

УДК 547.514.72;547–327;546.492+544.18

КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СВОЙСТВ И СТРУКТУРЫ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО 1,6-КЛОЗО-КАРБОРАНА (C₂V₄)_n

© 2024 г. С. А. Зайцев^{а,*}, Ю. И. Зайцева^а, И. В. Гетманский^а, Р. М. Миняев^а

^аНаучно-исследовательский институт физической и органической химии Южного федерального университета, пр-т Стачки, 194/2, Ростов-на-Дону, 344090 Россия

*e-mail: stzaycev@srfedu.ru

Поступила в редакцию 09.10.2023 г.

После доработки 17.01.2024 г.

Принята к публикации 17.01.2024 г.

С помощью квантово-химических методов расчета в приближении теории функционала плотности с наложением периодических граничных условий исследована структура и свойства трехмерного кристалла, состоящего из 1,6-клозо-карборана. В результате расчета энергетического спектра фононов и электронной зонной структуры установлено, что 3D-кристалл обладает структурной устойчивостью и относится к непрямозонным полупроводникам с шириной запрещенной зоны ~1.44 эВ. Согласно двум методам теоретической оценки твердости, она имеет близкие значения (21.8 и 25.2 ГПа), при этом модуль Юнга равен 97.24 и 242.90 ГПа соответственно.

Ключевые слова: карбораны, фононный спектр, электронная зонная структура, полупроводники

DOI: 10.31857/S0044457X24050133, EDN: YEOZYV

ВВЕДЕНИЕ

Современная наука о материалах тесно связана с поиском новых кристаллических веществ с нестандартными свойствами, например, сочетающих высокую прочность с низкой плотностью. Неотъемлемую роль здесь играет квантово-химическое моделирование, поскольку уже на этапе возникновения идеи получения нового вещества расчеты позволяют сравнительно легко и быстро оценить его устойчивость и рассчитать некоторые важнейшие свойства [1–11]. Существует отдельное направление, целью которого является работа химиков-дизайнеров с молекулами и веществами, имеющими неклассическое строение. Примером может служить теоретически предложенный китайскими учеными Т-углерод [12], который впоследствии им удалось синтезировать [13]. Его структура построена на основе решетки алмаза, где каждый атом углерода замещен на углеродный тетраэдр C₄. Следуя этой идее, недавно были предложены теоретически стабильные вещества, содержащие тетраэдры алюминия, бора, галлия, а также другие их вариации [14–17]. Рекордно низкая плотность в данных молекулах совмещается с высокой прочностью и электропроводностью, как и у металлов с классическим строением решетки.

Ранее в работе [18] были опубликованы результаты компьютерного моделирования новых однослойных поверхностей на основе 1,6-клозо-карборанов. Показано, что структуры, согласно рассчитанным фононным спектрам, обладают динамической стабильностью и являются непрямозонными полупроводниками с шириной запрещенной зоны 2.5 эВ.

В настоящей работе представлены результаты квантово-химического исследования нового трехмерного кристалла (рис. 1), построенного на основе 1,6-клозо-карборанов, что является продолжением нашего исследования [18].

Выбор 1,6-клозо-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 [19–21].

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Компьютерное моделирование проводили с помощью программ Gaussian 16 [22] и VASP [23–27]. Для оценки стабильности кристалла предварительно рассчитывали молекулярные структуры, для которых находили энергетические минимумы на поверхности потенциальной энергии. В качестве

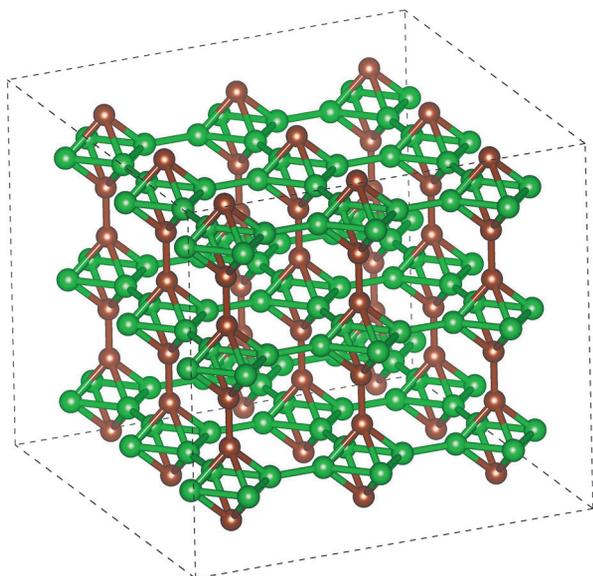


Рис. 1. Схематический вид суперъединицы кристалла размером $3 \times 3 \times 3$, состоящего из 1,6-клатокарборанов C_2B_4 . Атомы бора обозначены зеленым, атомы углерода — коричневым цветом.

обменно-корреляционного функционала электронной плотности использовали гибридный функционал B3LYP и базис 6-311++G(d, p), ключевыми словами служили Integral = UltraFine, Optimization = Tight. Природу стационарной точки определяли с помощью рассчитанной матрицы силовых констант. Программу VASP использовали для исследования трехмерного протяженного кристалла с возможностью применения периодических граничных условий. В качестве функционала электронной плотности использовали обменно-корреляционный функционал PBEsol [28],

псевдопотенциалы PAW [29, 30], где в качестве валентных электронов атомов C и B рассматривали электроны $2s^22p^2$ и $2s^22p^1$ соответственно. Максимальная энергия плоских волн, по которым осуществляли разложение одноэлектронных волновых функций, составляла 400 эВ. При решении уравнений Кона—Шема процесс самосогласования завершался, если при очередной итерации изменение полной энергии и каждого собственного значения гамильтониана составляло $< 10^{-8}$ эВ. При численном нахождении интегралов по первой зоне Бриллюэна использовали сетку Монхорста—Пэка [31] размером $15 \times 15 \times 15$. Фононный спектр был рассчитан с помощью программы PHONOPY [32, 33]. Оценка твердости кристаллической структуры проведена двумя независимыми методами, предложенными в работах [34–39]. Изображение кубической элементарной ячейки для супертетраэдрической структуры смешанного типа получено с помощью программ Chemcraft [40] и VESTA [41].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Предварительно были рассчитаны молекулы (рис. 2) клато-дикарборана (**1**), его димера (**2**) и тетрамера (**3**), моделирующие поведение 3D-кристалла. Результаты хорошо согласуются с данными, полученными ранее при изучении молекулы $C_2B_4H_6$ квантово-химическим методом [42, 43] и методом электронной дифракции (МЭД) [44]. Структурные характеристики для соединений **1–3** представлены в табл. 1. Видно, что геометрические параметры имеют практически одинаковые значения как для молекул **1–3**, так и для ячейки $(C_2B_4)_n$.

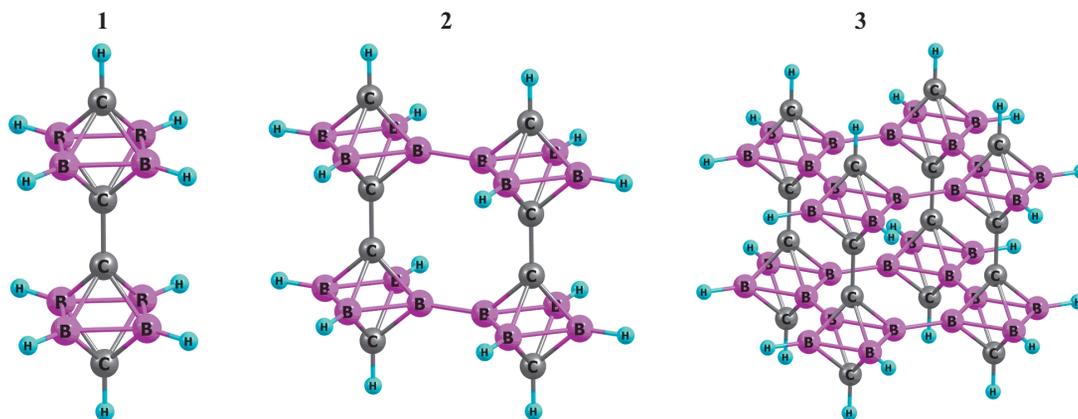


Рис. 2. Молекулы дикарборана $C_4B_8H_x$ в виде мономера **1**, его димера **2** и тетрамера **3**, рассчитанные с помощью метода DFT (B3LYP/6-311++G(d, p)).

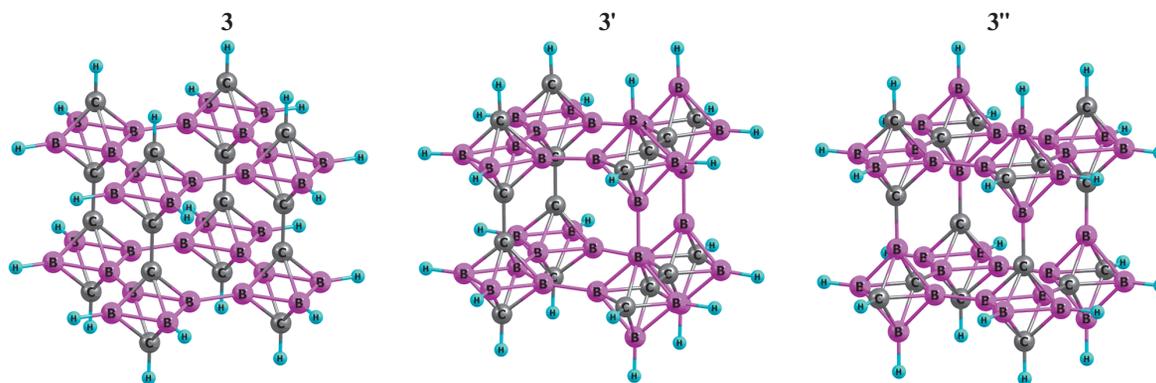


Рис. 3. Молекулы тетрамера **3** и его изомеры **3'**, **3''**, рассчитанные с помощью метода DFT (B3LYP/6-311++G(d, p)).

Таблица 1. Длины связей, минимальная гармоническая колебательная частота ω_1 и ширина запрещенной зоны для мономера **1**, димера **2**, тетрамера **3** и 3D-кристалла, рассчитанные методами DFT: B3LYP/6-311++G(d, p) и PAW PBEsol. Для сравнения указаны данные электронной дифракции для карборана $C_2B_4H_6$ [44]

Связь	$d, \text{Å}$				
	МЭД/ВЗЛЮР	мономер 1	димер 2	тетрамер 3	3D-кристалл
	$C_2B_4H_6$	$C_4B_8H_x$			
C–B	1.635/1.624	1.627	1.627	1.629	1.626
B–B*	1.725/1.713	1.711	1.717	1.722	1.722
B–B**	–/–	–	1.659	1.659	1.645
C–C	–/–	1.472	1.473	1.473	1.453
C–H	1.11	1.078	1.079	1.078	–
ω_1, cm^{-1}	–/379	32	24	73	Стабильно
$E_{\text{ВЗМО-НВМО}}, \text{эВ}$	–/7.67	7.25	6.13	5.30	1.95

* Среднее значение длины связи B–B внутри октаэдра.

** Длина связи B–B между октаэдрами.

Все указанные выше молекулы построены с учетом максимальной симметрии. Естественно, возможны и другие варианты построения (рис. 3), но энергетически они менее выгодны. Проверить это можно на примере рассчитанного тетрамера **3** ($C_4B_8H_3$)₄ с симметрией D_{4h} , поскольку ближайшие изомеры на его основе будут простыми ячейками соответствующих кристаллов. Тетрамер **3** содержит две плоскости *клозо*-карборанов, связанные между собой борными мостиками. Следующие найденные низкоэнергетические структуры — изомеры **3'** (C_{2v}) и **3''** (C_4). Остальные возможные структуры, как показывают расчеты, энергетически невыгодны и мы их не приводим.

В табл. 2 представлены геометрические параметры молекул **3**, **3'** и **3''**, а также их энергии. Энергетически **3'** менее выгоден, чем **3** (всего на ~2 ккал/моль), а **3''** еще менее выгоден, чем **3** (уже на ~49 ккал/моль). Несмотря на небольшую разницу

между **3** и **3'** кристалл на основе молекулы **3'** будет обладать меньшей симметрией и его сложнее будет получить. Поэтому молекулы **3'** и **3''** невыгодно использовать для построения кристаллических структур.

Элементарная ячейка 3D-кристалла не включает атомы водорода, построена только из *клозо*-карборанов и имеет общую формулу $(C_2B_4)_n$. В данном случае точечная группа кристалла соответствует симметрии D_{4h} . Кристаллическая решетка является простой тетрагональной. Примитивная элементарная ячейка содержит два атома углерода и четыре атома бора (кристаллографическая группа $P4/mmm$, номер группы 123). Атомы углерода занимают позиции Вайкоффа 2g с координатами (0, 0, 0.7015), а атомы бора — позиции Вайкоффа с координатами 4l (0.2984, 0, 0). Найденные нами значения параметров решетки составляют: $a = b = 4.080$, $c = 3.610 \text{ Å}$. Приведенные в табл. 1 геомет-

рические параметры кристалла хорошо согласуются с данными, полученными для молекул **1–3**, а также с результатами газовой электронографии для молекулы $C_2B_4H_6$ [42–44].

На рис. 4 приведен полученный для этой кристаллической структуры фононный спектр. Отсутствие в фононном спектре мнимых частот свидетельствует о высокой структурной устойчивости данного кристалла.

На рис. 5 приведена зонная структура энергетического спектра электронов и плотность электронных состояний 3D-кристалла. Из графиков следует, что указанный кристалл представляет собой

Таблица 2. Длины связей (l), минимальная гармоническая колебательная частота ω_1 , ширина запрещенной зоны ($E_{\text{ВЗМО-НВМО}}$), симметрия, относительная энергия (ΔE , ккал/моль) молекул **3**, **3'** и **3''**, рассчитанные методом DFT (B3LYP/6-311+G(d, p))

Параметр	$d, \text{Å}$		
	тетрамер 3	тетрамер 3'	тетрамер 3''
	$C_4B_8H_x$		
$l_{\text{C-B}}$	1.629/1.639	1.629/1.654	1.628/1.665
$l_{\text{B-V}}^*$	1.722	1.723	1.712
$l_{\text{B-V}}^{**}$	1.659	1.656	1.656
$l_{\text{C-C}}$	1.473	1.475	—
$l_{\text{C-H}}$	1.078	1.078	1.079
$\omega_1, \text{см}^{-1}$	73	80	79.5
$E_{\text{ВЗМО-НВМО}}, \text{эВ}$	5.30	5.70	5.95
Симметрия	D_{4h}	$\sim C_{2v}$	C_4
$\Delta E, \text{ккал/моль}$	0.0	2.1	48.7

* Среднее значение длины связи В–В внутри октаэдра.

** Длина связи В–В между октаэдрами.

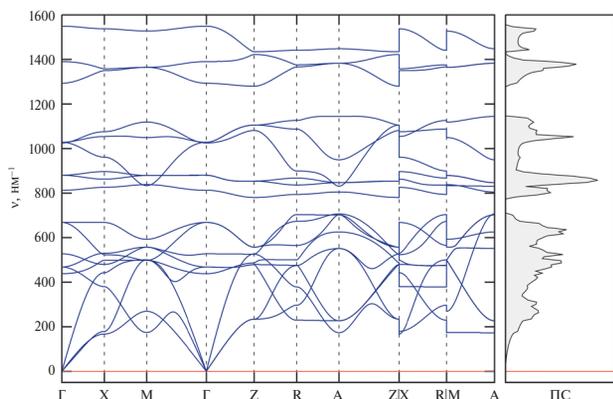


Рис. 4. Энергетический спектр фононов и плотность фононных состояний (ПС) для бесконечного 3D-кристалла $(C_2B_4)_n$.

непрямозонный полупроводник с небольшой шириной запрещенной зоны (1.44 эВ). Верх валентной зоны находится в точке Z, а низ зоны проводимости — в точке X первой зоны Бриллюэна.

Согласно рассчитанной зависимости диэлектрической проницаемости от длины волны света, 3D-материал имеет максимумы поглощения в УФ-области (рис. 6). На рисунке выделена видимая область спектра, в которой пики не наблюдаются. Значения статической диэлектрической постоянной составляют 5.86 и 5.30 (табл. 3).

В табл. 3 приведены некоторые рассчитанные физические параметры кристалла. Значения модуля объемного сжатия (K , ГПа) и модуля сдвига (G , ГПа) рассчитывали исходя из приближения Фохт–Ройс–Хилла [45].

Плотность структуры равна 1.88 г/см^3 . Модуль объемного сжатия составляет 174.68 ГПа, модуль

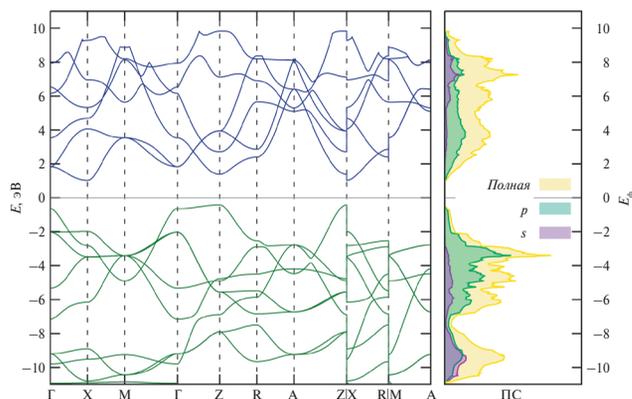


Рис. 5. Электронная зонная структура трехмерного кристалла $(C_2B_4)_n$, парциальные и полные электронные плотности (ПС), рассчитанные методом DFT PAW PBEsol.

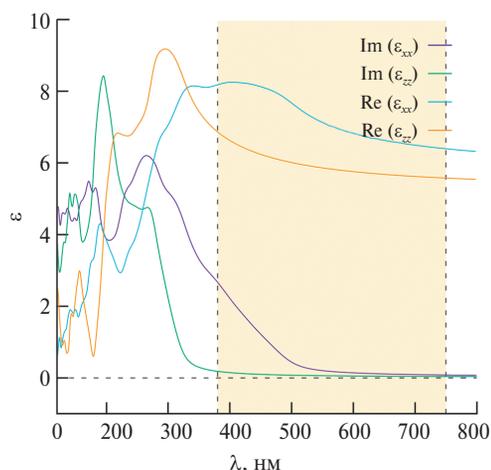


Рис. 6. Зависимость мнимой и действительной части диэлектрической проницаемости (ϵ) трехмерного кристалла $(C_2B_4)_n$ от длины волны света в нм.

Таблица 3. Рассчитанные значения статической диэлектрической постоянной (ϵ), модули упругости (c_{ij}) для 3D-кристалла $(C_2B_4)_n$

Параметр	ϵ_{xx}	ϵ_{zz}	c_{11}	c_{12}	c_{13}	c_{33}	c_{44}	c_{66}
Значение	5.86	5.30	463.89	22.66	2.51	596.55	53.67	-15.4

сдвига и модуль Юнга — 97.24 и 242.90 ГПа соответственно. Коэффициент Пуассона равен 0.2685. Твердость имеет значения 21.8 и 25.2 ГПа соответственно. Необходимо отметить, что два разных метода дают близкие оценки твердости кристалла.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные квантово-химические расчеты показали, что трехмерный кристалл $(C_2B_4)_n$, построенный на основе 1,6-клозо-карборанов, имеет динамическую устойчивость и является непрямозонным полупроводником с шириной запрещенной зоны 1.44 эВ. Структура обладает плотностью 1.88 г/см³ и твердостью в диапазоне 21.8–25.2 ГПа согласно разным методам теоретической оценки твердости. При облучении материала никаких пиков в видимой области спектра не зафиксировано. Материал может быть использован для приборостроения и электронных устройств.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (государственное задание в сфере научной деятельности, проект № FENW-2023-0017).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Meyer J., Geim A.K., Katsnelson M.I. et al. // Nature. 2007. V. 446. № 7131. P. 60. <https://doi.org/10.1038/nature05545>
2. Sofo J.O., Chaudhari A.S., Barber G.D. // Phys. Rev. B. 2007. V. 75. № 15. P. 153401. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.75.153401>
3. Zhong M., Xu D., Yu X et al. // Nano Energy. 2016. V. 28. P. 12. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2016.08.031>
4. Peng B., Zhang H., Shao H. et al. // J. Mater. Chem. C. 2016. V. 4. P. 3592. <https://doi.org/10.1039/C6TC00115G>
5. Jiang J.W., Park H.S. // Nat. Commun. 2014. V. 5. P. 4727. <https://doi.org/10.1038/ncomms5727>
6. Tkachenko N.V., Steglenko D.V., Fedik N.S. et al. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2019. V. 21. P. 19764. <https://doi.org/10.1039/C9CP03786A>
7. Zaitsev S.A., Steglenko D.V., Minyaev R.M. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. № 6. P. 780. <https://doi.org/10.1134/S0036023619060172>
8. Ghiasi R., Tale R., Daneshdoost V. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2023. V. 68. P. 753. <https://doi.org/10.1134/S003602362360003X>
9. Sarvestani R.M.J., Ahmadi R., Yousefi M. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2023. V. 68. P. 761. <https://doi.org/10.1134/S0036023623600107>
10. Neumolotov N.K., Selivanov N.A., Bykov A.Y. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2022. V. 67. P. 1583. <https://doi.org/10.1134/S0036023622600861>
11. Shmal'ko A.V., Sivaev I.B. // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. P. 1726. <https://doi.org/10.1134/S0036023619140067>
12. Sheng X-L., Yan Q-B., Ye F. et al. // Phys. Rev. Lett. 2011. V. 106. № 15. P. 155703. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.106.155703>
13. Zhang J., Wang R., Zhu X. et al. // Nature Commun. 2017. V. 8. № 1. P. 683. <https://doi.org/10.1038/s41467-017-00817-9>
14. Getmanskii I.V., Koval V.V., Minyaev R.M. et al. // J. Phys. Chem. C. 2017. V. 121. № 40. P. 22187. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b07565>
15. Getmanskii I.V., Minyaev R.M., Steglenko D.V. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. 2017. V. 56. № 34. P. 10118. <https://doi.org/10.1002/anie.201701225>
16. Getmanskii I.V., Minyaev R.M., Koval V.V. // Mendeleev Commun. 2018. V. 28. № 2. P. 173. <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2018.03.021>
17. Getmanskii I.V., Koval V.V., Boldyrev A.I. et al. // J. Comput. Chem. 2019. V. 40. № 20. P. 1861. <https://doi.org/10.1002/jcc.25837>
18. Steglenko D.V., Zaitsev S.A., Minyaev R.M. // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. № 8. P. 1031. <https://doi.org/10.1134/S0036023619080163>
19. Genady A.R. // Eur. J. Med. Chem. 2009. V. 44. P. 409. <https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2008.02.037>
20. Sharapov V.M., Mirnov S.V., Grashin S.A. et al. // J. Nucl. Mater. 1995. V. 220. P. 730. [https://doi.org/10.1016/0022-3115\(94\)00575-3](https://doi.org/10.1016/0022-3115(94)00575-3)
21. Мещеряков А.И., Акулина Д.К., Батанов Г.М. и др. // Физика плазмы. 2005. Т. 31. С. 496.
22. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al. Gaussian 16, Revision A.03. Gaussian Inc.: Wallingford CT, 2016.

23. Kresse G., Hafner J. // Phys. Rev. B. 1993. V. 47. № 1. P. 558. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.47.558>
24. Kresse G., Hafner J. // Phys. Rev. B. 1994. V. 49. № 20. P. 14251. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.49.14251>
25. Kresse G., Furthmuller J. // Comput. Mater. Sci. 1996. V. 6. № 1. P. 15. [https://doi.org/10.1016/0927-0256\(96\)00008-0](https://doi.org/10.1016/0927-0256(96)00008-0)
26. Kresse G., Furthmuller J. // Phys. Rev. B. 1996. V. 54. № 16. P. 11169. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.54.11169>
27. Kresse G., Joubert D. // Phys. Rev. B. 1999. V. 59. № 3. P. 1758. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.59.1758>
28. Perdew J.P., Ruzsinszky A., Csonka G.I. // Phys. Rev. Lett. 2008. V. 100. № 13. P. 136406. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.100.136406>
29. Blöchl P.E. // Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys. 1994. V. 50. № 24. P. 17953. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.50.17953>
30. Kresse G., Joubert D. // Phys. Rev. B. 1999. V. 59. № 3. P. 1758. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.59.1758>
31. Monkhorst H.J., Pack J.D. // Phys. Rev. B. 1976. V. 13. № 12. P. 5188. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.13.5188>
32. Togo A., Chaput L., Tadano T. et al. // Phys. Rev. B. 2015. V. 91. № 9. P. 094306. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.91.094306>
33. Togo A. // J. Phys. Soc. Jpn. 2023. V. 92. P. 012001. <https://doi.org/10.7566/JPSJ.92.012001>
34. Šimůnek A., Vackář J. // J. Phys. Rev. Lett. 2006. V. 96. P. 085501. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.96.085501>
35. Liu Z.Y., Guo X., He J. et al. // Phys. Rev. Lett. 2007. V. 98. P. 109601. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.98.109601>
36. Šimůnek A., Vackář J.A. // Phys. Rev. Lett. 2007. V. 98. P. 109602. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.98.109602>
37. Šimůnek A., Vackář J. // Phys. Rev. B. 2007. V. 75. P. 172108. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.75.172108>
38. Li K.Y., Wang X.T., Zhang F.F. et al. // Phys. Rev. Lett. 2018. V. 100. P. 235504. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.100.235504>
39. Li K.Y., Xue D.F. // Chin. Sci. Bull. 2009. V. 54. P. 131. <https://doi.org/10.1007/s11434-008-0550-8>
40. Chemcraft — graphical software for visualization of quantum chemistry computations. Version 1.8, build 654. <https://www.chemcraftprog.com>
41. Momma K., Izumi F. // J. Appl. Crystallogr. 2011. V. 44. P. 1272. <https://doi.org/10.1107/S0021889811038970>
42. McKee M.L. // J. Am. Chem. Soc. 1992. V. 114. № 3. P. 879. <https://doi.org/10.1021/ja00029a012>
43. Minyaev R.M., Minkin V.I., Gribova T.N. et al. // Mendeleev Commun. 2001. V. 11. № 4. P. 132. <https://doi.org/10.1070/MC2001v011n04ABEH001475>
44. Mastyukov V.S., Dorofeeva O.V., Vilkov L.V. et al. // J. Chem. Soc. 1973. № 8. P. 276. <https://doi.org/10.1039/C39730000276>
45. Hill R. // Proc. Phys. Soc. 1952. V. 65. № 5. P. 349. <https://doi.org/10.1088/0370-1298/65/5/307>

COMPUTER SIMULATION OF THE PROPERTIES AND STRUCTURE OF CRYSTALLINE 1,6-CLOSO-CARBORANE (C₂B₄)_n

S. A. Zaitsev, Yu. I. Zaitseva, I. V. Getmanskiy, R. M. Minyaev

Research Institute of Physical and Organic Chemistry, Southern Federal University, Rostov-on-Don, 344090 Russia

**e-mail: stzaycev@sfned.ru*

The structure and properties of a three-dimensional crystal consisting of 1,6-closo-carborane have been studied using quantum chemical methods with calculations in the approximation of functional density theory and the imposition of periodic boundary conditions. Calculations of the phonon energy spectrum and electronic band structure showed that the 3D crystal is structurally stable and belongs to an indirect gap semiconductor with a band gap of ~1.44 eV. The calculated parameters of mechanical properties showed that the hardness has the same values (21.8 GPa and 25.2 GPa) according to each method of theoretical evaluation of hardness, Young's modulus is equal to 97.24 GPa and 242.90 GPa, respectively.

Keywords: carboranes, phonon spectrum, electronic band structure, semiconductors