

КВАНТОВО-ХІМІЧНЕ МОДЕЛЮВАННЯ НЕОРГАНІЧНИХ СПЛУК, ЩО НАЛЕЖАТЬ ДО СТРУКТУРНОГО ТИПУ CsCl (B2)

Запропоновано алгоритм пошуку симетричних молекулярних моделей сполук із структурою типу CsCl на основі складання та розв'язування топологічного рівняння. Результати виконаних квантовохімічних розрахунків енергетичних та просторових характеристик моделей галогенідів цезію добре узгоджуються з експериментом.

Встановлення зв'язку між будовою та властивостями речовин є найважливішим завданням неорганічної хімії. Ефективним інструментом досягнення цієї мети є моделювання. Серед різноманітних моделей твердого тіла дуже привабливі молекулярні моделі, суть яких полягає у виділенні частини кристалічної ґратки. Такі моделі можуть бути досліджені за допомогою всього арсеналу засобів, прийнятних для звичайних молекул, в тому числі методами квантової хімії [1].

Більшість твердих тіл мають структуру, в якій координаційні числа атомів перевищують їхню валентність — їх можна назвати гіпервалентними. Попри традиційне залучення теоретичних підходів до вивчення цих систем, методичні основи побудови молекулярних моделей для таких сполук розроблені недостатньо, оскільки найбільшу увагу дослідників привертають простіші для моделювання валентно-насичені системи.

Накопичений в літературі досвід побудови електронейтральних моделей гіпервалентних систем показує, що такі моделі у багатьох випадках не можуть бути побудовані із збереженням симетрії іонів, властивій кристалом. Так, наприклад, для структурного типу NaCl симетрія нескінченного кристала октаедрична, а симетрія обмеженого кристала будь-яких розмірів не перевищує тетраедричної, а для окремих іонів моделі вона може бути ще нижчою. Намагання дослідників будь-що зберегти симетрію кристала призводить до побудови заряджених нестехіометричних моделей [2].

Отже, ціною зниження симетрії кластера проти симетрії кристала можна побудувати молекулярні моделі систем з досить високими коорди-

надійними числами. Покажемо це на прикладі сполук, що належать до структурного типу CsCl (B2), в яких кожен іон міститься в центрі куба, утвореного іонами протилежного знака, і має координаційне число 8. До таких сполук належать хлорид, бромід та йодид цезію [3], а також деякі інші сполуки. Заряджені кластерні моделі для таких систем запропоновано в роботі [4].

Структура типу CsCl складається із простих кубічних підсистем атомів А та В, змішених одна відносно одної на половину довжини тілесної діагоналі елементарної комірки (мал. а). В молекулярних моделях позиції атомів А та В нееквівалентні, але їхня кількість однакова. Виходячи з геометричних умов існування моделей, можна побудувати топологічне рівняння (рівняння, що зв'язує стехіометрію та симетрію кристала) в натуральних числах:

$$N_1 = N_2; N = 2 * N_1;$$

$$N_A * N_B * N_C = (N_A - 1) * (N_B - 1) * (N_C + 1).$$

що після спрощень дає:

$$N_A * N_B = (N_A + N_B - 1) * (N_C + 1).$$

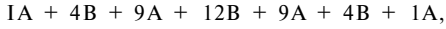
Тут N_1 — кількість атомів А, N^2 — кількість атомів В, N — загальна кількість атомів; N_A , N_B , N_C — кількість атомів підсистем А або В на ребрах прямокутного паралелепіпеда вздовж осей координат відповідно X , Y , Z . Це рівняння має безліч розв'язків, причому деякі з них можна описати певними аналітичними формулами, наприклад:

1. $N_A = 2 * N_C + 1; N_B = 2 * N_C + 2;$
2. $N_A = N_C + 2; N_B = (N_C + 1)^2;$
3. $N_A = N_C + 3; N_B = (N_C + 1) * (N_C + 2)/2;$
4. $N_A = 3 * (k + 1); N_B = 6 * k + 4; N_C = 2 * k + 1.$

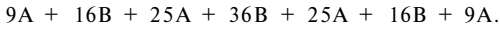
Розв'язки цього рівняння для невеликих чисел N_A , N_B , N_C (що не перевищують 100) наведено в таблиці 1.

Найменша можлива модель (*a*, симетрія D^{2n}), що складається з 24 атомів, має ізомер (*б*), який відрізняється взаємним розташуванням атомів та має вищу симетрію (D_{4h}).

Зрозуміло, запропонований спосіб побудови молекулярних моделей кристалів типу CsCl не є єдиним. Так, можна уявити собі досить симетричну модель (тетрагональна біпіраміда з чотирма зрізаними вершинами) складу $Cs^{20}Cl^{20}$, що містить 7 шарів йонів:



або модель (тетрагональна біпіраміда з двома зрізаними вершинами) складу $Cs^{68}Cl^{68}$, що також містить 7 шарів йонів:



Якщо у тетрагональній піраміді, на ребрах якої розміщується 2л атомів, зрізати дві вершини у вигляді двох тетрагональних пірамід, в ос-

нові яких лежать квадрати із $2k * 2k$ атомів, то рівність кількості атомів А та В зрізаної біпіраміди досягається за умови

$$k*(2*k + 1) = l,$$

яка впливає з тотожностей

$$\Sigma (2*n-1)^2 = n * (4*n^2 - 1)/3$$

та

$$\Sigma (2*n)^2 = n * (4*n^2 + 6*n + 2)/3.$$

Квантовохімічний аналіз стабільності 24-атомних моделей галогенідів цезію щодо оптимізації геометрії методом МНДП [5] за допомогою програми [6] показав, що більшість з них структурно стабільні, а деякі знижують симетрію, зберігаючи топологію кристала (набір параметрів методу для атома Cs розробив В. О. Заєць на підставі експериментальних даних для молекул [7]). За даними [8], стабільність напружених молекулярних моделей обумовлена

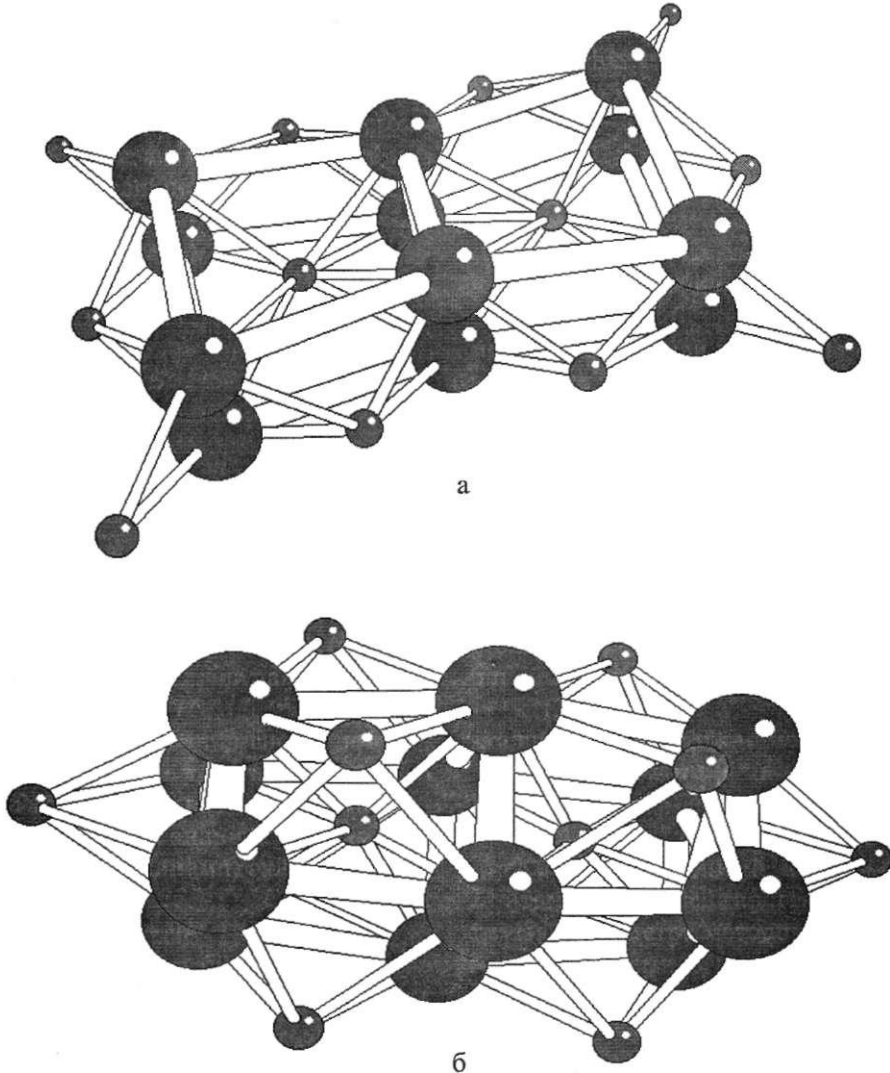


Рис. 1. Молекулярні моделі CsCl

протяжністю притягальної частини міжатомного потенціалу та залежить від використовуваної параметризації методу.

В таблиці 2 наведено деякі розраховані та експериментальні [3,4] характеристики моделей галогенідів цезію, порівняння яких вказує на те, що вони узгоджуються досить задовільно. Певна переоцінка розрахункової ентальпії утворення обумовлена недоліками параметризації. Через недосягнення атомами моделей координатних чисел, характерних для кристалів,

рівноважні міжатомні відстані в цих моделях дещо менші, ніж ті, що властиві кристалам.

Таким чином, запропоновано алгоритм пошуку симетричних молекулярних моделей сполук із структурою типу CsCl на основі складання та розв'язування топологічного рівняння. Виконано квантовохімічні розрахунки енергетичних та просторових характеристик моделей галогенідів цезію, результати яких добре узгоджуються з експериментом.

Таблиця 1. Розв'язки топологічного рівняння (N^A , N^B , N^C) та кількість атомів (N) для молекулярних моделей галогенідів цезію

| N^A | N^B | N^C | N | N^A | N^B | N^C | N |
|-------|-------|-------|------|-------|-------|-------|-------|
| 3 | 4 | 1 | 24 | 9 | 64 | 7 | 8064 |
| 4 | 9 | 2 | 144 | 10 | 36 | 7 | 5040 |
| 5 | 6 | 2 | 120 | 12 | 22 | 7 | 3696 |
| 5 | 16 | 3 | 480 | 15 | 16 | 7 | 3360 |
| 6 | 10 | 3 | 360 | 10 | 81 | 8 | 12960 |
| 7 | 8 | 3 | 336 | 11 | 45 | 8 | 7920 |
| 6 | 25 | 4 | 1200 | 12 | 33 | 8 | 6336 |
| 7 | 15 | 4 | 840 | 13 | 27 | 8 | 5616 |
| 9 | 10 | 4 | 720 | 15 | 21 | 8 | 5040 |
| 7 | 36 | 5 | 2520 | 17 | 18 | 8 | 4896 |
| 8 | 21 | 5 | 1680 | 11 | 100 | 9 | 19800 |
| 9 | 16 | 5 | 1440 | 12 | 55 | 9 | 11880 |
| 11 | 12 | 5 | 1320 | 13 | 40 | 9 | 9360 |
| 8 | 49 | 6 | 4704 | 15 | 28 | 9 | 7560 |
| 9 | 28 | 6 | 3024 | 16 | 25 | 9 | 7200 |
| 13 | 14 | 6 | 2184 | 19 | 20 | 9 | 6840 |

Таблиця 2. Теоретичні та експериментальні характеристики кристалів галогенідів цезію

| Характеристика | CsCl | | | CsBr | | | CsI | | |
|---------------------------------------|------|-----|-------|------|-----|-------|-----|-----|-------|
| | a | b | експ. | a | b | експ. | a | b | експ. |
| Питома ентальпія утворення, ккал/моль | 140 | 150 | 104 | 108 | 116 | 98 | 94 | 104 | 81 |
| Ширина забороненої зони, eV | 8,6 | 9,3 | 8,3 | 7,6 | 8,2 | 7,3 | 6,6 | 6,8 | 6,4 |
| Відстані, пм: | | | | | | | | | |
| X^2-Cs^4 | 312 | - | - | 326 | - | - | 314 | - | - |
| X^4-Cs^4 | 313 | 309 | - | 324 | 339 | - | 316 | 329 | - |
| X^8-Cs^6 | - | 311 | - | - | 333 | - | - | 322 | - |
| X^8-Cs^8 | - | - | 356 | - | - | 371 | - | - | 396 |

1. *Sauer J.* Molecular models in ab initio studies of solids and surfaces: from ionic crystals and semiconductors to catalysts // *Chem. Rev.*— 1989.— 89, N 1.— P. 199—255.
2. *Соболев А. Б., Безель А. В.* Электронная структура кристалла NaCl в модели кристаллического кластера // *Журн. структуры, химии.*— 1990.— 31, № 2.— С. 17—23.
3. *Плющев В. Е., Степин Б. Д.* Химия и технология соединений лития, рубидия и цезия.— М.: Химия, 1970.— 408 с.
4. *Бикметов И. Ф., Соболев А. Б.* Кластерное моделирование электронной структуры кристаллов CsCl, CsBr, CsI // *Физ. твердого тела (Ленинград).*— 1991. 33, № 1.— С. 268—272.
5. *Dewar M. J. S., Thiel W.* Ground states of molecules. 38. The MNDO method. Approximations and parameters // *J. Amer. Chem. Soc.*— 1977.— 99, N 15.— P. 4899—4907.
6. *Пилипенко А. Т., Заец В. А., Хаверюченко В. Д., Фалендыш Е. Р.* Программа, реализующая метод МПДП/ВС с аналитическим вычислением первых производных и расчетом колебательных спектров // *Журн. структ. химии.*— 1987.— 28, № 5.— С. 155—156.
7. Молекулярные постоянные неорганических соединений: Справочник / Под ред. К. С. Краснова.— Л.: Химия, 1979.— 448 с.
8. *Doye J. P. K., Wales D. J., Berry R. S.* The effect of the range of the potential on the structures of clusters // *J. Chem. Phys.*— 1995.— 103, N 10.— P. 4234—4249.

Grebenyuk A. G.

QUANTUM CHEMICAL SIMULATION OF THE INORGANIC COMPOUNDS BELONGING TO THE CsCl (B2) STRUCTURAL TYPE

An algorithm is proposed for finding symmetrical molecular models for the compounds of the CsCl-like structural type that is based on composing and solving a topological equation. The results of the quantum chemical calculations carried out for the energy and spatial characteristics of the models for caesium halogenides agree well with experimental data.