

УДК 538.915:548.312.5:544.032.3

**ПЕРВОПРИНЦИПНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ДАВЛЕНИЯ  
НА СТРУКТУРНЫЕ И ЭЛЕКТРОННЫЕ СВОЙСТВА  
КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ОРГАНИЧЕСКОГО АЗИДА  $C_{10}H_8N_6O_4$**

**И.А. Федоров, Ю.Н. Журавлёв**

*Кемеровский государственный университет, Россия*  
E-mail: ifedorov@kemsu.ru

*Статья поступила 27 января 2016 г.*

В рамках теории функционала плотности с учетом дисперсионного взаимодействия определены параметры кристаллической структуры органического азида  $C_{10}H_8N_6O_4$ . Исследовано влияние давления в интервале 0–20 ГПа на его структурные и электронные свойства. Определены параметры уравнения состояния в модели Винета и Берча—Мурнагана. В рамках метода квазичастиц ( $G_0W_0$ ) выполнен расчет энергетической зонной структуры. Показано, что гидростатическое давление в 20 ГПа приводит к сближению плоскостей молекул  $C_{10}H_8N_6O_4$  и их смещению относительно друг друга и это сопровождается уширением верхних валентных зон и уменьшением ширины запрещенной зоны с 5,07 до 3,97 эВ.

DOI: 10.15372/JSC20160603

**Ключевые слова:** органические азиды, дисперсионные силы, теория функционала плотности, уравнение состояния, давление, электронное строение.

#### ВВЕДЕНИЕ

Органические азиды представляют собой богатые энергией соединения, которые широко используются как источники химически чистого азота, взрывчатые вещества, компоненты ракетного топлива, в пиротехнике и биомедицине [ 1–4 ]. По этой причине ведется интенсивный поиск новых соединений данного класса. Так, в недавней работе [ 5 ] была впервые определена кристаллическая структура  $C_{10}H_8N_6O_4$ . Его молекула является ароматической, азидные группы прикрепляются к бензольному кольцу. В этом плане исследование влияния давления на физико-химические свойства  $C_{10}H_8N_6O_4$  представляет как фундаментальный для всего класса органических молекулярных кристаллов [ 6, 7 ] интерес, так и практический с точки зрения изучения эффектов давления на возможность полимеризации молекул  $N_6$  [ 8, 9 ]. Целью данной работы является исследование влияния давления на структурные и электронные свойства кристаллического  $C_{10}H_8N_6O_4$ .

На рис. 1 представлена кристаллическая ячейка кристалла  $C_{10}H_8N_6O_4$ . В триклинной элементарной ячейке (пр. группа симметрии  $P\bar{1}$ ) содержится одна молекула  $C_{10}H_8N_6O_4$ , которая имеет центр инверсии.

#### МЕТОД РАСЧЕТА

Метод DFT-D3(BJ) позволяет в рамках теории функционала плотности учитывать дисперсионное взаимодействие. Основная идея заключается в добавлении эмпирического потенциала вида  $C_n R^{-n}$  ( $R$  — расстояние между атомами различных молекул;  $C_n$  — коэффициенты мульти-

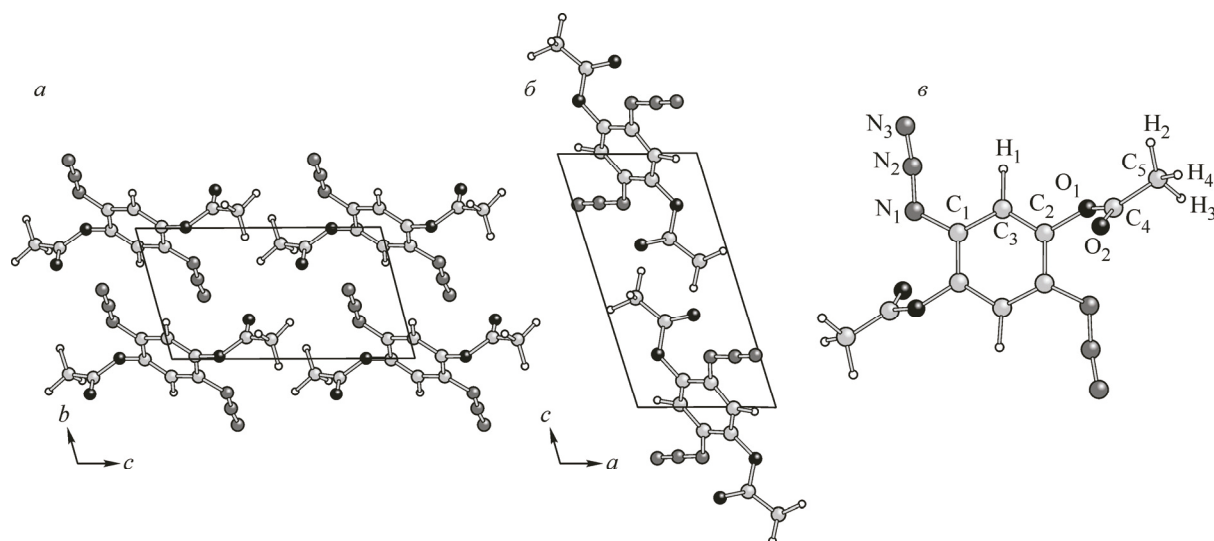


Рис. 1. Проекция кристаллической ячейки  $C_{10}H_8N_6O_4$  на плоскости  $bc$  (а) и  $ac$  (б). Молекула  $C_{10}H_8N_6O_4$  в кристалле (в)

польного разложения ( $n = 6, 8$ ) к обменно-корреляционному потенциалу [ 10 ]. Полная энергия определяется следующим образом:

$$E_{\text{DFT-D}} = E_{\text{KS-DFT}} + E_{\text{disp}}, \quad (1)$$

где  $E_{\text{KS-DFT}}$  — энергия, полученная в результате самосогласованного решения уравнения Кона—Шэма с соответствующим функционалом плотности;  $E_{\text{disp}}$  — дисперсионная энергия. Данную схему использовали при исследовании углеводов [ 11—13 ] и энергетических материалов [ 14, 15 ], а полученные результаты имели хорошее согласие с экспериментальными данными. Кроме этого использовался функционал плотности rev-vdW-DF2 [ 16—20 ], который также включает дисперсионное взаимодействие.

Оптимизацию параметров решетки выполняли с использованием пакета Quantum ESPRESSO [ 21 ]. Вычисления полной энергии проведены методом псевдопотенциала в рамках теории функционала плотности в параметризации PBE [ 22 ] для обменно-корреляционной энергии. В качестве базиса использовались плоские волны с энергией не больше 65 Ry. Для представления зоны Бриллюэна использовали метод Монкхорста—Пака [ 23 ] с сеткой из  $4 \times 4 \times 2$  k-точек. В качестве начальной структуры при оптимизации геометрии задавались экспериментальные данные [ 5 ]. Ошибка в вычислении полной энергии составила меньше 5 мэВ/атом. Расчет зонной структуры выполняли в рамках метода квазичастиц [ 24, 25 ] с использованием пакета YAMBO [ 26 ].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 1 приведены вычисленные двумя методами и экспериментальные значения параметров кристаллической ячейки  $C_{10}H_8N_6O_4$ . Наблюдается хорошее согласие, что позволяет сде-

Т а б л и ц а 1

Сопоставление вычисленных и экспериментальных значений параметров ячейки  $a, b, c$  (Å), углов  $\alpha, \beta, \gamma$  (град.) и объема элементарной ячейки  $V$  (Å<sup>3</sup>)  $C_{10}H_8N_6O_4$

Метод	$a$	$b$	$c$	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	$V$
Экспер. [ 5 ]	5,4293	5,5678	10,4945	101,508	104,544	97,057	295,857
Rev-vdW-DF2	5,4139	5,5684	10,5027	102,098	105,282	96,912	293,420
DFT-D3(BJ)	5,4828	5,6270	10,5495	102,194	104,535	96,410	303,246

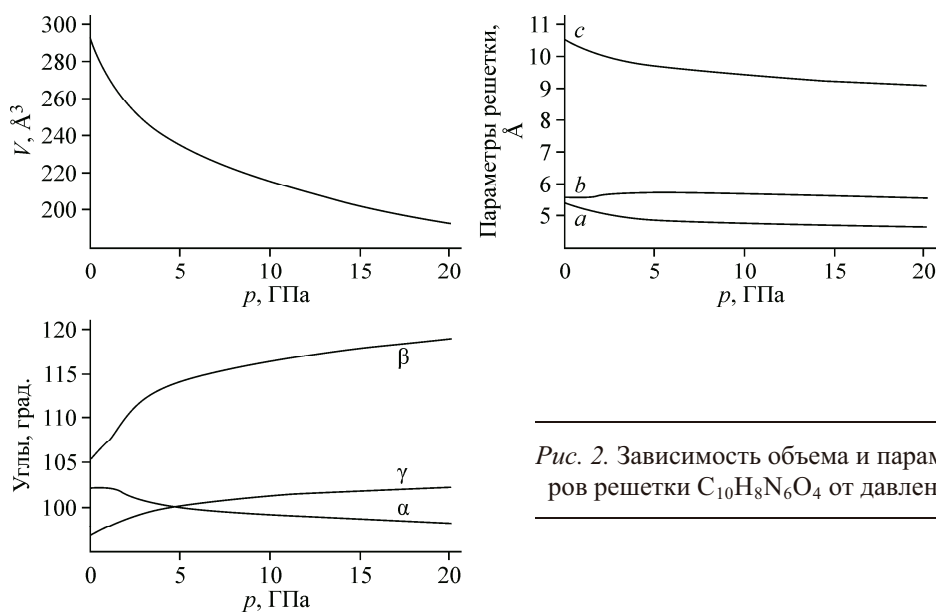


Рис. 2. Зависимость объема и параметров решетки  $C_{10}H_8N_6O_4$  от давления

лать вывод о том, что учет ван-дер-ваальсова взаимодействия предсказывает корректные параметры кристаллической структуры сложных органических азидов.

На рис. 2 приведены зависимости объема и параметров ячейки  $C_{10}H_8N_6O_4$  от давления. Силы Ван-дер-Ваальса, которые удерживают молекулы в кристалле, очень малы, поэтому в области давлений 0—3 ГПа наблюдается быстрое уменьшение объема кристаллической ячейки. Данный факт характерен для большинства молекулярных кристаллов [11—15]. Последующее сжатие кристалла приводит к возрастанию отталкивания между молекулами, что связано со сближением атомов соседних молекул, и при давлении 10 и 20 ГПа объем уменьшается на 29 и 36 % соответственно.

При исследовании влияния давления на структурные свойства кристаллов традиционно используют различные формы уравнения состояний, параметрами которых являются: равновесный объем кристалла  $V_0$ , объемный модуль сжатия  $B_0$  и его первая производная  $B'_0$ . В табл. 2 приведены параметры для уравнения Винета [27] и Берча—Мурнагана [28]. Определив структурные параметры кристалла  $C_{10}H_8N_6O_4$  с учетом внешнего давления, становится возможным исследовать влияния деформаций на его электронные свойства.

Важными характеристиками химической связи являются расстояния между атомами (табл. 3) и атомные заряды (табл. 4). Внешнее давление приводит к сокращению расстояния между атомами азота внутри азидной группы. Значение угла  $\angle N_1-N_2-N_3$  увеличивается с ростом давления до 20 ГПа примерно на  $0,5^\circ$ . В случае кристалла  $NN_3$  [15] значение данного угла стремится к  $180^\circ$ , как в линейном азид-ионе [29]. Угол  $\angle N_2-N_1-H$  практически не изменяется.

Расстояние между слоями в отсутствие давления равно  $3,24 \text{ \AA}$ . Давление 10 и 20 ГПа приводит к их сближению на  $2,42$  и  $2,25 \text{ \AA}$  соответственно. Увеличение гидростатического давле-

Т а б л и ц а 2

Вычисленные значения параметров  $V$  ( $\text{\AA}^3$ ),  $B_0$  (ГПа) и  $B'_0$  для уравнения состояния кристаллов  $C_{10}H_8N_6O_4$

Метод	$V_0$	Берча—Мурнагана		Винета	
		$B_0$	$B'_0$	$B_0$	$B'_0$
Rev-vdW-DF2	293,420	8,93	9,32	9,42	8,19
DFT-D3(BJ)	303,246	6,95	9,89	7,57	8,32

Т а б л и ц а 3

Влияние давления (ГПа) на значения длин связей (Å) и углов (град.) кристалла  $C_{10}H_8N_6O_4$ 

$P$	$N_1-C_1$	$N_1-N_2$	$N_2-N_3$	$C_2-O_1$	$C_4-C_5$	$\angle N_1-N_2-N_3$	$\angle N_2-N_1-C_1$	$\angle C_2-O_1-C_4$
0	1,406	1,232	1,146	1,393	1,490	172,585	118,866	117,581
10	1,395	1,225	1,142	1,379	1,462	172,379	118,712	117,181
20	1,386	1,221	1,138	1,368	1,444	173,139	117,804	116,294

Т а б л и ц а 4

Атомные заряды для кристалла  $C_{10}H_8N_6O_4$ , вычисленные по схеме Левдина ( $|e|$ )

$P$	$O_1$	$O_2$	$N_1$	$N_2$	$N_3$	$C_1$	$C_2$	$C_3$	$C_4$	$C_5$	$H_1$
0	-0,218	-0,349	-0,174	0,419	-0,095	0,133	0,209	-0,143	0,515	-0,436	0,189
10	-0,221	-0,340	-0,163	0,419	-0,109	0,122	0,190	-0,143	0,494	-0,436	0,187
20	-0,217	-0,336	-0,158	0,419	-0,113	0,116	0,179	-0,144	0,485	-0,437	0,187

ния также сопровождается смещением слоев относительно друг друга. Это приводит к сближению молекул, но при этом сами они практически не деформируются. При обычных условиях кратчайшее расстояние между атомом азота одной молекулы и водорода другой равно 2,59 Å. Под давлением 10 и 20 ГПа оно сокращается до 2,20 и 2,01 Å соответственно.

Заряды всех атомов водорода положительные, а кислорода — отрицательные. Также отрицательным зарядом обладают крайние атомы азота  $N_1$  и  $N_3$  в азидной группе. Давление не оказывает влияния на заселенность центрального атома  $N_2$ . Атом углерода  $C_3$  имеет  $sp^2$ -гибридизацию атомных орбиталей и отрицательный заряд. Также отрицательный заряд имеет атом  $C_5$ , который связан с  $C_4$  и тремя атомами водорода ( $sp^3$ -гибридизация). Давление практически не меняет значения зарядов  $C_3$  и  $C_5$ . В целом, заряды изменяются слабо, что свидетельствует о том, что даже при давлении 20 ГПа молекулы сохраняют свою индивидуальность.

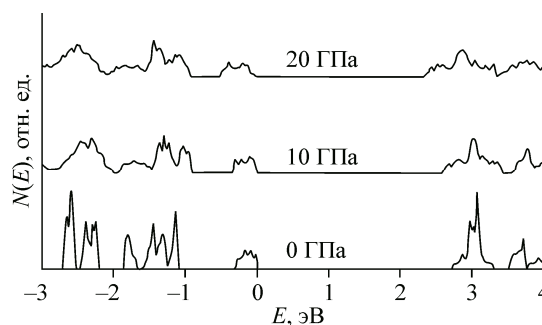
Структурные изменения, вызванные гидростатическим давлением, должны отражаться и в электронном энергетическом спектре. На рис. 3 представлена плотность состояний  $C_{10}H_8N_6O_4$  в отсутствие и при давлении 10 и 20 ГПа. Вершина валентной зоны выбрана за начало отсчета по шкале энергии.

Ширина запрещенной зоны кристаллического  $C_{10}H_8N_6O_4$  равна 2,76 эВ. Минимальный межзонный переход имеет прямой характер. Как известно, градиентное приближение функционала плотности приводит к занижению ширины запрещенной зоны, поэтому мы также выполнили расчет в рамках метода квазичастиц  $G_0W_0$ . В данном случае значение ширины запрещенной зоны равно 5,07 эВ. Все зоны имеют слабую дисперсию, что является характерной особенностью молекулярных кристаллов.

Сжатие кристалла приводит к расщеплению и смещению энергетических уровней, а также увеличению их дисперсии. При этом происходит перекрывание энергетических зон, что проявляется в исчезновении некоторых запрещенных интервалов энергий в плотности состояний. Также давление приводит к уменьшению ширины энергетической щели для  $C_{10}H_8N_6O_4$ : при давлении 10 ГПа она равна 4,40, а при 20 ГПа — 3,97 эВ.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В рамках теории функционала плотности с учетом дисперсионного взаимодействия исследовано влияние давления на параметры ячейки и расстоя-

Рис. 3. Плотность состояний  $C_{10}H_8N_6O_4$

ния между атомами кристалла  $C_{10}H_8N_6O_4$ . С помощью уравнения состояния Винета установлено, что молекулярный кристалл  $C_{10}H_8N_6O_4$  имеет объемный модуль сжатия равный 9,42 ГПа. Гидростатическое давление приводит к сближению плоскостей молекул  $C_{10}H_8N_6O_4$  и их смещению относительно друг друга. При этом наблюдается уширение верхних валентных энергетических зон и уменьшение ширины запрещенной зоны с 5,07 до 3,97 эВ при 20 ГПа.

Работа выполнена при финансовой поддержке государственного задания № 3.1235.2014К.

Все расчеты были выполнены в центре коллективного пользования "Высокопроизводительные параллельные вычисления" КемГУ ([icr.kemsu.ru](http://icr.kemsu.ru)).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Bräse S., Banert K.* (eds.) *Front Matter*, in *Organic Azides: Syntheses, Applications*. – Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd, 2009.
2. *Зарко В.Е.* // *Физика горения и взрыва*. – 2010. – **46**, № 2. – С. 1 – 14. [*Zarko V.E.* // *Combust., Expl., Shock Waves*. – 2010. – **46**, N 2. – P. 121 – 131.]
3. *Большова Т.А., Палецкий А.А., Коробейничев О.П., Князев В.Д.* // *Физика горения и взрыва*. – 2014. – **50**, № 1. – С. 3 – 12. [*Bolshova T.A., Paletsky A.A., Korobeinichev O.P., Knyazev V.D.* // *Combust., Expl., Shock Waves*. – 2014. – **50**, N 1. – P. 10 – 24.]
4. *Dorofeeva O.V., Ryzhova O.N., Suntsova M.A.* // *J. Phys. Chem. A*. – 2013. – **117**, N 31. – P. 6835 – 6845.
5. *Glockhofer F., Frohlich J., Stoger B., Weil M.* // *Acta Cryst. E*. – 2014. – **70**. – P. 39 – 42.
6. *Vener M.V., Levina E.O., Astakhov A.A., Tsirelson V.G.* // *Chem. Phys. Lett.* – 2015. – **638**. – P. 233 – 236.
7. *Binns J., Healy M.R., Parsons S., Morrison C.A.* // *Acta Cryst. B*. – 2014. – **70**. – P. 259 – 267.
8. *Zhang J., Zeng Z., Lin H.-Q., Li Y.-L.* // *Scient. Rep.* – 2014. – **4**. – P. 4358.
9. *Wang X., Li J., Botana J. et al.* // *J. Chem. Phys.* – 2013. – **139**. – P. 164710.
10. *Grimme S., Antony J., Ehrlich S., Krieg H.* // *J. Chem. Phys.* – 2010. – **132**. – P. 154104.
11. *Журавлев Ю.Н., Федоров И.А., Киямов М.Ю.* // *Журн. структур. химии*. – 2012. – **53**, № 3. – С. 425 – 431. [*Zhuravlev Yu.N., Fedorov I.A., Kiyamov M.Yu.* // *J. Struct. Chem.* – 2012. – **53**, N 3. – P. 417 – 423.]
12. *Fedorov I.A., Zhuravlev Y.N., Berveno V.P.* // *Phys. Status Solidi B*. – 2012. – **249**. – P. 1438.
13. *Fedorov I.A., Zhuravlev Y.N., Berveno V.P.* // *J. Chem. Phys.* – 2013. – **138**. – P. 094509.
14. *Fedorov I.A., Zhuravlev Y.N.* // *Chem. Phys.* – 2014. – **436-437**. – P. 1 – 7.
15. *Федоров И.А., Журавлев Ю.Н., Киселева Е.А.* // *Журн. структур. химии*. – 2016. – **57**, № 1. – С. 7 – 14.
16. *Dion M., Rydberg H., Schroder E. et al.* // *Phys. Rev. Lett.* – 2004. – **92**. – P. 246401.
17. *Lee K., Murray E.D., Kong L. et al.* // *Phys. Rev. B*. – 2010. – **22**. – P. 081101.
18. *Thonhauser T., Cooper V.R., Li S. et al.* // *Phys. Rev. B*. – 2007. – **76**. – P. 125112.
19. *Roman-Perez G., Soler J.M.* // *Phys. Rev. Lett.* – 2009. – **103**. – P. 096102.
20. *Hamada I.* // *Phys. Rev. B*. – 2014. – **89**. – P. 121103.
21. *Giannozzi P., Baroni S., Bonini N. et al.* // *J. Phys.: Condens. Matter*. – 2009. – **21**. – P. 395502.
22. *Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M.* // *Phys. Rev. Lett.* – 1996. – **77**. – P. 3865.
23. *Monkhorst H.J., Pack J.D.* // *Phys. Rev. B*. – 1976. – **13**. – P. 5188 – 5192.
24. *Onida G., Reining L., Rubio A.* // *Rev. Mod. Phys.* – 2002. – **74**. – P. 601.
25. *Hedin L., Lundqvist S.* // *Solid State Phys.* – 1970. – **23**. – P. 1.
26. *Marini A., Hogan C., Grüning M., Varsano D.* // *Comput. Phys. Commun.* – 2009. – **180**. – P. 1392.
27. *Vinet P., Smith J.R., Ferrante J., Rose J.H.* // *J. Phys. C*. – 1986. – **19**. – P. L467.
28. *Birch F.* // *Phys. Rev.* – 1947. – **71**. – P. 809.
29. *Zhang P., Morokuma K., Wodtke A.M.* // *J. Chem. Phys.* – 2005. – **122**. – P. 014106.