

УДК 544.032.3:544.032.4:544.015.4

**СТРУКТУРА ТЕТРАГИДРОБОРАТА ЦИРКОНИЯ $Zr(BH_4)_4$:
МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ****А.М. Игошкин¹, И.Ф. Головнёв¹, В.В. Крисюк², И.К. Игуменов²**¹*Институт теоретической и прикладной механики им. С.А. Христиановича СО РАН, Новосибирск, Россия*
E-mail: igoshkinam@yandex.ru²*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия**Статья поступила 17 сентября 2015 г.*

В работе рассмотрены структурные и термодинамические характеристики тетрагидробората циркония $Zr(BH_4)_4$. Разогрев исходного соединения, организованного в виде кубической решетки, был проведен от абсолютного нуля до температур, превышающих экспериментальное значение температуры кипения. Получены зависимости параметров внутренней структуры, энергии и плотности молекул в объеме от температуры. Установлено, что при нагревании вещества до 300 К сохраняется его структура, и при последующем охлаждении она приходит в исходное состояние. При нагреве свыше 400 К наблюдается необратимое разрушение кристаллической решетки. При последующем охлаждении вещество в твердой фазе становится аморфным. Показано, что средняя энергия связи в новом состоянии ниже исходной, а кубическая решетка имеет наибольшую энергию связи среди рассмотренных структур $Zr(BH_4)_4$.

DOI: 10.15372/JSC20160602

Ключевые слова: молекулярно-динамическое моделирование, тетрагидроборат циркония, кристаллическая структура молекулярных соединений, фазовые переходы.**ВВЕДЕНИЕ**

Дизайн новых веществ с заданными свойствами, проводимый на основе различных математических методов моделирования, является одной из актуальных задач современной химии. Для ее решения используются различные квантово-химические подходы, молекулярная динамика и метод Монте-Карло [1, 2]. Первая методологическая проблема, возникающая в данной задаче — это построение физико-математической модели на базе одного или нескольких методов моделирования, из которой можно получить интересующие исследователя параметры.

Данная работа посвящена исследованию применимости метода молекулярной динамики к решению конкретной задачи — предсказанию термических свойств сложных соединений на примере высоколетучего соединения циркония. Этот элемент является основой группы промышленных сплавов для ядерного реакторостроения и имеет значительный потенциал для создания малоактивируемого материала на основе изотопа ^{90}Zr [3]. Для обогащения (разделения) природных изотопов циркония центробежным методом необходимо высоколетучее химическое соединение. Круг известных высоколетучих соединений циркония ограничен двумя тетрааксидоалкоксидами [4] и борогидридом $Zr(BH_4)_4$ [5]. Неустойчивость указанных алкоксидов к гидролизу и взрывоопасность борогидрида вследствие медленного выделения водорода делает эти соединения технологически неприемлемыми. Несмотря на это их использование в качестве модельных в рамках численных подходов ничем не ограничено. Предполагается, что исследова-

ние внутримолекулярных и межмолекулярных взаимодействий на примере $Zr(BH_4)_4$ позволит создать основы методологии "проектирования" состава и структуры потенциально высоколетучих соединений металлов.

В работе для расчетов используется метод молекулярной динамики. В настоящее время существует большое число работ, сделанных в рамках метода молекулярной динамики, посвященных расчетам процессов испарения и конденсации жидкостей [6—18]. При этом в большинстве из них исследуется либо одноатомный аргон, либо молекулы воды. Более сложные молекулы рассматривались только в работах [17, 18]. Таким образом, процессы испарения и конденсации многоатомных молекул — открытая тема. Это обуславливает актуальность разработки моделей, базирующихся на методе молекулярной динамики, позволяющих рассчитывать термодимические свойства молекулярных соединений, а также испарение и конденсацию многоатомных молекул.

Самый важный элемент моделей, построенных на основе метода молекулярной динамики — адекватный задаче расчет межатомных сил. На втором месте стоит корректное моделирование условий, при которых удалось бы воспроизвести полностью либо частично процессы, наблюдаемые в естественных условиях. Предполагается, что решение данных проблем в перспективе позволит получать оценки свойств материалов непосредственно из расчетов, не проводя их синтез. На данном этапе исследований основной задачей работы было исследование температурных зависимостей объемных свойств тетрагидробората циркония.

ФИЗИКО-МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ

Исследование процессов фазовых превращений $Zr(BH_4)_4$ проводили с использованием классического валентно-силового приближения для расчета сил внутри молекул и сил Ван-дер-Ваальса для межмолекулярных взаимодействий. Функция Гамильтона системы имеет следующий вид:

$$H(r, p) = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m_i} + \sum_{k=1}^{N_M} U_k^M + \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \varphi(r_{ij}), \quad (1)$$

где \mathbf{p}_i — импульс атома; r_{ij} — расстояние между отдельными атомами; U_k^M — потенциальная энергия взаимодействия атомов, принадлежащих одной молекуле; $\varphi(r_{ij})$ — парное взаимодействие между атомами, принадлежащими к разным молекулам. Для описания энергии молекулы использовали приближение валентно силового поля:

$$\begin{aligned} U_k^M = & \sum_{i,j} \left[\frac{1}{2} \gamma_{ij}^1 (r_{ij} - r_{ij}^0)^2 + \frac{1}{4} \gamma_{ij}^2 (r_{ij} - r_{ij}^0)^4 \right] + \\ & + \sum_{i,j,k} \left[\frac{1}{2} \alpha_{ijk}^1 (\cos \varphi_{ijk} - \cos \varphi_{ijk}^0)^2 + \frac{1}{4} \alpha_{ijk}^2 (\cos \varphi_{ijk} - \cos \varphi_{ijk}^0)^4 \right] + \\ & + \sum_{l,i,j,k} \frac{1}{2} v_{jkl} (\sin \psi_{jkl} \sqrt{1 - \sin^2 \psi_{jkl}^0} - \sin \psi_{jkl}^0 \sqrt{1 - \sin^2 \psi_{jkl}})^2. \end{aligned} \quad (2)$$

Здесь γ_{ij} — силовая постоянная связи, образованной двумя соседними атомами i и j ; r_{ij} и r_{ij}^0 — текущая и равновесная длины связей; α_{ijk} — силовая угловая постоянная (угла, образованного тремя соседними атомами j, i, k); φ_{ijk} и φ_{ijk}^0 — текущий и равновесный угол; v_{jkl} — силовая угловая постоянная (соответствует углу между связью, образованной двумя атомами j и i , и плоскостью, проведенной через три соседних атома i, k, l); ψ_{jkl} и ψ_{jkl}^0 — текущий и равновесный угол. Константы γ_{ij}^1 , α_{ijk}^1 , v_{jkl} получены из расчетов спектров молекул, приведенных в [19], отсюда же взяты равновесные значения расстояний и углов. Константы γ_{ij}^2 , α_{ijk}^2 брались из условия: молекула должна сохранять свою симметрию в широком диапазоне температур.

Взаимодействие атомов, принадлежащих разным молекулам, рассчитывали с помощью парного потенциала Леннарда-Джонса:

$$\varphi(r_{ij}) = \varepsilon \left(\left(\frac{r_0}{r_{ij}} \right)^{12} - 2 \left(\frac{r_0}{r_{ij}} \right)^6 \right), \quad (3)$$

где ε , r_0 — энергия минимума парного взаимодействия и расстояние между атомами i и j , соответствующее этому минимуму. Значения констант парного взаимодействия ε и r_0 взяты из статей [20—22]. Использование аналогичной модели было апробировано в молекулярно-динамическом расчете адсорбции молекул фталоцианина меди на поверхности кремниевой подложки [23—25]. Параметры формируемой в численном эксперименте молекулярной пленки с большой точностью совпадали с экспериментальными результатами.

Моделирование объемного состояния проводили посредством задания периодических граничных условий вдоль направлений X , Y и Z . Для достижения системой состояния минимума энергии необходимо изменять в ходе расчетов параметры периодической ячейки и ее объем. Кроме этого требуется провести моделирование разогрева системы при заданном давлении. Для выполнения этих двух условий в работе был применен подход Паринелло—Рахмана [26], в котором используются периодические граничные условия с переменным объемом и формой периодической ячейки. На данном этапе работы величина внешнего давления во время расчета не имеет принципиального значения и для определенности задана равной 10^5 Па. Для расчета траекторий в работе использовали явную численную схему, базирующуюся на аппроксимации классического пропагатора второго порядка [27].

ФОРМИРОВАНИЕ НАЧАЛЬНЫХ ДАННЫХ

Важнейшим элементом молекулярно-динамических расчетов является формирование начального состояния системы, адекватного поставленной задаче. Это состояние готовили в два этапа. На первом этапе была построена кубическая решетка из молекул $Zr(BH_4)_4$ согласно экспериментальным структурным данным [28]. Постоянная решетки в начальном состоянии — 6 Å. Число молекул вдоль направлений X , Y , Z равно 4. Таким образом, полное число рассматриваемых молекул — 64, а атомов — 1344. На втором этапе систему приводили в минимум энергии с помощью метода искусственной вязкости [29].

Зависимость плотности и полной энергии от времени в процессе приведения системы в минимум энергии представлена на рис. 1. В охлажденном до температур менее 10^{-3} К состоянии среднее расстояние между центрами молекул составляет $\sim 5,5$ Å, что хорошо согласуется с экспериментальными значениями постоянной решетки $a = 5,8387$ Å [28]. Расчетная энергия связи молекул равна 13,38 ккал/моль. Это также хорошо согласуется с данными экспериментов [5], где теплота сублимации оценивалась как 13,6 ккал/моль. Важно при этом отметить, что в расчетах не производили подгонку параметров потенциалов (3) под экспериментальные данные, и все результаты получены с использованием значений, взятых из [20—22].

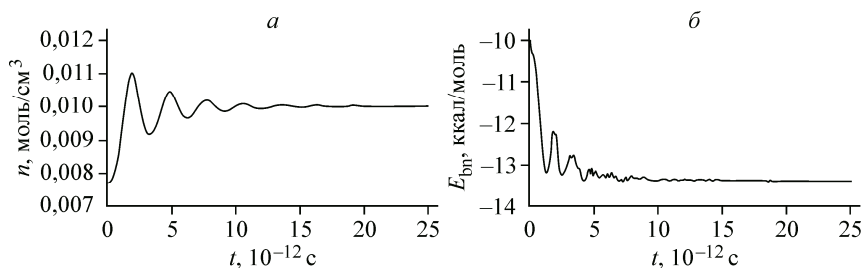


Рис. 1. Плотность молекул (а) и их средняя потенциальная энергия взаимодействия в зависимости от шага по времени (б)

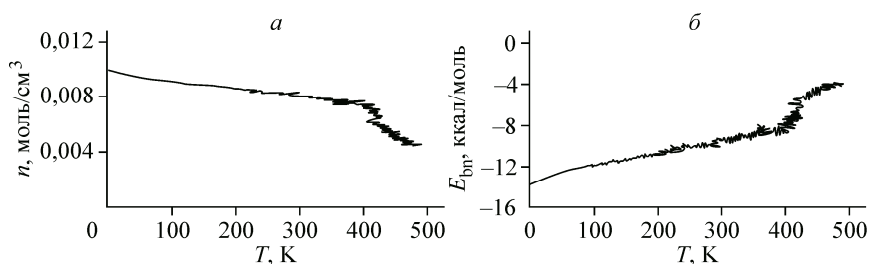


Рис. 2. Плотность молекул в единице объема (а) и их средняя потенциальная энергия взаимодействия в зависимости от температуры при нагреве до 500 К (б)

ПОВЕДЕНИЕ СТРУКТУРЫ $Zr(BH_4)_4$ ПРИ РАЗОГРЕВЕ

Для того чтобы оценить температуры фазовых переходов, в работе моделировался постепенный разогрев вещества, которое в начальный момент времени находилось в кристаллической фазе в минимуме энергии. В ходе исследования рассчитывали следующие характеристики: средняя плотность молекул в объеме, полная энергия, средняя потенциальная энергия взаимодействия молекул, средняя энергия самих молекул (сумма кинетической и потенциальной энергий взаимодействия их атомов (1)) и температура. По характеру изменения данных величин определяли температуру фазового перехода.

Для моделирования разогрева структуры использовали термостат Ланжевена [30]:

$$m_i \ddot{\mathbf{r}}_i = \mathbf{F}_i - \lambda \mathbf{p}_i + \mathbf{R}_i(t). \quad (4)$$

Здесь \mathbf{F}_i — межатомные силы; λ — вязкость; $\mathbf{R}_i(t)$ — стохастические силы. Физически этот подход эквивалентен погружению исследуемой системы в субатомную жидкость или газ, причем вязкостный член описывает сопротивление среды при движении по ней частицы, а стохастический — флуктуации в этой среде. Температура в ходе данных расчетов увеличивалась линейно, а скорость разогрева варьировалась от $0,4 \cdot 10^{12}$ до $2,8 \cdot 10^{12}$ К/с. Поскольку в каждом расчете время моделирования оставалось постоянным и было равно $2,5 \cdot 10^{-10}$ с, в конечном состоянии получен набор систем с различными температурами: 100, 200, 300, 400, 500, 600 и 700 К.

На рис. 2 показана зависимость плотности и средней энергии взаимодействия молекул в системе от температуры при ее разогреве до 500 К. Видно, что при температуре, равной примерно 400 К, наклоны данных графиков резко изменяются. Часть той энергии, которая до этой точки шла на нагрев, уходит на разрушение кристаллической решетки $Zr(BH_4)_4$. Такое поведение свидетельствует о наличии фазового перехода в этой точке. Он подтверждается также тем, что рассчитанная при температуре 400 К радиальная функция распределения атомов Zr соответствует жидкой или аморфной фазе. Найденное значение температуры, при которой начинается описанный процесс, согласуется с известной из литературы [5] температурой кипения тетрагидробората циркония — 396 К.

ПОВЕДЕНИЕ СТРУКТУРЫ $Zr(BH_4)_4$ ПРИ ОХЛАЖДЕНИИ

Поскольку при дизайне соединений их структура заранее неизвестна, для ее поиска необходимо проводить моделирование процессов обратных фазовых превращений при медленном остывании разогретых систем. Поэтому после того как структуры были разогреты до заданного набора температур: 100, 200, 300, 400, 500, 600, 700 К, проводили их охлаждение до температур менее 10^{-3} К. Показано, что структуры, разогреты до температур ниже 300 К, возвращаются к исходному состоянию. А именно: их полная энергия и радиальная функция в конечном состоянии совпадают с начальными. Если разогрев равен или превышает 400 К, структура не возвращается к исходному состоянию, т.е. она теряет устойчивость и преобразуется в аморфную фазу. Описанное поведение предсказуемо согласуется с найденным значением температуры фазового перехода (400 К).

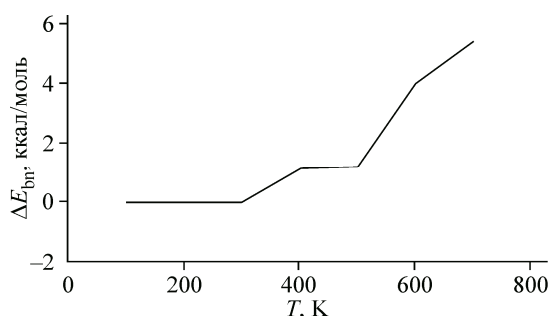


Рис. 3. Изменение удельной энергии взаимодействия молекул в результате цикла нагрев—охлаждение

Необходимо отметить, что разница начальной и конечной (после цикла разогрев—охлаждение) энергии монотонно увеличивается с повышением температуры разогрева (рис. 3). То есть в рамках использованной методики не удалось найти более глубокое энергетическое состояние. Данный результат согласуется с экспериментальными дан-

ными, полученными в работе [28], в которой показано, что кубическая структура $Zr(BH_4)_4$ является равновесной.

ВЫВОДЫ

В работе реализован комплекс методик для моделирования термических свойств молекулярных структур при заданных давлениях и температурах. Проведено его тестирование на модельной системе — нанофрагменте объема $Zr(BH_4)_4$ в твердом и жидком состояниях. Показано, что:

1) нагревание модельного вещества ниже 300 К сохраняет его структуру, и при последующем охлаждении она приходит в исходное состояние. При разогреве свыше 400 К наблюдается необратимое разрушение кристаллической решетки;

2) температура фазового перехода $Zr(BH_4)_4$, средняя энергия молекул в твердой фазе и равновесный параметр решетки, оценки для которых были получены в рамках молекулярно-динамического моделирования, находятся в хорошем согласии с данными экспериментов;

3) кубическая решетка $Zr(BH_4)_4$ среди структур, рассматриваемых в рамках работы, обладает наибольшей энергией связи, что также согласуется с экспериментами.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований в рамках научного проекта № 15-03-06588а.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Gavezzotti A.* Molecular Aggregation Structure Analysis and Molecular Simulation of Crystals and Liquids. – UK, Oxford: Oxford University Press, 2007.
2. *Rai B.* Molecular Modeling for the Design of Novel Performance Chemicals and Materials. – USA, Florida, Boca Raton: CRC Press, 2012.
3. *Анэ В.А., Шмелев А.Н., Куликов Г.Г.* // Изв. вузов. Ядерная энергетика. – 1997. – № 5. – С. 30.
4. *Bradley D.C., Mehrotra R.C., Swanwick D.* // J. Chem. Soc. – 1959. – P. 748.
5. *Hoekstra H.R., Katz J.J.* // J. Am. Chem. Soc. – 1949. – **71**, N 7. – P. 2488.
6. *Wang B.-B., Wang X.-D., Chen M., Xu J.-L.* // Entropy. – 2013. – **15**. – P. 1232.
7. *Kaltz T.L., Long L.N., Micci M.M., Little J.K.* // Combust. Sci. Tech. – 1998. – **136**. – P. 279.
8. *Landry E.S., Mikkilineni S., Paharia M., McGaughey A.J.H.* // J. Appl. Phys. – 2007. – **102**. – P. 124301.
9. *Timothy I.M., Edward J.M.* // J. Phys. Chem. B. – 2002. – **106**. – P. 12807.
10. *Semenov S., Starov V.M., Velarde M.G., Rubio R.G.* // Eur. Phys. J. Special Topics. – 2011. – **197**. – P. 265.
11. *Yanagihara H., Stankovic I., Blomgren F., Rosén A., Sakata I.* // Combustion and Flame. – 2014. – **161**. – P. 541.
12. *Matsumoto M.* // Fluid Phase Equilibria. – 1998. – **144**. – P. 307.
13. *Maroo S.C., Chung J.N.* // J. Colloid Interface Sci. – 2008. – **328**. – P. 34.
14. *Yi P., Poulikakos D., Walther J., Yadigaroglu G.* // Inter. J. Heat Mass Transfer. – 2002. – **45**. – P. 2087.
15. *Rai B., Malhotra C.P., Ayappa K.G.* // Langmuir. – 2004. – **20**. – P. 3138.
16. *Xue H., Shu C.* // Inter. J. Numerical Methods for Heat & Fluid Flow. – 1999. – **9**, N 1. – P. 60.
17. *Cao B.-Y., Xie J.-F., Sazhin S.S.* // J. Chem. Phys. – 2011. – **134**. – P. 164309.
18. *Chilukoti H.K., Kikugawa G., Ohara T.* // Inter. J. Heat Mass Transfer. – 2013. – **59**. – P. 144.
19. *Jensen J.O.* // Vibrat. Spectr. – 2002. – **31**, N 2. – P. 227.

20. *Sinitskiy A.V., Tchougreeff A.L., Tokmachev A.M., Dronskowski R.* // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2009. – **11**. – P. 10983.
21. *Rappe A.K., Casewit C.J., Colwell K.S., Goddard III W.A., Skiff W.M.* // *J. Am. Chem. Soc.* – 1992. – **114**, N 25. – P. 10024.
22. *Otkidach D.S., Pletnev I.V.* // *J. Mol. Struct. (Theochem)*. – 2001. – **536**, N 1. – P. 65.
23. *Golovnev I., Basova T., Aleksandrova N., Igumenov I.* // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* – 2001. – **371**. – P. 317.
24. *Головнев И.Ф., Басова Т.В., Александрова Н.К., Игуменов И.К.* // *Физическая мезомеханика*. – 2001. – **4**, № 6. – С. 17.
25. *Головнев И.Ф., Басова Т.В., Кольцов Е.К., Игуменов И.К.* // *Журн. структур. химии*. – 2006. – **47**, № 3. – С. 546.
26. *Parrinello M., Rahman A.* // *J. Appl. Phys.* – 1981. – **52**, N 12. – P. 7182.
27. *Tuckerman M.E., Alejandre J., López-Rendón R., Jochim A.L., Martyna G.J.* // *J. Phys. A: Math. Gen.* – 2006. – **39**, N 19. – P. 5629.
28. *Rude L.H., Corno M., Ugliengo P., Baricco M., Lee Y.-S., Cho Y.W., Besenbacher F., Overgaard J., Jensen T.R.* // *J. Phys. Chem. C*. – 2012. – **116**, N 38. – P. 20239.
29. *Головнева Е.И., Головнев И.Ф., Фомин В.М.* // *Физическая мезомеханика*. – 2003. – **6**, № 6. – С. 5.
30. *Schneider T., Stoll E.* // *Phys. Rev. B*. – 1978. – **17**, N 3. – P. 1302.