

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ  
НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 546.18+539.134

КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОТЯЖЕННЫХ  
ЦЕПОЧЕК  $P_nX_{3n+2}$  ( $X = F, Cl$ )<sup>1</sup>

© 2019 г. С. А. Зайцев<sup>1</sup>, \*, Д. В. Стегленко<sup>1</sup>, Р. М. Миняев<sup>1</sup>, В. И. Минкин<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Южный федеральный университет, Научно-исследовательский институт физической и органической химии, пр-т Стачки, 194/2, Ростов-на-Дону, 344090 Россия

\*E-mail: stzaycev@sfedu.ru

Поступила в редакцию 08.10.2018 г.

После доработки 08.10.2018 г.

Принята к публикации 12.12.2018 г.

Проведены квантово-химические расчеты протяженных неметаллических цепочек с общей формулой  $P_nX_{3n+2}$  ( $X = F, Cl$ ) и соответствующих им бесконечных цепочек  $-(PX_3-PX_3)_\infty-$ . Показано, что все высокосимметричные структуры  $P_nX_{3n+2}$  ( $n = 2-9$ ) отвечают минимумам на ППЭ. Вращение вокруг связи P–P для фторпроизводных является низкобарьерным процессом, в случае хлорпроизводных сопровождается диссоциацией молекулы. Расчеты фононного спектра для бесконечной цепочки показали, что динамической стабильностью обладают обе структуры  $-(PX_3-PX_3)_\infty-$ . Согласно данным расчетов электронной зонной структуры, такие цепочки являются широкозонными полупроводниками.

**Ключевые слова:** протяженные неметаллические цепочки, DFT-расчеты, галогениды фосфора

**DOI:** 10.1134/S0044457X19060175

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время в связи с развитием микро- и нанoeлектроники необходимы микро- и нанoeлектронные элементы таких молекулярных систем, как нанопровода, молекулярные переключатели, молекулярные транзисторы и т.п. Ведется поиск молекулярных проводников – линейных металлических и неметаллических проводов. Первые представители протяженных металлических структур – комплексы Ni(II), содержащие фрагмент Cl–Ni–Ni–Ni–Cl [1]. В работах [2–5] получены аналогичные цепочки с атомами Co, Ru, Rh и Cr. Сравнительно недавно получена цепочка-комплекс, состоящая из 10 атомов Ni [6]. Формирование таких протяженных структур подразумевает наличие довольно прочной связи M–M. Для трехядерного комплекса платины энергия связи в цепочке Pt–Pt–Pt оценена в 40 ккал/моль [7]. Помимо исследований цепочек переходных металлов изучены линейные протяженные системы  $LiB_x$  ( $0.82 < x < 1.0$ ) – изоэлектронные аналоги полиина и поликумулена [8] – и  $H-(Be)_n-H$  ( $n = 2-5$ ) [9]. В своих работах авторы показали жизнеспособность некоторых алюминиевых кластеров [10] и галлийсодержащих частиц полианио-

нов [11–13]. При исследовании фосфидов золота  $Au_2MP_2$  ( $M = Pb, Tl, Hg$ ) установлено, что атомы фосфора формируют зигзагообразные цепочки с прочной ковалентной связью P–P [14]. В то же время число изученных цепочечных структур, формируемых неметаллами, относительно невелико ( $M_nF_{(4n+2)}$ ,  $M = S, Se$ ), хотя они вызывают большой интерес в связи с возможным проявлением сверхпроводящих свойств в таких системах [15, 16] в процессе фазовых переходов при высоком давлении. В настоящей работе в продолжение выполненных нами ранее расчетов халькогенфторидов [16] изучена электронная и пространственная структура линейных структур галогенидов фосфора с помощью метода функционала плотности.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Расчеты в супермолекулярном приближении проводили с помощью квантово-химического пакета Gaussian 16 [17] с функционалом B3LYP в базе 6-311+G\*\*. Поиск равновесной структуры осуществляли с использованием параметров  $opt = Tight$  и  $Int = UltraFine$ . Характер стационарной точки определяли с помощью расчета матрицы силовых констант (Гессиан). Минимум характеризовался тем, что в стационарной точке не сохранилось ни одной отрицательной силовой

<sup>1</sup> К статье имеются дополнительные материалы, доступные для авторизированных пользователей по doi: 10.1134/S0044457X19060175

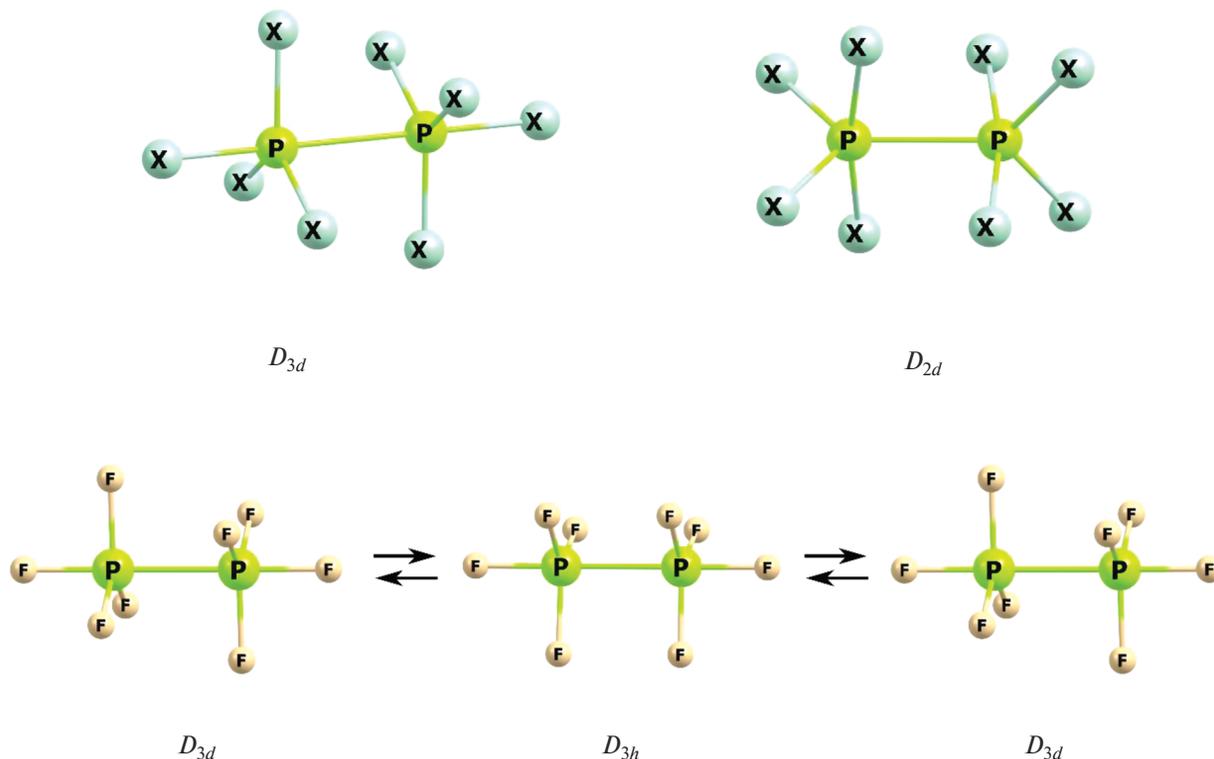


Рис. 1. Структурные изомеры молекулярной системы  $P_nX_{3n+2}$ , ( $n = 2$ ,  $X = F, Cl$ ) и вращение вокруг  $\sigma$ -связи P–P.  $D_{3d}$  – связь P–P в аксиальном положении,  $D_{2d}$  – связь P–P в экваториальном положении.

постоянной, а переходное состояние – тем, что в гессiane содержалась одна отрицательная силовая постоянная (одна мнимая (отрицательная) частота в гармоническом колебательном спектре). Расчеты бесконечных цепочек проводили в программе VASP (Vienna Ab initio Simulation Package) [18–22] с использованием PAWPBE потенциала. Энергия плоских волн для хлорпроизводных цепочек составляла 650 эВ, для фторпроизводных – 1270 эВ. Порог минимизации волновой функции EDIFF =  $1.0E^{-8}$ . Разбиение зоны Бриллюэна проводили по методу Монхорст–Пэка [23] с размером сетки  $1 \times 1 \times 11$ . Фононный спектр рассчитывали с помощью программы Phono3 [24], использовали суперячейку размером  $1 \times 1 \times 5$ . При расчете электронной зонной структуры сетка  $k$ -точек зоны Бриллюэна была увеличена до  $1 \times 1 \times 15$ . Для расчетов использовали примитивную ячейку с тетрагональной сингонией. Графические изображения молекулярных форм, представленные на рисунках, получены при помощи программы ChemCraft [25].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

**Галогениды фосфора.** Результаты DFT-расчетов цепочечных неметаллических систем  $P_nX_{3n+2}$

( $X = F, Cl$ ) показали, что шахматная  $D_{3d}$ -конформация  $P_2X_8$  отвечает минимуму на ППЭ (рис. 1).

В случае  $P_2F_8$  заслоненная  $D_{3h}$ -структура является стационарной точкой первого порядка и отвечает переходному состоянию (ПС) внутреннего вращения вокруг  $\sigma$ -связи P–P с энергетическим барьером 8.2 ккал/моль. Для молекулы  $P_2Cl_8$  переход в заслоненную  $D_{3h}$ -структуру приводит к распаду на фрагменты  $PCl_3$  и  $PCl_5$ , что свидетельствует о ее низкой термодинамической стабильности. Согласно расчетам B3LYP/6-311+G\*\*, молекулы  $P_2X_8$  являются термодинамически нестабильными и диссоциируют на  $PX_3$  и  $PX_5$ . 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.

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 [26, 27]. В табл. 1 представлены рассчитанные структурные параметры  $P_2F_8$  и  $P_2Cl_8$ . Из приведенных данных видно, что при переходе от димера к цепи большей размерности среднее значение связей P–X ( $X = F, Cl$ ) монотонно увеличивается, в то время как длины связей P–P монотонно уменьшаются, что сви-

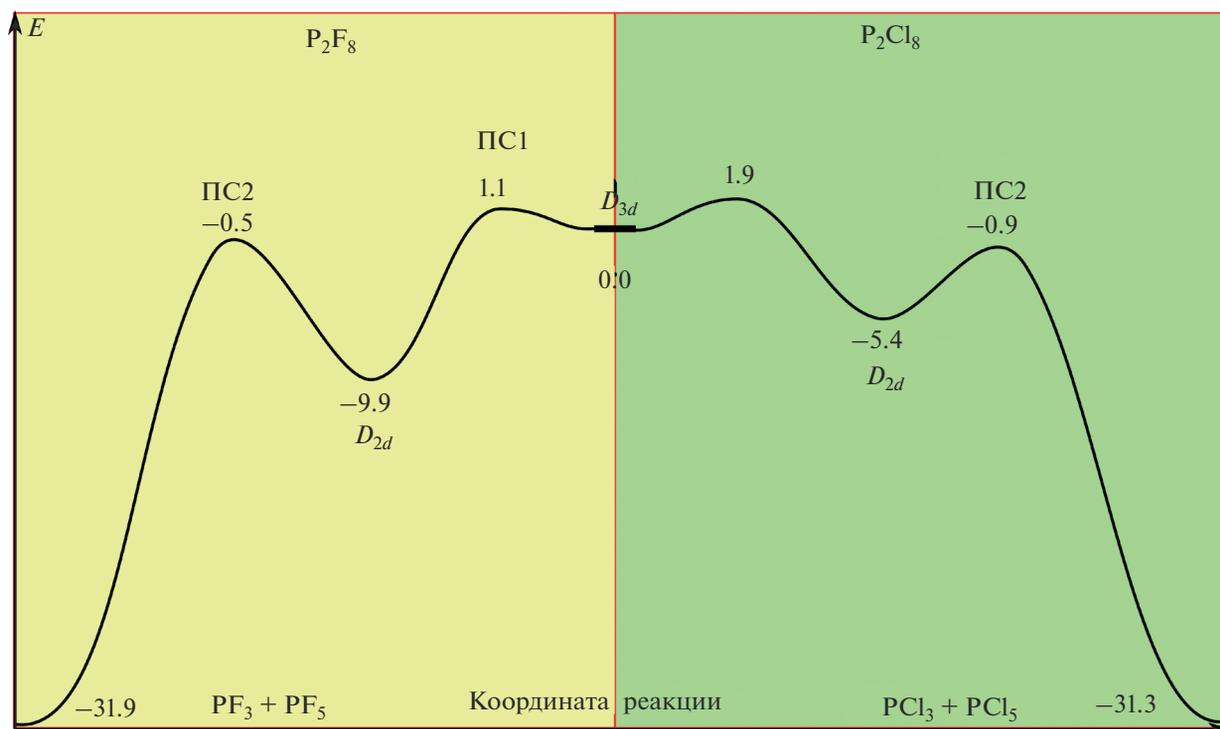


Рис. 2. Энергетический профиль реакции изомеризации и последующего диспропорционирования  $P_2X_8 \rightarrow PX_3 + PX_5$ .

детельствует об упрочнении связи P–P с ростом длины цепочки.

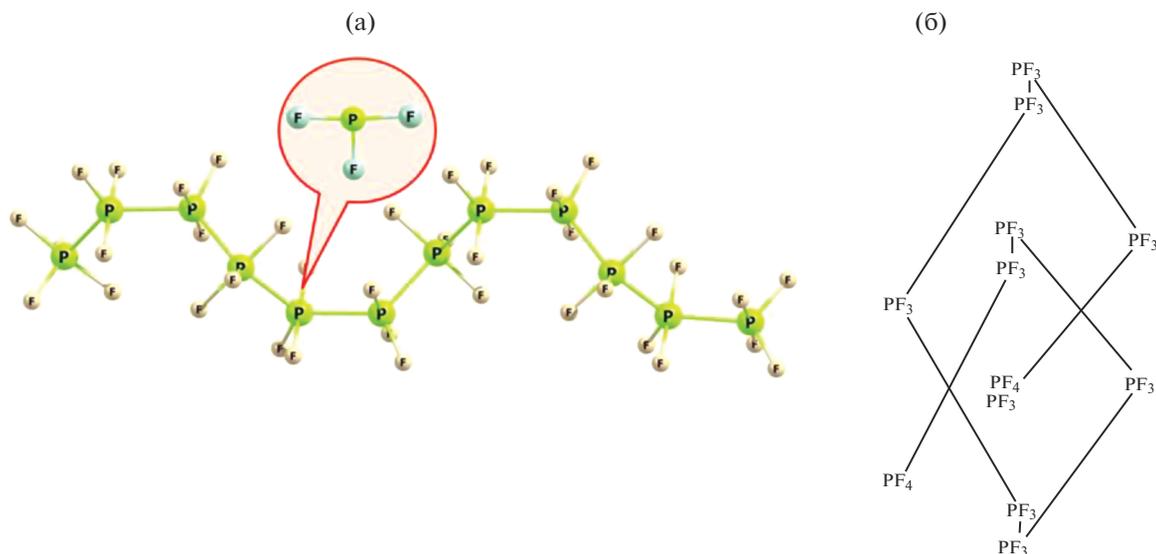
Анализ электронного строения химических связей методом NBO [28] для конформера ( $D_{3d}$ ) показал, что связи P– $X_{акс}$  и P– $X_{эқв}$  имеют заселенности 1.934, 1.955 |e| для X = F и 1.883, 1.897 |e| для X = Cl. Таким образом, все связи P–X можно отнести к классическим двухцентровым двухэлектронным ( $2c-2e$ )  $\sigma$ -связям. В то же время низкая заселенность связи P–P (1.476 и 1.276 |e|) свидетельствует о ее малой прочности и указывает на то, что она не может рассматриваться как классическая двухэлектронная двухцентровая  $\sigma$ -связь. По данным NBO-анализа, для фторпроизводных связи P–F и P–P имеют соответствующие вклады натуральных атомных орбиталей (АО): P –  $sp^{2.9}d^{1.46}$ , F<sub>акс</sub> –  $sp^{3.25}$ ; P –  $sp^{3.13}d^{0.65}$ , F<sub>эқв</sub> –  $sp^{3.29}$ ; P –  $sp^{2.27}d^{1.6}$ , P –  $sp^{2.27}d^{1.6}$ . Для хлорпроизводных вклады натуральных АО составляют: P –  $sp^{3.18}d^{1.2}$ , Cl<sub>акс</sub> –  $sp^{7.91}$ ; P –  $sp^{3.23}d^{0.67}$ , Cl<sub>эқв</sub> –  $sp^{7.8}$ ; P –  $sp^{1.97}d^{1.77}$ , P –  $sp^{2.27}d^{1.77}$ .

Данные расчетов показали, что системы  $P_2X_8$  с симметрией  $D_{3d}$  являются локальными минимумами на ППЭ, в то время как глобальному минимуму отвечают структуры с симметрией  $D_{2d}$ . Конфигурационный переход  $D_{3d} \rightarrow D_{2d}$  требует преодоления очень низких энергетических барьеров. Для фторпроизводного энергия активации составляет 1.1 ккал/моль, а для хлорзамещенной си-

стемы – 1.9 ккал/моль (рис. 2). Процесс изомеризации  $D_{3d} \rightarrow D_{2d}$  энергетически выгоден и приводит к стабилизации молекулы  $P_2F_8$  на 9.9 ккал/моль, для молекулы  $P_2Cl_8$  энергия стабилизации несколько меньше и равна 5.4 ккал/моль. Фактически процесс изомеризации  $D_{3d} \rightarrow D_{2d}$  отвечает переходу связи P–P из аксиального положения в экваториальное. Исследование канала реакции, отвечающей распаду  $P_2X_8$  на  $PX_3$  и  $PX_5$ , позволило оценить энергетические барьеры данного процесса. Так, рассчитанное значение энергетического барьера реакции распада  $P_2X_8 \rightarrow PX_3 + PX_5$  составило 9.4 и 4.5 ккал/моль для X = F и Cl соответственно. На рис. 2 представлен энергетический про-

Таблица 1. Длины связей ( $d$ ) P–P и P–X, где X = F, Cl (среднее значение), в системах  $P_nX_{3n+2}$

$n$	$d_{P-P}, \text{Å}$	$d_{P-F}, \text{Å}$	$d_{P-P}, \text{Å}$	$d_{P-Cl}, \text{Å}$
2	2.299	1.600	2.778	2.123
3	2.295	1.607	2.671	2.124
4	2.293	1.611	2.657	2.126
5	2.293	1.614	2.646	2.127
6	2.292	1.616	2.641	2.127
7	2.292	1.617	2.637	2.127
8	2.291	1.619	2.635	2.127
9	2.291	1.619	2.633	2.128



**Рис. 3.** Молекулярная система  $P_{12}F_{38}$  в спиральной конформации, где связь P–P находится в экваториальном положении: а – схематический вид сбоку спирали, б – вид с торца спирали.

филь, а в табл. 2 приведены энергетические характеристики данного процесса. ПС1 и ПС2 обозначают соответствующие переходные состояния в процессах.

Таким образом, помимо низкой термодинамической стабильности молекулы  $P_2X_8$  демонстрируют 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 и процесс диссоциации  $P_nX_{3n+2} \rightarrow P_{n-1}X_{3(n-1)+2} + PX_3$  энергетически выгоден и сопровождается выделением энергии от 30.5 до 33.0 ккал/моль и практически не зависит от атома галогена (табл. 3). Ес-

ли связи P–P находятся в экваториальном положении, процесс диссоциации также выгоден, но сопровождается меньшим выделением энергии (от 22.0 до 37.4 ккал/моль) 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, которая также является минимумом на ППЭ (рис. 3). Аналогичный процесс для хлорпроизводных структур ведет к их распаду на более короткие цепочки.

Были рассчитаны барьеры вращения вокруг связи P–P в цепочках  $P_nX_{3n+2}$  вплоть до  $n = 6$ . Из

**Таблица 2.** Относительные энергии  $\Delta E^{ZPE}$  с учетом энергии нулевых колебаний для реакции изомеризации и распада молекулы  $P_2X_8$

Система	$\Delta E^{ZPE}$ , ккал/моль	
	X = F	X = Cl
$P_2F_8$ ( $D_{3d}$ )	0.0	0.0
ПС1	1.1	1.9
$P_2F_8$ ( $D_{2d}$ )	-9.9	-5.4
ПС2	-0.5	-0.9
$PF_5 + PF_3$	-31.9	-31.3

**Таблица 3.** Энергии диссоциации  $E_{\text{дис}}$  в цепочечных системах  $P_nX_{3n+2}$ , распадающихся по схеме:  $P_nX_{3n+2} \rightarrow P_{n-1}X_{3(n-1)+2} + PX_3$ . Связь P–P находится как в аксиальном, так и в экваториальном положении

n	$E_{\text{дис}}$ , ккал/моль			
	P–P (аксиальная)		P–P (экваториальная)	
	X = F	X = Cl	X = F	X = Cl
2	-31.9	-31.3	-22.0	-25.9
3	-30.6	-33.0	-24.6	-37.2
4	-30.6	-32.4	-23.5	-26.7
5	-30.6	-32.5	-24.7	-37.4
6	-30.6	-32.7	-22.9	-26.6
7	-30.6	-32.5	-24.1	-35.1
8	-30.6	-32.7	-23.2	-28.7
9	-30.5	-32.5	-23.5	-37.4

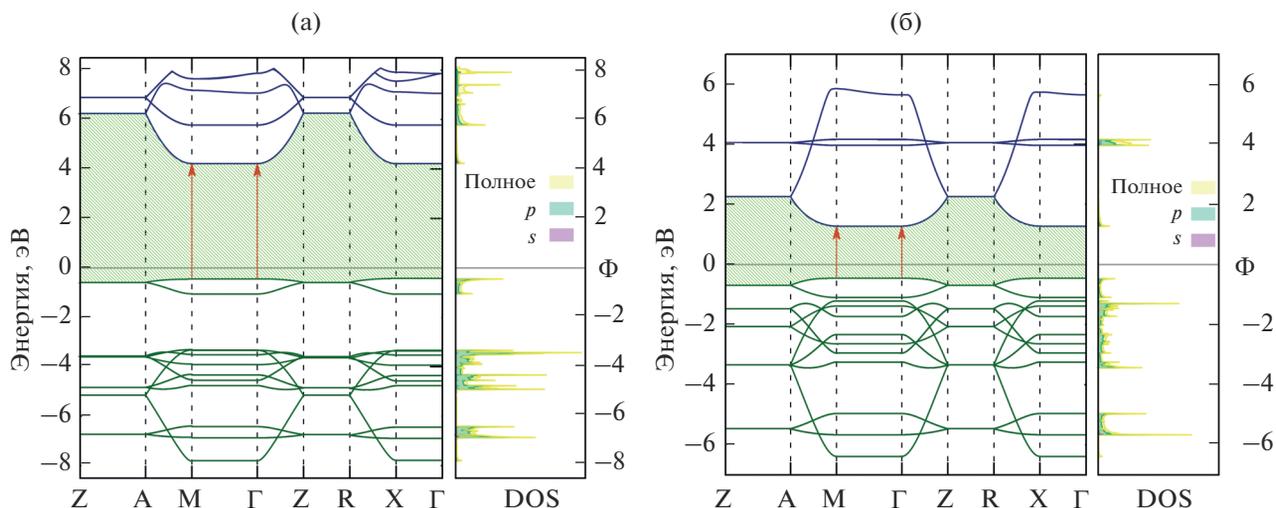


Рис. 4. Электронная зонная структура и плотность электронных состояний для бесконечных цепочек  $-(PF_3-PF_3)_\infty-$  (а) и  $-(PCl_3-PCl_3)_\infty-$  (б).

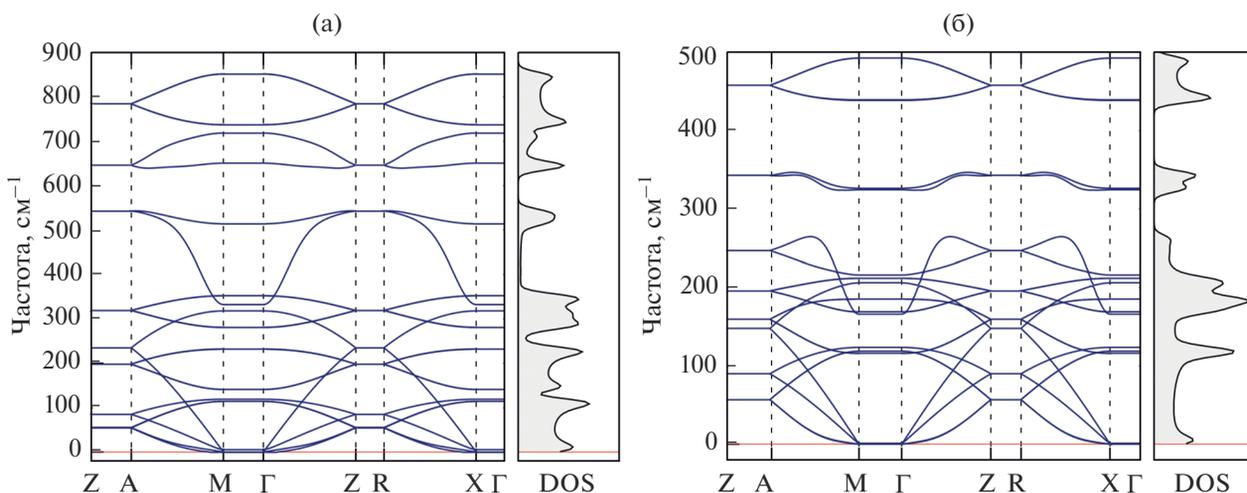


Рис. 5. Дисперсионные кривые и плотность состояний фононного спектра для бесконечных цепочек  $-(PF_3-PF_3)_\infty-$  (а) и  $-(PCl_3-PCl_3)_\infty-$  (б).

полученных данных следует, что активационный барьер слабо меняется с ростом длины цепочки и находится в пределах 8.2–9.2 ккал/моль (табл. 4). Такие значения энергии активации указывают на существование свободного вращения вокруг связи P–P.

**DFT-расчеты с наложением периодических граничных условий.** При помощи программных пакетов VASP и Phonopy был рассчитан фононный спектр для систем  $-(PF_3-PF_3)_\infty-$  и  $-(PCl_3-PCl_3)_\infty-$  в линейной и спиральной конформациях. Расчеты с наложением периодических граничных условий для бесконечной линейной цепочки  $-(PX_3-PX_3)_\infty-$  показали, что хлорпроизводные имеют более длинную связь P–P (2.55 Å), чем фторпроизводные, для

которых связь P–P равна 2.29 Å. Связи P–X равны 1.63 и 2.11 Å для X = F и Cl соответственно. Сопоставление этих величин с полученными в супермолекулярном подходе показывает очень хорошее согласие для фторпроизводных – разница в длинах связей не превышает 0.01 Å. Для хлорпроизводных соответствие хуже – разница в длинах связей составляет 0.08 Å. В табл. 5 представлены

Таблица 4. Энергии активации  $E_a$  для процесса вращения вокруг связи P–P в линейных цепочках  $P_nF_{3n+2}$

Свойство	$P_2F_8$	$P_3F_{11}$	$P_4F_{14}$	$P_5F_{17}$
$E_a$ , ккал/моль	8.2	8.6	8.6	8.7

**Таблица 5.** Параметры решетки Бравэ (в Å) и позиции Вайкоффа для рассматриваемых цепочек (X = F, Cl)

Свойство	$-(\text{PF}_3-\text{PF}_3)_\infty-$	$-(\text{PCl}_3-\text{PCl}_3)_\infty-$
1D-структура		
Пр. гр.	<i>Pcmm</i> (051)	<i>Pcmm</i> (051)
<i>a</i>	15.00000	15.00000
<i>b</i>	15.00000	15.00000
<i>c</i>	4.58255	5.09537
Координаты атомов		
P	(1/2, 1/2, 1/4) (2f)	(1/2, 1/2, 1/4) (2f)
X1	(0.55431, 0.40594, 1/4) (4k)	(0.57020, 0.37841, 1/4) (4k)
X2	(0.39139, 1/2, 1/4) (2f)	(0.35960, 1/2, 1/4) (2f)

структурные данные для бесконечных цепочек  $-(\text{PX}_3-\text{PX}_3)_\infty-$ , рассчитанных в программе VASP.

Моделирование электронной зонной структуры показало, что бесконечная цепочка  $-(\text{PCl}_3-\text{PCl}_3)_\infty-$  имеет ширину запрещенной зоны 1.74 эВ, для  $-(\text{PF}_3-\text{PF}_3)_\infty-$  эта величина равна 4.65 эВ (рис. 4). Минимальная энергия, необходимая для перехода из валентной зоны в зону проводимости, достигается при одинаковом значении волнового вектора. Таким образом, обе эти системы можно отнести к прямозонным полупроводникам.

Расчеты фононного спектра показали, что бесконечные неметаллические цепочки  $-(\text{PX}_3-\text{PX}_3)_\infty-$  не имеют дисперсионных кривых, лежащих в отрицательной области по всей зоне Бриллюэна (рис. 5), что характеризует их как динамически стабильные.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные расчеты показали, что молекулярные системы  $\text{P}_n\text{X}_{3n+2}$  являются метастабильными вне зависимости от атома галогена и при нормальных условиях способны легко распадаться на  $\text{P}_{n-1}\text{X}_{3(n-1)+2} + \text{PX}_3$ . При этом большей стабильностью обладают структуры, в которых связь P–X находится в экваториальном положении. В этом случае возможно образование спиральных структур. Расчеты с наложением периодических граничных условий, моделирующие бесконечную линейную цепочку  $-(\text{PX}_3-\text{PX}_3)_\infty-$ , показали, что обе исследованные системы, за исключением спирали, динамически стабильны и являются широкозонными полупроводниками с прямым переходом.

### БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Правительства РФ по постановлению № 220 (договор № 14.Y26.31.0016).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Hurley T.J., Robinson M.A. // Inorg. Chem. 1968. V. 7. P. 33.
- Yang E.C., Cheng M.C., Tsai M.S. et al. // J. Chem. Soc. 1994. V. 20. P. 2377.
- Sheu J.-T., Lin C.-C., Chao I. et al. // Chem. Commun. 1996. V. 3. P. 315.
- Cotton F.A., Daniels L.M., Murillo C.A. et al. // J. Am. Chem. Soc. 1997. V. 119. P. 10223.
- Clérac R., Cotton F.A., Daniels L.M. et al. // Inorg. Chem. 2000. V. 39. P. 752.
- Kuo J.H., Tsao T.B., Lee G.H. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. 2011. V. 2011. P. 2025.
- Poater A., Moradell S., Pinilla E. et al. // Dalton Trans. 2006. P. 1188.
- Wörle M., Nesper R. // Angew. Chem. 2000. V. 112. P. 2439.
- Lundell K.A., Boldyrev A.I. // Chem. Phys. Lett. 2018. V. 699. P. 85.
- Charkin O.P., Klimenko N.M. // Russ. J. Inorg. Chem. 2018. V. 63. № 4. P. 479. doi 10.1134/S0036023618040058 [Чаркин О.П., Клименко Н.М. // Журн. неорганической химии. 2018. Т. 63. № 4. С. 448. doi 10.7868/S0044457X1804010]
- Fahlquist H., Noréus D. // Inorg. Chem. 2013. V. 52. P. 7125.
- Fahlquist H., Noréus D., Sørby M.H. // Inorg. Chem. 2013. V. 52. P. 4771.
- Fahlquist H., Noréus D., Caller S. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2011. V. 133. P. 14574.
- Eschen M., Jeitschko W. // J. Solid State Chem. 2002. V. 165. P. 238.

15. *Degtyareva O., Gregoryanz E., Somayazulu M. et al.* // *Nat. Mater.* 2005. V. 4. P. 152.
16. *Popov I.A., Averkiev B.B., Starikova A.A. et al.* // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2015. V. 54. P. 1476.
17. *Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al.* // *Gaussian 16*, rev. A.03. Gaussian Inc. Wallingford CT, 2016.
18. *Kresse G., Hafner J.* // *Phys. Rev. B.* 1993. V. 47. P. 558.
19. *Kresse G., Hafner J.* // *Phys. Rev. B.* 1994. V. 49. P. 14251.
20. *Kresse G., Furthmuller J.* // *Comput. Mater. Sci.* 1996. V. 6. P. 15.
21. *Kresse G., Furthmuller J.* // *Phys. Rev. B.* 1996. V. 54. P. 11169.
22. *Kresse G., Joubert D.* // *Phys. Rev.* 1999. V. 59. P. 1758.
23. *Monkhorst H.J., Pack J.D.* // *Phys. Rev. B.* 1976. V. 13. P. 5188.
24. *Togo A., Tanaka I.* // *Scripta Mater.* 2015. V. 108. P. 1.
25. *Zhurko G.A., Zhurko D.A.* ChemCraft, ver. 1.8. <http://www.chemcraftprog.com> (accessed January 23, 2018).
26. *Baudler M., Glinka K.* // *Chem. Rev.* 1993. V. 93. P. 1623.
27. *Barbaro P., Di Vaira M., Peruzzini M. et al.* // *Chem. Eur. J.* 2007. V. 13. P. 6682.
28. *Glendenning E.D., Landis C.R., Weinhold F.* // *WIREs Comp. Mol. Sci.* 2012. V. 2. P. 1.