

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ  
ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 544.227,544.228,544.723

РЕАКТИВНОСТЬ ДЕФЕКТНЫХ МОНОСЛОЕВ  
ГЕКСАГОНАЛЬНОГО НИТРИДА БОРА

© 2020 г. Н. А. Львова<sup>a,b,\*</sup>, А. И. Рязанова<sup>a,b,\*\*</sup>, Д. О. Попков<sup>a,b,\*\*\*</sup>

<sup>a</sup> Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов, Москва, Троицк, Россия

<sup>b</sup> Московский физико-технический институт, Московская область, Долгопрудный, Россия

\*e-mail: nlvova@tismu.ru

\*\*e-mail: ryzanova@phystech.edu

\*\*\*e-mail: dmitriy.popkov@phystech.edu

Поступила в редакцию 27.04.2019 г.

После доработки 14.06.2019 г.

Принята к публикации 18.06.2019 г.

Представлены результаты квантово-химического моделирования хемосорбции атомарного водорода и фтора на поверхности монолиста гексагонального нитрида бора, содержащего ряд устойчивых собственных, примесных и комплексных дефектов в различных зарядовых состояниях. Рассмотрены следующие дефекты: антиструктурные, атомы в междоузлии, вакансионные, примеси углерода и кислорода, а также комплексные “примесь + вакансия”. Проведен анализ конфигураций молекулярных орбиталей для исследованных дефектов. Обнаружено, что в большинстве рассмотренных случаев водород более активно взаимодействует с атомами азота; фтор проявляет большую активность по отношению к атомам бора.

**Ключевые слова:** гексагональный нитрид бора, квантово-химическое моделирование, точечные дефекты, хемосорбция

**DOI:** 10.31857/S0044453720020247

Начиная со времени синтеза [1, 2] наноструктуры гексагонального нитрида бора (*h*-BN) вызывают интерес в связи с их уникальными свойствами, а также многочисленными возможными применениями. Наноллисты *h*-BN, состоящие из монослоя или нескольких слоев, обладают структурой “honeyscomb-like”, аналогичной графиту, в которой чередующиеся атомы азота и бора замещают атомы углерода [3]. Слоистые наноструктуры *h*-BN характеризуются большими величинами ширины запрещенной зоны и высокими механическими свойствами [4], обладают термической и химической стабильностью [5–7], высокой теплопроводностью [7]. В отличие от C–C-связей графена, химические B–N-связи являются частично ионными, вследствие чего наноструктуры на основе *h*-BN обладают хорошими адсорбционными свойствами [8, 9].

Экспериментальные исследования спектров катодолуминесценции показали, что монокристаллы гексагонального нитрида бора обладают точечными (собственными и примесными) дефектами [10]. Изучению собственных и примесных точечных дефектов в гексагональном нитриде бора методом расчетов в рамках теории функционала плотности (DFT) посвящен ряд работ.

Авторы [11] исследовали относительную энергетическую стабильность точечных дефектов в нейтральном зарядовом состоянии. Исследованы следующие дефекты: антиструктурные; вакансии по бору и азоту; атом углерода в позиции замещения бора/азота. В [12–14] исследованы электронные и магнитные свойства одиночных вакансий и дивакансий, а также параметры их диффузии. Мультивакансии треугольной формы в нейтральном и заряженном состоянии исследованы в [15]. Авторы [16] теоретически исследовали влияние мультивакансий на морфологию и электронную структуру монослоев *h*-BN.

Примесные дефекты в гексагональном нитриде бора также были объектом теоретических DFT-исследований. Электронная структура монослоев *h*-BN с примесными атомами углерода рассмотрена в [17–19]. Магнитные, тепловые и механические свойства листов *h*-BN, содержащих примесные атомы углерода, изучены в [20]. Недавние систематические исследования показали, что электронные свойства монолистов BN закономерно изменяются при легировании и функционализации атомами кислорода [21].

Известно, что функционализация поверхности, как и точечные дефекты, оказывает влияние

на свойства гексагонального нитрида бора. Важными частицами, взаимодействующими с листами *h*-BN, являются атомы водорода и фтора. DFT-расчетам монослоев *h*-BN с адсорбированными F/H атомами посвящен ряд исследований. В работе [22] изучены стабильность, структура, электронные и магнитные свойства полностью и наполовину гидрированной и фторированной поверхности. Позже авторы [23] обнаружили, что свойства гидрированных и фторированных листов *h*-BN изменяются при вариации концентрации носителей заряда. Авторы [24] исследовали изменение энергетического спектра и магнитных свойств при фторировании *h*-BN-нанолент. Недавно было обнаружено нелинейное изменение ширины запрещенной зоны в зависимости от концентрации F при фторировании *h*-BN [25]. Параметры адсорбции ряда атомов рассчитывались в [26].

Взаимосвязь дефектной структуры и адсорбционных свойств имеет особенное значение для пористых наноструктур на основе гексагонального нитрида бора в связи с возможным применением их для очищения водных ресурсов от загрязняющих молекул [8], а также захвата CO<sub>2</sub> [27]. Геометрические, энергетические, электронные и магнитные свойства вакансий, пассивированных водородом и кислородом, изучались в [28]. Позже было исследовано влияние вакансий различного типа на электронные и магнитные свойства полностью гидрированного листа BN [29].

Авторы [30] теоретически исследовали энергетические и электронные свойства собственных и примесных (углерод, кислород, водород) точечных дефектов *h*-BN в различных зарядовых состояниях, а также рассмотрели параметры их диффузии. Для оценки концентрации дефектов авторы принимали во внимание ее экспоненциальную зависимость от энергии образования, а также температуры синтеза *T* гексагонального нитрида бора в диапазоне 700–1300 К. Согласно оценкам, концентрация дефектов незначительна при значениях энергии их образования выше 2.6 эВ (*T* = 1300 К) или 1.4 эВ (*T* = 700 К). На основании полученных закономерностей можно выделить некоторые из рассмотренных точечных дефектов, для которых энергия образования может быть меньше 2.6 эВ. Поскольку такие дефекты могут присутствовать в листах *h*-BN, важной задачей является определение их влияния на адсорбционные свойства поверхности. Цель настоящей работы – исследование взаимодействия соответствующих точечных дефектов с атомами водорода и фтора методами квантовой химии. Поверхность *h*-BN может содержать различные адсорбированные функциональные группы, однако, водород и фтор могут быть использованы для определения общего эффекта пассивации.

## МЕТОДИКА РАСЧЕТОВ

Мы использовали подход, успешно примененный ранее при теоретическом исследовании адсорбционных свойств графена [31] и пористых *h*-BN наноллистов [32]. Кластер B<sub>48</sub>N<sub>48</sub>H<sub>24</sub> использовали в качестве модельной системы. Точечные дефекты создавали путем удаления атомов бора или азота из центральной части кластера, замены их на атомы примеси или добавления “лишнего” атома. Использовали полуэмпирические схемы, включенные в программный пакет MORAC [33], неограниченный метод Хартри–Фока и приближение PM6. В стационарных точках системы средние градиенты на атомах не превышали 0.02 эВ/Å. Для моделирования процессов адсорбции использовали расчет координаты реакции, подробное описание которого содержится в работах [34–38]. Значение энергии связи *E<sub>b</sub>* атома с кластером рассчитывали по формуле:

$$E_b = E_{\text{sys}} - (E_{\text{BN}} + E_A),$$

где *E<sub>BN</sub>* и *E<sub>A</sub>* – полные энергии чистого кластера B<sub>48</sub>N<sub>48</sub>H<sub>24</sub> и изолированного атома водорода/фтора; *E<sub>sys</sub>* – полная энергия системы “кластер + адсорбированный атом”. Таким образом, связанным состояниям соответствуют отрицательные значения *E<sub>b</sub>*.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

### Антиструктурные дефекты

*N(B)<sup>0</sup>*. Рисунок 1 иллюстрирует атомную структуру дефекта “атом азота в позиции атома бора”. Длина B–N-связи для упорядоченной поверхности равна 1.44 Å. Замена одного атома B на атом N приводит к изменению атомной структуры, затрагивающей в основном ближайшее окружение дефекта. Расстояние N1–N2 сокращается по сравнению с упорядоченной поверхностью до 1.41 Å, длина связи N2–B1 увеличивается до 1.47 Å. Изначально на атоме бора был положительный заряд +0.32 e; после замены его на атом азота N1 величина заряда уменьшилась до +0.18 e. Кроме того, отмечается уменьшение величины отрицательного заряда атома N2, а также остальных ближайших соседей к дефекту атомов азота (от –0.32 e до –0.30 e). На атоме N1 локализована несвязывающая орбиталь со значительной *p*-составляющей, ориентированной перпендикулярно плоскости листа. Эта орбиталь не принимает участия в образовании химических связей с атомами ближайшего окружения. Таким образом, атом N1 может быть потенциальным центром адсорбции для частиц, приближающихся к листу *h*-BN.

*N(B)<sup>+1</sup>*. При появлении положительного заряда на рассматриваемом дефекте заряд N1 увеличивается до +0.46 e, связи N1–N2 и аналогичные

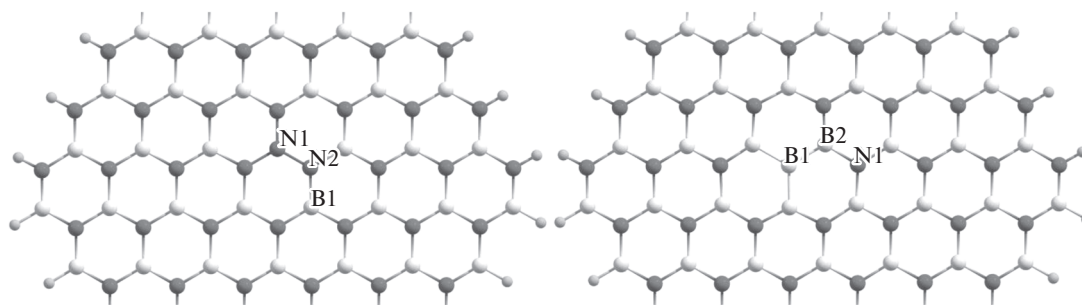


Рис 1. Фрагмент кластера  $h$ -BN, содержащего антиструктурные дефекты: по азоту (слева) и по бору (справа).

усиливаются. Увеличение заряда атома N1 приводит к усилению полярности ковалентных связей ближайшего окружения (N1–N2, N2–B1 и аналогичных). Несвязывающая орбиталь, локализованная на атоме N1, становится однократно занятой и может быть потенциальным адсорбционным центром.

$V(N)^{-1}$ . Рисунок 1 иллюстрирует конфигурацию антиструктурного дефекта “атом бора в позиции атома азота”. Большая часть отрицательного заряда ( $-0.51$  e) в этом дефекте сосредоточена на атоме бора B1, замещающем атом азота. Положительный заряд на атомах бора (ближайших соседях) уменьшается до  $+0.11$  e; полярность связей B2–N1 (и аналогичных) уменьшается по сравнению с упорядоченной нейтральной поверхностью. “Лишний” электрон находится на многоцентровой МО, являющейся высшей занятой орбиталью (НОМО). Эта орбиталь наполовину занята и может быть центром адсорбции H/F.

$V(N)^{+1}$ . В положительном зарядовом состоянии на атоме B1 сосредоточен положительный заряд  $+0.30$  e. На атомах бора (ближайших соседях) локализован суммарный заряд  $+0.43$  e. Однократно занятой становится МО, связывающая атомы B1 и B2. Расстояние между атомами B1–B2, образующими  $\sigma$ -связь, увеличивается до  $1.74$  Å, две других аналогичных связи между атомами бора удлиняются до  $1.61$  Å. Соответственно расстояния до ближайших атомов азота уменьшаются. Таким образом, разрыхление межатомных связей в области дефекта свидетельствует о наличии адсорбционного центра.

В соответствии с анализом конфигураций МО, атомами – адсорбционными центрами для H и F были выбраны атом N1 дефекта  $N(V)$  и атом B1 дефекта  $V(N)$  (рис. 1). Рассмотрим взаимодействие водорода с антиструктурными дефектами. Анализ величин энергии активации  $E_{\text{act}}$  и теплоты хемосорбции (энергии связи)  $E_b$  указывает на повышение активности дефекта  $N(V)$  при появлении на нем положительного заряда по сравнению с нейтральным состоянием: величины  $E_{\text{act}}$  и  $E_b$  уменьшаются. Очевидно, причина различия –

наличие незаполненной орбитали, локализованной на атоме N1 в зарядовом состоянии  $N(V)^{+1}$ . Эта орбиталь становится полностью заполненной при образовании ковалентной связи H–N1. В нейтральном состоянии  $N(V)$  все МО, связывающие атомы области дефекта, полностью заполнены, и для образования новой связи необходима энергия активации для регибридизации атомных орбиталей N1. Различие в значениях  $E_b$  для положительно и отрицательно заряженных состояний  $V(N)$  можно объяснить тем, что в случае присоединения H к дефекту  $V(N)^{-1}$  полностью заполняется высокоэнергетичная орбиталь НОМО. Для дефекта  $V(N)^{+1}$  в результате образования связи H–B1 насыщается МО, находящаяся в глубине энергетического спектра. Соответственно хемосорбция на атом B1 приводит к более устойчивому состоянию H на поверхности кластера, если антиструктурный дефект  $V(N)$  заряжен отрицательно. Однако, следует отметить, что все рассмотренные заряженные состояния обладают одинаково высокой реактивностью ( $E_{\text{act}} < 0.1$  эВ).

В отличие от водорода, фтор не образует хемосорбированного состояния на нейтральном дефекте  $N(V)$ . Адсорбционные кривые взаимодействия фтора с заряженными дефектами аналогичны зависимостям для водорода. Приведенные выше рассуждения являются общими для дальнейшего рассмотрения процессов взаимодействия водорода и фтора с атомами кластера.

#### Атом азота в позиции междоузлия

Согласно расчетам работы [30], бор в позиции междоузлия локализован между слоями  $h$ -BN, поэтому мы не рассматривали его в нашей работе, посвященной исследованию адсорбционных свойств дефектов монослоя. Дефект “атом азота в позиции междоузлия” ( $N_i$ ) представляет собой конфигурацию, подобную молекуле  $N_2$ , замещающей одиночный атом азота (рис. 2).

$N_i^{-1}$ . В отрицательно заряженном состоянии дефекта “лишний” электрон находится на МО,

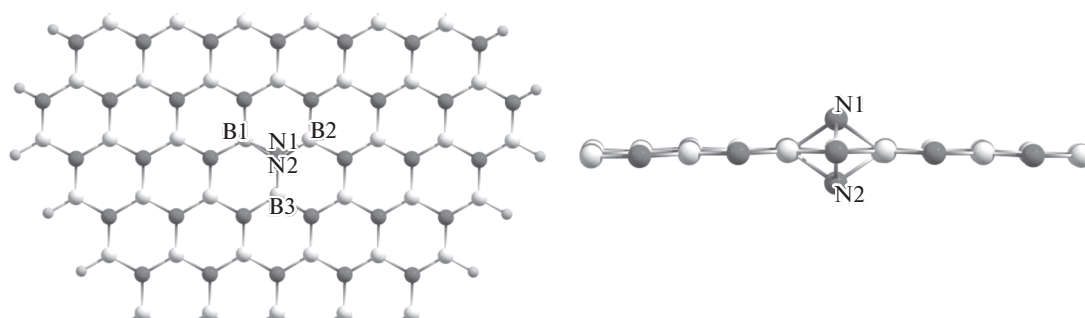


Рис 2. Фрагмент кластера *h*-BN, содержащего атом азота в позиции междуузлия: вид сверху (слева) и сбоку (справа).

связывающей атомы N1 и B1. Эта орбиталь, наполовину занятая в нейтральном состоянии дефекта, становится полностью заполненной при появлении дополнительного заряда. Соответственно увеличивается отрицательный заряд, локализованный на N1 (от  $-0.22$  е до  $-0.33$  е), а также уменьшается положительный заряд атомов бора B1–B3 (от  $+0.40$  е до  $+0.31$  е). Таким образом, дополнительная электронная плотность в основном локализована на атомах области дефекта. Атомы N1 и N2 образуют одинарную  $\sigma$ -связь с длиной  $1.64$  Å; соответствующая связывающая МО ориентирована по линии N1–N2 (перпендикулярно листу) и содержит два  $p_z$ -электрона. Атом N1 образует три одинаковые  $\sigma$ -связи с ближайшими соседями – атомами бора B1–B3. Одна из связей (в данном случае N1–B2) формируется по донорно-акцепторному механизму, две остальные N1–B1(B3) – по обменному механизму. Подобным образом формируются связи N2–B1(B2, B3).

Моделирование адсорбции показало, что характер взаимодействия атомов водорода и фтора существенно различается. Во всех случаях атом N1 был выбран в качестве адсорбционного центра. Водород почти безактивационно хемосорбируется на поверхности с образованием прочной ковалентной связи N1–H, атом N1 остается связанным с поверхностью тремя  $\sigma$ -связями N1–B1(B2, B3). Активным центром адсорбции остается атом N2, на котором локализована незаполненная орбиталь.

При приближении атома F к адсорбционному центру связь N1–B2 разрушается; формируется фрагмент FN1 ( $E_{\text{акт}} = 0.65$  эВ), связанный с поверхностью только двумя оставшимися связями N1–B1(B3) и имеющий оборванную связь на атоме азота. Таким образом, состояние дефекта  $N_i^{-1}$  становится неустойчивым в присутствии атомарного фтора в непосредственной близости от поверхности.

### Вакансионный дефект

$V_N^+$ . Рисунок 3 иллюстрирует вакансионный дефект по азоту ( $V_N$ ). В положительно заряженном состоянии отмечается увеличение суммарного заряда приблизительно на  $+0.4$  е на атомах бора B1–B5 (и аналогичных из ближайшего окружения  $V_N^+$ ) по сравнению с нейтральной упорядоченной поверхностью. Одновременно усиливается полярность B–N-связей по периметру вакансии. Особенность дефекта – наличие многоцентровой МО, в образование которой атом бора B1 и два аналогичных атома B4, B5 вносят эквивалентные вклады. Эта МО полностью заполнена и формирует слабые парные  $\sigma$ -связи B1–B4–B5.

Для водорода процесс хемосорбции на дефекте происходит почти без активации. В случае присоединения фтора сначала образуется метастабильное состояние ( $E_{\text{акт}} = 0.25$  эВ), в котором атом F хемосорбирован на одном из атомов бора по периметру вакансии (например, B1). Переход в устойчивое состояние (рис. 3) нуждается в энергии активации около  $0.5$  эВ. В табл. 1 суммированы результаты расчетов.

### Примесные дефекты

$C(N)^0$ . Рисунок 4 иллюстрирует структуру дефекта “атом углерода в позиции замещения атома азота”. В нейтральном состоянии дефекта атом углерода имеет слабый отрицательный заряд (менее  $-0.1$  е). На атоме C1 локализована занятая наполовину НОМО, он образует ковалентные  $\sigma$ -связи с ближайшими соседями (N1). Появление атома углерода приводило к уменьшению полярности связей ближайшего окружения (B1–N1).

$C(N)^{-1}$ . В отрицательно заряженном состоянии дефекта НОМО становится полностью занятой. Вклад орбиталей атомов бора (ближайших соседей к C1) в составе НОМО увеличивается. Соответственно усиливаются связи C1–B1 и ана-

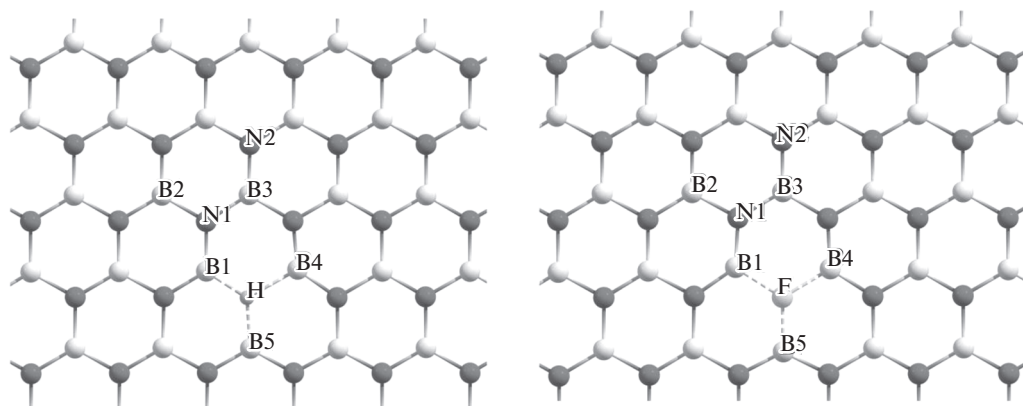


Рис 3. Вакансия по азоту с адсорбированным атомом водорода (слева), атомом фтора (справа).

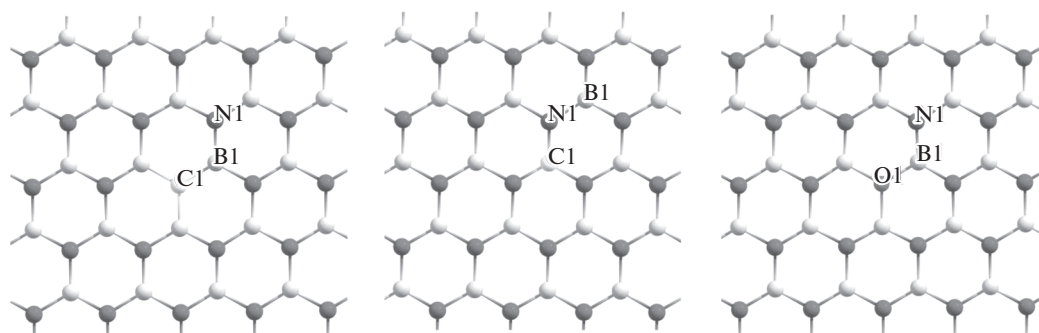


Рис 4. Атом углерода, замещающий атом азота (слева) и бора (в центре); атом кислорода, замещающий атом азота (справа).

логичные. По сравнению с нейтральным дефектом отрицательный заряд атома C1 увеличивается до  $-0.23$  e, отмечается также увеличение электронной плотности на атомах ближайшего окружения.

$C(B)^0$ . В нейтральном состоянии дефекта на атоме углерода локализован положительный заряд  $+0.13$  e. Таким образом, часть электронной плотности перемещается к соседним атомам N1, в соответствии с соотношением электроотрица-

Таблица 1. Параметры хемосорбции водорода и фтора на собственных дефектах (к рис. 1– 3)

| Дефект      | X  | $E_{act}$ , эВ |      | $E_b$ , эВ |       | $d(H-X)$ , $d(F-X)$ , Å |      | $q(H)$ , $q(F)$ , e |       | $q(X)$ , e |       |
|-------------|----|----------------|------|------------|-------|-------------------------|------|---------------------|-------|------------|-------|
|             |    | H              | F    | H          | F     | H                       | F    | H                   | F     | H          | F     |
| $N(B)^0$    | N1 | 0.30           | *    | -1.48      | -1.29 | 1.07                    | 1.57 | +0.23               | -0.37 | +0.33      | +0.62 |
| $N(B)^{+1}$ | N1 | <0.1           | 0.85 | -1.84      | -0.89 | 1.09                    | 1.54 | +0.24               | -0.30 | +0.60      | +0.79 |
| $B(N)^{-1}$ | B1 | <0.1           | *    | -3.76      | -5.80 | 1.20                    | 1.39 | +0.19               | -0.27 | -0.89      | -0.15 |
| $B(N)^{+1}$ | B1 | <0.1           | <0.1 | -2.66      | -5.47 | 1.19                    | 1.32 | +0.08               | -0.23 | -0.10      | +0.26 |
| $N_i^{-1}$  | N1 | <0.1           | 0.65 | -2.73      | -1.89 | 1.00                    | 1.37 | +0.24               | -0.08 | -0.41      | -0.21 |
| $V_N^+$     | B1 |                |      |            |       | 1.40                    | 1.56 |                     |       | +0.16      | +0.38 |
|             | B4 | <0.1           | 0.75 | -3.38      | -6.51 | 1.67                    | 1.57 | +0.09               | -0.08 | +0.65      | +0.38 |
|             | B5 |                |      |            |       | 1.45                    | 1.52 |                     |       | +0.11      | +0.37 |

Обозначения: X – адсорбционный центр,  $d$  – равновесное межатомное расстояние,  $q$  – заряд, \* – значение не рассчитывалось.

**Таблица 2.** Параметры хемосорбции водорода и фтора на примесных дефектах (к рис. 4)

| Дефект                    | X  | $E_{\text{акт}}, \text{эВ}$ |      | $E_b, \text{эВ}$ |       | $d(\text{H-X}), d(\text{F-X}), \text{Å}$ |      | $q(\text{H}), q(\text{F}), \text{эВ}$ |       | $q(\text{X}), e$ |       |
|---------------------------|----|-----------------------------|------|------------------|-------|--|------|---------------------------------------|-------|------------------|-------|
|                           |    | H                           | F    | H                | F     | H  | F    | H                                     | F     | H                | F     |
| $\text{C}(\text{N})^0$    | C1 | <0.1                        | <0.1 | -3.72            | -4.24 | 1.12                                     | 1.37 | +0.17                                 | -0.18 | -0.34            | +0.04 |
| $\text{C}(\text{N})^{-1}$ | C1 | 0.14                        | *    | -0.81            | -2.26 | 1.16                                     | 1.37 | +0.21                                 | -0.27 | -0.33            | +0.28 |
| $\text{C}(\text{B})^0$    | C1 | <0.1                        | *    | -2.46            | -3.55 | 1.15                                     | 1.41 | +0.11                                 | -0.31 | +0.44            | +0.69 |

Обозначения:  $d$  – равновесное межатомное расстояние,  $q$  – заряд, \* – значение не рассчитывалось.

тельностей между углеродом и азотом. НОМО полностью локализована на атоме углерода и имеет большую  $p_z$ -составляющую, ориентированную перпендикулярно плоскости листа. Эта орбиталь занята одним электроном и соответственно может участвовать в образовании химической связи с адсорбирующей частицей.

$\text{C}(\text{B})^{+1}$ . В положительно заряженном дефекте основной заряд (+0.54 e) сосредоточен на атоме углерода. Величина разноименных зарядов на атомах ближайшего окружения (N1, B1) увеличивается, таким образом, усиливается полярность химических связей. НОМО полностью занята и локализована на атоме азота, удаленном от дефекта.

$\text{O}(\text{N})^{+1}$ . При встраивании в гексагональную решетку VN нейтральный атом кислорода имеет один "лишний" электрон по сравнению с атомом азота. В положительно заряженном состоянии дефекта "атом кислорода, замещающий атом азота" этот электрон отсутствует. Три электрона атома O1 (рис. 4) соответствуют гибридным орбиталам с большой  $s$ -составляющей. Соответственно формируются три полярные ковалентные связи с соседними атомами бора (B1). Распределение заряда таково, что основной положительный заряд сосредоточен не на атоме O1 с одним отсутствующим электроном, а на ближайших соседях – атомах бора (B1). Таким образом, электронная плотность оттянута к кислороду, более электроотрицательному элементу, чем бор. Два оставшихся электрона атома O1 находятся на низкоэнергетичной МО.

Наиболее активными центрами присоединения для атомов H/F служат дефекты  $\text{C}(\text{N})^0$  и  $\text{C}(\text{B})^0$ , имеющие незаполненные НОМО на атоме C1 (рис. 4). Адсорбция на этот атом происходит безактивационно. Хемосорбция на дефект  $\text{C}(\text{N})^{-1}$ , имеющий полностью заполненную НОМО, нуждается в энергии активации для регибридизации орбиталей атома C1.

Моделирование адсорбции на положительно заряженные дефекты  $\text{C}(\text{B})^{+1}$ ,  $\text{O}(\text{N})^{+1}$  не привело к образованию устойчивых состояний атомов на поверхности. Очевидно, причина этого – отсут-

ствии как незаполненных орбиталей, так и заполненных высокоэнергетичных (НОМО), локализованных на атомах C и O. Таким образом, как отрицательный, так и положительный заряд на рассмотренных примесных дефектах значительно снижает их реактивность. В табл. 2 суммированы результаты расчетов.

#### Комплексный дефект

$(V_B-O_N)^{-1}$ . Рисунок 5 иллюстрирует атомную структуру комплексного дефекта "вакансия по бору + атом кислорода, замещающий атом азота". Оптимизация геометрии привела к конфигурации, в которой основной заряд локализован на атоме кислорода O1 (-0.42 e) и на атоме азота N2 области вакансии (-0.52 e). Атом N4 имеет меньший заряд (-0.15 e). Необходимо отметить, что в нейтральном состоянии дефекта распределение заряда на N2 и N4 было одинаковым (-0.23 e). Атом кислорода O1 образует две  $\sigma$ -связи с соседними атомами бора (B1 и аналогичный). Кроме того, на нем локализованы две несвязывающие полностью заполненные МО:  $sp_x$ -гибридная с большой  $s$ -составляющей и  $p_z$ -орбиталь. "Лишняя" электронная плотность локализована на полностью заполненной  $sp$ -орбитали атома азота N2. Соответственно, аналогичная орбиталь атома N4 заполнена наполовину. Различие в распределении зарядов на атомах N2 и N4 приводит к различию в расстояниях O1-N2 и O1-N4.

$(V_B-O_N)^{-2}$ . Появление второго "лишнего" электрона привело к восстановлению симметрии в распределении зарядов на атомах N2, N4. Вторым электроном полностью заполняет несвязывающую орбиталь атома N4, конфигурация которой почти не изменилась. Расстояния O1-N2 и O1-N4 становятся одинаковыми.

При исследовании процессов адсорбции мы рассматривали три различных адсорбционных центра: атомы O1, B1, N4. Моделирование не приводит к образованию связей F-O1 в обоих зарядовых состояниях, а также связи H-O1 для дефекта  $(V_B-O_N)^{-2}$ . При хемосорбции на атом N4 наиболее устойчивые состояния формируются в



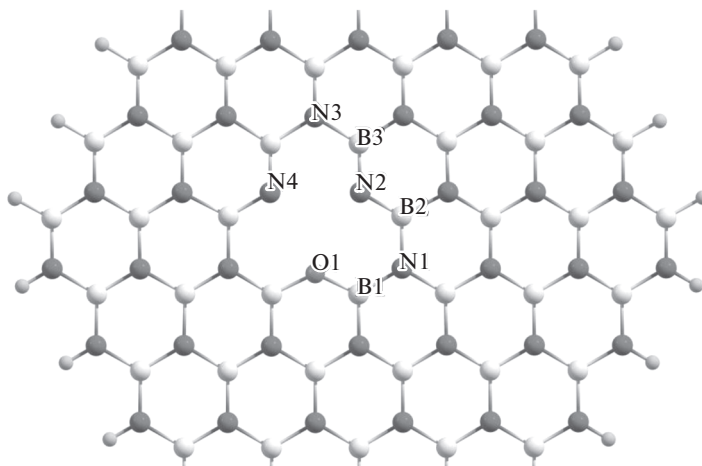


Рис 5. Комплексный дефект “вакансия по бору + атом кислорода”.

конфигурации  $(V_B-O_N)^{-1}$ . Очевидно, причиной является наличие локализованной на нем незаполненной орбитали. В табл. 3 суммированы результаты расчетов.

Таким образом, основное влияние зарядового состояния рассмотренных дефектов заключается в перестройке электронной структуры атомов области дефектов, поскольку появление (исчезновение) незаполненных орбиталей повышает (снижает) реактивность соответствующего участка поверхности. В большинстве рассмотренных случаев водород более активно взаимодействует с атомами азота; фтор проявляет большую активность по отношению к атомам бора.

Результаты проведенного исследования могут быть использованы для постановки, осуществления и интерпретации экспериментов, связанных с физико-химическими процессами на поверхности гексагонального нитрида бора. Поскольку водород и фтор входят в состав многих загрязняющих молекул (например, толуола, этиленгликоля, этанола, фторводорода, неорганических фтори-

дов), полученные данные могут быть полезны при разработке технологий очистки водных ресурсов с помощью новых эффективных адсорбентов на основе гексагонального нитрида бора.

Известно, что листы *h*-BN, легированные кислородом, служат перспективными материалами для хранения водорода [39]. Однако взаимодействие молекулярного водорода с рассмотренными дефектами в зависимости от их зарядового состояния остается неизученным. Возможно, дальнейшее теоретическое исследование в этом направлении будет полезным для прояснения механизмов взаимодействия  $H_2$  с поверхностью гексагонального нитрида бора на атомном уровне.

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП “Исследования наноструктурных, углеродных и сверхтвердых материалов” (ЦКП ФГБНУ ТИСНУМ), поддержанного Минобрнауки России в рамках выполнения соглашения № 14.593.21.0007 от 28.08.2017, ID RFME-FI59317X0007.

Таблица 3. Параметры хемосорбции водорода и фтора на комплексных дефектах (к рис. 5)

| Дефект           | X  | $E_{act}$ , эВ |      | $E_b$ , эВ |       | $d(H-X), d(F-X)$ , Å |      | $q(H), q(F)$ , e |       | $q(X)$ , e |       |
|------------------|----|----------------|------|------------|-------|----------------------|------|------------------|-------|------------|-------|
|                  |    | H              | F    | H          | F     | H                    | F    | H                | F     | H          | F     |
| $(V_B-O_N)^{-1}$ | O1 | 0.19           | —    | -0.84      | —     | 0.96                 | —    | +0.35            | —     | -0.19      | —     |
|                  | B1 | <0.1           | *    | -0.1       | -3.65 | 1.42                 | 1.40 | +0.13            | -0.38 | +0.36      | +0.49 |
|                  | N4 | 0.15           | <0.1 | -5.10      | -2.86 | 1.07                 | 1.38 | +0.37            | +0.05 | -0.41      | -0.26 |
| $(V_B-O_N)^{-2}$ | B1 | 0.27           | *    | -1.18      | -4.21 | 1.21                 | 1.40 | +0.04            | -0.39 | +0.10      | +0.47 |
|                  | N4 | 1.21           | *    | -2.00      | -2.37 | 1.06                 | 1.41 | +0.25            | +0.02 | -0.31      | -0.22 |

Обозначения:  $d$  – равновесное межатомное расстояние,  $q$  – заряд, \* значение не рассчитывалось; — связанного состояния не образуется.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Corso M., Auwarter W., Muntwiler M. et al.* // Science. 2004. V. 303. P. 217.
2. *Novoselov K.S., Jiang D., Schedin F. et al.* // Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. 2005. V. 102. P. 10451.
3. *Pakdel A., Bando Y., Golberg D.* // Chem. Soc. Rev. 2014. V. 43. P. 934.
4. *Song L., Ci L., Lu H. et al.* // Nano Lett. 2010. V. 10. P. 3209.
5. *Li L.H., Cervenka J., Watanabe K. et al.* // ACS Nano. 2014. V. 8. P. 1457.
6. *Zhao Y., Wu X., Yang J. et al.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2012. V. 14. P. 5545.
7. *Wang X., Pakdel A., Zhang J. et al.* // Nanoscale Res. Lett. 2012. V. 7. P. 662.
8. *Weng Q., Wang X., Zhi C. et al.* // ACS Nano. 2013. V. 7. P. 1558.
9. *Lei W., Portehault D., Liu D. et al.* // Nat. Commun. 2013. V. 4. P. 1777.
10. *Lukomskii A., Shipilo V., Gameza L.* // J. Appl. Spectrosc. 1992. V. 57. P. 607.
11. *Azevedo S., Kaschny J.R., de Castilho C.M.C. et al.* // Nanotechnology (2007) V. 18. P. 495707.
12. *Si M.S., Xue D.S.* // Phys. Rev. B. 2007. V. 75. P. 193409.
13. *Si M.S., Li J.Y., Shi H.G. et al.* // EPL. 2009. V. 86. P. 46002.
14. *Zobelli A., Ewels C.P., Gloter A. et al.* // Phys. Rev. B. 2007. V. 75. P. 094104.
15. *Yin L.-C., Cheng H.-M., Saito R.* // Phys. Rev. B. 2010. V. 81. P. 153407.
16. *Kim D.-H., Kim H.-S., Song M.-W. et al.* // Nano Convergence. 2017. V. 4. P. 13.
17. *Berseneva N., Gulans A., Krashennnikov A.V. et al.* // Phys. Rev. B. 2013. V. 87. P. 035404.
18. *Berseneva N., Komsa H.-P., Vierimaa V. et al.* // J. Phys.: Condens. Matter. 2017. V. 29. P. 415301.
19. *Xie W., Yanase T., Nagahama T. et al.* // Journal of Carbon Research. 2016. V. 2. P. 2.
20. *Choudhuri I., Pathak B.* // ChemPhysChem. 2018. V. 19. P. 153.
21. *Weng Q., Kvashnin D.G., Wang Xi. et al.* // Adv. Mater. 2017. V. 29. P. 1700695.
22. *Zhou J., Wang Q., Sun Q. et al.* // Phys. Rev. B. 2010. V. 81. P. 085442.
23. *Zhang Z., Guo W.* // J. Phys. Chem. Lett. 2011. V. 2. P. 2168.
24. *Wang Y., Ding Y., Ni J.* // Phys. Rev. B. 2010. V. 81. P. 193407.
25. *Radhakrishnan S., Das D., Atanu S. et al.* // Sci. Adv. 2017. V. 3. P. e1700842.
26. *Luo M., Yin H.H., Chu J.H.* // JETP Letters. 2018. V. 107. P. 163.
27. *Chen S., Li P., Xu S. et al.* // J. Mater. Chem. A. 2018. V. 6. P. 1832.
28. *Cui Y., Tang Q., Li Y. et al.* // J. Comput. Theor. Nanos. 2011. V. 8. P. 1513.
29. *You Y.* // J. Theor. Comput. Chem. 2017. V. 16. P. 1750033.
30. *Weston L., Wickramaratne D., Mackoite M. et al.* // Phys. Rev. B. 2018. V. 97. P. 214104.
31. *Lvova N.A., Ananina O.Yu.* // Comp. Mater. Sci. 2015. V. 101. P. 287.
32. *Lvova N.A., Ananina O.Yu.* // Comp. Mater. Sci. 2016. V. 115. P. 11.
33. MOPAC2016, [HTTP://OpenMOPAC.net/](http://OpenMOPAC.net/), Version 16.158W, J.J.P. Stewart, Stewart Computational Chemistry, Colorado Springs, CO, USA.
34. *Ponomarev O., Lvova N., Ryazanova A.* // Surface Innovations. 2017. V. 6. P. 71.
35. *Lvova N., Ryazanova A., Ananina O. et al.* // Diam. Relat. Mater. 2017. V. 75. P. 110.
36. *Lvova N.A., Ananina O.Yu., Ryazanova A.I.* // Comp. Mater. Sci. 2016. V. 124. P. 30.
37. *Рязанова А.И., Львова Н.А.* // Журн. физ. химии. 2019. V. 93. P. 587.
38. *Annenkov M.R., Lvova N.A., Popkov D.O.* // Russ. J. Phys. Chem. A. 2019. V. 93. P. 889.
39. *Lei W., Zhang H., Wu Y. et al.* // Nano Energy 2014. V. 6. P. 219.