

ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΑΚΕΣ ΚΑΙ ΜΑΓΝΗΤΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΟΥ PRUSSIAN BLUE ΜΕ ΠΕΡΙΟΔΙΚΗ DFT**Π. Λεβέντης¹, Ν.Ν. Λαθιωτάκης², Σ. Μαρινάκης¹**¹Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Πατρών, Πάτρα, Ελλάδα²Ινστιτούτο Θεωρητικής και Φυσικής Χημείας, Εθνικό Ίδρυμα Ερευνών, Αθήνα, Ελλάδα**ΠΕΡΙΛΗΨΗ**

Το Prussian Blue, πέρα από πασίγνωστη και ευρείας χρήσεως βαφή απαντάται καθημερινά σε ποικιλία δραστηριοτήτων. Είναι χρήσιμο, από την ανίχνευση ραδιονουκλιδίων σε περιβαλλοντικά δείγματα, μέχρι και την αφαίρεση του σιδήρου από το ζυμούμενο οινογλεύκος κατά την παραγωγή κρασιών. Τα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά του, οφείλονται στο «μεικτό» σθένος (mixed valence), την ύπαρξη δηλαδή ατόμων (Fe) με διαφορετικούς αριθμούς οξειδώσεως στην ίδια ένωση. Η ίδια αυτή ιδιαιτερότητα, κάνει το Prussian Blue κατάλληλο για αποθήκευση ενέργειας και επομένως «ενεργειακό υλικό». Είναι πλέον αυτονόητο, πως ο προσδιορισμός (με ακρίβεια) των ενεργειακών παραμέτρων όπως είναι η δομή ζώνης (band structure) και η πυκνότητα καταστάσεων (density of states) που χαρακτηρίζουν το υλικό στην στερεά κατάσταση είναι απαραίτητος. Τόσο για την κατανόηση των μηχανισμών που προσδίνουν τις ιδιότητες του ημιαγωγού και σιδηρομαγνήτη στο Prussian Blue, όσο και για την ανάπτυξη νέων τεχνολογιών στους κλάδους της ενέργειας, της οπτικής (χαρακτηριστική απόχρωση) και του μαγνητισμού σε χαμηλή θερμοκρασία. Η μελέτη αυτή περιλαμβάνει τα αποτελέσματα υπολογισμών *ab initio* στα πλαίσια της Θεωρίας Συναρτησοειδών Πυκνότητας (DFT) για περιοδικά συστήματα, όπως αυτή εφαρμόζεται στο στερεό κρύσταλλο του Prussian Blue. Για την πρακτική εκτέλεση των υπολογισμών αυτών, χρησιμοποιήθηκε συναρτησοειδής ανταλλαγής-συσχετίσεως (exchange-correlation) PBE στα πλαίσια της προσέγγισης GGA+U. Τα κρυσταλλικά τροχιακά αναπτύσσονται ως γραμμικοί συνδυασμοί κυματοσυναρτήσεων επιπέδων κυμάτων (plane-waves), με τη χρήση ψευδοδυναμικών τύπου PAW. Το επίπεδο θεωρίας προβλέπει δεδομένα «δομής» για τον στερεό κρύσταλλο του Prussian Blue, τα οποία έχουν απόκλιση μικρότερη του 1% συγκρινόμενα με τις αντίστοιχες πειραματικές μεθόδους της βιβλιογραφίας όπως XRD, σκέδαση νετρονίων, κ.ά. Προβλέπει επίσης την ημιαγωγική συμπεριφορά του υλικού, αλλά δίνει και πληροφορίες για τον «χαρακτήρα» και το είδος της μετάπτωσης που δίνει το μπλε χρώμα. Χάρη σε κατάλληλα τροποποιημένους για την «πόλωση σπιν» υπολογισμούς επιβεβαιώνεται ένας μηχανισμός που προτάθηκε 50 χρόνια πριν^[1] και αφορά στην ακριβή αιτία για τον σιδηρομαγνητισμό του Prussian Blue κάτω από τη θερμοκρασία των 5.6K. Το δονητικό φάσμα του υλικού που υπολογίσαμε είναι σε καλή συμφωνία με πειραματικά αποτελέσματα. Επίσης έγινε προσπάθεια αιτιολόγησης της ύπαρξης μιας επιπλέον δονητικής ζώνης στο πείραμα σε σχέση με τη θεωρία με την εισαγωγή επιπλέον μορίων ύδατος στο πλέγμα του κρυσταλλικού υλικού.

ΛΕΞΕΙΣ ΚΛΕΙΔΙΑ: Δομή ζώνης, Ημιαγωγός, Σιδηρομαγνήτης, Ab initio, Στερεά κατάσταση**ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ**

[1] Mayoh B, Day P. (1976). Charge Transfer in Mixed-valence Solids. Part VIII. Contribution of Valence Delocalisation to the Ferromagnetism of Prussian Blue, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 15, 1483-1486.