

схеме GGA+U приводит в некоторых случаях к смене знака градиента электрического поля и v_q (Табл. 1).

Таблица 2. Квадрупольные частоты v_q (МГц) на ядрах ^{23}Na в $\text{Na}_3\text{M}_2(\text{MoO}_4)_3$. (NM – немагнитный расчет; FM – ферромагнитный расчет; U – ферромагнитный GGA+U расчет с $U=4$ эВ для Fe и 6 эВ для Mn, Co и Ni).

	$\text{Na}_3\text{Mn}_2(\text{MoO}_4)_3$	$\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$	$\text{Na}_3\text{Co}_2(\text{MoO}_4)_3$	$\text{Na}_3\text{Ni}_2(\text{MoO}_4)_3$
Na1	1.04 NM 0.64 FM -0.43 U	-0.85 NM -0.81 FM 0.50 U	-0.67 NM -0.63 FM 0.56 U	0.66 NM -0.66 FM -0.60 U
Na2	2.06 NM 1.55 FM 1.67 U	-1.75 NM -1.58 FM 1.71 U	1.80 NM 1.63 FM 1.75 U	1.70 NM 1.56 FM 1.65 U
Na3	1.25 NM 1.63 FM 1.38 U	1.15 NM 1.54 FM 1.48 U	-1.04 NM -1.31 FM 1.37 U	-1.28 NM -1.25 FM -0.98 U

По результатам немагнитного расчета квадрупольные частоты равны 0.7–1.0, 1.7–2.1 и 1.0–1.3 МГц, для Na1, Na2 и Na3 ядер соответственно. В GGA расчете ферромагнитного состояния – 0.6–0.8, 1.5–1.7, и 1.2–1.6 МГц, соответственно. Учет корреляционных эффектов в схеме GGA+U существенно сужает диапазоны изменения квадрупольных частот в ряду Mn–Fe–Co–Ni. В этом случае они равны ~ 0.5, 1.7 и 1.4 МГц, соответственно. Различие квадрупольных частот для неэквивалентных ядер ^{23}Na позволит сделать выводы о диффузии натрия в разных позициях по изменению экспериментальных спектров ЯМР с температурой.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФ № 18-12-00395.

А.Л. Бузлуков¹, А.В. Скачков², Медведева², Т.А. Денисова²,
Я.В. Бакланова², А.А. Савина³, Е.Г. Хайкина³
(¹ИФМ, Екатеринбург, ²ИХТТ, Екатеринбург, ³БИП, Улан-Удэ)

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА ДИФФУЗИИ ИОНОВ НАТРИЯ В ИОННЫХ ПРОВОДНИКАХ $\text{Na}_9\text{R}(\text{MoO}_4)_6$, $\text{R}=\text{Al}, \text{Sc}, \text{In}$

С целью определения механизма переноса ионов натрия в структуре перспективных ионных проводников состава $\text{Na}_9\text{R}(\text{MoO}_4)_6$

(R=Al, Sc, In) проведено широкомасштабное исследование с использованием метода ЯМР и первопринципных зонных расчетов электронного строения и параметров градиента электрического поля (ГЭП). Совокупность методов позволила соотнести наблюдаемые сигналы ЯМР с кристаллографическими позициями ионов натрия в структуре соединений. Также были определены температурные границы, энергии активации ионного движения и пути диффузии катионов.

Установлено, что у молибдатов на основе Sc и In кристаллические решетки имеют тригональную симметрию, а у молибдата на основе Al – моноклинную (пространственная группа C2/c). Структура соединений $\text{Na}_9\text{Sc(In)(MoO}_4)_6$ предполагает заполнение трех типов кристаллографических позиций: ионы Na1 находятся в позициях с октаэдрическим анионным окружением, тогда как Na2 и Na3 - в 5-координированных узлах. [1] В то же время из-за моноклинного искажения в структуре $\text{Na}_9\text{Al(MoO}_4)_6$ присутствует пять типов кристаллографических позиций натрия с сильно искаженным октаэдрическим анионным окружением: ионы Na1 и Na2 находятся в непосредственной близости от изолированных октаэдров AlO_6 и формируют “остов” структуры в виде кластеров $[\text{Al(MoO}_4)_6]^{9-}$, тогда как ионы Na3–Na5 расположены в пустотах между ними. [2]

Первопринципными зонными расчетами по программе VASP была проведена оптимизация структурных параметров и рассчитаны компоненты тензора ГЭП: значения квадрупольной частоты и параметра асимметрии для каждой неэквивалентной позиции магнитного ядра. Полученные результаты показали наличие двух групп сигналов, характерных для ядер ^{23}Na в позициях Na1 и Na2-3 для $\text{Na}_9\text{Sc(In)(MoO}_4)_6$ и Na1-2 и Na3–5 для $\text{Na}_9\text{Al(MoO}_4)_6$: сигналы со значением квадрупольной частоты порядка 1.9 МГц и параметром асимметрии 0.35 и сигналы с квадрупольной частотой порядка 0.75 МГц и параметром асимметрии 0.6-0.7.

Моделирование спектров ЯМР с учетом квадрупольных эффектов 1-го и 2-го порядка, анизотропии химического сдвига и дипольного уширения позволило достаточно корректно описать форму линии экспериментальных спектров ЯМР при различных температурах. Из анализа температурных зависимостей спектров $\text{Na}_9\text{Al(MoO}_4)_6$ был сделан вывод, что в интервале температур $300 < T < 490$ К движение ионов Na^+ происходит исключительно по позициям Na3–Na5. Данные по измерению скоростей спин-решеточной релаксации ^{23}Na , T^{-1} , показали наличие корреляционных эффектов, замедляющих диффузию Na в подрешетке позиций Na3–Na5 при $T < 575$ К и

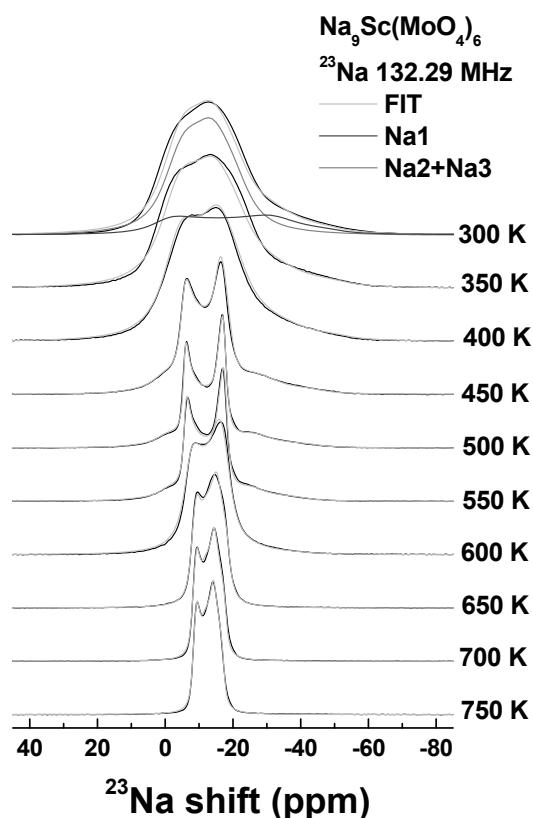


Рисунок – Изменение спектров ЯМР с температурой для образца

молибдатах Na₉R(MoO₄)₆ в ряду In→Sc→Al динамические характеристики в целом возрастают, что хорошо согласуется с величинами проводимости соединений.

Работа выполнена в рамках планов НИР ИХТТ УрО РАН (№ АААА-А16-116122810214-9) и при поддержке проекта РФФИ № 16-0300164.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 A.A.Savina, V.A.Morozov, O.M.Basovich, E.G.Khaikina, B.I.Lazoryak, Double molybdate Na₉Sc(MoO₄)₆ refined from powder XRD data. *Acta Crystallogr., Sect. C: Struct. Chem.* **2013**, 69, 1301-1303.
- 2 A.A.Savina, V.A.Morozov, A.L.Buzlukov, I.Yu.Arapova, S.Yu.Stefanovich, Y.V.Baklanova, T.A.Denisova, N.I.Mededeva *et al.* New solid electrolyte Na₉Al(MoO₄)₆: structure and Na⁺ ion conductivity. *Chem. Matter.* 2017. 29. 8901-8913.

обусловленных влиянием “статистических” (на шкале частот ЯМР) ионов Na1-Na2. Корреляционные эффекты в движении по позициям Na3–Na5 исчезают тогда, когда ионы Na1–Na2 вовлекаются в диффузионные процессы только при температурах T≥490K путем химического обмена с позициями Na3-Na5. Главным отличием диффузии ионов натрия в молибдатах Sc, In от переноса катионов в соединении Al является отсутствие

корреляционных эффектов, а также более высокое значение энергии активации движения.

Показано, что в In→Sc→Al динамические характеристики в целом возрастают, что хорошо согласуется с величинами проводимости соединений.