

Двухъямный потенциал FeO как результат перераспределения спиновой плотности

О. В. Горностаева¹⁾, В. М. Шаталов, Ю. Г. Пашкевич

Донецкий физико-технический институт НАН Украины, 83114 Донецк, Украина

Поступила в редакцию 29 декабря 2008 г.

Расчет электронной структуры молекулы FeO, проведенный полуэмпирическим методом ZINDO1, показал, что адиабатический потенциал в основном состоянии имеет два близлежащих минимума (по одному колебательному уровню в каждом). Состояния системы в этих минимумах отличаются пространственным распределением спиновой плотности: в низжайшей яме при 1.95 Å плотность центрирована на атоме железа, а в соседней, при 1.8 Å, часть спина с противоположным знаком переходит на кислород. Для газа FeO найдена зависимость от температуры отношения концентраций молекул, имеющих разную длину связи. Показано, что вероятность переключения спиновых состояний должна расти с ростом давления и температуры.

PACS: 31.15.-p, 34.20.Gj, 75.30.Wx

Интерес к оксиду железа не ослабевает уже более 70 лет и вызывается разными причинами. Одна из них – сложный спектр молекулы, которая содержит переходной металл с шестью *d*-электронами, что дает множество близлежащих электронных конфигураций [1]. Свойства FeO при высоких давлениях представляют интерес в геофизике, так как железо в кислородном окружении – одна из существенных составляющих внутренней части Земли (Fe_{1-x}Mg_xO) [2]. Предполагается, что FeO может представлять интерес для исследований в астрофизике [1, 3]. Изучение взаимодействия кислорода и железа имеет значение для самых разнообразных проблем, например, коррозия строительных металлов или транспорт кислорода в биологических системах и т.д. [4, 5].

Для производства молекулярного FeO применяют различные экспериментальные методики [3], включающие в себя высокотемпературные реакции O с атомами Fe, получаемыми из разных источников, таких как разряд с железного электрода, высокотемпературное испарение металлического железа, катодный разряд, сгорание ферроцена Fe(C₅H₅)₂, микроволновый разряд (2450 МГц) и метод лазерного испарения.

В работах [4–6] исследовалась оранжевая группа спектра FeO с целью определения свойств основного состояния, параметров эффективного гамильтониана [1] и времени жизни возбужденных состояний [3]. В работе [7] приведено спектроскопическое исследование кинетики реакции Fe + NO₂ > FeO + NO.

Имеется множество работ, посвященных спиновой структуре железа в кислородном окружении.

При исследовании магнитной структуры граната Ca₃Fe₂Ge₃O₂ [8] обнаружен частичный перенос спиновой плотности от ионов Fe³⁺ на лиганды O²⁻ по 0.116 μ_B на каждый, что соответствует уменьшению спиновой плотности на ионе Fe³⁺ на 14%. В работе [9] по исследованию магнитной структуры монокристалла Fe₃O₄ результаты применения модели Хаббарда–Маршалла к интерпретации экспериментальных данных свидетельствуют о том, что 28% спиновой плотности переходит от ионов железа к четырем ближайшим ионам кислорода (по 7% на каждый). Моноксид железа в кристаллическом состоянии также является проблемным объектом [10].

Возможное объяснение столь необычных явлений, по нашему мнению, может лежать в необычных свойствах химической связи FeO. Наши расчеты свидетельствуют о том, что потенциал связи между атомами железа и кислорода имеет два минимума примерно одинаковой глубины с различным распределением спиновой плотности.

На сегодняшний день установлено, что основное состояние FeO имеет симметрию ⁵Δ. Известны примеры расчетов свойств основного состояния молекулярного [2] и кристаллического [11] FeO. Получены потенциалы связи FeO в различных приближениях, позволяющие рассчитать термодинамические свойства этого соединения. Однако в вышеупомянутых теоретических работах не ставилась задача о связи распределения спиновой плотности с адиабатическим потенциалом FeO. Настоящая работа предпринята с целью восполнить этот пробел.

Нами рассчитаны адиабатические потенциалы молекулы FeO для состояний с полным спином 0, 1 и 2.

¹⁾e-mail: gornostaeva.olga.dn@gmail.com

Все расчеты проводились полуэмпирическим методом ZINDO1, который является версией приближения частичного пренебрежения дифференциальным перекрытием, модифицированной для расчетов переходных металлов [12]. Кривые адиабатического потенциала для состояний системы с полным спином 0, 1 и 2 были рассчитаны ограниченным методом Хартри–Фока (ОХФ). Основное состояние молекулы соответствует полному спину системы $S = 2$, что согласуется с общеизвестными данными [13]. Переключение между различными спиновыми состояниями молекулы FeO происходит при достаточно больших энергиях, намного превышающих энергию колебаний связи FeO.

Использование метода ZINDO1 в приближении неограниченного Хартри–Фока (НХФ) привело к неожиданному результату. Обнаружено, что в основном состоянии ${}^5\Delta$ полная энергия молекулы E в зависимости от расстояния R между атомами железа и кислорода имеет два минимума (рис. 1) примерно одинаковой глубины при $R_1 = 1.8$ и $R_2 = 1.95$ Å, которые разделены барьером 2 ккал/моль, соответствующие частоты нулевых колебаний составляют 800 и 620 см^{-1} .

На границе между ямами в точке 1.88 Å адиабатический потенциал $E(R)$ и распределение спиновой плотности меняются скачком. При уменьшении расстояния от R_2 до R_1 в молекуле часть спиновой плотности переходит с железа на кислород. В верхней части рис.1 приведены распределения спиновой плот-

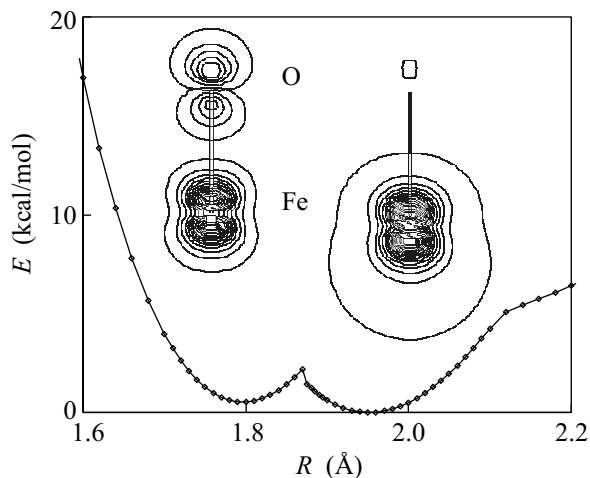


Рис.1. Потенциал связи Fe–O и распределение спиновой плотности в левом, $R_1 = 1.8$ Å, и правом, $R_2 = 1.95$ Å, минимумах. Линии уровня проведены с шагом в 5% от максимального разброса плотности

ности (в плоскости молекулы) в минимумах энергии при длине связи 1.8 и 1.95 Å. В левой яме распреде-

ления спиновой плотности на Fe и O имеют разные знаки проекции спина S_z .

Перераспределение спиновой плотности при изменении межатомного расстояния связано с изменением порядка заполнения молекулярных орбиталей. Как показал расчет, в точке R_1 электронная конфигурация имеет вид: для спина вверх $1\sigma^1 1\pi^2 2\sigma^1 1\delta^2 2\pi^2 3\sigma^1$, для спина вниз $1\sigma^1 1\pi^2 2\sigma^1 1\delta^1$. В точке R_2 : для спина вверх $1\sigma^1 2\sigma^1 1\pi^2 1\delta^2 3\sigma^1 2\pi^2$, для спина вниз $1\sigma^1 2\sigma^1 1\pi^2 1\delta^1$. Очевидно, такое изменение распределения спиновой плотности при изменении расстояния между атомами обусловлено конкуренцией между двуцентровыми и одноцентровыми интегралами, входящими в обменную часть полной энергии, поскольку двуцентровые интегралы экспоненциально спадают с ростом расстояния между Fe и O, а одноцентровые не меняются.

Расчеты колебательного спектра молекулы FeO в столь необычном двухъямном потенциале были выполнены в квазиклассическом приближении. При этом в области ниже барьера оказалось по одному колебательному уровню в каждой яме.

В газе FeO при конечных температурах молекулы могут находиться в разных ямах. Рассмотрим случай, когда время туннелирования между ямами намного больше среднего времени между столкновениями молекул (горячий газ, высокая концентрация). Тогда, исходя из распределения Гиббса и считая колебания независимыми, можно определить отношение концентраций C_1 и C_2 молекул, имеющих длину связи соответственно R_1 и R_2 – сплошная линия на рис.2а. В противоположном случае низких концентраций и температур можно рассчитать отношение заселенностей двух нижайших уровней с учетом туннелирования между ямами. Молекулы FeO на этих уровнях имеют разную длину связи, которая усредняется по Гиббсу – пунктир на рис.2а.

При учете давления в свободной энергии газа появляется отрицательная добавка $P\Delta V$, поскольку сжатие сопровождается отрицательным изменением удельного объема $\Delta V \approx 2\pi(R_1 - R_2)R_1R_2 < 0$. Вероятность переключения спиновой плотности растет с ростом давления (рис.2б).

Таким образом, показано, что в молекуле FeO адиабатический потенциал имеет два минимума – при расстоянии между атомами 1.8 Å и 1.95 Å. В точке $R = 1.88$ Å адиабатический потенциал терпит разрыв, связанный с перетеканием спиновой плотности с иона железа на ион кислорода. При $R > 1.88$ Å спиновая плотность сосредоточена в основном на железе, при $R < 1.88$ Å часть спиновой плотности (с противоположным знаком) переходит на ион кислорода.

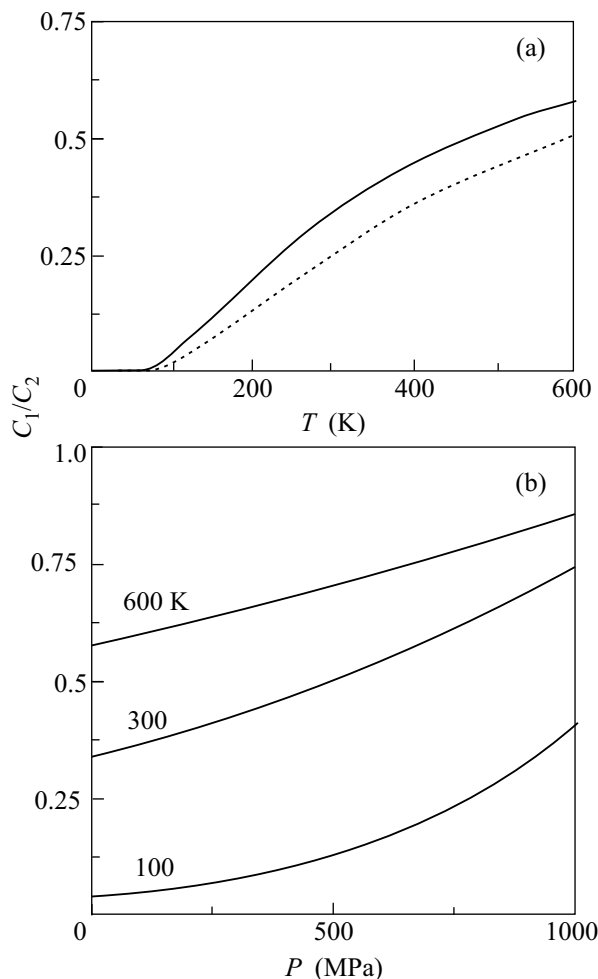


Рис.2. Отношение концентраций Fe–O с разными спиновыми распределениями в зависимости от температуры (a) и давления (b) при различных температурах. Сплошная линия – квазиклассическое приближение, пунктирная – квантовый расчет

Энергии нулевых колебаний попадают в область ниже барьера, что при конечных температурах может служить причиной неоднозначной интерпретации оптических спектров. Проблема такой интерпретации для FeO обсуждалась в ряде работ [4, 5, 14]. Переключением молекулы между состояниями с различным

распределением спиновой плотности можно управлять с помощью температуры и давления. Полученные свойства молекулы FeO могут являться причиной необычных деформационных эффектов, связанных с перераспределением спиновой плотности. Заметим, что в отличие от известных эффектов перехода между состояниями с различным значением полного спина [15, 16], в нашем случае полный спин системы остается постоянным.

1. M.D. Allen, L.M. Ziurys, and J.M. Brown, *Chem. Phys. Lett.* **257**, 130 (1996).
2. J. Kolorenc and L. Mitas, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 185502 (2008).
3. H.S. Son, K. Lee, S.K. Shin et al., *Chem. Phys. Lett.* **320**, 658 (2000).
4. J. Fan and Lai-Sheng Wang, *J. Chem. Phys.* **102**, 8714 (1995).
5. J. Lei and P.J. Dagdigian, *J. Molec. Spectroscopy* **203**, 345 (2000).
6. R.J. Radwanski and Z. Ropka, *Physica B* **403**, 1453 (2008).
7. J.M.C. Plane and R.J. Rollason, *Chem. Phys.* **1**, 1843 (1999).
8. V.P. Plakhty, A.G. Gukasov, R.J. Papoular et al., *Europhysics Letters* **48**, 233 (1999).
9. V.C. Rakhecha and N.S. Satya Murthy, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **11**, 4389 (1978).
10. I.I. Mazin, Y. Fei, R. Downs et al., *American Mineralogist* **83**, 451 (1998).
11. T. Yanai and G.K.-L. Chan, *J. Chem. Phys.* **127**, 104107 (2007).
12. Anderson, Edwards, and Zerner, *Inorg. Chem.* **25**, 2728 (1986).
13. E.L. Uzunova, H. Mikosch, and G. St. Nikolov, *J. Chem. Phys.* **128**, 094307 (2008).
14. M. Barnes, M.M. Fraser, P.G. Hajigeorgiou et al., *J. Molec. Spectroscopy* **170**, 449 (1995).
15. С.Г. Овчинников, Ю.С. Орлов, *ЖЭТФ* **131**, 485 (2007).
16. E.S. Zhitlukhina, K.V. Lamonova, S.M. Orel et al., *J. Phys.: Condens. Matter* **19**, 156216 (2007).