

На правах рукописи

ЗАЙЦЕВ СТАНИСЛАВ АЛЕКСАНДРОВИЧ

**МОДЕЛИРОВАНИЕ МОЛЕКУЛЯРНО-СТРУКТУРИРОВАННЫХ
КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СИСТЕМ МЕТОДАМИ DFT:
СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА**

Специальность

02.00.04 – физическая химия

Автореферат диссертации
на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Ростов-на-Дону

2019

Работа выполнена на базе научно-исследовательского института физической и органической химии Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Южный федеральный университет» при финансовой поддержке Министерства высшего образования и науки (соглашение № 14.Y26.31.0016 от 09.02.2017 и грант № 4.844.2017/ПЧ).

Научный руководитель: Доктор химических наук, профессор, главный научный сотрудник
Миняев Руслан Михайлович
Южный федеральный университет (г. Ростов-на-Дону)

Официальные оппоненты: Доктор химических наук, профессор кафедры Общей химии и технологии силикатов
Таланов Валерий Михайлович
Южно-Российский государственный политехнический университет имени М.И. Платова (г. Новочеркасск)
Кандидат химических наук, старший научный сотрудник
Милов Алексей Александрович
Южный научный центр РАН (г. Ростов-на-Дону)

Ведущая организация: Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Российский университет Дружбы Народов» (г. Москва)

Защита состоится «15» мая 2019 г. в 15-45 часов на заседании диссертационного совета Д 212.208.14 при Южном федеральном университете по адресу: 344090, г. Ростов-на-Дону, пр. Стачки, д. 194/2, НИИ физической и органической химии ЮФУ, конференц-зал.

С диссертацией можно ознакомиться в Зональной научной библиотеке Южного федерального университета по адресу: г. Ростов-на-Дону, ул. Зорге, д. 21-Ж, 2 этаж.

Ваш отзыв в двух экземплярах, скрепленный гербовой печатью, просим направить по адресу: 344090, г. Ростов-на-Дону, пр. Стачки, д. 194/2, НИИ физической и органической химии ЮФУ, ученому секретарю диссертационного совета Д 212.208.14 Морковнику Анатолию Савельевичу (e-mail: asmork2@ipoc.rsu.ru).

Автореферат разослан « » _____ 2019 г.

Ученый секретарь диссертационного совета
доктор химических наук _____

Морковник А. С.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. Исследования, проводимые в последние годы в микро- и нанообласти, нацелены на поиск новых полифункциональных материалов с заведомо известными свойствами и точно регулируемыми характеристиками. Постоянное развитие науки и техники требует создания принципиально новых материалов на основе элементов второго и третьего периодов Периодической таблицы. Такой подход сопровождается замещением металл-содержащих материалов разнообразными более легкими композитными аналогами с меньшим присутствием металлов или вообще с их отсутствием.

Многочисленные исследования прошлого столетия в области металлоорганических комплексов привели к получению ряда одномерных структур, содержащих непосредственную связь между атомами металла в цепи, достигающей десяти атомов. Данные работы способствовали созданию теории протяженных цепей, состоящих из атомов металла (Theory of an extended metal atom chains ТЕМАС). Химия неметаллов не имела такого широкого развития в данной области, тем не менее исследования показали возможное существование различных борных, углеродных и кремниевых одномерных систем. Результаты последних исследований показали стабильность протяженных линейных цепочек из атомов серы и селена. В своей работе авторы предложили новую теорию протяженных неметаллических цепей (Theory of an extended nonmetal chains) по аналогии с ТЕМАС [A1].

Интенсивное изучение двумерных материалов связано с наличием свойств, обещающих прорыв в дальнейшей миниатюризации электронных приборов и создании новых высокопрочных материалов. Теоретическое моделирование, а позже и синтез, показали возможность существования графена, графана и силицена. Исследователи полагают, что такая кремниевая аллотропная модификация должна продлить жизнь закону Мура. Особое внимание уделяется поиску новых аллотропных модификаций элементов третьей группы периодической системы. Так результаты теоретического моделирования показали, что борные листы моноатомной толщины обладают достаточно высокой температурой перехода в сверхпроводящее состояние $\sim 10\text{--}20\text{ K}^\circ$.

Открытие трехмерной тетраэдрической структуры Т-углерода, полученной на основе решетки алмаза, привело к уменьшению ширины запрещенной зоны до 3.00 эВ по сравнению с решеткой алмаза, что характеризует Т-углерод как прямозонный полупроводник. По такому же принципу предсказана сверхлегкая форма алюминия, плотность которого значительно уменьшается до 0.61 г/см^3 .

Целью диссертационной работы было исследование новых одномерных, двумерных и трехмерных систем на основе элементов второго и третьего периода периодической системы. В качестве строительных блоков, использованных при построении таких систем, выступали

структурные мотивы, стабильные в молекулярном состоянии и предполагающие неординарные свойства в полимерном состоянии. Для достижения поставленных целей необходимо было решить следующие **задачи**:

- Определить стабильную форму исследуемых структур с помощью рассчитанного спектра колебательных частот, а также фононного спектра;
- Определить природу связей в системах с помощью NBO анализа;
- Изучить свойства электропроводимости с помощью рассчитанной электронной зонной структуры;
- Рассчитать механические и физические свойства;

Объектами исследования были выбраны следующие системы:

- Протяженные неметаллические цепочки на основе галогенидов фосфора;
- Протяженные ленты на основе тетраэдров бора и алюминия;
- Графаноподобные поверхности на основе борных и алюминиевых тетраэдров;
- Трехмерные кристаллические структуры с ГЦК-решеткой алмаза, где атомы углерода замещались тетраэдрами бора и алюминия;
- Двумерные кристаллы на основе 1,6-клозо-карборанов с различными заместителями при апикальном атоме.

Методы исследования. Квантово-химические расчёты для данного исследования были выполнены на вычислительных кластерах Научно-исследовательского института физической и органической химии Южного федерального университета «Silver» и «Black». Расчеты методами теории функционала плотности (DFT) в супермолекулярном приближении проводились с помощью квантово-химического пакета Gaussian 16. Для квантово-химического моделирования идеальных кристаллических структур различной размерности, с наложением периодических граничных условий, применялся программный пакет VASP. Графические изображения молекулярных форм, представленные на рисунках, получены при помощи программы ChemCraft и Vesta.

Научная новизна. Впервые теоретически исследованы новые возможные протяженные цепочки фторида и хлорида фосфора. Было показано, что предсказанные структуры являются метастабильными. Расчеты в супермолекулярном подходе показали, что цепочки обладают барьером диссоциации ~ 10 ккал/моль, который слабо зависит от длины цепи. Полимерные цепи могут существовать как в линейном виде, так и в спиральной конформации, являющейся глобальным минимумом на поверхности потенциальной энергии (ППЭ).

Предсказанные многослойные двумерные структуры с тетраэдровыми мотивами обладают динамической стабильностью, что подтверждается отсутствием дисперсионных кривых в мнимой области фононного спектра. При этом установлено, что динамическая устойчивость

возникает при количестве слоев выше семи. В случае клозо-карборановых поверхностей предсказанные системы обладают устойчивостью уже при однослойном строении.

Переход от двумерных листов к трехмерным кристаллическим структурам с тетраэдрическим строением узла решетки позволяет предсказать новые аллотропные модификации соответствующих элементов, обладающих неординарными свойствами.

Апробация результатов. Материалы по исследованию были представлены на: Smart nanomaterials and X-rays Optics 2015, (Ростов-на-Дону, 2015); XII Международном семинаре по магнитному резонансу (спектроскопия, томография и экология) (Ростов-на-Дону, 2015); XI ежегодной научной конференции студентов и аспирантов базовых кафедр ЮНЦ РАН (Ростов-на-Дону, 2015); XXIII Международной молодежной научной конференции Ломоносов (Москва, 2016); XII ежегодной научной конференции студентов и аспирантов базовых кафедр ЮНЦ РАН (Ростов-на-Дону, 2016); The 6th International School for Young Researchers "Smart Nanomaterials" (Ростов-на-Дону, 2017); XIV ежегодной научной конференции студентов и аспирантов базовых кафедр ЮНЦ РАН (Ростов-на-Дону, 2018); XIV ежегодной научной конференции студентов и аспирантов «Достижения и перспективы молодых ученых в интересах развития Юга России (Ростов-на-Дону, 2018); International Workshop for young researchers «Smart Materials & Mega-Scale Research Facilitie» (Ростов-на-Дону, 2018); The 16th V.A. Fock Meeting on Theoretical, Quantum and Computational Chemistry (Сочи, 2018); The 7th International School for Young Reserchers "Smart Nanomaterials" and Workshop "Design of polyfunctional structures: theory and synthesis" (Ростов-на-Дону, 2018).

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 18 научных работ, в том числе, 4 статьи [1–4] в отечественных и международных научных изданиях, тезисы 14 докладов [5–18] на Международных и Всероссийских научных конференциях.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, 3 глав, заключения, списка сокращений и условных обозначений, а также списка литературы (146 наименований). Основное содержание работы изложено на 113 страницах, содержит 78 рисунков, 29 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность темы и сформулирована цель диссертации, определены основные задачи исследования, показаны научная полученные результаты. Представлена информация об апробации и публикации результатов исследований.

В *первой* главе проанализированы литературные данные, касающиеся одномерных, двумерных и трехмерных кристаллических структур, предсказание и синтез которых определили значимость исследований по данной теме.

В 60-е годы прошлого столетия наблюдался повышенный интерес к боранам, содержащим связь В-Н. Такие соединения были привлекательны как вещества, перспективные для получения эффективного ракетного топлива, так как теплота сгорания бороводородов (~70 кДж/г) значительно выше, чем углеводородов (45 кДж/г). Недостатком доступных на тот момент бороводородов была их низкая стабильность, высокая окисляемость молекулярным кислородом воздуха, а также быстрое разложение щелочами и спиртами. Исследование и поиск стабильного борана привели к открытию карборана, полученного в 1963 почти одновременно различными группами исследователей. Появление карборана ознаменовало создание новой главы в химии соединений бора и явилось одним из самых заметных событий в химии того времени.

Клозо-карборан – это кластер, состоящий из атомов бора, углерода и водорода. Согласно правилу Вейда для борановых и карборановых многогранников октаэдрическую структуру образуют клозо-карбораны с общей формулой $C_2B_4H_6$. Экспериментальные [A2] и квантово-химические данные [A3] показывают, что 1,6-клозокарборан с симметрией D_{4h} является более стабильной формой, чем его изомер 1,2-клозокарборан с симметрией C_{2v} . (рис. 1). Разница в энергии между этими изомерами составляет 9 ккал/моль на ППЭ.

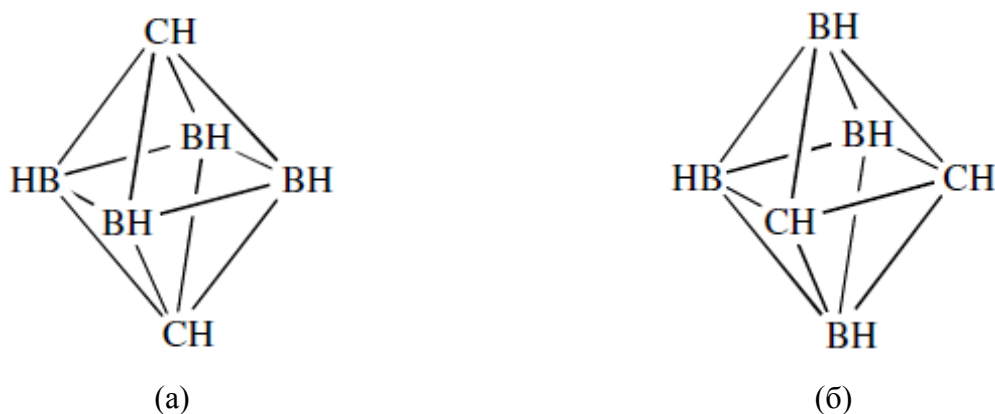


Рис. 1– Структурные формулы двух изомеров: 1,6-клозокарборан в симметрии D_{4h} (a) и 1,2-клозокарборан C_{2v} (б)

В работе [A4] обсуждается теоретически возможное существование структур, построенных на основе тетраэдров углерода C_4 [A5] и бора B_4 . Теоретическое моделирование молекул $C_{20}H_{12}$ и $C_{24}H_{12}$, $C_{40}H_{16}$ и $C_{104}H_{32}$ (рис. 2) показало, что при полной сходимости структурных данных уменьшается ширина запрещенной зоны. Таким образом, такие молекулы, построенные по типу решетки алмаза, являющегося диэлектриком, могут обладать полупроводниковыми свой-

ствами. Аналогичная картина наблюдается и для супертетраборанов. При этом предполагается, что последние будут обладать свойствами металла.

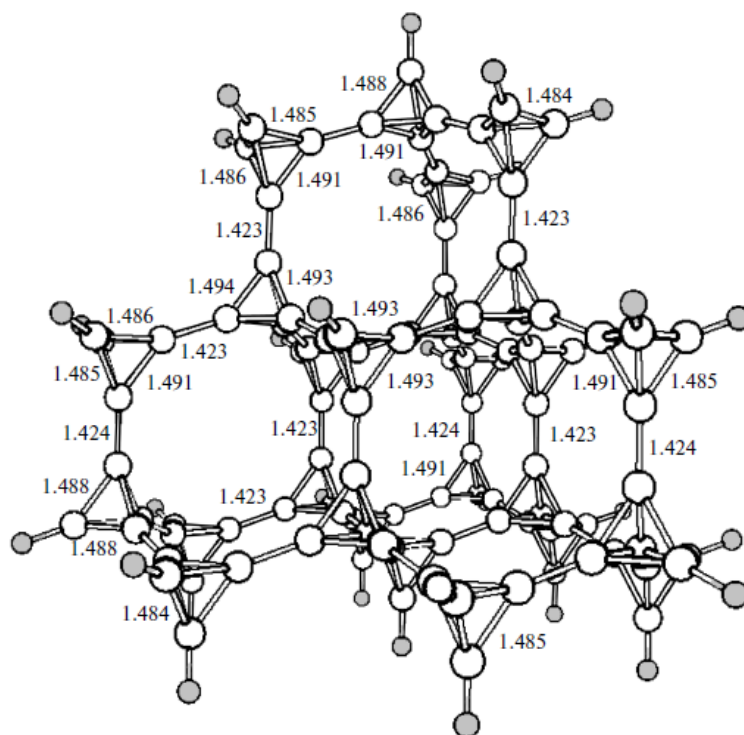


Рис. 2– Строение и структурные характеристики $C_{104}H_{32}$ по данным расчетов методами B3LYP/6-311+G**. Длины связей приведены в Å

Т-углерод – это трехмерная кристаллическая структура с ГЦК-решеткой по типу алмаза, существование которой предсказано в 2011 с помощью квантово-химических методов анализа [A6]. Такая система может быть получена при замещении всех атомов в ячейке алмаза на углеродный тетраэдр C_4 . Данные квантово-химических расчетов показали, что Т-карбон кинетически стабильнее алмаза, но при этом плотность (1.50 г/см^3) и твердость по Виккерсу (61.1 ГПа) ниже – у алмаза 93.7 ГПа. Рассчитанная электронная зонная структура указывает на полупроводниковые свойства этого соединения, так ширина запрещенной зоны составляет $\sim 3.0 \text{ эВ}$. Также были выдвинуты предположения, что Т-карбон, наряду с графеном, может выступать как система хранения водорода. Недавно была опубликована работа [A7], в которой авторы утверждают, что им удалось синтезировать Т-карбон воздействием пикосекундных импульсов лазерного излучения на раствор углеродных нанотрубок в метаноле.

Подход к дизайну новых аллотропных форм, с использованием тетраэдрового каркаса, оказался весьма плодотворным и был использован при теоретическом моделировании новой аллотропной модификации сверхлегкой кристаллической формы алюминия. Квантово-химические расчеты показали, что алюминиевый тетраэдрический мономер Al_4H_4 [A8] соответствует глобальному минимуму на ППЭ. Поэтому методами теории функционала плотности и с наложе-

нием периодических граничных условий были проведены расчеты кристалла (рис. 3), которому дали название «супертетраэдрический алюминий» (STAl). Энергия когезии (E_k) для супертетраэдрического алюминия (2.65 эВ/Атом) значительно ниже Т-углерода (7.01 эВ/Атом), но также ниже E_k и для обычной кристаллической формы алюминия, равной 3.82 эВ/атом. Рассчитанная плотность составляет ~ 0.6 г/см³, что является рекордно низким значением для металлов.

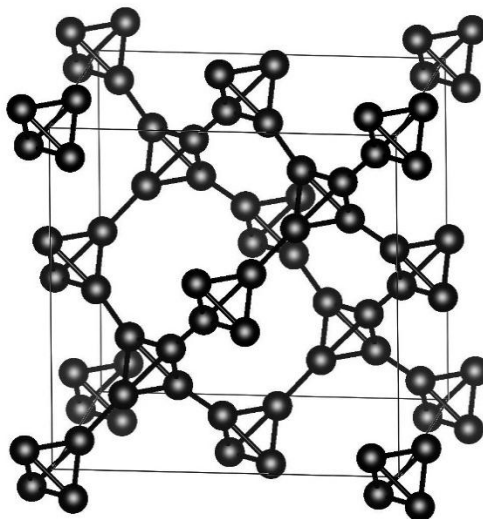


Рис. 3 – Элементарная ячейка ГЦК-решетки супертетраэдрического алюминия

Твердость по Виккерсу также уступает супертетраэдрическому углероду. Модуль Юнга (8.04 ГПа), который характеризует прочностные свойства, располагает супертетраэдрический алюминий между свинцом (18 ГПа) и льдом (3 ГПа). Рассчитанная электронная зонная структура указывает на незначительную ширину запрещенной зоны, что говорит о хороших проводящих свойствах данного материала и относит STAl к полуметаллу. Фононный спектр не имеет дисперсионных кривых в мнимой области, что указывает на динамическую стабильность структуры. Рассчитанная диэлектрическая константа при постоянном поле равна 403.5. График действительной и мнимой частей диэлектрической проницаемости при абсорбции фотонов указывает на то, что свет адсорбируется в голубой области видимого спектра.

Во *второй* главе представлена методика проведения квантово-химических исследований. Расчеты в супермолекулярном приближении проводились с помощью квантово-химического пакета Gaussian16 методом теории функционала электронной плотности с гибридным обменно-корреляционным функционалом B3LYP в наборе базисных функций 6-311+G**. Поиск равновесной структуры проводился с использованием параметров: opt = Tight и Int = UltraFine. Определение характера стационарной точки на поверхности потенциальной энергии проводилось с помощью расчета матрицы силовых констант (Гессиан). Минимум характеризовался отсутствием в стационарной точке отрицательных силовых постоянных. Напротив, в седловой точке первого порядка, характеризующей переходное состояние, в гессиане содержалась одна отрица-

тельная силовая постоянная (одна мнимая (отрицательная) частота в гармоническом колебательном спектре). Для изучения структур с наложением периодических граничных условий расчеты проводились с помощью программы VASP с использованием PAW потенциалов и PBE функционалов для твердого состояния. Порог минимизации волновой функции EDIFF был выбран в значении 1.0E-8. Моделирование электронной зонной структуры и фонного спектра проводилось вдоль пути, связывающего характерные k точки высокой симметрии в зоне Бриллюэна. Разбиение зоны Бриллюэна проводилось по методу Монхорст-Пэка.

В *третье* главе обсуждаются результаты квантово-химических исследований.

Для определения возможности существования линейных макромолекул было необходимо проанализировать поведение димера P_2X_8 (где $X = F$ или Cl) при его диссоциации. DFT расчеты показали, что данные молекулы могут существовать в виде двух конформеров D_{3d} и D_{2d} . Молекула P_2F_8 в D_{3d} конформации претерпевает внутреннее вращение вокруг сигма связи фосфор-фосфор (Рис. 4).



Рис. 4 – Структурные изомеры молекулярной системы P_nX_{3n+2} , (X : F или Cl, $n = 2$). D_{3d} – связь P–P в аксиальном положении, D_{2d} – связь P–P в экваториальном положении.

Образованная таким образом заслоненная структура является стационарной точкой первого порядка и соответствует переходному. Энергетический барьер такого вращения 8.2 ккал·моль⁻¹. В случае P_2Cl_8 внутреннее вращение невозможно в силу большего значения Ван-дер-Ваальсовых радиусов атомов хлора и приводит к диссоциации молекулы на стабильные фрагменты PCl_3 и PCl_5 .

Рассчитанная длина связи P–P в молекулах P_2F_8 и P_2Cl_8 равна 2.299 и 2.778 Å соответственно, что сопоставимо со средней длиной связи P–P в молекуле P_2H_4 : 2.219 – 2.161 Å. При переходе от димера P_2X_8 к цепи большей размерности среднее значение связей P–X (X : F, Cl) монотонно увеличивается, в то же время длины связей P–P монотонно уменьшаются, что свидетельствует об упрочнении связи P–P с ростом длины цепочки.

На рисунке 5 представлен энергетический профиль реакции диссоциации P_2X_8 . Стабильная конформация D_{3d} переходит в относительно более глобальный минимум – конформацию D_{2d} барьером 1.1 и 1.9 ккал·моль⁻¹ для фтор- и хлорсодержащих структур соответственно. Процесс изомеризации $D_{3d} \rightarrow D_{2d}$ энергетически выгоден и приводит к стабилизации молекулы P_2F_8 на 9.9 ккал·моль⁻¹, а для молекулы P_2Cl_8 энергия стабилизации несколько меньше и равна 5.4 ккал·моль⁻¹. Фактически процесс изомеризации $D_{3d} \rightarrow D_{2d}$ отвечает переходу связи P–P из аксиального положения в экваториальное. Дальнейший путь возможной диссоциации, отвечающий реакции $P_2X_8 \rightarrow PX_3 + PX_5$, имеет барьер 9.4 и 4.5 ккал·моль⁻¹ для $X = F$ и Cl , соответственно. Сам процесс распада $P_2X_8 \rightarrow PX_3 + PX_5$ сопровождается выделением энергии 30.9 и 31.0 ккал/моль для $X = F$ и Cl , соответственно.

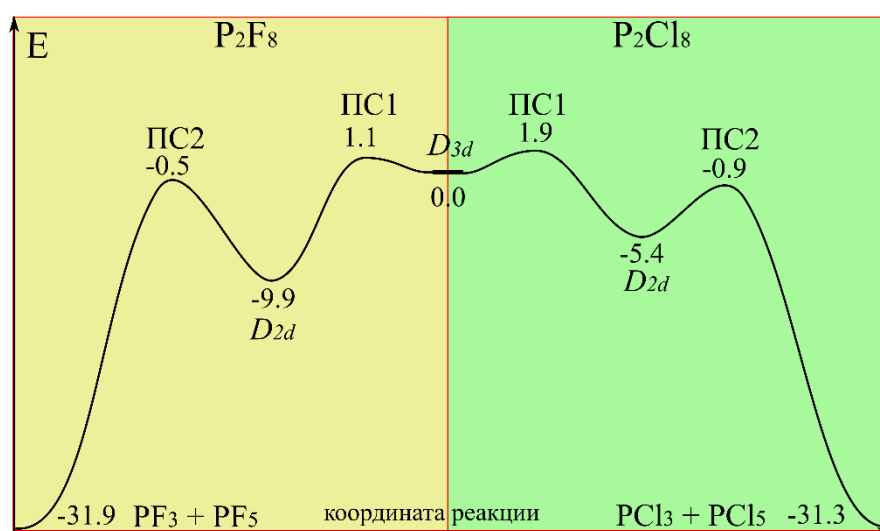


Рис. 5– Энергетический профиль реакции изомеризации и последующего диспропорционирования $P_2X_8 \rightarrow PX_3 + PX_5$

Таким образом, помимо низкой термодинамической стабильности, молекулы P_2X_8 демонстрируют и низкую кинетическую стабильность и могут быть охарактеризованы как метастабильные. Расчеты показали, что все системы P_nX_{3n+2} ($X = F, Cl$; $n = 2 - 9$) являются минимумами на ППЭ. При этом для всех систем процесс диссоциации $P_nX_{3n+2} \rightarrow P_{n-1}X_{3(n-1)+2} + PX_3$ энергетически выгоден и сопровождается выделением энергии в пределах от 30.5 до 33.0 ккал·моль⁻¹ и практически не зависит от атома галогена. В случае, когда связь P–P находится в экваториальном положении, процесс диссоциации также выгоден, но сопровождается меньшим выделением энергии в пределах от 22.0 до 37.4 ккал·моль⁻¹ в силу их большей стабильности. Оптимизация геометрии линейной структуры с атомами фосфора в экваториальном положении P_nF_{3n+2} ($n = 3 - 17$) ведет к трансформации линейной структуры в спиральную форму (рис. 6), которая также

является минимумом на ППЭ. Аналогичный процесс для хлорпроизводных структур ведет к их распаду на более короткие цепочки.

Рассчитанные барьеры вращения вокруг связи фосфор – фосфор в цепочках P_nX_{3n+2} ($n = 2 - 5$) показали, что активационный барьер слабо меняется с ростом длины цепочки и находится в пределах $8.2 - 9.2$ ккал·моль $^{-1}$. Такие значения энергии активации указывают на существование свободного вращения вокруг связи P–P.

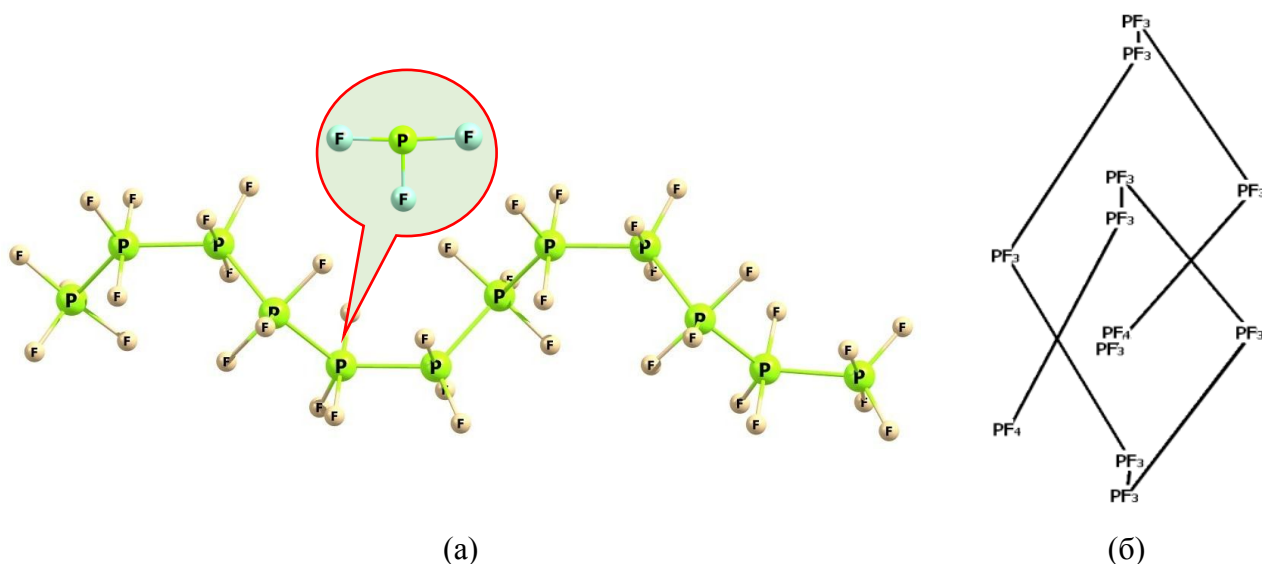


Рис. 6 – Молекулярная система $P_{12}F_{38}$ в спиральной конформации, где связь P–P находится в экваториальном положении. (а) изображает схематический вид сбоку спирали и (б) – вид с торца спирали.

С помощью программного пакета VASP с наложением периодически граничных условий изучены протяженные фосфорные цепочки с общей формулой $-(PX_3 - PX_3)_\infty$ в линейной (рис. 7) и спиральной конформациях. Предполагаемые структуры $-(PX_3 - PX_3)_\infty$ содержат связи P–P длиннее, чем средняя длина связи P–P в молекуле P_2H_4 : $2.219 - 2.161$ Å, связь P–P в хлорпроизводных равна 2.55 Å, тогда как для $X = F$ связь P–P равна 2.29 Å. Связи фосфор – галоген P–X равны 1.63 Å и 2.11 Å для $X = F, Cl$ соответственно.

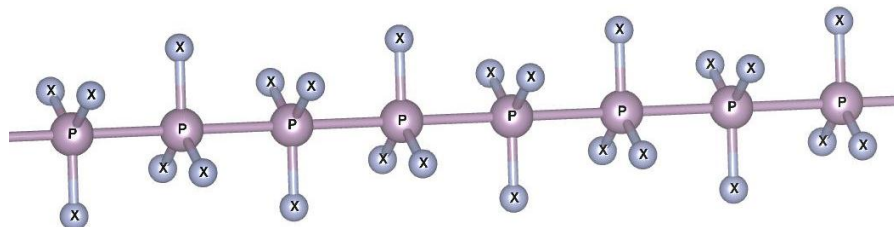


Рис. 7 – Фрагмент протяженной фосфорной цепочки в линейной $-(PX_3 - PX_3)_\infty$ конформации

Рассчитанный фононный спектр с помощью программы Phonopy для протяженных линейных неметаллических цепочек $-(PX_3 - PX_3)_\infty$ с использованием суперячейки размером $1 \times 1 \times 5$

показал, что структуры динамически стабильны (рис. 8). Однако, в случае спиральной конформации, в мнимой области спектра присутствуют дисперсионные кривые, что свидетельствует о чрезмерной гибкости, приводящей к нестабильности. При моделировании электронной зонной структуры сетка k-точек зоны Бриллюэна была увеличена до $1 \times 1 \times 15$. Расчет показал, что бесконечная цепочка $-(PCl_3 - PCl_3)_\infty$ имеет ширину запрещенной зоны равную 1.74 эВ, для $-(PF_3 - PF_3)_\infty$ эта величина равна 4.65 эВ. При этом минимальная энергия необходимая для перехода из валентной зоны в зону проводимости достигается при одинаковом значении волнового вектора, что говорит об отнесении этих систем к прямозонным полупроводникам.

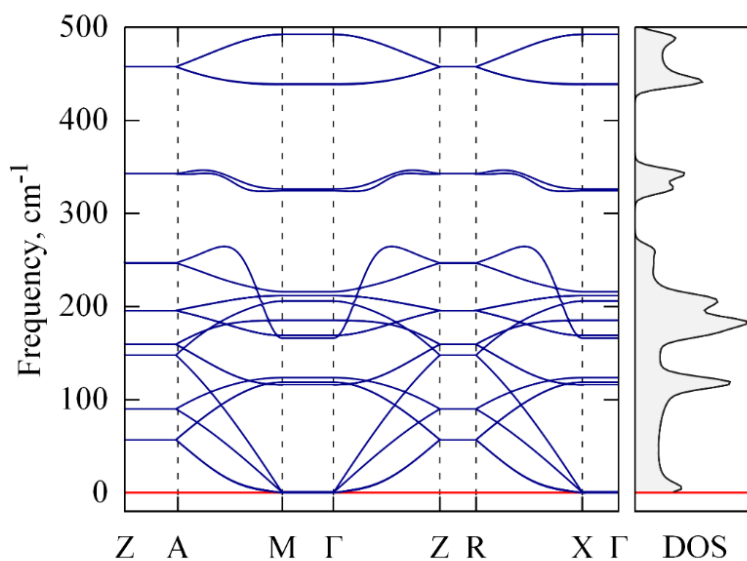


Рис. 8 – Дисперсионные кривые и плотность состояний фононного спектра для бесконечной цепочки $-(PCl_3 - PCl_3)_\infty$.

В качестве одномерного материала также изучены графаноподобные ленты, в которых каждый углеродный атом замещен на борный B_4 или алюминиевый Al_4 тетраэдры (рис. 9).

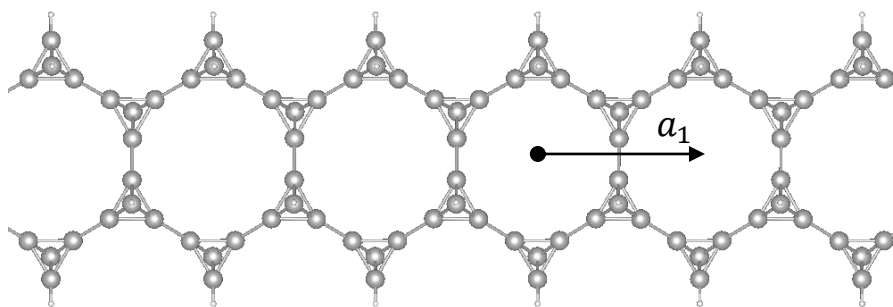


Рис. 9 – Структура ленты на основе бортетраэдров и алюмотетраэдров X_4 (X = Вили Al), где a_1 – вектор трансляции.

Элементарная ячейка структур имеет общую формулу $X_{16}H_6$ (X = В или Al). Внутритетраэдровые связи $X-X$ являются электронодефицитными, т.е. трехцентровые-двухэлектронные

(3с-2е). В отличие от этого, междитетраэдранные связи X–X являются более прочными, т.к. их природа классическая двухцентровая-двухэлектронная (2с-2е). Электронная зонная структура показала, что такие структуры являются узкозонными полупроводниками с шириной запрещенной зоны 0.90 и 0.57 эВ для $(\text{B}_{16}\text{H}_6)_\infty$ и $(\text{Al}_{16}\text{H}_6)_\infty$ соответственно. Рассчитанный фононный спектр содержит дисперсионные кривые в мнимой области спектра.

Расчеты супертетраэдрических аналогов графана с использованием супермолекулярного подхода показывают, что подобные системы являются минимумами на ППЭ. Структуры могут быть получены путем замещения sp^3 гибридного атома углерода (X) в графене на изоэлектронные тетраэдраны (Y_4), с углеродными, борными или алюминиевыми атомами Y (Рис. 10).

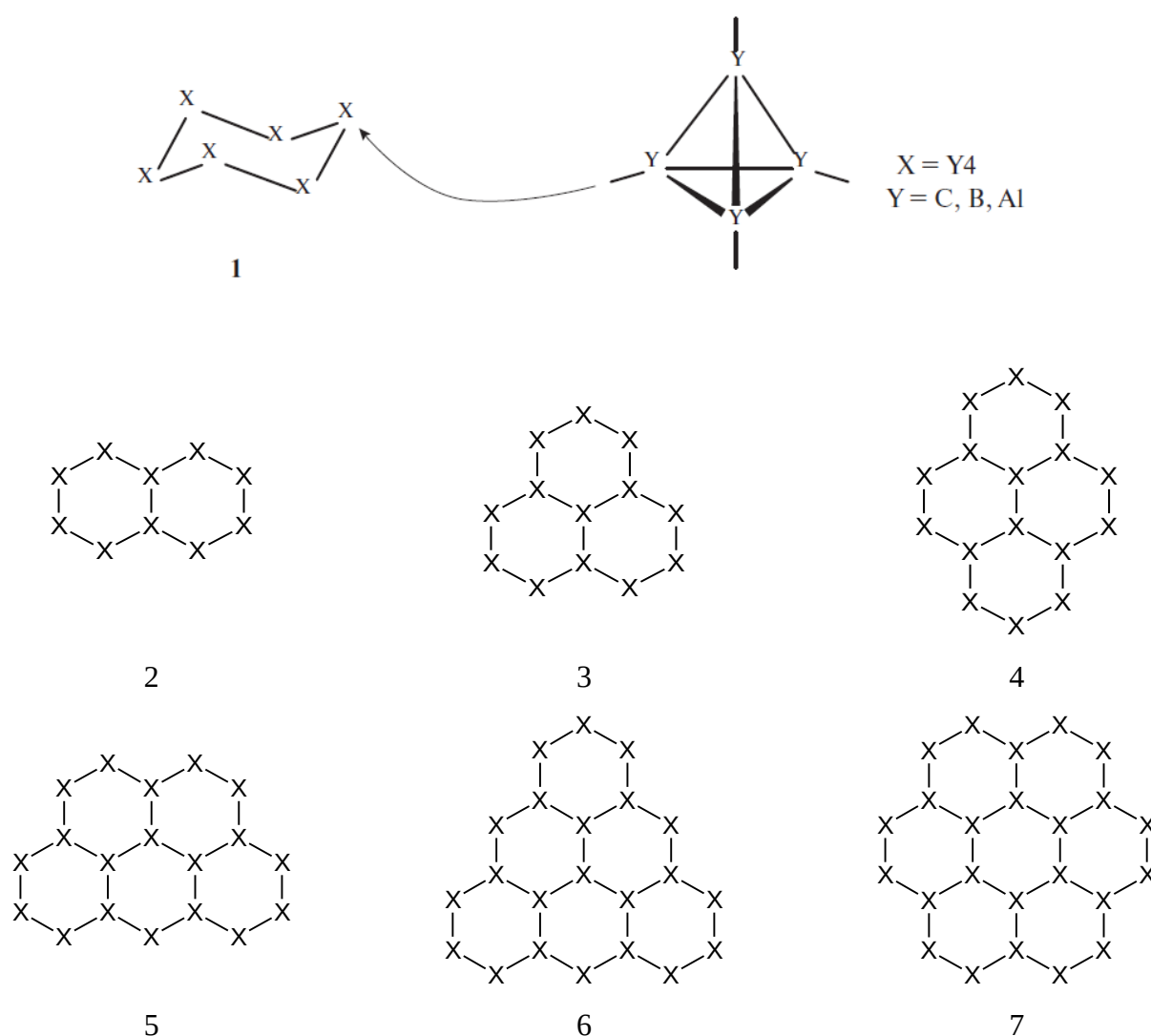


Рис. 10 – Фрагменты графанового листа, построенного путем замещения sp^3 атома углерода на изоструктурный Y_4 тетраэдр (для удобства атомы водорода не приведены).

Для моделирования свойств, приближенных к бесконечной плоскости использовались структуры, содержащие от одного до семи циклов. С ростом системы происходит укрепление междитетраэдранных связей. NBO и Elf анализ структуры 2 показал, что в борсодержащая систе-

ма содержат 2с-2е связи В–В между тетраэдрами и 3с-2е связи В–В внутри тетраэдра (рис. 11). В случае аналогичной углеродной структуры все связи С–С классические 2с-2е (рис. 12). Разница энергий низшей вакантной и высшей занятой молекулярных орбиталей с ростом системы уменьшается, для углеродсодержащей системы 7 составляет 5.65 эВ, что классифицирует его как диэлектрик. Для структуры 7 ($X = B_4$ и Al_4) ширина запрещенной зоны достигает значения 2.28 эВ и 1.46 эВ соответственно, что относит их к полупроводникам.

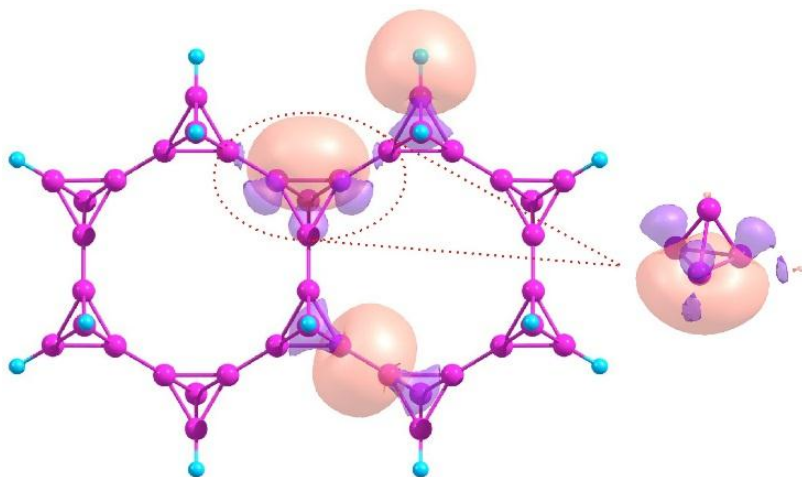


Рис. 11 – Рассчитанные натуральные связевые орбитали для системы 2 ($X = B_4$). В середине рисунка представлен вид орбитали с ребра тетраэдра.

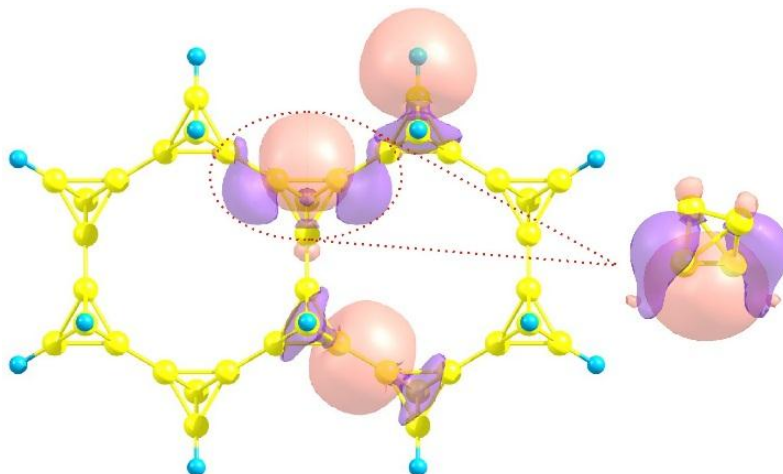


Рис. 12 – Рассчитанные натуральные связевые орбитали для системы 2 ($X = C_4$). В середине рисунка представлен вид орбитали с ребра тетраэдра.

Переход от структур 1–7 к бесконечным двумерным бор- и алюминий содержащим поверхностям $(Y_8H_2)_\infty$ ($Y = B, Al$) сопровождался моделированием с помощью программы VASP. Данные показали, что структурные характеристики таких однослойных поверхностей хорошо коррелируют с расчетами, выполненными в супермолекулярном подходе. Электронная зонная

структура показала, что системы являются узкозонными полупроводниками с шириной запрещенной зоны 0.49 и 0.38 эВ для $(B_8H_2)_\infty$ и $(Al_8H_2)_\infty$ соответственно. Рассчитанный фононный спектр показал, что в мнимой области имеются незначительные дисперсионные кривые.

Далее, для бор и алюминий содержащей системы построена двухслойная (рис. 13) и трехслойная (рис. 14) графаноподобная структура.

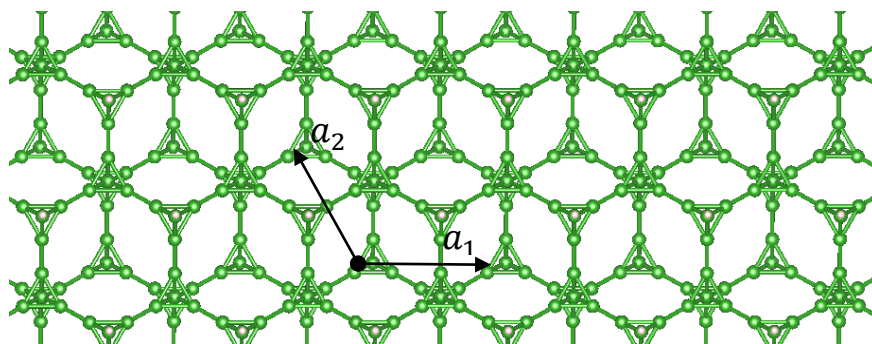


Рис. 13 – Структурный фрагмент двухслойной поверхности на основе борных и алюминиевых тетраэдров. Вид сверху. a_1, a_2 – вектора трансляции.

В случае борной и алюминиевой двуслойной тетраэдрической поверхности значение ширины запрещенной зоны уменьшается до 0.09 и 0.24 эВ соответственно, а при переходе к трехслойной поверхности данные системы становятся металлами. Рассчитанный фононный спектр, как и для однослойной поверхности, указывает на нестабильность таких систем.

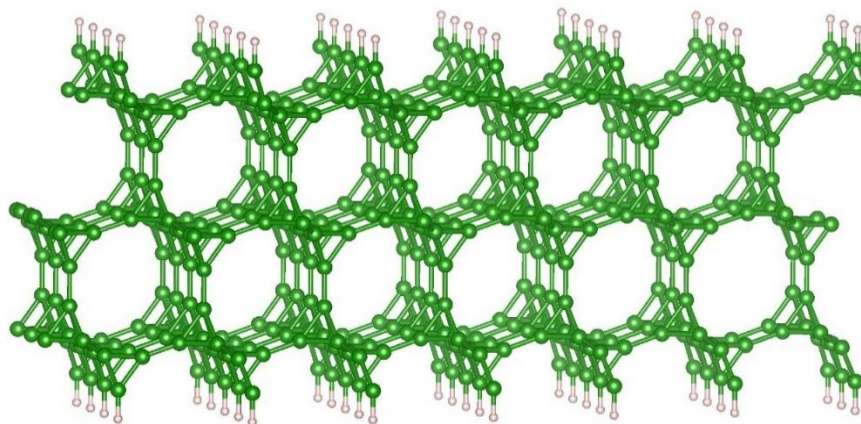


Рис. 14 – Фрагмент структуры для трехслойной поверхности на основе борных и алюминиевых тетраэдров.

Однако данные показывают, что с ростом слоев наличие дисперсионных кривых в мнимой области спектра становится менее очевидным. Такое наблюдение позволило выполнить расчет аппроксимации изменения длины отсеченного отрезка по оси абсцисс при фононных акустических

кривых, идущих в отрицательную область, от числа слоев. В результате установлено, что многослойная система становится динамически устойчивой при количестве слоев более семи.

При замещении в решетке алмаза каждого атома на борный тетраэдр получается структура, фрагмент которой показан на рисунке 15.

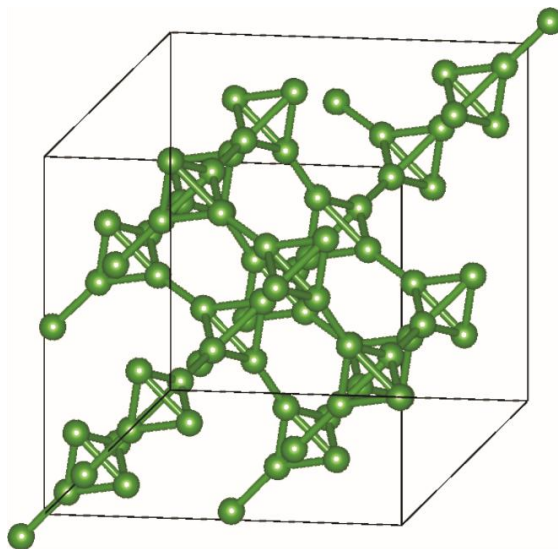


Рис. 15 – Фрагмент структуры для бортетраэдрического бесконечного кристалла

По сравнению с поверхностями, здесь наблюдается снижение длины межатомной связи, что свидетельствует о ее укреплении. Этот факт говорит о том, что предсказанные межатомные связи В–В, как и в случае супертетраэдрана, являются классическими двухцентровыми двухэлектронными $2s-2e$. При этом внутритетраэдранные В–В связи проявляют характер электроннодефицитности, т.е. такие связи трехцентровые двухэлектронные $3s-2e$. На данный момент не существует доступных экспериментальных данных по твердым кристаллическим бортетраэдрическим системам. Для сравнения можно обратиться к полиэдрическим структурам, в которых В–В связи лежат в пределах диапазона $1.65-1.98 \text{ \AA}$, что не сильно отличается от предсказанных данных по бортетраэдрическим структурам.

С ростом размерности систем при переходе от однослойных к трехслойным поверхностям и далее к 3D кристаллу незначительно увеличивается плотность. Однако, в конечном счете, максимальная плотность не превышает 1 г/см^3 , что является меньше плотности воды при нормальных условиях.

В таблице 1 указаны рассчитанные физические параметры для бортетраэдрических поверхностей и идеального бесконечного кристалла, указаны плотность (ρ , г/см^3), энергия когезии ($E_{\text{ког}}$, эВ/атом), постоянные эластичности (c_{ij}) и модули Юнга (Y_s) в Н/м для 2D и ГПа для 3D, соотношение Пуассона (ν) и статические диэлектрические постоянные (ϵ_{xx} и ϵ_{zz}).

Таблица 1. Физические параметры рассчитанных бортетраэдрических структур методом DFT/PBC в формате PAWPBEsol/750эВ, полученные при использовании программы VASP.

Параметр	2D			3D
	h-B ₈ H ₂	h-B ₁₆ H ₂	h-B ₂₄ H ₂	h-B ₈
ρ	0.57	0.70	0.76	0.92
$E_{ког}$	-5.057	-5.371	-5.492	-5.766
c_{11}	36.05	68.67	99.48	78.13
c_{12}	15.87	32.93	52.04	63.00
c_{66}	10.09	17.88	19.14	26.04
Y_s	29.06	52.88	72.26	44.20
ν	0.4402	0.4795	0.5231	0.3917
ϵ_{xx}	4.30	133.31	160.71	41.31
ϵ_{zz}	1.23	1.90	3.00	41.31

Энергия когезии рассчитывалась исходя из разницы полной энергии системы и суммы полных энергий отдельных атомов соответственно для однослойной (h-B₈H₂), двуслойной (h-B₁₆H₂) и трехслойной (h-B₂₄H₂) поверхности, а также идеального бесконечного кристалла (h-B₈). В данном ряду наблюдается уменьшение значения $E_{ког}$, что говорит об укреплении структуры. Кроме того, рассчитанное значение $E_{ког}$ меньше и различных борводородных однослойных поверхностей. Исходя из эмпирической формулы рассчитана твердость по Виккерсу для трехмерного кристалла, значение которого (15.2 ГПа) значительно ниже алмаза (96.0 ГПа), но сравнимо с твердостью кристаллического кремния (11.3 ГПа) и германия (8.8 ГПа). Рассчитанные модули Юнга для поверхностей заметно ниже, чем для борводородных поверхностей Pbcp (108–113 Н/м), C2/m (62–100 Н/м), Cmmm (66–91 Н/м), борофан (120–190 Н/м и 111–172 Н/м), графан (243 Н/м).

Рассчитанная зависимость реальной и мнимой части диэлектрических констант от энергии излучения указывает на то, что энергии фотонов, соответствующие минимальному поглощению, равны 0.39 эВ для h-B₈H₂, 0.09 эВ для h-B₁₆H₂, 0.02 эВ для h-B₂₄H₂ и 0 эВ для твердотельной структуры и хорошо коррелируют с рассчитанными значениями ширины запрещенной области для этих структур. Для всех структур максимальное поглощение наблюдается в видимой области спектра с максимумом полос при 460–490 нм. Данные моделирования показывают, что в 3D структуре, подобно трехслойной поверхности, отсутствует запрещенная зона, т.е. ее значение равно 0 эВ. Результат расчета показал, что фононный спектр не содержит дисперсионных кривых в области мнимых частот. Это говорит о динамической стабильности предсказанной структуры.

Хорошо теоретически и экспериментально изученные клозо-карбораны легли в основу новых теоретически возможных однослойных поверхностей (рис. 16). В качестве объекта выбраны 1,6-клозокарбораны $C_2B_4X_2$, где X является водородным, фторным или хлорным атомом, расположенным при апикальном атоме углерода.

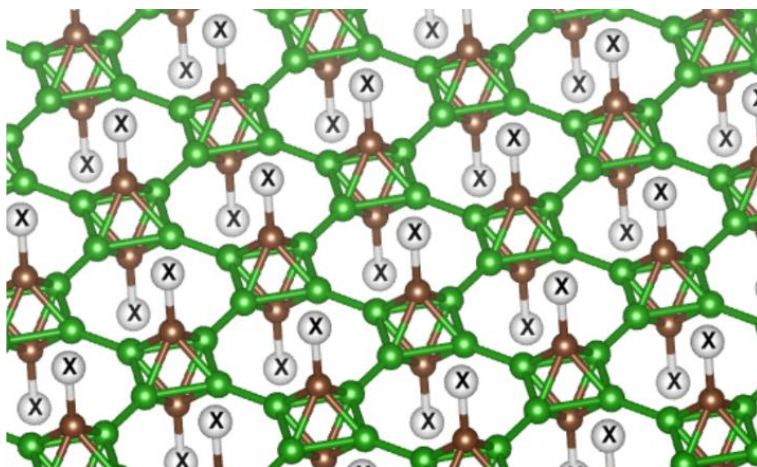


Рис. 16 – Фрагмент 2D поверхности, построенной на основе 1,6-клозокарборанов с атомами X (X = H, F или Cl) при апикальном атоме углерода.

Для моделирования поверхности в супермолекулярном приближении построены димеры и тетрамеры карборанов (рис. 17).

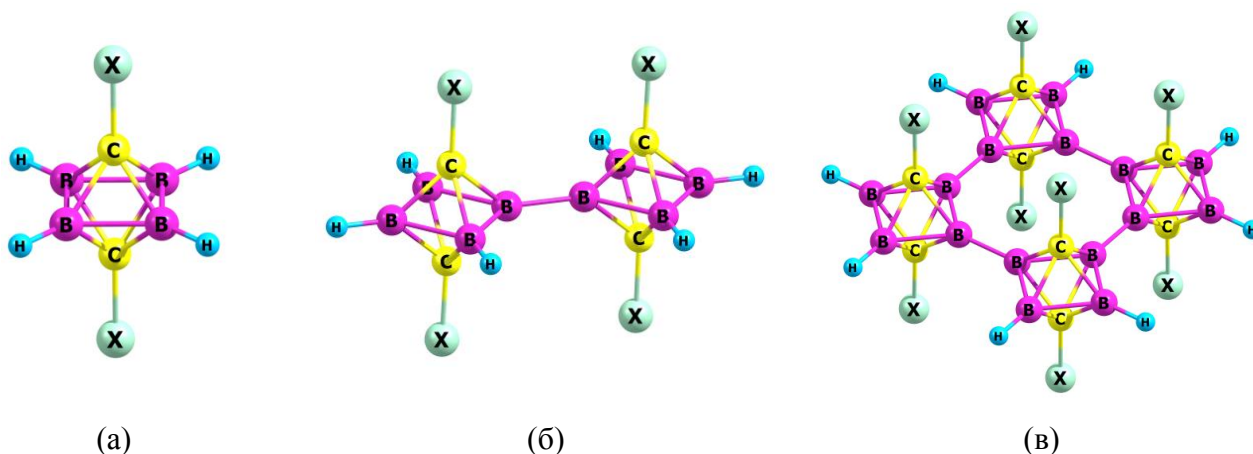


Рис. 17 – Структуры мономера (а), димера (б) и тетрамера (в) для 1,6-клозокарборана $B_4C_2X_2$ (X = H, F или Cl), рассчитанные с помощью DFT метода.

Данные моделирования показывают, что указанные структуры с водородными и фторными атомами являются точками минимумов на ППЭ. В случае хлор содержащей структуры наблюдается переход в более стабильную незаслоненную конформацию, причиной чего является Ван-дер-ваальсово отталкивание. Рассчитанные значения длин связей в структурах хорошо согласуются с экспериментальными данными для мономера.

Моделирование бесконечных идеальных поверхностей проводилось DFT методом при энергии плоских волн 1000 эВ и разбиении зоны Бриллюэна на сетку k-точек 25x25x1. Рассчитанная электронная зонная структура относит все системы к непрямозонным полупроводникам с шириной запрещенной зоны в диапазоне 2.46–2.63 эВ. В области видимого спектра свет поверхностью не поглощается.

Рассчитанный фононный спектр указывает на динамическую стабильность всех октаэдрических поверхностей (рис. 18).

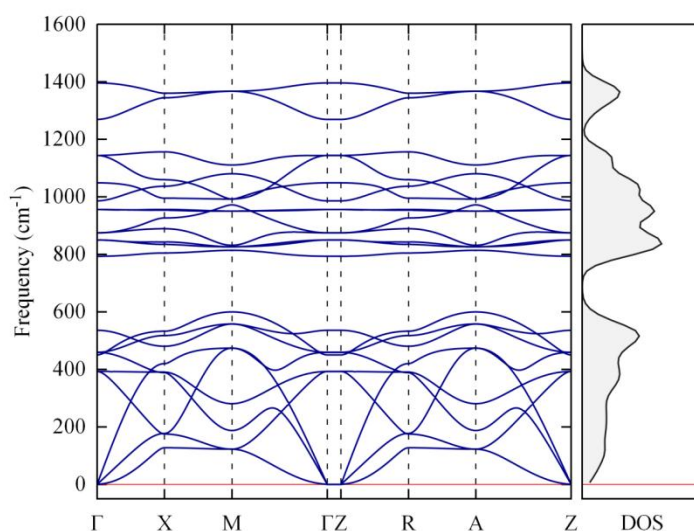


Рис. 18 – Фононные спектры для 2D поверхности на основе 1,6-клозокарборана с общей структурой $C_2B_4H_2$

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Выполненные квантово-химические расчеты показали, что молекулярные структуры P_nX_{3n+2} , где X атом галоген, являются метастабильными и при нормальных условиях способны легко распадаться на $P_{n-1}X_{3(n-1)+2} + PX_3$. Установлено, что большей стабильностью обладают системы, содержащих связь P–X в экваториальном положении. В таком случае возможно образование спиральных структур. Расчеты с наложением периодических граничных условий, моделирующие бесконечную линейную цепочку $-(PX_3 - PX_3)_\infty$ показали, что обе исследованные системы, за исключением спирали, динамически стабильны и являются широкозонными полупроводниками с прямым переходом [1].
2. Расчеты, проведенные методами B3LYP/6-311G(df,2p) в случае супермолекулярного подхода показали, что все системы, построенные на основе решетки графана заменой атома углерода борным и алюминиевым тетраэдром, являются структурно устойчивыми. Для чистых борных и алюминиевых структур предсказано наличие полупроводниковых свойств. В то же время

- супертетраэдрический графан лежит в пограничной области между полупроводниками и диэлектриками [2].
3. С помощью расчетов DFT и наложения периодических граничных условий установлено, что двумерные супертетраэдрические борановые структуры с менее чем семью слоями являются динамически неустойчивыми. В то же время трехмерные суперборановые системы оказались динамически стабильными. Отсутствие запрещенной электронной зоны для изученных борных систем свидетельствует о том, что эти структуры могут вести себя как хорошие проводники. Низкая плотность супертетраэдрических кристаллических структур борана ($0,9 \text{ г/см}^3$) близка к плотности воды, что открывает перспективы их применения в качестве аэрокосмических материалов [3].
4. DFT расчеты свидетельствуют, что новые 2D материалы, построенные на основе октаэдрических 1,6-карборанов с различными заместителями при апикальном атоме углерода являются динамически устойчивыми. Электронные зонные структуры показали, что новые двумерные материалы относятся к непрямым полупроводникам с шириной запрещенной зоны $\sim 2,5 \text{ эВ}$. Рассчитанная энергия связи показала, что предсказанная структура обладает более высокой стабильностью по сравнению с борофеном и графеном. Согласно рассчитанному модулю Юнга, предел прочности рассматриваемых двумерных материалов находится в диапазоне между MoS_2 и h-BN [4].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ, ЦИТИРУЕМОЙ В АВТОРЕФЕРАТЕ

- A1. Popov, I. A. Assessing the Viability of Extended Nonmetal Atom Chains in MnF_{4n+2} ($\text{M}=\text{S}$ and Se) / I. A. Popov, B. B. Averkiev, A. A. Starikova [et al.] // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2015. – Vol. 54, Iss. 5. – P. 1476.
- A2. Mastryukov, V.S. Electron diffraction determination of the molecular structure of 1,6-dicarbocloso-hexaborane (6) / V.S. Mastryukov, O.V. Dorofeeva, L.V. Vilkov [et. al.] // *J. Chem. Soc.* – 1973. – Vol. 0. – P. 276.
- A3. McKee, M.L. Computational evidence for a stable intermediate in the rearrangement of 1,2- $\text{C}_2\text{B}_4\text{H}_6$ to 1,6- $\text{C}_2\text{B}_4\text{H}_6$. A second try with a new twist / M.L. McKee // *J. Am. Chem. Soc.* – 1992. – Vol. 114, Iss. 3. – P. 879.
- A4. Миняев, Р.М. Супертетраэдран и его борные аналоги / Р. М. Миняев // *Известия Академии наук. Серия химическая.* – 2012. – № 9. – С. 1657.
- A5. Maier, G. Tetra-tert-butyltetrahedrane / G. Maier, S. Pfriem, U. Schäfer [et. al.] // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 1978. – Vol. 17, Iss. 7. – P. 520.
- A6. Xian-Lei, S. T-Carbon: A Novel Carbon Allotrope / S. Xian-Lei, Y. Qing-Bo, Y. Fei [et. al.] // *Phys. Rev. Lett.* – 2011. – Vol. 106, Iss. 15. – P. 155703.

- A7. Zhang, J. Pseudo-topotactic conversion of carbon nanotubes to T-carbon nanowires under picosecond laser irradiation in methanol / J. Zhang, R. Wang, X. Zhu // Nature Communications. – 2017. – Vol. 8. – P. 683.
- A8. Haunschild, R. Tetrahedranes. A Theoretical Study of Singlet E₄H₄ Molecules (E = C–Pb and B–Tl) / R. Haunschild, G. Frenking, // Mol. Phys. – 2009. Vol. 107, Iss. 8-12. – P. 911.

ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи

1. **Зайцев, С.А.** Компьютерное моделирование протяженных цепочек P_nX_{3n+2} (X =F, Cl) / С. А. Зайцев, Д. В. Стегленко, Р. М. Миняев и др. // Журнал неорганической химии. – 2019. – № 6.– С. 1 – 7.
2. Стегленко, Д.В. Борные, углеродные и алюминиевые супертетраэдрические аналоги графана / Д.В. Стегленко, **С.А. Зайцев**, И. В. Гетманский и др. // Журнал неорганической химии. – 2017. – Том 62, № 6. – С. 820.
3. Getmanskii, I.V. From Two- to Three-Dimensional Structures of a SupertetrahedralBoran Using Density Functional Calculations / I.V. Getmanskii, R.M. Minyaev, D.V. Steglenko, V.V. Koval, **S.A. Zaitsev**, V.I. Minkin// Angew. Chem. Int. Ed. – 2017. – Vol. 56, Iss. 34. – P. 10118.
4. Стегленко, Д.В. Компьютерный дизайн двумерных однослойных листов с октаэдрическими 1,6-карборанами / Д. В. Стегленко, **С. А. Зайцев**, Р. М. Миняев и др. // Журнал неорганической химии. – 2019. – № 8 (принята к печати).

Тезисы

5. **Zaytsev S.A.**, Steglenko D.V., Minyaev R.M. One (1d) and two (2d) dimensional supertetrahedral Boron, Carbon and Aluminium systems // Book of Abstracts Smart nanomaterials and X-rays Optics 2015. Modeling, Synthesis and Diagnostics. September 27-30, 2015. Rostov-on-Don. Russia. P.
6. **Зайцев С.А.**, Стегленко Д.В., Миняев Р.М. Расчеты супертераэдрических одномерных графана и его борного аналога // Тезисы докладов XII Международного семинара по магнитному резонансу (спектроскопия, томография и экология). 02–07 марта, 2015. Ростов-на-Дону. С. 171.
7. **Зайцев С.А.**, Стегленко Д.В., Миняев Р.М. Одномерные графаноподобные ленты с тетраэдрновыми B₄ и Al₄ фрагментами // Тезисы докладов XI ежегодной научной конференции студентов и аспирантов базовых кафедр ЮНЦ РАН. 21 апреля, 2015. Ростов-на-Дону. Россия. С. 60.

8. **Зайцев С.А.** Расчеты двумерных двухслойных поверхностей на основе алюмотетраэдрана и его борного аналога // Материалы XXIII Международной молодежной научной конференции Ломоносов. Секция физическая химия. 11-15 апреля, 2016. Москва. Россия.
9. **Зайцев С.А.**, Стегленко Д.В., Миняев Р.М. Квантово-химическое изучение графана и двумерных двухслойных поверхностей на основе алюмотетраэдрана и бортетраэдрана // Тезисы докладов XII ежегодной научной конференции студентов и аспирантов базовых кафедр ЮНЦ РАН. 19 апреля, 2016. Ростов-на-Дону. Россия. С. 207.
10. **Zaytsev S.A.**, Steglenko D.V., Minyaev R.M. Calculations of 2-dimensional carboran systems // Book of Abstracts The 6th international school for young researchers "Smart Nanomaterials". September 11-15, 2017. Rostov-on-Don. Russia. P. 81.
11. **Зайцев С.А.**, Стегленко Д.В., Миняев Р.М. Расчеты октаэдранных двумерных карборанов // Материалы XXV Международной молодежной научной конференции Ломоносов. Секция неорганическая химия. 9-13 апреля, 2018. Москва. Россия.
12. **Zaytsev S.A.**, Steglenko D.V., Minyaev R.M. 2D carboran systems with octahedral fragments: quantum-chemical study // Book of Abstracts International Workshop for young researchers «Smart Materials & Mega-Scale Research Facilities». April 23, 2018. Rostov-on-Don. Russia. P. 25.
13. **Зайцев С.А.**, Стегленко Д.В., Миняев Р.М. Оценка стабильности и свойств протяженных неметаллических цепочек P_nX_{3n+2} ($X = F, Cl$) // Тезисы докладов XIV ежегодной научной конференции студентов и аспирантов базовых кафедр ЮНЦ РАН. 18 апреля, 2018. Ростов-на-Дону. Россия. С. 54.
14. **Zaytsev S.A.**, Steglenko D.V., Minyaev R.M. Stability and properties estimate of extended non-metal chain P_nX_{3n+2} ($X = F, Cl$) // Book of Abstracts The XIV annual youth scientific conference for students, Phd-students, and young researchers "achievements of and prospects for young researchers in the interests of the development of the south of Russia". April 26, 2018. Rostov-on-Don. Russia. P. 54.
15. **Zaytsev S.A.**, Steglenko D.V., Minyaev R.M. Theoretical study of two-dimensional structures with 1,6-closocarborans // Book of Abstracts The 16th V.A. Fock Meeting on Theoretical, Quantum and Computational Chemistry and of the V.A. Fock School for Quantum and computational Chemistry. October 1-5, 2018. Sochi. Russia. P. 53.
17. Steglenko D.V., **Zaytsev S.A.**, Minyaev R.M. Fluorinated phosphorene a computational study // Book of Abstracts The 16th V.A. Fock Meeting on Theoretical, Quantum and Computational Chemistry and of the V.A. Fock School for Quantum and computational Chemistry. October 1-5, 2018. Sochi. Russia. P. 54.
18. **Zaytsev S.A.**, Steglenko D.V., Minyaev R.M. Quantum-chemistry calculations of a spiral-chain phosphorus fluoride // Book of Abstracts The 7th International School for Young Researchers "Smart Nanomaterials" and Workshop "Design of polyfunctional structures: theory and synthesis". October 23-26, 2018. Rostov-on-Don. Russia. P. 88.