

УДК 539.19+539.21

**ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО НИТРИДА УРАНА:
ЛКАО РАСЧЕТЫ МЕТОДОМ ФУНКЦИОНАЛА ПЛОТНОСТИ**

© 2007 Р.А. Эварестов*, А.И. Панин, М.В. Лосев

*Санкт-Петербургский государственный университет**Статья поступила 29 мая 2007 г.*

Представлены и обсуждаются результаты впервые проведенных в базе ЛКАО расчетов электронной структуры кристаллического нитрида урана. Использован метод функционала плотности с обменно-корреляционным потенциалом PW91 и различным выбором релятивистских потенциалов остова для атома урана. Рассчитанная энергия атомизации кристалла удовлетворительно согласуется с данными эксперимента и расчетов в базе плоских волн. Показано, что химическая связь в кристаллическом нитриде урана имеет металл-ковалентный характер. Металлическая компонента связи обусловлена локализованными на атоме урана $5f$ -электронами с энергиями вблизи уровня Ферми и дна зоны проводимости. Ковалентная компонента химической связи определяется перекрыванием валентных $6d$ - и $7s$ -орбиталей атома урана с $2p$ -орбиталями атома азота. Показано, что включение $5f$ -электронов в остов атома урана вносит относительно небольшие изменения в рассчитанные энергию связи и распределение электронной плотности.

Ключевые слова: Кристаллические структуры, метод функционала плотности, ЛКАО расчеты, релятивистские псевдопотенциалы, нитрид урана.

Атом урана, в отличие от более тяжелых актиноидов, образует кристаллические соединения в широком диапазоне изменения степени окисления — от двух, трех и четырех в кристаллах UO , UN и UO_2 соответственно до пяти-шести в кристаллах U_2O_5 , UO_3 и UN_2 [1].

Кристаллические соединения урана широко изучаются экспериментально благодаря тому, что они находят практическое применение в качестве топлива для ядерных реакторов. В настоящее время в ядерной энергетике широко используется диоксид урана. Однако более перспективным является ядерное топливо на основе нитрида урана, который обладает большей теплопроводностью, что благоприятно влияет на активную зону реактора. Диоксид урана экспериментально хорошо изучен, но этого нельзя сказать о нитриде урана, который еще предстоит всесторонне исследовать.

Теоретическое изучение электронного строения урансодержащих кристаллов осложняется необходимостью учета релятивистских эффектов, электронной корреляции и магнитного упорядочения электронов открытых оболочек атома U , которому в основном состоянии соответствует конфигурация валентных электронов $5f^36d^17s^2$ [2].

Наиболее изучен теоретически диоксид урана UO_2 (кубический кристалл со структурой флюорита): неэмпирические расчеты электронной структуры этого кристалла выполнены как в базе плоских волн (PW) [3—5] и *muffin tin* (MT)-орбиталей [6], так и в базе локализованных функций атомного типа (LCAO) [7, 8]. При этом учет релятивистских эффектов для остовных электронов осуществляется путем введения релятивистских эффективных остовных потенциалов (RECP), а эффекты электронной корреляции учитываются в рамках метода функционала плотности (DFT) или гибридного Хартри—Фока (HF) — DFT функционала. Прове-

* E-mail: evar@adm.spbu.ru

денные расчеты позволили получить в хорошем согласии с экспериментальными данными основные свойства кристаллического диоксида урана — структурные, одноэлектронные и магнитные. Были теоретически изучены также точечные дефекты в кристалле UO_2 (кислородные вакансии, межузельные атомы, пары дефектов по Френкелю и Шоттки [3, 9]), что позволило лучше понять механизм радиационного воздействия на кристалл диоксида урана.

Кристаллический нитрид урана (кубический кристалл со структурой NaCl) до настоящего времени мало изучен теоретически. Дополнительные сложности, по сравнению с кристаллом UO_2 , обусловлены металлической природой нитрида урана (диоксид урана — полупроводник с достаточно широкой запрещенной зоной) и связанной с ней большей делокализацией неспаренных $5f$ -электронов атома урана.

В связи с этим немногочисленные расчеты электронной структуры нитрида урана выполнены традиционными для теории твердого тела методами с использованием делокализованных базисных функций (LMTO [10], APW [11]) и построенных в численном виде атомных псевдопотенциалов. Эти расчеты проводились для оценки параметров структуры и энтальпии образования кристалла UN , а также изучения его термодинамического поведения в рамках метода молекулярной динамики [12]. Первые успешные попытки теоретического изучения дефектсодержащих кристаллов нитрида урана [13, 14] также выполнены в базисе PW.

Существенным для понимания свойств кристалла UN является изучение тех изменений, которые претерпевает в кристалле электронная структура атома урана, и обусловленной этими изменениями природы химической связи. Традиционные для теории твердого тела методы, использующие базис делокализованных орбиталей, создают определенные трудности для химической интерпретации получаемых в расчете результатов. Базис локализованных на атомах функций (базис ЛКАО) позволяет естественным образом распространить на периодические системы те процедуры анализа химической связи, которые развиты в квантовой химии молекул [15]. В частности, использование анализа атомных электронных заселенностей по Малликену позволяет получить описание электронной конфигурации атома в кристалле, а атомный состав рассчитанных кристаллических орбиталей указывает на связь зонных состояний кристалла с состояниями свободных атомов.

Насколько нам известно, до настоящего времени ЛКАО расчеты электронной структуры кристаллического UN не проводились. В настоящей работе мы представляем результаты проведенных впервые неэмпирических ЛКАО расчетов кристаллического UN методом функционала плотности. Полученные результаты не только дополняют имеющиеся теоретические данные для этого кристалла, подтверждая вывод о металлоковалентном характере химической связи в кристалле UN , но и позволяют установить характер локализации f -электронов в этом кристалле и их роль в образовании химической связи.

ПСЕВДОПОТЕНЦИАЛЫ ДЛЯ ОСТОВНЫХ ЭЛЕКТРОНОВ АТОМА УРАНА

Как уже отмечалось, учет релятивистских эффектов в соединениях тяжелых атомов осуществляется в скалярно-релятивистских расчетах с использованием RECP. К настоящему времени опубликованы различные псевдопотенциалы атома урана, которые могут быть использованы в ЛКАО расчетах его соединений.

Нерелятивистский или скалярно-релятивистский псевдопотенциал атома представляется в виде суммы кулоновского C , локального V_{loc} и полулокального V_{sl} вкладов:

$$V_{PS}(\mathbf{r}) = C + V_{\text{loc}} + V_{\text{sl}} = -\frac{Z_N}{r} + \sum_{k=1}^M r^{n_k-2} C_k \exp(-\alpha_k r^2) + \sum_{l=0}^3 \left[\sum_{k=1}^{M_l} r^{n_{kl}-2} C_{kl} \exp(-\alpha_{kl} r^2) \right] \hat{P}_l, \quad (1)$$

где Z_N — заряд остова. Потенциалы V_{loc} и V_{sl} в (1) записаны в виде суммы произведений полиномов по степеням r на гауссовские функции, причем нелокальный вклад в псевдопотенциал содержит оператор проектирования \hat{P}_l для каждого значения орбитального квантового числа l . Суммирование по l проводится обычно до $L+1$, где L — максимальное орбитальное число для валентных электронов в атоме (для атома урана $L = 3$, т.е. полулокальный псевдопотенциал V_{sl}

содержит вклады S , P , D , F и G .) Коэффициенты C_k , C_{kl} и орбитальные экспоненты α_k , α_{kl} определяются так, чтобы минимизировать отличие аналитически заданного псевдопотенциала (1) от полученного при численном решении уравнений Хартри—Фока или Дирака—Фока для атома. Для построенного псевдопотенциала численные решения указанных уравнений (псевдоорбитали) аппроксимируются линейной комбинацией гауссовых функций с коэффициентами, обеспечивающими близость численных и аналитически заданных псевдоорбиталей.

В зависимости от числа электронов, рассматриваемых как остовные, различают псевдопотенциалы для "большого" и "малого" остовов (Large Core—LC и Small Core—SC). Для SC потенциалов в остов включают все электроны, кроме валентных (для атома урана с $Z = 92$ такой потенциал обозначают RECP86). Однако псевдопотенциалы SC в большинстве случаев оказываются слишком грубыми для описания атома. В случае урана обычно используют LC псевдопотенциалы RECP78 (из остова исключены 8 электронов конфигурации $6s^2, 6p^6$) и RECP 60 (из остова исключены также 18 электронов конфигурации $5s^2 5p^6 5d^{10}$). В последнем случае 14 электронов $4f$ -орбиталей отнесены к остову в силу их большей локализации по сравнению с $5s$, $5p$ и $5d$ -орбиталями.

При построении псевдопотенциала атома важными являются критерии, по которым устанавливается близость результатов расчета с псевдопотенциалом к таковым для полноэлектронного расчета. Известны псевдопотенциалы Хей—Уодта (Hay—Wadt, HW) [16] — RECP78HW, научных групп Штуттгарт—Кельн (Stuttgart—Köln, SK) [17, 18] — RECP78SK, RECP60SK, а также псевдопотенциалы Христиансена—Ермлера—Росса (Christiansen—Ermiler—Ross) [19] — RECP78CER.

При построении псевдопотенциалов RECP78HW используется критерий близости при каждом значении l одноэлектронных энергий для не включенных в остов электронов к энергиям, получаемым в полноэлектронном скалярно-релятивистском расчете основного состояния атома. Такой критерий не учитывает, что при вовлечении атома в химическую связь валентные орбитали основного состояния искажаются, а на атоме появляется ненулевой заряд. Поэтому при построении псевдопотенциала необходимо рассматривать как возбужденные состояния свободного атома, так и состояния ионов. С этой точки зрения более точным является SK псевдопотенциал (его называют также "energy-consistent" — согласованный по энергии), параметры которого оптимизируются по полной энергии не включенных в остов электронов для основного и нескольких возбужденных состояний как нейтрального атома, так и ионов. При построении псевдопотенциала учитываются существенные для тяжелых атомов релятивистские эффекты (решается численно уравнение Дирака в одноэлектронном приближении). В наиболее полном виде псевдопотенциал SK содержит как однокомпонентную — нерелятивистскую и скалярно-релятивистскую — часть вида (1), так и вклады, описывающие спин-орбитальное взаимодействие и эффекты поляризации остова. Использование такого псевдопотенциала для кристалла связано с требованием, чтобы расчет кристалла также был релятивистским (по крайней мере, двухкомпонентным), что до настоящего времени не реализовано в доступных для пользователей компьютерных кодах. Поэтому в ЛКАО расчетах оксидов урана [20] использованы лишь однокомпонентные RECP SK псевдопотенциалы вида (1), приведенные для атома урана в [21] вместе с соответствующими атомными базисами гауссова типа.

В [19] предложены релятивистские псевдопотенциалы атомов REPCER, содержащие как усредненный по состояниям $(l-1/2)$ и $(l+1/2)$ однокомпонентный вклад, так и двухкомпонентный вклад, обусловленный спин-орбитальным взаимодействием.

Релятивистский псевдопотенциал наиболее общего вида GRECP (обобщенный релятивистский псевдопотенциал) предложен в [22] и для атома урана приведен в [23]. Существенным достоинством такого потенциала является наличие в нем не только полулокальной (зависящей от орбитального квантового числа l) компоненты, но и явно зависящей от электронных координат нелокальной компоненты. Использование GRECP позволяет получить для спектров атомов результаты, заметно превосходящие по своей точности таковые для расчетов с другими релятивистскими псевдопотенциалами [24]. В настоящих расчетах кристалла UN был использован упрощенный вид GRECP псевдопотенциала, построенный для атома урана Н. Мосягиным при

включении в остои 78 и 81 электронов (GRECP78 и GRECP81) и соответствующие ему гауссовы базы.

В настоящей работе релятивистские эффекты учтены в скалярно-релятивистском расчете как атома урана, так и кристалла UN. При этом, однако, были использованы RECP различного вида, содержащие и двухкомпонентный вклад. Ограничение скалярной компонентой при использовании таких псевдопотенциалов может привести к искажению результатов, полученных для атома при полном учете релятивистского потенциала. В частности, использование полного вида RECPCEP и GRECP для атома U позволяет получить не только правильную электронную конфигурацию основного состояния, но и потенциалы ионизации и энергии переходов в возбужденные состояния [19]. Ограничение скалярной компонентой RECP может привести к тому, что электронная конфигурация даже основного состояния атома, получаемая в полноэлектронном расчете, не воспроизводится в расчете с таким "урезанным" псевдопотенциалом. Вместе с тем правильное описание электронной конфигурации свободного атома является существенным для описания химической связи в кристалле при использовании базиса ЛКАО. Необходимо учитывать также и тот факт, что основные состояния как атома урана ($5f^3 6d^1 7s^2$), так и атома азота ($2s^2 2p^3$) являются состояниями с открытой оболочкой, для которых существенны эффекты спиновой поляризации. Поэтому расчету ЛКАО кристалла UN в нашей работе предшествует скалярно-релятивистский расчет образующих его атомов с применением в скалярно-релятивистском расчете RECP различного вида.

СКАЛЯРНО-РЕЛЯТИВИСТКИЕ РАСЧЕТЫ АТОМОВ U И N

Расчеты свободных атомов и кристалла проводились нами по программе Gaussian-2003 [25], позволяющей рассчитывать атомы, молекулы и кристаллы в базе локализованных атомных функций Гауссова типа методами HF, DFT и с помощью гибридного HF-DFT гамильтониана. Отметим, что при использовании базиса PW для расчета свободного атома приходится искусственно вводить периодические граничные условия PBC (periodic boundary conditions).

В табл. 1 приведены полные энергии основного состояния атомов для различных значений проекции полного спина S_z , полученные в полноэлектронном расчете атома азота с базисом 6-311++G(3d, 3p) из [21] и расчете атома урана с псевдопотенциалом RECP78SK и соответствующим валентным базисом из [26]. Расчеты проведены неограниченным методом HF (UHF), в различных вариантах метода DFT (без учета градиента плотности — LSDA и с его учетом — PW91, PBE, BLYP) и с использованием гибридных гамильтонианов B3LYP и PBE0 (последний предложен в [27] и не содержит эмпирических параметров, определяющих относительный вес обменного вклада в HF- и DFT-слагаемых гибридного гамильтониана).

Для каждого из рассмотренных гамильтонианов наиболее низкое значение полной энергии получено для проекции спина $S_z = 2$ в атоме U и $S_z = 3/2$ в атоме N. Такой результат соответствует правилу Гунда для четырех валентных электронов атома урана и трех валентных электро-

Т а б л и ц а 1

Полные энергии атомов урана и азота (ат. ед.) для различных значений проекции полного спина S_z .
Расчет с псевдопотенциалом RECP78SK [26]

Параметр	U				N		
	0	1	2	3	1/2	3/2	5/2
LSDA	-51,4217	-51,5124	-51,5878	-51,5216	-54,1412	-54,2584	-53,2668
PW91	-51,3377	-51,4729	-51,5049	-51,4711	-54,4574	-54,5690	-53,5749
PBE	-51,2999	-51,4408	-51,4728	-51,4388	-54,4146	-54,5262	-53,5325
BLYP	-51,3272	-51,4126	-51,4341	-51,4022	-54,4821	-54,5834	-53,5583
UHF	-50,1699	-50,2500	-50,2720	-50,1110	-54,2559	-54,3980	-53,4456
B3LYP	-51,2484	-51,2989	-51,3341	-51,3002	-54,4936	-54,5985	-53,5726
PBE0	-51,1627	-51,2343	-51,2724	-51,2406	-54,4229	-54,5385	-53,5402

Гауссовские базисные функции атома урана из [19]

	α	C	C		α	C
<i>s</i>		6 <i>s</i> (–2,1194)	7 <i>s</i> (–0,2001)	<i>d</i>		6 <i>d</i> (–0,1858)
	0,9978	–2,268898	1,034796		2,1505	–0,016826
	0,7281	2,684396	–1,331 175		0,3844	0,392433
	0,2132	0,447389	–0,478571		0,1419	0,521259
	0,1092	–0,056972	0,528693		0,0492	0,283325
<i>p</i>	0,0346	0,007934	0,873042	<i>f</i>		5 <i>f</i> (–0,3905)
		6 <i>p</i> (–1,0777)	7 <i>p</i> (–0,1344)		4,3777	0,190893
	1,4248	–0,312884	0,095205		1,7970	0,452772
	0,6453	0,664164	–0,219761		0,7050	0,436897
	0,2711	0,543576	–0,281115		0,2425	0,215121
	0,1019	0,069795	0,3040 16			
	0,0308	0,000323	0,856345			

П р и м е ч а н и е. α — орбитальные экспоненты, C — коэффициенты контрактивных АО. В скобках приведены одноэлектронные энергии (ат. ед.) для валентных орбиталей.

нов атома азота. В обоих случаях энергетически невыгодно распаривание двух электронов с *s*-орбиталей (7*s* и 2*s* для атомов U и N соответственно). Для атома азота, очевидно, энергетически выгодна конфигурация $2s^2 2p^3$, а для атома урана возможны конфигурации с $S_z = 2$: $5f^3 6d^1$ и $5f^4$. Анализ полученных атомных орбиталей для неспаренных электронов показывает, что расчет с псевдопотенциалом RECP78SK приводит к основному состоянию $5f^4$, в противоречии с экспериментальными данными.

Проведенные нами расчеты атома урана с другими псевдопотенциалами показывают, что правильная конфигурация основного состояния $5f^3 6d^1$ воспроизводится лишь при расчете с потенциалом RECP78CER и соответствующим ему базисом из [19]. Этот базис приведен в табл. 2 вместе с одноэлектронными энергиями, полученными в релятивистском расчете атома. Ниже приведены полные энергии атома урана, рассчитанные с теми же псевдопотенциалом и базисом по методу DFT-GGA с обменно-корреляционным функционалом Пердю—Ванга 91 (Perdew-Wang 91 — PW91). Этот функционал выбран для возможности сравнения с результатами расчетов [13, 14] в базисе плоских волн.

S_z	0	1	2	3
E_{tot}	–50,0748	–51,5342	–51,6100	–50,9738

Как видно основное состояние атома соответствует проекции спина $S_z = 2$, а из анализа соответствующих орбиталей следует, что электроны с неспаренным спином занимают три $5f$ - и одну $6d$ -орбиталь. Отметим, что рассчитанный для атома матричный элемент квадрата полного спина $\langle S^2 \rangle = 6,002$, т.е. практически совпадает с собственным значением $S(S+1)$ оператора полного спина при $S = 2$. Таким образом, рассчитанное с потенциалом RECP78CER основное состояние атома урана является чистым по спину состоянием, хотя расчет проводился в однодетерминантном приближении, т.е. фиксировалась лишь проекция полного спина $S_z = 2$.

ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА КРИСТАЛЛА UN ($5f$ -ЭЛЕКТРОНЫ НЕ ВКЛЮЧЕНЫ В ОСТОВ)

На основе экспериментального изучения оптических и магнито-оптических свойств в [28] обсуждается следующая модель для описания химической связи в кристаллическом нитриде урана. Для валентных электронов невзаимодействующих атомов урана и азота в основном состоянии приняты конфигурации $5f^3 6d^1 7s^2$ и $2s^2 2p^3$ соответственно. Это согласуется и с данны-

ми наших расчетов атомов, рассмотренными выше. Предполагается, что в кристалле нитрида урана $7s$ - и $6d$ -электроны атома урана взаимодействуют с тремя $2p$ -электронами азота, образуя ковалентные (связывающие) состояния валентной зоны кристалла UN. Вершине валентной зоны соответствуют состояния трех неспаренных $5f$ -электронов атома урана, что и приводит к металлической природе кристалла UN. По мнению авторов [28], $6d$ -орбиталям атома U соответствуют нижние по энергии состояния зоны проводимости, а $5f$ — $6d$ -гибридизация приводит к некоторому уменьшению заселенностей $5f$ -орбиталей в кристалле.

Действительно, на основе исследований фотоэлектронных спектров кристалла UN [29] сделан вывод, что вблизи уровня Ферми $5f$ -зона энергий заселена $2,2 \pm 0,5$ электронами. В соответствии с правилом Гунда такой модели соответствовал бы магнитный момент на атоме урана, близкий к $3\mu_B$. Однако на основе магнитных измерений известно, что при 53 К кристалл UN становится антиферромагнетиком [30], а магнитный момент на атоме урана равен $0,75\mu_B$. Этот факт указывает на заметную делокализацию $5f$ -орбиталей в кристалле. Расстояние U—U в кристалле UN составляет $3,46 \text{ \AA}$ (экспериментальное значение постоянной кубической решетки $4,89 \text{ \AA}$). Известно также, что с ростом расстояния металл—металл делокализация $5f$ -электронов уменьшается (например, в кристалле USb расстояние U—U $4,38 \text{ \AA}$ и магнитный момент на атоме U равен $2,82\mu_B$). Из сказанного ясно, что в кристалле UN состояния $5f$ -электронов имеют двойственную природу — будучи существенно локализованными на атоме, они слабо взаимодействуют с валентными $2p$ -электронами азота, но вместе с тем достаточно делокализированы, чтобы имело место магнитное упорядочение между соседними атомами урана. Авторы [28] приписывают пик в фотоэлектронном спектре с энергией 1 эВ переходу из узкой $5f$ -валентной зоны кристалла в $6d$ -зону проводимости, полагая слабой гибрилизацию $5f$ - и $6d$ -орбиталей урана.

Оценивая возможности различных теоретических подходов к расчету электронной структуры кристалла, отметим, что при использовании базиса PW, видимо, лучше передается делокализация $5f$ -электронов в кристалле UN, а расчет в базисе локализованных орбиталей более правильно учитывает локальный характер $5f$ -состояний. Действительно, в расчетах [10—14] в базисе делокализованных функций правильно передается металлическая природа кристалла, а анализ плотности электронных состояний указывает, что зона вблизи уровня Ферми является $5f$ -зоной.

При расчете кристаллов в базисе ЛКАО возникает проблема выбора локализованных на атомах орбиталей. Применяемые в расчетах молекул атомные базисы требуют модификации при использовании их для кристаллов. Более подробно этот вопрос рассмотрен, например, в [15]. В большинстве случаев модификация атомного базиса сводится к исключению из базиса для свободного атома диффузных орбиталей и добавлению одной или нескольких орбитальных экспонент, варьируемых в расчете кристалла. В силу достаточной трудоемкости такой процедуры базис, построенный для атома в одном кристалле, используется в расчетах других кристаллов, родственных по структуре и характеру химической связи.

Для атома азота мы использовали 7-311G базис из [31], применявшийся ранее для расчета кристалла Li_3N , в котором валентность азота равна трем, как и в кристалле UN. Для атома урана в кристалле соответствующий псевдопотенциалу RECP CER валентный атомный базис (см. табл. 2) был модифицирован по аналогии с тем, как это делалось в расчетах [20] кристаллического оксида урана. Для учета в вариационном расчете кристалла изменений в атомном базисе, обусловленных возникновением химической связи, была произведена деконтракция базиса из табл. 2 (варьировались независимо коэффициенты при всех входящих в базис одноэкспонентных радиальных функциях). При этом функции с экспонентами $\alpha < 0,11$ были исключены из базиса.

Расчет кристалла UN проводили по программе Gaussian-03 [25] при экспериментальном значении постоянной кубической решетки $a = 4,89 \text{ \AA}$. Для правильного учета металлического характера кристалла при суммировании по зоне Бриллюэна использовали набор из $16 \times 16 \times 16 = 4096$ значений волнового вектора, а суммирование по прямой решетке проводили с радиусом 50 ат. ед. Расчет проводили с учетом спиновой поляризации.

Эффекты электронной корреляции, существенные для металлических систем, учитывали методом DFT с включением градиентных поправок и выбором обменно-корреляционного по-

Т а б л и ц а 3

Полные энергии E_{tot} на ячейку (ат. ед.), энергии связи E_{coh} (эВ), заряды Q (е) и спиновая плотность (μ_B) на атоме U

S_z	E_{tot}	E_{coh}	Q	Спиновая плотность на атоме U
1/2	-106,6111	11,68	1,43	1,11
3/2	-106,6302	12,20	1,51	3,19
5/2	-106,5496	10,01	0,94	4,24

ся как с данными эксперимента (13,6 эВ [33]), так и с данными расчетов в базисе плоских волн (14,7 эВ [14]) и присоединенных плоских волн (13,4 эВ [11]).

Из табл. 3 видно, что в кристалле UN минимальная энергия на ячейку получается для $S_z = 3/2$. Анализ вкладов атомных орбиталей в кристаллические показывает, что занятые тремя неспаренными электронами кристаллические орбитали образованы $5f$ -орбиталями атома урана (примесь остальных атомных орбиталей ничтожно мала), а соответствующие одноэлектронные энергии находятся вблизи уровня Ферми. Эти результаты ЛКАО расчетов согласуются с упоминавшимися ранее выводами, сделанными на основе экспериментальных данных и теоретических расчетов в базисе плоских волн. Из полученных нами результатов следует также, что энергетически невыгодным является как спаривание двух из трех $5f$ -электронов ($S_z = 1/2$), так и распаривание электронов на связи U—N ($S_z = 5/2$). Состояние с $S_z = 3/2$ является практически чистым спиновым состоянием с полным спином $S = 3/2$ (рассчитанное значение матричного элемента $\langle S^2 \rangle = 3,795$ близко к точному значению 3,75 для $S = 3/2$). Для спиновой плотности на атомах U и N получены значения 3,19 и -0,19 соответственно.

Отметим, что полученное нами отличие энергий на ячейку для состояний с $S_z = 1/2$ и $S_z = 3/2$ не очень велико (0,52 эВ, см. табл. 3). Поэтому нельзя полностью исключить возможность такой электронной конфигурации, в которой единственный неспаренный $5f$ -электрон на атоме урана заметно делокализован, так что образуется упомянутая выше магнитоупорядоченная (антиферромагнитная) структура и магнитный момент на атоме урана близок к 1. Отметим, что в расчетах в базисе PW [13, 14] получается конфигурация основного состояния кристалла UN с одним неспаренным электроном на атоме U (частное сообщение Е.А. Котомина).

На основе ЛКАО расчета можно получить более детальную информацию о характере химической связи в кристалле, чем это удастся сделать при использовании базиса плоских волн. Малликеновский заряд на атоме урана $Q = 1,51$ (см. табл. 3) близок к полученному $Q = 1,66$ [14] в расчете с базисом PW и использованием анализа зарядовой плотности по Бадеру. Следовательно, эффекты ковалентности (существенное отличие заряда на атоме урана от формально ионного $3+$) достаточно велики, так что химическую связь в кристалле UN можно характеризовать как металл-ковалентную. Ковалентная компонента связи обусловлена взаимодействием $6d$ - и $7s$ -состояний атома U с $2p$ -состояниями атома N, а металлическая компонента связи обусловлена наличием вблизи уровня Ферми $5f$ -состояний атома урана. Малликеновский анализ заселенностей позволяет получить более детальную информацию об электронной конфигурации атомов в кристалле. Для атома урана заселенности орбиталей s , p , d и f равны 2,02, 5,81, 1,32 и 3,34 соответственно. Это означает, что заселенности $6s$ - и $6p$ -орбиталей для атома урана в кристалле близки к таковым для свободного атома с конфигурацией $6s^2 6p^6$, а занятые двумя электронами в свободном атоме $7s$ -орбитали практически вакантны для атома в кристалле. Для $6d$ -орбиталей атома U в кристалле заселенность близка к 1. Похожий результат был получен ранее в ЛКАО расчетах кристаллов лантаноидов [34] с $4f$ -электронами в остоле: заселенность $5d$ -орбиталей оказалась близка к 1. Для заселенностей по Малликену s - и p -орбиталей атома азота наш расчет дает значения 1,78 и 4,73 соответственно. Из этого следует, что в образовании ковалентной связи участвуют, в основном, $2p$ -электроны атома N.

тенциала по Perdew—Wang 91 [32]. Релятивистские эффекты для атома урана учитывали путем использования релятивистского псевдопотенциала RECP CER из [19].

В табл. 3 приведены полные энергии E_{tot} на ячейку для трех значений проекции полного спина S_z и соответствующие энергии атомизации кристалла $E_{\text{coh}} = -E_{\text{tot}} + E_N + E_U$ (E_N, E_U — энергии свободных атомов азота и урана). Как видно из табл. 3, для наиболее энергетически выгодной спиновой конфигурации $E_{\text{coh}} = 12,2$ эВ, что неплохо согласуется

Т а б л и ц а 4

Сравнение результатов расчетов кристалла UN для RECP78SK, GRECP78 (5*f*-электроны — валентные) и RECP81SK, GRECP81 (5*f*-электроны включены в остов)

Псевдопотенциал	Программа	E_{coh} , эВ	Заселенности атомных орбиталей						
			Заряд на атоме U	Атом U			Атом N		
				<i>s</i>	<i>p</i>	<i>d</i>	1 <i>s</i>	2 <i>s</i>	2 <i>p</i>
RECP78SK	Gaussian-03*	9,2	2,18	1,83	5,46	1,09	2,00	2,00	5,18
GRECP78	Gaussian-03**	10,1	1,66	2,01	5,89	1,19	2,00	1,85	4,81
RECP81SK	Gaussian-03	9,1	2,00	2,01	5,88	1,12	2,00	1,96	5,04
RECP81SK	Crystal06	8,9	1,84	2,03	5,86	1,26	2,00	1,98	4,86
GRECP81	Gaussian-03	8,5	1,65	2,07	5,90	1,38	2,00	1,88	4,77

* Заселенность 5*f*-орбитали равна 3,43 е.

**Заселенность 5*f*-орбитали равна 3,25 е.

Электронная структура кристалла UN в приближении "5*f*-электроны в остове". Одна из первых попыток расчета электронной структуры кристалла, содержащего атом *f*-элемента, с рассмотрением *f*-электронов как замороженных электронов остова, была сделана в [35]. Методом LMTO с локальным функционалом плотности в приближении LSDA были проведены расчеты кристаллов GdX, ErX (X=N, P, As) со структурой каменной соли. Отметим отличие электронных конфигураций атомов Gd ($4f^7 5d^1 6s^2$) и Er ($4f^{12} 6s^2$). Было показано, что свойства кристаллов, определяемые по полной энергии и ее производным по атомным смещениям (энергия атомизации, постоянная кубической решетки, модуль упругости), воспроизводятся в приближении "4*f*-электроны в остове" в удовлетворительном согласии с экспериментом.

Сравнительно недавно были построены RECP81SK и соответствующий валентный атомный базис для лантаноидов [34] и актиноидов [36] с включением в остов 4*f*- и 5*f*-электронов соответственно. Отметим, что при использовании таких псевдопотенциалов в расчете кристалла релятивистские эффекты для *f*-электронов (в частности, спин-орбитальное взаимодействие) учитываются более последовательно, чем это делается в скалярно-релятивистском расчете без включения *f*-электронов в остов.

В [34] рассчитана электронная структура кристаллических оксидов лантаноидов Ln₂O₃ (пространственная группа D_{3d}^3 , Ln = La, Ce, Pr, Nd, Pm) с включением 4*f*-электронов в остов и валентным базисом, соответствующим конфигурации $5s^2 5p^6 5d^1 6s^2$. Было показано, что такое приближение позволяет рассчитать в базисе ЛКАО с использованием гибридного гамильтониана HF—DFT параметры структуры и энергию атомизации всех пяти рассмотренных кристаллов в удовлетворительном согласии с экспериментом и данными других расчетов. Так, при использовании гибридного гамильтониана V3PW отличие рассчитанных и экспериментальных значений для параметров структуры не превышает 1,5 %.

Для актиноидов псевдопотенциалы с включением 5*f*-электронов в остов построены в [36] и апробированы в расчетах молекулярных систем An³⁺—H₂O и AnF₃ (An = Ac—Lr). Сравнение полученных результатов с данными расчетов с учетом 5*f*-электронов в валентной оболочке показывает, что отличие в длинах связей не превышает 1 %, а в энергии атомизации — 2 %. На основе полученных результатов сделан вывод, что в молекулах с трехвалентным атомом An³⁺ приближение "5*f*-электроны в остове" оправдано и существенно упрощает расчеты. Для кристаллов, содержащих атомы 5*f*-элементов, указанное приближение не тестировалось. В настоящей работе это сделано впервые и расчет проведен для кристалла UN.

В табл. 4 проведено сравнение энергии атомизации, заряда на атомах и заселенности атомных орбиталей, рассчитанных для кристалла UN в базисе ЛКАО, с рассмотрением 5*f*-электронов как валентных (псевдопотенциалы RECP78SK и GRECP78) и с включением 5*f*-электронов в остов атома урана (псевдопотенциалы RECP81SK и GRECP81). Расчет проведен

методом DFT с обменно-корреляционным потенциалом PW91. Для псевдопотенциала RECP81SK использовали две различные программы для ЛКАО расчетов периодических систем: программа Gaussian-03 [25] и программа CRYSTAL06 [37] (к сожалению, не включающая возможность расчета систем с валентными f -электронами). Учитывая разную структуру указанных программ, в частности, отсутствие учета точечной симметрии периодических систем в программе Gaussian-03, согласие полученных по ним результатов является вполне удовлетворительным. Этот результат важен, если иметь в виду возможность дальнейшего использования программы CRYSTAL06 для расчета поверхности кристалла UN и точечных дефектов в нем. Такие расчеты по программе GAUSSIAN-03 в ее коммерческой версии практически неосуществимы.

Как видно из табл. 4, включение $5f$ -электронов в остов вносит небольшие изменения в рассчитанные заряды на атомах, энергии связи и заселенности атомных s -, p - и d -орбиталей. Несколько больший эффект такое включение обнаруживает при расчете с псевдопотенциалом GRECP энергии связи. По-видимому, использование упрощенного вида этого потенциала в скалярно-релятивистских расчетах более существенно влияет на результаты при включении $5f$ -электронов в остов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные нами впервые ЛКАО расчеты кристаллического нитрида урана демонстрируют эффективность применения к периодическим системам с тяжелыми атомами приближения ЛКАО в сочетании с учетом релятивистских эффектов методом псевдопотенциала и корреляционных эффектов методом функционала плотности. Как известно, такой подход широко используется в квантовой химии молекул с тяжелыми атомами. Существует хорошо апробированная методика построения релятивистских псевдопотенциалов различной степени точности. Эти псевдопотенциалы построены для подавляющего большинства атомов и приводятся в базах данных [21] вместе с соответствующими атомными базисами для различных способов разделения электронов на остовные и валентные. Заметим, что в традиционных для теории твердого тела расчетных схемах заданные в численном виде псевдопотенциалы атомов, как правило, построены для применения в конкретной программе для расчета кристаллов, а использование базиса плоских волн затрудняет химическую интерпретацию получаемых результатов. Возможность применения основанных на использовании базиса ЛКАО одних и тех же расчетных схем как для кристаллов, так и для атомов и молекулярных кластеров оказывается существенной при изучении локальных особенностей электронной структуры в кристаллах с дефектами и при адсорбции атомов и молекул на поверхности твердых тел.

Авторы выражают признательность Е.А. Котомину, который привлек наше внимание к проблеме электронного строения кристалла UN, и А.В. Титову за полезные обсуждения. Мы благодарны Н. Мосягину, М. Долг и А. Мориц за предоставление псевдопотенциалов атома урана, а также Р. Мартину и К.Н. Кудину за помощь при использовании программы GAUSSIAN-03.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Inorganic Crystal Structure Database*: <http://icsd.ill.fr/icsd/index.html>.
2. Cao X., Dolg M. // *Coord. Chem. Revs.* – 2006. – **250**, N 7–8. – P. 900.
3. Freyss M., Petit T., Crocombette J.-P. // *J. Nucl. Mater.* – 2005. – **347**, N 1-2. – P. 44.
4. Yun Y., Kim H., Park K. // *Nucl. Eng. Technol.* – 2005. – **37**, N 3. – P. 293.
5. Laskowski R., Madsen G.K.H., Blaha P., Schwartz K. // *Phys. Rev. B.* – 2004. – **69**, N 14. – P. R140408.
6. Dudarev S.L., Botton G.A., Savrasov S.Y. et al. // *Phys. Stat. Sol. (a)*. – 1998. – **166**, N 1. – P. 429.
7. Boettger J.C., Ray A.K. // *Int. J. Quant. Chem.* – 2002. – **90**, N 4-5. – P. 1470.
8. Kudin K.N., Scuseria G.E., Martin R.L. // *Phys. Rev. Lett.* – 2002. – **89**, N 26. – P. 266402.
9. Crocombette J.P., Jollet F., Nga T., Petit T. // *Phys. Rev. B.* – 2001. – **64**, N 10. – P. 104107.
10. Brooks M.S. // *J. Phys. F: Met. Phys.* – 1984. – **14**, N 3. – P. 639.
11. Sedmidubsky D., Konings R.J.M., Novak P. // *J. Nucl. Mater.* – 2005. – **344**, N 1–3. – P. 40.
12. Kurosaki K., Yano K., Yamada K. et al. // *J. Alloys. Comp.* – 2000. – **311**, N 2. – P. 305.
13. Kotomin E.A., Mastrikov Yu.A., Zhukovskii Yu.F. et al. // *Phys. Stat. Sol. (c)*. – 2007. – **4**, N 3. – P. 1193.

14. Kotomin E.A., Grimes R.W., Mastrikov Y., Ashley N.J. // J. Phys.: Condens. Matt. – 2007. – **19**, N 10. – P. 106208.
15. Evarestov R.A. Quantum Chemistry of Solids. The LCAO First Principles Treatment of Crystals. Springer Series in Solid State Sciences, vol. 153, Springer, 2007.
16. Hay P.J., Wadt W.R. // J. Chem. Phys. – 1985. – **82**, N 1. – P. 270, 284, 299.
17. Kuchle W., Dolg M., Stoll H., Preuss H. // Ibid. – 1994. – **100**, N 10. – P. 7535.
18. Cao X., Dolg M., Stoll H. // Ibid. – 2003. – **118**, N 2. – P. 487.
19. Ermler W.C., Ross R.B., Christiansen P.A. // Intern. J. Quant. Chem. – 1991. – **40**, N 6. – P. 829.
20. Prodan I.D., Scuseria G.E., Martin R.L. // Phys. Rev. B. – 2006. – **73**, N 4. – P. 045104.
21. <http://www.emsl.pnl.gov/forms/basisform.html>.
22. Mosyagin N.S., Titov A.V., Tulub A.V. // Phys. Rev. A. – 1994. – **50**, N 3. – P. 2239.
23. Titov A.V., Mosyagin N.S. // Intern. J. Quant. Chem. – 1999. – **71**, N 5. – P. 359.
24. Mosyagin N.S., Eliav E., Titov A.V., Kaldor U. // J. Phys. B. – 2000. – **33**, N 4. – P. 667.
25. Gaussian-03, Revision C.02, M.J. Frisch, et al. Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2004, <http://www.gaussian.com/citation.html>.
26. <http://www.theochem.uni-stuttgart.de/pseudopotentials/index.en.html>.
27. Ernzerhof M., Scuseria G.E. // J. Chem. Phys. – 1999. – **110**, N 11. – P. 5029.
28. Marutzky M., Barkow U., Schoenes J., Troc R. // J. Magn. Magn. Mater. – 2006. – **299**, N 4. – P. 225.
29. Norton P.R., Tapping R.L., Creber D.K., Buyers W.J.L. // Phys. Rev. B. – 1980. – **21**, N 16. – P. 2572.
30. Troc R. // J. Solid. State. Chem. – 1975. – **13**, N 1. – P. 14.
31. http://www.crystal.unito.it/Basis_Sets/Ptable.html.
32. Perdew J.P., Wang Y. // Phys. Rev. B – 1992. – **45**, N 23. – P. 13244.
33. Matzke H. / In: Diffusion Processes in Nuclear Materials. – Amsterdam: Elsevier, 1992.
34. Dolg M., Jang J. // Theor. Chem. Acc. – 2005. – **113**, N 4. – P. 212.
35. Petukhov A.G., Lambrecht W.R.L., Segall B. // Phys. Rev. B. – 1996. – **53**, N 8. – P. 4324.
36. Moritz A., Cao X., Dolg M., Jang J. // Theor. Chem. Acc. – 2007. – **117**, N 4. – P. 473.
37. Dovesi R., Saunders V.R., Roett C. et al. Crystal 06, Users manual, University of Turin, 2006.