

## ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΑΚΕΣ ΚΑΙ ΜΑΓΝΗΤΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΟΥ PRUSSIAN BLUE ΜΕ ΠΕΡΙΟΔΙΚΗ DFT

**Π. Λεβέντης<sup>1</sup>, Ν.Ν. Λαθιωτάκης<sup>2</sup>, Σ. Μαρινάκης<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Πατρών, Πάτρα, Ελλάδα

<sup>2</sup>Ινστιτούτο 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 Συναρτησοειδούς 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 το 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 το «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 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

**ΕΙΣΑΓΩΓΗ**

Το Prussian Blue (Πρωσικό Μπλε) είναι γνωστό για τη χαρακτηριστική βαθιά του απόχρωση στο χώρο της τέχνης. Πρόκειται για μία τεχνητή βαφή που παρασκευάζεται από καλλιτέχνες και βιομηχανίες χρωμάτων σε όλον τον κόσμο. Συγκεκριμένα, είναι η πρώτη μπλε βαφή στην ιστορία, η οποία περιέχει σύμπλοκα συναρμογής. Μακροσκοπικά, είναι βαθύ-μπλε κρυσταλλικό στερεό, στις συνθήκες παρασκευής και διατήρησής του.

Το Prussian Blue σήμερα, χαίρει ευρείας χρήσης ως χρωστική σε πολλές νερομπογιές, τέμπρες και λαδομπογιές. Καθώς είναι αδιάλυτο στο νερό, η αντίστοιχη βαφή παρασκευάζεται υπό μορφή

κολλοειδούς διασποράς. Σήμερα, λαμβάνει χώρα παραγωγή περί των 50.000 τόνων Prussian Blue για εμπορικούς σκοπούς, εκ των οποίων 12.000 τόνοι για παραγωγή μπλε και μαύρης μελάνης μαρκαδόρων, με το εμπορικό όνομα «μπλε του μεσονυκτίου» (midnight blue).

Πέραν των χρωματικών του ιδιοτήτων, το Prussian Blue ανήκει στη Λίστα Απαραίτητων Φαρμάκων (List of Essential Medicines) του Παγκοσμίου Οργανισμού Υγείας, έχοντας επιβεβαιωμένα ιδιότητες «αντιδότου» σε περιπτώσεις δηλητηρίασης του οργανισμού από βαρέα μέταλλα όπως το θάλλιο (I) και από ραδιονουκλίδια, όπως είναι μερικά ισότοπα του καισίου. Οι χρήσεις του δεν περιορίζονται μόνο στα παραπάνω, αλλά επεκτείνονται και στην ιατρική. Συγκεκριμένα στον κλάδο της ιστοπαθολογίας, δρα ως μέσο ανίχνευσης του σιδήρου σε δείγματα ιστών βιοψίας. Το παρασκεύασμα κυκλοφορεί με την ονομασία «Perls Prussian Blue» προς τιμήν του ιατρού Max Perls που ανακάλυψε τη μέθοδο αυτή. Σημαντικό είναι το Prussian Blue και στην Οινολογία, καθώς περιέχεται σε κοινό αντιδραστήριο των μεθόδων αποσιδήρωσης του οίνου. Στην εργασία αυτή όμως, εξετάζουμε το Prussian Blue από τη σκοπιά του ενεργειακού υλικού.

Το Prussian Blue απαντά σε δύο μορφές: το διαλυτό,  $KFe^{III}[Fe^{II}(CN)_6] \cdot x H_2O$ , και το αδιάλυτο,  $Fe_4^{III}[Fe^{II}(CN)_6]_3 \cdot x H_2O$  αντιστοίχως. Οι προηγούμενοι δεν είναι παρά συμβατικοί ορισμοί καθώς και οι δύο μορφές σε θερμοκρασία δωματίου, είναι αδιάλυτες στο νερό. Χαρακτηρίζεται ως “Mixed Valence compound” (MV), καθώς στα δύο οκταεδρικά, εξα-ενταγμένα άτομα σιδήρου, οι αριθμοί οξειδωσης είναι +2 (C-ενταγμένο) και +3 (N-ενταγμένο) αντίστοιχα. Οι δύο παραπάνω μορφές παρουσιάζουν διαφορές σε πολλούς τομείς. Μεταξύ αυτών: η ύπαρξη (ή μη) αντισταθμιστικών ιόντων καλίου στο κρυσταλλικό πλέγμα, καθώς επίσης και ο αριθμός των πλεγματικών μορίων νερού ανά κυψελίδα του κρυστάλλου.

Σε ό,τι αφορά τις ηλεκτρονιακές ιδιότητες, τα οκτάεδρα του Fe(II) εμφανίζουν ισχυρότερο πεδίο υποκαταστατών, γεγονός που εκφράζεται από μεγαλύτερες τιμές  $\Delta_o$  για το κύανο (CN) απ’ ό,τι για το ισοκύανο (NC) σύμπλοκο της δομής. Το χαρακτηριστικό «μπλε» χρώμα του Prussian Blue οφείλεται σε σειρά μεταπτώσεων μεταφοράς φορτίου (charge transfer, CT) οι οποίες συνοψίζονται στο σχήμα  $t_{2g}(Fe^{II}) \rightarrow \pi(CN^-) \rightarrow \pi^*(CN^-) \rightarrow t_{2g}(Fe^{III})$ . Η συνολική ενέργεια της χρωμοφόρου αυτής μετάπτωσης έχει μετρηθεί πειραματικά στα 1.75 eV<sup>[1]</sup>, αντιστοιχώντας σε μήκος κύματος  $\lambda_{max}$  στα 700 nm περίπου, της ερυθρής περιοχής του φάσματος.

Ενδιαφέρουσες είναι και οι μαγνητικές ιδιότητες του Prussian Blue, καθώς ο Fe(II) υιοθετεί τη διαμόρφωση  $d^6-t_2g$ , με ολικό σπιν  $S=0$ , ενώ ο Fe(III) τη διαμόρφωση  $d^5-hs$ , με ολικό σπιν  $S=5/2$ . Η ύπαρξη ασύζευκτων ηλεκτρονίων στο Fe(III), οδηγεί σε φαινόμενα σιδηρομαγνητισμού, κάτω από τη θερμοκρασία των 5.6K<sup>[2]</sup>. Θεωρητικά τουλάχιστον, τα μαγνητικά φαινόμενα αποδίδονται μόνο στα άτομα Fe(III). Η πρόταση όμως, 50 χρόνια πριν ενός μηχανισμού για την «επικοινωνία» μεταξύ των ατόμων Fe(II) και Fe(III)<sup>[3]</sup>, εγείρει ερωτήματα σχετικά με την «πραγματική» μαγνητική ροπή  $\mu_{eff}$  των παραμαγνητικών ατόμων.

## ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ

Για τους υπολογισμούς ηλεκτρονιακής δομής χρησιμοποιήθηκε το ab initio πακέτο λογισμικού Quantum Espresso<sup>[4]</sup> με την καθιερωμένη μέθοδο των ψευδοδυναμικών και επιπέδων κυμάτων. Οι υπολογισμοί έγιναν με χρήση συναρτησοειδούς ανταλλαγής-συσχέτισης PBE+U, θέτοντας για το δυναμικό U (Hubbard Potential) την τιμή 5.5eV για τα άτομα Fe<sup>[5]</sup>. Το άνω όριο για την ενέργεια κυματανύσματος ρυθμίστηκε στα 600eV. Για τον υπολογισμό των απαιτούμενων ολοκληρωμάτων και τον προσδιορισμό της πρώτης ζώνης Brillouin, έγινε δειγματοληψία (sampling) σε ένα πλέγμα από σημεία του k-χώρου, διαστάσεων  $5 \times 5 \times 5$ . Για την επίτευξη συγκλίσεως, το οριακό σφάλμα μεταξύ δύο ενεργειών υπολογισμένων διαδοχικά, ρυθμίστηκε στα  $10^{-6}$  Ry και το αντίστοιχο

σφάλμα για την ασκούμενη σε κάθε άτομο τάση (δύναμη) στην τιμή  $10^{-5}$  Ry bohr<sup>-1</sup>.

## ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

### Κρυσταλλική Γεωμετρία

Τα μήκη των δεσμών υπολογίστηκαν με καλή ακρίβεια και παρουσιάζονται στον Πίνακα 1. Η διαφορά τους με τις πειραματικές τιμές είναι της τάξεως των  $10^{-2}$  Å.

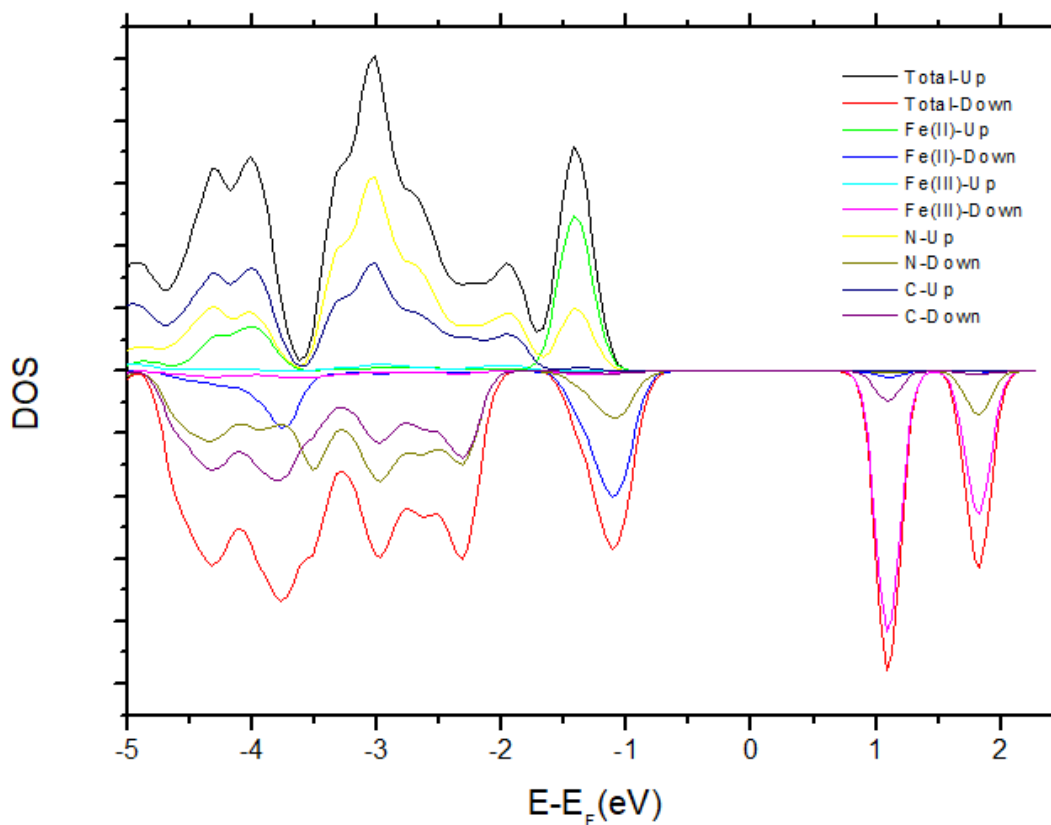
**Πίνακας 1.** Γεωμετρικά δεδομένα της θεμελιώδους κυψελίδας από την DFT: Σταθερά πλέγματος, μήκη δεσμών και σύγκριση με τις πειραματικές τιμές.

Συναρτησοειδές	PBE	PBE+U	Πειραματικό <sup>[2]</sup>
$a$ (Å)	10.31	10.37	10.13
Fe <sup>III</sup> -N (Å)	2.09	2.09	2.06
Fe <sup>II</sup> -C (Å)	1.89	1.92	1.94
C-N (Å)	1.18	1.17	1.13

### Ηλεκτρονιακή Δομή

Στη μελέτη μας, επικεντρωθήκαμε στο «διαλυτό» Prussian Blue. Υπολογίσαμε το μέγιστο της ταινίας σθένους ( $VB_{max}$ ) και το ελάχιστο της ταινίας αγωγιμότητας ( $CB_{min}$ ), τα οποία δεν βρίσκονται στην ίδια κατεύθυνση του κυματανύσματος. Πρόκειται επομένως για ημιαγωγό εμμέσου χάσματος. Σε όρους μήκους κύματος, η απορρόφηση συμβαίνει στα 700 nm περίπου, δηλαδή στην ερυθρή περιοχή και έτσι επαληθεύεται το χαρακτηριστικό, συμπληρωματικό μπλέ χρώμα του στερεού.

Στο Σχήμα 1 παρατηρούμε τη συνεισφορά των τροχιακών κάθε ατόμου στο σχηματισμό των ταινιών σθένους και αγωγιμότητας. Η ταινία σθένους απαρτίζεται σε πολύ μεγάλο ποσοστό από τροχιακά  $d(t_{2g})$  του Fe(II) (μπλε γραμμή), ενώ η ταινία αγωγιμότητας από  $d(t_{2g})$  του Fe(III) (ματζέντα γραμμή). Τα υπόλοιπα ενεργειακά επίπεδα του στερεού με spin-up ηλεκτρονιακή πυκνότητα δεν απεικονίζονται καθώς είναι σε μεγάλες ενέργειες και ξεφεύγουν κατά πολύ από το εύρος του διαγράμματος. Στη χρωμοφόρο μετάπτωση που αναφέρθηκε προηγουμένως συμμετέχουν αποκλειστικά ηλεκτρόνια με spin-down. Έτσι, η μετάπτωση είναι σπιν-επιτρεπτή, ενώ είναι απαγορευμένη λόγω συμμετρίας. Η συμμετρία υπακούεται μόνο από ημιαγωγούς ευθέος χάσματος ( $\Delta k = 0$ ). Η μετάπτωση συμβαίνει σχετικά εύκολα (έχει σημαντική πιθανότητα να συμβεί) αφού  $\Delta S = 0$ . Έτσι το Prussian Blue είναι ένα πολλά υποσχόμενο υλικό για οπτοηλεκτρονικές εφαρμογές.



**Σχήμα 1.** Πυκνότητα καταστάσεων του Prussian Blue. Ηλεκτρονικές στάθμες κατειλημμένες από ηλεκτρόνια με *spin-up* και *spin-down* αντίστοιχα.

### Σιδηρομαγνητισμός

Όπως αναφέρθηκε, το στερεό Prussian Blue γίνεται σιδηρομαγνητικό κάτω από την κρίσιμη θερμοκρασία των 5.6K<sup>[2]</sup>. Θεωρητικά, θα αναμέναμε μία ροπή κορεσμού  $\mu_S = 5\mu_B$  (για πέντε ασύζευκτα ηλεκτρόνια ανά high-spin άτομο Fe<sup>III</sup>). Ήδη όμως από πειραματικές μετρήσεις<sup>[2]</sup> έχει γίνει γνωστό πως η τιμή για τη μαγνητική ροπή είναι μικρότερη (Πίνακας 2, πειραματικό). Μεταξύ των υποθέσεων που βοηθούν στην κατανόηση του φαινομένου, είναι και ο προτεινόμενος μηχανισμός “Valence Delocalization Mechanism” των Mayoh και Day<sup>[3]</sup>.

**Πίνακας 2.** Μαγνητικές ροπές ανά άτομο. Υπολογισμένες τιμές εξ ορισμού σε  $T = 0K$ .

Συναρτησοειδές	PBE	PBE+U	Πειραματικό (1.2K) <sup>[2]</sup>
$\mu(\text{Fe}^{\text{III}}), \mu_B$	3.640	4.210	4.4
$\mu(\text{Fe}^{\text{II}}), \mu_B$	0.433	0.323	
$\mu(\text{N}), \mu_B$	0.034	0.026	
$\mu(\text{C}), \mu_B$	0.004	0.003	
$\mu(\text{K}), \mu_B$	0.001	0.000	

Τα αποτελέσματα της μελέτης μας, επιβεβαιώνουν τον μηχανισμό αυτό. Πράγματι, η μαγνητική ροπή του Fe(III) υπολογίζεται χαμηλότερη (Πίνακας 2) και αρκετά κοντά στην τιμή που πειραματικά αντιστοιχεί σε θερμοκρασία 1.2K. Εμφανίζεται, επίσης, μη μηδενική μαγνητική ροπή σε άτομα

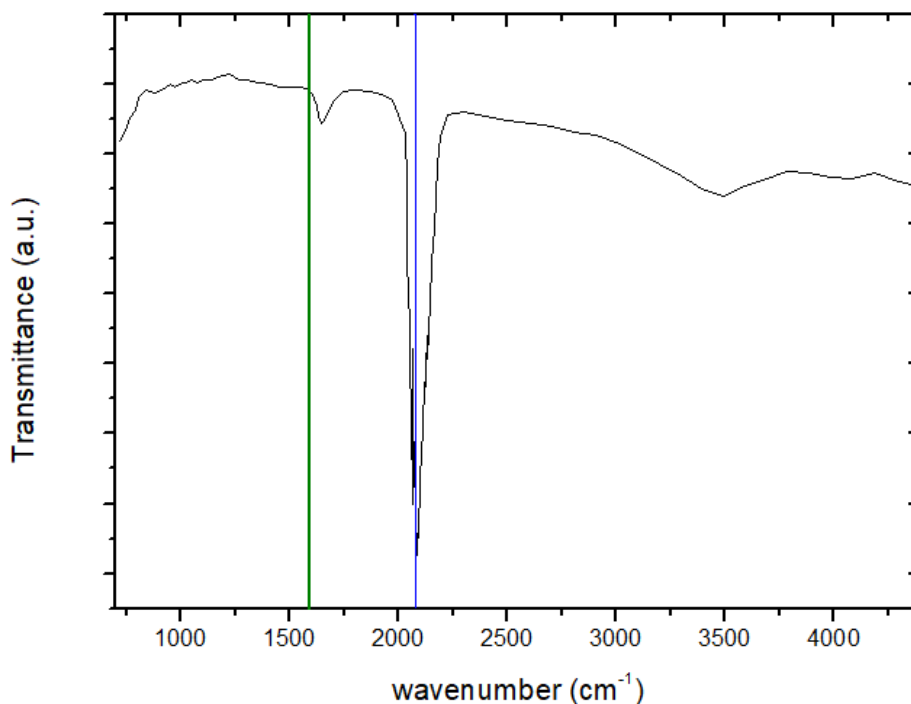
όπως ο low-spin Fe(II) που είναι εξ ορισμού διαμαγνητικά. Η μη μηδενική αυτή ροπή, τόσο στον Fe(II) όσο και στο N, υποδεικνύει τον δρόμο μέσω του οποίου «διαρρέει» ηλεκτρονιακή πυκνότητα μέσω δύο διαδοχικών παραμαγνητικών ατόμων Fe(III) χωρίς αυτά να έχουν άμεση γειτνίαση στην κρυσταλλική δομή. Ο μηχανισμός που προαναφέραμε, γίνεται φανερός επίσης και στα φορτία των ατόμων που εικονίζονται στον Πίνακα 3, τα οποία διαφέρουν κατά πολύ συγκριτικά με τα «συμβατικά» σθένη των αντίστοιχων ιόντων.

**Πίνακας 3.** Τυπικά φορτία για κάθε άτομο (Lowdin charges).

Άτομο	Αριθμός κατοχής / $e^-$	Ηλεκτρόνια Σθένους	Τυπικό Φορτίο / $e^-$
Fe (III)	14.1399	16	1.8601
Fe (II)	15.3335	16	0.6665
N	3.9828	5	-0.3927
C	5.3927	4	0.0172

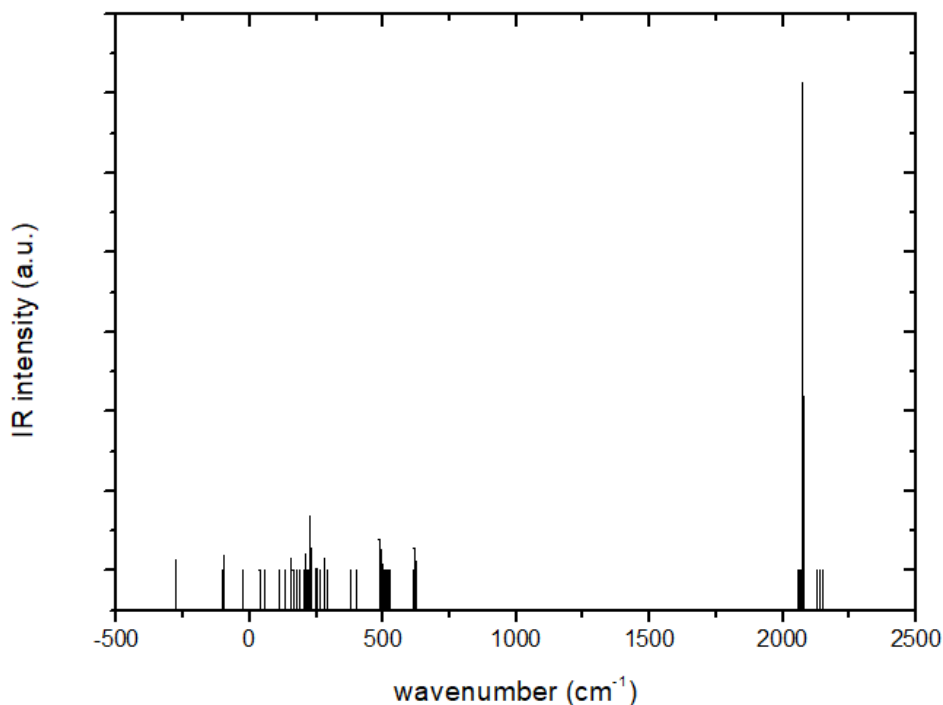
### Δονητικές Ιδιότητες

Για τον υπολογισμό του θεωρητικού φάσματος υπερύθρου έγινε χρήση της DFPT (Density Functional Perturbation Theory), και το φάσμα IR υπολογίστηκε βάσει του ακουστικού κανόνα ASR (Acoustic Sum Rule). Το φωνόνιο, δηλαδή η δόνηση έκτασης του δεσμού (C  $\equiv$  N) στον γεφυρωτικό κυανο-υποκαταστάτη υπολογίζεται από τη θεωρία (Σχήμα 3) στα  $2075\text{cm}^{-1}$  έναντι  $2070\text{cm}^{-1}$  του πειράματος<sup>[6]</sup> (Σχήμα 2). Παρατηρούμε ότι τόσο στην DFPT, όσο και στο πείραμα, η εν λόγω κορυφή κυριαρχεί στο φάσμα.



**Σχήμα 2.** Πειραματικό φάσμα αποσβετισμένης ολικής ανάκλασης (ATR) από στερεό δείγμα διαλυτού Prussian Blue σε σκόνη (σκαναρισμένο από<sup>[6]</sup>). Με κάθετες γραμμές συμβολίζονται οι υπολογισμένες συχνότητες των φωνονίων για το H<sub>2</sub>O (bending, πράσινο) και CN (stretching, μπλε).

Το παρόν επίπεδο θεωρίας (Σχήμα 3) προβλέπει τιμή κυματαριθμού  $1590\text{cm}^{-1}$  για τη δόνηση κάμψης του  $\text{H}_2\text{O}$ , τιμή αρκετά κοντινή με την πειραματική τιμή,  $1618\text{cm}^{-1}$  [6], αλλά με μηδενική ένταση (μπλε κάθετη γραμμή στο Σχήμα 2).



**Σχήμα 3.** Θεωρητικά υπολογισμένο φάσμα IR του διαλυτού Prussian blue με προσθήκη ενός μορίου  $\text{H}_2\text{O}$  στην κυψελίδα του κρυστάλλου. Απουσιάζει το φωνόνιο που αντιστοιχεί στο  $\text{H}_2\text{O}$ .

## ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Για την παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκε η υπολογιστική υποδομή του ΙΘΦΧ/ΕΙΕ.

## ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] Robin M. B. (1962). *Inorg. Chem.*, 1, 337–342.
- [2] Herren F, Fischer P, Ludi A and Halg W. (1980). *Inorg. Chem.*, 19(4), 956-959.
- [3] Mayoh B, Day P (1976). *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 15, 1483-1486.
- [4] Giannozzi P. et al., *J. Chem. Phys.* 152, 154105 (2020); URL <http://www.quantum-espresso.org>.
- [5] Hegner F S, Galan-Mascaros J R, Lopez N (2016). *Inorg. Chem.*, 55, 12851-12862.
- [6] Kulesza PJ, Malik MA, Strojek J, Denca A (1996). *Anal. Chem.*, 68, 2242-2246.