

УДК 538.91+54-123+519.65

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ГИДРИРОВАННЫХ КЛАСТЕРОВ ВИСМУТА

Е.Н. Грибанов, О.И. Марков, Ю.В. Хрипунов

Орловский государственный университет

302026, Орел, ул. Комсомольская, 95

o.i.markov@mail.ru, Phyrexia@yandex.ru

Аннотация: В статье приводятся результаты расчетов квантово-химическими методами структуры и энергетических параметров нанокластеров $Bi_n H_m$.

Ключевые слова: *кластер, висмут, квантово-химическое моделирование.*

Кластеры висмута представляют большой интерес, как с фундаментальной, так и практической точек зрения [1-4]. Во-первых, изучение свойств кластеров висмута важно с точки зрения понимания особенностей формирования зонной структуры массивного монокристалла висмута. При этом возникает возможность проследить эволюцию отдельных электронных состояний атома вплоть до появления энергетических полос, изменение структуры электронных зон и влияние трансформации структуры зон на изменение энергетической щели между зонами. В процессе формирования полуметаллических свойств массивного висмута должно реализоваться бесщелевое состояние, для которого характерна чрезвычайно высокая чувствительность электронной подсистемы к внешним воздействиям.

Осмысление закономерностей трансформации энергетической структуры и воздействия этих изменений на физические свойства позволит не только получить фундаментальные знания о веществе, но и использовать их в прикладных целях. Нанокластеры висмута представляют несомненный практический интерес из-за их перспективных термоэлектрических свойств. Одним из препятствий для широкого применения полуметалла висмута в термоэлектричестве является слабое перекрытие энергетических зон – валентной и проводимости. Для существенного роста термоэлектрической эффективности необходимо уменьшить перекрытие зон или, что еще лучше, создать энергетическую щель, т.е. перевести висмут в полупроводниковое состояние. В нанокластерах зоны, перекрывающиеся в объемном висмуте, могут быть разделенными запрещенной зоной. Наноразмерные частицы полуметалла могут превращаться в полупроводники, в зависимости от числа атомов кластера. Большие надежды на повышение термоэлектрической эффективности, связывают с созданием наноструктурированных материалов. Применяя наноструктурирование, можно конструировать материалы с заданным электронным энергетическим спектром и

требуемыми физическими свойствами. В частности, наноструктуры с туннельно-прозрачными барьерами могут представлять интерес как эффективные термоэлектрики.

Поскольку кластеры окружены газовой средой, в том числе активными газами, представляет интерес выяснить, как влияют атомы газа, вступившие в связь с атомами кластера на физические параметры кластеров. Целью настоящей работы является исследование изменения энергетических характеристик нанокластеров Bi_nH_m по сравнению с кластерами Bi_n . Наиболее эффективным методом исследования кластеров является квантово-химическое моделирование. К сожалению, результаты таких расчётов доступны только для простейших кластеров. В данной работе приводятся некоторые рассчитанные данные по ширине запрещенной зоны и энергии ионизации гидрированных кластеров висмута. Расчеты структурных и энергетических характеристик кластеров висмута выполнены методом Хартри - Фока, а также в рамках теории функционала плотности, с использованием гибридного функционала B3LYP, сочетающим трехпараметровый обменный функционал Бекке [5] и корреляционный функционал Ли, Янга и Пара [6]. Использовался базисный набор CEP-121G [7], выбор которого связан с природой исследуемого элемента. Расчеты проведены в программном пакете Gaussian 03W [8].

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 слоистая 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). В качестве примера на рис. 1 приводится геометрическая конфигурация кластера висмута Bi_{18} .

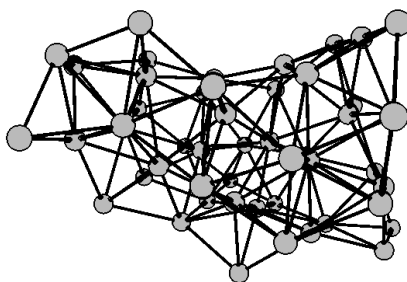


Рис. 1. Геометрическая конфигурация кластера Bi_{18} .

На втором этапе проводилось построение гидрированных кластеров. На рис. 2. приведена геометрическая конфигурация кластера $Bi_{18}H_8$.

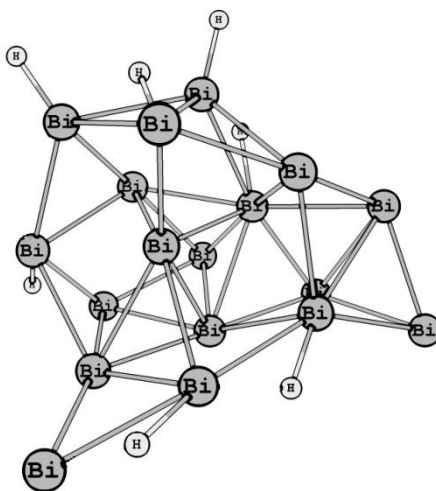


Рис. 2. Геометрическая конфигурация кластера $Bi_{18}H_8$.

Важной характеристикой состояния вещества, определяющей его физические свойства и связанной с трансформацией электронного спектра при изменении размеров кластеров, является энергетический зазор между зонами. Положения нижней 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. 3. Кривая 2, рассчитанная методом Хартри - Фока достаточно согласованно показывают, что малые кластеры Bi представляют собой изоляторы. Метод функционала плотности (кривая 3) 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 Хартри - Фока.

На втором этапе проводились расчеты кластеров Bi_nH_m . За основу брались те же кластеры висмута, но с присоединенными атомами водорода ($Bi_{18}H_8$, $Bi_{50}H_{24}$, $Bi_{98}H_{40}$).

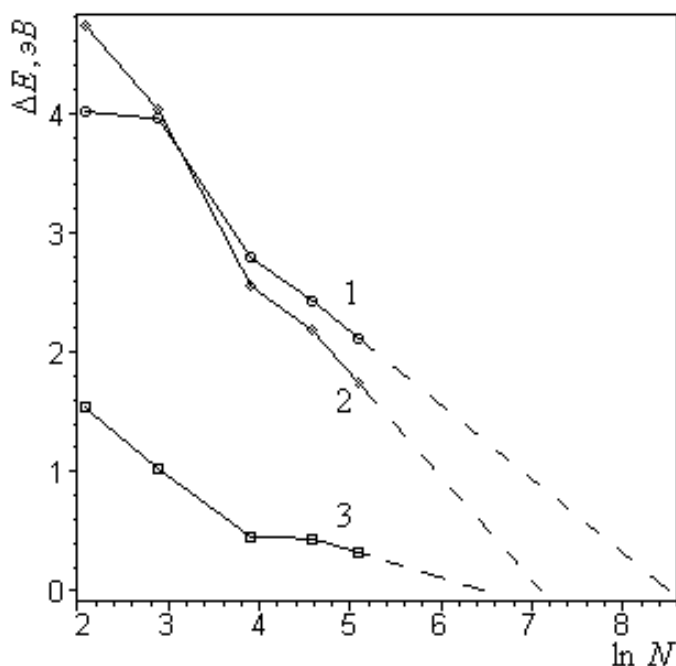


Рис. 3. Зависимость ширины энергии запрещенной зоны от числа атомов в кластере: 1 – расчет полуэмпирическим методом PM3, 2 – методом Хартри – Фока RHF/CEP-121G, 3 – методом функционала плотности DFT/B3LYP CEP-121G.

На рис. 4 приведены данные по ширине запрещенной зоны, рассчитанные методом DFT.

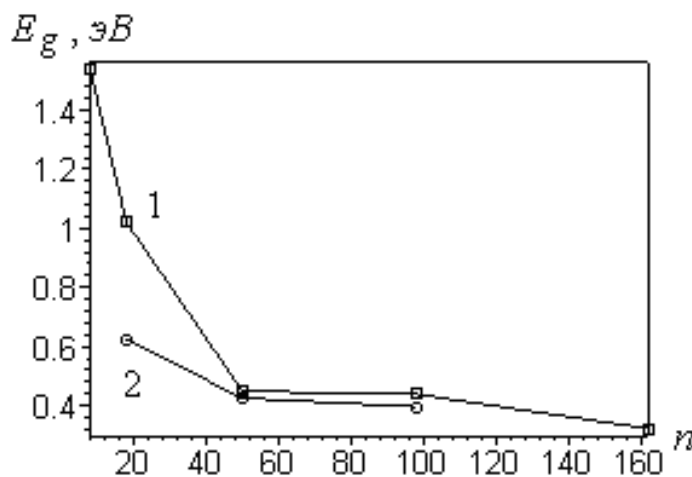


Рис. 4. Зависимость ширины энергии запрещенной зоны от числа атомов в кластере, рассчитанная методом DFT: 1 – для кластеров Bi_n , 2 – для кластеров Bi_nH_m .

Кривая 1 для кластеров Bi_n , 2 – Bi_nH_m . Как видно из графика, наличие водорода в составе кластеров приводит к уменьшению ширины запрещенной зоны. Наибольшее уменьшение происходит для кластера с $n = 18$.

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. 5. Кривые 1 и 3 для Bi_n , 2 и 4 для Bi_nH_m . Для структур с малым количеством атомов изменения энергии ионизации более значительны. Энергия ионизации, рассчитанная методом Хартри – Фока, резко уменьшается для малых кластеров $n < 50$, затем асимптотически стремится к постоянному значению. Энергия ионизации кластеров Bi_nH_m также снижается. Расчет проведен методами DFT (кривые 1, 2) и HF (кривые 3, 4).

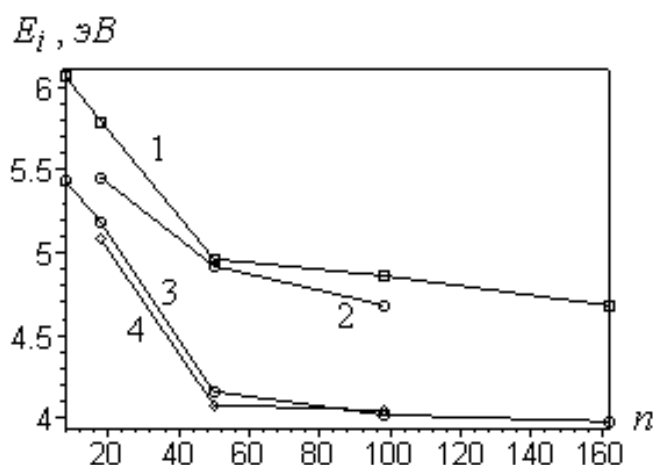


Рис. 5. Зависимость энергии ионизации от числа атомов в кластере. Кривые 1, 2 получены методом функционала плотности: кривые 3, 4 – методом Хартри-Фока.

Как видно из графиков, кластеры Bi_nH_m , в основном, имеют меньшую энергию ионизации, чем кластеры Bi_n , за исключением кластера $Bi_{98}H_{40}$.

В заключение следует отметить, что полученные с использованием квантово-химических методов расчета энергетические характеристики кластеров висмута и гидрированных кластеров висмута отражают лишь начальный этап изучения. Определены закономерности изменения фундаментальных параметров зонной структуры – ширины запрещенной зоны, энергии ионизации. Установлено, что гидрирование малых кластеров висмута приводит к уменьшению ширины запрещенной зоны и энергии ионизации. На основании проведенных расчетов можно сделать

предварительный вывод, что гидрирование открывает качественно новые перспективы применения висмутовых кластеров, поскольку может использоваться для изменения их зонной структуры и управления их свойствами.

Библиографический список:

1. **Хрипунов, Ю.В.** Моделирование нанокластеров висмута квантово-химическими методами / Ю.В. Хрипунов, О.И. Марков, Е.Н. Грибанов // Сборник материалов IV Всероссийской конференции по наноматериалам. – М.: ИМЕТ РАН, 2011. – С. 136.
2. **Грибанов, Е.Н.** Квантово-химическое моделирование кластеров висмута / Грибанов Е.Н., Марков О.И., Хрипунов Ю.В. // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов: межвуз. сб. науч. тр. / под общей редакцией В.М. Самсонова, Н.Ю. Сдобнякова. – Тверь: Тверской государственный университет, 2011. – Вып. 3. – С. 27-32.
3. **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.
4. **Грибанов, Е.Н.** Расчет кластеров висмута квантово-химическими методами / Е.Н. Грибанов, О.И. Марков, Ю.В. Хрипунов // Химическая физика и мезоскопия. – 2012. – Т. 14. – № 1. – С. 40-46.
5. **Becke, A.D.** Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior / A.D. Becke // Physical Review A. – 1988. – V. 38. – I. 6. – P. 3098-3100.
6. **Lee, C.** Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density / C. Lee, W. Yang, R.G. Parr // Physical Review B. – 1988. – V.37. – I. 2. – P. 785-789.
7. **Stevens, W.J.** Relativistic compact effective potentials and efficient shared-exponent basis sets for the third-, fourth-, and fifth-row atoms / W.J. Stevens, M. Krauss, H. Basch, P.G. Jasien // Canadian Journal of Chemistry. – 1992. – V. 70. – P. 612-630.
8. **Frisch, M.J.** Gaussian 03, Revision B-03 / M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel et al. – Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2003.