

УДК 538.915

КОМПЬЮТЕРНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ «МОЛЕКУЛЫ ДИАМАНА» И ЕЁ АНАЛОГА ИЗ НИТРИДА БОРА

Бауетдинов Ю.А.

Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ», Москва, Российская Федерация,
yabauetdinov@gmail.com

Аннотация: при помощи теории функционала плотности исследованы молекулы $C_{12}H_6$ и $B_6N_6H_6$, представляющие собой минимально возможные двухслойные молекулярные структуры, состоящие из ковалентно связанных углеродных или бор-нитридных колец. Определены структурные и энергетические характеристики этих молекул. Рассчитаны инфракрасные и Рамановские спектры, необходимые для идентификации рассматриваемых молекул. Термическая устойчивость и механизмы распада молекул определены с использованием молекулярной динамики и исследования координаты реакции. Установлено, что молекула алмазана устойчива при нормальных условиях, а её аналог из нитрида бора устойчив только при криогенных температурах.

Ключевые слова: молекулярная динамика, теория функционала плотности, алмазан, двухслойные молекулярные структуры.

I. ВВЕДЕНИЕ

В последние годы исследуются многослойные углеродные структуры, такие как двухслойный графен с ковалентными межслоевыми связями. В 2009 году была предсказана структура C_2H , известная как алмазан — двухслойная алмазоподобная пленка толщиной менее 1 нм [1]. В 2017 году индуцированное давлением межслоевое связывание в двухслойном графене было подтверждено спектроскопией Рамана, однако для обеспечения стабильности использовалась химическая функционализация [2]. Были синтезированы F-алмазан и H-алмазан, которые нашли широкое применение в электронике и нанотехнологии благодаря возможности настройки их свойств [3].

Алмазаны используются в полевых транзисторах, суперконденсаторах, литиевых батареях, а также в термоэлектрических и оптоэлектронных устройствах [4]. Их функционализация водородом, фтором и хлором улучшает полупроводниковые свойства, что делает их подходящими для применения в нанотехнологии и оптических устройствах. Также рассматривается недавно предложенный материал — гекса-тетра-углерод (НТС), представляющий собой двухслойную структуру из шестиугольных колец C_{12} . НТС является полупроводником с запрещенной зоной 2.20 эВ и обладает высокой стабильностью [5].

II. МЕТОДЫ РАСЧЁТА

Для исследования молекул $C_{12}H_6$ и $B_6N_6H_6$, представляющих собой два параллельных шестиугольника с межслоевыми C-C или B-N связями (рис. 1), использовалась теория функционала плотности (DFT) с функционалом B3LYP и базисным набором 6-311G* [6]. Расчёты были выполнены с использованием программного пакета GAMESS-US [7], который позволяет проводить квантово-химическое моделирование, включая оптимизацию геометрии и анализ колебательных мод [8].

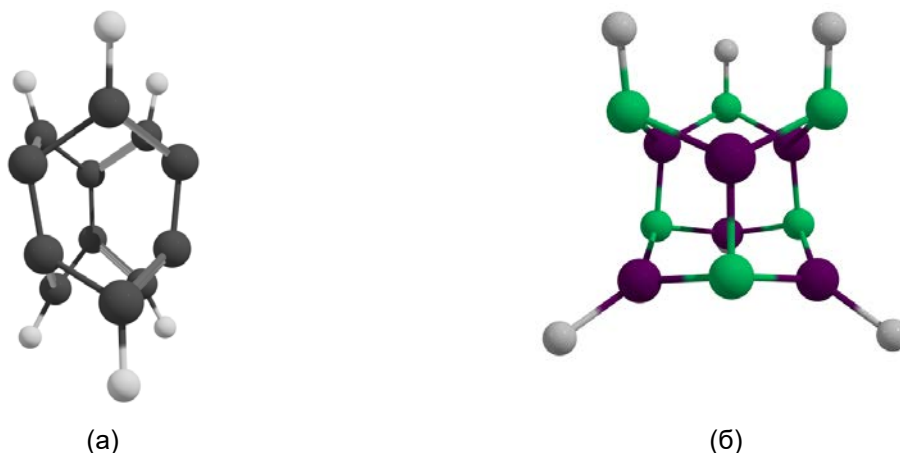


Рисунок 1. Структура молекулярных аналогов алмазана (а) и борнитрана (б)

Термическая устойчивость и механизмы распада молекул были исследованы методом молекулярной динамики с использованием неортогональной модели сильной связи, реализованной в пакете NTBM [9]. Моделирование проводилось в микроканоническом ансамбле NVE, обеспечивая эффективность по сравнению с молекулярной динамикой на основе первых принципов (AIMD) [10]. Путь распада, определенный с помощью NTBM, был затем пересчитан с использованием DFT для точного определения энергетического барьера стабильности.

II. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

а. Структурные, энергетические и квантово-химические характеристики

Молекулы $C_{12}H_6$ и $B_6N_6H_6$ представляют собой параллельные шестиугольные структуры, соединенные межслоевыми связями. Межслоевые связи C-C в $C_{12}H_6$ составляют 1.39 Å, а связи B-N в $B_6N_6H_6$ — 1.44 Å, что несколько меньше аналогичных связей в алмазе и борнитране (1.52 Å и 1.49 Å) [11]. Внутрислоевые связи в $C_{12}H_6$ варьируются от 1.44 до 1.57 Å, что больше, чем в графене, где связи C-C составляют 1.42 Å [12]. В $B_6N_6H_6$ длины внутрислоевых связей B-N варьируются от 1.48 до 1.50 Å, а длины связей B-H и N-H составляют 1.18 Å и 1.02 Å соответственно. Эти параметры важны для понимания особенностей устойчивости и реакционной способности молекул.

Для оценки электронных свойств молекул рассчитывались квантово-химические дескрипторы, такие как ионизационный потенциал (IP), сродство к электрону (EA), химическая твердость (η), мягкость (S), электроотрицательность (χ) и индекс электрофильности (ω) (табл. 1).

Таблица 1. Квантово-химические дескрипторы реактивности молекул алмаза $C_{12}H_6$ и борнитрана $B_6N_6H_6$

	E_{HOMO}, eV	E_{LUMO}, eV	η, eV	S, eV^{-1}	ω, eV	χ, eV
$C_{12}H_6$	-4.74	-2.88	0.93	0.54	7.80	3.81
$B_6N_6H_6$	-6.76	-2.72	2.02	0.25	5.56	4.74

Согласно этим данным, молекула $B_6N_6H_6$ характеризуется почти вдвое большей твердостью по сравнению с $C_{12}H_6$, что характерно для полярных соединений из нитрида бора. Энергетическая щель между высшей занятой и низшей незанятой молекулярными орбиталями (HOMO-LUMO) составляет 1.86 eV для $C_{12}H_6$ и 4.04 eV для $B_6N_6H_6$, что свидетельствует о различиях в их реакционной способности.

б. Спектральные характеристики и термическая устойчивость

Для подтверждения структуры молекул были рассчитаны их инфракрасные (ИК) и Рамановские спектры (рис. 2). В ИК-спектре молекулы $C_{12}H_6$ пик на 304 см^{-1} отражает колебания межслоевой связи C-C, а полоса при 958 см^{-1} соответствует колебаниям внутрислоевых связей. В рамановском спектре пик на 3090 см^{-1} соответствует колебаниям связей C-H. Для $B_6N_6H_6$ характерен пик в ИК-спектре на 1034 см^{-1} , который связан с колебаниями B-N, и пик на 1232 см^{-1} , который отражает межслоевые колебания.

Термическая устойчивость молекул оценивалась методом молекулярной динамики при температуре 1500 К. Процесс распада для молекулы алмаза начинается с разрыва внутрислоевых связей C-C, в то время как для $B_6N_6H_6$ аналогичный процесс инициируется разрывом B-N связей, приводя к образованию полициклической структуры. Высота энергетического барьера, препятствующего распаду, составляет 1.23 eV для $C_{12}H_6$ и 0.84 eV для $B_6N_6H_6$, что указывает на высокую стабильность алмаза по сравнению с борнитраном. Оценка времени жизни молекул при комнатной температуре показала, что $C_{12}H_6$ обладает временем жизни около 16 лет, в то время как $B_6N_6H_6$ — всего около 2.5 минут, что требует криогенных условий для стабильности.

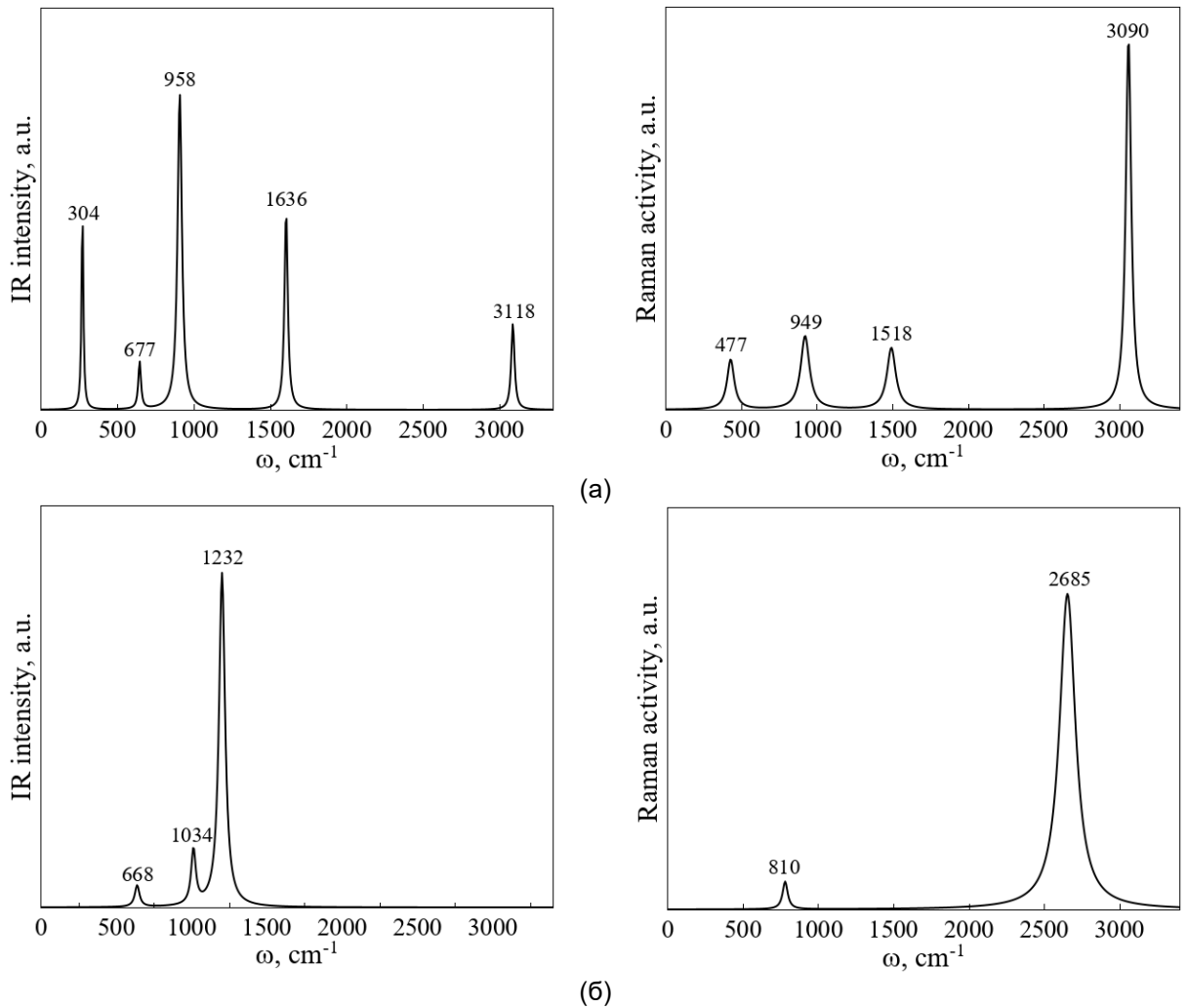


Рисунок 2. Инфракрасные и Рамановские спектры для молекулы C₁₂H₆(а) и B₆N₆H₆(б)

III. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Двухслойные 2D материалы с ковалентными межслоевыми связями обладают уникальными свойствами, значительно отличающимися от традиционных 2D материалов, и открывают новые возможности для применения в нанoeлектронике. В данной работе были исследованы молекулы C₁₂H₆ и B₆N₆H₆, что позволило охарактеризовать их структурные, энергетические и спектральные свойства, а также термическую устойчивость и механизмы распада. Полученные результаты могут быть использованы для обобщения на более крупные двухслойные материалы, а также для разработки перспективных нанотехнологий. В дальнейшем предполагается исследовать влияние формы и размера молекул на их свойства, а также изучить более крупные модели графеновых материалов.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Chernozatonskii, L. A., Sorokin, P. B., Kvashnin, A. G., & Kvashnin, D. G. E. (2009). Diamond-like C₂H nanolayer, diamane: Simulation of the structure and properties. *Jetp Letters*, 90, 134-138.
- [2] Mortazavi, B., Shojaei, F., Javvaji, B., Azizi, M., Zhan, H., Rabczuk, T., & Zhuang, X. (2020). First-principles investigation of mechanical, electronic and optical properties of H-, F- and Cl-diamane. *Applied Surface Science*, 528, 147035.
- [3] Georgakilas, V., Gournis, D., Tzitzios, V., Pasquato, L., Guldi, D. M., & Prato, M. (2007). Decorating carbon nanotubes with metal or semiconductor nanoparticles. *Journal of Materials Chemistry*, 17(26), 2679-2694.
- [4] Momeni, K., Ji, Y., Wang, Y., Paul, S., Neshani, S., Yilmaz, D. E., & Chen, L. Q. (2020). Multiscale computational understanding and growth of 2D materials: a review. *npj Computational Materials*, 6(1), 22.

- [5] Naseri, M., Jalilian, J., Salahub, D. R., Lourenço, M. P., & Rezaei, G. (2022). Hexatetra-Carbon: A Novel Two-Dimensional Semiconductor Allotrope of Carbon. *Computation*, 10(2), 19.
- [6] Becke, A. D. (1992). Density-functional thermochemistry. I. The effect of the exchange-only gradient correction. *The Journal of chemical physics*, 96(3), 2155-2160.
- [7] Schmidt, M. W., Baldridge, K. K., Boatz, J. A., Elbert, S. T., Gordon, M. S., Jensen, J. H., ... & Montgomery Jr, J. A. (1993). General atomic and molecular electronic structure system. *Journal of computational chemistry*, 14(11), 1347-1363.
- [8] Guest*, M. F., Bush, I. J., Van Dam, H. J., Sherwood, P., Thomas, J. M., Van Lenthe, J. H., ... & Kendrick, J. (2005). The GAMESS-UK electronic structure package: algorithms, developments and applications. *Molecular physics*, 103(6-8), 719-747.
- [9] Katin, K. P., Grishakov, K. S., Podlivaev, A. I., & Maslov, M. M. (2020). Molecular hyperdynamics coupled with the nonorthogonal tight-binding approach: Implementation and validation. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 16(4), 2065-2070.
- [10] Pearson, E. M., Halicioglu, T., & Tiller, W. A. (1985). Laplace-transform technique for deriving thermodynamic equations from the classical microcanonical ensemble. *Physical Review A*, 32(5), 3030.
- [11] Chernozatonskii, L. A., Katin, K. P., Kochaev, A. I., & Maslov, M. M. (2022). Moiré and non-twisted sp³-hybridized structures based on hexagonal boron nitride bilayers: Ab initio insight into infrared and Raman spectra, bands structures and mechanical properties. *Applied Surface Science*, 606, 154909.
- [12] Карпенко, О. С., Лобанов, В. В., & Картель, Н. Т. (2016). Строение и свойства гексагональных углеродных нанокластеров C₉₅N графеноподобной структуры. *Хімія, фізика та технологія поверхні*, (7, № 2), 157-166.

COMPUTER STUDY OF THE «DIAMINE MOLECULE» AND IT'S BORON NITRIDE ANALOGUE

Yu.A. Bauetdinov

National Research Nuclear University MEPhI, Moscow, Russian Federation, yabauetdinov@gmail.com

Abstract: Using density functional theory, molecules C₁₂H₆ and B₆N₆H₆, which are minimal possible bilayer molecular structures consisting of covalently bonded carbon or boron-nitride rings, have been studied. The structural and energetic characteristics of these molecules have been determined. The infrared and Raman spectra necessary for the identification of the considered molecules have been calculated. The thermal stability and decay mechanisms of the molecules have been determined using molecular dynamics and reaction coordinate studies. It was found that the diamane molecule is stable under normal conditions, while its boron nitride analogue is stable only at cryogenic temperatures.

Keywords: molecular dynamics, density functional theory, diamane, bilayer molecular structures.