

Д.М.Сергеев^{1,2}, К.Ш.Шункеев¹, А.А.Бармина¹¹Актюбинский региональный государственный университет им. К.Жубанова;²Военный институт Сил воздушной обороны, Актюбе
(E-mail: serdau@rambler.ru)**Об оптимизации геометрии некоторых новых состояний хлорида натрия**

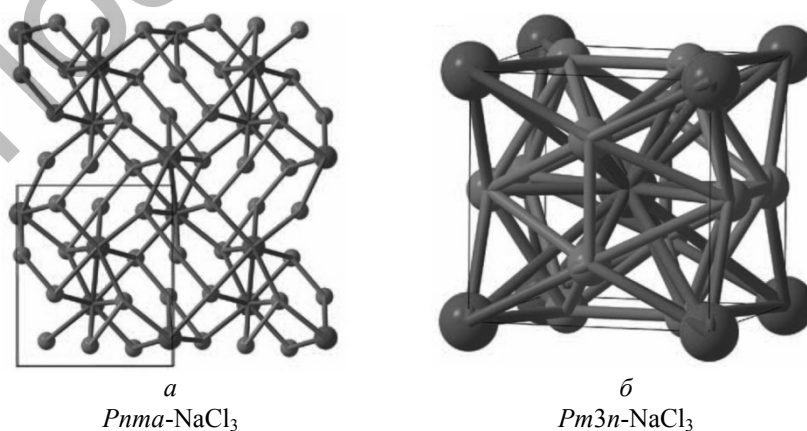
В рамках метода молекулярной механики и теории функционала плотности (GAMESS) произведены оптимизации геометрических конфигураций новых устойчивых состояний хлоридов натрия NaCl_3 и Na_3Cl , а также рассмотрено влияние возможных точечных дефектов на геометрию рассматриваемых структур. Определены основные параметры (параметры решетки, минимальные и максимальные расстояния между атомами Na–Na, Cl–Cl и Na–Cl) новых состояний хлорида натрия. Показано, что квазиустойчивое состояние подобных дефектных структур возникает только при вакансии центрального атома натрия, расположенного внутри Cl_{12} -икосаэдра.

Ключевые слова: устойчивые хлориды натрия, точечные дефекты, оптимизация геометрии, минимизация энергии, метод молекулярной механики.

В настоящее время интенсивно развиваются различные методы компьютерного (квантовохимического) моделирования структур и свойств веществ, дополняющие принципиально новой информацией ранее полученные теоретические и экспериментальные данные о них [1–3]. С помощью компьютерного моделирования также стало возможно исследовать ранее несуществующие вещества. Так, в [4] группа ученых под руководством В.Чжана (Weiwei Zhang) и А.Оганова (Artem R.Oganov) с помощью программы USPEX (Universal Structure Predictor: Evolutionary Xtallography) [5, 6] прогнозировала получение новых материалов с иной стехиометрией при высоких давлениях (выше 20 ГПа) на примере NaCl , и далее этот прогноз был доказан экспериментальными исследованиями в камере с алмазными наковальнями. Авторы работы [4] показали потерю канонической простой структуры NaCl и образование устойчивых соединений Na_3Cl , Na_2Cl , Na_3Cl_2 , NaCl_3 и NaCl_7 , нарушающие классические химические законы для щелочно-галогидных кристаллов (ЩГК), под воздействием высокого давления (выше 20 ГПа) (рис. 1). При этом для получения этих новых соединений (Na_3Cl , Na_2Cl , Na_3Cl_2 , NaCl_3 и NaCl_7), помимо сжатия NaCl , необходимо вести синтез в избытке Na или Cl и нагревание для преодоления кинетических барьеров:



Обогащенные хлором соединения (1) могут рассматриваться как полупроводники *n*-типа, в то время как Na-обогащенные фазы (2) являются полупроводниками *p*-типа.

Рисунок 1. Кристаллические структуры хлоридов натрия NaCl_3 [4]

Ранее было известно, что при изменении внешних условий некоторые представители ЩГК претерпевают структурные изменения (см., напр., [7]). При высоких давлениях структуры KCl , KBr , KI ,

RbCl, RbI изменяются от обычной примитивной кубической решетки к не свойственной им при нормальных условиях объемно-центрированной кубической решетке. Очевидно, что структурные изменения вещества под влиянием внешних факторов непосредственно влияют на их электронные, транспортные свойства. Также известно существование ионов Cl_2^- , Cl_3^- , Cl_7^+ радиационного происхождения (см., напр., [8, 9]), образующихся при облучении хлоридов щелочных металлов.

Нами с использованием расширенной и модифицированной версии силового поля MM2 (методом молекулярной механики) и программы вычислительной химии GAMESS (General Atomic and Molecular Electronic Structure) [3] произведены оптимизации геометрических конфигураций новых кристаллов NaCl_3 и Na_3Cl .

Первоначальное минимизирование энергии структур осуществлено методом MM2 и молекулярной динамики. Для корректировки энергии электронной корреляции после процедуры согласования применены методы Хартри-Фока (HF) и теории функционала плотности (DFT).

В результате компьютерной оптимизации геометрии NaCl_3 получена структура, подобная приведенной в работе [4] (рис. 2). Основные характеристики NaCl_3 даны в таблицах 1, 2.

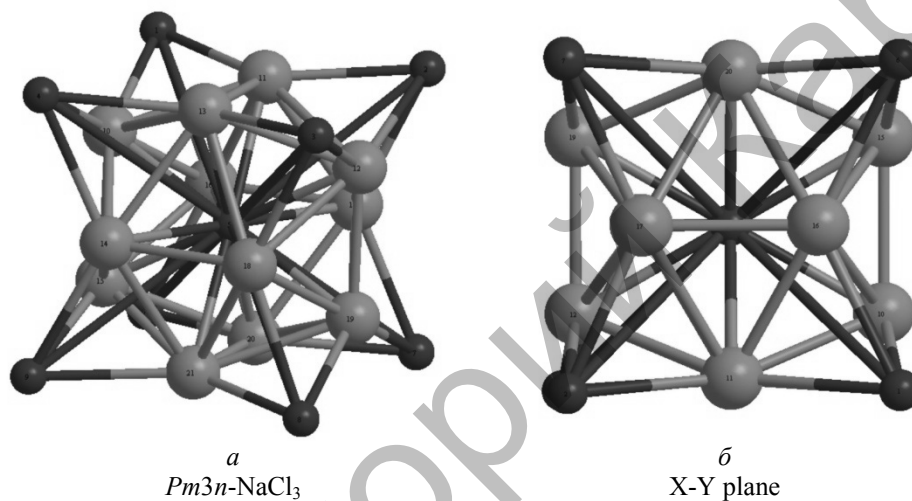


Рисунок 2. Результаты компьютерной оптимизации геометрии структуры NaCl_3

Таблица 1

Геометрическая оптимизация NaCl_3 с использованием декартовых координат (Cartesian)

Atom	X, Å	Y, Å	Z, Å	Atom	X, Å	Y, Å	Z, Å
Na(1)	-0,9199	-1,0694	-1,7274	Cl(12)	-2,2127	-1,6790	2,8656
Na(2)	-3,9086	-1,9779	1,2229	Cl(13)	-0,0626	-2,4345	1,9028
Na(3)	-0,8985	-3,3436	3,9353	Cl(14)	1,4812	-0,6249	2,3973
Na(4)	2,1719	-2,4505	0,9920	Cl(15)	0,7830	1,2519	0,9963
Na(5)	-0,7100	-0,2103	1,9295	Cl(16)	-1,3158	0,6523	-0,0926
Na(6)	-0,5382	2,9168	-0,1558	Cl(17)	-2,9249	0,1902	1,4492
Na(7)	-3,5436	2,0310	2,8146	Cl(18)	-0,0995	-1,0921	3,9667
Na(8)	-0,4564	0,6596	5,5386	Cl(19)	-1,9974	0,4498	3,7191
Na(9)	2,5755	1,4952	2,6040	Cl(20)	-1,3281	2,0155	1,9357
Cl(10)	0,5724	-0,8677	0,1513	Cl(21)	0,3018	1,2807	3,3738
Cl(11)	-1,6736	-1,6755	0,4749				

Как видно, параметр решетки для NaCl_3 со структурой типа A15 (Cr_3Si -тип) пространственной группы $Pm\bar{3}n$ варьируется от 4,2911 Å до 4,3705 Å, тогда как в [4] при давлениях выше 48 ГПа $a = 4,114$ Å. Кратчайшее расстояние между атомами Na и Cl составляет 2,2757 Å и хорошо согласуется с данными работы [4] ($\approx 2,30$ Å), а максимальное расстояние — 2,4160 Å. Кратчайшее расстояние между атомами Cl и Cl составляет 2,2757 Å (в работе [4] — 2,06 Å).

Рассмотрим влияние возможных вакансионных дефектов на геометрию структуры NaCl_3 . Такая структура квазиустойчивая только при вакансии центрального атома Na5 (-0,7100, -0,2103, 1,9295),

расположенного внутри икосаэдра из атомов Cl, при этом основные параметры зависят от следующих факторов: 1) атомы Cl соединены с противоположно расположенными атомами (рис. 3а); 2) между противоположными атомами Cl соединения отсутствуют (рис. 3б).

При оптимизации геометрии кристаллов NaCl₃ первого типа зарегистрированы следующие данные: параметр решетки варьируется от 4,0832 Å до 4,3404 Å; минимальное расстояние между атомами Na и Cl — 2,5160 Å, а между атомами Cl и Cl — 1,6349 Å.

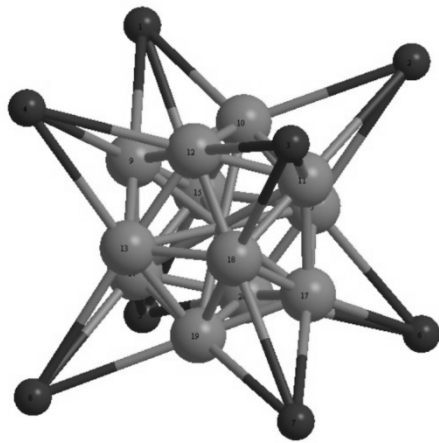
Т а б л и ц а 2

Межатомные расстояния в кристалле NaCl₃

Atoms	Distance, Å	Atoms	Distance, Å	Atoms	Distance, Å
Cl(10)-Na(5)	2,2862	Cl(21)-Na(8)	2,3753	Cl(19)-Na(5)	2,3005
Cl(15)-Na(5)	2,2879	Cl(14)-Na(5)	2,2805	Cl(14)-Cl(15)	2,4416
Cl(10)-Cl(11)	2,4062	Na(4)-Na(5)	3,7646	Cl(14)-Cl(10)	2,4389
Cl(10)-Na(4)	2,4030	Na(9)-Na(5)	3,7636	Cl(14)-Cl(21)	2,4417
Cl(10)-Na(1)	2,4141	Na(6)-Na(5)	3,7649	Cl(14)-Cl(13)	2,4318
Cl(15)-Cl(10)	2,2878	Cl(12)-Na(5)	2,2997	Na(3)-Cl(12)	2,3756
Cl(15)-Cl(21)	2,4283	Na(2)-Na(5)	3,7195	Cl(12)-Cl(19)	2,3008
Cl(15)-Cl(20)	2,4341	Na(7)-Na(5)	3,7220	Cl(12)-Na(2)	2,3855
Cl(15)-Na(6)	2,4160	Na(3)-Na(5)	3,7233	Cl(11)-Cl(13)	2,2897
Cl(15)-Na(9)	2,4113	Na(8)-Na(5)	3,7233	Cl(13)-Na(4)	2,4125
Cl(11)-Na(2)	2,3771	Cl(14)-Na(9)	2,4006	Cl(13)-Na(3)	2,3814
Cl(17)-Na(2)	2,3873	Cl(12)-Cl(11)	2,4503	Cl(18)-Na(3)	2,3863
Cl(18)-Cl(14)	2,2770	Cl(12)-Cl(13)	2,4704	Na(7)-Cl(20)	2,3810
Cl(17)-Cl(16)	2,2746	Cl(18)-Na(5)	2,3045	Cl(20)-Na(6)	2,4091
Cl(16)-Na(6)	2,3970	Cl(19)-Cl(21)	2,4704	Cl(20)-Cl(21)	2,2878
Cl(11)-Na(1)	2,4097	Na(9)-Cl(21)	2,4099	Na(8)-Cl(19)	2,3835
Cl(16)-Na(1)	2,4028	Cl(17)-Cl(19)	2,4585	Na(1)-Na(2)	4,2914
Cl(19)-Na(7)	2,3869	Cl(17)-Cl(12)	2,4539	Na(2)-Na(3)	4,2972
Cl(13)-Na(5)	2,3145	Cl(17)-Cl(11)	2,4533	Na(1)-Na(4)	4,3592
Cl(21)-Na(5)	2,3111	Cl(17)-Cl(20)	2,4722	Na(4)-Na(9)	4,2911
Cl(20)-Na(5)	2,3116	Cl(16)-Cl(15)	2,4320	Na(9)-Na(8)	4,3179
Cl(11)-Na(5)	2,2757	Cl(16)-Cl(10)	2,4395	Na(4)-Na(3)	4,3519
Cl(16)-Na(5)	2,2791	Cl(16)-Cl(11)	2,4292	Na(8)-Na(7)	4,3105
Na(1)-Na(5)	3,7599	Cl(16)-Cl(20)	2,4404	Na(7)-Na(6)	4,3126
Cl(19)-Cl(20)	2,4621	Cl(17)-Na(5)	2,3013	Na(6)-Na(9)	4,3705
Cl(13)-Cl(10)	2,4407	Cl(18)-Cl(13)	2,4639	Na(1)-Na(6)	4,2992
Cl(14)-Na(4)	2,4066	Cl(18)-Cl(21)	2,4693	Na(3)-Na(8)	4,3300
Cl(18)-Na(8)	2,3859	Cl(18)-Cl(12)	2,4621	Na(2)-Na(7)	4,3275
Cl(17)-Na(7)	2,3751	Cl(18)-Cl(19)	2,4546		

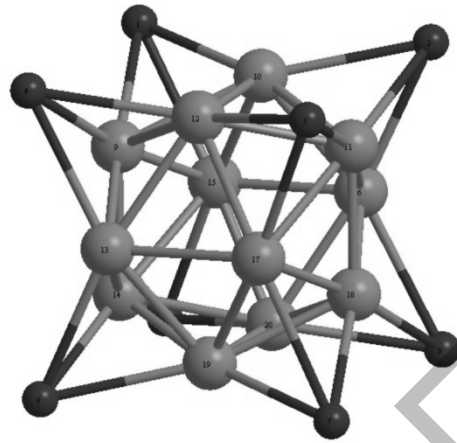
А для кристаллов второго типа зарегистрированы следующие параметры: параметр решетки варьируется от 4,2202 Å до 4,7487 Å; минимальное расстояние между атомами Na и Cl — 2,5267 Å, а между атомами Cl и Cl — 2,2346 Å. Известно, что вакансия приобретает эффективный заряд, равный заряду отсутствующего центрального иона Na противоположного знака. Это приведет к увеличению параметров кристаллов второго типа.

Дефект замещения центрального атома Na₅, расположенного внутри Cl₁₂-икосаэдра, атомом Cl дает новое соединение — NaCl₇, близкое по параметрам с NaCl₃ [4] (рис. 4). Минимизация энергии подобной структуры определяет следующие параметры: параметр решетки $a \approx 4,142$ Å, минимальное расстояние между атомами хлора $\approx 2,41$ Å, что удовлетворительно согласуется с данными работы [4].



a

Атомы Cl соединены с противоположно расположенными атомами



б

Между противоположными атомами Cl соединения отсутствуют

Рисунок 3. Возможные вакансионные дефекты в кристалле NaCl₃

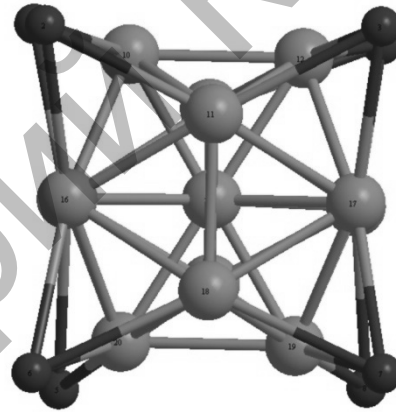
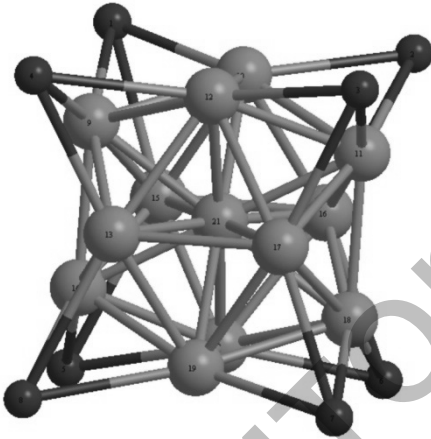


Рисунок 4. Геометрия структуры NaCl₇, полученной путем замещения центрального атома Na₅, расположенного внутри Cl₁₂-икосаэдра, атомом Cl

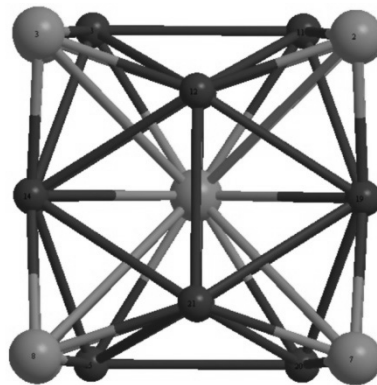
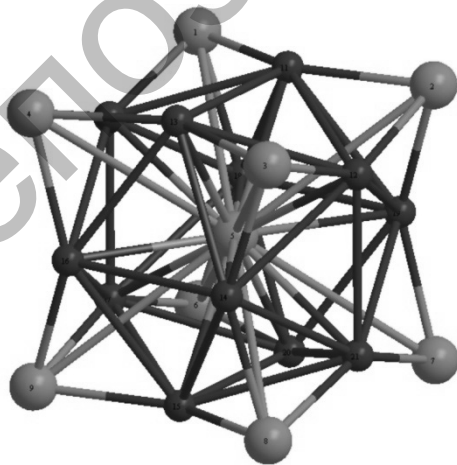


Рисунок 5. Неустойчивая структура хлорида натрия Na₃Cl, полученная взаимной заменой Cl ↔ Na

Известно, что при высоком давлении атомы Na и Cl могут замещать друг друга (переменная стехиометрия). При взаимной замене атомов Cl на Na, и наоборот, атомов Na на Cl ($\text{Cl} \leftrightarrow \text{Na}$) структура NaCl_3 превращается в новую структуру Na_3Cl (рис. 5). Однако эта структура хлорида натрия неустойчивая. При минимизации (относительно низких давлениях) структура Na_3Cl принимает иную геометрию (рис. 6) и при дальнейшем уменьшении прилагаемого давления разлагается на NaCl и Cl_2 . Основные параметры такой структуры: параметр решетки (расстояние между атомами Na) $a \approx 3 \div 3,6616 \text{ \AA}$; минимальное расстояние между атомами хлора $1,9395 \text{ \AA}$; расстояние между атомами Na и центрального атома Cl составляет $\approx 3,3 \text{ \AA}$.

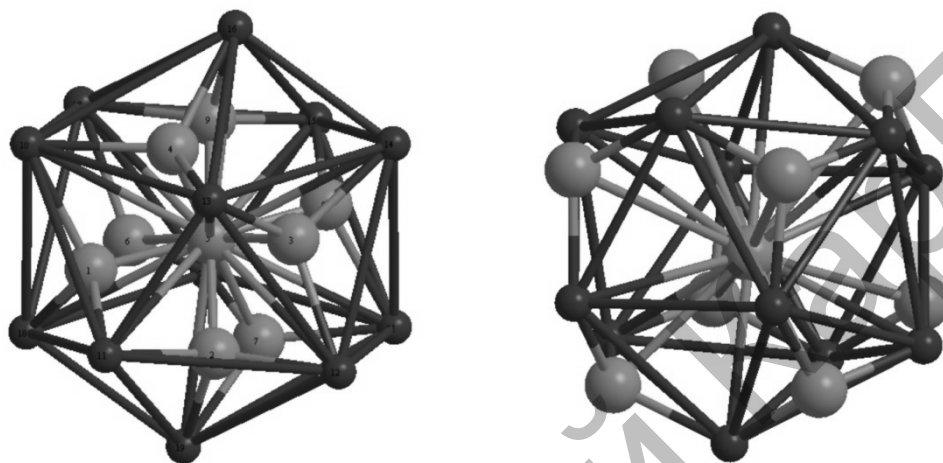


Рисунок 6. Другие возможные геометрические конфигурации Na_3Cl

Таким образом, в данной работе с применением методов молекулярной механики в варианте MM2 и GAMESS осуществлены оптимизации геометрии новых устойчивых состояний хлоридов натрия NaCl_3 и Na_3Cl , а также рассмотрено влияние возможных точечных дефектов на геометрию рассматриваемых структур. Определены основные параметры (параметры решетки, минимальные и максимальные расстояния между атомами Na-Na, Cl-Cl и Na-Cl) новых состояний хлорида натрия и произведен сравнительный анализ оптимизированных параметров кристаллов NaCl_3 и Na_3Cl с параметрами работы [5]. Показано, что квазиустойчивое состояние подобных дефектных структур возникает только при вакансии центрального атома натрия, расположенного внутри Cl_{12} -икосаэдра.

Проведенные исследования могут быть применены для изучения и анализа физико-химических свойств новых устойчивых состояний хлорида натрия, а также для создания подобных устойчивых материалов с необычными свойствами в обычных условиях.

Авторы выражают благодарность А.Р.Оганову за предоставленную им возможность ознакомиться с материалами теоретических и экспериментальных исследований новых состояний хлоридов натрия, а также Gordon Research Group за обеспечение квантово-химическим пакетом GAMESS.

Список литературы

- 1 Morozov I.V., Kazennov A.M., Bystryia R.G., Norman G.E., Pisareva V.V., Stegailova V.V. Molecular dynamics simulations of the relaxation processes in the condensed matter on GPUs // *Comp. Phys. Commun.* — 2011. — Vol. 182. — P. 1974–1978.
- 2 Foresman J.B., Frisch A.E. *Exploring chemistry with electronic structure methods.* — Pittsburgh: Gaussian, Inc. Pittsburgh, 1996. — 304 p.
- 3 Kemp D.D., Rintelman J., Gordon M.S., Jensen J.H. Exchange Repulsion between Effective Fragment Potentials and Ab Initio Molecules // *Theor. Chem. Accts.* — 2010. — Vol. 125. — P. 481.
- 4 Zhang W., Oganov A.R., Goncharov A.F., Zhu Q., Boulfelfel S.E., Lyakhov A.O., Stavrou E., Somayazulu M., Prakapenka V.B., Konopkova Z. Unexpected Stable Stoichiometries of Sodium Chlorides // *Science.* — 2013. — Vol. 342. — P. 1502–1505 (Supplementary Materials www.sciencemag.org/content/342/6165/1502/suppl/DC1).
- 5 Oganov A.R., Glass C.W. Crystal structure prediction using *ab initio* evolutionary techniques: Principles and applications // *J. of Chem. Phys.* — 2006. — Vol. 124. — P. 244704.

6 Gao G., Oganov A.R., Bergara A., Martinez-Canales M., Cui T., Iitaka T., Ma Y., Zou G. Superconducting High Pressure Phase of Germane // *Phys. Rev. Lett.* — 2008. — Vol. 101. — P. 107002.

7 Полторак О.М., Ковба Л.М. Физико-химические основы неорганической химии. — М.: Изд-во МГУ, 1984. — 288 с.

8 Луцик Ч.Б., Луцик А.Ч. Распад электронных возбуждений с образованием дефектов в твердых телах. — М.: Наука, 1989. — 264 с.

9 Shluger A.L., Itoh N., Puchin V.E., Heifets E.N. Two types of self-trapped excitons in alkali halide crystals // *Phys. Rev. B.* — 1991. — Vol. 44, № 4. — P. 1499–1508.

Д.М.Сергеев, Қ.Ш.Шүнкеев, А.А.Бармина

Натрий хлориді кейбір жаңа күйлерінің геометриясын оңтайландыру туралы

Молекулярлық механика әдісі мен функциональдық тығыздық теориясы (GAMESS) аясында NaCl_3 және Na_3Cl жаңа натрий хлоридтерінің геометриялық конфигурациялары оңтайландырылды, сондай-ақ мүмкін нүктелі ақаулардың қарастырылған құрылымдарға әсері анықталды. Жаңа күйдегі натрий хлоридтерінің негізгі параметрлері (тор параметрлері, Na-Na, Cl-Cl және Na-Cl атомдары арасындағы максималды және минималды қашықтықтар) анықталған. Бұл ақаулық құрылымдар тек Cl_{12} -икосаэдр ішінде орналасқан орталық натрий атомы вакансиясы кезінде квазитұрақты күйде болатындығы көрсетілген.

D.M.Sergeyev, K.Sh.Shunkeyev, A.A.Barmina

On the optimization of the geometry of some of the new state of sodium chloride

The geometric configurations of new stable states and sodium chlorides NaCl_3 and Na_3Cl were optimized by the method of molecular mechanics and density functional theory (GAMESS), either the influence of possible point defects on the geometry of these structures. The main parameters (lattice parameters, minimum and maximum distances between the atoms Na-Na, Cl-Cl and Na-Cl) of the new states of sodium chloride. It is shown that such defective condition of quasistability structures occur only when vacancies central sodium atom located inside Cl_{12} -icosahedron.

References

1 Morozov I.V., Kazennov A.M., Bystryia R.G., Norman G.E., Pisareva V.V., Stegailova V.V. *Comp. Phys. Commun.*, 2011, 182, p. 1974–1978.

2 Foresman J.B., Frisch A.E. *Exploring chemistry with electronic structure methods*, Pittsburgh: Gaussian, Inc. Pittsburgh, 1996, 304 p.

3 Kemp D.D., Rintelman J., Gordon M.S., Jensen J.H. *Theor. Chem. Accts.*, 2010, 125, p. 481.

4 Zhang W., Oganov A.R., Goncharov A.F., Zhu Q., Boulfelfel S.E., Lyakhov A.O., Stavrou E., Somayazulu M., Prakapenka V.B., Konopkova Z. *Science*, 2013, 342, p. 1502–1505 (Supplementary Materials www.sciencemag.org/content/342/6165/1502/suppl/DC1).

5 Oganov A.R., Glass C.W. *J. of Chem. Phys.*, 2006, 124, p. 244704.

6 Gao G., Oganov A.R., Bergara A., Martinez-Canales M., Cui T., Iitaka T., Ma Y., Zou G. *Phys. Rev. Lett.*, 2008, 101, p. 107002.

7 Poltorak O.M., Kovba L.M. *Fiziko-khimicheskie osnovy neorganicheskoy khimii*, Moscow: MSU Publ., 1984, 288 p.

8 Lushchik Ch.B., Lushchik A.Ch. *Decay of Electronic Excitations with Defect Formation in Solids*, Moscow: Nauka, 1989, 264 p.

9 Shluger A.L., Itoh N., Puchin V.E., Heifets E.N. *Phys. Rev. B.*, 1991, 44, 4, p. 1499–1508.