

УДК 548.3:544.225

ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА И ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ В КРИСТАЛЛАХ  $\text{KN}_3$  И  $\text{KSCN}$ 

Н.Г. Кравченко, А.С. Поплавной

*Кемеровский государственный университет, Россия*E-mail: [kravchenko@kemsu.ru](mailto:kravchenko@kemsu.ru)*Статья поступила 3 марта 2015 г.*

Из первых принципов с использованием метода функционала плотности вычислены параметры кристаллической структуры, зонные спектры, карты распределения полной и парциальной электронной плотностей  $\text{KN}_3$  и  $\text{KSCN}$ , проанализированы общие свойства и отличия в зонных спектрах. Группировки валентных подзон качественно подобны; в верхней валентной зоне  $\text{KN}_3$  имеется слабая гибридизация  $p$ -состояний комплексного аниона и металла, в  $\text{KSCN}$  этого не наблюдается; кристаллы  $\text{KSCN}$  прямозонные,  $\text{KN}_3$  — непрямозонные. Из распределения карт электронной плотности установлено существование слабого ковалентного связывания комплексных анионов с металлом в обоих кристаллах, а также между атомами металла в  $\text{KSCN}$ , которое отсутствует в  $\text{KN}_3$ .

DOI: 10.15372/JSC20150601

**Ключевые слова:** азид калия, тиоцианат калия, зонные спектры, функционал плотности.

## ВВЕДЕНИЕ

Кристаллы, содержащие сферический металлический катион и линейный трехатомный анион — азиды ( $\text{MN}_3$ ), изоцианаты ( $\text{MOCN}$ ), фульминаты ( $\text{MCNO}$ ), тиоцианаты ( $\text{MSCN}$ ) — относятся к классу простейших ионно-молекулярных кристаллов. Многие из них имеют схожие кристаллические структуры и вместе с тем проявляют совершенно различные физико-химические свойства. Так, азид калия наряду с фульминатом калия относится к энергетическим материалам. Азид калия подвержен различным видам медленного разложения, фульминат калия при нагревании взрывается, в то время как изоцианат и тиоцианат калия подобными свойствами не обладают.

Азиды металлов, имеющие симметричный анион, исследованы достаточно хорошо как теоретически, так и экспериментальными методами. В частности, в [1] рентгеновскими дифракционными методами определено распределение электронной плотности в  $\text{KN}_3$ ; в [2] вычислена электронная энергетическая структура, а в [3] — структурные и оптические параметры ряда металлических азидов на основе различных вариантов метода функционала плотности. Структурные, упругие, колебательные и термодинамические свойства  $\text{KN}_3$  и  $\text{RbN}_3$  детально изучены в [4] с применением первопринципной теории функционала плотности. В то время как для фульмината калия не удалось найти детальной информации ни по кристаллической структуре, ни по электронному строению, фульминат серебра хорошо изучен, выяснено, что он встречается в двух полиморфных формах — орторомбической и тригональной [5].  $\text{AgCNO}$  синтезирован достаточно давно (1798) и исследовался главным образом как детонатор. Еще Гей-Люссак обратил внимание на то, что фульминат серебра имеет тот же состав, что и изоцианат, и это, по-видимому, было одним из первых примеров проявления изомерии (ссылки на

ранние работы можно найти, например, в [ 5 ]). В [ 5 ] обсуждался также вопрос об изомерии на основе моделей связи  $O=C=N$  для изоционата и  $C\equiv N^+—O^-$  для фульмината. В [ 6 ] качественно анализируется электронное строение ряда неорганических фульминатов с целью анализа их стабильности, представлены и анализируются инфракрасные спектры. В целом в ранних работах [ 6, 7 ] по фульминатам в основном исследовались их детонационные свойства, чувствительность к инициированию и эти свойства сопоставлялись с азидами тяжелых металлов. В более поздних исследованиях, посвященных этому классу соединений [ 8—11 ], уточнялось их кристаллическое строение, анализировались фазовые переходы, инфракрасные спектры, традиционно велось сопоставление параметров и свойств изоструктурных соединений, включая азиды металлов.

Тиоцианат калия является наиболее изученным из всех тиоцианатов, известен в двух фазах — тетрагональной и орторомбической. С целью детального исследования механизма фазового перехода порядок—беспорядок в работе [ 11 ] изучена температурная зависимость структурных изменений и движений атомов в широком диапазоне температур для обеих фаз. В работе приведены параметры кристаллической решетки для широкого интервала температур, а также координаты атомов. Для тетрагональной фазы обнаружены ангармонические колебания атомов калия вблизи своих равновесных позиций. Показано, что спонтанные смещения  $K^+$  коррелируют со смещениями  $(SCN)^-$  типа вращений. В [ 12 ] измерены упругие постоянные  $KSCN$  и проведено их сравнение с имеющимися для  $CsSCN$ . Измерены постоянные решетки  $a$ ,  $b$ ,  $c$  в зависимости от температуры, с использованием неупругого нейтронного рассеяния получены фононные спектры. Акустические частоты измерялись вплоть до температуры  $125\text{ }^\circ\text{C}$  (что всего на  $15^\circ$  ниже температуры фазового перехода), было получено их постепенное плавное изменение, в то время как оптические фононы при этом испытывали скачкообразные флуктуации.

До настоящего времени отсутствуют теоретические исследования электронного строения и химической связи ионно-молекулярных кристаллов с линейным асимметричным анионом. В представленной работе на основе метода функционала плотности выполнены первопринципные вычисления зонной структуры, полных и деформационных электронных плотностей для орторомбической фазы кристаллов тиоцианата калия. Результаты обсуждаются и сопоставляются с вычисленными и имеющимися данными для  $KN_3$ .

### КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА $KN_3$ И $KSCN$

Модели кристаллической структуры  $KN_3$  и  $KSCN$  представлены на рис. 1, параметры кристаллических решеток приведены в таблице. Азиды  $K$ ,  $Rb$ ,  $Cs$  кристаллизуются в слегка деформированную структуру типа  $CsCl$  [ 1 ], пространственная группа  $D_{4h}^{18}$  (№ 140,  $I4/mcm$ ) с двумя молекулами в элементарной ячейке ( $Z = 2$ ). Катионы и молекулярные анионы распределены в параллельных слоях квадратной решетки. Тиоцианат калия испытывает фазовый переход при  $T = 413\text{ K}$  от орторомбической фазы с пространственной группой  $D_{2h}^{11}$  (№ 57,  $Pbcm$ ,  $Z = 4$ ) к объемно-центрированной тетрагональной структуре, пространственная группа  $D_{4h}^{18}$  (№ 140,

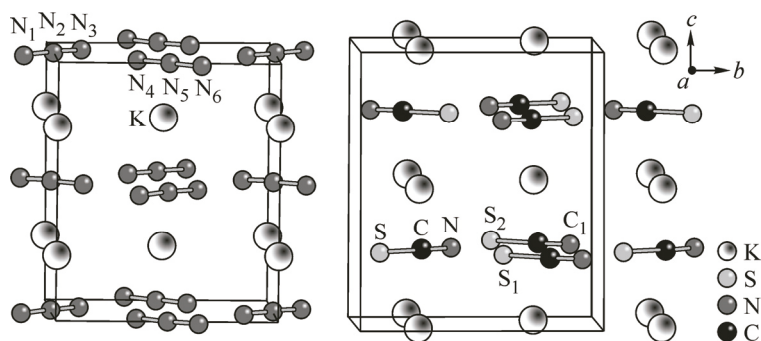


Рис. 1. Ячейки Браве кристаллов  $KN_3$ ,  $KSCN$

$I4/mcm$ ,  $Z = 2$ ). Увеличение числа частиц в элементарной ячейке KSCN по сравнению с  $\text{KN}_3$  обусловлено понижением симметрии комплексного аниона  $(\text{SCN})^-$  относительно аниона  $(\text{N}_3)^-$ . В обеих фазах KSCN ионы калия и тиоцианат-ионы, так же как и в  $\text{KN}_3$ , формируют альтернативные параллельные слои, перпендикулярные направлению  $c$  в кристаллографической ячейке. При этом в высокотемпературной тетрагональной фазе ионы  $(\text{SCN})^-$  ориентированы беспорядочно, так что атомы серы и азота занимают две равновероятные позиции. Низкотемпературную орторомбическую фазу можно представить как слегка искаженную тетрагональную с упорядоченным положением тиоцианат-ионов. Группа симметрии низкотемпературной фазы KSCN  $D_{2h}^{11}$  является подгруппой группы  $D_{4h}^{18}$  высокотемпературной фазы, однако не является ее максимальной неизоморфной подгруппой. Среди максимальных неизоморфных подгрупп группы  $D_{4h}^{18}$  имеется группа  $D_{2h}^{26}$  (№ 72, *Ibam*), а среди максимальных неизоморфных подгрупп группы  $D_{2h}^{26}$  имеется группа  $D_{2h}^{11}$ . В направлении повышения симметрии  $D_{2h}^{11} \rightarrow D_{2h}^{26} \rightarrow D_{4h}^{18}$  каждая последующая группа является минимальной неизоморфной супергруппой предыдущей. Таким образом, фазовый переход типа порядок—беспорядок в KSCN между симметриями  $D_{2h}^{11} \rightarrow D_{4h}^{18}$  происходит, минуя одну минимальную неизоморфную супергруппу  $D_{2h}^{26}$ .

Для понимания механизмов фазового перехода необходимо исследовать температурную зависимость структуры, пространственные и тепловые движения атомов по широкому спектру температур в обеих фазах. В [11] выполнен тонкий рентгеновский структурный анализ при нескольких температурах выше и ниже  $T_c$  — температуры перехода, особенно с точки зрения упорядочивания анионов  $(\text{SCN})^-$  и теплового движения  $\text{K}^+$ . Измерения проводились при температурах 288, 363, 388, 398 и 408 К в орторомбической фазе и 415, 417,5, 424 и 435 К в тетрагональной. При более высоких температурах измерения не делались из-за низкой температуры плавления KSCN (445 К). Измерены температурные зависимости параметров решетки, а также термические параметры  $B_{11}$ ,  $B_{22}$ ,  $B_{33}$ ,  $B_{12}$ ,  $B_{13}$  и  $B_{23}$ . Природа перехода типа порядок—беспорядок подтверждена и выше, и ниже  $T_c$ . Тепловое движение ионов  $\text{K}^+$  показывает высокую степень ангармонизма в  $a$ — $b$  плоскости элементарной ячейки, при этом смещение  $\text{K}^+$  в орторомбиче-

Структурные характеристики  $\text{KN}_3$ , KSCN (орторомбическая фаза)

Кристалл	Параметры кристаллической решетки, Å, $\delta$ , %	Координаты неэквивалентных атомов (в ед. $a$ , $b$ , $c$ )	Межатомное расстояние, R, Å	Характерные углы, град.
$\text{KN}_3$ [1]	$a$ 6,1188(6) $c$ 7,1015(1)	K (0, 0, 0) $\text{N}_{1,3}$ (0,1360, 0,6360, 0,25) $\text{N}_2$ (0, 0, 0,25)	( $\text{N}_{1,3}$ — $\text{N}_2$ ) 1,1763 ( $\text{N}_3$ — $\text{N}_4$ ) 3,3628	$\text{N}_3\text{N}_2\text{N}_4$ 90,0
$\text{KN}_3$ B3LYP	$a$ 6,1852 $c$ 7,1512 $\delta_a$ 1,00 $\delta_c$ 0,70	K (0, 0, 0) $\text{N}_{1,3}$ (0,13645, 0,63645, 0,25) $\text{N}_2$ (0, 0, 0,25)	( $\text{N}_{1,3}$ — $\text{N}_2$ ) 1,1935 ( $\text{N}_3$ — $\text{N}_4$ ) 3,3967	$\text{N}_3\text{N}_2\text{N}_4$ 90,0
KSCN [11]	$a$ 6,6910 $b$ 6,6760 $c$ 7,6060	K (0,7931, 0,25, 0) S (0,3963, 0,1078, 0,25) C (0,2306, 0,2881, 0,25) N (0,1113, 0,4162, 0,25)	(S—C) 1,6365 (C—N) 1,1698 (N—S1) 3,5342 (N—S2) 3,6292	NC1S2 85,305 S1NS2 138,145 C1S2N 67,989
KSCN B3LYP	$a$ 6,7217 $b$ 6,7028 $c$ 7,5978 $\delta_a$ 0,46 $\delta_b$ 0,40 $\delta_c$ 0,11	K (0,78479, 0,25, 0) S (0,3968, 0,1074, 0,25) C (0,2257, 0,2869, 0,25) N (0,1049, 0,4139, 0,25)	(S—C) 1,6649 (C—N) 1,1768 (N—S1) 3,5909 (N—S2) 3,6136	NC1S2 85,340 S1NS2 137,811 C1S2N = 67,325

скую фазу коррелирует с параметром порядка  $(\text{SCN})^-$ . Подтверждено, что фазовый переход объясняется взаимодействием ориентационных и трансляционных движений ионов. Хаотическое реориентационное движение  $(\text{SCN})^-$  наблюдается также вблизи  $T_c$  в экспериментах по комбинационному рассеянию. При комнатной температуре анионы  $(\text{SCN})^-$  выстроены в антипараллельном порядке аналогично антисегнетоэлектрической структуре.

В работе [13] сообщается о трех дополнительных фазовых переходах для KSCN в экспериментах при давлениях между атмосферным и 44 кбар. Эти фазовые переходы интерпретировались как различные стадии ориентационного разупорядочивания аниона  $(\text{SCN})^-$ .

#### МЕТОД РАСЧЕТА

Расчеты структурных параметров, зонного спектра и карт распределения электронной плотности азиды калия и низкотемпературной фазы тиоцианата калия проводились с использованием программного кода Crystal09 [14, 15]. В качестве основного приближения использовали теорию функционала плотности, в рамках которой применяли полноэлектронный подход в приближении ЛКАО. Во избежание сильного занижения ширины запрещенной зоны использовали гибридный обменно-корреляционный потенциал B3LYP, который дополнительно к обменному функционалу Becke [16], комбинированному с нелокальным корреляционным потенциалом LYP, включает обменную составляющую в рамках теории Хартри—Фока. В качестве базисных функций брались контрактированные гауссовы орбитали, для атомов K, N, S и C использовали базис TZVP [17]. Интегрирование в прямом пространстве проводили на радиальной сетке (75,434), включающей 75 радиальных точек и максимально 434 угловых точек в области химической связи. Для интегрирования по зоне Бриллюэна в обратном пространстве использовали сетку  $8 \times 8 \times 8$ , генерированную по методу Монкхорста—Пака.

На первом этапе проводили оптимизацию геометрии кристаллов  $\text{KN}_3$  и KSCN, полученные структурные параметры в сравнении с экспериментом представлены в таблице. Отклонение по постоянным кристаллической решетки не превышает 1 % и максимально для постоянной решетки  $a$  в  $\text{KN}_3$ .

#### ЗОННЫЕ СПЕКТРЫ $\text{KN}_3$ И KSCN

На рис. 2 представлены зоны Бриллюэна, зонные структуры и плотности состояний для обоих кристаллов. Зонную структуру вычисляли вдоль линий  $M-\Gamma-X-P-N$  для  $\text{KN}_3$  и  $Z-\Gamma-Y-S-R-U-X-\Gamma$  для KSCN. Из-за различной симметрии кристаллической решетки в элементарной ячейке в тиоцианате калия содержится четыре формульные единицы, а не две, как в азиде калия, что приводит к тому, что число зон в KSCN в 2 раза больше, чем в  $\text{KN}_3$ .

Полученные зонные спектры для азиды калия хорошо согласуются с результатами, приведенными в работах [2, 3]. Занятые энергетические зоны, расположенные в интервале от  $-40$  до  $-5$  эВ в обоих кристаллах, можно разделить на семь связей. В обоих случаях четыре нижние связки из приведенных являются узкими и малодисперсными. В  $\text{KN}_3$  первые три связки состоят из двух, четвертая из шести зон; первая и четвертая образованы основными  $3s$ - и  $3p$ -состояниями калия соответственно, вторая и третья — валентными  $s$ - с небольшим участием  $p$ -состояний  $\text{N}_3^-$ . Подобная ситуация наблюдается и в KSCN, при этом число зон в каждой связке больше в 2 раза. Различия наблюдаются в ширинах зонных щелей, разделяющих связки зон, а также в составе АО, формирующих вторую и третью связку: если в  $\text{KN}_3$  в формировании каждой участвуют функции всего аниона, то в KSCN в третьей связке перевес приходится на  $s$ -состояния углерода и азота, а в четвертой — на  $s$ -состояния серы.

Некоторые различия для рассматриваемых кристаллов наблюдаются и в составе трех верхних связок зон. Общая их ширина в  $\text{KN}_3$  равна 7,40, в KSCN 6,61 эВ. Как и в работах [2, 3], в азиде калия они образованы шестью, двумя и четырьмя зонами соответственно. В формировании кристаллических орбиталей (КО) этих связок в основном участвуют  $s, p$ -состояния атомов азота. Шестая связка образована в основном  $2s$ -состояниями концевых атомов азидной группы. В верхней валентной зоне (ВВЗ) (седьмая связка) наблюдается небольшая примесь  $3p$ -

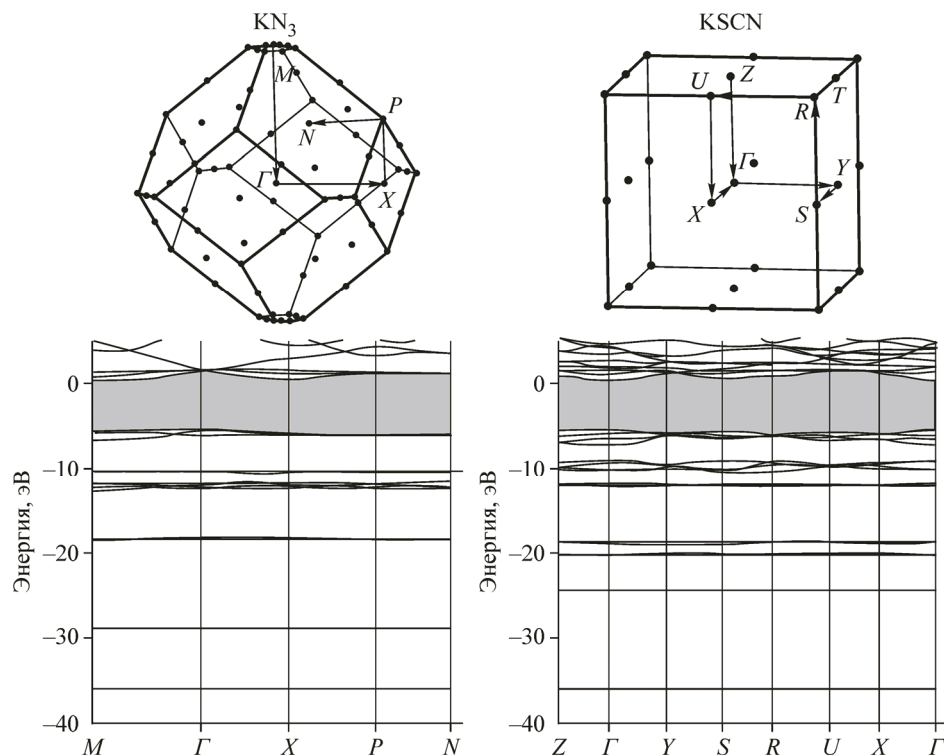


Рис. 2. Зоны Бриллюэна и зонные структуры для кристаллов  $\text{KN}_3$ ,  $\text{KSCN}$

состояний калия. Первая свободная зона образована  $s$ -состояниями калия с небольшим участием  $p$ -состояний азота. Как и в работе [2], кристалл получился непрямозонным. Вершина валентной зоны реализуется в точке  $M$ , конкурирующая с ней точка  $\Gamma$ , дно зоны проводимости находится в точке  $M$ . Разница  $E_g(M-M) - E_g(\Gamma-M) = 0,13$  эВ. Ширина запрещенной зоны равна 5,66 эВ, что ниже экспериментального значения 8,55 эВ, приведенного в [2].

В тиоцианате калия пятая связка состоит из четырех зон и образована в основном  $s$ -состояниями серы. В шестой и седьмой связках ВВЗ более определенно прослеживается зависимость энергий КО от волнового вектора, чем в  $\text{KN}_3$ . Ширина шестой связки зон максимальна вдоль линий  $Z-\Gamma$ ,  $S-R$  и составляет  $\sim 1,22$  эВ, минимальна в точке  $U$ . Эту связку образуют 12 зон, в состав кристаллических орбиталей которых входят в основном  $p$ -функции N и C. ВВЗ шириной 1,71 эВ образуют  $p$ -состояния серы, вкладов состояний калия практически не прослеживается. Эта связка включает в себя 8 зон. Дно зоны проводимости образовано  $s$ -состояниями всех атомов, входящих в  $\text{KSCN}$ .

Вершина валентной зоны реализуется в точке  $\Gamma$ , с ней конкурирует точка  $Z$ , дно зоны проводимости располагается в точке  $\Gamma$ , так что кристалл является прямозонным. Ширина запрещенной зоны равна 5,47 эВ, разница  $E_g(Z-\Gamma) - E_g(\Gamma-\Gamma) = 0,03$  эВ.

### ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ В $\text{KN}_3$ И $\text{KSCN}$

На рис. 3 представлено распределение полной и деформационной плотностей в комплексном анионе. И если в азид-ионе распределение плотности симметрично относительно центрального атома азота, то в тиоцианат-ионе обращает на себя внимание выделение связи  $\text{C}-\text{N}$ . В  $\text{N}_3^-$  деформационная плотность положительна на линии связи по обе стороны от центрального азота и за концевыми  $\text{N}_{1,3}$ , ее максимумы приходятся непосредственно на атомы аниона, так что на них происходит "натекание" электронной плотности и заряд на них отрицателен. Заряд при этом "уходит" с внутренней стороны  $\text{N}_{1,3}$  и с линии, перпендикулярной связи  $\text{N}-\text{N}-\text{N}$  и проходящей через  $\text{N}_2$ .

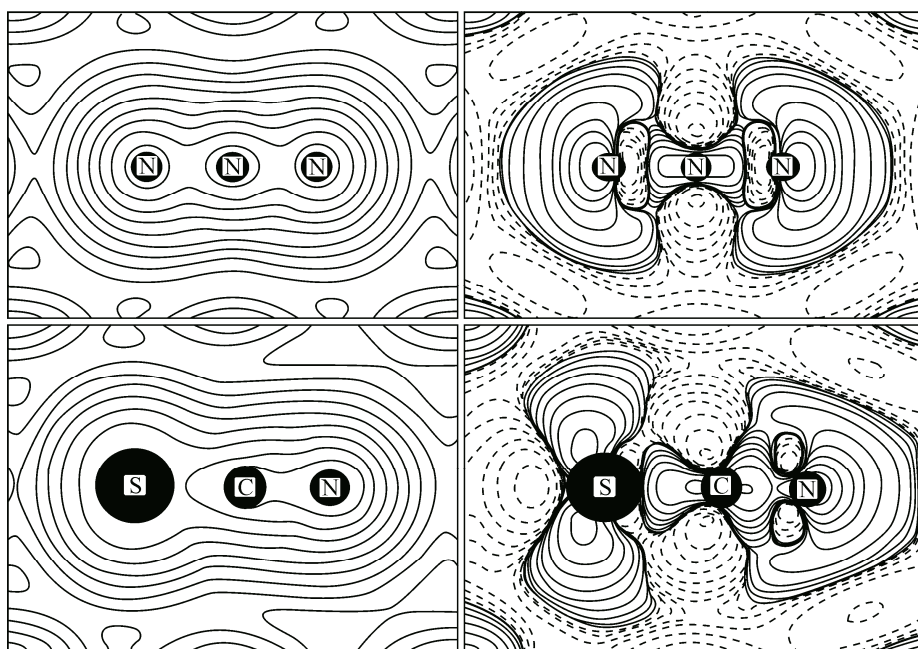


Рис. 3. Распределение кристаллической и деформационной плотностей в комплексном анионе

В  $(\text{SCN})^-$  максимумы деформационной плотности образуются в непосредственной близости от атомов на самой связи  $\text{C}-\text{N}$  величиной  $0,125 \text{ e/bohr}^3$ , а также на связи  $\text{C}-\text{S}$  величиной  $0,063 \text{ e/bohr}^3$  ближе к атому углерода. Происходит также такое перераспределение электронной плотности, при котором, как и в азид-ионе, заряд натекает по линии связи за атом азота с максимумом на самом атоме. Дополнительные максимумы величиной  $0,016 \text{ e/bohr}^3$  в форме  $\pi$ -орбиталей образуются по обе стороны от атома серы.

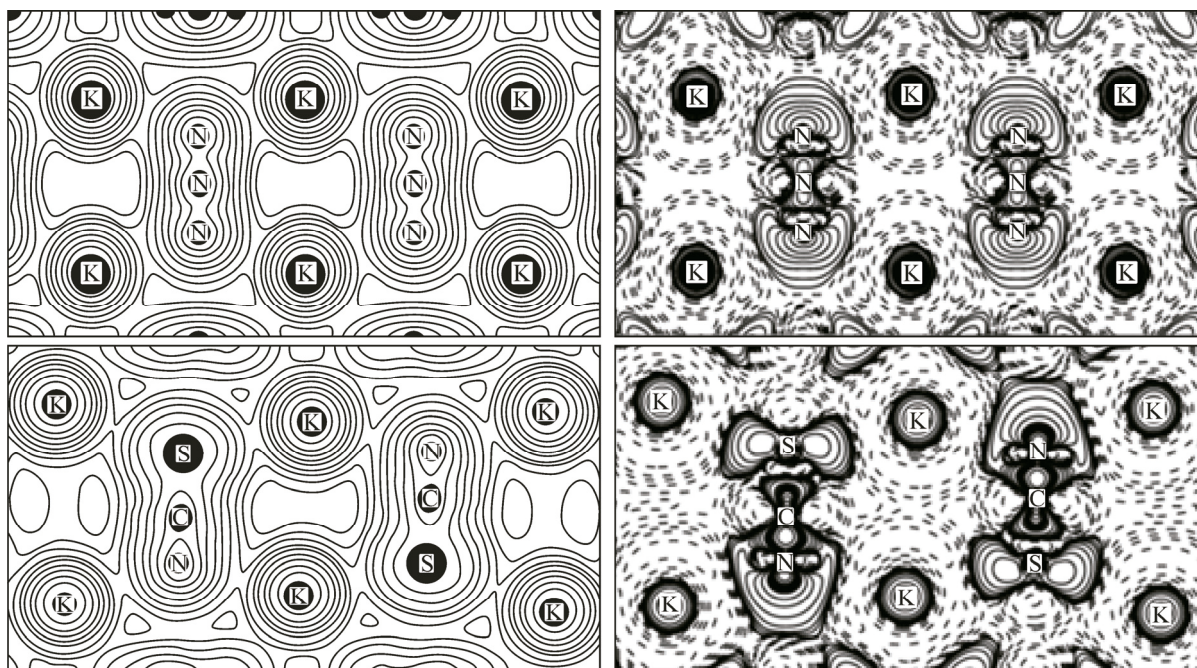


Рис. 4. Распределение кристаллической и деформационной плотностей в плоскости  $(1\bar{1}0)$  для  $\text{KN}_3$  (вверху) и  $\text{KSCN}$  (внизу)

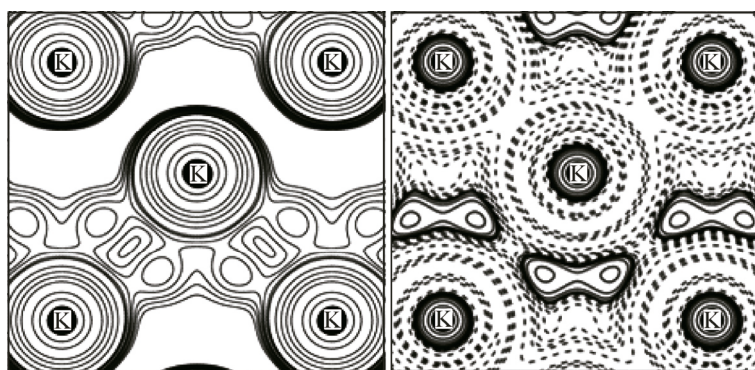


Рис. 5. Распределение кристаллической и деформационной плотностей в катионной плоскости

Механизм образования максимумов за линией связи можно понять из рис. 4: заряд уходит от калия и "натекает" в области концевых атомов аниона. При этом не образуется никаких локальных максимумов заряда между анионами, однако обращает на себя внимание наличие общих контуров электронной плотности между металлом и анионом при значениях  $\sim 0002 \text{ e/bohr}^3$ .

В катионной плоскости  $\text{KN}_3$  распределение электронной плотности носит сферически-симметричный характер, с максимумами электронной плотности на атомах калия. Интересными оказываются карты электронной плотности в плоскости металла в  $\text{KSCN}$ , представленные на рис. 5. Здесь выявляется зигзагообразная структура с максимумами — "изломами" на атомах калия. Непосредственно по центру линии, соединяющей атомы калия, наблюдается минимум электронной плотности (величиной  $0,001 \text{ e/bohr}^3$ ), по обе стороны от которого располагаются максимумы ( $0,003 \text{ e/bohr}^3$ ). Это является признаком появления слабого ковалентного связывания между атомами калия в плоскости металла.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выполненные из первых принципов расчеты электронного строения кристаллов  $\text{KN}_3$  и  $\text{KSCN}$  позволили установить особенности зонной структуры и образования химической связи, обусловленные кристаллической структурой и химическим составом. Различия в физико-химических свойствах этих кристаллов связаны с особенностями химической связи внутри комплексных анионов и связью между анионом и металлом.

Работа выполнена при поддержке госзадания № 3.1235.2014К.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Stevens E.D. // Acta Crystallogr. A. – 1977. – **33**, N 4. – P. 580.
2. Gordienko A.B., Zhuravlev Yu.N., Poplavnoi A.S. // Phys. Stat. Sol. B. – 1996. – **198**, N 2. – P. 707.
3. Zhu W., Xiao J., Xiao H. // J. Phys. Chem. B. – 2006. – **110**, N 20. – P. 9856.
4. Babu K.R., Vaitheeswaran G. // Solid State Sciences. – 2013. – **23**. – P. 17.
5. Britton D., Dunitz J.D. // Acta Crystallogr. – 1965. – **19**, N 4. – P. 662.
6. Iqbal Z., Yoffe A.D. // Proc. R. Soc. Lond. A. – 1967. – **302**, N 1468. – P. 35.
7. Collins P.H., Holloway K.J. // Propellants and Explosives. – 1978. – **3**, N 6. – P. 159.
8. Britton D. // Acta Crystallogr. C. – 1991. – **47**, N 12. – P. 2646.
9. Nambu H., Ichikawa M., Gustafsson T., Olovsson I. // J. Phys. Chem. Sol. – 2003. – **64**, N 11. – P. 2269.
10. Reckeweg O., Schulz A., Leonard B., DiSalvo F.J. // Z. Naturforsch. B. – 2010. – **65**, N 4. – S. 528.
11. Yamamoto S., Sakuno M., Shinnaka Y. // J. Phys. Soc. Jpn. – 1987. – **56**, N 12. – P. 4393.
12. Cookson D.J., Elcombe M.M., Finlayson T.R. // J. Phys. Condens. Matter. – 1992. – **4**, N 39. – P. 7851.
13. Pistorius C.W.F.T., Clark J.B., Rapoport E. // J. Chem. Phys. – 1968. – **48**, N 11. – P. 5123.
14. CRYSTAL14 User's Manual / Dovesi R., Saunders V.R., Roetti C., Orlando R. et al. – Torino: University of Torino, 2009.
15. Dovesi R., Orlando R., Civalleri B., Roetti C., Saunders V.R., Zicovich-Wilson C.M. // Zeit. Kristallogr. – 2005. – **220**, N 5-6. – P. 571.
16. Becke A.D. // J. Chem. Phys. – 1993. – **98**, N 7. – P. 5648.
17. Peintinger M.F., Oliveira D.V., Bredow T. // J. Comput. Chem. – 2013. – **34**, N 6. – P. 451.