

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК

**Институт металлургии
и материаловедения
им. А.А. Байкова РАН**

80 лет

Москва

ИМЕТ РАН

2018 г.

УДК 669.1; 546.1; 546.3

Институт металлургии материаловедения им. А.А. Байкова РАН – 80 лет.
Сборник научных трудов.
М.: Интерконтакт Наука, 2018, 644 с.

ISBN 978-5-902063-58-2

Сборник подготовлен в связи с 80-летием создания Института Металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук. В статьях содержатся материалы по основным направлениям научной деятельности в области металлургии черных, цветных и редкоземельных металлов, материаловедения металлических, керамических, нанокристаллических, композиционных материалов, развития методов исследования состава, структуры и свойств материалов.

Материалы сборника могут представлять интерес для ученых и сотрудников научно-исследовательских и учебных институтов и университетов, промышленных предприятий, работающих в области металлургии черных, цветных и редких металлов, материаловедения неорганических материалов и методов исследования.

Редакционная коллегия

Академик К.А. Солнцев (ответственный редактор), академик О.А. Банных (зам. Ответственного редактора), академик В.М. Бузник, академик В.М. Иевлев, академик Ю.В. Цветков, чл.-корр. РАН М.И. Алымов, чл.-корр. РАН С.М. Баринов, чл.-корр. РАН Г.С. Бурханов, чл.-корр. РАН Григорович К.В., чл.-корр. РАН А.Г. Колмаков, чл.-корр. РАН В.С. Комлев, д.ф.-м.н. С.В. Симаков, к.т.н. О.Н. Фомина (ответственный секретарь)

ISBN 978-5-902063-58-2

© ИМЕТ РАН, 2018

Геометрическое конструирование кристаллических решеток новых изоструктурных карбида бора $B_{14}C_8$ и субнитрида бора $B_{18}N_4$ с политипией по нескольким непараллельным плоскостям.

И.В. Дуденков, К.А. Солнцев

ИМЕТ РАН

E-mail: ivdudenkoff@mail.ru

DOI: 10.30791/978-5-902063-58-2-226-239

На основе соединения клозо-икосаэдрических кластеров B_{12}^{-2} или $B_{10}C_2$ по внешним валентностям через трехцентровые связи диборановых звеньев B_2 в полимерные стержни с достройкой оставшихся свободных валентностей пропаноподобными группами тетраэдрически-координированных атомов NBN^{+1} или C_3 , геометрически сконструировано семейство кристаллических решеток со стехиометрией $(B_{12}^{-2})(B_2)_2(BN_2^{+1})_2 = B_{18}N_4$ или $(B_{10}C_2)(B_2)(C_3)_2 = B_{14}C_8$, почти лишенных геометрических напряжений. Среди политипов семейства есть и такие, в которых вместо икосаэдрических и диборановых групп присутствует бесконечная невыпуклая дельтаэдрическая лента из нидо-декаборатных кластеров типа $B_{10}H_{14}^{-2}$, обобществляющих исходно протонированные ребра, но с возможностью области гомогенности вплоть до перехода половины кластеров от арахо- к нидо-балансу. Для большинства простейших политипов по разным направлениям политипии установлены пространственные группы, вычислены параметры решеток и координаты атомов. Установлено, что на основе упомянутых стержней могут быть построены и кристаллические решетки с рядом других составов, также почти лишенные геометрических напряжений.

Введение

Структуры известных форм бора [1] и большинства известных высших боридов и других высокобористых соединений представляют собой каркасы на основе соединенных между собой икосаэдров и реже (только в присутствии металлов, занимающих полости структуры) других борановых фрагментов [2, 3]. В ряду пространственно-ароматических клозо-боранов $B_nH_n^{-2}$ (синтезированы для n от 6 до 12, рассчитаны и за пределами этого интервала), икосаэдрические $B_{12}H_{12}^{-2}$ известны как самые термодинамически стабильные [4, 5]. Икосаэдрические кластеры устойчивее других настолько,

что обычно реализуются в структурах боридов даже несмотря на то, что при этом часто неизбежны значительные геометрические напряжения. Такие напряжения могут быть валентными и (или) угловыми. Валентные напряжения – растяжения или сжатия части связей – преобладают, например, в структурах YB_{66} и β -ромбоэдрического бора, содержащих фрагмент из центрального икосаэдра, соединенного двухцентровыми связями с 12 внешними икосаэдрами, связанными дополнительно между собой двадцатью двухцентровыми связями. Такой структурный фрагмент является проекцией на трехмерное пространство полуправильного выпуклого четырехмерного политопа, полученного усечением правильного четырехмерного политопа $\{3, 3, 5\}$ по всем вершинам. При этом геометрически связи центрального икосаэдра с внешними неизбежно существенно сжаты, а связи внешних икосаэдров между собой – наоборот, растянуты. Угловые напряжения – отклонения внешних связей икосаэдров от идеальных направлений – преобладают в структурах α -тетрагонального и α -ромбоэдрического бора, в остальных формах бора вклад геометрических напряжений обоих типов сопоставим.

На основе геометрического анализа мы сделали вывод, что при соединении икосаэдров через структурный фрагмент диборана B_2H_6 по его мостиковым валентностям геометрические напряжения в структуре можно свести к минимуму. Такие связи геометрически удобны и для борных кластеров меньших размеров. Например, в неопубликованной работе сдвигом на полпериода базальных слоев структуры YB_4 , содержащей октаэдрические B_6^{-2} , нами была геометрически сконструирована такая решетка LiB_4 . Впоследствии та же структура была независимо найдена другими [6] с помощью эволюционного компьютерного алгоритма USPEX. Когда соавтор этой работы А. Оганов 1 марта 2017 г. выложил на своей Интернет-странице ссылку на эту свою свежую публикацию, автор настоящей работы И. Дуденков быстро сделал фотоснимки своих неопубликованных рукописных чертежей с выводом общего принципа строения и расчетом геометрии другого политипа LiB_4 и разместил в комментарии на Интернет-странице А. Оганова [7] как подтверждение того, что к одной и той же структуре оба автора пришли независимо. До этого работы автора с теоретическими предсказаниями новых веществ систематически не принимали в печать, видимо, в связи с отсутствием в России признанных специалистов по кристаллохимическому предсказанию новых веществ, поэтому работоспособность авторских подходов по предсказанию новых веществ приходится доказывать такими необщепринятыми способами.

Различие между формами LiB_4 , предсказанными в ранней неопубликованной работе И.В. Дуденкова и позже А. Огановым и др. в работе [6], сводится к тому, что в предсказанной А. Огановым и др. орторомбической форме половина диборановых звеньев B_2 повернута на 90° , что приводит к увеличению полостей, вмещающих катионы лития и, соответственно, к уменьшению плотности.

При связывании икосаэдров с мостиковыми валентностями диборановых групп есть возможность связать два соседних икосаэдра не только одной, но и одновременно двумя или тремя диборановыми группами. В настоящей работе изучен случай соединения икосаэдров через пары диборановых групп. Разумеется, внутри каждого из икосаэдров обе валентности, занятые обеими диборановыми группами, соединяющими его с соседним икосаэдром, находятся в орто-расположении. Обе диборановые группы, связывающие каждую пару смежных икосаэдров, могут быть соединены между собой через два тетраэдрически координированных атома X1 . Каждый из атомов X1 , в свою очередь, через два мостиковых тетраэдрически-координированных атома X2 может быть соединен с обоими соседними икосаэдрами. Таким образом, мы сконструировали жесткие стержни состава $(\text{B}_{12}^{-2})(\text{B}_2)_2(\text{X2-X1-X2})_2$. При моделировании на чертежах и в программе HyperChem [8] молекулярно-механическим методом ММ+ оказалось, что такие стержни могут быть соединены между собой множеством кристаллографически различных политипических способов с полным взаимным совмещением внешних валентностей. Таким образом, при переходе к объему добавления дополнительных атомов не требуется, и стехиометрия стержня является стехиометрией соединения. Поэтому необходимо найти возможные способы компенсации отрицательного заряда борного икосаэдра. Простейший способ состоит в замене части атомов бора в икосаэдре на углерод с переходом к карборановым кластерам. Такие карбораны $\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{12}$ [9] известны как экстремально термически устойчивые по сравнению с другими водородсодержащими веществами молекулярного строения, из трех изомеров наиболее устойчив пара-изомер, мета-изомер ему слегка уступает, а устойчивость орто-изомера со связью C-C уже существенно ниже. При этом межикосаэдрические цепочки тетраэдрически-координированных атомов X2-X1-X2 являются электрически нейтральными и могут быть представлены углеродными цепочками C_3 из молекул пропана C_3H_8 . Таким образом, мы приходим к стехиометрии соединения $(\text{B}_{10}\text{C}_2)(\text{B}_2)_2(\text{C}_3)_2 = \text{B}_{14}\text{C}_8$.

Если же икосаэдрические кластеры будут полностью борными, каждая группа X2-X1-X2 должна нести заряд +1. Случай, когда один из атомов этой группы азот, а остальные углероды, не предпочтителен ввиду термодинамической метастабильности также содержащих связи C-N нитридов углерода (C_3N_4 , C_2N_2 и других), отсутствующих на диаграмме состояния и получаемых только косвенными методами. Лучшей альтернативой является чередование атомов N-B-N в трехатомной цепочке. При этом заряд для изоэлектронности пропану должен быть равен +1, и такие катионы $BH_2(NH_3)_2^{+1}$ хорошо известны, наряду с $B_{12}H_{12}^{-2}$ обладают редкой для бороводородов химической стойкостью к кислым средам и образуют соли, в том числе и с анионом $B_{12}H_{12}^{-2}$. Содержащиеся в таких катионах связи B-N такие же, как и в экзотермичном нитриде бора BN, что энергетически благоприятно. Таким образом, состав теоретически сконструированного нами соединения следующий: $(BN_2^{+1})_2(B_{12}^{-2})(B_2)_2 = B_{18}N_4$.

При геометрическом конструировании соединений $B_{14}C_8$ и $B_{18}N_4$ длины связей взяты из ближайших известных структурных аналогов – простейших веществ, содержащих те же типы химических связей: длины связей внутри икосаэдров – из $B_{12}H_{12}^{-2}$ (B-B 1,78Å) и $C_2B_{12}H_{12}$, связь B-N 1,53Å с борным икосаэдром - из $B_{12}H_{10}(NH_3)_2 \cdot 0,5H_2O$ [10], остальные связи B-N 1,56Å – из кубического нитрида бора BN. Связи B-C с икосаэдром 1,58Å взяты из структур солей $B_{12}(CH_3)_{12}^{-2}$ [11], а остальные длины связей C-C 1,54Å – из структуры алмаза C. Длина связи в диборановой группе взята равной 1,72Å наподобие диборану, а между диборановой группой и икосаэдром 1,96Å – промежуточной между непротонированным ребром B-B молекулы $B_3H_7(NH_3)$ 1,84Å и межикосаэдрической трехцентровой связью 2,00Å в α -ромбоэдрическом боре, ближе к последней. Длина связи между икосаэдрическим бором и бором в позиции X2 взята равной 1,75Å по аналогии со связями между икосаэдрическим и тетраэдрически-координированным атомами в структуре Mg_2B_{14} и изоструктурных боридов. При MM+ моделировании в HyperChem трехцентровые связи диборановых фрагментов моделировались псевдоатомами LP (пара электронов), а внутри борановых фрагментов обоих сортов связи подразумевались обычными. При этом длины связей получались очень похожие на взятые нами для расчетов. Ввиду того, что в HyperChem отсутствуют опции по выделению из моделей элементарных ячеек и другие опции для получения кристаллографической информации в стандартных форматах, структурную информацию для предсказанных соединений (пространственные группы, параметры решеток,

координаты атомов в стандартных установках) было удобнее вычислить вручную геометрически, исходя из постулированных длин связей.

Первоначально были рассчитаны геометрические параметры решеток $B_{18}N_4$. Геометрические напряжения в сконструированных решетках оказались очень малы, при этом структуры выгодно отличаются от соединений типа карбида бора отсутствием энергоемких линейно-координированных межикосаэдрических атомов бора. В изоструктурных этим формам $B_{18}N_4$ формах $B_{14}C_8$ возможны различные варианты замещения бора на углерод в икосаэдрах. Подразумевалось, что по электростатическим причинам исключены варианты размещения углерода в икосаэдрических позициях, образующих внешнюю трехцентровую связь, а по всем остальным позициям бор и углерод распределены в равной пропорции. Мы еще не конструировали сверхструктур с полным упорядочением углерода. Вычисленные кристаллографические параметры проверены на адекватность визуально просмотром и обмером созданных с этими параметрами файлов формата .cif в программе Mercury [12], являющейся интерфейсом Кембриджской структурной базы данных CCDC.

Таблица 1.

Вычисленные параметры решеток полиморфных модификаций $B_{18}N_4$.

вещество	сингония	Простр. гр.	a	b	c	β	z	d, г/см ³
α - $B_{18}N_4$	Мон.	C2/m	9.3558	5.4016	6.2372	109.472	2	2.800
β - $B_{18}N_4$	Орт.	Pmmn	5.4016	8.8207	6.2372	-	2	2.800
γ - $B_{18}N_4$	Гекс.	P3 ₁ 21	5.4016	-	17.6414	-	3	2.800
δ - $B_{18}N_4$	Мон.	C2/c	6.2372	10.8035	9.3690	109.472	4	2.796
ε - $B_{18}N_4$	Орт.	Fddd	17.6408	10.8458	6.2372	-	8	2.789

Таблица 2.

Вычисленные координаты атомов в структурах полиморфных модификаций $B_{18}N_4$.

Вещество	Позиция	Элемент	x	y	z	Заня- сть	Кратность	Символ Вайкофф
α - $B_{18}N_4$	B1	B	0.1632	0	-0.0611	1	4	i
	B2	B	0.1009	0.2666	0.05045	1	8	j
	B3	B	0.1632	0	0.2243	1	4	i
	B4	B	0	0.1648	0.2309	1	8	j
	B5	B	0.0975	0.2635	0.54875	1	8	j
	B6	B	0.2129	0	0.6048	1	4	i
	N1	N	0.1958	0.5	0.13365	1	4	i
N2	N	0.1958	0.5	0.5622	1	4	i	
β - $B_{18}N_4$	B1	B	0.25	0.4132	-0.0177	1	4	e
	B2	B	0.5166	0.3509	0.125	1	8	g
	B3	B	0.25	0.4132	0.2677	1	4	e

ИМЕТ РАН
80 лет

	B4	B	0.4148	0.25	0.3559	1	4	f
	B5	B	0.5135	0.3475	0.625	1	8	g
	B6	B	0.25	0.4629	0.625	1	4	e
	B7	B	0.4148	0.25	-0.1059	1	4	f
	N1	N	0.75	0.4458	0.1607	1	4	e
	N2	N	0.75	0.4458	0.5893	1	4	e
γ -B ₁₈ N ₄	B1	B	-0.0065	-0.1135	-0.0908	1	6	c
	B2	B	0.32298	0.21607	-0.0897	1	6	c
	B3	B	-0.1454	-0.1769	-0.1835	1	6	c
	B4	B	0.0326	-0.3563	-0.1498	1	6	c
	B5	B	0.56448	0.1769	-0.1481	1	6	c
	B6	B	0.3229	-0.1134	-0.0919	1	6	c
	B7	B	-0.0909	0.3004	-0.0355	1	6	c
	B8	B	-0.2454	-0.0721	-0.0164	1	6	c
	B9	B	0.2816	0.4549	-0.0164	1	6	c
	N1	N	-0.1243	0.3339	-0.1221	1	6	c
	N2	N	-0.2196	0.4291	0.0207	1	6	c
δ -B ₁₈ N ₄	B1	B	-0.0611	0.8750	0.4133	1	8	f
	B2	B	0.0504	1.0083	0.3509	1	8	f
	B3	B	0.2243	0.8750	0.4132	1	8	f
	B4	B	0.2309	0.9574	0.2500	1	8	f
	B5	B	0.5487	0.0067	0.3475	1	8	f
	B6	B	0.6065	0.8750	0.4629	1	8	f
	B7	B	0.0504	0.7417	0.3509	1	8	f
	B8	B	0.2309	0.7926	0.2500	1	8	f
	B9	B	0.54875	0.74325	0.3475	1	8	f
	N1	N	0.13365	0.1250	0.4458	1	8	f
	N2	N	0.5622	1.1250	0.4458	1	8	f
ε -B ₁₈ N ₄	B1	B	0.0745	0.2578	0.1250	1	32	h
	B2	B	0.1250	0.2071	0.3559	1	32	h
	B3	B	0.0434	0.1250	0.2677	1	32	h
	B4	B	0.07625	0.4938	0.125	1	32	h
	B5	B	0.0185	0.6250	0.125	1	16	e
	N1	N	0.0280	0.3750	0.0893	1	32	h

Таблица 3.

 Вычисленные параметры решеток полиморфных модификаций B₁₄C₈.

Вещество	Сингония	Простр. гр.	a, Å	b, Å	c, Å	β , град.	z	d, г/см ³
α -B ₁₄ C ₈	Мон.	C2/m	9.2650	5.3492	6.1767	109.472	2	2.847
β -B ₁₄ C ₈	Орт.	Pmmn	5.3793	8.7352	6.1767	-	2	2.831
δ -B ₁₄ C ₈	Мон.	C2/c	6.1767	10.6987	9.2781	109.472	4	2.843

Таблица 4.

Вычисленные координаты атомов в структурах полиморфных модификаций $B_{14}C_8$.

Вещество	Позиция	Элемент	x	y	z	Заня- тость	Крат- ность	Символ Вайкофф
α - $B_{14}C_8$	B1	B	0.1632	0	-0.0611	0.75	4	i
	C1	C	0.1632	0	-0.0611	0.25	4	i
	B2	B	0.1009	0.2666	0.05045	0.75	8	j
	C2	C	0.1009	0.2666	0.05045	0.25	8	j
	B3	B	0.1632	0	0.2243	0.75	4	i
	C3	C	0.1632	0	0.2243	0.25	4	i
β - $B_{14}C_8$	B4	B	0	0.1664	0.2331	1	8	j
	B5	B	0.0984	0.2635	0.5492	1	8	j
	C4	C	0.1802	0	0.6040	1	4	i
	C5	C	0.2025	0.5	0.1140	1	4	i
	C6	C	0.2025	0.5	0.5425	1	4	i
	δ - $B_{14}C_8$	B1	B	0.25	0.4132	-0.0177	0.75	4
C1		C	0.25	0.4132	-0.0177	0.25	4	e
B2		B	0.5166	0.3509	0.125	0.75	8	g
C2		C	0.5166	0.3509	0.125	0.25	8	g
B3		B	0.25	0.4132	0.2677	0.75	4	e
C3		C	0.25	0.4132	0.2677	0.25	4	e
B4		B	0.4171	0.25	0.3581	1	4	f
B5		B	0.4171	0.25	-0.1059	1	4	f
B6		B	0.5135	0.3484	0.6250	1	8	g
C4		C	0.25	0.4302	0.6250	1	4	e
C5		C	0.75	0.4525	0.1894	1	4	e
C6		C	0.75	0.4525	0.5606	1	4	e
δ - $B_{14}C_8$	B1	B	-0.0611	0.875	0.4132	0.75	8	f
	C1	C	-0.0611	0.875	0.4132	0.25	8	f
	B2	B	0.05045	0.0083	0.3509	0.75	8	f
	C2	C	0.05045	0.0083	0.3509	0.25	8	f
	B3	B	0.2243	0.875	0.4132	0.75	8	f
	C3	C	0.2243	0.875	0.4132	0.25	8	f
	B4	B	0.2331	0.9582	0.2500	1	8	f
	B5	B	0.5492	0.0067	0.3485	1	8	f
	B6	B	0.5492	0.7432	0.3485	1	8	f
	B7	B	0.0504	0.7417	0.3509	0.75	8	f
	C4	C	0.0504	0.7417	0.3509	0.25	8	f
	B8	B	0.2331	0.7918	0.2500	1	8	f
	C5	C	0.1656	0.125	0.4522	1	8	f
	C6	C	0.5368	0.125	0.4522	1	8	f
C7	C	0.5901	0.875	0.4299	1	8	f	

Вычисленные параметры решеток полиморфных модификаций $V_{18}N_4$ приведены в таблице 1, а координаты атомов – в таблице 2. Вычисленные параметры решеток полиморфных модификаций $V_{14}C_8$ приведены в таблице 3, а координаты атомов – в таблице 4.

Проекция кристаллической решетки α - $V_{18}N_4$ на плоскость ac приведена на рисунке 1.

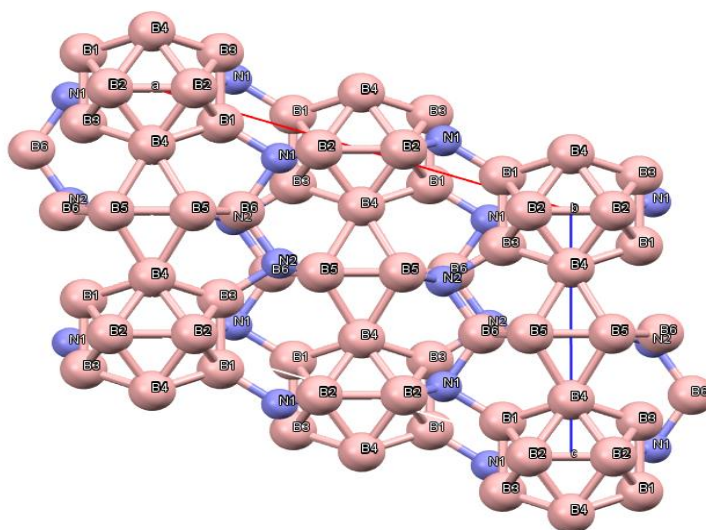


Рис.1. Проекция кристаллической решетки α - $V_{18}N_4$ вдоль оси b .

Орторомбический политип β - $V_{18}N_4$ получается из α - $V_{18}N_4$ двойникованием по плоскости, параллельной bc с третьей координатой $a = 0.5$, зеркальным отражением (т.е. поворотом на 180°). Проекция кристаллической решетки β - $V_{18}N_4$ вдоль того же направления изображена на рисунке 2.

Решетка γ - $V_{18}N_4$ получается из α - $V_{18}N_4$ двойникованием в плоскости, параллельной ab , с третьей координатой $c \sim 0.25$, поворотом на угол 120° . По этой же плоскости может иметь место интерполитипия между решеткой $V_{14}C_8$ и обычным карбидом бора $V_{12}C_3 = (V_{11}C^{-1})(CVC^{+1})$. Для $V_{18}N_4$ аналогичная интерполитипия будет с субнитридом бора, для которого в литературе дается состав $V_{13}N_2 = (V_{12})(NBN)$ [13], но необходимость соблюдения правила Уэйда для устойчивости требует наличия $1/3$ незамеченных вакансий в линейной позиции, то есть состава субнитрида

$B_{12.667}N_2 = (B_{12}^{-2})(NBN^{+3})_{2/3}(N...N)_{1/3}$ со строением, промежуточным между типами V_4C и V_6O . Проекция кристаллической решетки γ - $B_{18}N_4$ на плоскость ab изображена на рисунке 3.

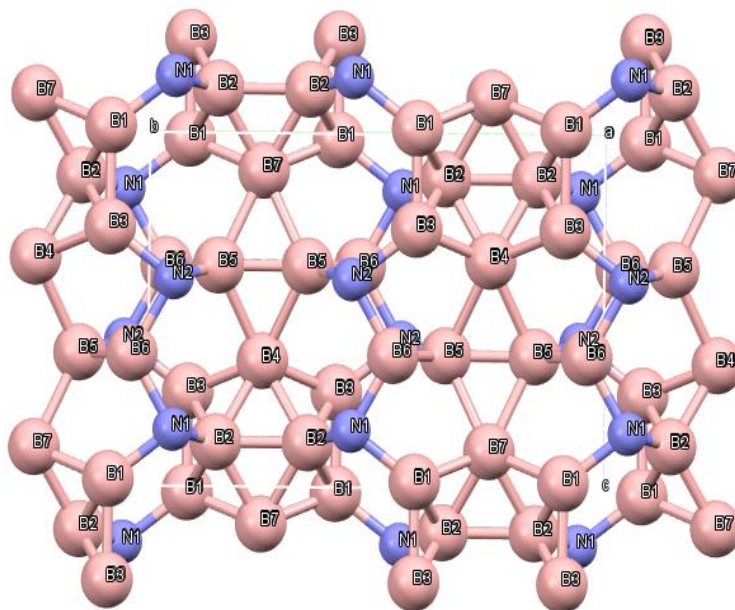


Рис.2. Проекция кристаллической решетки β - $B_{18}N_4$ вдоль оси a .

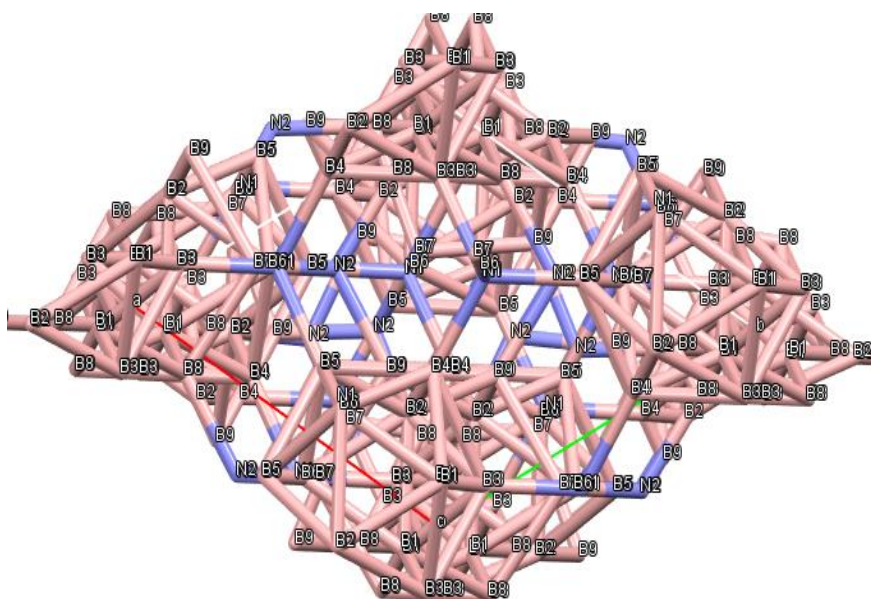
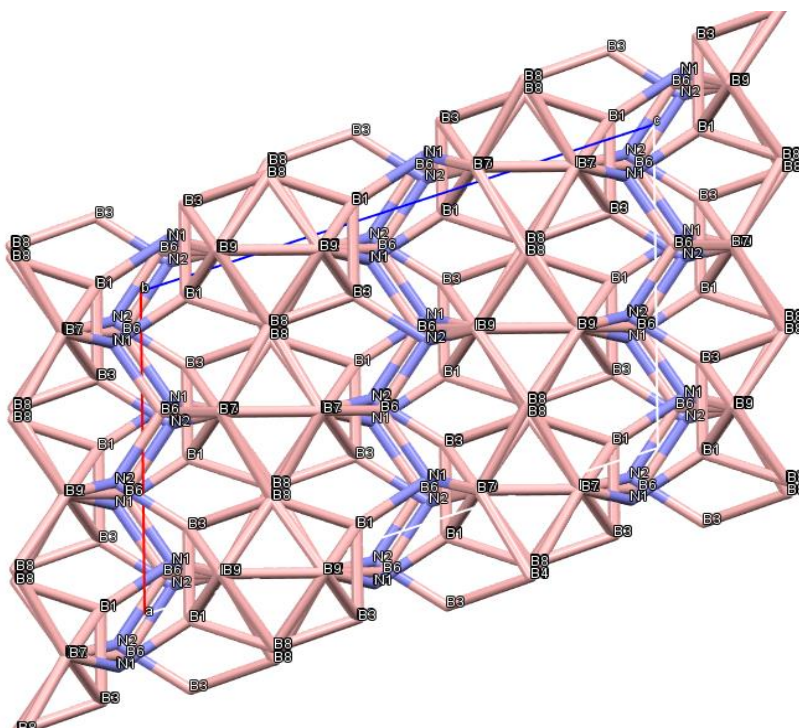


Рис.3. Проекция кристаллической решетки γ - $V_{18}N_4$ вдоль оси с.Рис.4. Проекция кристаллической решетки δ - $V_{18}N_4$ вдоль оси b.

При другом порядке чередования поворотов в таких плоскостях двойникования получится моноклинный политип ζ - $V_{18}N_4$, кристаллографические параметры которого пока еще не вычислены.

Решетка δ - $V_{18}N_4$ (рисунок 4) получается из α - $V_{18}N_4$ при двойниковании плоскостью, параллельной плоскости ac, с третьей координатой $b = 0.25$, посредством сдвига в направлении с на 0.5.

Аналогично, решетка ε - $V_{18}N_4$ (рисунок 5) получается из β - $V_{18}N_4$ при двойниковании плоскостью bc в направлении с.

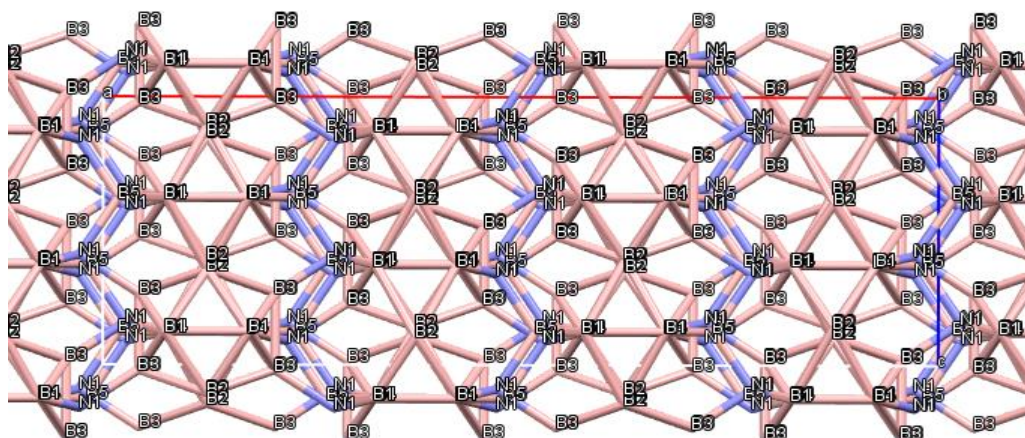


Рис.5. Проекция кристаллической решетки ϵ - $V_{18}N_4$ вдоль оси b .

Рисунок 5. Серию особых политипов $V_{18}N_4$ и $V_{14}C_8$ можно построить сдвигом вдоль стержней (икосаэдр) $(B_2)_2(X_2-X_1-X_2)_2$ в плоскости, пересекающей посередине каждую диборановую группу B_2 внутри стержня, если симметрия стержня в данном исходном политипе допускает такой сдвиг. В политипе α - $V_{18}N_4$ такой сдвиг на полпериода возможен в плоскости, параллельной bc , с третьей координатой $a = 0,25$, в направлении c , что сохраняет моноклинную сингонию (рисунок 6).

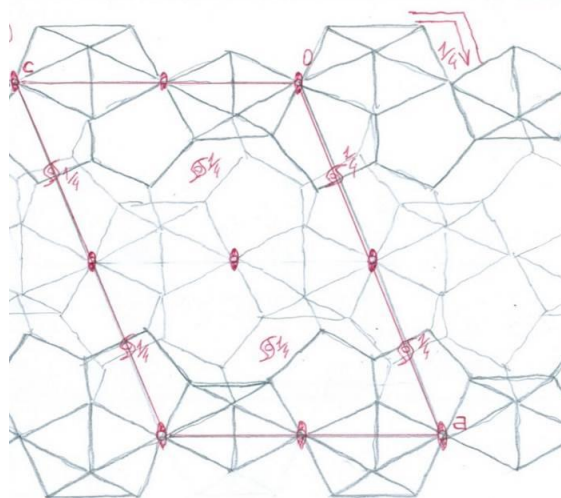


Рис.6. Моноклинный особый политип $V_{18}N_4$, содержащий дельтаэдрические ленты.

В β - $V_{18}N_4$ такой сдвиг на полпериода возможен в плоскости, параллельной ac , с третьей координатой $b = 0,25$, в направлении c . В политипах δ - $V_{18}N_4$ и ε - $V_{18}N_4$ также возможны аналогичные сдвиги. В этих особых политипах (рисунок 6) вместо клозо-икосаэдров V_{12}^{-2} или $V_{10}C_2$ присутствуют бесконечные невыпуклые ленты из сопряженных по ребрам с исходными мостиковыми водородами арахно-декаборановых анионов $V_{10}H_{14}^{-2}$ или их карборановых аналогов. При анализе резонансных форм дельтаэдрической ленты (рисунок 7) установлено, что она может накапливать биполярны до 1 шт. на 1 формульную единицу с повышением количества резонансных форм, при этом при обоих зарядах отсутствуют последовательности резонансных форм, переносящих электроны вдоль цепи. Подробно методология анализа делокализации электронов в протяженных дельтаэдрических системах по резонансным формам изложена в работе [14].

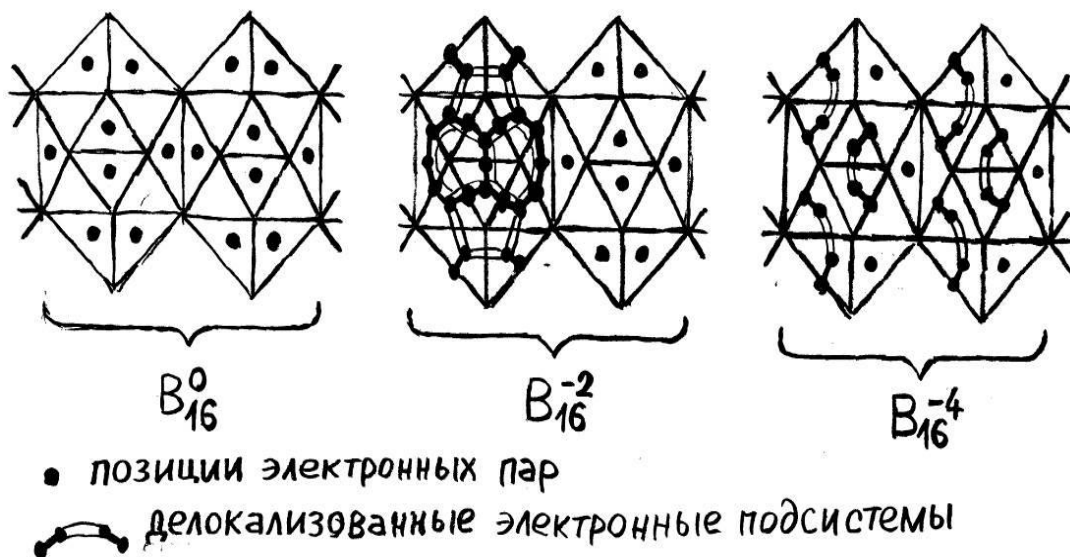


Рис.7. Возможность и способы делокализации электронов в дельтаэдрических лентах особых политипов $V_{18}N_4$ или $V_{14}C_8$.

Рисунок 7. Обычный состав формульной единицы особых политипов $V_{18}N_4 = \{V_{16}^{-2}\}(NBN^{+1})_2$, а биполярный или требует вхождения дополнительных атомов азота в дельтаэдрическую ленту, делая ее азаборановой $\{V_{15}N^{-2}\}(NBN^{+1})_2 = V_{17}N_5$ и приводя к появлению существенно энергоемких связей N-N, или требует появления в структуре углерода и слегка энергоемких связей C-N с формулой $\{V_{16}^{-4}\}(NCN^{+2})_2$ или $\{V_{14}C_2^{-2}\}(NBN^{+1})_2 = V_{16}C_2N_4$.

Заключение

Таким образом, нами установлено, что в системах В-С и В-N возможно существование метастабильных соединений составов $B_{18}N_4$ и $B_{14}C_8$, почти лишенных геометрических напряжений и не содержащих энергоемких атомов, присущих структурам известных низших соединений этих бинарных систем. Такие метастабильные соединения могут множественно двойниковаться по всем трем направлениям и способны к интерполитипии с известными фазами своих бинарных систем, относящимися к структурному семейству карбида бора. Предварительно установлено, что могут существовать и родственные соединения других составов, требующие дальнейших исследований. Такие метастабильные соединения могут иметь очень высокие температуры разложения по аналогии с тем, что при термоллизе аммониевых и алкиламмониевых солей анионов $B_{12}H_{12}^{-2}$ и $B_{10}H_{10}^{-2}$ были получены структурно родственные карбиду бора заведомо при атмосферном давлении метастабильные субнитрид $\sim B_{11}N$ и карбонитрид бора $\sim B_{10}C_2N_2$, термостойкие вплоть до $1800^\circ C$ [15, 16]. Значит, для геометрически сконструированных нами соединений с меньшим содержанием бора тоже могут найтись подходящие прекурсоры и условия синтеза.

Литература

1. K. Shirai, Jap. J. Appl. Phys. 56, 05FA06 (2017)
2. Ю. Б. Кузьма. Кристаллохимия боридов. Львов: Вища школа. Изд-во при Львов. Ун-те, 1983, 164 с.
3. G. Akopov, M. T. Yeung, R. B. Kaner. Adv. Mater. 2017, 1604506
4. Н. Т. Кузнецов, К. А. Солнцев, А. В. Агафонов. Координационная химия, 1979, т. 5, вып. 9, с. 1297
5. Y.-F. Shen, C. Xu, L.-J. Cheng. RSC Adv., 2017, 7, 36755
6. D.-H. Wang, H.-Y. Zhou, C.-H. Hu, Y. Zhong, A. R. Oganov and G.-H. Rao, Phys. Chem. Chem. Phys. 2017, 19, 8471
7. https://m.facebook.com/story.php?story_fbid=10155004241873164&id=774308163&ref=bookmarks
8. HyperChem™ Release 8.0.8 for Windows Molecular Modeling System, Copyright© 1995-2009 Hypercube, Inc.
9. Р. Граймс. Карбораны. Изд-во «Мир», Москва, 1974. (R. N. Grimes. Carboranes. Academic Press New York and London, 1970)
10. И.В. Дуденков, К.Ю. Жижин, А.С. Чернявский, С.В. Кацер, Л.В. Гоева, В.С. Сергиенко, К.А. Солнцев, Н.Т. Кузнецов. Синтез и кристаллическая структура $1,7-(NH_3)_2B_{12}H_{10} \cdot 0.5H_2O$. Журнал неорганической химии, 2000, Т.45, №12, С.2016-2019
11. T. Peumann, C.V. Knobler, S.I. Khan, M.F. Hawthorne. Inorg. Chem. 2001, 40, 1291-1294.

12. Mercury 3.8 (Build RC2) Copyright CCDC 2001-2016
13. V. L. Solozhenko, O. O. Kurakevich, J. Phys.: Conf. Series 121 (2008) 062001.
14. Дуденков И.В., Солнцев К.А. Журнал неорганической химии, 2009, том 54, № 7, с. 1166
15. Иванов С.В. Дисс. ... к. х. н., 1993
16. Иванов С.В., Малинина Е.А., Солнцев К.А., Кузнецов Н.Т. // Коорд. химия. 1992. Т. 18. № 4. С. 394.