

УДК 539.1

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПРИБЛИЖЕНИЯ ФУНКЦИОНАЛА ПЛОТНОСТИ ДЛЯ ОЦЕНКИ МЁССБАУЭРОВСКИХ ИЗОМЕРНЫХ СДВИГОВ

¹Полещук О.Х., ²Фатеев А.В., ³Ермаханов М.Н., ³Утелбаева А.Б., ³Саидахметов П.А.

¹Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Томск, e-mail: myrza1964@mail.ru;

²Томский государственный педагогический университет, Томск;

³Южно-Казахстанский государственный университет им. М.О. Ауэзова, Шымкент

¹¹⁹Sn, ¹²¹Sb, ¹²⁷I, ¹³¹Xe, ¹⁹⁷Au, ¹⁹⁵Pt, ¹⁸⁷Os, ⁵⁷Fe, ¹⁹³Ir изомерные сдвиги и электронная плотность на мессбауэровских ядрах для ряда различных соединений были проанализированы с точки зрения теории функционала плотности. Расчеты для всех молекул проводились с использованием пакета программ GAUSSIAN'03W. Геометрия соединений оптимизировалась с использованием функционала B3LYP и базисного состояния DGDZVP. Электронная плотность на ядре была рассчитана для оптимизированных структур в приближении BP86/TZ2P+ в программе Амстердамский функционал плотности. Получены хорошие корреляционные зависимости между экспериментальными изомерными сдвигами и расчетной плотностью электронов на ядре для всех соединений. Показано, что для мессбауэровских атомов величина изомерного сдвига одновременно зависит от S-, P- и D-орбитальных заселенностей этих атомов. Для соединения йода основной вклад в изомерный сдвиг вносит 5s-орбиталь, для олова и сурьмы значительный вклад также происходит от экранирования 5p-орбиталей. Для соединений Au (I) химическое связывание определяется в основном s- и в меньшей степени d-орбиталями центрального атома золота, в то время как в соединениях Au (III) вклад d-орбиталей значительно увеличивается, что определяется увеличением числа связей атомов золота. В соединениях Pt (IV) по сравнению с соединениями Pt (II), экранирование ядра 5d-орбиталями отвечает большему вкладу от этих электронов.

Ключевые слова: функционал плотности, Мёссбауэровский изомерный сдвиг

USING DENSITY FUNCTIONAL APPROACH FOR ASSESSING MÖSSBAUER ISOMER SHIFTS

¹Poleschuk O.K., ²Fateev A.V., ³Ermahanov M.N., ³Utelbaeva A.B., ³Saidahmetov P.A.

¹National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, e-mail: myrza1964@mail.ru;

²Tomsky State Pedagogical University, Tomsk;

³Yuzhno Kazakhstan State University. M.O. Auezova, Shymkent

¹¹⁹Sn, ¹²¹Sb, ¹²⁷I, ¹³¹Xe, ¹⁹⁷Au, ¹⁹⁵Pt, ¹⁸⁷Os, ⁵⁷Fe, ¹⁹³Ir isomer shifts and electron density at the Mossbauer nuclei for a number of different compounds were analyzed in terms of the density functional theory. Calculations for all molecules were performed using the software package GAUSSIAN'03W. Geometry optimized connection using B3LYP functional and basic state DGDZVP. The electron density at the nucleus was calculated for the optimized structures in the approximation of BP86 / TZ2P + in Amsterdam density functional program. Obtained good correlations between the experimental and calculated isomer shifts the electron density at the nucleus for all connections. It is shown that the value of the Mössbauer isomer shift of atoms at the same time depends on the S-, P- and D-orbital populations of these atoms. For iodine compounds major contribution to the isomer shift makes 5s-orbital, tin and antimony significant contribution also comes from the screening 5p orbitals. For compounds of Au (I) chemical binding is determined mainly s- and less d-orbitals of the central atom of gold, whereas in the compounds of Au (III) d-orbitals contribute significantly increases, which is determined by increasing the number of bonds of gold atoms. In the compounds of Pt (IV) compounds as compared with Pt (II), 5d-core shielded orbitals with larger contribution of these electrons.

Keywords: density functional, Mössbauer isomer shift

Многие химические применения мёссбауэровской спектроскопии используют чувствительность мёссбауэровских параметров от изменения электронной плотности на ядре [1]. Изомерный сдвиг является функцией атомных и электронных свойств молекулярных систем, которые объединены таким образом, что независимая количественная информация по этим свойствам, не может быть получена только методом мёссбауэровской спектроскопии.

Так как электронные свойства, как правило, представляют интерес, и потому, что

ядерные параметры постоянны, параметры сверхтонкого взаимодействия наиболее часто используются для сравнения электронных свойств различных молекул. Эффекты ковалентности и экранирование одного набора электронов другим также влияют на электронное окружение ядра и могут быть отражены в изменениях изомерного сдвига [2].

Мёссбауэровский изомерный сдвиг (δ) возникает из-за электростатического взаимодействия между ядерными и электронными зарядами вследствие конечного размера ядра. Выражение δ является функцией обо-

их изменениями радиуса ядра из-за ядерных переходов, и плотности электронов на ядре $\rho(0)$ [1].

Изменение плотности электронов на ядре может быть связано с изменениями локальной электронной структуры, которые сильно зависят от окружения. Таким образом, вариации мёссбауэровского изомерного сдвига для ряда соединений того же элемента предоставляет ценную информацию об изменениях в химической связи [3].

Целью данной работы является создание достаточно простой интерпретации наблюдаемых основных тенденций в изменениях δ для обычных и донорно-акцепторных комплексов соединений металлов на основе расчета $\rho(0)$ методами теории функционала плотности.

Материалы и методы исследования

Геометрические структуры исследованных соединений были оптимизированы методом градиентной коррекции функционала плотности с помощью обменно-корреляционного потенциала, предложенного Веске в сочетании с обменным потенциалом LYP (B3LYP) [4] в рамках программы GAUSSIAN⁰³ [5].

Использование все электронного базисного набора DGDZVP для всех атомов позволяет получать достаточно надежные результаты [6]. Оптимизированные структуры молекул были далее использованы для расчета электронной плотности на ядре с исполь-

зованием программного пакета Амстердамский функционал плотности [7].

Мы использовали обменный OPTX обменный функционал в сочетании с PBE корреляционным функционалом в базисе TZ2P+ с использованием приближения замороженного остова для учета внутренних электронов [8].

Релятивистские эффекты для всех атомов были учтены в рамках регулярного приближения нулевого порядка (ZORA), что позволяет более надежно описать близкое к ядру пространство, чем в приближении используемого формализма Паули [9]. Эти результаты были использованы нами ранее для расчета геометрических параметров, констант квадрупольного взаимодействия, вращательных постоянных, вибрационных частот и данных мессбауэровских спектров [10-12].

Результаты исследования и их обсуждение

Основные наблюдаемые тенденции в изменении Мёссбауэровских изомерных сдвигов для соединений ^{119}Sn , ^{121}Sb , ^{127}I , ^{131}Xe , ^{197}Au , ^{195}Pt , ^{187}Os , ^{57}Fe , ^{193}Ir интерпретируются в терминах валентных электронных заселенностей, и связаны с изменениями локального окружения ядер металлов [13]. Эти серии соединений соответствуют различным диапазонам экспериментальных значений δ , которые были соотнесены с рассчитанными значениями $\rho(0)$ и валентными электронными заселенностями орбиталей атомов металлов (рис. 1-10). Все экспериментальные изомерные сдвиги были взяты из работы [14].

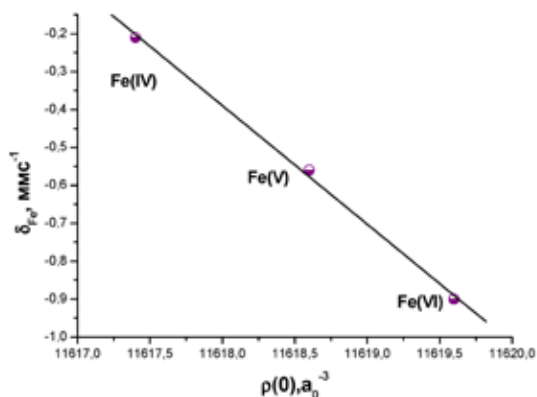


Рис. 1. Зависимость между экспериментальным изомерным сдвигом и рассчитанной методом VP86/TZ2P+ электронной плотностью на ядре ^{57}Fe

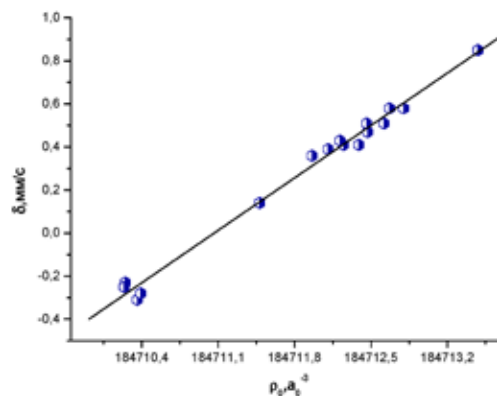


Рис. 2. Зависимость между экспериментальным изомерным сдвигом и рассчитанной методом VP86/TZ2P+ электронной плотностью на ядре ^{119}Sn

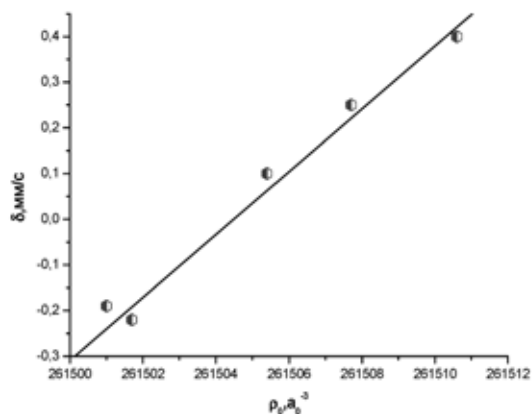


Рис. 3. Зависимость между экспериментальным изомерным сдвигом и рассчитанной методом VP86/TZ2P+ электронной плотностью на ядре ^{131}Xe

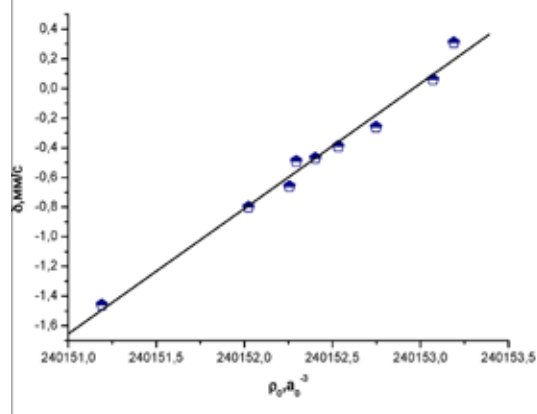


Рис. 4. Зависимость между экспериментальным изомерным сдвигом и рассчитанной методом VP86/TZ2P+ электронной плотностью на ядре ^{127}I

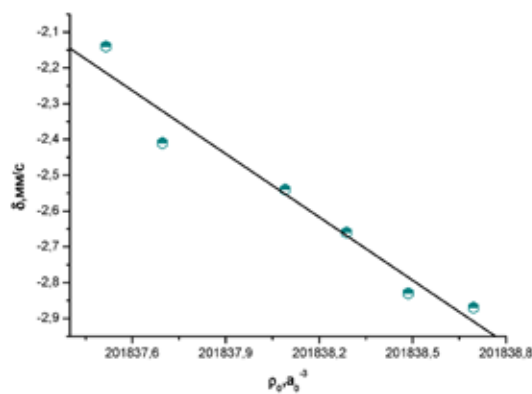


Рис. 5. Зависимость между экспериментальным изомерным сдвигом и рассчитанной методом VP86/TZ2P+ электронной плотностью на ядре ^{121}Sb

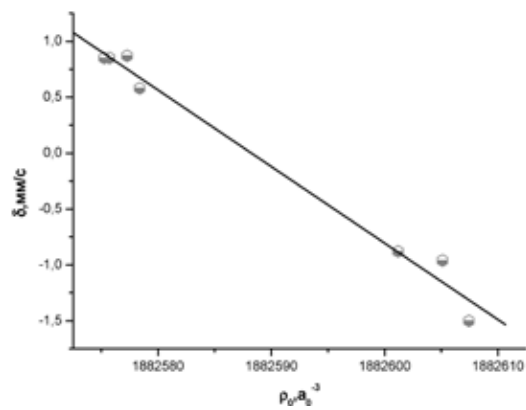


Рис. 6. Зависимость между экспериментальным изомерным сдвигом и рассчитанной методом VP86/TZ2P+ электронной плотностью на ядре ^{195}Pt

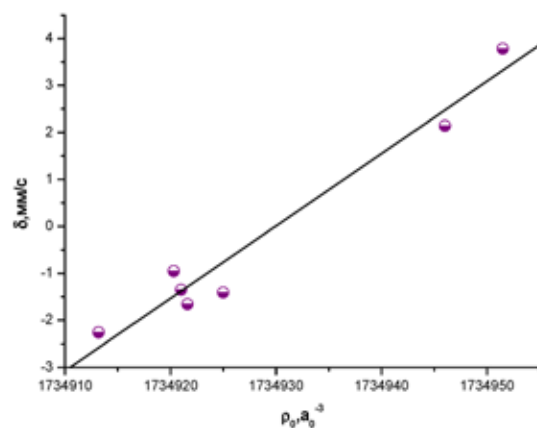


Рис. 7. Зависимость между экспериментальным изомерным сдвигом и рассчитанной методом VP86/TZ2P+ электронной плотностью на ядре ^{193}Ir

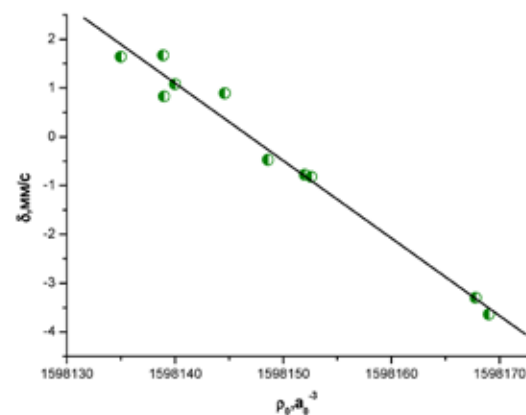


Рис. 8. Зависимость между экспериментальным изомерным сдвигом и рассчитанной методом VP86/TZ2P+ электронной плотностью на ядре ^{187}Os

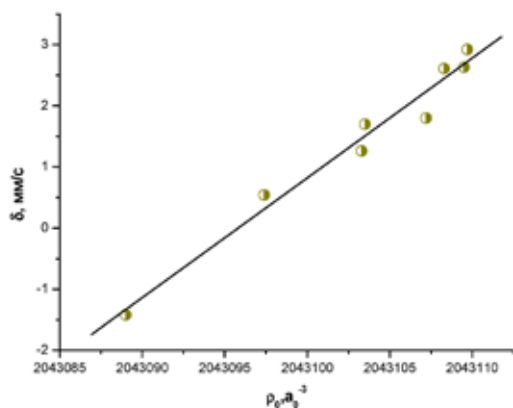


Рис. 9. Зависимость между экспериментальным изомерным сдвигом и рассчитанной методом VP86/TZ2P+ электронной плотностью на ядре ^{197}Au (I)

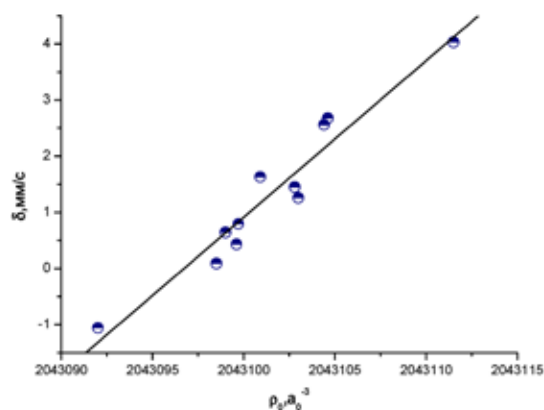


Рис. 10 Зависимость между экспериментальным изомерным сдвигом и рассчитанной методом VP86/TZ2P+ электронной плотностью на ядре ^{197}Au (III)

Кроме того, были получены линейные корреляции между Мёссбауэровскими и рентгеновскими фотоэлектронными сдвигами для некоторых соединений. Из полученных линейных корреляций между Мёссбауэровскими и фотоэлектронными сдвигами для SbCl_5L комплексов [15] (рис. 11, 12) следует, что заселенность

5s-орбитали атома сурьмы близка во всех комплексах, а изменения в мёссбауэровском химическом сдвиге вызываются также экранированием 5p-электронами атома сурьмы. Аналогичные зависимости наблюдались для других атомов, в частности, смешанных ионных комплексов олова [2].

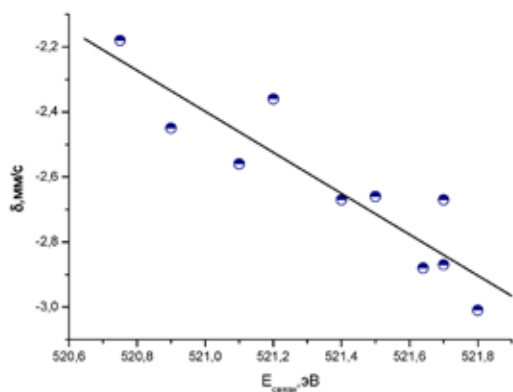


Рис. 11. Зависимость между экспериментальным изомерным сдвигом и рассчитанной методом VP86/TZ2P+ энергией связи в SbCl_5L комплексах

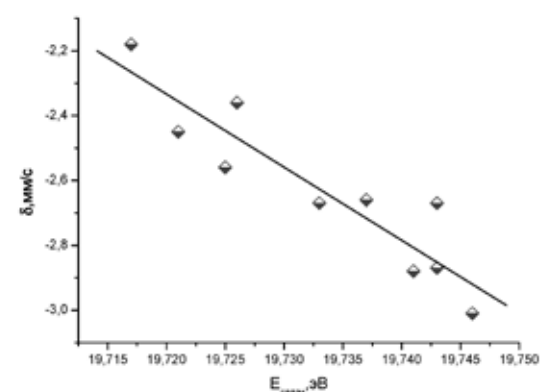


Рис. 12. Зависимость между экспериментальным изомерным сдвигом и рассчитанной методом B3LYP/DGDZVP энергией связи в SbCl_5L комплексах

Ранее были предложены молекулярные модели для различных мёссбауэровских ядер, которые дают простые аналитические выражения заселенности s-, p- и d- электронов в зависимости от симметрии, типа лиганда, и межатомного расстояния металл-лиганд [1]. Эти модели обеспечивают достаточно простую интерпретацию изменений в значениях δ для различных серий

металлических соединений. Для различных мёссбауэровских атомов были найдены очень хорошие корреляции между изомерными сдвигами и орбитальными заселенностями [16, 17]. Для соединения йода основной вклад в изомерный сдвиг происходит от заселенности 5s-орбитали, для олова и сурьмы значительный вклад также дает экранирование 5p-орбиталями:

для соединений йода:

$$d = -290 N_s + 13 N_p + 95 N_s^2 - 8 N_s N_p + 224 \quad (r=0.977; s=0.1; n=9), \quad (1)$$

для соединений сурьмы:

$$d = 5.6 N_s - 2.1 N_p - 10.9 N_s^2 + 1.3 N_s N_p + 1.3 \quad (r=0.996; s=0.5; n=16), \quad (2)$$

для соединений олова:

$$d = 12.5 N_s - 26.4 N_p - 32.1 N_s^2 + 28.4 N_s N_p + 17.4 \quad (r=0.985; s=0.05; n=17). \quad (3)$$

На основе наших теоретических результатов с использованием ВЗLYP/LanL2DZ метода расчета для соединений Au (I) и Au (III) получены следующие корреляции:

для соединений Au(I):

$$d = -6 + 16 N_s - 1 N_d \quad (r=0.94; s=0.4; n=10), \quad (4)$$

для соединений Au(III):

$$d = -11 + 2 N_s - 1 N_d \quad (r=0.99; s=0.1; n=7). \quad (5)$$

Эти зависимости включают как прямой эффект влияния 6s-электронов, так и экранирование ядра d-электронами. В соответствии с уравнением (4), можно видеть значительно больший вклад 6s-орбитали, чем 5d-орбитали атома золота в его изомерный сдвиг.

Если в соединениях Au (I), химическое связывание определяется в основном s- и в меньшей степени d-орбиталями центрального атома, то в соединениях Au (III) вклад d-орбиталей значительно увеличивается (5), что объясняется увеличением числа связей атома золота.

Подобные результаты получены нами при расчете методом ВЗLYP/LanL2DZ соединений платины:

для соединений Pt(II):

$$d = 0.4 - 2.6 N_s + 0.2 N_d \quad (r=0.96; s=0.1; n=5), \quad (6)$$

для соединений Pt(IV):

$$d = -7.1 - 0.6 N_s + 0.9 N_d \quad (r=0.98; s=0.1; n=5). \quad (7)$$

В соединениях Pt (IV), экранирование ядра 5d-орбиталями дает больший вклад в изомерный сдвиг (7). Различные знаки коэффициентов при Nd для соединений золота и платины согласуются с различными знаками dR/R (изменение радиуса ядра) для этих ядер. Различные наклоны зависимостей между электронной плотностью на ядре и Мёссбауэровским сдвигом для разных мёссбауэровских ядер также определяются различными знаками при dR/R.

Список литературы

1. Lippens P.E., Phys. Rev. B, 60 (1999) 4576.
2. Parish R.V., Coord. Chem. Rev. 42 (1982)1.
3. Poleshchuk O.K., Koput J., Latosinska J., Nogaj B., J. Mol. Struct. 513 (1999), 29.
4. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. Phys. Rev. 77 (1996) 3965.
5. Gaussian 03, Revision B.03, M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, J.A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K.N. Kudin, J.C. Burant, J.M. Millam, S.S. Iyengar, J. Tomasi V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene X. Li, J.E. Knox, H.P. Hratchian, J.B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, P.Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, V.G. Zakrzewski, S. Dapprich, A.D. Daniels, M.C. Strain, O. Farkas, D.K. Malick, A.D. Rabuck, K. Raghavachari, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, Q. Cui, A.G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B.B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz I. Komaromi, R.L. Nanayakkara, M. Challacombe, P.M.W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M.W. Wong, C. Gonzalez, and J.A. Pople. *Gaussian, Inc., Pittsburgh PA. 2003.*
6. Godbout N., Salahub D.R., Andzelm J., Wimmer E., Can. J. Chem., 70 (1992) 560.
7. Handy N.C., Cohen A.J., Mol. Phys. 99 (2001) 403.
8. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M., Phys. Rev. Lett. 77 (1996) 3965.
9. van Lenthe, E., Ehlers A.E., Baerends E.J., J. Chem. Phys. 110 (1999) 8943.
10. Poleshchuk O.K., Shevchenko E.L. et al, Int. J. Quant. Chem. 101 (2005) 869.
11. Poleshchuk O.K., Branchadell V. et al, J. Mol. Struct. Theochem 761 (2006)195.
12. Poleshchuk O.K., Branchadell V. et al, J. Mol. Struct. Theochem 760 (2006)175.
13. Poleshchuk O.K., Fateev A.V., Legon A.C., Frenking G. Trends in Physical Chemistry 15 (2014) 13.
14. Mössbauer Spectroscopy, Ed. By D. P. E. Dickson and F.J. Berry, Cambridge University press, 1986, 240 p.
15. Poleshchuk O.K., Nogaj B., Dolenko G.N., Elin V.P., J. Mol. Struct. 297 (1993) 295.
16. Poleshchuk O.K., Shevchenko E.L., Branchadell V., Schulz A., Hyperfine Interactions, 159, (2004) 293.
17. Poleshchuk O.K., Latosinska J.N., Yakimov V.G., PCCP, 2 (2000) 1877.