

# ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЙ СПЕКТР ЭЛЕКТРОНОВ НАНОЧАСТИЦ ГРАФЕНОВОДОРОДОВ И БОРОНИТРИДВОДОРОДОВ С ДЕФЕКТАМИ ВЗАИМОСТРУКТУРНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ

А.О. Литинский, Та Динь Хиен

*Волгоградский государственный технический университет*

litinski@inbox.ru; hien18385@yahoo.com

Поступила 12.01.10

Вычислительная схема теории функционала плотности с обменно-корреляционным потенциалом Бекке-Ли-Янга-Парра в базе типа STO-3G применена к расчету плотностей электронных состояний наночастиц графеноводородов и боронитридводородов как идеальных, так и с дефектами замещения  $(C_2)_{m \times m}$  на  $(BN)_{m \times m}$  и наоборот, не нарушающими точечную симметрию наночастиц. Показано, что ширину зоны запрещенных энергий  $\Delta \epsilon_g$  можно варьировать а) для бездефектных структур путем изменения размера  $n \times n$  наночастицы (от 1.4 эВ до почти нулевых значений для графеноводородов и от 7.1 эВ до 4.5 эВ для боронитридводородов), б) для структур фиксированных размеров с дефектами путем изменения размера  $m \times m$  дефекта (например, для наночастиц из  $12 \times 12$  элементарных двухатомных ячеек: от 0.1 эВ до 0.24 эВ для графеноводородов и от 5.1 эВ до 0.4 эВ для боронитридводородов). Соответствующие зависимости  $\Delta \epsilon_g(n)$  и  $\Delta \epsilon_g(m)$  позволяют проводить целенаправленный поиск графеноводородных и боронитридводородных наночастиц с требуемой шириной области запрещенных энергий.

УДК 620.3

Плоские структуры графеноводородных (ГВ) и боронитридводородных (БНВ) наночастиц (НЧ) с увеличением их размера переходят в гексагональные структуры графена (один слой графита) и нитрид бора. Их можно представить как расширенную ячейку (РЯ) соответствующих двумерных структур, концевые атомы которой замкнуты атомами водорода. Так, например, ГВ-НЧ и БНВ-НЧ на основе РЯ из  $n \times n = 4 \times 4 = 16$  элементарных ячеек имеют строение, показанное на рис. 1.

Нами рассмотрены бездефектные ГВ-НЧ и БНВ-НЧ, расширенная ячейка которых содержит от  $n \times n = 4 \times 4 = 16$  до  $n \times n = 16 \times 16 = 256$  элементарных ячеек, а также наночастицы графеноводородов ( $n \times n = 12 \times 12$ ) с дефектами «центрально-симметричного»

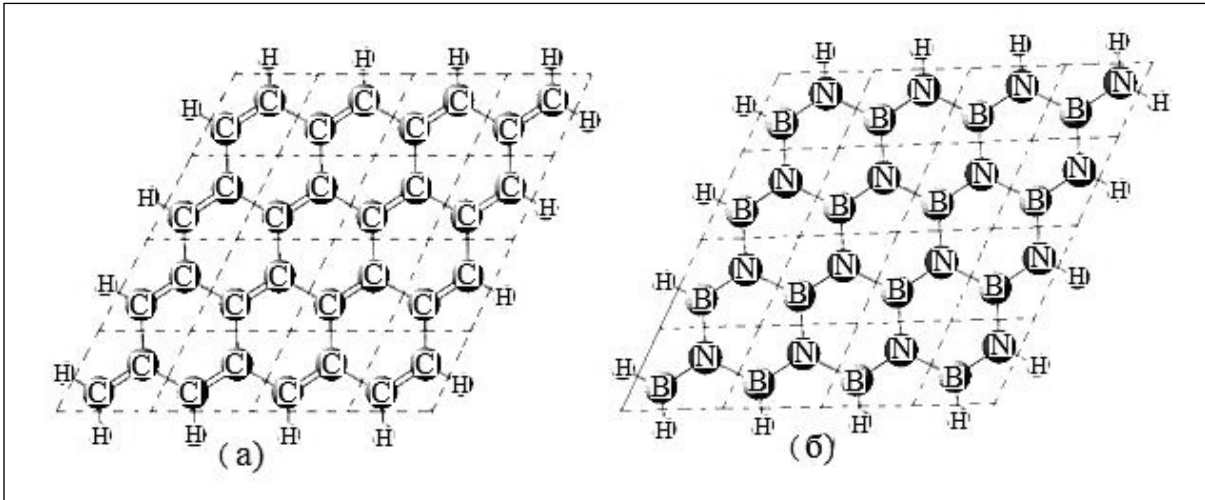


Рис. 1. Структура наночастиц а) графеноводородов и б) боронитридводородов на основе РЭЯ из шестнадцати (4×4) двухатомных элементарных ячеек

замещения  $(C_2)_{m \times m}$  ( $m$  центральных ячеек) на  $(BN)_{m \times m}$  и наночастицы боронитридводородов ( $n \times n = 12 \times 12$ ) с дефектами «центрально-симметричного» замещения  $(BN)_{m \times m}$  на  $(C_2)_{m \times m}$  (размер дефекта варьировался от  $m = 2$  до  $m = 8$ ).

Волновые функции электронов (молекулярные орбитали)  $\varphi_j$  и энергии соответствующих состояний  $\varepsilon_j$  рассчитывались по одноэлектронному уравнению Шредингера

$$\hat{F}(\vec{r})\varphi_j(\vec{r}) = \left( -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + eV_{\text{эфф}}(\vec{r}) \right) \varphi_j(\vec{r}) = \varepsilon_j \varphi_j(\vec{r}), \quad (1)$$

в котором  $\hat{F}(\vec{r})$  – оператор Хартри-Фока, представляющий собой сумму операторов кинетической энергии и потенциальной энергии электрона, причём в соответствии с теорией функционала плотности [1,2] эффективный потенциал

$$V_{\text{эфф}}(\vec{r}) = V(\vec{r}) + \tilde{V}(\vec{r}) + V_{xc}(\vec{r}), \quad (2)$$

где  $V(\vec{r})$  и  $\tilde{V}(\vec{r})$  – кулоновские потенциалы, создаваемые соответственно ядрами и остальными электронами

$$V(\vec{r}) = -\sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}e}{|\vec{R}_{\alpha} - \vec{r}|}; \quad \tilde{V}(\vec{r}) = e \int \frac{n(\vec{r}')d\vec{r}'}{|\vec{r} - \vec{r}'|}, \quad (3)$$

$\vec{R}_{\alpha}$  – радиус-вектор ядра с номером  $\alpha$ ;  $Z_{\alpha}$  – заряд  $\alpha$ -го ядра;  $\vec{r}, \vec{r}'$  – радиус-векторы рассматриваемого и остальных электронов соответственно,  $V_{xc}(\vec{r})$  – обменно-корреляционный потенциал, зависящий от распределения электронной плотности  $\tilde{n}(\vec{r})$ :

$$V_{xc}(\vec{r}) = \frac{\delta}{\delta \tilde{n}(\vec{r})} (E_{xc}[\tilde{n}(\vec{r})])_{\tilde{n}(\vec{r})=n(\vec{r})}; \quad n(\vec{r}) = \sum_{j=1}^N |\varphi_j(\vec{r})|^2, \quad (4)$$

$E_{xc}[\tilde{n}(\vec{r})]$  – функционал обменно-корреляционной энергии,  $N$  – число электронов.

В свою очередь, молекулярные орбитали  $\varphi_j$  представляются в виде линейных комбинаций атомных орбиталей

$$\varphi_j = \sum_A \sum_{\mu}^{(A)} C_{\mu j}^{(A)} \chi_{\mu}^{(A)}, \quad (5)$$

где  $\chi_{\mu}^{(A)}$  – атомная орбиталь, локализованная на атоме  $A$ ,  $C_{\mu j}$  – матрица коэффициентов разложения, получающаяся решением следующей системы уравнений

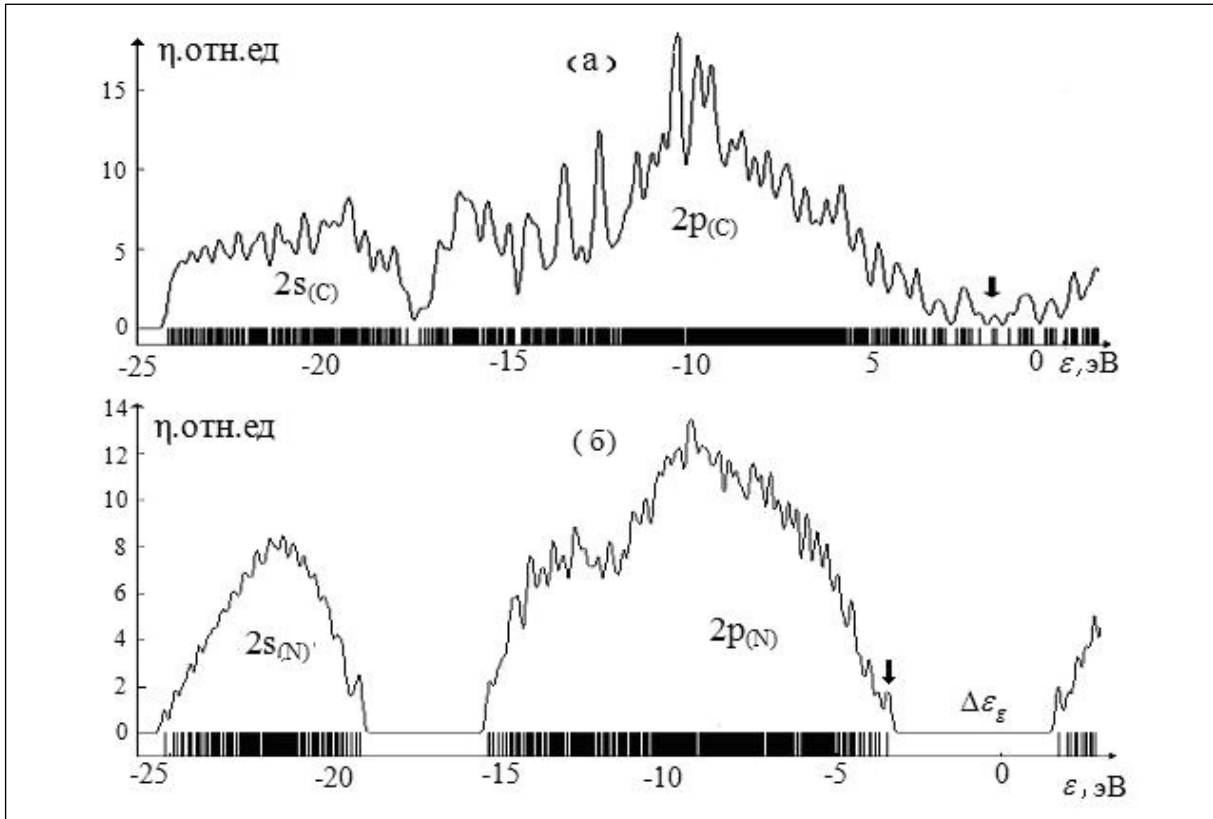


Рис. 2. Плотность электронных состояний  $\eta(\varepsilon)$  графеноводородных (а) и боронитридводородных (б) наночастиц (стрелкой отмечено верхнее занятое состояние)

$$\sum_A \sum_{\mu}^{(A)} C_{\mu j}^{(A)} (F_{\mu\nu}^{AB} - S_{\mu\nu}^{AB} \cdot \varepsilon_j) = 0; \quad \mu = 1, \dots, N'; j = 1, 2, \dots, N \quad (6)$$

( $N'$  – число атомных орбиталей (базисных функций), в разложении (5)),  $F_{\mu\nu}^{AB} = \langle \chi_{\mu}^{(A)} | \hat{F} | \chi_{\nu}^{(B)} \rangle$  – матричные элементы оператора  $\hat{F}$ ,  $S_{\mu\nu}^{AB} = \langle \chi_{\mu}^A | \chi_{\nu}^B \rangle$  – интегралы перекрытия между атомными орбиталями  $\chi_{\mu}^A$  и  $\chi_{\nu}^B$ .

В данной работе нами использован трёхпараметрический гибридный обменно-корреляционный функционал [3-6], содержащий как локальную, так и градиентную составляющие функции электронной плотности и базис из линейных комбинаций орбиталей гауссового типа STO-3G [7].

Исходя из найденных значений  $\varepsilon_j$ , для каждой структуры нами построены графики плотностей состояний  $\eta(\varepsilon)$  (например, для ГВ-НЧ (12×12) и БНВ-НЧ (12×12) графики  $\eta(\varepsilon)$  приведены на рис. 2).

Для бездефектных наночастиц получено:

1) для наночастиц всех размеров основное состояние является триплетным для графеноводородов и синглетным для боронитридводородов, причем заполненные состояния образуют две подгруппы, в более низкоэнергетическую из которых преимущественный вклад вносят – 2s-орбитали углерода (или азота), а в более высокоэнергетическую – 2p-орбитали этих атомов;

2) нижние по энергии вакантные состояния отделены от верхних по энергии занятых состояний энергетической щелью  $\Delta\varepsilon_g$ , величина которой уменьшается с ростом

\* Число состояний, приходящихся на единичный интервал энергии, как функция от энергии.

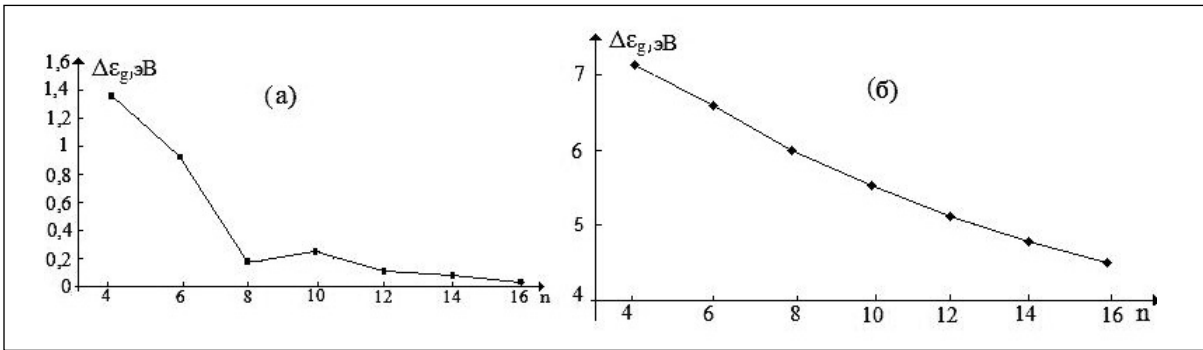


Рис. 3. Ширина запрещённой энергетической щели  $\Delta\varepsilon_g$  в зависимости от размера наночастицы: а) графеноводородов, б) боронитридводородов

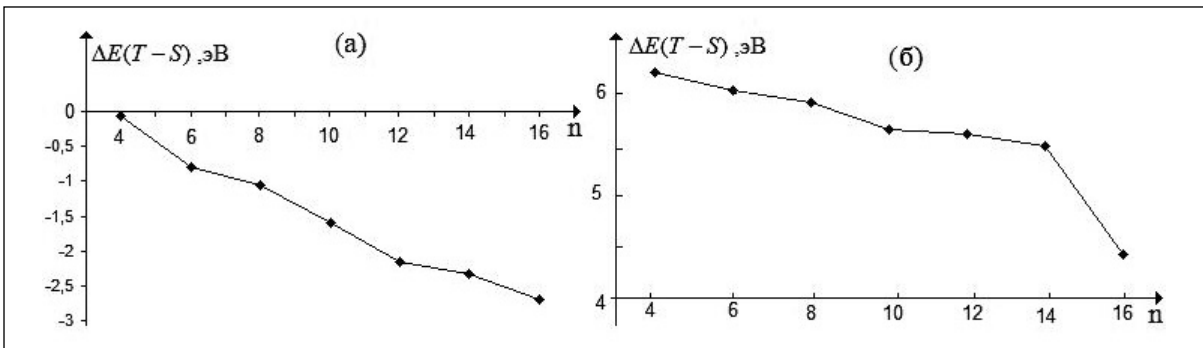


Рис. 4. Разность энергий между триплетными и синглетными состояниями в зависимости от размера (n) наночастиц: а) графеноводородов, б) боронитридводородов

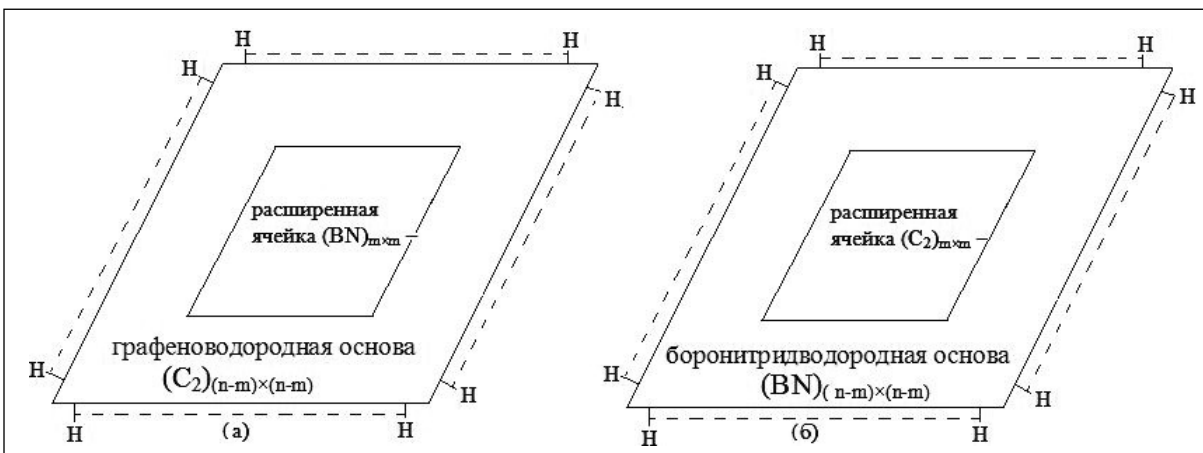


Рис. 5. а) Графеноводородная ( $n \times n$ ) – наночастица, модифицирования дефектом  $(BN)_{m \times m}$  – замещения; б) боронитридводородная ( $n \times n$ ) наночастица, модифицированная дефектом  $(C_2)_{m \times m}$  – замещения ( $m < n$ )

размера наночастиц (рис. 3); для наибольших из рассмотренных НЧ ( $n \times n = 16 \times 16$ ) получено  $\Delta\varepsilon_g = 0.03$  эВ (ГВ-НЧ) и 4.5 эВ (БНВ-НЧ). Эти величины хорошо согласуются с экспериментальными данными для графена и гексагонального нитрида бора соответственно. Что касается частиц небольших размеров, то для ГВ-НЧ ( $n \times n = 4 \times 4$ )  $\Delta\varepsilon_g = 1.3$  эВ, а для БНВ-НЧ ( $n \times n = 4 \times 4$ )  $\Delta\varepsilon_g = 7.1$  эВ.

3) с увеличением размера n наночастиц величина синглет-триплетного расщепления  $\Delta E(T-S)$  (которая положительна для боронитридводородных и отрицательна для графеноводородных наночастиц) по модулю возрастает в пределах от 0.1 эВ ( $n \times n = 4 \times 4$ ) до

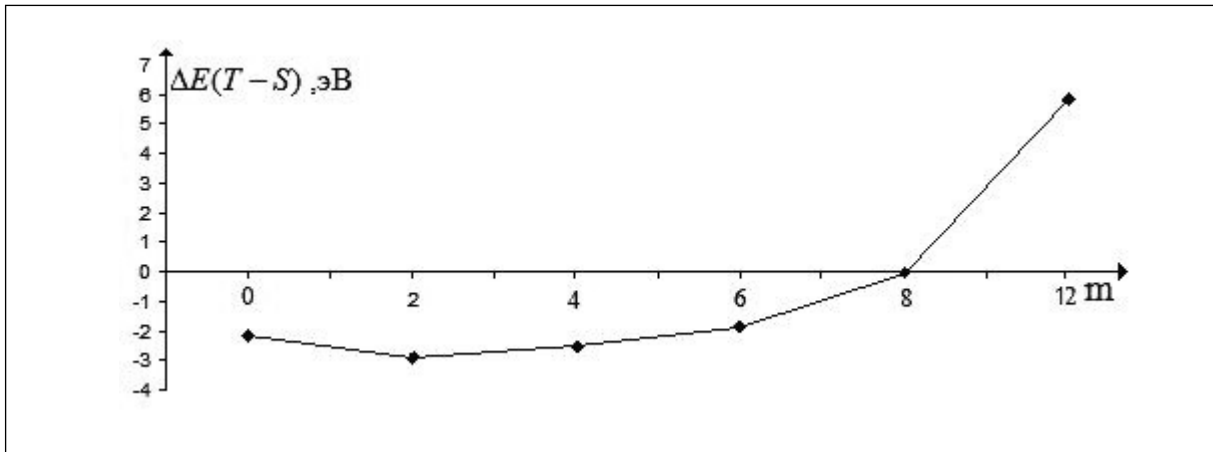


Рис. 6. Разность энергий между триплетными и синглетными состояниями для наночастиц графеноводородов в зависимости от размера (m) дефекта  $(BN)_{m \times m}$  – замещения

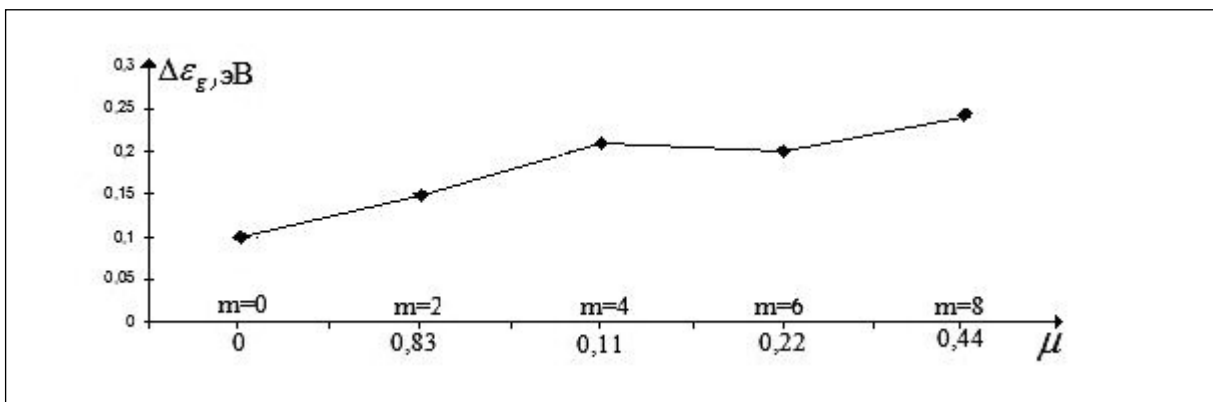


Рис. 7. Зависимость ширины запрещённой зоны  $\Delta\varepsilon_g$  графеноводородных наночастиц с дефектами  $(BN)_{m \times m}$  – замещения в триплетном состоянии от величины  $\mu$  степени замещения

2.7 эВ ( $n \times n = 16 \times 16$ ) для ГВ-НЧ и убывает от 6.2 эВ ( $n \times n = 4 \times 4$ ) до 4.5 эВ ( $n \times n = 16 \times 16$ ) для БНВ-НЧ (рис. 4).

Переход от идеальных структур к структурам, модифицированным дефектами, соответствует замещению (рис.5) «центральной»  $(C_2)_{m \times m}$  – РЯ расширенной ячейкой  $(BN)_{m \times m}$  (в случае графеноводородов) и  $(BN)_{m \times m}$  – РЯ расширенной ячейкой  $(C_2)_{m \times m}$  (в случае борнитридводородов).

Для графеноводородных  $(12 \times 12)$ –наночастиц с дефектами  $(BN)_{m \times m}$ – замещения установлено:

1) мультиплетность основного состояния зависит от размера (m) дефекта (рис.6): при  $m < 8$  основное состояние ГВ-НЧ триплетное; для  $m = 8$  энергии триплетного и синглетного состояний примерно одинаковы; при  $m > 8$  основное состояние синглетное;

2) заполненные состояния образуют две подзоны, энергетическая щель между которыми увеличивается от 0.1 эВ ( $m = 0$ , бездефектная структура) до 0.94 эВ ( $m = 8$ , дефект размером в 64 элементарных «BN-ячеек»);

3) энергетическая щель между занятыми и вакантными состояниями  $\Delta\varepsilon_g$  квазилинейно увеличивается с ростом  $\mu$  степени замещения дефектом (рис. 7; табл. 1) от 0.1эВ (для бездефектной ГВ-НЧ) до 0.24 эВ ( $m = 8$ ) и далее до 5.11эВ (для бездефектной БНВ-НЧ) ( $\mu = \Delta N/N$  – отношение числа замещенных атомов к полному числу атомов).

Таблица 1. Энергетические характеристики\* графеноводородных наночастиц с дефектами  $(\text{BN})_{m \times m}$ -замещения\*\* в триплетном состоянии

$m \times m$	0x0	2x2	4x4	6x6	8x8	12x12
$\varepsilon_1$ , эВ	-1.84	-1.87	-1.91	-1.84	-1.75	-3.42
$\varepsilon_2$ , эВ	-1.74	-1.72	-1.7	-1.64	-1.51	1.69
$\Delta\varepsilon_g$ , эВ	0.1	0.15	0.21	0.20	0.24	5.11

\*)  $\varepsilon_1$  и  $\varepsilon_2$  – энергии верхнего занятого и нижнего вакантного состояния соответственно;

\*\*)  $m=0$  соответствует бездефектной структуре

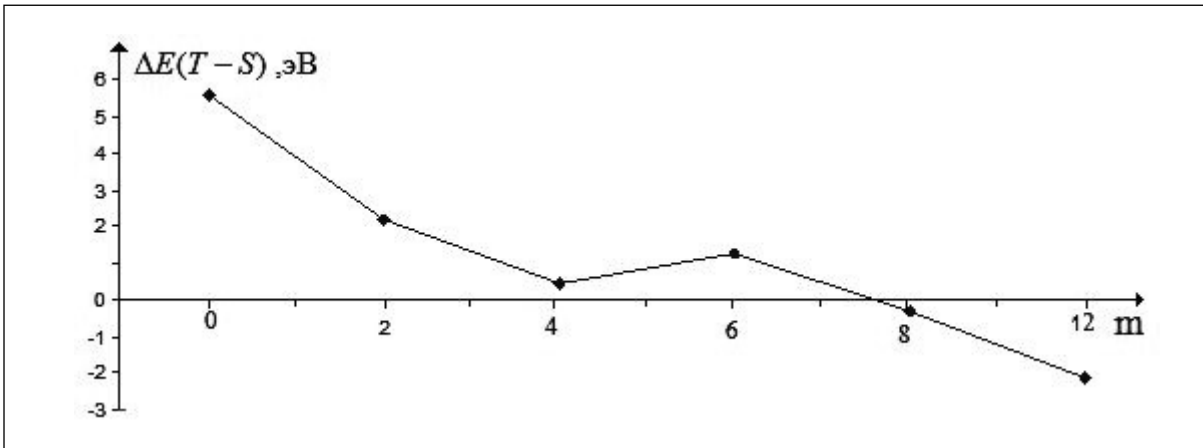


Рис. 8. Разность энергий между триплетными и синглетными состояниями для наночастиц боронитридводородов в зависимости от размера ( $m$ ) дефекта  $(\text{C}_2)_{m \times m}$  – замещения

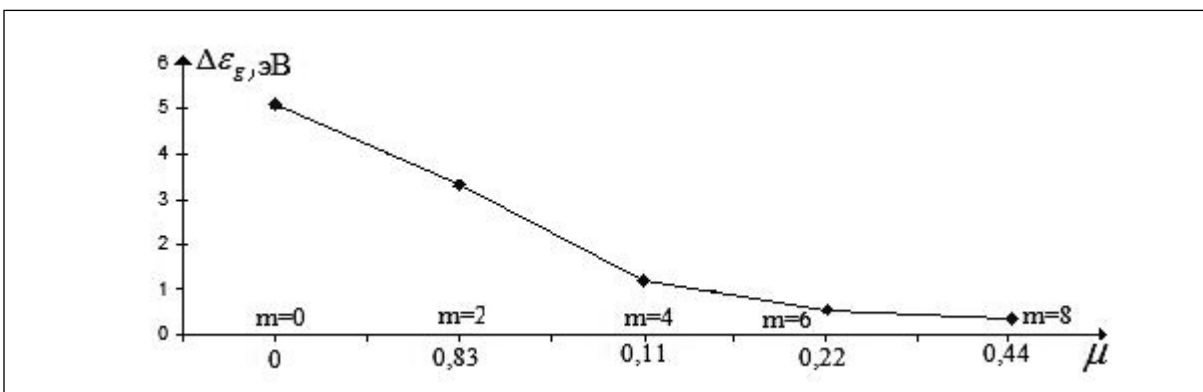


Рис. 9. Зависимость ширины запрещенной зоны  $\Delta\varepsilon_g$  боронитридводородных наночастиц с дефектами  $(\text{C}_2)_{m \times m}$  – замещения в синглетном состоянии от величины  $\mu$  степени замещения

Для боронитридводородных  $(12 \times 12)$ -наночастиц с дефектами  $(\text{C}_2)_{m \times m}$  – замещения установлено:

1) мультиплетность основного состояния также, как в случае графеноводородных наночастиц с дефектами, зависит от размера дефекта (рис.8), причем для  $m < 8$  основное состояние синглетное, при  $m = 8$  энергии синглетного и триплетного состояния близки друг к другу, а для  $m > 8$  основное состояние триплетное;

2) с ростом величины степени замещения  $\mu$  ширина области запрещенных энергий  $\Delta\varepsilon_g$  (рис. 9; табл. 2) квазилинейно уменьшается от 5.1эВ ( $m = 0$ , бездефектная БНВ-НЧ) до 0.4 эВ ( $m = 8$ ) и далее до 0.1 эВ ( $m = 12$ , бездефектная ГВ-НЧ).

Таблица 2. Энергетические характеристики\* борнитридводородных наночастиц с дефектами  $(C_2)_{m \times m}$ -замещения в синглетном состоянии

mхm	0x0	2x2	4x4	6x6	8x8	12x12
$\varepsilon_1$ , эВ	-3.41	-2.94	-1.99	-1.71	-1.71	-1.84
$\varepsilon_2$ , эВ	1.69	0.38	-0.79	-1.19	-1.31	-1.74
$\Delta\varepsilon_g$ , эВ	5.1	3.32	1.2	0.52	0.4	0.1

\*) см. сноски к табл. 1

Отметим, что установленная нами зависимость  $\Delta\varepsilon_g$  от m и  $\mu$  (рис. 7; 9) указывает на возможность осуществления целенаправленного синтеза как ГВ-НЧ с дефектом  $(BN)_{m \times m}$ - замещения, так и БНВ-НЧ с дефектом  $(C_2)_{m \times m}$ - замещения с требуемой величиной запрещенной энергетической щели.

## Литература

1. Koch W., Holthausen M.C. A Chemist's Guide to Density Functional Theory // Weinheim: Wiley-VCH., 2001, 293 pp.
2. Кон В., Электронная структура вещества – волновые функции и функционалы плотности // УФН., 2002, **172**, N3, 336-348.
3. Parr R.G., Yang W. Density-functional theory of atoms and molecules // Oxford University Press, 1989, 333pp.
4. Perdew, J.P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple // Physical review letters., 1996, **77**, 138-165.
5. Becke A.D. Density-functional thermochemistry // J.Chem.Phys, 1993, **98**, 5648-5652.
6. Lee C., Yang W., Parr R.G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density // Phys. Rev. B, 1988, **37**, 785-789.
7. Базисные функции для неэмпирических расчетов [Электронный ресурс], 2008. Режим доступа: [http://www1.muctr.edu.ru/f/otf/quant/method/lectures/molecula/mol\\_15.htm](http://www1.muctr.edu.ru/f/otf/quant/method/lectures/molecula/mol_15.htm)

# THE ELECTRON ENERGY SPECTRUM OF GRAPHENE-HYDROGEN AND BORON-NITRIDE-HYDROGEN NANOPARTICLES WITH DEFECTS OF MUTUAL STRUCTURAL REPLACEMENT

A.O. Litinski; Ta Dinh Hien

*Volgograd State Technical University*  
litinski@inbox.ru; hien18385@yahoo.com

Received 12.01.10

Computational scheme of density functional theory with the exchange-correlation potential of Becke-Lee-Yang-Parr in the base of type STO-3G is applied to calculate the density of electronic states of nanoparticles graphene-hydrogen and boron-nitride-hydrogen both as ideal and with the replacement defects  $(C_2)_{m \times m}$  on  $(BN)_{m \times m}$  and vice versa, with those not violating the point symmetry of nanoparticles. It is shown that the width of the forbidden energy zone  $\Delta\varepsilon_g$  can be varied a) for defect-free structures by changing the size of  $n \times n$  nanoparticles (from 1.4 eV to nearly zero values for graphene-hydrogen and from 7.1 eV to 4.5 eV for boron-nitride-hydrogen, b) for fixed size structures with defects by changing the size of  $m \times m$  defect (for example, for nanoparticles of  $12 \times 12$  elementary diatomic cells: from 0.1 eV to 0.24 eV for graphene-hydrogen and from 5.1 eV to 0.4 eV for boron-nitride-hydrogen). The corresponding dependence of  $\Delta\varepsilon_g(n)$  and  $\Delta\varepsilon_g(m)$  allow to carry out a targeted search for graphene-hydrogen and boron-nitride-hydrogen nanoparticles with the required width of the forbidden energy zone.