

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ
НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 547.173+539.194

КОМПЬЮТЕРНЫЙ ДИЗАЙН ДВУМЕРНЫХ ОДНОСЛОЙНЫХ ЛИСТОВ
С ОКТАЭДРИЧЕСКИМИ 1,6-КАРБОРАНАМИ

© 2019 г. Д. В. Стегленко¹*, С. А. Зайцев¹, Р. М. Миняев¹, В. И. Минкин¹

¹Южный федеральный университет, Институт физической и органической химии,
Россия, 344090 Ростов-на-Дону, пр-т Стачки, 194/2

*E-mail: sting@ipoc.sfedu.ru

Поступила в редакцию 24.01.2019 г.

После доработки 08.02.2019 г.

Принята к публикации 15.02.2019 г.

С помощью квантово-химических расчетов в приближении теории функционала плотности с наложением периодических граничных условий исследованы структура и свойства двумерных листов, состоящих из 1,6-карборанов. Расчеты фонованного дисперсионного спектра и зонной структуры показали, что двумерные листы динамически стабильны и относятся к непрямозонным полупроводникам с шириной запрещенной зоны ~ 2.5 эВ. Рассчитанные параметры механических свойств показали, что модуль Юнга для 1,6-карборановых 2D-нанослоев хотя и ниже, чем у однослойного листа гексагонального нитрида бора (h -BN), но превышает таковой для монослоя MoS_2 .

Ключевые слова: октаэдраны, 1,6-клозокарбораны, двумерные материалы, электронная зонная структура, фонованный спектр, DFT-расчеты

DOI: 10.1134/S0044457X19080166

ВВЕДЕНИЕ

Изучение двумерных (2D) атомно-структурированных поверхностей началось с открытия необычных физико-химических свойств графена [1–7], обещающих обеспечить прорыв в дальнейшей миниатюризации электронных приборов и создании новых высокопрочных материалов [3–7]. Быстрый прогресс в открытии уникальных и технологически полезных свойств графена привел к широкому исследованию и открытию множества других стабильных материалов монокристаллической толщины помимо графена [8–10]. Кроме этого направления исследований в последнее время большое внимание привлекают новые аллотропные модификации двумерных борных структур: борофен [11], α -бор [12] и другие [13–19], а также их соединения с кремнием [15], бериллием [16] и другие двумерные системы [8–10]. Расчеты [20] показали, что некоторые из листов бора могут иметь достаточно высокую температуру ($T_c \sim 10$ –20 К) фазового перехода в сверхпроводящее состояние.

В последнее время с помощью методов квантовой химии был предсказан ряд устойчивых 3D-структур углерода и бора – “супертетраэдран” [21, 22] и бора – “супертетраборан” [23, 24]. Дизайн этих структур был спроектирован путем замены атомов кристаллической решетки алмаза соответственно углеродными C_4 - и борными B_4 -тетраэдрами. Попытки распространить этот под-

ход на построение супертетраэдрического графана и борографана потерпели неудачу, так как соответствующие 2D-системы оказались динамически неустойчивыми [24] и, следовательно, не могли стабилизироваться в свободном состоянии без подложки. Однако мы ожидали, что более стабильные 2D-монослои, состоящие из полиэдров, построенных из атомов главной группы, могут быть получены при использовании других (не тетраэдрических) блоков, например октаэдров.

В настоящей работе представлены квантово-химические расчеты, выполненные методом теории функционала плотности, структуры и свойств двумерных плоскостей (рис. 1), состоящих из 1,6-карборановых $\text{B}_4\text{C}_2\text{X}_2$ ($\text{X} = \text{H}, \text{F}, \text{Cl}$) фрагментов.

Выбор 1,6-карборанов в качестве строительных блоков предлагаемого двумерного материала частично оправдан их многочисленными полезными техническими приложениями, в том числе нейтронно-захватной терапией и улучшением термостойкости адгезивов различных типов [25–27].

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Расчеты в супермолекулярном приближении проводили с помощью пакета Gaussian 16 [28] с функционалом B3LYP в базе 6-311+G**. Оптимизацию геометрических параметров проводили

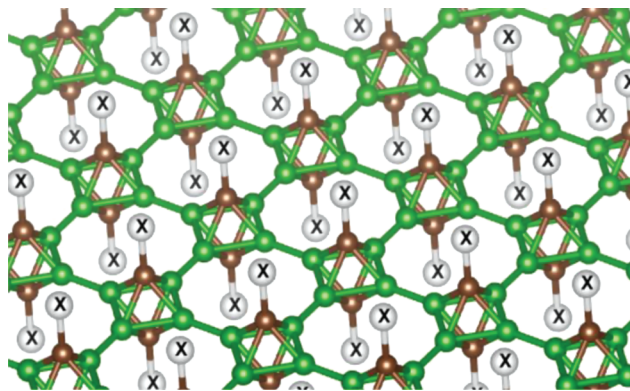


Рис. 1. Схематический вид двумерной структуры, состоящей из 1,6-карборанов $V_4C_2X_2$ ($X = H, F, Cl$). Атомы бора отмечены зеленым, атомы углерода – коричневым цветом. Серым цветом обозначены заместители X.

с использованием параметров $opt = Tight$ и $Grid = UltraFine$. Характер стационарной точки определяли с помощью расчета матрицы силовых констант (Гессиан). Расчеты бесконечных плоскостей проводили в программе VASP (Vienna Ab initio Simulation Package) [29–32] в базе присоединенных плоских волн PAW [33, 34] с использованием функционала PBEsol [35]. Энергия плоских волн составляла 1000 эВ, порог минимизации волновой функции – 1×10^{-8} эВ. Разбиение зоны Бриллюэна проводили по методу Монхорст–Пэка [36] с автоматически созданной сеткой $25 \times 25 \times 1$. Фононный спектр рассчитывали с помощью программы Phonopy [37] с использованием суперячейки размером $2 \times 2 \times 1$. При расчете электронной зонной структуры сетка k -точек зоны Бриллюэна была увеличена до $45 \times 45 \times 1$. Для исключения влияния соседних слоев друг на друга было установлено межслойное расстояние 20 Å. Для визуализации исследуемых систем использована программа Веста [38].

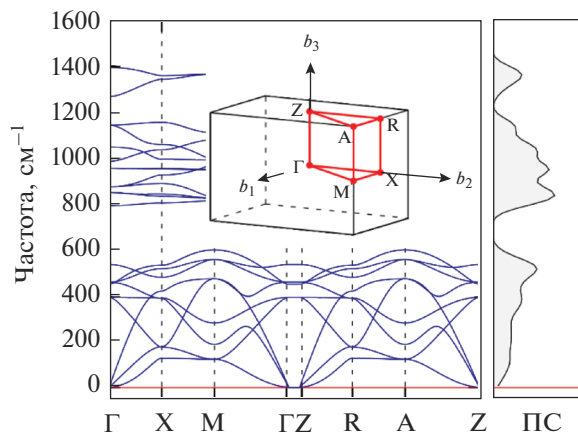
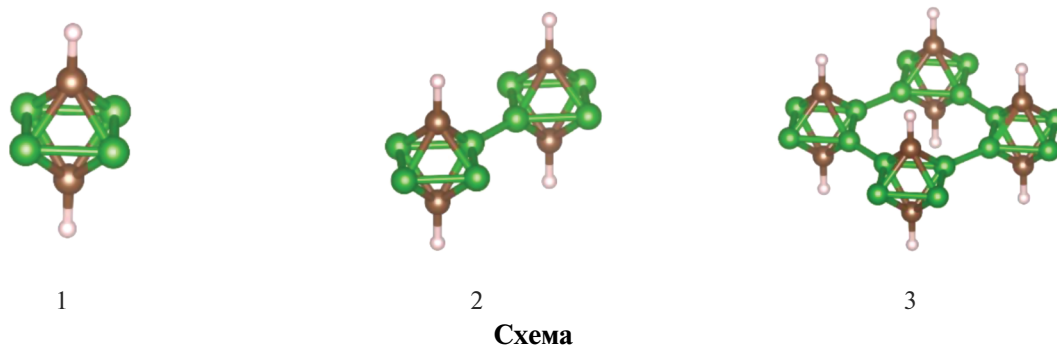


Рис. 2. Дисперсионные кривые (слева) и плотность состояний (справа) фононного спектра для бесконечной двумерной структуры, состоящей из октаэдрических 1,6-карборановых единиц (рис. 1, $X = H$). В верхнем правом углу показана зона Бриллюэна и пути, по которым были рассчитаны дисперсионные кривые Γ –X–M– Γ –Z–R–A–Z.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Вначале были исследованы пространственная структура, динамическая устойчивость и электронные свойства двумерной поверхности, состоящей из незамещенных октаэдрических 1,6-карборанов (рис. 1, $X = H$). Результаты расчета дисперсионных кривых фононного спектра для бесконечной двумерной структуры 1,6-карборанов, представленных на рис. 2, показывают, что ни одна из дисперсионных кривых во всей зоне Бриллюэна не попадает в отрицательную (минусную) область. Это означает, что изученная двумерная плоскость динамически устойчива. Структурные характеристики двумерной структуры и отдельных молекул 1,6-карборана **1** и его димера **2** и тетрамера **3** представлены в табл. 1.



Рассчитанные структурные параметры 1,6-карборана **1** хорошо согласуются с имеющимися экспериментальными данными для газовой фазы [39–41] и ранее сообщавшимися теоретическими

результатами [42–47]. Согласно выполненным расчетам, длины всех связей в мономере **1**, димере **2**, тетрамере **3** и в октаэдрах, составляющих плоскость, отличаются не более чем на 0.01 Å.

Таблица 1. Длины связей и минимальная гармоническая колебательная частота ω_1 в 1,6-карборане **1**, его димере **2**, тетрамере **3** и в структуре бесконечной плоской поверхности, рассчитанные методами DFT: B3LYP/6-311+G(d, p) и PAW PBEsol

Связь	$d, \text{Å}$			
	мономер 1	димер 2	тетрамер 3	2D-лист
	$C_2B_4H_2$			
C–H	1.078	1.079	1.079	1.089
C–B	1.624	1.625	1.6265	1.626
B–B*	1.713	1.717	1.723	1.730
B–B**	–	1.659	1.660	1.658
ω_1, cm^{-1}	379.1 (B _{2U})	29.4(A _U)	26.8 (B _{1U})	Стабилен
$C_2B_4F_2$				
C–F	1.339	1.339	1.339	1.332
C–B	1.616	1.618	1.619	1.622
B–B*	1.733	1.737	1.747	1.746
B–B**	–	1.653	1.654	1.652
ω_1, cm^{-1}	251.5 (E _U)	11.5 (A _U)	15.7 (B _{1U})	Стабилен
$C_2B_4Cl_2$				
C–Cl	1.735	1.735	1.735	1.708
C–B	1.621	1.623	1.624	1.627
B–B*	1.726	1.730	1.735	1.738
B–B**	–	1.648	1.655	1.654
ω_1, cm^{-1}	161.6 (E)	19.9 (A)	17.5 (A)	Стабилен

* Значение длины связи как среднее арифметическое длин связей, формирующих цикл B₄.

** Значение длины связи, соединяющей октаэдры.

Согласно расчетам, электронная зонная структура бесконечной плоскости, состоящая из структурных единиц 1,6-карборанов (рис. 3), имеет ширину запрещенной зоны между валентной зоной и зоной проводимости, равную 2.5 эВ, это свидетельствует о том, что система является непрямозонным полупроводником.

В табл. 2 представлены данные о значениях ширины запрещенной зоны и энергии когезии рассматриваемых плоских листов. Энергию когезии (в эВ атом⁻¹) рассчитывали по формуле [48, 49]:

$$E_{\text{когез}} = \frac{E_{\text{стр}} - (2E_C + 4E_B + 2E_X)}{8}, \quad (1)$$

где $E_{\text{стр}}$ – энергия рассматриваемой планарной структуры, E_C , E_B , E_X – энергии атомов C, B и X в основном состоянии, где X = H, F, Cl.

Следует отметить, что рассчитанные значения энергии когезии выше, чем для других 2D-материалов на основе гидридов бора (–5.04, –5.02 эВ атом⁻¹) [50] и борофена (–49.90 эВ атом⁻¹) [50].

Аналогичные расчеты 1,6-фтор- и хлорзамещенных однослойных листов также свидетельствуют об их динамической стабильности. Расчеты

электронной зонной структуры этих систем показывают, что они также являются непрямозонными полупроводниками.

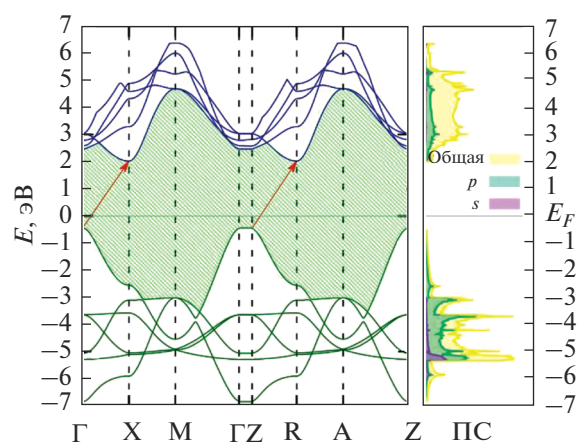


Рис. 3. Электронная зонная структура бесконечной плоскости, состоящая из структурных единиц 1,6-карборанов (X = H), вычисленных методом DFT PAW PBEsol (слева), и парциальные и полные электронные плотности (справа).

Таблица 2. Значения запрещенной зоны и энергии связи, рассчитанные методом DFT для двумерных монослоев, состоящих из октаэдрических 1,6-карборановых единиц

Соединение	Ширина запрещенной зоны, эВ	Энергия когезии, эВ атом ⁻¹
C ₂ B ₄ H ₂	2.46	-5.92
C ₂ B ₄ F ₂	2.63	-6.10
C ₂ B ₄ Cl ₂	2.54	-5.75

Таблица 3. Вычисленные значения констант упругости (c_{ij} , Н м⁻¹), модуль Юнга (Y_{2D} , Н м⁻¹), коэффициент Пуассона (ν) и статическая диэлектрическая постоянная ϵ_{ij}

Соединение	c_{11}	c_{12}	c_{66}	Y_{2D}	ν	ϵ_{xx}	ϵ_{zz}
C ₂ B ₄ H ₂	168.61	7.85	12.40	168.25	0.0465	1.90	1.58
C ₂ B ₄ F ₂	169.30	5.15	11.63	169.14	0.0304	1.71	1.50
C ₂ B ₄ Cl ₂	169.23	6.81	11.78	168.95	0.0402	2.46	2.54

В табл. 3 приведены рассчитанные константы эластичности, модуль Юнга и коэффициент Пуассона, которые характеризуют пластические и упругие свойства исследуемого материала. Поскольку исследуемый монослой изотропный, в таблице представлены только две упругие константы – c_{11} и c_{12} , а также модуль Юнга (Y_{2D}) и коэффициент Пуассона (ν), которые рассчитывали по формулам:

$$Y_{2D} = \frac{c_{11}^2 - c_{12}^2}{c_{11}}, \quad (2)$$

$$\nu = \frac{c_{12}}{c_{11}}. \quad (3)$$

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С применением методов квантовой химии и теории функционала плотности мы изучили новый 2D-материал, построенный на основе октаэдрического 1,6-карборана. Расчеты фононных и электронных зонных структур показали, что новый 2D-материал динамически устойчив и относится к непрямозонным полупроводникам с шириной запрещенной зоны ~2.5 эВ. Рассчитанная энергия связи показала, что предсказанная структура имеет более высокую стабильность по сравнению с борофеном и графеном [48]. Согласно рассчитанному значению модуля Юнга, предел прочности рассмотренного 2D-материала лежит в диапазоне значений прочности таких двумерных материалов, как однослойные MoS₂ и h-BN.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа поддержана Российским научным фондом (грант № 16-13-10050).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Novoselov K.S., Geim A.K., Morozov S.V. et al. // Science. 2004. V. 306. P. 666.*
2. *Novoselov K.S., Geim A.K., Morozov S.V. et al. // Nature. 2005. V. 438. P. 197.*
3. *Wu J., Pisula W., Müllen K. // Chem. Rev. 2007. V. 107. P. 718.*
4. *Balandin A.A., Ghosh S., Bao W. et al. // Nano Lett. 2008. V. 8. P. 902.*
5. *Meric I., Han M.Y., Young A.F. et al. // Nat. Nanotechnol. 2008. V. 3. P. 654.*
6. *Soldano C., Mahmood A., Dujardin E. // Carbon 2010. V. 48. P. 2127.*
7. *Geim A.K., Novoselov K.S. // Nat. Mater. 2007. V. 6. P. 183.*
8. *Gupta A., Sakhivel T., Seal S. // Prog. Mater. Sci. 2015. V. 73. P. 44.*
9. *Butler S.Z., Hollen S.M., Cao L. et al. // ACS Nano. 2013. V. 7. P. 2898.*
10. *Molle A., Goldberger J., Houssa M. et al. // Nat. Mater. 2017. V. 16. P. 163.*
11. *Piazza Z.A., Hu H.-S., Li W.-L. et al. // Nat. Commun. 2014. V. 5. P. 3113.*
12. *Tang H., Ismail-Beigi S. // Phys. Rev. Lett. 2007. V. 99. P. 115501.*
13. *Zhou X.-F., Dong X., Oganov A.R. et al. // Phys. Rev. Lett. 2014. V. 112. P. 085502.*
14. *Penev E.S., Bhowmick S., Sadrzadeh A. et al. // Nano Lett. 2012. V. 12. P. 2441.*
15. *Wu X., Dai J., Zhao Y. et al. // ACS Nano 2012. V. 6. P. 7443.*
16. *Ogitsu T., Schwegler E., Galli G. et al. // Chem. Rev. 2013. V. 113. P. 3425.*
17. *Wu X., Dai J., Zhao Y. et al. // ACS Nano 2013. V. 7. P. 880.*
18. *Dai J., Zhao Y., Wu X. et al. // J. Phys. Chem. Lett. 2013. V. 4. P. 561.*
19. *Yu X., Li L., Xu X.-W. et al. // J. Phys. Chem. C. 2012. V. 116. P. 20075.*
20. *Penev E.S., Kutana A., Yakobson B.I. // Nano Lett. 2016. V. 16. P. 2522.*
21. *Minyaev R.M., Avakyan V.E. // Dokl. Chem. 2010. V. 434. P. 253. [Миняев Р.М. Авакян В.Е. // Докл. АН. 2010. Т. 434. С. 253.] <https://doi.org/10.1134/S0012500810100010>*
22. *Sheng X.-L., Yan Q.-B., Ye F. et al. // Phys. Rev. Lett. 2011. V. 106. P. 155703.*
23. *Minyaev R.M. // Russ. Chem. Bull. 2012. V. 61 P. 1673. [Миняев Р.М. // Изв. РАН. Сер. хим. 2012. Т. 9. С. 1657.] <https://doi.org/10.1007/s11172-012-0232-1>*
24. *Getmanskii I.V., Minyaev R.M., Steglenko D.V. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. 2017. V. 56 P. 10118.*
25. *Genady A.R. // Eur. J. Med. Chem. 2009. V. 44. P. 409.*

26. *Sharapov V.M., Mirnov S.V., Grashin S.A. et al.* // J. Nucl. Mater. 1995. V. 220–222. P. 730.
27. *Meshcheryakov A.I., Akulina D.K., Batanov G.M. et al.* // Plasma Phys. Rep. 2005. V. 31. P. 452. [*Мещеряков А.И., Акулина Д.К., Батанов Г.М. и др.* // Физика плазмы. 2005. Т. 31. С. 496.]
<https://doi.org/10.1134/1.1947330>
28. *Frisch M.J. et al.* Gaussian 16, rev. B.01. Gaussian Inc. Wallingford CT, 2016.
29. *Kresse G., Hafner J.* // Phys. Rev. B. 1993. V. 47. P. 558.
30. *Kresse G., Hafner J.* // Phys. Rev. B. 1994. V. 49. P. 14251.
31. *Kresse G., Furthmüller J.* // Phys. Rev. B. 1996. V. 54. P. 11169.
32. *Kresse G., Furthmüller J.* // Comput. Mater. Sci. 1996. V. 6. P. 15.
33. *Blöchl P.E.* // Phys. Rev. B. 1994. V. 50. P. 17953.
34. *Kresse G., Joubert D.* // Phys. Rev. B. 1999. V. 59. P. 1758.
35. *Perdew J.P., Ruzsinszky A., Csonka G.I. et al.* // Phys. Rev. Lett. 2008. V. 100. P. 136406.
36. *Monkhorst H.J., Pack J.D.* // Phys. Rev. B. 1976. V. 13. P. 5188.
37. *Togo A., Tanaka I.* // Scr. Mater. 2015. V. 108. P. 1.
38. *Koichi M., Fujio I.* // J. Appl. Crystallogr. 2011. V. 44. P. 1272.
39. *Mastryukov V.S., Dorofeeva O.V., Vilkov L.V. et al.* // J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1973. P. 276.
40. *McNeill E.A., Gallaher K.L., Scholer F.R. et al.* // Inorg. Chem. 1973. V. 12. P. 2108.
41. *Beaudet R.A., Poynter R.L.* // J. Chem. Phys. 1970. V. 53. P. 1899.
42. *Buehl M., Schleyer P.v.R.* // J. Am. Chem. Soc. 1992. V. 114. P. 477.
43. *McKee M.L.* // J. Am. Chem. Soc. 1992. V. 114. P. 879.
44. *Slutsky V.G., Hofmann M., Schleyer P. von Rague* // Mendeleev Commun. 1994. V. 4. P. 12.
45. *Bausch J.W., Prakash G.K.S., Williams R.E.* // Inorg. Chem. 1992. V. 31. P. 3763.
46. *Jemmis E.D., Subramanian G.* // J. Phys. Chem. 1994. V. 98. P. 9222.
47. *Onak T., Jaballas J., Barfield M.* // J. Am. Chem. Soc. 1999. V. 121. P. 2850.
48. *Sofa J.O., Chaudhari A.S., Barber G.D.* // Phys. Rev. B. 2007. V. 75. P. 153401.
49. *Paulus B., Fulde P., Stoll H.* // Phys. Rev. B. 1996. V. 54. P. 2556.
50. *Jiao Y., Ma F., Bell J. et al.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2016. V. 55. P. 10292.