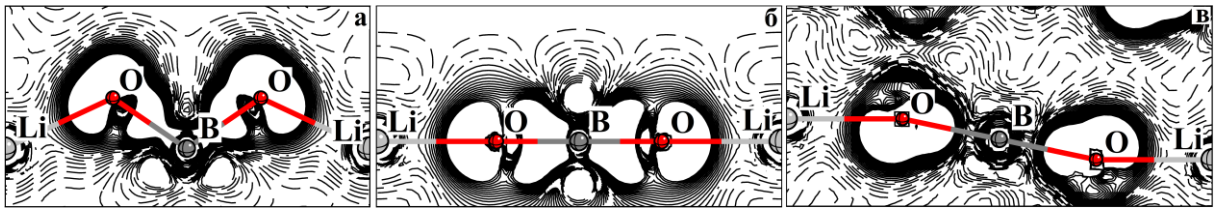

Рис. 2. Деформационная электронная плотность $\Delta\rho(\mathbf{r})$ $LiBO_2$ для *I*-42*d* (а), $I4_1/amd$ (б) и *R*-3*m* (в).

Накопление электронной плотности между Li и O выражено слабее, чем между B и O. Для тетрагональной структуры халькопирита (рис. 2а) это различие прослеживается в зигзагообразном фрагменте -Li-O-B-O-Li-.

Локализация плотности преимущественно у O на участках Li-O согласуется с преобладающим ионным вкладом в это взаимодействие.

В гипотетической тетрагональной модификации $I4_1/amd$ (рис. 2б) коротким связям B-O соответствуют узкие направленные области перераспределения плотности. На карте они образуют почти прямолинейные фрагменты -O-B-O-. В тригональной структуре (рис. 2в) сохраняется локализация плотности у кислорода, а геометрия областей перераспределения в бор-кислородном окружении изменяется вместе с увеличением расстояния B-O до 1.7129 Å. Карты $\Delta\rho(\mathbf{r})$ характеризуют пространственное перераспределение электронной плотности, а тензоры зарядов Борна – изменение поляризации при атомных смещениях.

Были сопоставлены диагональные компоненты тензоров эффективных зарядов Борна $Q_{\alpha\beta}$ и тензора электронной диэлектрической проницаемости ε_∞. Заряд Борна характеризует изменение макроскопической поляризации при атомном смещении [10]. Компоненты Q_{xx} и Q_{zz} соответствуют поперечному и продольному относительно оси *c* направлениям. Для B в структуре халькопирита эти компоненты близки (табл. 2): их разность по модулю составляет 0.0159*e*. В гипотетической тетрагональной модификации $I4_1/amd$ поперечная компонента равна 1.2176*e*, а продольная – 2.8734*e*. Продольный отклик превышает поперечный в 2.36 раза.

В гипотетической тригональной модификации $R\text{-}3m$ поперечная компонента Q_{xx}(B) превышает продольную Q_{zz}(B) в 1.70 раза. Разность Q_{zz}(B) – Q_{xx}(B) составляет -1.4793*e*, тогда как в гипотетической тетрагональной модификации она положительна и равна 1.6558*e*. При одинаковом координационном числе – шесть – гипотетические модификации различаются соотношением продольного и поперечного откликов B. Величина Q_{xx}(B) = 3.5924*e* характеризует усиленный динамический отклик в плоскости, перпендикулярной оси *c*. Ее превышение над формальным зарядом B +3*e* связано с перестройкой электронных состояний при атомном смещении.

Таблица 2. Заряды Борна B и электронная диэлектрическая проницаемость $LiBO_2$ в расчетах CR/PBE

Группа	Q_{xx}(B), *e*	Q_{zz}(B), *e*	$\varepsilon_{\infty,xx}$	$\varepsilon_{\infty,zz}$
№ 122	2.4833	2.4674	2.7828	2.8502
№ 141	1.2176	2.8734	2.1552	2.6800
№ 166	3.5924	2.1131	3.9971	3.1611

Для Li поперечные компоненты заряда Борна находятся в интервале 0.9812-1.0524*e*. Продольные компоненты равны 1.0803, 1.3652 и 1.4294*e* для $I\text{-}42d$, $I4_1/amd$ и $R\text{-}3m$ соответственно. При близких к 1*e* значениях Q_{xx}(Li) продольный отклик Li в гипотетических модификациях выражен сильнее, чем в структуре халькопирита.

Электронная диэлектрическая проницаемость также анизотропна. Разность $\varepsilon_{\infty,zz} - \varepsilon_{\infty,xx}$ равна 0.0673 для *I*-42*d*, 0.5248 для $I4_1/amd$ и -0.8360 для *R*-3*m*. В тетрагональных модификациях продольная компонента больше поперечной, а в тригональной – меньше. Для гипотетических модификаций знаки разностей $Q_{zz}(\mathrm{B}) - Q_{xx}(\mathrm{B})$ и $\varepsilon_{\infty,zz} - \varepsilon_{\infty,xx}$ совпадают. Это соответствует изменению преимущественного направления поляризационного отклика при сопоставлении гипотетических модификаций.

Выводы

В работе установили, влияние окружения на длины связей и распределение электронной плотности. При неизменном составе $LiBO_2$ расстояние B-O в гипотетической тригональной модификации на 14.5% больше, чем в синтезированной структуре халькопирита. В гипотетической тетрагональной модификации два неэквивалентных расстояния B-O различаются в 2.15 раза. Карты $\Delta\rho(\mathbf{r})$ показывают преимущественно ионное взаимодействие Li-O и направленную полярно-ковалентную составляющую B-O.

Различия динамического отклика B проявляются в соотношении продольной и поперечной компонент заряда Борна. В синтезированной структуре халькопирита эти компоненты близки. В гипотетической тетрагональной модификации продольная компонента превышает поперечную в 2.36 раза, а в тригональной поперечная больше продольной в 1.70 раза. Между гипотетическими октаэдрическими модификациями меняются знаки разностей $Q_{zz}(\mathrm{B}) - Q_{xx}(\mathrm{B})$ и $\varepsilon_{\infty,zz} - \varepsilon_{\infty,xx}$.

Список литературы

1. Marezio M., Remeika J.P. Polymorphism of Li*M*O_2 Compounds and High-Pressure Single-Crystal Synthesis of $LiBO_2$ // The Journal of Chemical Physics. – 1966. – Vol. 44, No. 9. – P. 3348-3353. – DOI: 10.1063/1.1727236.
2. McMillen C.D., Giesber H.G., Kolis J.W. The hydrothermal synthesis, growth, and optical properties of γ-$LiBO_2$ // Journal of Crystal Growth. – 2008. – Vol. 310, No. 2. – P. 299-305. – DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2007.10.068.
3. Басалаев Ю.М., Болдырева Е.С., Дугинова Е.Б. Первопринципное исследование электронной структуры метабората лития // Журнал структурной химии. – 2018. – Т. 59, № 7. – С. 1563-1568. – DOI: 10.26902/JSC20180701.
4. Басалаев Ю.М., Болдырева Е.С., Дугинова Е.Б. Электронные и колебательные свойства кристаллов $LiBO_2$ // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2018. – Т. 61, № 10. – С. 107–113.
5. Дугинова Е.Б., Басалаев Ю.М., Маринова С.А., Басалаева О.Г. Электронное строение кристаллов Li*M*O_2 (*M* = B, Al, Ga, In, Tl) // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. – 2025. – Т. 22, № 3. – С. 290-299. – DOI: 10.25712/ASTU.1811-1416.2025.03.005.

6. Дугинова Е.Б., Головко О.В., Дугинов Е.В., Голубых К.С. Применение метода подрешеток к исследованию электронной структуры оксидов LiMO$_2$ со структурой типа α-NaFeO$_2$ // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. – 2026. – Т. 23, № 2. – С. 169-179. – DOI: 10.25712/ASTU.1811-1416.2026.02.003.
7. Dovesi R., Erba A., Orlando R. et al. Quantum-mechanical condensed matter simulations with CRYSTAL // WIREs Computational Molecular Science. – 2018. – Vol. 8, No. 4. – Art. e1360. – DOI: 10.1002/wcms.1360.
8. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized Gradient Approximation Made Simple // Physical Review Letters. – 1996. – Vol. 77, No. 18. – P. 3865-3868. – DOI: 10.1103/PhysRevLett.77.3865.
9. Giannozzi P., Baroni S., Bonini N. et al. QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials // Journal of Physics: Condensed Matter. – 2009. – Vol. 21, No. 39. – Art. 395502. – DOI: 10.1088/0953-8984/21/39/395502.
10. Ghosez Ph., Michenaud J.-P., Gonze X. Dynamical atomic charges: The case of ABO$_3$ compounds // Physical Review B. – 1998. – Vol. 58, No. 10. – P. 6224-6240. – DOI: 10.1103/PhysRevB.58.6224.