

Ісаєв С. Д., Гребешок А. Г.,
Черногоренко В. Б., Корнілов М. Ю.

Ab initio РОЗРАХУНКИ БОРОФОСФІДНИХ КЛАСТЕРІВ

Методом *ab initio* (HF, MP2) розраховані величини загальної енергії кластерів B_nP_{m-n} для $m = 4 - 12$. Знайдені ентальпії перетворення моноелементних кластерів у мішані. З'ясовано, що ймовірне утворення кластерів B_nP_{4-n} , B_nP_{6-n} , B_nP_{8-n} і B_nP_{10-n} з приблизно однаковою кількістю атомів бору та фосфору. Вже для $m = 12$ мішані кластери стають невігідними.

Для твердого стану речовин характерні такі види, як кристалічний (з іонним чи ковалентним характером зв'язування), склоподібний та аморфний. Невпорядкованість останнього стану є відносна, тобто порядок тут існує лише певними малими ділянками, при тому, що в сусідніх ділянках, зв'язок з якими відсутній або послаблений, порядок чи орієнтація інші. Якщо характер зв'язування ковалентний, такою ділянкою може бути одна молекула. В узагальненому випадку для різних сил зв'язування така ділянка може бути названа кластером. Останнім часом у різних галузях техніки поширення одержала т. зв. конденсаційна техніка утворення матеріалів, коли йде пошарова конденсація речовини чи суміші речовин із стану плазми (пари). Для тонких шарів, плівок така техніка має назву напилювання. Часто від умов конденсації залежить, чи буде утворюватись кристалічна фаза, чи аморфна. Для карбону (вуглецю) кристалізація (до алмазу) протікає лише за надвисокого тиску і високої температури. У звичайних же умовах утворюється компактний матеріал із структурою графіту, або дрібнодисперсний у вигляді сажі. Лише півтора десятка років тому звернули увагу, що, крім графітоподібних, тобто шаруватих, частинок, до складу сажі входять s-сфероїдальні кластери, з яких першим був виділений найстійкіший серед них — фулерен C_{60} . У спеціальному устаткуванні для цільового одержання фулеренів плазма утворюється в електричному розряді в атмосфері гелію. Цей метод одержання годиться і для реєстрації менш стійких кластерів за допомогою мас-спектрометра. Утворення різних кластерів конденсацією з плазми можна передбачити за допомогою квантовохімічних розрахунків. Енергія утворення (ентальпія) є характерис-

тикою його стійкості. Раніше цей метод був нами використаний з метою оцінки ймовірності виникнення малих кластерів при конденсації плазми, що містить фосфор [1]. Розрахунки методом *ab initio* HF SCF показали, що ентальпія сферичних кластерів $P_6 - P_{20}$ менша за енергію утворення тетраедричного P_4 , тобто у термодинамічних умовах важко очікувати утворення таких кластерів у істотних концентраціях. Ці результати добре узгоджуються з обчисленнями, виконаними Häser та ін. [2] з використанням інших методів розрахунку. Головною причиною нестабільності є напруження, які виникають при сплюсненні піраміди зв'язків фосфору при утворенні сфери. Електронний аналог фосфору — нітроген здатний уплющуватися при утворенні т. зв. борофрагменту [3]. Розрахунки навіть доводять прогнозовану стійкість такого аналога фулерену, як сферичний кластер $C^{12}B^{24}N^{24}$ [6]. Але кристалічний борофосфід BP має кубічну гратку [4], що формально не дає надії на подібний до борофосфідних фрагментів. Однак може бути передчасним до відповідних розрахунків та експерименту переносити властивості кристалічних фаз на невеликі кластери.

З метою з'ясування відносної стабільності невеликих кластерів, що складаються з атомів фосфору і бору, ми спробували моделювати такі структури за допомогою розрахункового пакета GAMESS [5]. Можливі різні підходи до моделювання гетероатомних структур. Наприклад, при моделюванні нейтральних кластерів фосфору, Häser та ін. [2, 6], крім каркасів, що склались виключно з пірамідальних атомів фосфору ($-P<$), розглядали також структури, які мали у складі нерозгалужені фрагменти $-P=P-$. Стерео-

хімія сполук бору має свої особливості. У 1975 р. Р. Paetzold дозволив собі *a priori* припустити, що молекула B^{60} із геометрією фулерену (виключно: $-B<$) буде стійкою [7]. За результатами *ab initio* розрахунків борних кластерів, виконаних Н. Kato та ін. [8], найстійкіші структури мали у своєму складі петлі $-B^{n-}$, де $n = 4-5$. Ми обмежились кластерами, складеними виключно з елементів $-X<$ ($X = P, B$), що спростило моделювання вихідних Р, В-структур. Одночасно констатуємо, що у деяких випадках, при великій кількості сусідніх атомів бору, оптимізація кластерів давала структури з фактичним розривом зв'язків, тобто з утворенням петель.

Раніше нами було показано [1], що для фосфорних кластерів непридатні напівемпіричні методи розрахунку. Тому всі розрахунки виконувались обмеженим методом Хартрі-Фока з використанням базисів 6-31G та 6-311G, число поляризаційних d-функцій дорівнювало 3. З метою економії часу користувались також псевдопотенціальним базисом Стівенса-Баша-Крауса (SBK), що бере до уваги лише валентні електрони. При розрахунках методом Меллера-Плессета користувались базисом 6-31G.

У табл. 1 наведено результати обчислень повної енергії гетеразаміщених похідних тетраедра (E) та ентальпії атомізації (E_a). На основі питомих ентальпій атомізації P⁴ та B⁴ обчислені відносні ентальпії утворення мішаних кластерів PⁿB⁴⁻ⁿ (змішування, А.).

Порівняння величин E_{та}. E_а одержаних методом Хартрі-Фока, показує, що перехід від 6-31G* до 6-311G*, за одним винятком, не веде до істотних змін як абсолютних, так і відносних

величин енергій. Більше того, для оцінки вірогідності утворення мішаних кластерів достатньо скористатись базисом, обмеженим врахуванням лише валентних електронів (SBK). Розрахунок показує, що вигідним виявляється утворення лише кластера, в якому кількість атомів бору та фосфору однакова (B²P²). При використанні методу MP2 істотно зростають розраховані ентальпії атомізації B⁴, а особливо P⁴. Відповідно зростає і величина E^I кластера B,P., тоді як загальний висновок про вигідність утворення саме мішаного кластера з плазми, що містить одночасно атоми В та Р, залишається справедливим. Ентальпія утворення B²P, на 12 % більша за ентальпію утворення суміші B⁴ та P⁴. Тепер подивимось, яку геометрію кластера B²P² дають різні методи (табл. 2).

Тут виявляється інша розбіжність між методами HF та MP2 — відмінність геометрії кластера B,P, за їх розрахунками. У той час, коли HF дає плоску структуру, в якій зв'язування між атомами фосфору практично відсутнє, за MP2 ми одержуємо деформований тетраедр, у якому порядок зв'язку P—P сягає 0,369 (див. рис. 1). Порядок інших зв'язків: 0,544 (B—B); 1,086 (P—P). Заряди на атомах становлять 0,5459 (P) і -0,5459 (B).

У таблиці 3 наведено величини загальної енергії E_{та} енергії зв'язування кластерів X⁶. За вихідну геометричну модель правих призм. Ми обмежились розрахунками тільки за методом Хартрі-Фока, зате одержали можливість порівнювати ізомери, які розрізняються взаємним розташуванням одноіменних атомів.

Результати, одержані при моделюванні кластерів BⁿP⁶⁻ⁿ (табл. 3), як і для менших кластерів,

Таблиця 1. Розраховані *ab initio* значення повної енергії (E), ентальпії атомізації (E_a) та ізомеризації (Δ) кластерів B_nP_{4-n}

Клас-тер	Розраховані величини енергії, а.о. при базисах:								Ентальпія змішування, Δ _i , а.о.	
	HF SBK		HF 6-31G*		HF 6-311G*		MP2 6-31G*		HF SBK	MP2 6-31G*
	E	E _a	E	E _a	E	E _a	E	E _a		
P ₄	25,4732	0,1664	1362,6997	0,0631	1363,4177	0,1711	1363,4177	1,0117	-	-
P ₃ B	21,6774	0,1587	1046,7646	0,1664	1046,8342	0,1679	-	-	-0,0158	-
P ₂ B ₂	17,9511	0,2203	730,6669	0,2333	730,7169	0,2315	731,0724	0,8172	+0,0379	+0,1581
PB ₃	14,0985	0,1557	414,4299	0,1609	414,4638	0,1593	-	-	-0,346	-
B ₄	10,3531	0,1983	98,3639	0,2595	98,3808	0,2572	98,4110	0,3060	-	-

Таблиця 2. Розраховані довжини зв'язків кластера B²P²

Довжина зв'язку, Å	Розрахунок <i>ab initio</i>				
	HF SBK	HF 6-31G*	HF 6-311G*	HF TZV	MP2 6-31G*
L _{B-B}	1,686	1,666	1,665	1,664	2,055
L _{B-P}	1,855	1,842	1,842	1,841	1,849
L _{P-P}	3,306	3,286	3,286	3,286	2,943

Таблиця 3. Розраховані *ab initio* значення повної енергії (E), ентальпії атомізації (E_a) та змішування (Δ_i) кластерів B_nP_{6-n}

Кластер*	Розраховані величини енергії, а.о. при базисах:						Ентальпія змішування, Δ_i , а.о., (6-311G*)
	HF SBK		HF 6-31G*		HF 6-311G*		
	E_t	E_g	E	E_a	E	E_a	
B_6	15,7843	0,5521	147,7369	0,5803	147,7631	0,5777	-
B_5P	19,5298	0,5096	779,9626	0,5314	463,8959	0,5296	0,0112
$B_4P_2 (C_{2v})$	23,2745	0,4663	779,9687	0,4829	780,0287	0,4815	0,0224
$B_4P_2 (C_2)$	23,2104	0,4022	779,9279	0,4421	780,0365	0,4893	0,0302
$B_3P_3 (C_1)$	27,0069	0,4107	1096,0758	0,4254	1096,1520	0,4239	0,0241
$B_3P_3 (C_2)$	27,0156	0,4194	1096,0846	0,4342	1096,1612	0,4331	0,0333
$B_3P_3 (C_3)$	27,0223	0,4261	1096,094	0,4437	1096,1729	0,4448	0,0450
$B_2P_4 (C_2)$	30,7007	0,3165	1412,1406	0,3256	1412,2342	0,3252	-0,0015
$B_2P_4 (C_{2v})$	30,7241	0,3399	1412,1658	0,3508	1412,2608	0,3518	0,0112
$B_2P_4 (C_2)$	30,6864	0,3022	1412,1475	0,3325	1412,2421	0,3331	-0,0075
BP_5	34,4617	0,2895	1728,2780	0,2984	1728,3878	0,2979	0,0166
P_6	38,1770	0,2168	2044,3665	0,2223	2044,4933	0,2225	-

Таблиця 4. Розраховані *ab initio* значення повної енергії (E), ентальпії атомізації (E_a) та змішування (Δ_i) кластерів B_nP_{8-n}

Кластери	Розраховані величини енергії, а.о. при базисах:				Ентальпія ізомеризації, Δ_i , а.о.	
	HF SBK		MP2 6-31G*		HF SBK	MP2 6-31G*
	E	E_a	E	E_a		
B_8	21,1131	0,8035	197,5759	1,3671	-	-
B_7P	24,8767	0,7791	-	-	-0,0361	-
$B_6P_2 (D_{3d})$	28,5080	0,6224	-	-	-0,0604	-
$B_5P_3 (C_3)$	32,0762	0,4026	-	-	-0,2200	-
$B_4P_4 (D_{2h})$	35,8798	0,4182	-	-	-0,1442	-
$B_4P_4 (T_d)$	36,0975	0,6359	1462,3734	1,8630	0,0735	0,2086
$B_3P_5 (D_{2h})$	39,8362	0,5866	1778,5397	1,9539	0,0844	0,2279
$B_2P_6 (D_{3d})$	43,5278	0,4902	-	-	0,0482	-
BP_7	47,2200	0,3946	-	-	0,0128	-
P_8	50,9357	0,3221	2726,7538	1,9418	-	-

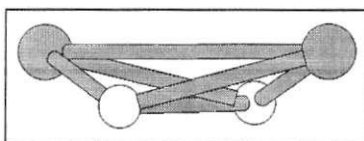
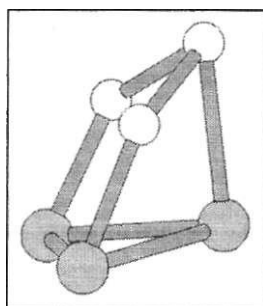
свідчать про вигідність процесу утворення мішаних кластерів порівняно з однорідними кластерами B_6 та P_6 . Однак структура мішаних кластерів досить відрізняється від вихідної. Для прикладу (див. рис. 2) наводимо кластер $B^3P^3 (C_3)$, де один з атомів фосфору наближається до атомів бору, що знаходяться по діагоналі граней (2,08 Å, ступінь зв'язності 0,40), але відштовхує атом бору, який був зв'язаний з ним по ребру (2,26 Å, ступінь зв'язності 0,58).

Мішані кластери загальної формули B_nP_{8-n} моделювались, виходячи з геометрії кубану. Серед можливих ізомерів вибирали найбільш симетричні, для розрахунків на першому етапі використовували метод HF SBK. Оптимізація двох найвигідніших кластерів продовжена методом MP2. Результати розрахунків наведені у табл. 4.

Порівняння величин ентальпії ізомеризації з утворенням мішаних кластерів B_nP_{8-n} свідчить, що кластери, в складі яких переважають атоми

бору, енергетично не вигідні. Для кластерів $B^4P^4 (T_d)$ та $B^3P^5 (D_{2h})$ висока ентальпія ізомеризації (утворення з кластерів B^8 та P^8) підтверджена розрахунками за методом MP2. Порівняння B^4P^4 з різним розташуванням однакових атомів (D_{2h} та T_d) показує, яким не вигідним є сусідство одної меншою заряджених атомів. Заряди на атомах бору та фосфору у кластері $B^4P^4 (T_d)$, зображеному на рис. 3, дорівнюють -0,5 та +0,5 відповідно; між'ядерна відстань — 1,94 Å.

У випадку десятиатомного кластера структури з симетрією C_{3v} була надана перевага перед D_{3h} . Одноелементні кластери D_{3h} , як виявилось, не маючи виграшу в енергії, були менш вигідні для симетричного розташування різних атомів.

Рис. 1. Кластер B^2P^2 Рис. 2. Кластер $B^3P^3 (C_3)$

Згідно з *ab initio* розрахунками за методом HF SBK величина загальної енергії (E) кластера P^{10} складала 63,6452 а. о., а енергія зв'язування (E) — 0,3773 а.о. Відповідно для кластера B^{10} знайдено: $E = 26,4386$ а. о.; $E^3 = 1,0516$ а. о. Оскільки у попередніх випадках найстійкішими серед мішаних кластерів були такі, що мали у своєму складі менше половини атомів бору, для розрахунку вибрали кластер B^4P^6 симетрії C_{3v} , де атоми бору не контактували один з одним. Згідно з розрахунком його загальна енергія складала 48,800 а. о., а E_a дорівнювало 0,685 а. о. Звідси енергія ізомеризації однорідних кластерів у мішаний складала +0,038 а. о.

Останнім у серії розрахунків був ключовий кластер, що складався з 12 атомів. Його особливий характер визначається тим, що ікосаедричний кластер B^{12} є елементарною коміркою ромбодричного бору [3]. У складі кристалічного бору цей кластер пов'язаний із 12 сусідніми кластерами і розміщення міжатомних зв'язків навколо атома бору досить симетричне. На наш погляд, помилково розглядати окремих ікосаедр B^{12} без його оточення як самостійний (див. [8]). Продовжуючи дослідження серії поліедрів, ми

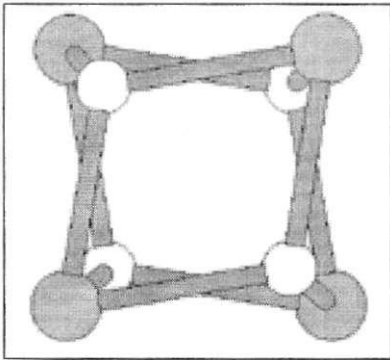


Рис. 3. Кластер B^4P^4 (T_d)

вибрали для кластерів B_nP_{12-n} геометрію D_{3d} . Дані розрахунків наведені у табл. 5. Як об'єкти мішаного складу серед кластерів цієї величини вибрано B^4P^8 (C_1) та B^6P^6 (C_{2h}).

Порівнюючи дані за величинами ентальпії змішування (табл. 5) з даними для кластерів меншого розміру впадає в око різке зменшення руйнівної сили утворення мішаних кластерів при збільшенні їх розміру до 12 атомів. Для того, щоб зрозуміти причину явища, звернемо увагу на тенденції до конгрегації бору та фосфору (див. табл. 6).

Якщо для фосфору питома енергія кластеризації майже не залежить від величини кластера (розраховані величини узгоджуються із виключною стійкістю кластера P^4), то для бору вона стійко зростає. Спостерігається два стрибки: при переході від B^4 до B^6 та від B^{10} до B^{12} . Саме останній стрибок, який стосується лише чисто борного кластера, але не мішаних борофосфідів, є відповідальним за дестабілізацію останніх. Звернемо увагу, що кубічний боромонофосфід (BP) при нагріванні розкладається із вивільненням фосфору й утворенням борофосфідів $B^{12}P^2$ та $B_{12}BP_{1-2}$, у кристалічних ґратках яких фосфор займає вільні місця між ікосаедричними фрагментами B^{12} [9].

Дані розрахунки дозволяють, таким чином, уявити процес конденсації з плазми, що містить одночасно бор та фосфор. Первинний акт полягає в утворенні суміші P^4 та переважно мішаних кластерів B_nP_{4-n} , B_nP_{6-n} , B_nP_{8-n} і B_nP_{10-n} . При зниженні температури проходить диспропорціонування цих мішаних кластерів на P^4 та B^{12} . Останній утворює кристали, захоплюючи атоми фосфору у щілини між ікосаедрами. Лише за великого тиску і надлишку фосфору утворюється кубічний боромонофосфід (BP).

Таблиця 5. Розраховані *ab initio* значення повної енергії (E), ентальпії атомізації (E_a) та змішування (Δ_i) кластерів B_nP_{12-n}

Кластери	Розраховані величини енергії, а.о. у базисі HF SBK		Ентальпія змішування, Δ_i , а.о.
	E	E_a	
B_{12} (D_{3d})	31,5307	2,6278	-
B_6P_6 (C_{2h})	54,2444	1,0521	-0,5013
B_4P_8 (C_1)	61,4669	0,6985	-0,4967
P_{12} (D_{3d})	76,3988	0,4784	-

Таблиця 6. Величини питомої ентальпії утворення кластерів X^n , а.о.

X	$n = 4$	$n = 6$	$n = 8$	$n = 10$	$n = 12$
B	0,0496	0,0967	0,1004	0,1052	0,2190
P	0,0416	0,0370	0,0403	0,0377	0,0399

1. *Isaev S. D., Chernogorenko V. B., Kornilov M. Yu. et al.* Phosphoric fullerenes? // Abstracts of Invited Lectures and Contributed Papers. Fullerene and Atomic Clusters. October 1999.— St. Petersburg.— Russia.— P. 314.
2. *Häser M., Schneider U., Albrichs R.* Clusters of Phosphorus: A Theoretical investigation. // *J. Am. Chem. Soc.*— 1992.— 114.— P. 9551—9568.
3. *Уэлс А.* Структурная неорганическая химия.— 1988.— М.: Мир.— Т. 3.— 563 с.
4. *Kobayashi K., Kurik N.* Bonding and Electronic Properties of a Multicomponent Fullerene C₁₂B₂₄N₂₄ by a Non Local Density Functional Calculation // *Phys. Rev. Letters.*— 1993.— 70(23) — P. 3542—3544.
5. *Schmidt M. W., Baldrige K. K., Boatz J. A. et al.* General atomic and molecular electronic — structure system (review) // *J. Comput. Chem.*— 1993.— 14, N 11.— P. 1347—1363.
6. *Häser M., Treutler O.* Calculated properties of P_n, P₄, and of closed-shell clusters up to P¹⁸ // *J. Chem. Phys.*— 1995.— 102(9) — P. 3703—3711.
7. *Paetzold P.* Neues vom Bor und seinen Verbindungen // *Chemie in unserer Zeit.*— 1975.— 3.— S. 67—76.
8. *Kato H., Yamashita K., Morokuma K.* Ab initio Study of Neutral and Cationic B¹² and B¹³ Clusters // *Bull. Chem. Soc. Jpn.*— 1993.— 66.— P. 3358—3361.
9. *Kelder E. M., Van der Put P. J., Schonman J.* Thermochemical data of boron subphosphide // *Termochim. Acta.*— 1997.— 306, N 1—2.— P. 105—108.

Isaev S. D., Grebenyuk A. G., Chernogorenko V. B., Kornilov M. Yu.

AB INITIO STUDY OF BORON PHOSPHIDE CLUSTERS

The total energies of clusters B_nP_{m-n} for $m = 4 - 12$ are calculated by *ab initio* method (HF, MP2). The enthalpies are evaluated of transformation of monoelemental clusters into mixed ones. It was clarified that the formation of the clusters of B_nP_{4-n} , B_nP_{6-n} , B_nP_{8-n} and B_nP_{10-n} with approximately equal numbers of boron and phosphorus atoms is most probable. Starting from $m = 12$, mixed clusters become unprofitable.