

УДК 538.915:538.971

**СТРУКТУРА И ЭЛЕКТРОННЫЕ СВОЙСТВА СИСТЕМ
Na₂O₂/NaClO₄(001), K₂O/KClO₃(001)****Д.В. Корабельников, Ю.Н. Журавлёв***Кемеровский государственный университет, Россия*

E-mail: dkorabelnikov@yandex.ru

Статья поступила 3 апреля 2014 г.

В рамках модели пластины проведено исследование систем кислородсодержащих соединений. Геометрия и электронная структура для систем Na₂O₂/NaClO₄(001), K₂O/KClO₃(001) определены с помощью программного пакета CRYSTAL09. Вычислены параметры атомной структуры, заселенности связей, атомные заряды, энергетические распределения, энергии взаимодействия. Установлено, что при адсорбции нанослоя оксида и пероксида связь в хлорат- и перхлорат-анионах существенно ослабляется.

Ключевые слова: оксид, пероксид, хлорат, перхлорат, поверхность, нанослой, связь.

ВВЕДЕНИЕ

Обзор имеющихся работ показывает значительный интерес к исследованию кислородсодержащих соединений: оксидов, пероксидов [1–11], оксианионных кристаллов [12–27]. Актуальность исследования их свойств обусловлена перспективами более эффективного практического применения. Кислородсодержащие соли щелочных металлов под воздействием внешних разрушающих факторов (тепла, света, радиации) разлагаются с выделением твердых и газообразных продуктов. Особый интерес представляют хлоркислородные соли щелочных металлов в связи с возможностью их применения в качестве источников кислорода в дыхательных аппаратах, в системах жизнеобеспечения на летательных и подводных аппаратах, в спасательных средствах защиты органов дыхания, медицине. Экспериментальные исследования [28–41] показали, что выход кислорода в процессе термического разложения хлоратов и перхлоратов значительно увеличивается под влиянием окислов металлов, в особенности щелочных. При разложении перхлоратов под воздействием оксида лития наблюдался пероксид, а при разложении NaClO₄ под действием Na₂O₂ обнаружены заметные количества супероксида. Было высказано предположение [38, 39] о катализе анионами O²⁻, O₂²⁻ и O₂⁻ в системах перхлорат—кислородное соединение щелочного металла. Механизм этого процесса состоит в образовании и распаде более "окисленного", чем исходный, аниона кислорода: оксид ↔ пероксид, пероксид ↔ супероксид, супероксид ↔ озонид. Однако особенности существования пероксида лития в процессе распада перхлората под действием оксида лития [41] не следуют логике изложенного предположения. В системе NaClO₄—Na₂O₂ накопление супероксида определяется стабилизацией его в образующемся хлориде натрия, а не равновесием образование ↔ распад в ходе каталитического процесса. Данные по изотопному обмену [40, 41] хорошо согласуются с предположением, что в ходе каталитического процесса образуется лабильный переходный комплекс [O₂⁻...ClO_n⁻], в котором ослаблены связи Cl—O. Как отмечают авторы [41], такая

"координационная" модель каталитического процесса вероятна и для других кислородных анионов (O^{2-} , O_2^{2-}).

Поверхность материалов важна, поскольку она определяет взаимодействие вещества с окружающей средой. Результаты изучения структуры и свойств чистой поверхности оксианионных кристаллов представлены в работах [14, 18, 25]. В настоящей работе в рамках модели пластины представлено исследование взаимодействия монослоя K_2O , Na_2O_2 с поверхностью (001) хлората калия и перхлората натрия. Для систем $Na_2O_2/NaClO_4(001)$, $K_2O/KClO_3(001)$ проведена оптимизация геометрии и вычислены геометрические параметры, заселенности связей, атомные заряды, энергетические распределения. Приведен анализ результатов взаимодействия нанопленки оксида, пероксида с хлоркислородными солями щелочных металлов. Настоящая работа является первым теоретическим исследованием систем $Na_2O_2/NaClO_4(001)$ и $K_2O/KClO_3(001)$. Отметим, что первопринципные и экспериментальные исследования более простых систем проводились, например, для $NaCl/Al(100)$, $MgO/Ag(100)$ и $NaCl/Cu(311)$ [42—44].

МЕТОД РАСЧЕТА

В настоящей работе представлены геометрия и электронная структура для систем $Na_2O_2/NaClO_4(001)$, $K_2O/KClO_3(001)$, изученные с помощью пакета CRYSTAL09 [45], который использует базисный набор линейных комбинаций атомных орбиталей (ЛКАО) в рамках теории функционала плотности (DFT). Достоинством базиса ЛКАО является возможность непосредственного анализа локальных характеристик распределения электронной плотности как в объеме кристалла, так и на его поверхности (заселенности связей, атомные заряды).

Первопринципное определение атомной структуры было проведено минимизацией полной энергии, межатомных сил и смещений. Согласно алгоритму Broyden—Fletcher—Goldfarb—Shanno [46] допускалась релаксация всех атомов. Для атома кислорода был выбран ЛКАО базис 6-31G*, для хлора — 6-21G*, а для катионов Na — 8-511G, K — 86-511G [47]. В DFT-вычислениях использовали градиентное приближение к обмену и корреляции в варианте [48].

Расчеты физических и физико-химических свойств чистой и взаимодействующей поверхности часто проводят в рамках одной из наиболее популярных теоретических моделей исследования — модели ультратонких пленок (2D пластинок), периодически повторяющихся в направлении, перпендикулярном рассматриваемой поверхности, и разделенных вакуумными промежутками. Популярность этого метода связана с тем, что он позволяет проводить двумерные (2D) расчеты, формально оставаясь в рамках трехмерных (3D) методов зонной теории. Последнее достигается благодаря присвоению параметру решетки в непериодическом направлении достаточно большого значения, чтобы считать пленки невзаимодействующими. Модель пластины позволяет в рамках одних и тех же приближений исследовать свойства объема и поверхности различных соединений с учетом их периодичности.

В настоящей работе поверхность хлората калия и перхлората натрия моделировали 2D пластиной, на обе стороны которой размещали монослой оксида, пероксида. Декартовы оси располагали таким образом, что ось Z перпендикулярна рассматриваемой поверхности (001). Параметр решетки в непериодическом направлении Z полагали равным 500 \AA . Оптимизированные 2D периоды для поверхности хлората калия составляли $4,762$ и $5,625 \text{ \AA}$, а для поверхности перхлората натрия $4,815$ и $4,815 \text{ \AA}$. Параметры решетки оксида, пероксида соразмерны с периодами для поверхности хлората, перхлората. Поверхность определяли как набор атомных слоев, свойства которых отличны от объемных, а каждый слой определялся атомами с фиксированной Z . Толщину пластинки выбирали таким образом, чтобы свойства среднего слоя (атомные заряды и длины связей Cl—O) воспроизводили объемные с точностью не хуже $0,1 \%$. Таким образом, для $NaClO_4$ и $KClO_3$ использовали модель пластины, содержащей 9 и 12 слоев соответственно. Энергию взаимодействия молекул оксида, пероксида с поверхностью хлората и перхлората рассчитывали согласно формуле $E_B = E(M_2O_k/MClO_n(001)) - E(M_2O_k) - E(MClO_n(001))$, где $M = Na$ и K ; $k = 1$ и 2 ; $n = 3$ и 4 . При расчете энергии взаимодействия с подложкой рассматри-

Оптимизированные атомные координаты (Å) X, Y, Z,
атомные заряды (|e|) для систем Na₂O₂/NaClO₄(001), K₂O/KClO₃(001)

Система	Атом	X, Å	Y, Å	Z, Å	Q, e	Система	Атом	X, Å	Y, Å	Z, Å	Q, e
Na ₂ O ₂ /NaClO ₄ (001)	Na1	0,788	3,197	1,402	+0,810	K ₂ O/KClO ₃ (001)	K1	1,106	-1,220	2,408	+0,813
	Na2	3,245	0,935	1,022	+0,810		K2	-2,074	1,453	0,821	+0,840
	O1	1,264	0,633	1,883	-0,741		O1	-1,236	-0,627	1,937	-1,132
	O2	0,599	1,160	0,598	-0,790		K3	1,102	1,479	-2,090	+0,871
	Na3	1,196	1,234	-1,506	+0,859		Cl	-1,301	-1,436	-0,173	+1,068
	Cl	-0,942	-1,128	-1,374	+1,568		O2	1,887	-1,716	0,000	-0,787
	O3	-1,409	-1,593	0,000	-0,658		O3	-1,258	-0,133	-1,121	-0,790
O4	-1,317	0,322	-1,559	-0,628	O4	-1,060	-2,730	-1,275	-0,881		
O5	0,550	-1,279	-1,500	-0,610							
O6	-1,622	-1,954	-2,440	-0,625							

вали не изолированный монослой, а изолированные молекулы, адсорбция которых и приводит к образованию монослоя на поверхности подложки (молекулярно-лучевая эпитаксия) [42—44].

Заселенность электронных оболочек атомов и заселенность перекрытия оболочек соседних атомов (заселенность связи P_{AB} между атомами А и В) рассчитывали по схеме Малликена. Для интегрирования по зоне Бриллюэна использовали схему Монкхорста—Пака с сеткой $8 \times 8 \times 1$. Сходимость по энергии не хуже 10^{-6} эВ.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При моделировании системы Na₂O₂/NaClO₄(001) рассматривали поверхность (001) перхлората натрия [25], на которую помещали монослой пероксида натрия. Поверхность перхлората представляет собой периодически повторяющиеся перхлорат-анионы и катионы. При этом самый верхний поверхностный слой сформирован атомами кислорода, тогда как второй слой, кроме того, содержит атомы хлора и катионы натрия. Для моделирования системы K₂O/KClO₃(001) использовали поверхность (001) хлората калия [25], на которую помещали монослой оксида калия. Так же как и для перхлората натрия, верхний поверхностный слой хлората калия образован атомами кислорода. Второй и третий слои, кроме того, содержат атомы хлора и катионы калия.

В таблице представлены оптимизированные декартовы координаты атомов систем Na₂O₂/NaClO₄(001), K₂O/KClO₃(001).

На рис. 1 для наглядности показана оптимизированная структура систем кислородсодержащих соединений согласно нумерации атомов и обозначениям таблицы. Верхний поверхностный слой перхлората и хлората отмечен штрихом. Ковалентные связи внутри анионов показаны линиями.

В результате релаксации на поверхности длина связи внутри перхлорат-аниона в сравнении с объемной увеличивается на $\Delta R_{Cl-O_3} = 0,03$ Å (2 %), тогда как длина связи внутри перо-

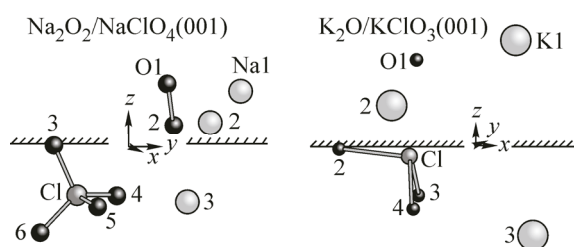


Рис. 1. Оптимизированные структуры систем Na₂O₂/NaClO₄(001) и K₂O/KClO₃(001)

ксид-аниона, наоборот, уменьшается на $\Delta R_{O1-O2} = 0,02 \text{ \AA}$ (1 %). Атомы пероксида не лежат в одной плоскости $\parallel XY$. Так, атомы натрия Na1 и Na2 расположены над поверхностью перхлората на расстояниях, различающихся на $\Delta Z = 0,38 \text{ \AA}$ (см. таблицу). Кроме того, пероксид-анион расположен над поверхностью перхлората на расстоянии $Z = 0,6 \text{ \AA}$ под углом 57° , причем пероксид-анион расположен ближе к катиону (Na3), чем к перхлорат-аниону.

В результате релаксации длина связи внутри хлорат-аниона в сравнении с объемной увеличивается на $\Delta R_{Cl-O2} = 0,06 \text{ \AA}$ (4 %). Атомы оксида (K1, K2, O1) не лежат в одной плоскости $\parallel XY$. Ближайший к поверхности атом калия K2 расположен на расстоянии $Z = 0,82 \text{ \AA}$ (см. таблицу). Оксид-анион O1 расположен между катионами K1 и K2 над хлорат-анионом на расстоянии $Z = 1,94 \text{ \AA}$. Кроме того, следует отметить, что в результате релаксации катион K3 существенно смещается относительно атомов кислорода O3 и O4 ($\Delta Z = 0,89 \text{ \AA}$).

Также в результате взаимодействия компонент систем $Na_2O_2/NaClO_4(001)$ и $K_2O/KClO_3(001)$ происходит изменение электронной структуры. Энергии взаимодействия E_B составили $-368,4$ и $-451,3$ кДж/моль для $Na_2O_2/NaClO_4(001)$ и $K_2O/KClO_3(001)$ соответственно. В результате взаимодействия пероксида с перхлоратом атомные заряды кислорода для верхнего слоя поверхности перхлората увеличиваются ($\Delta Q_{O3} = 0,10 |e|$), тогда как для второго слоя, наоборот, уменьшаются ($\Delta Q_{O5} = 0,03 |e|$) и составляют $Q_{O5} = -0,61 |e|$ (см. таблицу). Заряд перхлорат-аниона близок к единице ($Q_{ClO4} = -0,95 |e|$), т.е. связь Na—ClO₄ имеет большую степень ионности. Что касается пероксид-аниона, то для составляющих его атомов кислорода заряды уменьшаются на $0,01 |e|$ для атома ближайшего к поверхности перхлората и на $0,06 |e|$ — для более удаленного. При адсорбции нанослоя пероксида заселенность связи ($P_{Cl-O} = 0,21 |e|$) в перхлорат-анионе уменьшается на $\Delta P_{Cl-O3,4,5,6} = 0,08, 0,05, 0,05, 0,03 |e|$. Таким образом, в присутствии пероксида связь в перхлорат-ионе существенно ослабляется. В результате взаимодействия оксида с хлоратом атомные заряды кислорода для поверхности хлората увеличиваются, в особенности для наиболее глубоко расположенных атомов ($\Delta Q_{O4} = 0,16 |e|$). Заряд хлорат-аниона составляет даже более единицы ($Q_{ClO3} = -1,39 |e|$), что больше значения для чистой поверхности на $0,50 |e|$. Что касается оксид-аниона, то его эффективный заряд, наоборот, уменьшается на $0,43 |e|$ и составляет $-1,13 |e|$ (см. таблицу). При адсорбции нанослоя оксида заселенность связи в хлорат-анионе уменьшается на $\Delta P_{Cl-O2,3,4} = 0,04, 0,04, 0,08 |e|$. Таким образом, в присутствии оксида связь в хлорат-ионе существенно ослабляется.

При взаимодействии пероксида с перхлоратом степень окисления пероксид-аниона меняется весьма незначительно ($\Delta Q_{O2} = 0,07 |e|$). Заселенность связей между атомами перхлорат- и пероксид-анионов не превышает $0,01 |e|$. Заселенность анион-катионной связи при этом составляет $P_{Na3-O2} = 0,04 |e|$. Что касается хлората, то здесь ситуация несколько иная. Так, при взаимодействии оксида с хлоратом степень окисления оксид-аниона уменьшается весьма значительно ($\Delta Q_O = 0,43 |e|$), тогда как заряд хлорат-аниона, наоборот, увеличивается и по абсолютной величине превышает $1 |e|$. Заселенности связей между атомами хлорат- и оксид-анионов достигают заметных величин ($0,09 |e|$). Таким образом, имеет место электронный транспорт с образованием поверхностного комплекса.

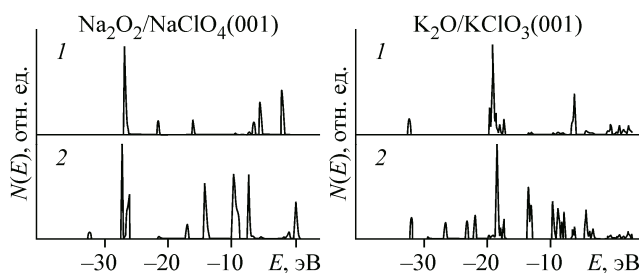


Рис. 2. Парциальные плотности электронных состояний $N(E)$ для систем $Na_2O_2/NaClO_4(001)$, $K_2O/KClO_3(001)$: оксид, пероксид (1), хлорат, перхлорат (2)

На рис. 2 представлена плотность электронных состояний $N(E)$ для систем $\text{Na}_2\text{O}_2/\text{NaClO}_4(001)$, $\text{K}_2\text{O}/\text{KClO}_3(001)$: парциальная (оксид, пероксид) (1) и парциальная (хлорат, перхлорат) (2).

Интенсивный пик при ~ -27 эВ отвечает катионным $\text{Na}(2p)$ -состояниям перхлората и пероксида. Видно, что состояния пероксида лежат в запрещенной зоне перхлората натрия. Интенсивный пик при ~ -4 В отвечает катионным $\text{K}(3p)$ -состояниям хлората и оксида. Состояния оксида лежат в запрещенной зоне хлората калия. Таким образом, для систем распределение состояний по энергиям существенно усложняется в сравнении с парциальными составляющими в отдельности.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследование взаимодействия нанослоя окислов щелочных металлов с хлоратом и перхлоратом проведено посредством программного пакета CRYSTAL09 в рамках модели пластины. Геометрические параметры, заселенности связей, плотности состояний и атомные заряды рассчитаны для систем $\text{Na}_2\text{O}_2/\text{NaClO}_4(001)$ и $\text{K}_2\text{O}/\text{KClO}_3(001)$.

В результате проведенных расчетов установлено, что при адсорбции нанослоя оксида, пероксида атомные заряды кислорода для верхнего слоя поверхности хлората и перхлората увеличиваются, длина связи Cl—O увеличивается, а заселенности уменьшаются. В особенности заселенности связей Cl—O уменьшаются для атомов кислорода верхнего слоя поверхности перхлората и наиболее глубокого слоя поверхности хлората.

При взаимодействии пероксида с перхлоратом степень окисления пероксид-аниона меняется весьма незначительно. Пероксид-анион расположен над катионом, а заселенности связей между атомами перхлорат- и пероксид-анионов не превышают $0,01 |e|$. При взаимодействии оксида с хлоратом степень окисления оксид-аниона значительно уменьшается, тогда как заряд хлорат-аниона, наоборот, увеличивается и по абсолютной величине превышает $1 |e|$. Оксид-анион расположен над хлорат-анионом, а заселенности связей между атомами хлорат- и оксид-анионов достигают заметных величин. Имеет место электронный транспорт с образованием поверхностного комплекса. Электронные состояния оксида, пероксида лежат в запрещенной зоне хлората, перхлората.

Таким образом, установлено, что в присутствии нанослоя оксида, пероксида происходит изменение атомной и электронной структуры перхлорат- и хлорат-анионов, что приводит к ослаблению внутрианонных связей.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках контракта № 3.1235.2014К.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Корабельников Д.В., Журавлев Ю.Н., Алейникова М.В. // Журн. структур. химии. – 2012. – **53**, № 4. – С. 652.
2. Корабельников Д.В., Алейникова М.В., Журавлев Ю.Н. // Изв. вузов. Физика. – 2011. – **54**, № 6. – С. 103.
3. Lau K.C., Curtiss L.A. // J. Phys. Chem. C. – 2011. – **115**. – P. 23625.
4. Журавлев Ю.Н., Кравченко Н.Г., Оболонская О.С. // Хим. физика. – 2010. – **29**. – С. 11.
5. Islam M., Bredow T. // J. Phys. Chem. – 2009. – **113**. – P. 672.
6. Baumeier B., Krüger P., Pollmann J. // Phys. Rev. B. – 2008. – **78**. – P. 125111.
7. Wu H., Zhang H., Cheng X., Cai L. // Philosophical Magazine. – 2007. – **87**. – P. 3373.
8. Islam M., Bredow T., Minot C. // J. Phys. Chem. B. – 2006. – **110**. – P. 9413.
9. Sony P., Shukla A. // Phys. Rev. B. – 2008. – **77**. – P. 075130.
10. Eithiraj R.D., Jaiganesh G., Kalpana G. // Phys. B. Condens. Matter. – 2007. – **396**. – P. 124.
11. Mikajlo E.A., Dorsett H.E., Ford M.J. // J. Chem. Phys. – 2004. – **120**. – P. 10799.
12. Jain P., Ahuja B.L. // J. Int. Acad. Phys. Sci. – 2011. – **15**. – P. 337.
13. Duan Y., Sorescu D.C. // Phys. Rev. B. – 2009. – **79**. – P. 014301.
14. Bruno M., Prencipe M. // Surf. Sci. – 2007. – **601**. – P. 3012.

15. *Kitaura M., Fujita N., Itoh M.* // *Phys. Rev. B.* – 2006. – **73**. – P. 115110.
16. *Preobrajenski A.B., Vinogradov A.S., Krasnikov S.A. et al.* // *Phys. Rev. B.* – 2004. – **69**. – P. 115116.
17. *Ravindran P., Delin A., Johansson B. et al.* // *Phys. Rev. B.* – 1999. – **59**. – P. 1776.
18. *McCarthy M.I., Peterson K.A., Hess W.P.* // *J. Phys. Chem.* – 1996. – **100**. – P. 6708.
19. *Yedukondalu N., Ghule V.D., Vaitheeswaran G.* // *J. Chem. Phys.* – 2013. – **138**. – P. 174701.
20. *Marabello D., Bianchi R., Gervasio G.* // *Acta Crystallogr.* – 2004. – **60**. – P. 494.
21. *Henderson W.A., Brooks N.R.* // *Inorg. Chem.* – 2003. – **42**. – P. 4522.
22. *Siqueira L.J., Urahata S.M., Ribeiro M.C.* // *J. Chem. Phys.* – 2003. – **119**. – P. 8002.
23. *Журавлев Ю.Н., Корабельников Д.В.* // *Журн. структур. химии.* – 2009. – **50**, № 6. – С. 1070.
24. *Журавлев Ю.Н., Поплавной А.С.* // *Журн. структур. химии.* – 2003. – **44**, № 2. – С. 216.
25. *Корабельников Д.В., Журавлев Ю.Н.* // *Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед.* – 2013. – № 11. – С. 55.
26. *Корабельников Д.В., Журавлев Ю.Н.* // *Физика твердого тела.* – 2013. – **51**, № 1. – С. 65.
27. *Zhuravlev Yu.N., Korabel'nikov D.V., Poplavnoi A.S.* *Perchlorates: Production, Uses and Health Effects.* – New York: Nova Science Publishers Inc., 2011.
28. *Shafirovich E., Garcia A., Narayana A. et al.* // *Combust. Flame.* – 2012. – **159**. – P. 420.
29. *Бусурин С.М., Бусурина М.Л., Кузнецов М.В. и др.* // *Докл. АН.* – 2010. – **431**, № 6. – С. 772.
30. *Lee J.S., Hsu C.K.* // *Thermochim. Acta.* – 2001. – **36**. – P. 367.
31. *Klyucharev V.V., Sinel'nikov S.M., Razumova A.P. et al.* // *Russ. Chem. Bull.* – 1996. – **45**. – P. 26.
32. *Cannon J.C., Zhang Y.* // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 1995. – **34**. – P. 3146.
33. *Cannon J.C., Zhang Y.* // *J. Therm. Analys.* – 1994. – **41**. – P. 981.
34. *Zhang Y., Kshirsagar G., Cannon J.C.* // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 1993. – **32**. – P. 966.
35. *Rudloff W.K., Freeman E.S.* // *J. Phys. Chem.* – 1970. – **74**. – P. 3317.
36. *Сасновская В.Д., Разумова А.П.* // *Журн. неорганической химии.* – 1998. – **43**, № 12. – С. 1999.
37. *Никитина З.К., Росоловский В.Я.* // *Журн. неорганической химии.* – 1997. – **42**, № 3. – С. 357.
38. *Markovitz M.M., Boryta D.A.* // *J. Phys. Chem.* – 1965. – **69**. – P. 1114.
39. *Никитина З.К., Росоловский В.Я.* // *Журн. неорганической химии.* – 1989. – **34**, № 2. – С. 322.
40. *Никитина З.К., Росоловский В.Я.* // *Журн. неорганической химии.* – 1995. – **40**, № 3. – С. 396.
41. *Никитина З.К., Росоловский В.Я.* // *Журн. неорганической химии.* – 1997. – **42**, № 8. – С. 1252.
42. *Hebenstreit W., Redinger J., Horozova Z. et al.* // *Surf. Sci.* – 1999. – **424**. – P. 321.
43. *Schintke S., Messerli S., Pivetta M. et al.* // *Phys. Rev. Lett.* – 2001. – **87**. – P. 276801.
44. *Schintke S., Messerli S., Pivetta M. et al.* // *Phys. Rev. B.* – 2005. – **71**. – P. 075419.
45. *Dovesi R., Saunders V.R., Roetti C. et al.* *CRYSTAL09 User's Manual.* – Torino: University of Torino, 2009. – P. 306.
46. *Broyden C.G.* // *J. Appl. Math.* – 1970. – **6**. – P. 222.
47. Интернет-ресурс http://crystal.unito.it/Basis_Sets/ptable.html
48. *Perdew J.P., Wang Y.* // *Phys. Rev. B.* – 1992. – **45**. – P. 13244.