Письма в ЖЭТФ, том 112, вып. 10, с. 674 – 679

Новая фаза немолекулярного полимерного азота, устойчивая при нулевом давлении

К. С. Гришаков[1]*, Н. Н. Дегтяренко*

Национальный исследовательский ядерный университет "МИФИ", 115409 Москва, Россия

Поступила в редакцию 8 октября 2020 г.
После переработки 8 октября 2020 г.
Принята к публикации 10 октября 2020 г.

В рамках первопринципных расчетов обнаружена новая кристаллическая фаза азота, обладающая симметрией кристаллической решетки P-62c и устойчивая в отсутствии внешнего давления. Представлены результаты исследования ее структурных, энергетических, механических, электронных и фононных свойств при различных давлениях. Проведено сопоставление полученных результатов с известными в литературе фазами азота, стабильными в области низких давлений.

DOI: 10.31857/S1234567820220073

Введение. Проблема поиска материалов с высокой плотностью запасаемой энергии (HEDM – *high energy density material*) в настоящее время является весьма актуальной как с прикладной, так и с фундаментальной точек зрения. Физические причины выбора азота в качестве перспективного элемента для создания материалов с высокой плотностью запасаемой энергии имеют несколько оснований. Как известно, в нормальных условиях азот существует в виде двухатомных молекул N_2 с тройной ковалентной связью, которая является одной из самых прочных ковалентных связей в природе, ее энергия составляет 4.9 эВ/атом [1]. В кластерах азота и полимерных структурах связи между атомами азота имеют меньшую кратность и, соответственно, обладают меньшей энергией связи. Так, энергия двойной связи $N=N$ равна 2.17 эВ/атом, а одинарная связь между атомами азота оказывается еще более слабой, ее энергия составляет 0.83 эВ/атом [1]. Таким образом, для азота сумма энергий трех одинарных связей существенно меньше энергии тройной связи. Это предоставляет возможность, создавая азотосодержащее вещество, в котором атомы азота связаны друг с другом одинарными связями, запасать энергию. Такое соотношение между энергиями связи не характерно для других элементов, например, у углерода энергия трех одинарных связей несколько больше энергии одной тройной связи (три одинарные связи характерны для графитовых слоев). Расчетная эффективность полимерного азота в качестве материала с высокой плотностью запасаемой энергии, по крайней мере, в несколько раз выше других высокоэнергетических веществ [2], в частности, для гексанитрогексаазаизовюрцитана – CL-20 (или HNIW), в котором накопление энергии имеет место за счет сильно растянутых связей в кольцевой системе его молекулы – так называемой "клетке" [3–5]. В отличии от этих "обычных" высокоэнергетических веществ предполагаемые чисто азотные полимерные структуры с одинарной связью должны выделять энергию через распад на устойчивые азотные молекулы, поэтому для распада не требуется окислителя, а выделение энергии является экологически чистым процессом. Благодаря компактности и высокой энергоемкости полимерный атомарный азот смог бы потеснить традиционные способы хранения энергии – аккумуляторы высокой емкости и водород.

Теоретические расчеты, проведенные к настоящему моменту, показывают множественность возможных фаз немолекулярного азота при высоких давлениях [6–16], однако среди 3D немолекулярных кристаллов в отсутствии внешнего давления предсказывается устойчивость только для фаз cg-N [6], Pccn [15] и TrigN [16]. Теоретически предложенная в работе [6] фаза, названная кубической Гош фазой азота (cg-N), является наиболее энергически выгодной из всех изученных немолекулярных структур при давлениях, меньших 150 ГПа [14–16]. Также в отсутствии внешнего давления была предсказана устойчивость 1D фазы азота со структурой, подобной углеродным нанотрубкам малого диаметра [17].

В 2004 году [18] были представлены первые результаты по созданию прозрачной полимерной фазы азота со связями первого порядка при давлении выше 110 ГПа и температуре выше 2000 К, имеющей кубическую Гош структуру, предсказанную в рабо-

[1]e-mail: ksgrishakov@yahoo.com

те [6]. Это состояние экспериментально идентифицируется методами рентгеновской дифракции, а также по рамановским спектрам. Во всех экспериментах попытки декомпрессии образцов до нормального давления приводили к разрушению немолекулярной фазы.

Впоследствии удалось экспериментально синтезировать и другие азотные аллотропы. При давлении выше 140 ГПа была получена фаза азота со структурой черного фосфора [19]; в диапазоне давлений 120–180 ГПа была синтезирована слоистая полимерная фаза азота LP-N [20], аналогичная предсказанной теоретически фазе Pba2 [13]; а при давлении порядка 244 ГПа была получена гексагональная слоистая полимерная фаза азота HLP-N [21].

Несмотря на активные исследования, до настоящего времени не удалось экспериментально получить чисто азотные структуры, устойчивые при условиях, близких к нормальным, за исключением регистрации cg-N фазы азота внутри углеродных нанотрубок [22]. Причины потери устойчивости свободной полимерной немолекулярной фазы азота до конца не ясны, несмотря на значительные усилия. Например, расчетный фононный спектр cg-N фазы (в отсутствии давления) указывает на ее устойчивость, которой в экспериментах нет. Поэтому одним из важных направлений работы является поиск новых фаз полимерного немолекулярного азота, устойчивых в области низких давлений. Исследования в данном направлении помогут лучше понять фазовую диаграмму азота в области низких давлений, а также установить взаимосвязи между структурой и свойствами различных фаз, что будет стимулировать дальнейшие фундаментальные экспериментальные и теоретические исследования метастабильных азотных фаз как возможных высокоэффективных представителей HEDM.

В настоящей работе с использованием современных эволюционных алгоритмов удалось обнаружить новую метастабильную трехмерную кристаллическую фазу азота, устойчивую в отсутствии внешнего давления. Детально описаны ее геометрические, электронные, фононные, механические и энергетические свойства. Проведено сопоставление основных свойств обнаруженной фазы азота с известными в литературе и теоретически устойчивыми при низких давлениях азотными структурами cg-N, TrigN и Pccn.

Методика расчета. Для поиска и предсказания новых азотных структур использовался эволюционный алгоритм, реализованный в программе USPEX [23–25]. Эволюционный алгоритм запускался для периодической ячейки кристалла, содержащей 16 атомов, в диапазоне давлений 20–40 ГПа.

Расчеты энергетических, механических, электронных и фононных свойств кристаллических структур при различных значениях внешнего гидростатического давления проводились в рамках теории функционала плотности с использованием базиса плоских волн в программе Quantum ESPRESSO 6.4.1 [26, 27]. При проведении расчетов использовались обменно-корреляционный функционал PBEsol, сохраняющий норму псевдопотенциала [28], энергия обрезания составляла 90 Ry. В обратном пространстве использовалась сетка с расстоянием между точками, меньшем, чем 0.025 Å^{-1} по каждой из координат.

Для вычисления упругих постоянных к отрелаксированной кристаллической структуре при заданном значении внешнего гидростатического давления прикладывались малые относительные деформации $\delta = 0.005$. Затем выполнялась релаксация атомных координат для фиксированной деформированной ячейки кристалла. Расчет тензора упругости C_{iklm} проводился из соотношения между тензором напряжений σ_{ik} и тензором деформаций u_{lm} в области действия закона Гука: $\sigma_{ik} = C_{iklm} \cdot u_{lm}$. Учет симметрии кристаллической решетки позволяет существенно уменьшить число независимых упругих постоянных. Кристаллы, обладающие гексагональной симметрией, описываются 5 упругими постоянными: C_{11}, C_{12}, C_{13}, C_{33}, C_{44}, при этом $C_{66} = (C_{11} - C_{12})/2$.

Результаты. В результате использования эволюционного алгоритма в диапазоне давлений 20–40 ГПа была предсказана новая азотная структура, полностью основанная на связях первого порядка. Обнаруженная фаза с точностью до 10^{-6} Å имеет симметрию P-62c. Ее элементарная ячейка имеет гексагональную кристаллическую решетку и содержит 8 атомов азота, расположенных в виде двух плоских Y-образных элементов, состоящих из 4 атомов каждый. Элементарная ячейка предсказанного кристалла, а также его суперъячейки $1 \times 2 \times 3$ и $3 \times 3 \times 3$ представлены на рис. 1.

В Y-образном элементе длина связи между атомами одинакова, l_0 (на рис. 1 изображена черным цветом) и угол между связями составляет 120° и не зависит от давления. Между собой Y-образные элементы соединяются связью l_1 (на рис. 1 изображена синим цветом), отличной от l_0, при этом углы α (угол между атомами 1, 2, 3, а также атомами 2, 3, 4, отмеченными на рис. 1b) и β (угол между атомами 3, 2, 5, отмеченными на рис. 1b) зависят от давления. Значения l_0, l_1, α и β при различных давлениях приведе-

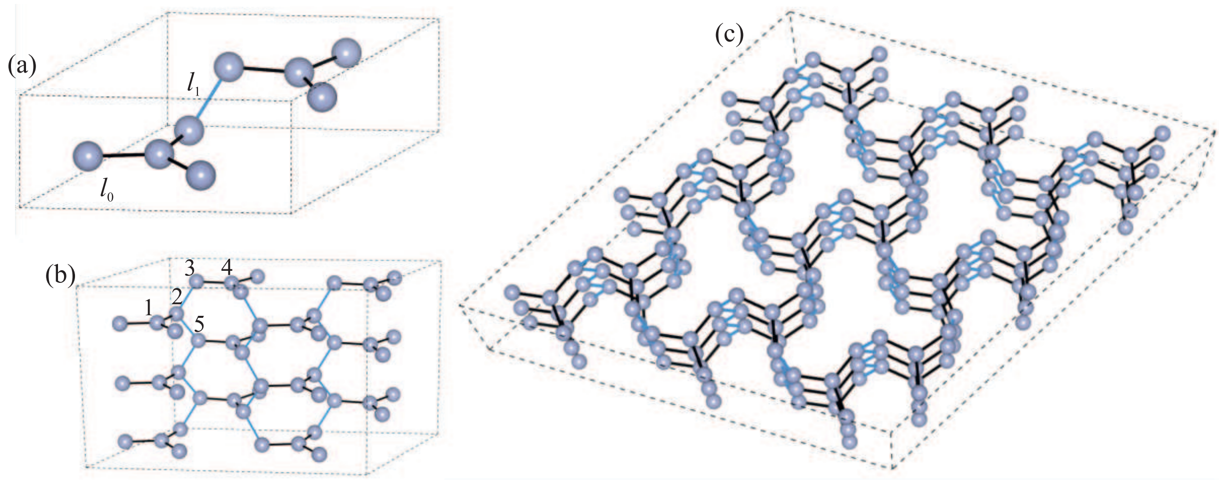

Рис. 1. (Цветной онлайн) Геометрия кристаллической решетки азотной фазы P-62c: (a) – элементарная ячейка; (b) – суперъячейка $1\times2\times3$; (c) – суперъячейка $3\times3\times3$. Синими линиями изображены связи с длиной l_1, черными линиями – связи с длиной l_0

Таблица 1. Геометрические параметры структуры P-62c в диапазоне давлений $P = 0 \div 40$ ГПа

Параметр	$P = 0$ ГПа	$P = 10$ ГПа	$P = 20$ ГПа	$P = 30$ ГПа	$P = 40$ ГПа
l_0, Å	1.38986	1.38071	1.37280	1.36570	1.35919
l_1, Å	1.44407	1.42873	1.41620	1.40545	1.39599
α, °	117.4717	116.8605	116.4134	116.0652	115.7827
β, °	107.8126	108.0062	108.1802	108.3359	108.4744

ны в табл. 1. В отличии от фазы P-62c, элементарная ячейка cg-N содержит 4 атома, а связи между атомами характеризуются всего двумя параметрами: длиной связи l и углом между связями γ. Значения l и γ при различных значениях внешнего давления приведены в табл. 2. Структура cg-N более однородна по длине и ориентации связей атомов азота в сравнении со структурой P-62c.

Для того, чтобы кристаллическая структура была устойчивой, необходимо, чтобы (а) все ее фононные моды имели положительные частоты для всех волновых векторов (динамическая устойчивость) и (б) выполнялся критерий механической устойчивости кристаллической решетки. При наличии внешнего гидростатического давления и выбранном методе определения тензора упругости (см. раздел “Методика расчета”) для гексагональной решетки условия механической устойчивости имеют вид [29]:

$$C_{44} > 0;\ C_{11} > C_{12};\ \ \frac{C_{33}}{2}(C_{11} + C_{12}) > C_{13}^2. \qquad (1)$$

Рассчитанные фононные спектры и плотности числа фононных состояний (PhDOS) для фазы P-62c в интервале давлений от 0 до 60 ГПа показали, что мнимые частоты в спектре появляются при давлениях, начиная от 40 ГПа и выше. Представленные на рис. 2a фононный спектр и PhDOS демонстрируют динамическую устойчивость азотной фазы P-62c при отсутствии внешнего давления. Полученные зависимости упругих постоянных от давления для структуры азота P-62c изображены на рис. 2b. Видно, что при давлении порядка 53 ГПа упругая постоянная C_{12} становится больше, чем C_{11}, что согласно критерию (1) означает нарушение механической устойчивости для данной кристаллической решетки. Таким образом, необходимое и достаточное условие устойчивости фазы P-62c выполняется для давлений, меньших 40 ГПа.

Для описания механических свойств фазы P-62c были рассчитаны модули упругости (модуль объемного сжатия K, модуль Юнга E, модуль сдвига G) и коэффициент Пуассона n. Их зависимости от давления приведены на рис. 3. Отметим, что модуль объемного сжатия практически линейно возрастает при увеличении давления, а модуль Юнга, модуль сдвига и коэффициент Пуассона достигают максимального значения при давлениях порядка 20, 15 и 40 ГПа соответственно. Отметим, что фаза cg-N характеризуется большим сопротивлением сжатию (предсказываемые значения ее модуля объемного сжатия при

Таблица 2. Геометрические параметры структуры cg-N в диапазоне давлений $P = 0 \div 40$ ГПа

Параметр	$P = 0$ ГПа	$P = 10$ ГПа	$P = 20$ ГПа	$P = 30$ ГПа	$P = 40$ ГПа
l, Å	1.40050	1.39074	1.38229	1.37484	1.36815
γ, °	114.1870	113.7371	113.3192	112.9300	112.5667

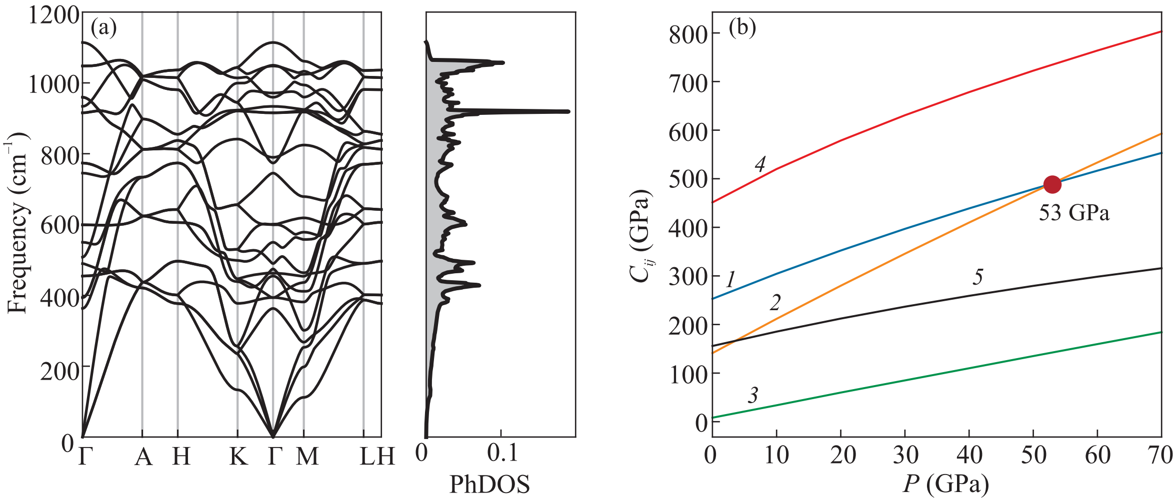

Рис. 2. (Цветной онлайн) (a) – Фононный спектр и плотность числа фононных состояний для фазы P-62c при нулевом давлении. (b) – Зависимость упругих постоянных от давления для кристаллической структуры азота P-62c: *1* – C_{11}, *2* – C_{12}, *3* – C_{13}, *4* – $C_{33}/2$, *5* – C_{44}

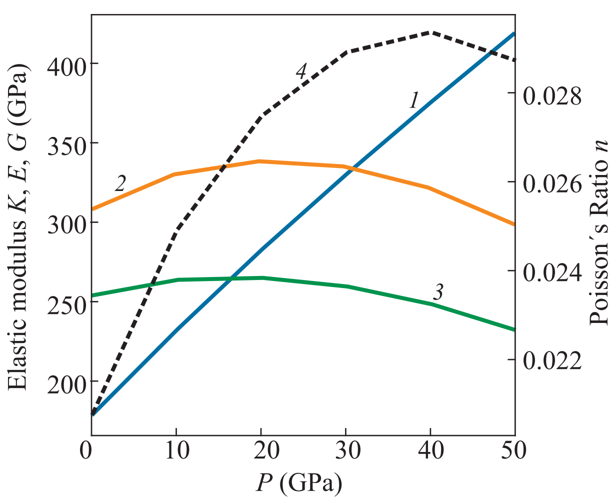

Рис. 3. (Цветной онлайн) Зависимость модулей упругости (*1* – K, *2* – E, *3* – $2G$) и коэффициента Пуассона n (кривая *4*, штриховая линия, правая ось Y) от давления для кристаллической структуры азота P-62c

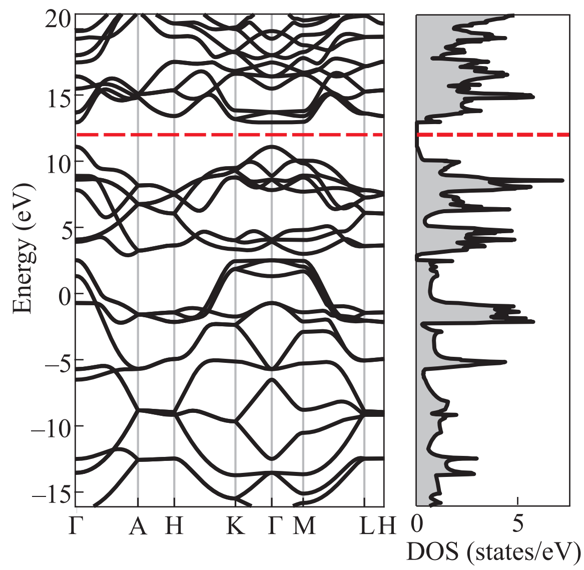

Рис. 4. (Цветной онлайн) Электронная зонная структура и плотность числа электронных состояний (DOS) для фазы P-62c при давлении $P = 0$ ГПа. Красной пунктирной линией на рисунке отмечена энергия Ферми

нулевом давлении лежат в диапазоне 300–340 ГПа [30]) по сравнению с фазой P-62c.

На рисунке 4 представлены электронные зонная структура и плотность числа состояний для фазы P-62c при нулевом давлении. Исходя из представленных данных, кристаллическая фаза азота P-62c может быть отнесена к классу прямозонных полупроводников с шириной запрещенной зоны $E_g = 1.85$ эВ в отсутствии давления.

Представляет интерес сопоставление электронных и энергетических свойств новой фазы P-62c с ранее предсказанными фазами cg-N, Pccn, TrigN, также устойчивыми в отсутствии внешнего давления. Сравнение ширины запрещенной зоны E_g данных азотных структур (см. рис. 5) показывает, что в диапазоне $P = 0 \div 40$ ГПа величина E_g для всех фаз принимает наименьшее значение при нулевом давлении и с ростом давления увеличивается. Фаза cg-N проявляет себя как изолятор и имеет существенно большую ширину запрещенной зоны ~ 4 эВ по сравнению с другими рассматриваемыми фазами азота. Ширина запрещенной зоны структуры P-62c больше, чем для структур Pccn и TrigN во всем исследованном интервале давлений. Изображенные также на рис. 5 зависимости объема V_0, приходящегося на один атом, демонстрируют, что наименьшим объемом обладает фаза Pccn, а наибольшим – фаза TrigN. При давлении ≈ 18 ГПа фазы P-62c и cg-N имеют одинаковое значение V_0, при этом при меньших давлениях большим объемом на один атом обладает фаза P-62c, а при больших давлениях – структура cg-N.

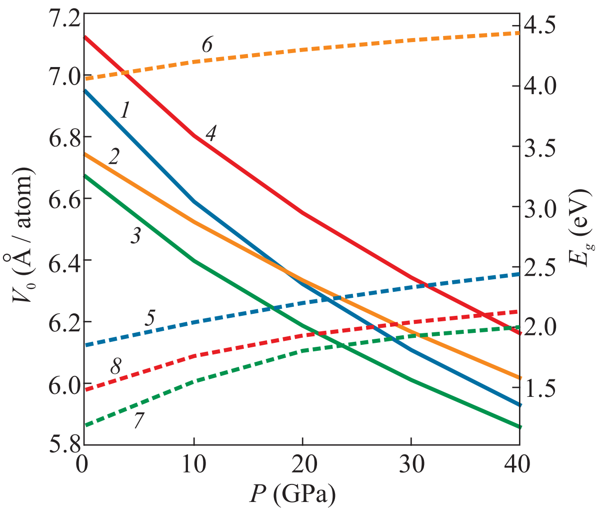

Рис. 5. (Цветной онлайн) Зависимости объема V_0, приходящегося на один атом (левая ось Y, сплошные кривые), и ширины запрещенной зоны E_g (правая ось Y, штриховые кривые) от давления для 4 устойчивых азотных структур: *1* и *5* – P-62c; *2* и *6* – cg-N; *3* и *7* – Pccn; *4* и *8* – TrigN

На рисунке 6a представлен график зависимости от давления разницы в энтальпии между устойчивыми при $P = 0 \div 40$ ГПа азотными структурами и Гош фазой азота cg-N: $\Delta H = H_X(P) - H_{\text{cg-N}}(P)$, где X = P-62c, Pccn, TrigN. Гош фаза азота обладает наименьшей энтальпией среди других фаз при низких давлениях, при этом новая фаза P-62c

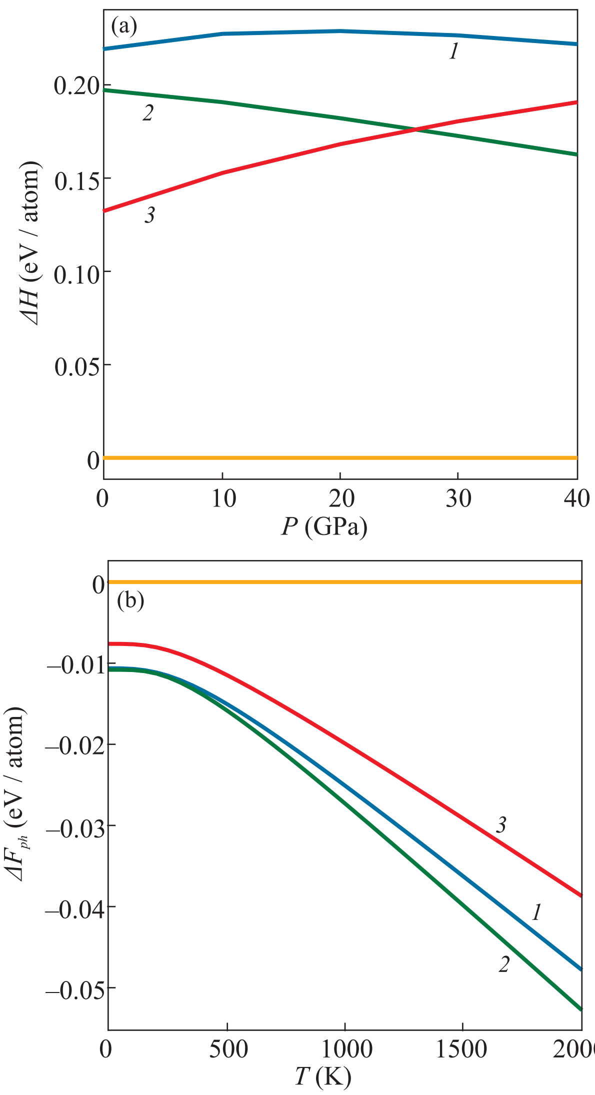

Рис. 6. (Цветной онлайн) (a) – Разница в энтальпии между фазами азота P-62c (*1*), Pccn (*2*), TrigN (*3*) и фазой cg-N как функция внешнего гидростатического давления. (b) – Разница в фононной свободной энергии между фазами азота P-62c (*1*), Pccn (*2*), TrigN (*3*) и фазой cg-N как функция температуры

обладает наибольшей энтальпией, а следовательно, имеет потенциал к большему запасанию энергии по сравнению с другими азотными структурами. Стоит отметить, что фазы P-62c, Pccn и TrigN имеют близкие значения энтальпии: разница в энтальпии между этими фазами не превышает 0.1 эВ/атом во всем рассматриваемом интервале давлений. Все рассматриваемые фазы являются метастабильными относительно молекулярного азота для рассматриваемой области низких давлений. Расчет фононной свободной энергии в квазигармоническом приближении при нулевом давлении и различных значениях температуры (см. рис. 6b) показывает, что учет фононного вклада не изменит соотношения между фазами азота на энергетической диаграмме, представленной на рис. 6a. Энерговыделение при распаде фазы P-62c в отсутствии внешнего давления на молекулы азота, оцениваемое по формуле $\Delta E = E(\text{P-62c})/N_{at} - E(N_2)/2$, где $E(\text{P-62c})$ и $E(N_2)$ – полные энергии структуры P-62c и молекулы азота N_2 соответственно; N_{at} – полное число атомов в рассматриваемой ячейке структуры P-62c, составляет $\Delta E = 1.42$ эВ/атом.

Заключение. В данной работе теоретически предсказано существование метастабильной односвязной кристаллической фазы азота с симметрией P-62c. Данная фаза является прямозонным полупроводником и способна запасать наибольшее количество энергии среди всех предсказанных на данный момент азотных кристаллов в области низких давлений. Данная структура немолекулярного азота обладает всеми необходимыми признаками динамической (по фононному спектру) и механической (по модулям упругости) устойчивости объемной среды при давлениях, меньших 40 ГПа, в том числе при нулевом значении давления. Во всем интервале устойчивости по давлению фаза P-62c является метастабильной, поэтому для ее синтеза необходим поиск новых методов, не требующих приложения высоких давлений. Одним из дальнейших направлений работы является исследование синтеза подобных структур через возбужденные состояния (см., например, [31]).

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (проект государственного задания # 0723-2020-0036).

1. P. C. Samartzis and A. M. Wodtke, Int. Rev. Phys. Chem. **25**(4), 527 (2006).
2. H. Krause, *New Energetic Materials*, John Wiley & Sons, Ltd, Weinheim, Germany (2005).
3. U. R. Nair, R. Sivabalan, G. M. Gore, M. Geetha, S. N. Asthana, and H. Singh, Combust. Explos. Shock Waves **41**, 121 (2005).
4. N. N. Degtyarenko, K. P. Katin, and M. M. Maslov, Phys. Solid State **56**, 1467 (2014).
5. K. P. Katin and M. M. Maslov, J. Phys. Chem. Solids **108**, 82 (2017).
6. C. Mailhiot, L. H. Yang, and A. K. McMahan, Phys. Rev. B **46**(22), 14419 (1992).
7. M. M. G. Alemany and J. L. Martins, Phys. Rev. B **68**, 024110 (2003).
8. W. D. Mattson, D. Sanchez-Portal, S. Chiesa, and R. M. Martin, Phys. Rev. Lett. **93**, 125501 (2004).
9. F. Zahariev, A. Hu, J. Hooper, F. Zhang, and T. Woo, Phys. Rev. B **72**, 214108 (2005).
10. A. R. Oganov and C. W. Glass, J. Chem. Phys. **124**, 244704 (2006).
11. F. Zahariev, J. Hooper, S. Alavi, F. Zhang, and T. K. Woo, Phys. Rev. B **75**, 140101(R) (2007).
12. J. Kotakoski and K. Able, Phys. Rev. B **77**, 144109 (2008).
13. Y. Ma, A. R. Oganov, Z. Li, Y. Xie, and J. Kotakoski, Phys. Rev. Lett. **102**, 065501 (2009).
14. J. Sun, M. Martinez-Canales, D. D. Klug, C. J. Pickard, and R. J. Needs, Phys. Rev. Lett. **111**, 175502 (2013).
15. A. A. Adeleke, M. J. Greschner, A. Majumdar, B. Wan, H. Liu, Z. Li, H. Gou, and Y. Yao, Phys. Rev. B **96**, 224104 (2017).
16. S. V. Bondarchuk and B. Minaev, Phys. Chem. Chem. Phys. **19**, 6698 (2017).
17. K. S. Grishakov, K. P. Katin, M. A. Gimaldinova, and M. M. Maslov, Lett. Mater. **9**(3), 366 (2019).
18. M. I. Eremets, A. G. Gavriliuk, N. R. Serebryanaya, I. A. Trojan, D. A. Dzivenko, R. Boehler, H. K. Mao, and R. J. Hemley, J. Chem. Phys. **121**(22), 11296 (2004).
19. D. Laniel, B. Winkler, T. Fedotenko, A. Pakhomova, S. Chariton, V. Milman, V. Prakapenka, L. Dubrovinsky, and N. Dubrovinskaia, Phys. Rev. Lett. **124**, 216001 (2020).
20. D. Tomasino, M. Kim, J. Smith, and C.-S. Yoo, Phys. Rev. Lett. **113**, 205502 (2014).
21. D. Laniel, G. Geneste, G. Weck, M. Mezouar, and P. Loubeyre, Phys. Rev. Lett. **122**, 066001 (2019).
22. E. M. Benchafia, Z. Yao, G. Yuan, T. Chou, H. Piao, X. Wang, and Z. Iqbal, Nat. Commun. **8**, 930 (2017).
23. A. R. Oganov and C. W. Glass, J. Chem. Phys. **124**, 244704 (2006).
24. A. R. Oganov, A. O. Lyakhov, and M. Valle, Acc. Chem. Res. **44**, 227 (2011).
25. A. O. Lyakhov, A. R. Oganov, H. T. Stokes, and Q. Zhu, Comput. Phys. Commun. **184**, 1172 (2013).
26. P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini et al. (Collaboration), J. Phys.: Condens. Matter **21**, 395502 (2009).
27. P. Giannozzi, O. Andreussi, T. Brumme et al. (Collaboration), J. Phys.: Condens. Matter **29**, 465901 (2017).
28. M. J. van Setten, M. Giantomassi, E. Bousquet, M. J. Verstraete, D. R. Hamann, X. Gonze, and G.-M. Rignanese, Comput. Phys. Commun. **226**, 39 (2018).
29. G. Grimvall, B. Magyari-Köpe, V. Ozoliņš, and K. A. Persson, Rev. Mod. Phys. **84**, 945 (2012).
30. M. I. Eremets, A. G. Gavriliuk, N. R. Serebryanaya, I. A. Trojan, D. A. Dzivenko, R. Boehler, H. K. Mao, and R. J. Hemley, J. Chem. Phys. **121**, 11296 (2004).
31. V. F. Elesin, N. N. Degtyarenko, K. S. Pazhitnykh, and N. V. Matveev, Russian Physics Journal **52**(11), 1224 (2009).