

УДК 539.143.44

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕКТРОННОЙ ПЛОТНОСТИ В ОБЛАСТИ КВАДРУПОЛЬНОГО ЯДРА Cu_2 В КОВЕЛЛИНЕ CuS

Погорельцев А.И., Матухин В.Л., Логинов Н.А., Шмидт Е.В., Шульгин Д.А.

ФГБОУ ВПО «Казанский государственный энергетический университет»,
420066, ул. Красносельская, 51, г. Казань, Россия, apogoreltsev@rambler.ru.

Ковеллин (CuS) обладает интересными структурными и электрическими характеристиками. Основу структуры ковеллина составляет гексагональный (пространственная группа $C6_3/mms$) трехслойный пакет ABA (рис.1) [1]. Слой A складывается тетраэдрами CuS_4 . Слой B представляет собой сетку из тетраэдрами CuS_4 . Слой B представляет собой сетку из треугольников S_3 , в

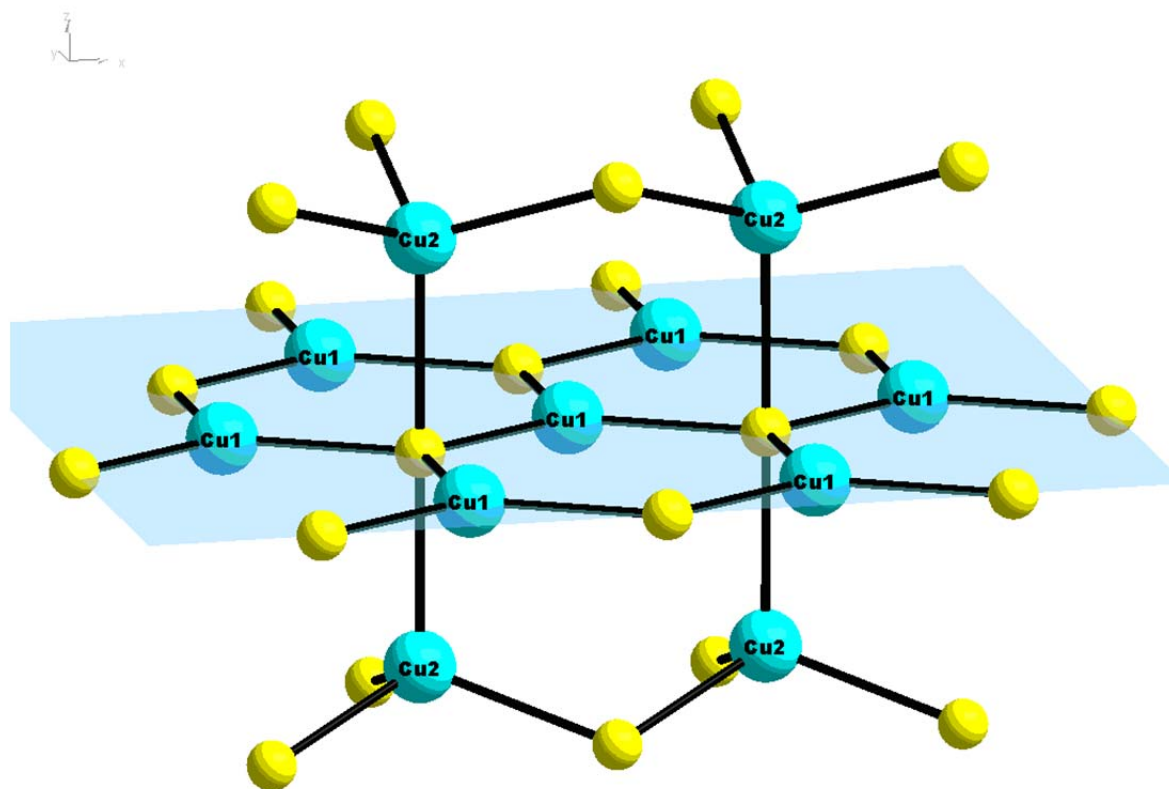


Рис. 1. Фрагмент кристаллической структуры CuS . Синие кружочки – атомы меди, желтые – атомы серы. Показаны положения атомов $Cu1$, лежащих в нарисованной плоскости и имеющих тригональное окружение атомами серы (слой B) и положения $Cu2$ в тетраэдрах S (слои A).

треугольников S_3 , в центрах которых находятся атомы Cu . Слой A складывается центрах которых находятся атомы Cu . В пределах пакета тетраэдры ориентированы своими вершинами навстречу друг другу, имея общими атомы S слоя B . Между собой пакеты соединены посредством коротких связей $S-S$ (радикалы S^{-2}_2), образующих основания тетраэдров (см. рис.2). Ковеллин имеет низкое

электрическое сопротивление ($\sim 10^{-7}$ ом*м), полупроводниковую зонную щель (1.27-1.75эв[2]), и после фазового перехода в орторомбическую фазу при 55К становится сверхпроводником при $T \sim 1.7$ К. Эта комбинация плоскостной структуры и электрических свойств делают ковеллин уникальным среди бинарных сульфидов.

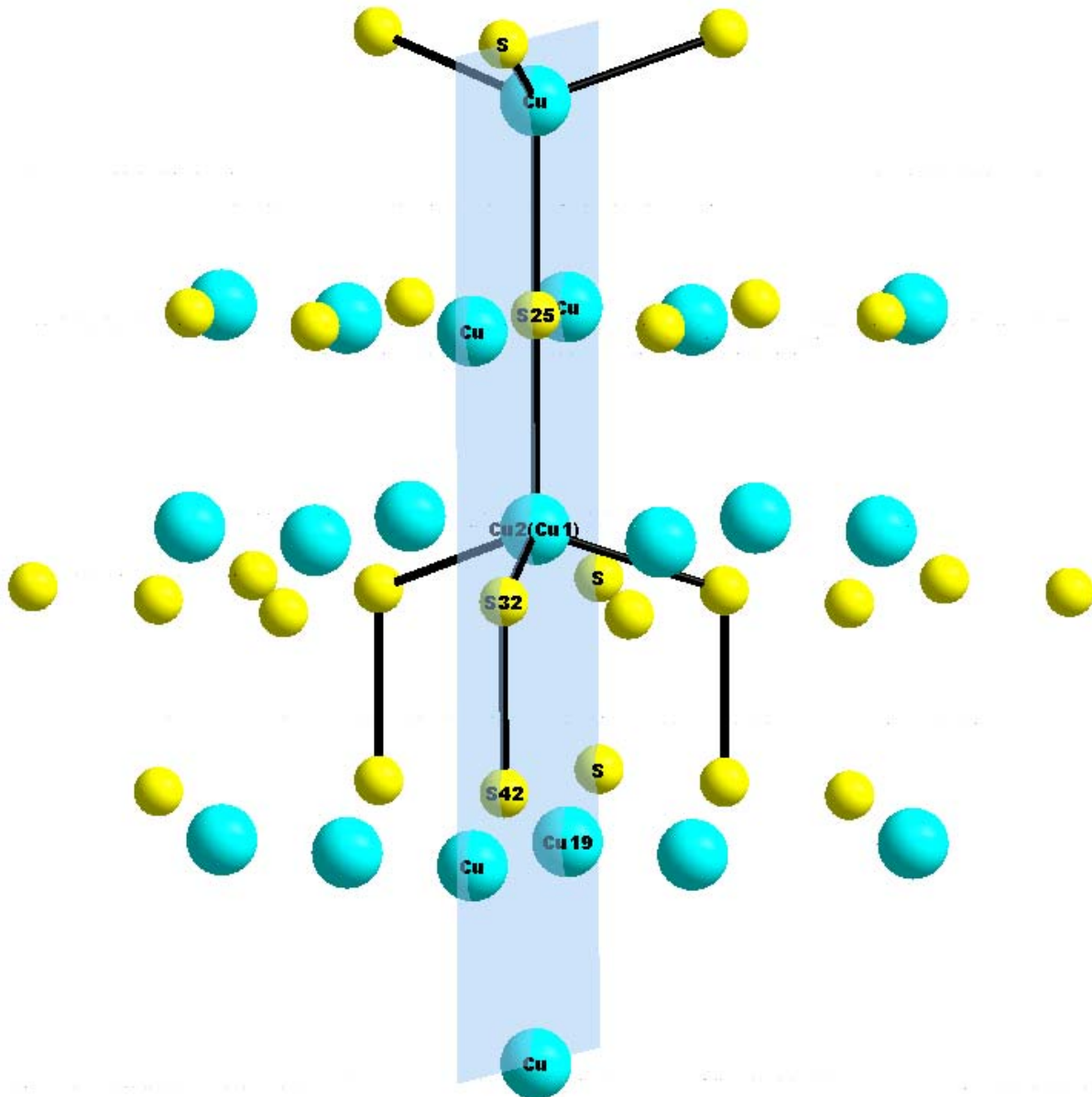


Рис.2 Синие кружочки – атомы меди, желтые – атомы серы. Нарисована плоскость, для которой строилась карта распределения электронной плотности, приведенная в статье. Отмечены атомы, лежащие в этой плоскости.

В настоящей работе приведены результаты исследований распределения электронной плотности в области квадрупольного ядра Cu2 (тетрагональное окружение атома меди) в ковеллине CuS . Для проведения соответствующих расчетов использовался кластерный подход с “опорой” на квадрупольные параметры. В качестве опорного параметра была использована частота ЯКР ^{63}Cu

$\nu_Q = 1,87$ МГц, полученная в работе [3] для температуры 4,2 К. Оценки ГЭП на ядрах меди были выполнены *ab initio* методом SCF-LCAO-ROHF (базис MINI) с помощью программы FIREFLY [4].

Наибольший кластер, для которого проводились расчеты (рис.2), имел формулу (для позиции Cu2) $\text{Cu}_{21}\text{S}_{28}^n$ ($R \sim 6\text{\AA}$, 49 атомов), где n — заряд кластера, который определялся из серии расчетов. Наилучшее согласие было получено для заряда $n=4$: $\nu_Q = 1.874$ МГц, $\eta = 0.2135$. Для кластера $\text{Cu}_{21}\text{S}_{28}^4$ строились карты распределения электронной плотности в области квадрупольного ядра Cu2 (позиция в кластере Cu1) и проводился анализ в рамках теории Р. Бейдера [5] с использованием программ Aimall [6] и Multiwfn [7]. На рис.3 представлена карта распределения электронной плотности в области квадрупольного ядра меди Cu2 (по позиции в кластере – Cu1). Изолинии на карте распределения электронной плотности строились с переменным шагом: 0.0 0.001 0.002 0.004 0.008 0.02 0.04 0.08 -0.001 -0.002 -0.004 -0.008 -0.02 -0.04 -0.08.... (эл./ \AA^3). Линии, пересекающие в точках (3, -1) на линиях связи, являются поверхностями нулевого потока вектора градиента электронной плоскости и определяют бассейн каждого атома. Как видно из приведенного рисунка, связь S-S (S32-S42) носит характер близкий к ковалентному – эти атомы имеют общую электронную плотность (изолиния 0.080 эл./ \AA^3).

Полезную физическую и химическую информацию можно получить из анализа лапласиана электронной плотности $\nabla^2\rho = \lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3$, где λ_i - собственные значения Гессиана $\partial^2\rho/\partial x_i\partial x_j$. Электроны концентрируются в регионах, где $\nabla^2\rho < 0$, и деконцентрируются там, где $\nabla^2\rho > 0$. Разность между локальным значением и средним в ближайшей окрестности максимальна в критических точках ЭП. Особенно это важно при рассмотрении критической точки (3, -1). Если ЭП в данной точке превышает среднее значение ЭП в соседних точках, то $|\lambda_1/\lambda_3| > 1$ и $\nabla^2\rho < 0$ - это означает, что ЭП концентрируется вокруг критической точки и взаимодействие атомов можно отнести к ковалентному типу. В противном случае $\nabla^2\rho > 0$ и ЭП оказывается смещенной к каждому из взаимодействующих атомов и сконцентрированной в атомных бассейнах.

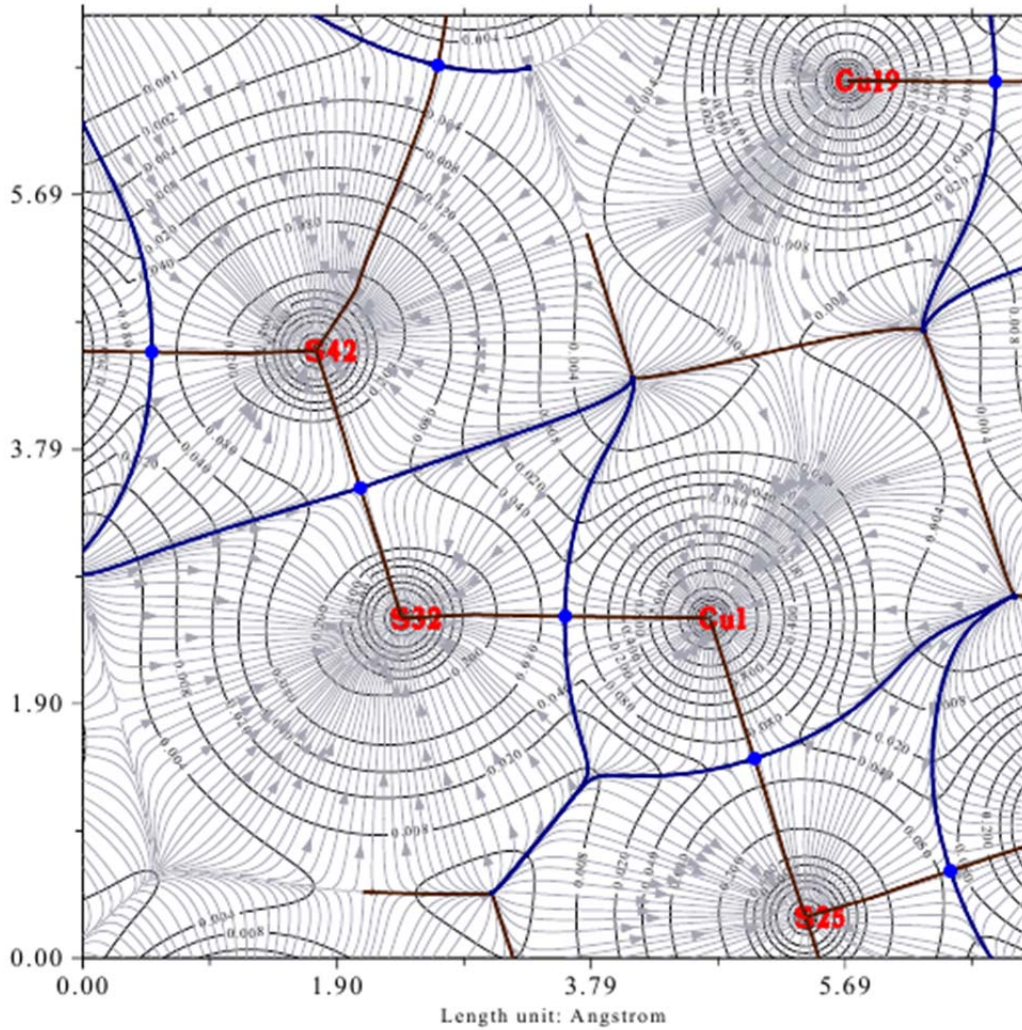


Рис.3 Карта распределения электронной плотности в области квадрупольного ядра меди Cu2 (по позиции в кластере – Cu1). Линиями со стрелками нарисованы линии градиента электронной плотности. Стрелки указывают его направление. Сини кружочки на линиях связи соответствуют точкам (3,-1).

Анализ полученных собственных значений Гессiana $\partial^2 \rho / \partial x_i \partial x_j$ приводит к выводу, что для всех линий связи Cu-S всегда $|\lambda_1 / \lambda_3| < 1$. Для связей Cu-S полученные в соответствии с работой [8] характеристики критических точек (3, -1) (положения r_b) в области квадрупольного ядра меди имеют следующие значения:

$$\rho(r_b) (\sim 0.057) < 0.07 \text{ ат.ед.}, \nabla^2 \rho(r_b) > 0, e(r_b) (\sim - 0.004 \text{ ат.ед.}) < 0,$$

$$2 > \text{abs}(v(r_b)) / g(r_b) > 1, g(r_b) / \rho(r_b) > 1,$$

где $e(r_b)$ – полная плотность электронной энергии, $g(r_b)$ – квазиклассическая плотность кинетической энергии, $v(r_b)$ – плотность потенциальной энергии, и получается, что $\nabla^2 \rho(r_b) > 0$ и $e(r_b) < 0$. В соответствии с критериями, приведенными в [8], такие характеристики формально

указывают на промежуточный характер связи, при этом параметр, отражающий степень

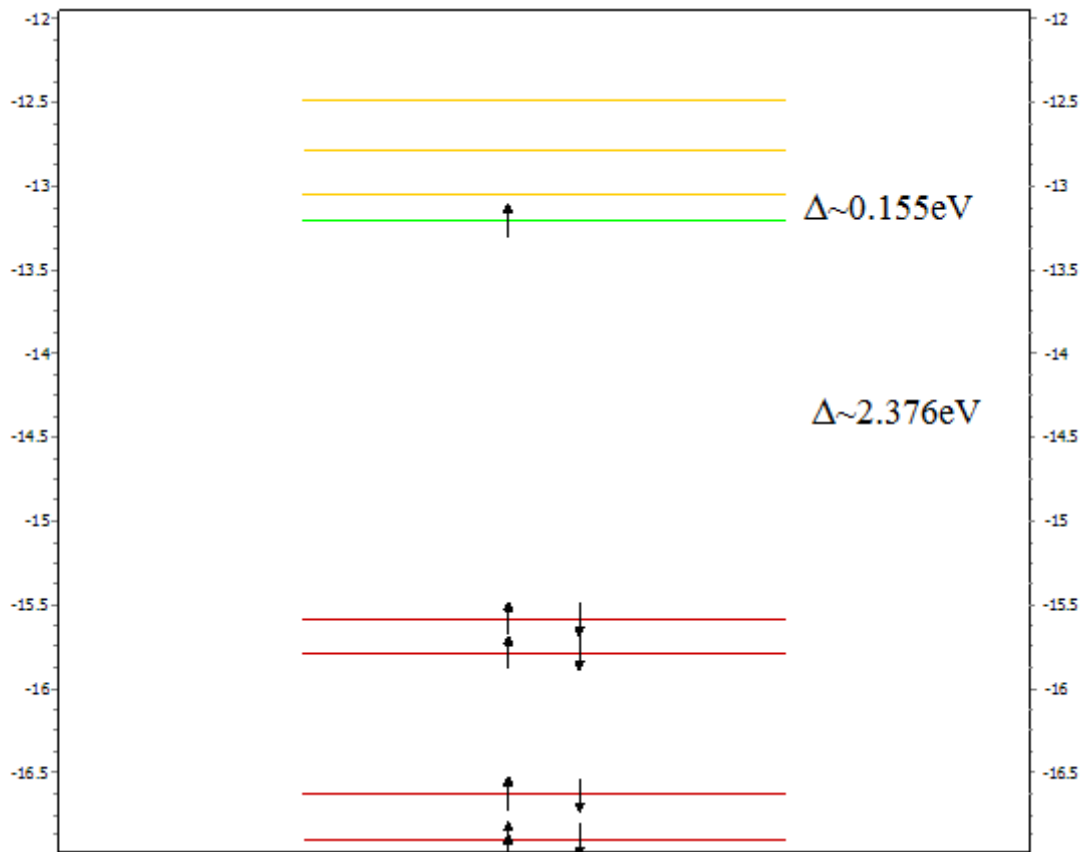


Рис.4 Фрагмент энергетической диаграммы молекулярных орбиталей для рассматриваемого кластера. Шкала приведена в электрон-вольтах (eV). Красные линии – полностью заполненные энергетические уровни, зеленые – частично заполненные уровни, желтые – не заполненные уровни (виртуальные).

ковалентности $I_b = e(r_b) / \rho(r_b) \sim -0.07 < 0$. Для связи S-S (S32-S42)

$|\lambda_1/\lambda_3| < 1$, а соответствующие характеристики имеют следующие значения:

$$0.15 > \rho(r_b) (\sim +0.1) > 0.07 \text{ ат.ед.}, \nabla^2 \rho(r_b) > 0, e(r_b) (\sim -0.04 \text{ ат.ед.}) < 0,$$

$$2 > \text{abs}(v(r_b))/g(r_b) > 1, g(r_b)/\rho(r_b) > 1,$$

таким образом, данная связь также относится к промежуточному типу связей с параметром ковалентности $I_b = e(r_b) / \rho(r_b) \sim -0.4 < 0$.

Для исследуемого кластера проводился анализ энергетических уровней молекулярных орбиталей (рис.4). Было найдено, что величина щели LUMO – НОМО составляет $\Delta \sim 0.15 \text{ eV}$, что может указывать на состояние близкое к металлическому.

Открытым остается вопрос о том, какую температурную область затрагивает данный расчет. Мы использовали единственную непосредственно измеренную в ЯКР эксперименте частоту для положения Cu2, полученную в работе

[3] для температуры 4,2 К. Однако, при этой температуре соединение должно находиться в орторомбической фазе, а наш расчет, как указывалось выше, проводился для гексагональной фазы. Вообще, о возможности наблюдения сигнала ЯКР от положения Cu2 стали говорить, начиная с работ [9-11]. В частности, при исследовании спектров ЯМР в работе [9] было выдвинуто предположение о существовании ЯКР сигнала в положении Cu2 на частоте $\nu_Q \sim 1.5$ МГц при температурах выше структурного фазового перехода $T_{\text{фп}}=55$ К. В работе [11] также из анализа ЯМР спектров предсказывается наличие сигнала ЯКР от положения Cu2 не только выше, но и ниже температуры фазового перехода $T_{\text{фп}}$, $\nu_Q \sim 1.8$ МГц.

Нами также проводились исследования ЯКР $^{63,65}\text{Cu}$ образца CuS [12]. Исследования спектров ЯКР проводились на импульсном ЯКР спектрометре ИС – 3 с непрерывной протяжкой по частоте в температурном диапазоне 4.2 – 300 К. ЯКР $^{63,65}\text{Cu}$ спектр наблюдался только от одного положения - Cu1 (14,7 МГц при 77 К). Были выполнены предварительные *ab initio* оценки ГЭП на ядрах меди в обеих позициях, т.к. при расчетах ГЭП использовался “косвенный” кластер (т.е. кластер, у которого исследуемый атом находится вблизи центра кластера, а не в самом центре) Cu_5S^{-n} ₁₉. Для позиций Cu1 были получены частоты порядка 15,18 МГц, а для позиций Cu2 – порядка 3,8 МГц. Было выдвинуто предположение, что наблюдаемая в эксперименте ЯКР резонансная линия на частоте 14,1 МГц принадлежит позиции Cu1 (тригональное окружение меди), в то время как сигнал от позиции Cu2 имеет весьма низкое значение частоты ЯКР, и, поэтому, не наблюдался в силу технических характеристик спектрометра. Таким образом, частота сигнала ЯКР $^{63,65}\text{Cu}$ для позиции Cu2 меняется в пределах от 1.5 МГц (и ниже) выше $T_{\text{фп}}$ и до $\nu_Q \sim 1.87$ МГц (ниже $T_{\text{фп}}$). Поэтому, если предположить, что начало фазового перехода связано, в первую очередь, с изменением распределения электронной плотности, то результаты данного расчета вполне можно отнести к этой области фазового перехода.

Литература

1. L.V.Barry //Am.Miner., 1954, V.39, №5-6, P.504
2. Raevskaya, A. E. Catalytic activity of CuS nanoparticles in hydrosulfide ions air oxidation / A. E. Raevskaya, A. L. Stroyuk, S. Ya. Kuchmii, A. I. Kryukov // J. Mol. Catal. A-Chem. 2004. Vol. 212, P. 259-265.
3. Gainov, R. R. Phase transition and anomalous electronic behavior in layered dichalcogenide CuS (covellite) probed by NQR / R. R. Gainov, A. V. Dooglav, I. N. Pen'kov, I. R. Mukhamedshin, N. N. Mozgova, I. A. Evlampiev, and I. A. Bryzgalov. // Phys. Rev. B. 2009. Vol. 79. P. 075115.
4. Granovsky, A. A. / A.A. Granovsky. Firefly version 7.1.G, <http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html>
5. R. F. W. Bader, Atoms in Molecules – A Quantum Theory, Oxford University Press, Oxford, 1990. ISBN: 0198558651
6. Todd A. Keith. AIMAll (Version 11.12.19), TK Gristmill Software, Overland Park KS, USA, 2011 (aim.tkgristmill.com)
7. Tian Lu, Feiwu Chen, Multiwfn: A Multifunctional Wavefunction Analyzer, //J. Comp. Chem. 33, 580-592 (2012)
8. В.Г.Цирельсон. Квантовая химия. Молекулы, молекулярные системы, твердые тела. Москва, БИНОМ. Лаборатория знаний. 2010
9. Y. Itoh, A. Hayashi, H. Yamagata, M. Matsumura, K. Koga, Y. Ueda, // J. Phys. Soc. Japan **65**, 1953(1996)
10. H. Tnabe, H. Kishi, Nakamaru, S.-h. Saito, F. Wagatsuma, and T. Shinohara, //Meet. Abstr. Phys. Soc. Japan **52**, 710 (1997)
11. S.-h. Saito, H. Kishi, K. Nie, H. Nakamaru, F. Wagatsuma, and T. Shinohara, //Phys. Rev. B **55**, 14527 (1997)
12. Погорельцев, А. И. Исследования изоморфных соединений типа CuX (X – S, Se) методом ЯКР $^{63,65}\text{Cu}$ // А. И. Погорельцев, В. Л. Матухин, И. Н. Пеньков, В. Н. Анашкин, Л. Е. Матухина, Н. А. Невзоров, К. Ю. Хакимов. // Проблемы энергетики. 2002. № 7-8. С. 102-108.