

## КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 539.2.01:541.57

## РОЛЬ РЕЛЯТИВИСТСКИХ ЭФФЕКТОВ В ЭЛЕКТРОННОМ СТРОЕНИИ И ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ ГЕКСАЦИАНОФЕРАТА СВИНЦА

© 2007 М.В. Рыжков\*, Т.А. Денисова

Институт химии твердого тела УрО РАН, Екатеринбург

Статья поступила 7 февраля 2006 г.

С доработки — 3 ноября 2006 г.

В рамках полностью релятивистского кластерного метода ДВ исследовано электронное строение большого фрагмента кристаллической решетки соединения  $\text{Pb}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$  с тригональной структурой. На основании сравнения полученных результатов с данными ранее выполненных нерелятивистских расчетов рассмотрено влияние релятивистских эффектов на электронный энергетический спектр, распределение зарядовой плотности и химическую связь  $\text{Pb}-\text{N}$ ,  $\text{N}-\text{C}$  и  $\text{C}-\text{Fe}$ .

**Ключевые слова:** кластерный расчет, релятивистские эффекты, гексацианоферрат свинца.

Ранее в работе [ 1 ] нерелятивистским кластерным методом дискретного варьирования (ДВ) были выполнены расчеты большого фрагмента  $\text{Pb}_{12}\text{Fe}_{21}(\text{CN})_{126}$  кристаллической решетки нового соединения  $\text{Pb}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$  с тригональной структурой. Однако практически сразу возник вопрос о корректности использования нерелятивистского подхода для системы, содержащей тяжелые атомы свинца, в которых релятивистские эффекты должны приводить к трансформации не только остовных, но и внешних электронных оболочек. Последние формируют энергетический спектр соединения и химическую связь с ближайшими соседями — атомами азота. Если эта трансформация существенна, то она может влиять и на связи  $\text{N}-\text{C}$ , и далее на связи  $\text{C}-\text{Fe}$ . С другой стороны, данный кристалл является удобным объектом для изучения роли релятивистских эффектов, поскольку в нерелятивистских расчетах была получена спин-ограниченная структура электронных орбит, т.е. атомы железа и свинца оказались в немагнитном состоянии, а одновременный учет релятивистских и спин-поляризационных эффектов представляет собой сложную теоретическую задачу.

**Метод расчета.** Для корректного анализа релятивистских эффектов расчетная схема в настоящей работе была максимально близка к ранее использованной в нерелятивистском подходе [ 1 ]. Объектом исследования служил тот же 285-атомный фрагмент  $\text{Pb}_{12}\text{Fe}_{21}(\text{CN})_{126}$ , для моделирования роли кристаллического окружения также использовали методику "расширенного кластера", подробно описанную в [ 1 ]. Для учета дальнедействующей составляющей потенциала окружающего кристалла кластер погружали в псевдопотенциал еще 6776 атомов, форму которого на каждой итерации определяли из результатов расчетов для атомов основной части кластера.

Основу кристаллической решетки гексацианоферрата составляют группировки  $\text{Fe}(\text{CN})_6$ . Кластер  $\text{Pb}_{12}\text{Fe}_{21}(\text{CN})_{126}$  включает 21 такую группировку, расположенную в трех слоях (по 7 в каждом). В основную часть (или ядро) кластера входили: центральная группировка  $\text{Fe}(\text{CN})_6$  (далее эти атомы обозначены  $\text{Fe}_1$ ,  $\text{C}_1$ ,  $\text{N}_1$ ); все 12 центров  $\text{Pb}$ , образующие две кристаллографически неэквивалентные группы (по 6 в каждой) с расстояниями до  $\text{N}_1$  2,429 Å ( $\text{Pb}_1$ ) и 2,901 Å ( $\text{Pb}_2$ ) соответственно; шесть  $\text{Fe}$  из среднего слоя с частью групп  $\text{C}-\text{N}$ , направленных внутрь

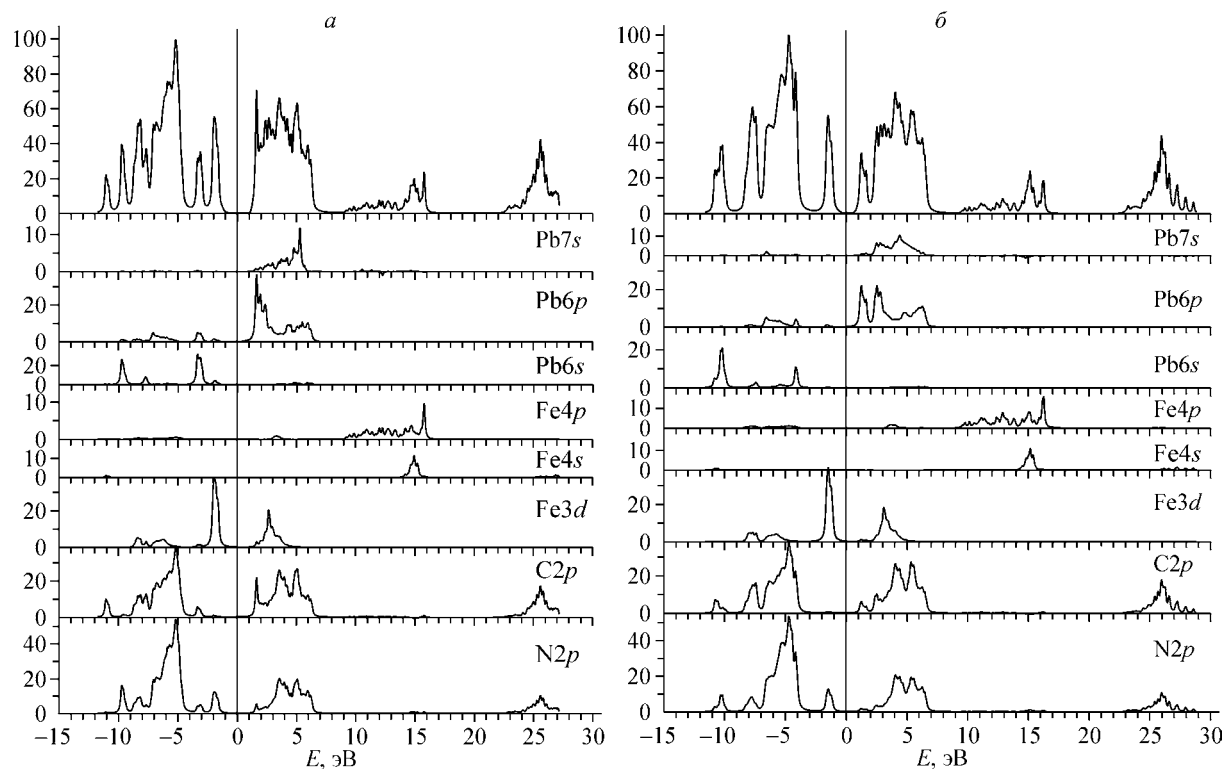
\* E-mail: ryz@ihim.uran.ru

кластера ( $\text{Fe}_2$ ,  $\text{C}_2$ ,  $\text{N}_2$ ), и наконец, два Fe в центрах верхнего и нижнего слоев с "внутренними половинами" этих комплексов ( $\text{Fe}_3$ ,  $\text{C}_3$ ,  $\text{N}_3$ ). Остальные атомы формировали оболочку кластера, и в процессе самосогласования их электронные плотности и потенциалы поддерживали эквивалентными  $\text{Fe}_1$ ,  $\text{C}_1$ ,  $\text{N}_1$ .

В работе использовали оригинальную программу, реализующую релятивистский метод дискретного варьирования (РДВ) [2, 3], основанный на решении уравнения Дирака—Слэтера для 4-компонентных волновых функций, преобразующихся по неприводимым представлениям двойных групп (в настоящих расчетах точечная группа кластера —  $C_{3i}$ ). Для получения коэффициентов симметризации использовали оригинальную программу, реализующую метод проекционных операторов [2] и использующую матрицы неприводимых представлений двойных групп, полученные в работе [4]. Расширенный базис численных атомных 4-компонентных атомных орбиталей (АО), полученных в решении одноэлектронной задачи для изолированных нейтральных атомов, включал также виртуальные состояния  $\text{Pb}7s$ - и  $\text{Fe}4p^{1/2}, \text{Fe}4p^{3/2}$ -типа. Численное диофантово интегрирование при вычислении матричных элементов, как и в нерелятивистском расчете [1], проводилось по набору из 388 000 точек, распределенных в пространстве кластера. Так же, как в работе [1], использовали обменно-корреляционный потенциал [5], а эффективные заряды на атомах вычисляли интегрированием зарядовой плотности в пространственных областях, заключенных между точками минимума электронной плотности [6].

**Результаты расчетов.** На рисунке показаны полные (вверху) и парциальные плотности состояний (ППС), полученные в нерелятивистских и релятивистских расчетах кластера  $\text{Pb}_{12}\text{Fe}_{21}(\text{CN})_{126}$ . В последнем случае для удобства сравнения приведены суммарные ППС для  $\text{Pb } 6p^{1/2}$  и  $6p^{3/2}$ ,  $\text{Fe } 3d^{3/2}$  и  $3d^{5/2}$ ,  $\text{Fe } 4p^{1/2}$  и  $4p^{3/2}$ ,  $\text{C, N } 2p^{1/2}$  и  $2p^{3/2}$ .

Хотя детальная форма ППС всех рассмотренных состояний в двух подходах отличается, но положение и ширина полос оказываются довольно близкими. Некоторые различия получены для уровней  $\text{Pb}6p$ , где за счет спин-орбитального взаимодействия произошло расщепление на два пика с энергиями 1,5 ( $\text{Pb } 6p^{1/2}$ ) и 2,5 эВ ( $\text{Pb } 6p^{3/2}$ ). Небольшой сдвиг  $6p^{1/2}$  вниз по энергии



Полные (вверху) и парциальные плотности состояний кластера  $\text{Pb}_{12}\text{Fe}_{21}(\text{CN})_{126}$ , полученные в нерелятивистском (а) и релятивистском расчетах (б)

Т а б л и ц а 1

Заселенности перекрытия АО Fe<sub>1</sub>—C<sub>1</sub>, C<sub>1</sub>—N<sub>1</sub> и Pb<sub>1</sub>—N<sub>1</sub>, полученные в ДВ и РДВ расчетах (в единицах 10<sup>3</sup> e)

Расчет		Fe <sub>1</sub>				C <sub>1</sub>		Pb <sub>1</sub>		
		3d	4s	4p		2s	2p	6s	6p	7s
ДВ	C <sub>1</sub> 2s	92	43	150	N <sub>1</sub> 2s	-15	218	-44	186	21
	C <sub>1</sub> 2p	156	0	-65	N <sub>1</sub> 2p	237	1282	-27	148	1
РДВ	C <sub>1</sub> 2s	94	47	153	N <sub>1</sub> 2s	-20	216	-42	177	22
	C <sub>1</sub> 2p	158	2	-64	N <sub>1</sub> 2p	241	1283	-43	148	2

Т а б л и ц а 2

Эффективные заряды на атомах в кластере Pb<sub>12</sub>Fe<sub>21</sub>(CN)<sub>126</sub> (в единицах e)

Расчет	Pb <sub>1</sub>	Pb <sub>2</sub>	Fe <sub>1</sub>	Fe <sub>2</sub>	Fe <sub>3</sub>	C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>	N <sub>1</sub>	N <sub>2</sub>	N <sub>3</sub>
ДВ	1,79	1,78	2,64	2,75	2,35	-0,31	-0,30	-0,25	-0,73	-0,74	-0,73
РДВ	1,68	1,69	2,64	2,72	2,36	-0,30	-0,30	-0,25	-0,70	-0,70	-0,71

привел к уменьшению запрещенной зоны с 3,1 в ДВ до 2,3 эВ в РДВ расчете. Строго говоря, полученные значения энергетической щели между валентными и вакантными состояниями соответствуют 285-атомной наночастице, а не бесконечному кристаллу. Несмотря на то что в ППС сохраняются вклады только основной части кластера, за счет небольших ковалентных примесей АО этих атомов к молекулярным орбиталям неосновной части остаются небольшие "хвосты", уменьшающие ширину щели, по сравнению с зонным подходом. Еще большее, чем для уровней 6p<sup>1/2</sup>, уменьшение энергии орбит Pb 6s в релятивистском описании привело к тому, что последние полностью оказались в области полосы C2p—N2p, и на рисунке, б между основной валентной полосой и уровнем Ферми (E<sub>F</sub> принят за 0 энергетической шкалы) присутствует только один пик, соответствующий Fe3d состояниям.

Виртуальные орбитали Pb7s включали в базисы для увеличения вариационной свободы и более корректного описания зоны проводимости. Оправданность такого шага подтвердили нерелятивистские расчеты [1], где энергия состояний Pb7s оказалась в пределах от 1 до 6 эВ выше E<sub>F</sub> (см. рисунок, а). В релятивистском описании границы этой зоны остались примерно такими же (см. рисунок, б), однако максимум ППС сместился в область низких энергий на величину порядка 1 эВ, что немного меньше, чем для Pb6s, но в последнем случае сдвинулись все уровни, а не только максимум ППС. Связь релятивистских эффектов и степени локализации электронных состояний иллюстрирует еще более глубокая полоса Pb5s, ширина которой всего 0,2 эВ, а ее энергия в РДВ расчете уменьшается на 30 эВ по сравнению с нерелятивистским подходом.

Для исследования химического связывания рассматривали заселенности перекрытия различных пар АО металлов и лигандов n<sub>ij</sub>. Поскольку нас интересовала роль релятивистских эффектов, в табл. 1 приведены значения n<sub>ij</sub> только для центральных атомов Fe<sub>1</sub>—C<sub>1</sub>, C<sub>1</sub>—N<sub>1</sub> и Pb<sub>1</sub>—N<sub>1</sub>, полученные в ДВ и РДВ подходах. Детальная структура химической связи для всех типов атомов дана в [1]. Как и в [1], для удобства сравнения они умножены на 10<sup>3</sup> и разделены на число связей каждого типа (для всех рассмотренных пар число связей равно 6).

К нашему удивлению, очень близкими оказались не только взаимодействия Fe<sub>1</sub>—C<sub>1</sub> и C<sub>1</sub>—N<sub>1</sub>, но и заселенности перекрытия орбиталей Pb<sub>1</sub>—N<sub>1</sub>. Фактически релятивистские эффекты в химическом связывании свелись к небольшому ослаблению взаимодействия Pb6p—N2s и усилению антисвязывающей роли состояний Pb6s—N2p (см. табл. 1).

В табл. 2 приведены эффективные заряды на атомах (Q<sub>эф</sub>), полученные пространственным интегрированием электронной плотности внутри областей между точками минимума этой плотности. Так же, как в [1], Q<sub>эф</sub> вычисляли для всех атомов основной части кластера индиви-

дуально, а затем для однотипных центров их усредняли. Критерием точности вычисления служили коэффициенты вариации (среднеквадратичные отклонения, деленные на среднюю величину заряда ионов данного типа).

В релятивистском подходе, как и в [ 1 ], коэффициенты вариации для углерода оказались аномально большими: 21, 14 и 9 % для  $C_1$ ,  $C_2$  и  $C_3$  соответственно (для всех остальных атомов они находились в пределах 3—7 %), что, как отмечалось ранее, связано с близостью их зарядового состояния к нейтральному и его чувствительностью к окружению. Естественно, что наибольшее влияние релятивистские эффекты оказали на распределение электронной плотности центров свинца и азота. Заряды на Pb уменьшились на 0,1, и соответственно меньшая электронная плотность сместилась к их ближайшим соседям  $N_1$ ,  $N_2$  и  $N_3$ . Для более удаленных от тяжелых ионов атомов углерода и особенно железа  $Q_{эф}$  практически не изменились. В настоящих расчетах суммарный заряд формульной единицы  $Q_{Pb1} + Q_{Pb2} + Q_{Fe1} + 6Q_{C1} + 6Q_{N1} = 0,01$  оказался меньше, чем в нерелятивистском подходе, несмотря на то, что величина запрещенной зоны уменьшилась. Как правило [ 6 ], баланс зарядов выполняется тем лучше, чем выше ширина запрещенной зоны.

Таким образом, РДВ расчеты подтвердили полученные ранее результаты о высокой степени окисления центров железа и значительной доли ионной составляющей в химической связи мостиковых атомов свинца в этом соединении.

**Заключение.** Выполненные нами расчеты показали, что для соединения  $Pb_2Fe(CN)_6$ , в котором доля тяжелого элемента составляет менее 13 ат.%, релятивистские эффекты в основном влияют на форму валентной и более глубоких полос, и следовательно, должны проявиться в спектральных характеристиках этой системы, например, в фотоэлектронных спектрах.

Роль релятивистских взаимодействий в распределении электронной плотности невелика и локализована вблизи тяжелых ионов. Влияние этих эффектов на химическую связь оказывается несущественным для всех атомов кристалла.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, проект № 05-03-32259.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Рыжков М.В., Денисова Т.А., Зубков В.Г., Максимова Л.Г. // Журн. структур. химии. – 2000. – **41**, № 6. – С. 1123 – 1131.
2. Rosen A., Ellis D.E. // J. Chem. Phys. – 1975. – **62**, N 8. – P. 3039 – 3049.
3. Adachi H. // Technol. Reports Osaka Univ. – 1977. – **27** (1364 – 1393). – P. 569 – 576.
4. Pyykkö P., Toivonen H. Tables of representation and rotation matrices for the relativistic irreducible representations of 38 point groups. – Acta Academiae Aboensis, ser. B, N 2, 1983. – 50 p.
5. Gunnarsson O., Lundqvist B.I. // Phys. Rev. B. – 1976. – **13**, N 10. – P. 4274 – 4298.
6. Рыжков М.В. // Журн. структур. химии. – 1998. – **39**, № 6. – С. 1134 – 1139.