

ქიმიური ბმების პოლარობა ბორის პლანარულ კლასტერებში

თორნიკე ოდიშვილი, ლევან ჩხარტიშვილი

საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტი

odishvilitoko@gmail.com, levanchkhartishvili@gtu.ge

რეზიუმე

ბორის კლასტერებს B_n , რომლებშიც ატომების რაოდენობა $n \leq 20$, ძირითად მდგომარეობაში პლანარული ან კვაზიპლანარული სტრუქტურა აქვთ. მცირე ზომების გამო მათში ურთიერთშესაძარისაა განსხვავებულად კოორდინირებული ცენტრალური და პერიფერიული ატომური კვანძების რაოდენობები, რაც განაპირობებს B–B ქიმიური ბმების პოლარობას. სტატიაში ეს საკითხი გამოკვლეულია თეორიულად – წერტილოვანი სტატიკური ატომური მუხტების მოდელში. მიღებულმა შედეგებმა შეიძლება ჰპოვონ პრაქტიკული გამოყენება, ვინაიდან სწორედ ბორის კვაზიპლანარული კლასტერები ასრულებენ „სამშენებლო ბლოკების“ როლს ბოროფენებისა და ბორის ფუძეზე სხვა პერსპექტიული 2D-მასალების ზრდის ტექნოლოგიებში.

საკვანძო სიტყვები: საკოორდინაციო რიცხვი, ატომური მუხტი, ბმის პოლარობა, დიპოლური მომენტი, კლასტერი, ბორი

1. შესავალი.

კრისტალებში, რომლებიც ატომთა ინფინიტური სტრუქტურებია, ატომთაშორისი ბმების პოლარობა, როგორც წესი, ქიმიური ნაერთებისათვისაა მკვეთრად გამოხატული და უკავშირდება განსხვავებებს მათი შემადგენელი ქიმიური ელემენტების იონიზების ენერგიის, ელექტრონისადმი სწრაფვისა და ელექტროუარყოფითობის მნიშვნელობებში. რაც შეეხება ატომთა ფინიტურ სტრუქტურებს, ამ შემთხვევაში ქიმიური ბმების საგრძნობი პოლარობა ელემენტურ კლასტერებშიც გვხვდება და გამოწვეულია განსხვავებებით კლასტერის ცენტრალური ნაწილისა და პერიფერიის ატომური კვანძების საკოორდინაციო რიცხვებში.

ბორის ელექტრულად ნეიტრალურ კლასტერებისათვის B_n , რომლებშიც ატომების რაოდენობა $n \leq 20$, ძირითად მდგომარეობაში დამახასიათებელია (კვაზი)პლანარული სტრუქტურა [1] და შემადგენელი B-ატომების არანულოვანი სტატიკური მუხტები [2]. წინამდებარე სტატიაში ქიმიური ბმების პოლარობა ბორის მცირე ზომის ასეთ კლასტერებში გამოკვლეულია თეორიულად – წერტილოვანი სტატიკური ატომური მუხტების მოდელში.

აღსანიშნავია, რომ ეს პრობლემა არამხოლოდ აკადემიური ინტერესის საგანია. მიღებულმა შედეგებმა შეიძლება ჰპოვონ მნიშვნელოვანი პრაქტიკული გამოყენებაც, ვინაიდან ბორის კვაზიპლანარული კლასტერები ასრულებენ „სამშენებლო ბლოკების“ [3,4] როლს ბოროფენებისა და ბორის ფუძეზე სხვა პერსპექტიული 2D-მასალების [5–12] ზრდის ტექნოლოგიებში.

2. მეთოდოლოგია

ბორის იზოლირებული ატომის ვალენტური ელექტრონების საერთო რაოდენობა 3-ის ტოლია. თუმცა, მათგან მხოლოდ 1 მიეკუთვნება $2p$ გარე ვალენტურ შრეს, ხოლო დანარჩენი 2 ელექტრონი იკავებს $2s$ შიდა ვალენტურ შრეს გაცილებით (დაახლოებით 4.6 ევ-ით) დაბალი ენერგიით. ეს გარემოება საშუალებას გვაძლევს უგულებელვყოთ მათი მონაწილეობა მთლიანად ბორისგან შემდგარ კლასტერებში სტატიკური ატომური მუხტების ფორმირებაში.

მათში ატომური მუხტების მნიშვნელობების დასადგენად, შეგვიძლია ვივარაუდოთ, რომ მოცემულ ატომურ კვანძზე ლოკალიზებული გარე ვალენტური შრის ელექტრონების ეფექტური რაოდენობა პროპორციულია მისი საკოორდინაციო რიცხვისა.

ამიტომ, B_n კლასტერში, რომელშიც არის n ბორის ატომი, ასეთი ელექტრონების რაოდენობა ელექტრულად ნეიტრალურ მდგომარეობაში ასევე n იქნება და თუ C_i არის i -კვანძის საკოორდინაციო რიცხვი, $i = 1, 2, 3, \dots, 20$, მაშინ მისი ეფექტური მუხტური რიცხვი Z_i შეიძლება შეფასდეს შემდეგი თანაფარდობიდან [13]:

$$Z_i \approx 1 - \frac{nC_i}{\sum_{j=1}^n C_j}.$$

თუკი კლასტერის ფორმირებისას ვალენტური ელექტრონული სიმკვრივის გადანაწილება უახლოესი მეზობელი ატომების წყვილებზე ლოკალიზებული წერტილოვანი მუხტებით არის წარმოდგენილი, მაშინ ატომთა ასეთი სისტემის ელექტრული დიპოლური მომენტი $\vec{p}$ იქნება [14]:

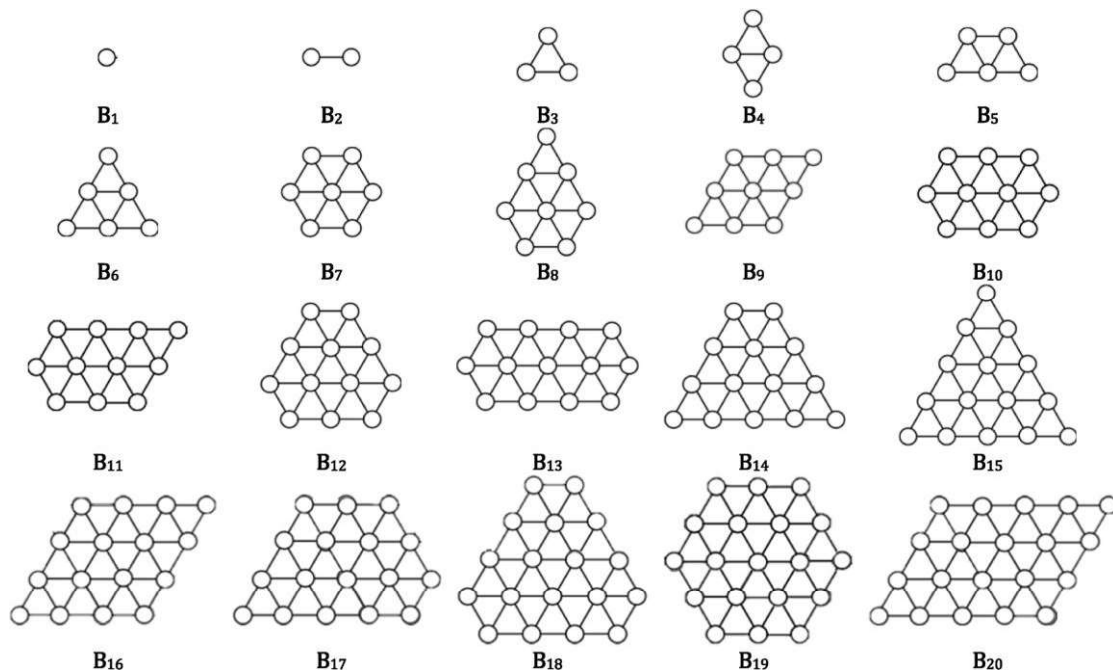
$$\vec{p} = \sum_{i=1}^n eZ_i \vec{r}_i,$$

სადაც $\vec{r}_i$ აღნიშნავს i -კვანძში ლოკალიზებული ბორის ატომის რადიუს-ვექტორს, ხოლო e ელემენტარული ელექტრული მუხტია. მთლიანი კლასტერის ელექტრულად ნეიტრალურობის პირობა კი ასე ჩაიწერება:

$$\sum_{i=1}^n Z_i = 0.$$

3. შედეგები

სურათზე 1 ნაჩვენებია ბორის მცირე ზომის იდეალურად პლანარული კლასტერების ძირითადი მდგომარეობის იზომორფებად შერჩეული სტრუქტურები.



სურათი 1. ბორის მცირე ზომის კლასტერების ძირითადი მდგომარეობის იზომორფები

ელექტრულად ნეიტრალური კლასტერებისათვის სტატიკური ატომური მუხტური რიცხვების შეფასების შედეგები წარმოდგენილია ცხრილში 1. ვინაიდან აქ მოყვანილია სამი ნიშნადი ციფრის მიახლოებით დამრგვალებული მნიშვნელობები, მუხტის ბალანსის პირობა მხოლოდ იგივე მიახლოებაში სრულდება.

ცხრილი 1. სტატიკური ატომური მუხტური რიცხვები $\times$ ატომურ კვანძთა რაოდენობები ბორის ნეიტრალურ პლანარულ კლასტერებში

კლასტერი	საკოორდინაციო რიცხვი					
	0	1	2	3	4	6
B_1^0	$\pm 0.000 \times 1$					
B_2^0		$\pm 0.000 \times 2$				
B_3^0			$\pm 0.000 \times 3$			
B_4^0			$+ 0.200 \times 2$	$- 0.200 \times 2$		
B_5^0			$+ 0.286 \times 2$	$- 0.071 \times 2$	$- 0.429 \times 1$	
B_6^0			$+ 0.333 \times 3$		$- 0.333 \times 3$	
B_7^0				$+ 0.125 \times 6$		$- 0.750 \times 1$
B_8^0			$+ 0.429 \times 1$	$+ 0.143 \times 4$	$- 0.143 \times 2$	$- 0.714 \times 1$
B_9^0			$+ 0.438 \times 2$	$+ 0.156 \times 2$	$- 0.125 \times 4$	$- 0.688 \times 1$
B_{10}^0				$+ 0.211 \times 6$	$- 0.053 \times 2$	$- 0.579 \times 2$
B_{11}^0			$+ 0.476 \times 1$	$+ 0.214 \times 4$	$- 0.048 \times 4$	$- 0.571 \times 2$
B_{12}^0				$+ 0.250 \times 6$	$\pm 0.000 \times 3$	$- 0.500 \times 3$
B_{13}^0				$+ 0.250 \times 6$	$\pm 0.000 \times 4$	$- 0.500 \times 3$
B_{14}^0			$+ 0.500 \times 2$	$+ 0.250 \times 2$	$\pm 0.000 \times 7$	$- 0.500 \times 3$
B_{15}^0			$+ 0.500 \times 3$		$\pm 0.000 \times 9$	$- 0.500 \times 3$
B_{16}^0			$+ 0.515 \times 2$	$+ 0.273 \times 2$	$+0.030 \times 8$	$- 0.454 \times 4$
B_{17}^0			$+ 0.528 \times 1$	$+ 0.292 \times 4$	$+0.056 \times 7$	$- 0.417 \times 5$
B_{18}^0				$+ 0.308 \times 6$	$+0.077 \times 6$	$- 0.385 \times 6$
B_{19}^0				$+ 0.321 \times 6$	$+0.095 \times 6$	$- 0.357 \times 7$
B_{20}^0			$+ 0.535 \times 2$	$+ 0.302 \times 2$	$+0.070 \times 10$	$- 0.395 \times 6$

თუკი მხედველობაში არ მივიღებთ იდენტურად კოორდინირებული ატომური კვანძების მქონე უმცირეს კლასტერებს (B_1 , B_2 და B_3), ელექტრულად ნეიტრალურ და ერთჯერადად დადებითად და უარყოფითად დამუხტულ მდგომარეობებში მყოფი ბორის მცირე ზომის პლანარული კლასტერების სტატიკური ატომური მუხტური რიცხვების შეფასდება, როგორც $- 0.750$ -დან (B_7^0) $+0.535$ -მდე (B_{20}^0), -0.500 -დან (B_7^+ , B_8^+ და B_9^+) $+0.556$ -მდე (B_{17}^+) და -1.000 -დან (B_7^-) $+0.512$ -მდე (B_{20}^-), შესაბამისად:

ცხრილი 2. მობრუნების მიმართ ასიმეტრიული ბორის მცირე ზომის პლანარული კლასტერების დაყვანილი დიპოლური ელექტრული მომენტი

კლასტერი	p/ea
B_5^0	0.128
B_8^0	0.495
B_{11}^0	0.351
B_{14}^0	0.433
B_{17}^0	0.618

ცხრილში 2 წარმოდგენილია მობრუნების მიმართ ასიმეტრიული კლასტერების ელექტრული დიპოლური მომენტის გამოთვლილი მნიშვნელობები, დაყვანილი ea ნამრავლზე,

სადაც a ქიმიური ბმების სიგრძეა შესაბამის კლასტერში. რაც შეეხება სიმეტრიულ კლასტერებს, მათი დიპოლური მომენტი, ცხადია, იგივეურადაა ნულის ტოლი.

4. განსჯა.

შევნიშნოთ, რომ დიპოლური მომენტის ea ერთეული შეესაბამება სიტუაციას, როდესაც ერთი ელექტრონი სრულად გადაეცემა მოცემული ატომიდან მის რომელიმე უახლოეს მეზობელ ატომს ანუ ერთმანეთისაგან a მანძილით დაშორებული ატომების სტატიკური ელექტრული მუხტები უტოლდება $+e$ -სა და $-e$ -ს, შესაბამისად. ვინაიდან დაყვანილი დიპოლური მომენტისათვის მიღებული ყველა მნიშვნელობა 1-ზე ნაკლები გამოვიდა, მივდივართ დასკვნამდე, რომ ბორის პლანარულ კლასტერებში გარე ვალენტური შრის ელექტრონული ღრუბლის მხოლოდ ნაწილობრივ წანაცვლებას აქვს ადგილი. თუმცა, შესაბამისი დიპოლური მომენტების სიდიდეები სავსებით საკმარისია ბორის კლასტერების ერთმანეთთან და სხვა ატომურ სტრუქტურებთან პოლარიზაციულ ურთიერთქმედებაზე გავლენის მოხდენისათვის.

კლასტერებისათვის, ატომთა ნებისმიერი ბმული სისტემის მსგავსად, ძირითადი მდგომარეობის უმნიშვნელოვანი პარამეტრი ბმის კუთრი (ანუ მოლური) ენერგიაა, რადგანაც მისი მაქსიმალური მნიშვნელობა შეესაბამება ყველაზე მდგრად იზომორფულ სტრუქტურას. დიდი ალბათობით, სწორედ ასეთი სტრუქტურები ფორმირდებიან უპირატესად კლასტერების ზრდის პროცესებში. თუმცა, კლასტერების წარმოქმნის ალბათობაზე გავლენას მოახდენს კონკრეტული ტექნოლოგიის კინეტიკაც.

ასე მაგალითად, ვაკუუმში, ქიმიური ურთიერთქმედების გარდა, კლასტერები არანულოვანი ელექტრული დიპოლური მომენტით ფიზიკურადაც ურთიერთქმედებენ ერთმანეთთან და ზედაპირებთან. და რადგან ბორის მცირე ზომის პლანარული კლასტერები წარმოადგენენ ბოროფენების სტრუქტურის ფრაგმენტებს, შეგვიძლია დავასკვნათ, რომ მათი ელექტრული დიპოლური მომენტები გავლენას იქონიებს ბოროფენებისა და სხვა ბორშემცველი ნანოსტრუქტურების ზრდის კინეტიკაზეც.

5. დასკვნა.

ამრიგად, წერტილოვანი მუხტების მოდელში თეორიულადაა განსაზღვრული სტატიკური ატომური მუხტური რიცხვი ელექტრულად ნეიტრალურ და ერთჯერადად დადებითად და უარყოფითად დამუხტულ ბორის მცირე ზომის პლანარულ კლასტერებში. კერძოდ, ნეიტრალური კლასტერებისათვის ამ სიდიდის გასაშუალოებული აბსოლუტური მნიშვნელობისათვის დადგენილია დიაპაზონი 0.128 – 618, რომლის შესაბამისი ელექტრული დიპოლური მომენტიც გავლენას მოახდენს ასეთი კლასტერებიდან ბოროფენებისა და ბორის ფუძეზე სხვა 2D-მასალების ზრდის პროცესებზე.

გამოყენებული ლიტერატურა:

- [1] B. Kiran, S. Bulusu, H.-J. Zhai, S. Yoo, X. C. Zeng, L.-S. Wang. Planar-to-tubular structural transition in boron clusters: B₂₀ as the embryo of single-walled boron nanotubes. Proc. Natl. Acad. Sci. USA, 2005, 102 (4), 961-964.
- [2] L. Chkhartishvili. Effect of static atomic charges on small elemental clusters: Evidence from boron. Int. J. Adv. Nano Comput. Anal., 2023, 2 (1), 13-21.
- [3] A. N. Alexandrova, A. I. Boldyrev, H.-J. Zhai, L.-S. Wang. All-boron aromatic clusters as potential new inorganic ligands and building blocks in chemistry. Coord. Chem. Rev., 2006, 250 (21/22), 2811-2866.

- [4] W.-L. Li, Q. Chen, W.-J. Tian, H. Bai, Y.-F. Zhao, H.-S. Hu, J. Li, H.-J. Zhai, S.-D. Li, L.-S. Wang. The B₃₅ cluster with a double-hexagonal vacancy: A new and more flexible structural motif for borophene. *J. American Chem. Soc.*, 2014, 136 (35), 12257-12260.
- [5] I. Boustani. Towards novel boron nanostructural materials. *Chem. Modell.*, 2011, 8, 1-44.
- [6] L. Chkhartishvili. Micro- and nano-structured boron. In: *Boron: Compounds, Production and Application* (Ed. G. L. Perkins), 2011, New York, Nova Sci. Publ., Ch. 6, 221-294.
- [7] R. Becker, L. Chkhartishvili, P. Martin. Boron, the new graphene? *VT&C*, 2015, 16 (4), 38-44.
- [8] L. Chkhartishvili. All-boron nanostructures. In: *CRC Concise Encyclopedia of Nanotechnology* (Eds. B. I. Kharisov, O. V. Kharissova, U. Ortiz-Mendez), 2016, Boca Raton, CRC Press, Ch. 7, 53-69.
- [9] D. Li, J. Gao, P. Cheng, J. He, Y. Yin, Y. Hu, L. Chen, Y. Cheng, J. Zhao. 2D boron sheets: Structure, growth, and electronic and thermal transport properties. *Adv. Funct. Mater.*, 2019, 30, 1904349 (1-32).
- [10] Y. Tian, Z. Guo, T. Zhang, H. Lin, Z. Li, J. Chen, S. Deng, F. Liu. Inorganic boron-based nanostructures: Synthesis, optoelectronic properties, and prospective applications. *Nanomaterials*, 2019, 9 (4), 538 (1-22).
- [11] I. Boustani. *Molecular Modelling and Synthesis of Nanomaterials. Applications in Carbon- and Boron-Based Nanotechnology*, 2020, Cham, Springer Nature.
- [12] Eds. I. Matsuda, K. Wu. *2D Boron: Boraphene, Borophene, Boronene*, 2021, Cham, Springer Nature.
- [13] L. Chkhartishvili. Relative stability of boron planar clusters in diatomic molecular model. *Molecules*, 2022, 27 (5), 1469 (1-20).
- [14] T. Odishvili, L. Chkhartishvili. All-boron planar clusters with electric dipole moment. *Solid State Sci.*, 2025, 160, 107833 (1-4).

Polarity of chemical bonds in planar boron clusters

Tornike Odishvili, Levan Chkhartishvili

Georgian Technical University

odishvilitoko@gmail.com , levanchkhartishvili@gtu.ge

Summary

Boron clusters B_{*n*}, in which the number of atoms $n \leq 20$, have a planar or quasi-planar structure in the ground state. Due to their small size, the numbers of differently coordinated central and peripheral atomic sites are comparable, which leads to the polarity of B–B chemical bonds. In the paper, this issue is investigated theoretically – in the model of point static atomic charges. The obtained results may find practical application, since it is quasi-planar boron clusters that play the role of “building blocks” in the growth technologies of borophenes and other promising boron-based 2D-materials.

Keywords: coordination number, atomic charge, bond polarity, dipole moment, cluster, boron