

СТРУКТУРА И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭНЕРГОЕМКИХ АЗОТНЫХ КЛАСТЕРОВ И ДИМЕРОВ НА ИХ ОСНОВЕ

В.Б. Меринов

Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ», г. Москва, Россия

В рамках теории функционала плотности и временной теории функционала плотности исследованы рамановские, инфракрасные и видимые/ультрафиолетовые спектры устойчивых азотных кластеров N_4 и N_6 . Рассмотрены возможные конфигурации димеров, в которых два кластера соединяются вандерваальсовыми силами или ковалентными связями посредством «молекулярных мостиков». Установлено, что наиболее эффективными «мостиками» являются ионы легких металлов Mg и Be: энергия их связи с азотными кластерами лежит в диапазоне 2.67–4.74 эВ. Рассчитаны спектры димеров, что позволяет детектировать их образование спектроскопическими методами.

Ключевые слова: азотные кластеры, энергоемкие молекулы, димеры, рамановские спектры, ИК-спектры, УФ/видимые спектры, теория функционала плотности, временная теория функционала плотности.

Введение

Немолекулярные формы азота, в частности фуллереноподобные кластеры N_n , рассматриваются как перспективные энергоемкие материалы [1]. В процессе экзотермической реакции без участия окислителей наблюдается превращение азотного каркаса в молекулы N_2 с выделением значительной энергии 670–865 кДж/моль [2–4]. Высокая энергоемкость азотных каркасов N_n связана с большой разницей между энергиями одинарной и тройной связи N–N (они оцениваются в 4.91 и 9.79 эВ соответственно [5]). Продукты реакции представляют собой молекулярный азот, который является безвредным газом. Таким образом, кластеры N_n могут послужить основой для экологически чистого топлива, не предполагающего использования окислителя.

Кластеры N_n имеют форму замкнутых фуллереноподобных каркасов. Их форма и устойчивость определяются количеством и расположением многоугольников, составляющих поверхность каркаса. Ранее было показано, что для устойчивости азотных кластеров требуется как можно меньшее число шестиугольных граней [6–10], а наличие пятиугольников, наоборот, увеличивает устойчивость каркаса [5, 11]. Из-за этого количество атомов n в азотных кластерах N_n не может быть слишком большим. Известны устойчивые азотные фуллерены N_{20} [12] и N_{24} [13], однако дальнейшее увеличение размера приводит к неустойчивости системы [14]. В частности, не существует азотных аналогов распространенных углеродных фуллеренов C_{60} и C_{70} . Помимо фуллереноподобных кластеров, исследователи рассматривали азотные нанотрубки. Было показано, что только трубки с малым диаметром порядка 0.4 нм устойчивы при нулевой температуре [15, 16], причем их устойчивость достигается за счет существенно негладкой «лодкообразной» поверхности и учета стабилизирующих вандерваальсовых сил [17, 18]. Кинетическая устойчивость таких систем не исследовалась и, по-видимому, не слишком высока.

Недавно нами был предложен новый класс азотных молекул – астралены, которые представляют собой сросшиеся нанотрубки с общим ядром и замкнутыми цилиндрическими отростками [19]. Астралены могут содержать разные многоугольники и состоять из десятков и сотен атомов. Их устойчивость обеспечивается невыпуклой формой системы и не слишком большой длиной цилиндрических отростков. Способность астраленов сохранять свою форму при комнатных и более высоких температурах требует дополнительного исследования.

Молекулярно-динамическое моделирование и анализ механизма пиролиза демонстрируют высокую кинетическую устойчивость только малых азотных кластеров [20]. Наиболее устойчивыми среди них являются самые маленькие высокосимметричные кластеры N_4 и N_6 [20], имеющие форму тетраэдра и правильной треугольной призмы соответственно. Главным недостатком этих кластеров является их малый размер, поэтому представляет интерес их объединение в более крупные структуры. В работе [20] предложены молекулярные кристаллы на основе этих кластеров, образующиеся за счет вандерваальсового взаимодействия. Однако известно, что многие энергоемкие молекулы могут взаимодействовать не только дисперсионными силами, но и ковалентно связываться друг с другом непосредственно или при помощи «молекулярных мостиков». Например, ку-

бан C_8H_8 может образовывать как молекулярный [21], так и ковалентный кристалл [22]. Для молекулы CL-20 и ее фторированных производных было показано, что метиленовый «мостик» наиболее эффективен [23, 24] и позволяет строить на основе CL-20 ковалентные кристаллические структуры [25, 26].

Спектрометрические методы очень полезны для идентификации новых молекул, димеров и кристаллов на их основе. Изменения в спектрах являются надежным доказательством протекания физико-химических процессов, включая димеризацию и кристаллизацию. Получение ковалентных димеров в газовой фазе является первым шагом, подсказывающим способы синтеза ковалентных кристаллов.

Цель настоящей работы – анализ механизмов формирования комплексов (димеров) на основе кинетически устойчивых малых азотных кластеров N_4 и N_6 как с помощью слабого вандерваальсового взаимодействия, так и с помощью «молекулярных мостиков», расчет их структурных и энергетических характеристик, а также определение их оптических свойств (рамановские и ИК-спектры) для дальнейшего их экспериментального обнаружения.

Методы расчета

Расчеты проводились с помощью теории функционала плотности (DFT) с гибридным функционалом B3LYP [27, 28] и базисом 6-311G(d, p) [29] с использованием программного пакета GAMESS [30]. При расчете электронных возбуждений в рамках временной теории функционала плотности (TD-DFT) использовался функционал CAM-B3LYP, учитывающий электронные корреляции [31]. Для визуализации и анализа результатов использовался программный пакет Chemcraft [32].

Энергия связи E_b между двумя кластерами в отсутствие мостика рассчитывается по следующей формуле:

$$E_b = 2 \cdot E_{\text{total}}(N_n) - E_{\text{total}}(N_n - N_n),$$

где $E_{\text{total}}(N_n)$ – полная энергия одного азотного кластера; $E_{\text{total}}(N_n - N_n)$ – полная энергия соответствующего димера; $n = 4$ или 6.

Энергия связи E_b в присутствии мостика M между молекулами рассчитывается по формуле

$$E_b = 2 \cdot E_{\text{total}}(N_n) + E(M) - E_{\text{total}}(N_n - M - N_n),$$

где $E(M)$ – энергия мостика; $E_{\text{total}}(N_n - M - N_n)$ – полная энергия димера с мостиком.

Результаты

Структура димеров на основе кластеров N_4 и N_6

В первую очередь нами была проведена оптимизация геометрии нейтрального и заряженного мономера N_4 и N_6 . Результаты моделирования показали, что оба кластера с зарядами от $-2e$ до $+2e$ не сохраняют свою симметричную форму. Таким образом, только нейтральные кластеры устойчивы и могут использоваться для построения димеров и более крупных систем. Используя нейтральные кластеры N_4 и N_6 в рамках временной теории функционала плотности с функционалом CAM-B3LYP, были получены спектральные характеристики, которые далее будут использованы для сравнительного анализа.

Вандерваальсово взаимодействие приводит к формированию димеров, изображенных на рис. 1. Оба кластера N_4 и N_6 располагаются так, чтобы их треугольные грани лежали в параллельных плоскостях, расстояние между которыми составляет около 2.98 и 3.49 Å соответственно. Димеры с другими относительными положениями мономеров (например, в которых боковые грани призм параллельны друг другу) характеризуются меньшей энергией связи и большим расстоянием между кластерами.

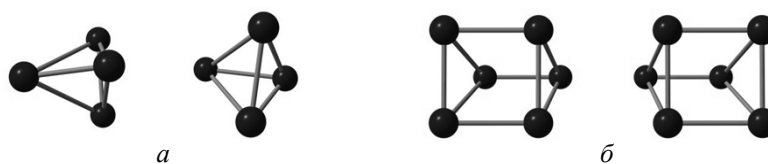


Рис. 1. Структура димеров, состоящих из двух азотных кластеров N_4 (а) и N_6 (б), связанных силами Ван-дер-Ваальса

Энергия вандерваальсовой связи между мономерами N_4 и N_6 составила соответственно 69 и 58 мэВ, что сопоставимо с энергией теплового движения кластеров при комнатной температуре. Чтобы усилить связь между кластерами, мы поместили между ними следующие «мостики»: атомы Н и С, молекулу H_2 , нейтральные и заряженные атомы легких металлов – Li, Be, Na, Mg. Оптимизация показала, что водородные «мостики» не приводят к усилению связи между кластерами. Нейтральные атомы легких металлов и атом углерода дестабилизируют азотные каркасы. Ионы Li^+ и Na^+ образуют «мостик» между кластерами с очень сильным нековалентным взаимодействием, а ионы Be^{2+} и Mg^{2+} связывают кластеры в ковалентные комплексы (рис. 2). Следует отметить, что угол $N-M-N$ ($M = Li^+, Na^+, Be^{2+}$ или Mg^{2+}) не всегда равен 180° , как показано на рис. 2. Структурные и энергетические характеристики полученных комплексов собраны в табл. 1.

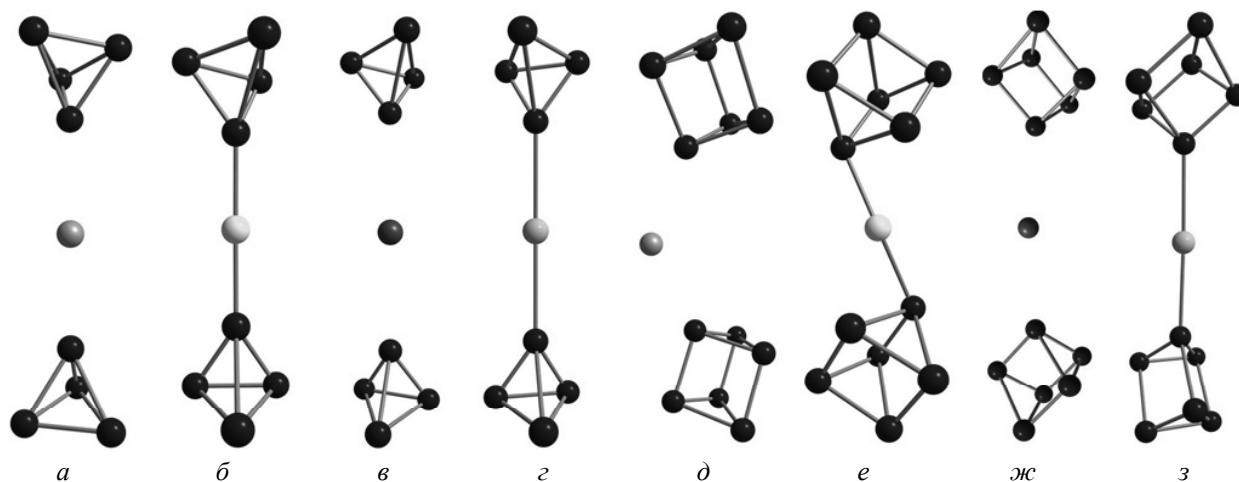


Рис. 2. Димеры из азотных каркасов: N_4 (а–г) и N_6 (д–з), использующие в качестве «мостиков» ионы легких металлов: Li^+ (а, д), Be^{2+} (б, е), Na^+ (в, ж) и Mg^{2+} (г, з)

Таблица 1

Рассчитанные орбитальные энергии E_{HOMO} и E_{LUMO} (эВ), энергия связи E_b (эВ) и расстояние от атома металла до ближайших атомов азота r (Å) в димерах на основе кластеров N_4 и N_6

«Мостики»	Димер							
	N_4-M-N_4				N_6-M-N_6			
	E_b	r	E_{HOMO}	E_{LUMO}	E_b	r	E_{HOMO}	E_{LUMO}
-	0.069	2.98	-10.87	0.32	0.058	3.49	-9.14	-2.90
Li^+	0.74	2.04	-15.74	-5.40	0.89	2.05	-13.48	-7.30
Be^{2+}	4.52	1.62	-21.65	-13.48	4.74	1.72	-19.40	-14.04
Na^+	0.49	2.41	-15.27	-5.66	0.618	2.4	-13.12	-6.81
Mg^{2+}	2.30	2.07	-20.38	-13.07	2.67	2.09	-17.67	-12.69

Спектральные характеристики димеров на основе кластеров N_4 и N_6

Далее мы рассчитали спектральные характеристики самых прочных ковалентных димеров, связанных ионами Mg^{2+} и Be^{2+} , и сравнили их с аналогичными спектрами мономеров и вандерваальсовых димеров. Результаты для димеров на основе кластера N_4 представлены на рис. 3 и 4. Видно, что рамановские и ИК-спектры мономеров N_4 и вандерваальсовых димеров $(N_4)_2$ практически не отличаются, что объясняется слабостью вандерваальсовой связи. Однако формирование ковалентного димера приводит к существенным изменениям спектров, как показано на рис. 3 и 4. Первый рамановский пик вблизи 800 см^{-1} смещается в красную область на несколько десятков см^{-1} . Второй рамановский пик вблизи 1000 см^{-1} может уширяться и даже распадаться на два отдельных пика. Некоторые изменения можно наблюдать также на ИК-спектре, пики которого вблизи 1000 см^{-1} демонстрируют небольшой сдвиг, зависящий от типа «мостика».

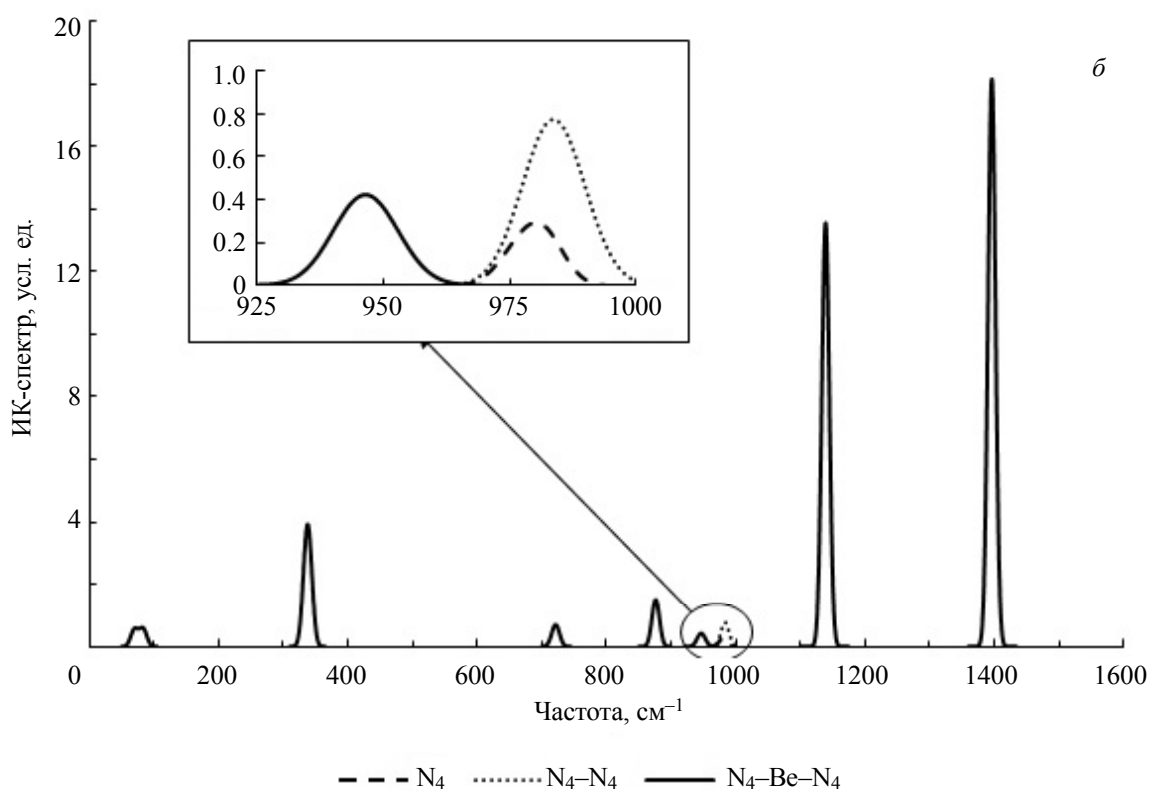
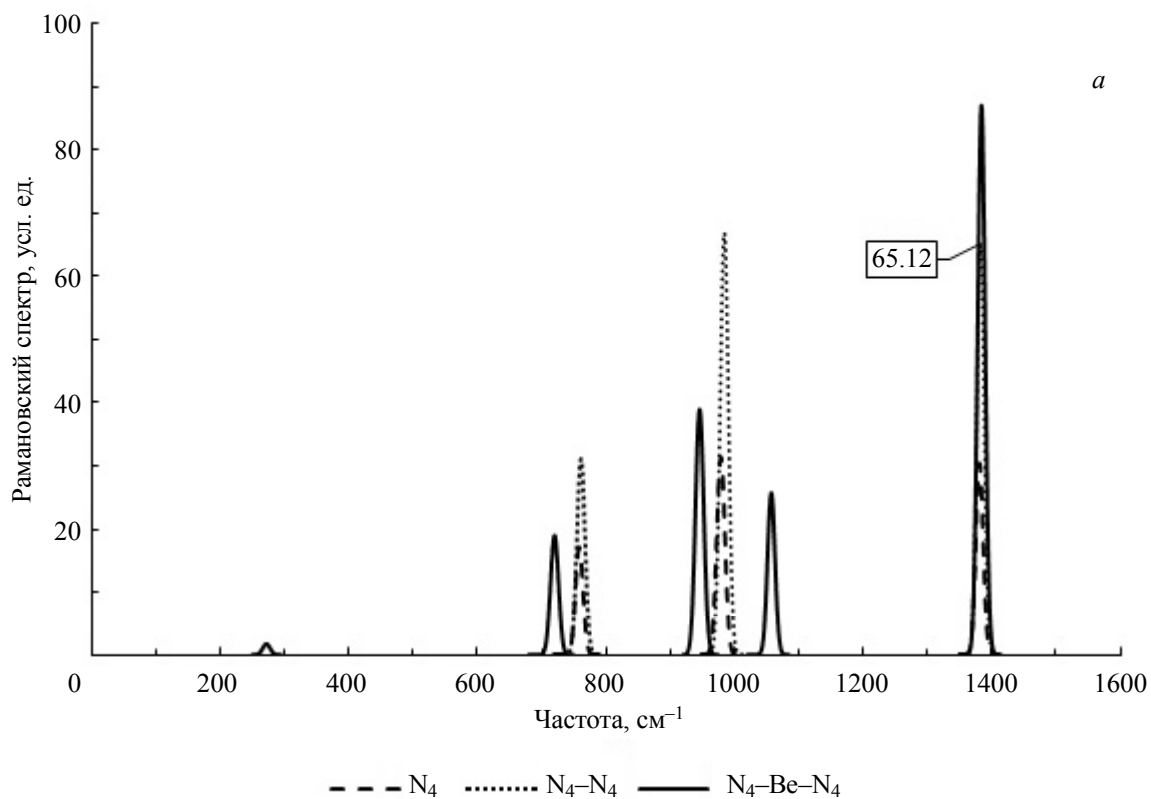


Рис. 3. Рамановские (*a*) и ИК-спектры (*б*) мономера N_4 (штриховая линия), вандерваальсового димера $\text{N}_4\text{-N}_4$ (линия точками) и ковалентного димера $\text{N}_4\text{-Be}^{2+}\text{-N}_4$ (сплошная линия)

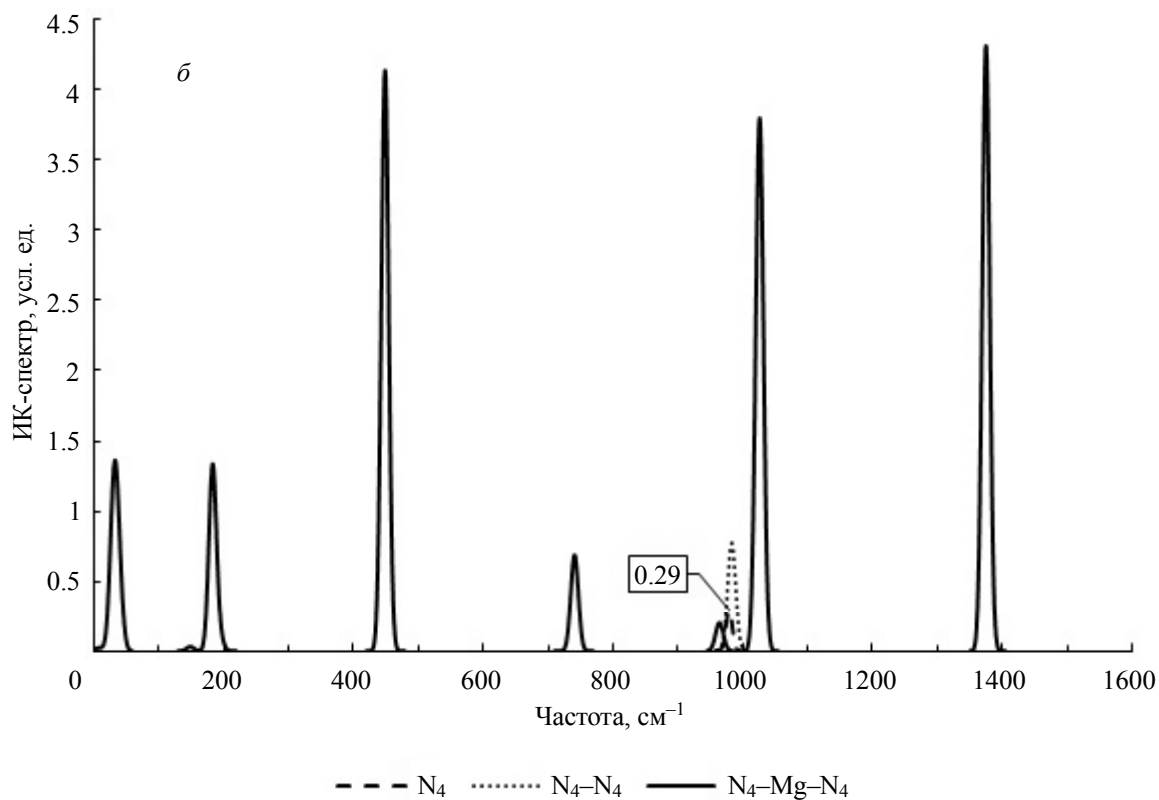
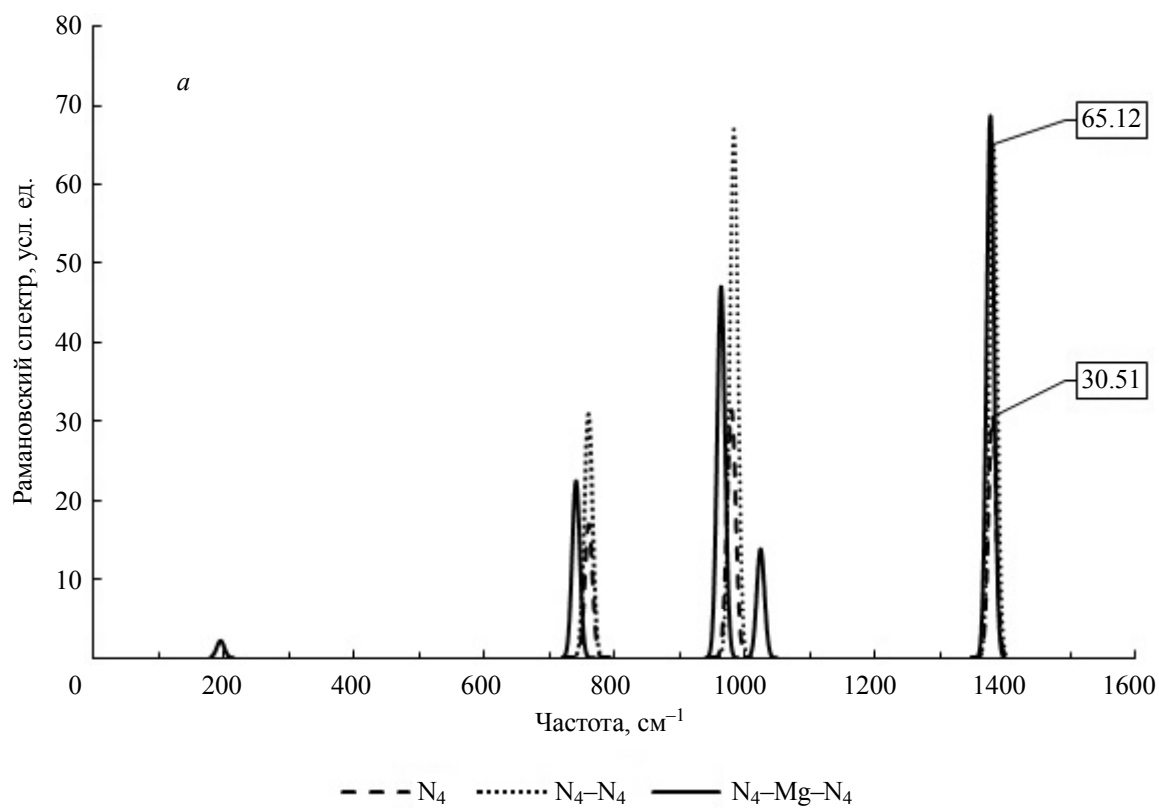


Рис. 4. Рамановские (*a*) и ИК-спектры (*б*) мономера N_4 (штриховая линия), вандерваальсового димера $\text{N}_4\text{-N}_4$ (линия точками) и ковалентного димера $\text{N}_4\text{-Mg}^{2+}\text{-N}_4$ (сплошная линия)

Спектральные характеристики азотных структур, представленные на рис. 3 и 4, более подробно приведены в табл. 2.

Таблица 2

Рамановские и ИК-частоты (см^{-1}) для мономера, димера и димера с мостиком на основе N_4

Кластер	Рамановский спектр				ИК-спектр			
	MONO	DIMER	Be^{2+}	Mg^{2+}	MONO	DIMER	Be^{2+}	Mg^{2+}
N_4	759	757.7	271.8	194.8	976	980.8	69.5	29.9
	976	986.4	721.9	740.4			334.7	182.5
	1380.5	1382	943	961.2			721.9	448.9
			1057.2	1023.3			876.1	740.5
			1384.1	1377.2			944.2	964.3
							1139.1	1026.9
							1396.3	1374.6

Аналогичные спектры димеров на основе кластеров N_6 приведены на рис. 5 и 6 (табл. 3). Как видно из рисунков, формирование вандерваальсовых димеров также практически не отражается на спектрах этих кластеров. Главным спектральным проявлением образования ковалентных димеров является сдвиг рамановского пика вблизи 1200 см^{-1} в фиолетовую область на 40 см^{-1} .

Таблица 3

Рамановские и ИК-частоты (см^{-1}) для мономера, димера и димера с мостиком на основе N_6

Кластер	Рамановский спектр				ИК-спектр			
	MONO	DIMER	Be^{2+}	Mg^{2+}	MONO	DIMER	Be^{2+}	Mg^{2+}
N_6	775.5	775.1	171.5	152.2	893.4	893.3	75.9	32.7
	893.4	893.3	681.3	737.4	1061.4	1060	475.9	191.5
	941.4	939.9	802.6	765.1			681.3	419.4
	979.8	981.1	851.6	853.3			802.6	525.5
	1219.6	1218.7	899.9	870.4			851.6	598.3
			932.6	933.2			899.9	737.4
			963.5	978.3			931.5	771.9
			1164.3	1193.6			1013.7	870.4
							1038.4	933.2
							1164.3	981.6
								1036.1
								1192.9

Гораздо сильнее формирование ковалентных димеров проявляется на УФ- и видимых спектрах, представленных на рис. 7 и 8 (табл. 4). Наличие иона металла в системе приводит к формированию серии пиков с большей длиной волны, которые могут быть легко детектированы.

Таблица 4

УФ-частоты (см^{-1}) для мономера, димера и димера с мостиком на основе N_4 и N_6

N_4				N_6			
MONO	DIMER	Be^{2+}	Mg^{2+}	MONO	DIMER	Be^{2+}	Mg^{2+}
58.5	106.9	115.5	117.7	96.1	196.2	140.5	158.5
64	111	122.3	121.6	103.2		164.5	171.4
80	112.7	126.2	128.4	112.3		186.2	174.9
93.1	124.2	138	146.1	124		231.3	184.4
				196.1			200.3
							215.7

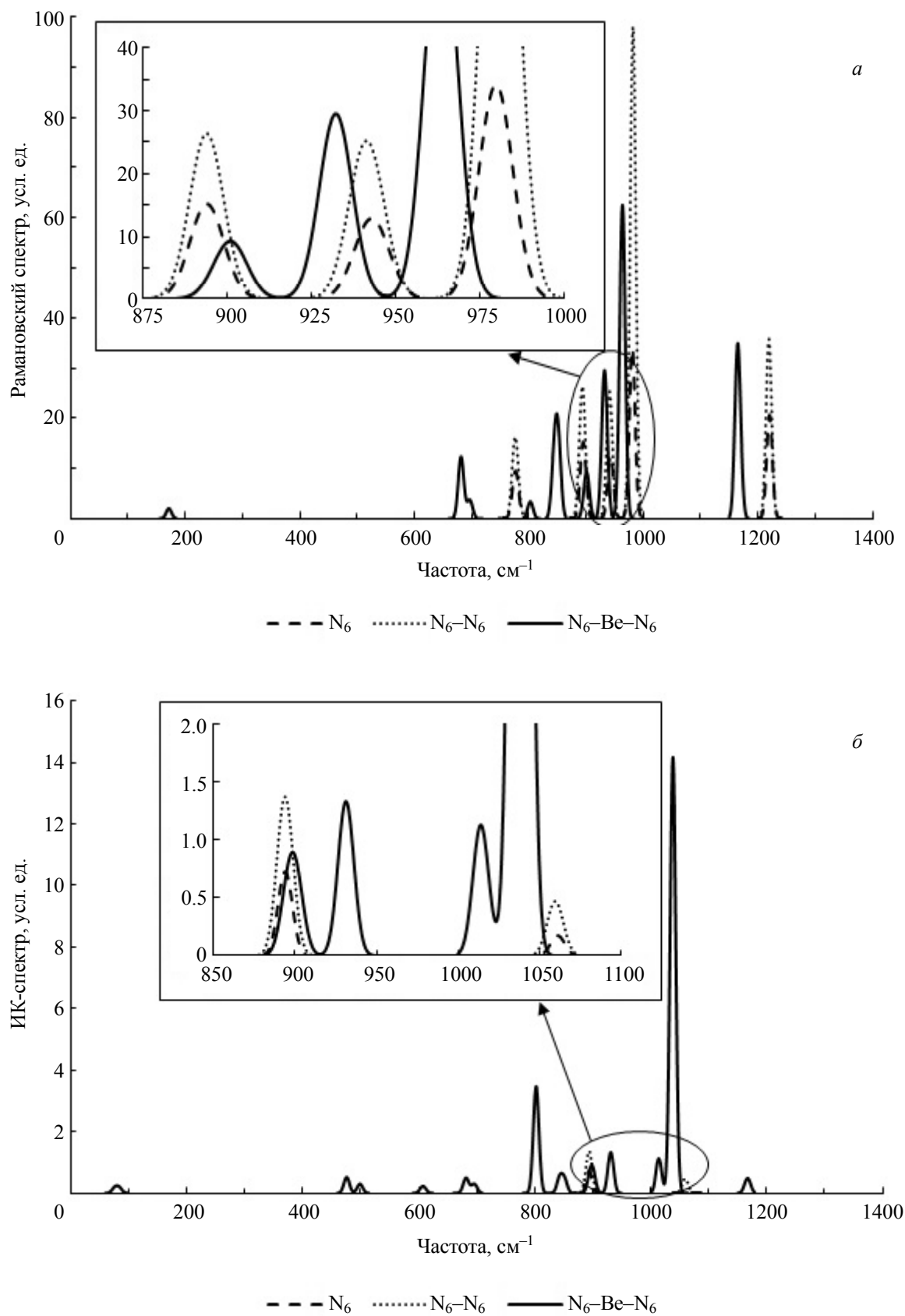


Рис. 5. Рамановские (*а*) и ИК-спектры (*б*) мономера N_6 (штриховая линия), вандерваальсового димера $\text{N}_6\text{-N}_6$ (линия точками) и ковалентного димера $\text{N}_6\text{-Be}^{2+}\text{-N}_6$ (сплошная линия)

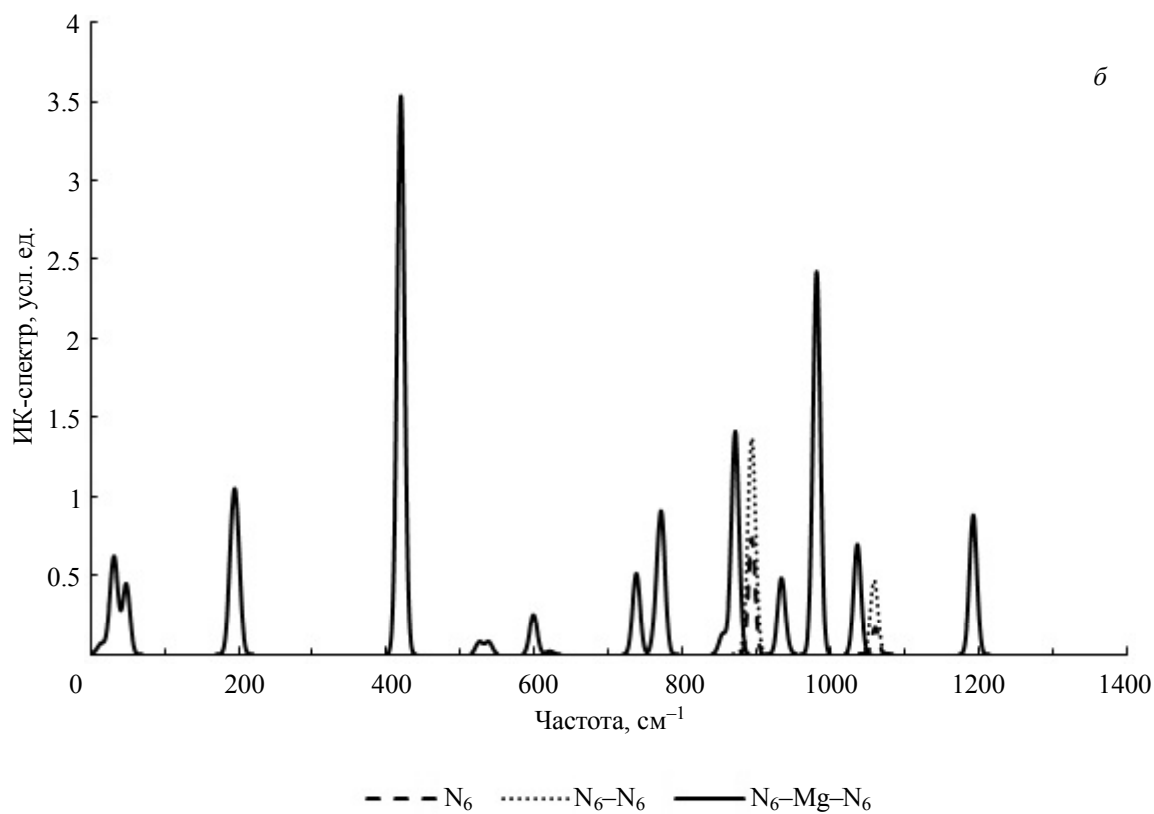
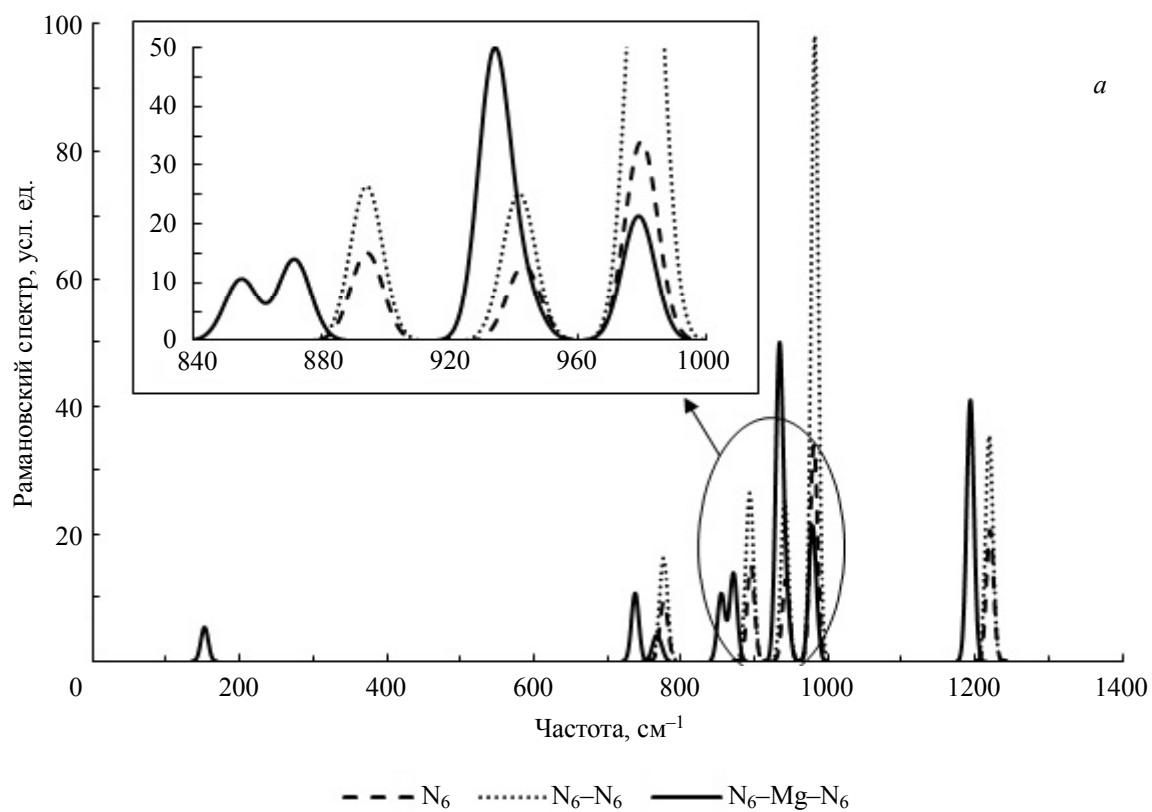


Рис. 6. Рамановские (*a*) и ИК-спектры (*б*) мономера N_6 (штриховая линия), вандерваальсового димера $\text{N}_6\text{-N}_6$ (линия точками) и ковалентного димера $\text{N}_6\text{-Mg}^{2+}\text{-N}_6$ (сплошная линия)

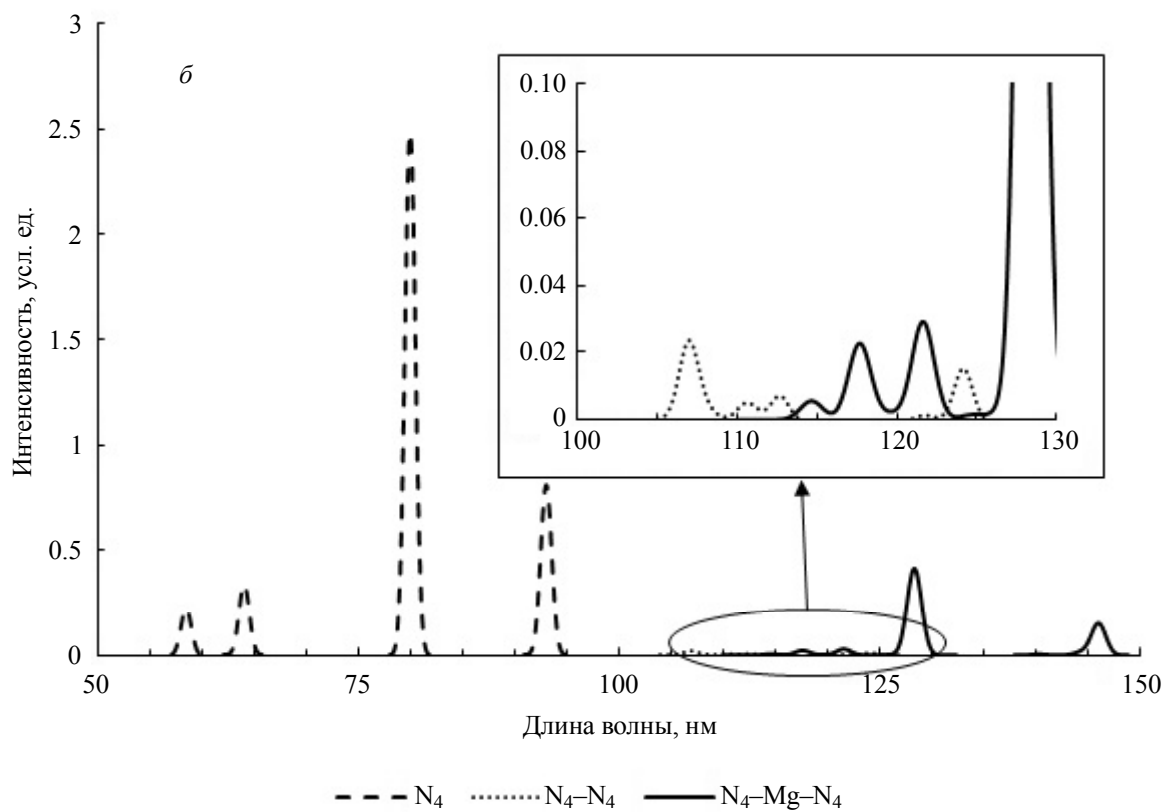
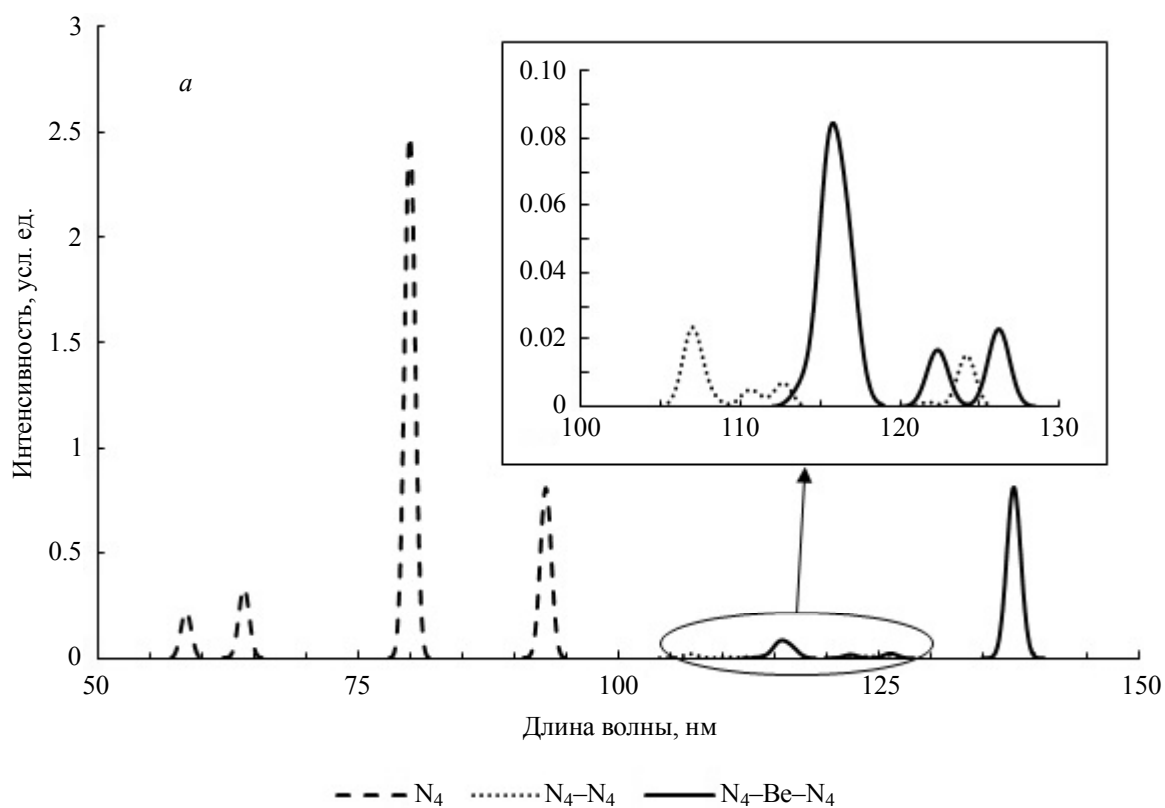


Рис. 7. Рассчитанные УФ-спектры ковалентного димера (сплошная линия) $N_4-Be^{2+}-N_4$ (а) и $N_4-Mg^{2+}-N_4$ (б), мономера N_4 (штриховая линия) и вандерваальсового димера N_4-N_4 (линия точками)

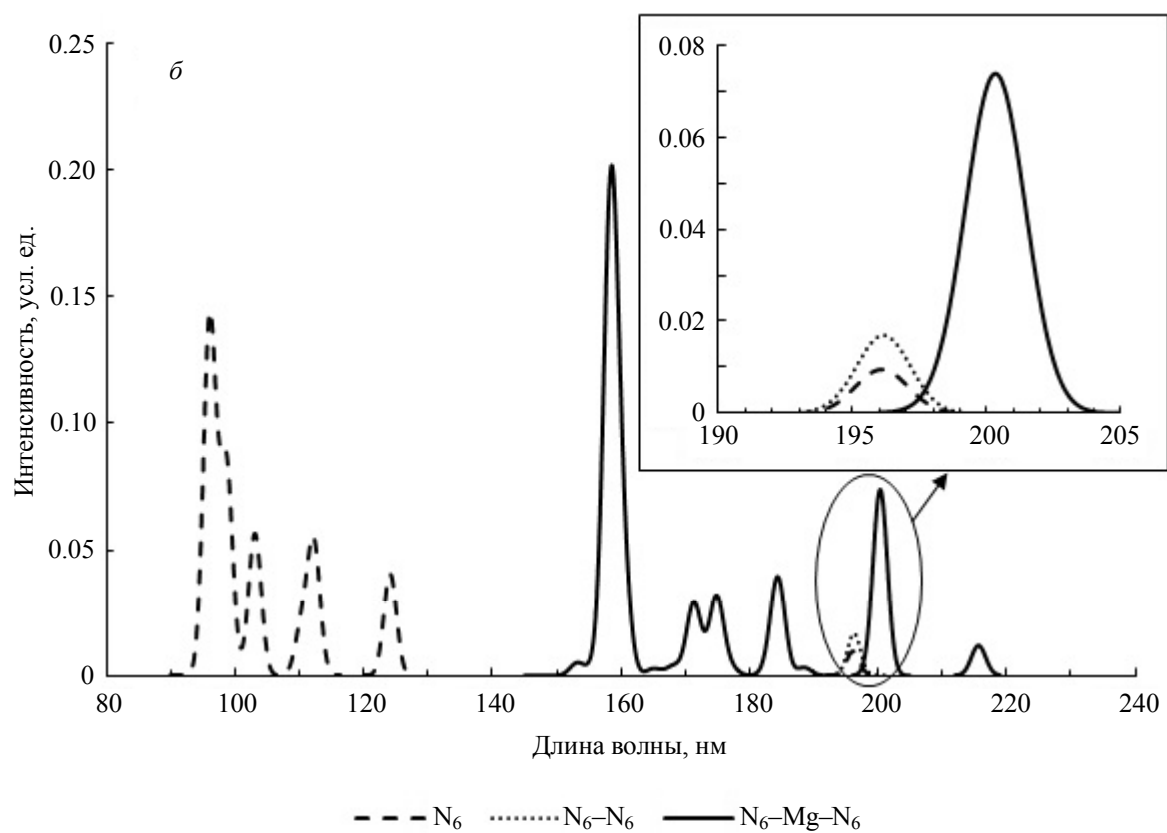
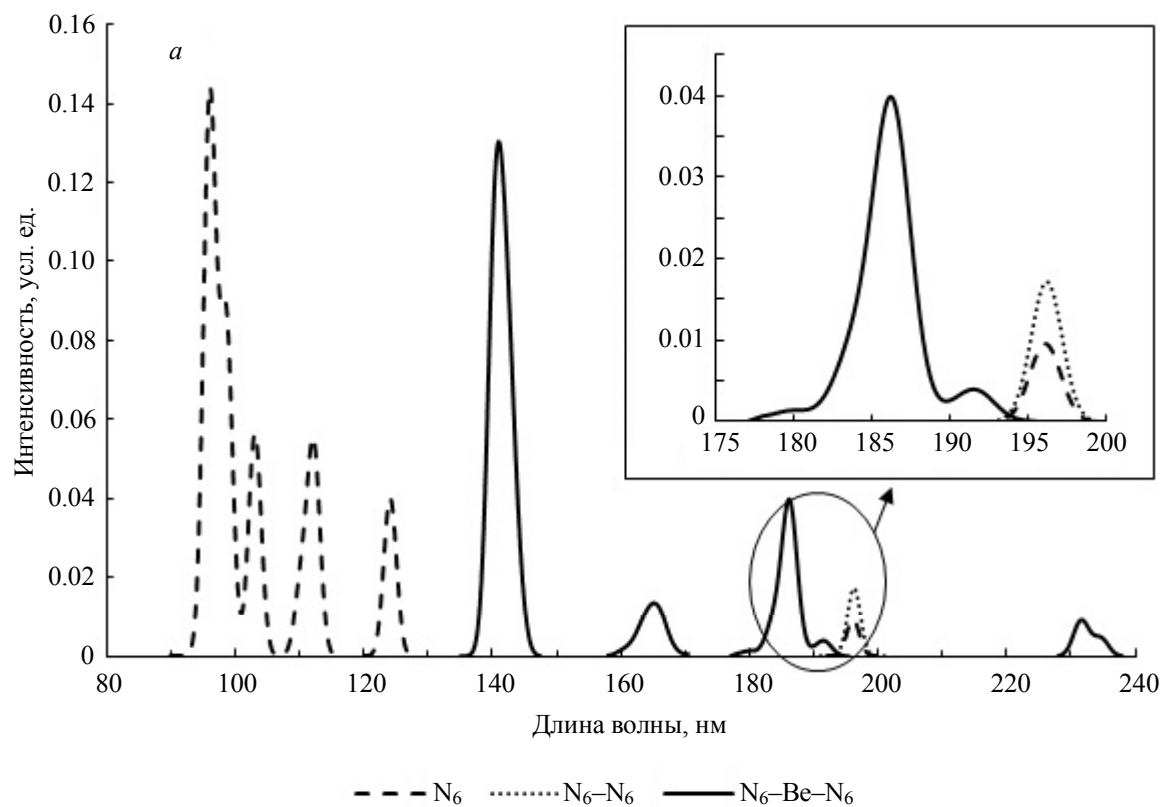


Рис. 8. Рассчитанные УФ-спектры ковалентного димера (сплошная линия) $N_6-Be^{2+}-N_6$ (a) и $N_6-Mg^{2+}-N_6$ (б), мономера N_6 (штриховая линия) и вандерваальсового димера N_6-N_6 (линия точками)

Заключение

Несмотря на некоторые успехи в синтезе немалекулярных форм азота, такие формы остаются весьма неустойчивыми и вряд ли могут найти широкое применение. Среди азотных кластеров только самые маленькие системы N_4 и N_6 обладают достаточной устойчивостью. По-видимому, они должны послужить основой для более сложных высокоэнергетических азотных структур.

В рамках настоящей работы мы исследовали возможности формирования димеров на основе этих кластеров за счет вандерваальсового и ковалентного связывания. Выяснилось, что вандерваальсовы силы между нейтральными кластерами слишком слабы, а заряженные кластеры оказываются неустойчивыми. Среди рассмотренных «молекулярных мостиков» только ионы сравнительно легких металлов Mg^{2+} и Be^{2+} позволили сформировать прочные ковалентные кластерные димеры. Формирование таких димеров легко может быть замечено по изменению спектральных характеристик системы, как это рассчитано в нашей работе. Мы надеемся, что синтез ковалентных димеров даст толчок для разработки новых высокоэнергетических азотных материалов, сконструированных на основе малых азотных кластеров N_4 и N_6 .

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Gimarc B.M., Zhao M. // *Coord. Chem. Rev.* – 1997. – V. 158. – P. 385–412.
2. Dunn K.M., Morokuma K. // *J. Chem. Phys.* – 1995. – V. 102. – No. 12. – P. 4904.
3. Engelke R., Stine J.R. // *J. Phys. Chem.* – 1990. – V. 94. – No. 15. – P. 5689–5694.
4. Leininger M.L., Sherrill C.D., Schaefer H.F. // *J. Phys. Chem.* – 1995. – V. 99. – No. 8. – P. 2324–2328.
5. Nguyen M.T. // *Coord. Chem. Rev.* – 2003. – V. 244. – No. 1–2. – P. 93–113.
6. Bruney L.Y., Bledson T.M., Strout D.L. // *Inorg. Chem.* – 2003. – V. 42. – No. 24. – P. 8117–8120.
7. Strout D.L. // *J. Phys. Chem. A.* – 2004. – V. 108. – No. 49. – P. 10911–10916.
8. Sturdivant S.E., Nelson F.A., Strout D.L. // *J. Phys. Chem. A.* – 2004. – V. 108. – No. 34. – P. 7087–7090.
9. Tobita M., Bartlett R.J. // *J. Phys. Chem. A.* – 2001. – V. 105. – No. 16. – P. 4107–4113.
10. Owens F.J. // *J. Mol. Struct. Theochem.* – 2003. – V. 623. – No. 1–3. – P. 197–201.
11. Gagliardi L. et al. // *J. Chem. Phys.* – 2001. – V. 114. – No. 24. – P. 10733.
12. Ha T.K., Suleimenov O., Nguyen M.T. // *Chem. Phys. Lett.* – 1999. – V. 315. – No. 5–6. – P. 327–334.
13. Strout D.L. // *J. Phys. Chem. A.* – 2004. – V. 108. – No. 13. – P. 2555–2558.
14. Wang L.J., Zgierski M.Z. // *Chem. Phys. Lett.* – 2003. – V. 376. – No. 5–6. – P. 698–703.
15. Zhou H. et al. // *J. Phys. Chem. A.* – 2006. – V. 110. – No. 10. – P. 3845–3852.
16. Grishakov K.S. et al. // *Lett. Mater.* – 2019. – V. 9. – No. 3. – P. 366–369.
17. Guo Q., He B., Zhou H. // *J. Mol. Graph. Model. Elsevier Ltd.* – 2020. – V. 96. – P. 107508.
18. Zhou H., Wong N.B. // *Chem. Phys. Lett.* – 2007. – V. 449. – No. 4–6. – P. 272–275.
19. Merinov V.B. // *J. Struct. Chem.* – 2021. – V. 62. – No. 5. – P. 661–670.
20. Katin K.P. et al. // *Computation.* – 2020. – V. 8. – No. 4. – P. 91.
21. Yildirim T. et al. // *Carbon.* – 1998. – V. 36. – No. 5–6. – P. 809–815.
22. Liu P., Cui H., Yang G.W. // *Cryst. Growth Des.* – 2008. – V. 8. – No. 2. – P. 581–586.
23. Degtyarenko N.N., Katin K.P., Maslov M.M. // *Phys. Solid State.* – 2014. – V. 56. – No. 7. – P. 1467–1471.
24. Katin K.P. et al. // *ChemistrySelect.* – 2019. – V. 4. – No. 33. – P. 9659–9665.
25. Katin K.P., Maslov M.M. // *J. Phys. Chem. Solids.* – 2017. – V. 108. – P. 82–87.
26. Gimaldinova M.A., Maslov M.M., Katin K.P. // *CrystEngComm.* – 2018. – V. 20. – No. 30. – P. 4336–4344.
27. Becke A.D. // *J. Chem. Phys.* – 1993. – V. 98. – No. 7. – P. 5648.
28. Lecklider T. // *EE Eval. Eng.* – 2011. – V. 50. – No. 11. – P. 36.
29. Krishnan R. et al. // *J. Chem. Phys.* – 1980. – V. 72. – No. 1. – P. 650.
30. Schmidt M.W. et al. // *J. Comput. Chem.* – 1993. – V. 14. – No. 11. – P. 1347–1363.
31. Yanai T., Tew D.P., Handy N.C. // *Chem. Phys. Lett.* – 2004. – V. 393. – No. 1–3. – P. 51–57.
32. Chemcraft – graphical software for visualization of quantum chemistry computations. [Электронный ресурс]. – URL: <https://www.chemcraftprog.com>.

Поступила в редакцию 04.10.2021,
принята в печать 02.11.2022.