

УДК 538.91+54-123+519.65

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ КЛАСТЕРОВ ВИСМУТА

Е.Н. Грибанов, О.И. Марков, Ю.В. Хрипунов
Орловский государственный университет
302026, Орел, Комсомольская, 95
O.I.Markov@mail.ru

Аннотация: В данной работе приводятся результаты расчетов квантово-химическими методами структуры и энергетических параметров нанокластеров висмута Bi_8 , Bi_{18} , Bi_{50} , Bi_{98} , Bi_{162} .

Ключевые слова: *кластер, висмут, переход полупроводник-полуметалл.*

Кластеры висмута до сих пор не пользовались вниманием исследователей. Тем не менее, изучение их свойств важно с точки зрения понимания особенностей формирования зонной структуры массивного монокристалла висмута. Представляют интерес эволюция отдельных электронных состояний атома до появления энергетических полос, изменение структуры электронных зон и влияние трансформации структуры зон на изменение энергетической щели между зонами. Увеличение размера кластера висмута ведет к появлению энергетических зон вместо отдельных уровней, усложнению структуры и ширины зоны, и, соответственно, к уменьшению ширины щели запрещенных энергий. В процессе формирования полуметаллических свойств висмута должно реализоваться бесщелевое состояние, для которого характерна чрезвычайно высокая чувствительность электронной подсистемы к внешним воздействиям. Если проследить переход от единичных атомов к нанокластерам, а затем к массивному веществу, то можно сделать заключение о том, как изменяется функция плотности состояний от дельтаобразной для отдельных уровней электронов в случае малых нанокластеров до корневой энергетической зависимости для массивного кристалла. В нанокластерах энергетические зоны, перекрывающиеся в объемном висмуте, могут быть разделенными запрещенной зоной. Наноразмерные полуметаллические частицы могут превращаться в полупроводники, в зависимости от числа атомов и формы кластера.

Ценность наноструктурированных материалов определяется размерными эффектами, обусловленными наличием в них кристаллитов и кластеров. Уже известно, что, применяя наноструктурирование, можно конструировать материалы с заданным электронным энергетическим спектром и требуемыми физическими свойствами. Целью настоящей работы является исследование эволюции энергетических характеристик нанокластеров висмута методами квантовой химии.

Кластеры - мельчайшие агрегаты атомов, обладающие особыми физико-химическими свойствами, которые могут значительно отличаться от свойств твердых тел, построенных из тех же исходных атомов и молекул, что позволяет рассматривать их как новую фазу вещества. Особые свойства нанокластеров являются следствием масштабных и квантовых эффектов [1]. Изменения количественных параметров приводят к переходу «количество-качество», причем эта зависимость может носить сложный характер. При этом физические характеристики кластеров существенно зависят от сорта и числа атомов, составляющих кластер, поскольку при этом изменяется как зонная структура, так и картина заполнения электронами энергетических уровней. Являясь промежуточным звеном между молекулами и массивными телами, кластеры характеризуются энергией ионизации, сродством к электрону, энергией диссоциации с одной стороны и шириной разрешенной и запрещенной энергетических зон с другой. Интерес к атомным кластерам вызван тем, что они занимают промежуточное положение между отдельными атомами и твердым телом и что в них прослеживается постепенная эволюция этих свойств, обусловленная сохранением характера перекрытия атомных орбиталей.

Получение достоверных сведений об энергетических параметрах для кластеров возможно при использовании *ab-initio* методов. Возможность моделирования кластеров и расчета их физических и физико-химических свойств дают методы квантовой химии. Современная квантовая химия образована двумя моделями: независимых электронов, являющейся основой метода Хартри - Фока (HF) и методе функционала плотности (DFT). Метод HF и производные от него, описывают систему с помощью многоэлектронной волновой функции. Он широко используется в квантовой химии, но поскольку менее пригоден для систем с большой плотностью электронов, то в случае висмута это может иметь существенное значение. Альтернативный ему метод DFT, наиболее распространенный в материаловедении вычислительный метод, применяется к широкому классу веществ, в том числе к металлам и полупроводникам. Недостатком данного метода является зависимость результатов расчета от конкретного выбора обменно-корреляционного потенциала. Общим недостатком этих подходов является то, что из-за ограниченности мощности современных вычислительных средств выполнить первопринципные квантово-химические расчеты для систем, состоящих из более чем нескольких сотен атомов, не представляется возможным.

Расчеты структурных и энергетических характеристик кластеров висмута выполнены методом HF, а также в рамках теории DFT, с

использованием гибридного функционала B3LYP. Использовался базисный набор CEP-121G. Расчеты проведены в программном пакете Gaussian 03W [2].

Первый этап расчетов состоял в оптимизации геометрии кластеров, т.е. отыскании геометрии атомной системы с минимальной энергией. В целях экономии машинного времени оптимизация осуществлялась полуэмпирическим квантово-химическим методом PM3. Поскольку массивный монокристалл висмута имеет слоистое строение, изначально предполагалась слоевая трехмерная структура кластеров висмута. Особенность выбранных для расчета конфигураций состоит в том, что их поверхность не содержит радикальных атомов висмута, т.е. химически устойчива. В расчетах использовались кластеры висмута Bi_n , где n – количество атомов (8, 18, 50, 98, 162). Важной характеристикой состояния вещества, определяющей его физические свойства и связанной с трансформацией электронного спектра при изменении размеров кластеров, является энергетический зазор между зонами. Положения низшей вакантной молекулярной орбитали (НВМО) и высшей заполненной молекулярной орбитали (ВЗМО) определяют границы зоны проводимости и валентной зоны, соответственно, а разность энергий НВМО и ВЗМО характеризует величину запрещенной зоны (E_g). Квантово-химические методы расчета позволяют проследить изменение E_g от числа атомов в кластере висмута. Для определения E_g в качестве начальных условий задавалась оптимальная геометрическая структура кластера.

Графические зависимости энергетического зазора от числа атомов в кластере висмута, полученные с помощью разных расчетных схем представлены на рис. 1. Кривая 1, полученная полуэмпирическим методом (PM3) и кривая 2, рассчитанная методом HF достаточно согласованно показывают, что малые кластеры представляют собой изоляторы.

Метод DFT предсказывает меньший энергетический зазор, характерный для полупроводникового состояния. Данные различия в величине E_g можно объяснить отсутствием учета энергии электронной корреляции для методов, основанных на теории HF. Набор методов квантовой химии, используемых в настоящем исследовании, позволяет рассчитывать структуру и энергетические характеристики кластеров относительно небольших размеров. Экстраполяция кривых (пунктирные линии на рис. 1) в направлении кластеров большего размера позволяет сделать оценку области перехода кластеров висмута в безщелевое состояние, за которым наступает полуметаллическое состояние. Для первой кривой, полученной полуэмпирическим методом с параметризацией это $n=5500$, для второй, полученной методом HF,

$n=1400$ и для третьей, полученной методом DFT с учетом корреляций, $n=700$. Абсолютно ясно, что в данном случае корректно говорить только об оценке порядка числа атомов в висмутовом кластере с безцелевым состоянием, которое должно составлять несколько тысяч.

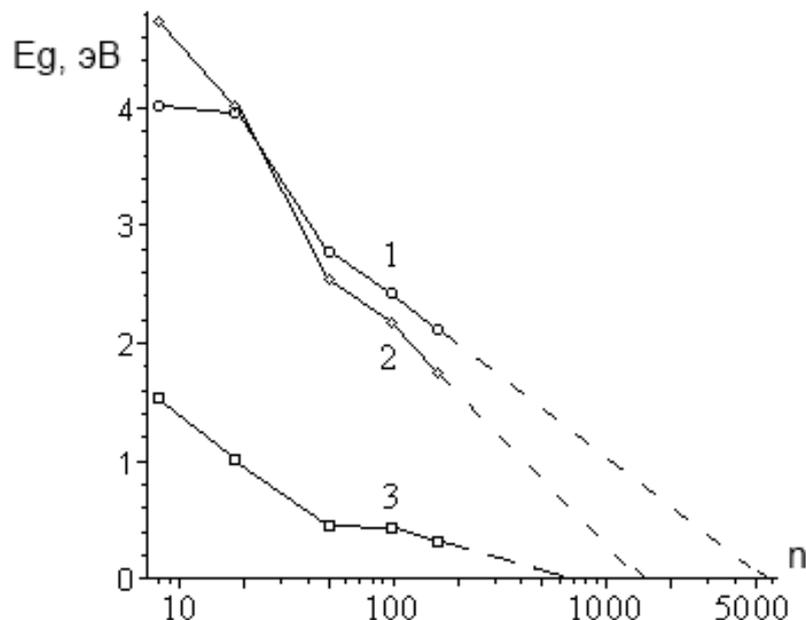


Рис.1. Зависимость ширины энергии запрещенной зоны от числа атомов в кластере. 1 – расчет методом PM3, 2 – методом HF, 3 – методом DFT

Эволюция ширины разрешенной зоны энергий электронов представлена на рис. 2. Наименьшую ширину разрешенной зоны предсказывает полуэмпирический метод, наибольшую – метод HF. Промежуточные значения дает метод DFT. Характер поведения кривых для всех трех методов приблизительно одинаков. Приблизительно до 50 атомов ширина разрешенной зоны стремительно растет, затем она медленно увеличивается, приближаясь к ширине зоны в массивном монокристалле висмута.

Химическая активность кластеров характеризуется энергией ионизации (E_i). Изменение энергии ионизации кластеров с размером позволяют рассмотреть эффективный подход к изучению эволюции свойств кластеров к свойствам массивного материала, поскольку определяет способность к переносу электронов в химических реакциях. Проведенные исследования позволили установить энергию ионизации атомов для каждого кластера. Соответствующие зависимости потенциалов ионизации для кластеров висмута в обратной зависимости от числа атомов приведены на рис. 3.

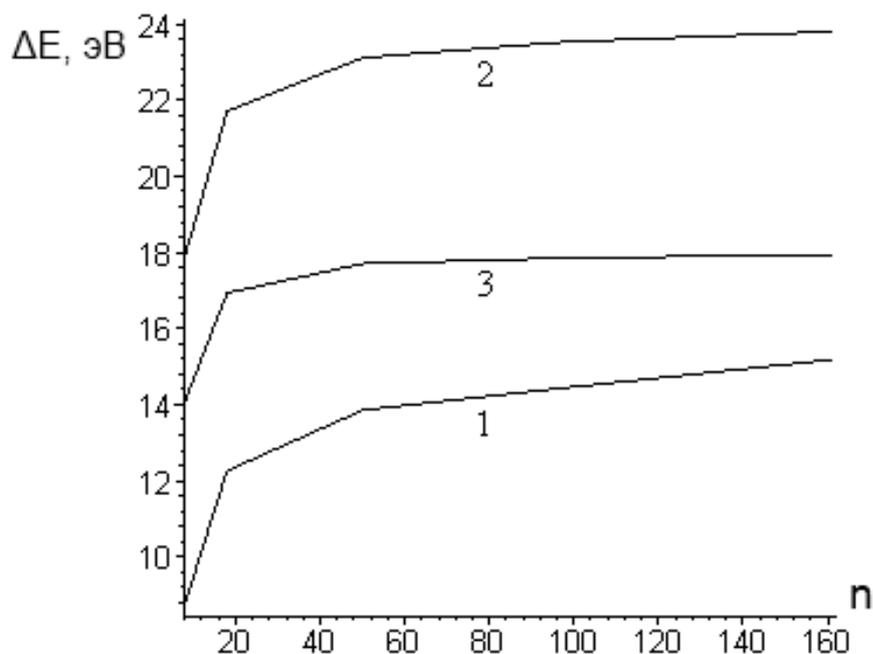


Рис.2. Зависимость ширины энергии разрешенной зоны от числа атомов в кластере. 1 - расчет методом PM3, 2 - методом HF, 3 - методом DFT

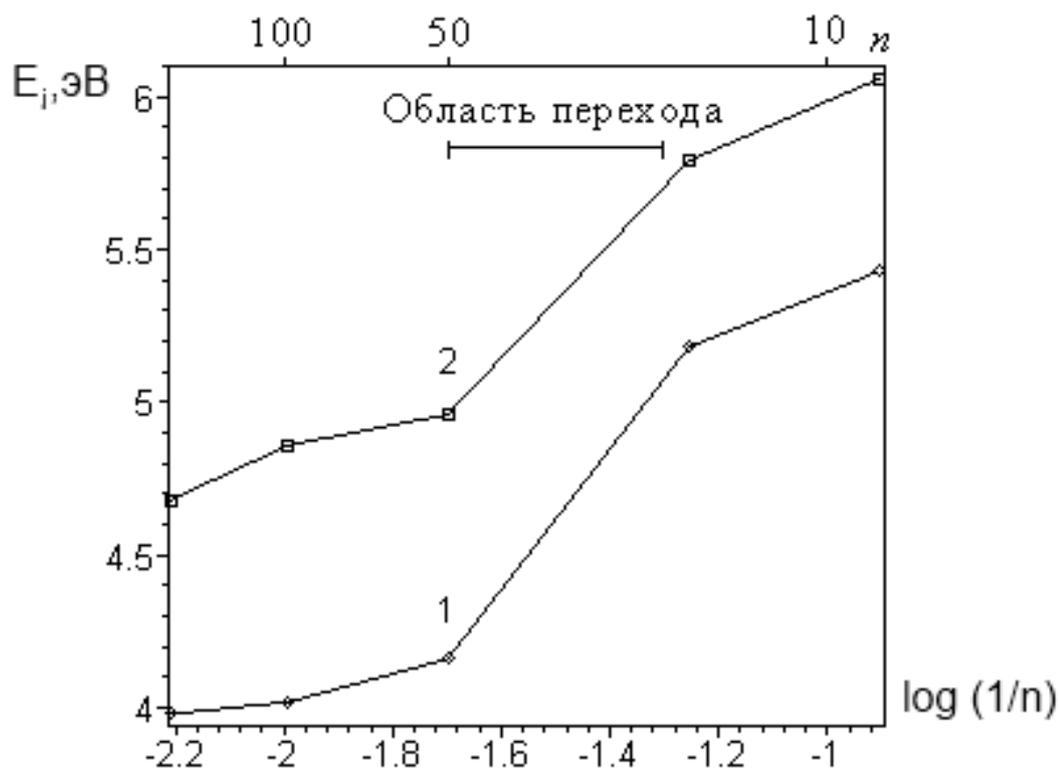


Рис.3. Зависимость энергии ионизации от числа атомов в кластере. 1 - методом HF, 2 - методом DFT

Для структур с малым количеством атомов изменения энергии ионизации более значительны. Энергия ионизации, рассчитанная методом

HF, резко уменьшается для малых кластеров $n < 50$, затем асимптотически стремится к постоянному значению. Такое поведение характерно и для кластеров других веществ, например, кластеров ртути [1]. Из сравнения с этими данными можно предположить, что область $20 < n < 50$ соответствует переходу металл-изолятор, но это сильно отличается от данных по расчету энергетического зазора. В случае металлических кластеров расчеты их основных характеристик приводили к качественно близким результатам при использовании методов DFT. Кривая 2, полученная методом DFT имеет аналогичное поведение, но несколько бóльшие значения энергии, которые лучше согласуются с предельными величинами: энергией ионизации атома висмута 7,3 эВ, и работой выхода для поликристалла висмута, равной 4,4 эВ. Метод PM3 не считается пригодным для расчета потенциалов ионизации, поэтому расчеты таким методом не проводились.

В заключение следует отметить, что полученные с использованием квантово-химических методов расчета энергетические характеристики кластеров висмута с размерами в диапазоне $n = 8-162$ отражают лишь начальный этап изучения кластеров висмута [3,4], роли их природы и строения в возникновении наноразмерных эффектов. Можно надеяться, что стремительное развитие компьютерной техники позволит в ближайшее время продолжить моделирование кластеров бóльших размеров, но уже на основе полученных результатов можно сделать вывод, что рассчитанные нанокластеры висмута имеют широкую энергетическую щель и находятся в полупроводниковом состоянии. Такие кластеры могут быть использованы в качестве элементов при конструировании наноструктурированных материалов.

Библиографический список:

1. Родунер, Э. Размерные эффекты в наноматериалах. – М.: Техносфера, 2010. – 350 с.
2. Frisch, M.J. Gaussian 03, Revision B.03. / M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel et al. Gaussian, Inc., – Pittsburgh, PA, 2003.
3. Хрипунов, Ю.В. Моделирование нанокластеров висмута квантово-химическими методами / Ю.В. Хрипунов, О.И., Марков, Е.Н. Грибанов // НАНО-2011: Сборник материалов IV Всероссийской конференции по наноматериалам, Москва (1-4 марта 2011). – М.: ИМЕТ РАН. – 2011. – С. 136.
4. Грибанов, Е.Н. Когда висмут становится полуметаллом? / Е.Н. Грибанов, О.И. Марков, Ю.В. Хрипунов // Российские нанотехнологии. – 2011. – Т. 6. – №9-10. – С. 89-91.