

PACS numbers: 31.15.Ar, 61.46.+w, 61.50.Lt, 61.66.Fn, 71.15.Nc, 71.70.Ch

## Пространственное строение и энергетические соотношения изомерных наночастиц гидрида лития

А. Г. Гребенюк

*Институт химии поверхности НАН Украины,  
ул. Генерала Наумова, 17,  
03164 Киев, Украина*

Предложен способ определения объемных свойств ионных кристаллов со структурой типа NaCl на основании анализа свойств их кластерных моделей. Выполнены расчеты полной энергии гидрида лития неэмпирическим квантово-химическим методом Хартри–Фока с использованием базисного набора 6–31G. Найденная энергия когезии кристалла хорошо согласуется с экспериментом.

Запропоновано спосіб визначення об'ємних властивостей йонних кристалів із структурою типу NaCl на підставі аналізу властивостей їхніх кластерних моделей. Виконано розрахунки повної енергії гідриду літію неемпіричною квантово-хімічною методою Гартрі–Фока з використанням базисного набору 6–31G. Визначена енергія когезії кристалу добре узгоджується з експериментом.

A way is proposed to determine the bulk properties of ionic crystals with NaCl-like structure, basing on analysis of the properties of their cluster models. Calculations of the total energy for lithium hydride are carried out within the non-empirical quantum-chemical Hartree–Fock method with use of 6–31G basis set. The calculated crystal cohesion energy agrees well with the experimental one.

**Ключевые слова:** кластер, квантово-химические расчеты, энергия когезии, гидрид лития, координационное число.

*(Получено 21 ноября 2006 г.)*

### 1. ВВЕДЕНИЕ

Одной из важных методических проблем квантовой теории твердого тела является поиск путей определения объемных свойств ион-

ных кристаллов на основании анализа результатов квантово-химических расчетов их кластерных моделей [1]. Основным требованием, предъявляемым к этим моделям, является удовлетворение граничных условий, возникающих вследствие вырезания молекулярных моделей из толщи кристалла [2]. Решение этой задачи встречается со значительными трудностями и является нетривиальным в случае соединений, кристаллы которых характеризуются гипервалентным координационным окружением атомов (т.е. координационные числа атомов решетки существенно превышают их валентности [3]).

Следствием больших координационных чисел в объеме кристаллов является наличие различных по координационному окружению типов атомов на их поверхности, а также неоднородный координационный состав атомов, образующих кластерные модели таких соединений. Действительно, например, даже на поверхности кубического кластера, состоящего из 1000 атомов ( $10 \times 10 \times 10$ ), находится 488 ( $1000 - 512$ ) неполнокоординированных атомов и только 512 ( $8 \times 8 \times 8$ ) атомов (т.е. немногим более половины их общего количества) расположены в глубине кластера и имеют по шесть ближайших соседей.

В соответствии с концепцией энергии предпочтения определенного координационного окружения атомов твердого тела [4], корректный анализ энергетических величин, рассчитываемых для кластерных моделей, требует различения вкладов этих атомов в полную энергию системы; при этом обычно предполагается, что теоретическая оценка энтальпии образования кристалла может быть выполнена на основе аддитивной схемы, исходя из парциальных характеристик атомов или ионов [5].

Целью работы — разработка методики определения объемных свойств ионных кристаллов со структурой типа NaCl на основании анализа результатов квантово-химических расчетов свойств их кластерных моделей. В качестве примера выполнены расчеты полной энергии наночастиц гидрида лития неэмпирическим методом Хартри–Фока. Численные результаты использованы для оценки энергии когезии кристалла.

Структура хлорида натрия ( $B1$ ), в которой координационное число атомов равно 6, занимает важное место среди наиболее распространенных структурных типов бинарных соединений. Кристаллы такого типа, как правило, моделируются кластерами, близкими по форме к прямоугольному параллелепипеду. Поверхностные атомы таких моделей могут иметь координационные числа 5 (на грани), 4 (на ребре) и 3 (в вершине). При одинаковом составе (числе формульных единиц) кластеры могут иметь различную форму (количество атомов на ребрах) и вследствие этого различаться по величине полной энергии [6]. Одинаковый состав моделей, при сравнении соот-

ветствующих им значений полной энергии, вычисленных методами квантовой химии, позволяет избежать суперпозиционной ошибки базисного набора.

Поскольку необходимо определить четыре неизвестные величины (парциальные вклады в полную энергию атомов с различным координационным окружением), следует рассматривать для каждого числа формульных единиц в кластере, по крайней мере, четыре изомерных формы кластеров, соотношение числа атомов на ребрах для которых является уникальным (линейно независимым от аналогичного соотношения для других изомеров). Так, для 48-атомных моделей возможны изомеры с числом атомов на ребрах, равным  $3 \times 4 \times 4$  (А),  $2 \times 4 \times 6$  (Б),  $2 \times 3 \times 8$  (В), а также  $2 \times 2 \times 12$  (Г), причем, только изомер А имеет в своем составе шестикоординированные атомы. Обозначая через  $X_3$ ,  $X_4$ ,  $X_5$  и  $X_6$  парциальные вклады формульных единиц с соответствующими координационными числами атомов в полную энергию системы, получим систему уравнений:

$$\begin{aligned} 24E(\text{А}) &= 4X_3 + 10X_4 + 8X_5 + 2X_6, & 24E(\text{Б}) &= 4X_3 + 12X_4 + 8X_5, \\ 24E(\text{В}) &= 4X_3 + 14X_4 + 6X_5, & 24E(\text{Г}) &= 4X_3 + 20X_4. \end{aligned}$$

Так как эти уравнения оказываются линейно зависимыми, можно ввести достаточно реалистическое допущение  $X_4 + X_6 \approx 2X_5$ . Это приближенное равенство подтверждается, например, экспериментальными данными для трехзарядного иона алюминия в кислородном окружении [4]. Справедливость этого допущения следует также из анализа результатов расчетов, приведенных в табл. 1 и 2.

Величина  $X_3$  входит в одинаковом количестве во все четыре уравнения и существенно отличается от ближайшей величины  $X_4$ , причем разность  $X_3 - X_4$  по абсолютной величине заведомо больше разности  $X_4 - X_5$ . Этот вывод можно сделать из того обстоятельства, что, по мере приближения к максимально возможному координационному числу атома или иона, энергия присоединения очередного лиганда, как правило, монотонно уменьшается. Величину  $X_3$ , вообще говоря, можно косвенно определить через величину  $X_4$  из анализа координационного состава кластера Г:

$$X_3 = 6\Gamma - 5X_4,$$

однако вытянутая форма кластера Г сама по себе вносит заметную ошибку в результаты расчетов. Поскольку количество трехкоординированных атомов в кластере составляет только шестую часть от их общего числа, грубость оценки величины  $X_3$  не должна сказаться существенным образом на конечном результате. Поэтому необходимо ввести еще одно допущение, например, предположить, что разность между  $X_4$  и  $X_3$  приблизительно в два раза превышает раз-

ТАБЛИЦА 1. Симметрия и полная энергия кластеров гидрида лития.

Состав	Число атомов на ребрах	Симметрия	Полная энергия (ат.ед.)	
			кластера	формульной единицы
Li <sub>24</sub> H <sub>24</sub>	3×4×4 (А)	<i>C</i> <sub>2h</sub>	-193,24224	-8,05176
	2×4×6 (Б)	<i>D</i> <sub>2</sub>	-193,21752	-8,05073
	2×3×8 (В)	<i>C</i> <sub>2h</sub>	-193,20476	-8,05020
	2×2×12 (Г)	<i>D</i> <sub>2</sub>	-193,16365	-8,04849
Li <sub>30</sub> H <sub>30</sub>	3×4×5 (А)	<i>C</i> <sub>2v</sub>	-241,58245	-8,05275
	2×5×6 (Б)	<i>C</i> <sub>2h</sub>	-241,55195	-8,05173
	2×3×10 (В)	<i>C</i> <sub>2h</sub>	-241,52655	-8,05089
	2×2×15 (Г)	<i>C</i> <sub>2h</sub>	-241,47203	-8,04907
Li <sub>60</sub> H <sub>60</sub>	4×5×6 (А)	<i>C</i> <sub>2h</sub>	-483,33111	-8,05552
	3×5×8 (Б)	<i>C</i> <sub>2v</sub>	-483,29922	-8,05499
	3×4×10 (В)	<i>C</i> <sub>2h</sub>	-483,28714	-8,05479
	2×6×10 (Г)	<i>D</i> <sub>2</sub>	-483,22568	-8,05376

ность между  $X_4$  и  $X_5$ :  $X_4 - X_6 \approx X_3 - X_4$ . В этом случае легко найти искомую величину  $X_6$ :

$$X_6 = E(\Gamma) + 14E(A) - 14E(B).$$

Одновременно определяются величины  $X_3$ ,  $X_4$  и  $X_5$ :

$$X_3 = E(\Gamma) - 10E(A) + 10E(B); \quad X_4 = E(\Gamma) + 2E(A) - 2E(B);$$

$$X_5 = E(\Gamma) + 8E(A) - 8E(B).$$

Аналогичные выражения могут быть получены для 60-атомных моделей с числом атомов на ребрах, равным 3×4×5, 2×5×6, 2×3×10 и 2×2×15:

$$E(A) = 4X_3 + 12X_4 + 11X_5 + 3X_6, \quad E(B) = 4X_3 + 14X_4 + 12X_5,$$

$$E(B) = 4X_3 + 16X_4 + 10X_5, \quad E(\Gamma) = 4X_3 + 26X_4.$$

Используя описанные выше приближения, можно найти искомую величину  $X_6$ :

$$X_6 = 11,2E(A) - 10,2E(B).$$

Величины  $X_3$ ,  $X_4$  и  $X_5$  в данном случае имеют следующий вид:

$$X_3 = 13,8E(B) - 12,8E(A), \quad X_4 = 1,8E(B) - 0,8E(A),$$

**ТАБЛИЦА 2.** Удельная полная энергия (ат.ед.) и энергия когезии (кДж/моль) кристаллов гидрида лития, определенные на основе анализа кластерных моделей.

Кластер	Li <sub>24</sub> H <sub>24</sub>	Li <sub>30</sub> H <sub>30</sub>	Li <sub>60</sub> H <sub>60</sub>
Удельная полная энергия	-8,06291	-8,06313	-8,06454
Энергия когезии	-219	-220	-224

$$X_5 = 7,8E(A) + 6,8E(B).$$

Для 120-атомных моделей с числом атомов на ребрах  $4 \times 5 \times 6$ ,  $3 \times 5 \times 8$ ,  $3 \times 4 \times 10$  и  $2 \times 6 \times 10$  эти выражения имеют вид:

$$E(A) = 4X_3 + 18X_4 + 26X_5 + 12X_6, \quad E(B) = 4X_3 + 20X_4 + 27X_5 + 9X_6, \\ E(V) = 4X_3 + 22X_4 + 26X_5 + 8X_6, \quad E(\Gamma) = 4X_3 + 24X_4 + 32X_5.$$

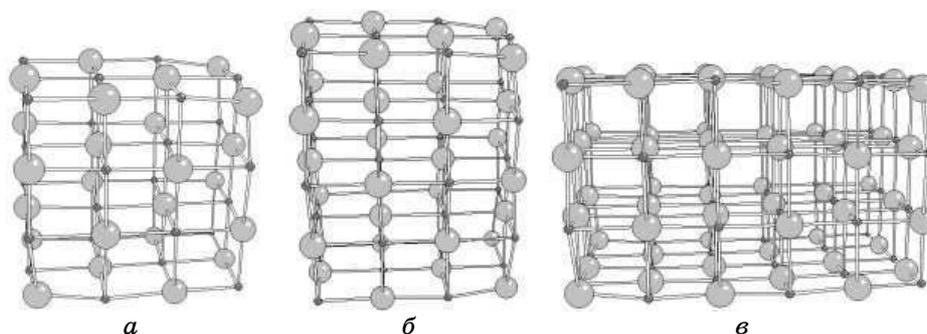
В отличие от предыдущих двух случаев, в трех из рассматриваемых изомерных структур присутствуют полнокоординированные атомы. Это обстоятельство, вместе с увеличением размеров моделей, повышает надежность получаемых результатов. Действительно, необходимо оставить в силе лишь одно из рассмотренных выше допущений ( $X_4 - X_6 \approx X_3 - X_4$ ). Конечный результат в данном случае зависит от значений полной энергии всех четырех изомерных кластеров:

$$X_6 = 6E(A) + 32E(B) - 38E(V) + E(\Gamma).$$

Величины  $X_3$ ,  $X_4$  и  $X_5$  в данном случае имеют следующий вид:

$$X_3 = 246E(A) - 928E(B) + 682E(V) + E(\Gamma), \\ X_4 = -9E(A) + 32E(B) - 23E(V) + E(\Gamma), \\ X_5 = -24E(A) + 92E(B) - 68E(V) + E(\Gamma).$$

Дальнейшее увеличение числа атомов в кластере, в принципе, позволяет получить изомеры, координационный состав которых соответствует системе линейно независимых уравнений, или даже переопределенной системе относительно величин  $X_3$ ,  $X_4$ ,  $X_5$ ,  $X_6$ . Такая ситуация позволила бы отказаться от каких-либо допущений касательно соотношений между этими величинами. Однако неэмпирические расчеты с использованием достаточно надежного базисного набора больших кластеров требуют привлечения очень больших (практически недоступных) вычислительных ресурсов. Альтернативный подход, — упрощение используемого базисного набора или переход к



**Рис.** Компактные молекулярные модели гидрида лития, состоящие из 48 (а), 60 (б) и 120 (в) атомов.

полуэмпирическим расчетам, — существенно снижает ценность получаемых результатов.

Мы выполнили численные расчеты полной энергии для простейшего соединения такого типа, — гидрида лития, — электронное строение которого всесторонне изучено с использованием периодических [7, 8] и кластерных [9–11] моделей. Вычисления проведены неэмпирическим квантово-химическим ограниченным методом Хартри–Фока–Рутана с использованием базисного набора 6–31Г, при помощи программы GAMESS [12]. С целью сокращения времени, необходимого для выполнения вычислений, на рассматриваемые модели (наиболее компактные из них изображены на рис.) налагались условия симметрии. Процедура самосогласованного поля считалась завершённой при уменьшении максимального отклонения величины электронной энергии до 0,00001 ат.ед. Оптимизация геометрических параметров оканчивалась, когда наибольший градиент полной энергии (т.е. суммы энергии электронов и энергии отталкивания ядер) становился меньше, чем 0,0001 ат.ед. Результаты расчетов приведены в табл. 1. Из приведенных данных следует, что наиболее компактные кластеры (в которых количество атомов на различных ребрах отличается не очень сильно) имеют наименьшую энергию, а имеющие удлиненную форму — энергетически наименее выгодны.

Результаты анализа полученных величин, исправленных в рамках предложенной схемы определения парциальных вкладов атомов с различным координационным окружением, приведены в табл. 2. Из этих данных следует, что величина полной энергии формульной единицы, состоящей из полнокоординированных атомов, немного больше по абсолютной величине соответствующей величины для кластеров и медленно увеличивается с ростом числа атомов в модели. Эти изменения не очень существенны для гидрида лития (и других изоэлектронных соединений, образованных однозарядными ионами), который характеризуется преимущественно ион-

ным характером связи (вычисленные поправки составляют 25–29 кДж/моль), однако могут быть достаточно велики для соединений двухвалентных элементов (например, MgO), не говоря уже о трех- (ScN) и четырехвалентных (TiC).

Принимая во внимание вычисленное значение полной энергии молекулы LiH (–7,97951 ат.ед.), можно вычислить величину энергии когезии (т.е. энергию, высвобождаемую при объединении молекул в кристалл, отнесенную к одному молю вещества) этого соединения:

$$E_{\text{ког}} = E(\text{Li}_n\text{H}_n)/n - E(\text{LiH}).$$

Вычисленные значения этой величины приведены в табл. 2 (в расчетах использовано следующее соотношение единиц измерения энергии: 1 ат.ед. = 2628,65 кДж/моль). Эти данные показывают, что вычисленная величина энергии когезии кристалла близка к экспериментальной величине (–225 кДж/моль [13]), причем уже для 48-атомных моделей согласие между этими величинами достаточно хорошее и с ростом размеров кластера быстро улучшается.

Таким образом, предложенный способ анализа координационного состава и соответствующих энергетических характеристик изомерных кластерных моделей твердых тел со структурой хлорида натрия позволяет почти количественно воспроизвести соответствующие экспериментальные данные, а при необходимости — надежно предсказать их.

## ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. J. M. Recio, V. Luaca, L. Pueyo, and M. Bermeyo, *J. Solid State Chem.*, **89**, No. 1: 39 (1990).
2. J. Sauer, *Chem. Rev.*, **89**, No. 1: 199 (1989).
3. А. Г. Гребенюк, *Наукові записки НаУКМА. Хімічні науки* (Київ: КМ Academia: 2000), т. 18.
4. Л. А. Резницкий, *Калориметрия твердого тела (структурные, магнитные, электронные превращения)* (Москва: Изд-во МГУ: 1981).
5. В. В. Груза, *Геохимия*, № 12: 1715 (1986).
6. В. Д. Лахно, *Кластеры в физике, химии, биологии* (Ижевск: НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика»: 2001).
7. Baik Dae Hyun, Lee Yoon S., and Jhon Mu Shik, *Theor. chim. Acta*, **70**, No. 3: 227 (1986).
8. T. Asthalter and W. Weyrich, *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.*, **96**, No. 11:1747 (1992).
9. В. К. Рао and P. Jena, *J. Phys. C: Solid State Phys.*, **19**, No. 26: 5167 (1986).
10. Е. А. Жарикова, А. И. Ермаков, Р. П. Озеров, *Журн. структ. химии*, **38**, № 3: 431 (1997).

11. P. Fuentealba and O. Reyes, *J. Phys. Chem. A*, **103**, No. 10: 1376 (1999).
12. M. W. Schmidt, K. K. Baldrige, J. A. Boatz, S. T. Elbert, M. S. Gordon, J. H. Jensen, S. Koseki, N. Matsunaga, K. A. Nguen, S. J. Su, T. L. Windus, M. Dupuis, and J. A. Montgomery, *J. Comput. Chem.*, **14**, No. 11: 1347 (1993).
13. В. Е. Плющев, Б. Д. Степин, *Химия и технология соединений лития рубидия и цезия* (Москва: Химия: 1970).