

## ХІМІЧНІ НАУКИ

**Бондарчук С.В.**

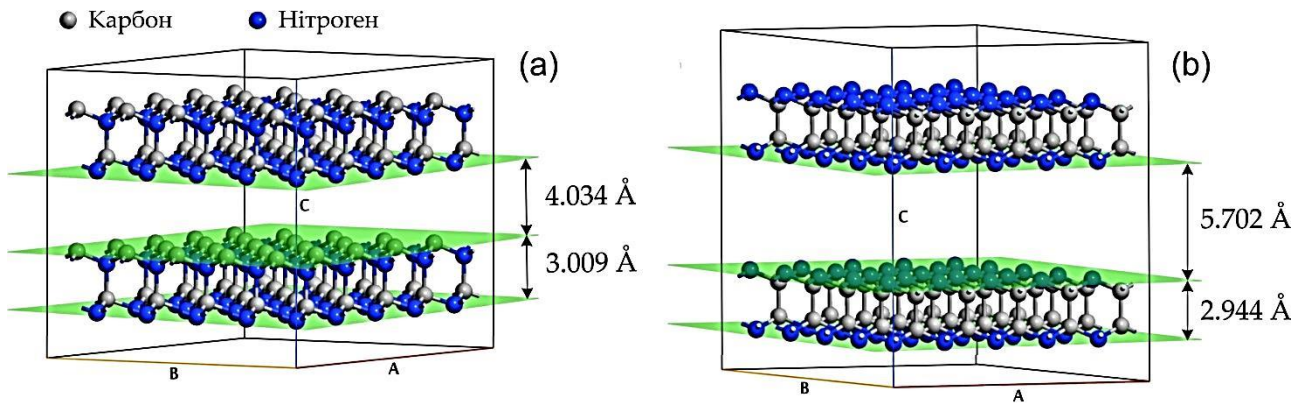
*кандидат хімічних наук,  
Черкаський національний університет  
імені Богдана Хмельницького*

### **ТЕОРЕТИЧНЕ ПЕРЕДБАЧЕННЯ НОВИХ ШАРУВАТИХ ІЗОМЕРНИХ КАРБОН-НІТРОГЕНОВИХ СТРУКТУР СТЕХІОМЕТРІЇ C<sub>2</sub>N<sub>2</sub> І АНАЛІЗ ЇХ МЕХАНІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ**

Останнім часом сполуки з високим вмістом Нітрогену привертають все більш зростаючу увагу дослідників завдяки унікальним властивостям матеріалів на їх основі, зокрема енергоємності [1]. Проте, через надзвичайно високу міцність молекули N≡N (954 кДж/моль), одержання алотропних модифікацій Нітрогену з одинарними зв'язками у скелеті є вкрай складним. Тому на сьогодні експериментально підтвердженою є лише кристалічна *гош*-структура (cg-N), яка за кімнатної температури є метастабільною вище 42 ГПа [2].

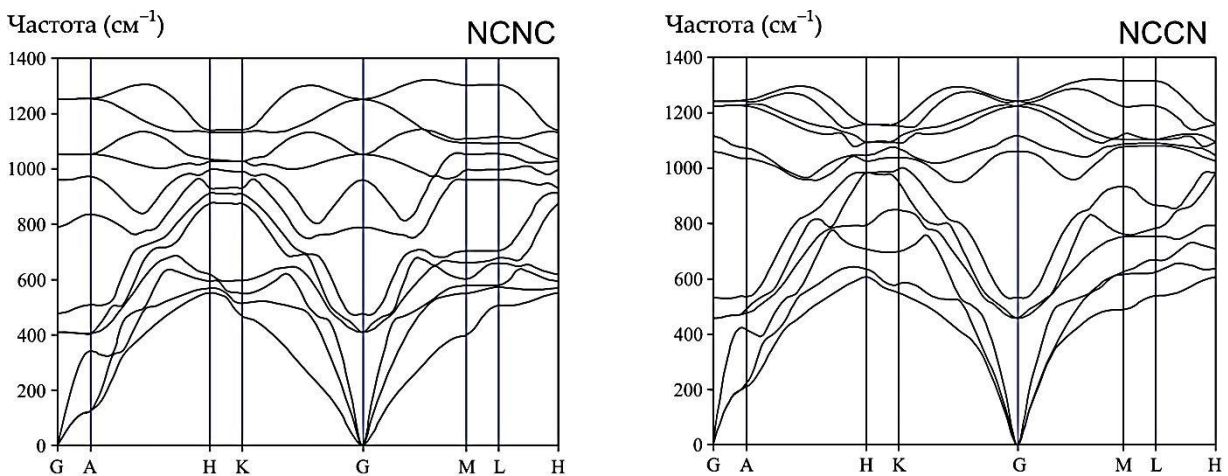
Зважаючи на це, перспективним видається введення у нітрогеновий скелет атомів Карбону, що має достатньо підвищити механічну міцність одержаних структур для їх стійкості за нормальних умов. З цією метою нами були проведені розрахунки двох ізомерних структур стехіометрії C<sub>2</sub>N<sub>2</sub> методом зберігаючого норму псевдопотенціалу у базисі плоских хвиль. Для розрахунків був використаний функціонал PBE з поправкою на дисперсійні взаємодії Ткаченко-Шеффлера (PBE-TS) та енергією усічення 1000 еВ (73 Ry), окрім розрахунків модулів пружності, для яких був застосований функціонал PBESOL (PBE for Solids). Розбиття зони Бріллюена проводили методом Монкхорста-Пака з щільністю сітки 16 × 16 × 6 (0.03 1/Å). Критерій збіжності був заданий на межі 2 × 10<sup>-6</sup> еВ/атом. Розрахунки проводили методом CASTEP імплементованим у програмний комплекс Materials Studio 7.0 [3].

В результаті розрахунків були одержані дві структури тригональної симетрії NCNC та NCCN просторової групи P3m1 (рис. 1). З урахуванням обмежень за симетрією, нееквівалентні структурні параметри асиметричної комірки є наступними:  $a = 2.404 \text{ \AA}$  і  $c = 6.165 \text{ \AA}$  (NCNC) та  $a = 2.405 \text{ \AA}$  і  $c = 8.302 \text{ \AA}$  (NCCN). З'єднуючись між собою, елементарні комірки утворюють клітки, за формою подібні до алмазу. Проте розподіл електронної густини в даному випадку не є настільки симетричним, тому механічна міцність у напрямках  $a$  та  $b$  очікується меншою ніж у алмазу.



**Рис. 1. Розміщення шарів у досліджуваних ізомерних структурах NCNC (a) та NCCN (b)**

З метою перевірки коливальної стійкості даних структур ми провели розрахунки частот коливання у ряді високосиметричних точок зони Бріллюена. Графічно результати зображені на рис. 2. Як можна бачити з даного рисунку всі три акустичні вітки проявляють позитивні значення частот, що свідчить про фазову стабільність досліджуваних матеріалів. Поблизу Г-точки акустичні вітки зберігають лінійність, при чому у випадку NCCN відмічається виродження, що свідчить про близькість значень швидкості звуку в даних напрямках.



**Рис. 2. Залежність частоти коливань від квазіімпульсу у досліджуваних ізомерних карбон-нітрогенових структурах**

З метою дослідження механічних властивостей даних ізомерних структур, нами були проведені розрахунки їх модулів пружності. Одержані значення констант пружної податливості ( $S_{ij}$ ) наведені у таблицях 1 та 2. Використовуючи нижченаведену формулу [4], нами були одержані тривимірні контури модуля Юнга для досліджуваних структур (рис. 3).

$$\begin{aligned} \frac{1}{E} &= (\sin \theta \cos^4 \varphi) S_{11} + 2(\sin \theta \cos^2 \varphi)(\sin \theta \sin^2 \varphi) S_{12} + 2(\sin \theta \cos^2 \varphi)(\cos^2 \theta) S_{13} + \\ &= (\sin \theta \sin^2 \varphi) S_{22} + 2(\sin \theta \sin^2 \varphi)(\cos^2 \theta) S_{23} + (\cos^4 \varphi) S_{33} + (\sin \theta \sin^2 \varphi)(\cos^2 \theta) S_{44} + \\ &= (\sin \theta \cos^2 \varphi)(\cos^2 \theta) S_{55} + (\sin \theta \cos^2 \varphi)(\sin \theta \sin^2 \varphi) S_{66} \end{aligned}$$

Одержані результати показують сильну анізотропію значень модуля Юнга (рис. 3). У еквівалентних за симетрією напрямках  $\{100\} \equiv \{010\}$  значення становить 828.22 ГПа (NCNC) та 569.76 ГПа (NCCN), тоді як у напрямку  $\{001\}$  дане значення складає 20.31 ГПа та 5.00 ГПа для даних структур відповідно.

Таблиця 1

Розраховані константи пружної податливості  $S_{ij}$  (1/ГПа) для NCNC

$S_{ij}$	1	2	3	4	5	6
1	0.0012074	-0.0001260	-0.0000339	-0.0003263	0.0000000	0.0000000
2	-0.0001260	0.0012074	-0.0000339	0.0003263	0.0000000	0.0000000
3	-0.0000339	-0.0000339	0.0492264	0.0000000	0.0000000	0.0000000
4	-0.0003263	0.0003263	0.0000000	0.0238553	0.0000000	0.0000000
5	0.0000000	0.0000000	0.0000000	0.0000000	0.0238553	-0.0006527
6	0.0000000	0.0000000	0.0000000	0.0000000	-0.0006527	0.0026668

Таблиця 2

Розраховані константи пружної податливості  $S_{ij}$  (1/ГПа) для NCCN

$S_{ij}$	1	2	3	4	5	6
1	0.0017551	-0.0001436	-0.0046580	-0.0019742	0.0000000	0.0000000
2	-0.0001436	0.0017551	-0.0046580	0.0019742	0.0000000	0.0000000
3	-0.0046580	-0.0046580	0.2001324	0.0000000	0.0000000	0.0000000
4	-0.0019742	0.0019742	0.0000000	0.0427930	0.0000000	0.0000000
5	0.0000000	0.0000000	0.0000000	0.0000000	0.0427930	-0.0039484
6	0.0000000	0.0000000	0.0000000	0.0000000	-0.0039484	0.0037975

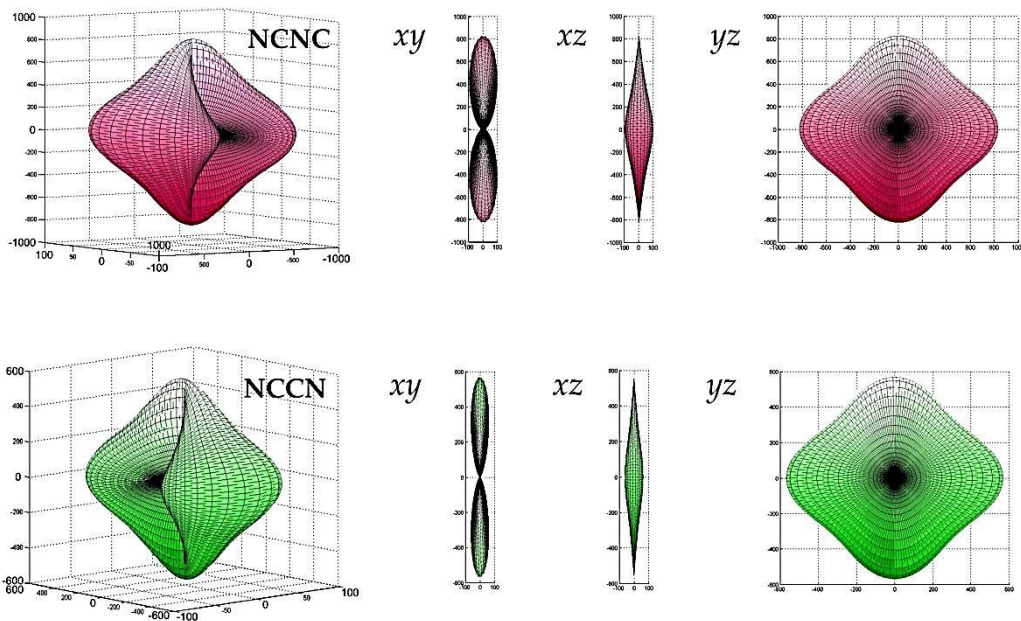


Рис. 3. Трьохвимірне представлення модуля Юнга та профілі його перетину у трьох площинах

Таким чином, за механічною міцністю у площині шарів, ізомер NCNC є міцнішим більшості матеріалів і практично не поступається графену, для якого це значення є близьким до 1 ТПа [5]. Водночас завдяки шаруватій природі, міцність у напрямку  $\{001\}$  є незначною, що нагадує графіт. Тому, важливим є проведення подальших розрахунків для оцінки енергії відшаровування та порівняння її з графітом. Це очевидно можливо при оцінці енергії міжмолекулярних взаємодій, що можна реалізувати за допомогою QTAİM-аналізу асиметричної комірки та визначення енергії міжшарових зв'язків за формулою Еспінози [6].

### Список використаних джерел:

1. High Energy Density Materials, Structure and Bonding / T. M. Klapötke (Ed.). – Berlin: Springer, 2007. – 286 p.
2. Polymerization of nitrogen in sodium azide / M. I. Eremets, M. Yu. Popov, I. A. Trojan [et al.] // J. Chem. Phys. – 2004. – Vol. 120. – P. 10618-10623.
3. Materials Studio (Version 7.0) [Електронний ресурс] / Accelrys, Inc., San Diego, CA, 2013. – Режим доступу до програми: <http://www.accelrys.com/>.
4. Nye J. F. Physical properties of crystals / J. F. Nye. – Oxford: Oxford University Press Inc., 1985. – 329 p.
5. Liu F. Ab initio calculation of ideal strength and phonon instability of graphene under tension / F. Liu, P. Ming, J. Li // Phys. Rev. B – 2007. – Vol. 76, № 6. – P. 064120.
6. Espinosa E. Hydrogen bond strengths revealed by topological analyses of experimentally observed electron densities / E. Espinosa, E. Molins, C. Lecomte // Chem. Phys. Lett. – 1998. – 285, № 3-4. – P. 170-173.

**Рублева Е.Д.**

*кандидат химических наук,  
научный сотрудник НИИ Гальванохимии;*

**Банник Н.Г.**

*кандидат технических наук, доцент,  
Украинский государственный химико-технологический университет*

## **АДСОРБЦИОННЫЕ И ИНГИБИТОРНЫЕ СВОЙСТВА ФОСФОМЕТИЛИРОВАННОГО ПОЛИГЕКСАМЕТИЛЕНГУАНИДИНА В ПРИСУТСТВИИ $Zn^{2+}$ -ИОНОВ ПРИ КОРРОЗИИ НИЗКОУГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ В НЕЙТРАЛЬНОЙ СРЕДЕ**

В системах оборотного водоснабжения в качестве конструкционного материала широко применяют низкоуглеродистую сталь, которая может подвергаться коррозии и солеотложению, что в конечном итоге приводит к снижению эффективности работы оборудования и выходу его из строя. Для повышения эксплуатационных свойств низкоуглеродистой стали и снижения коррозионных разрушений рекомендуется применение органических