

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 12×12 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»

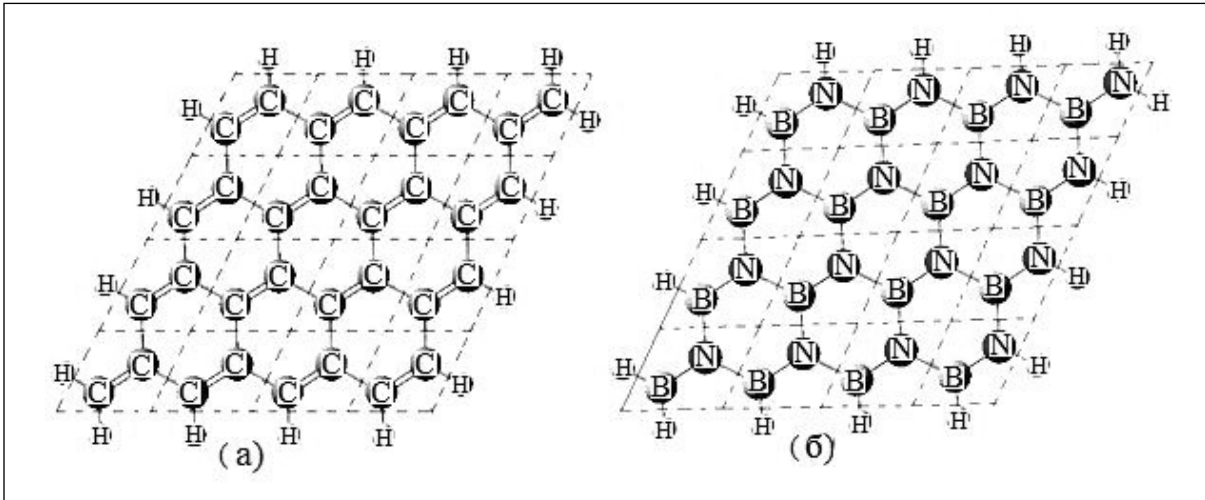


Рис. 1. Структура наночастиц а) графеноводородов и б) боронитридводородов на основе РЭЯ из шестнадцати (4×4) двухатомных элементарных ячеек

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) φ_j и энергии соответствующих состояний ε_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}_{α} – радиус-вектор ядра с номером α ; Z_{α} – заряд α -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 φ_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

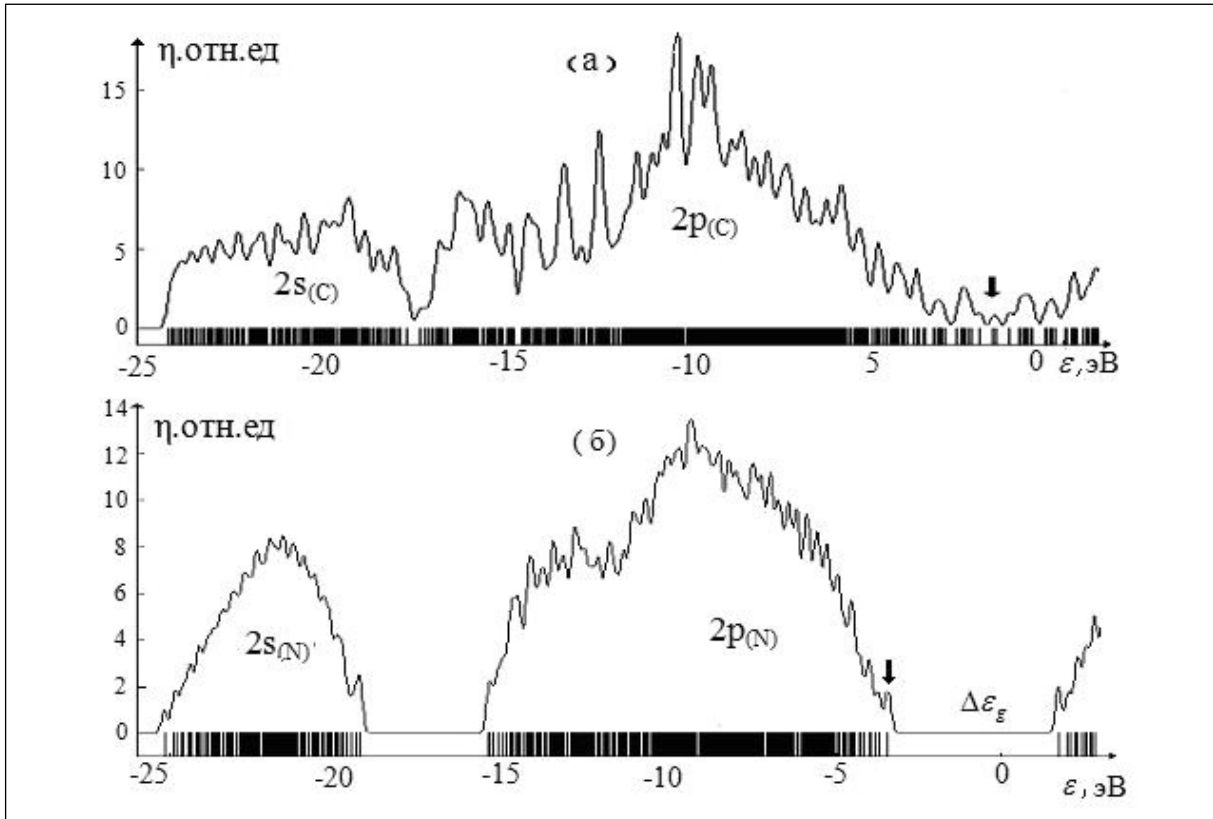


Рис. 2. Плотность электронных состояний $\eta(\varepsilon)$ графеноводородных (а) и боронитридводородных (б) наночастиц (стрелкой отмечено верхнее занятое состояние)

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

(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 χ_{μ}^A и χ_{ν}^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 ε_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.

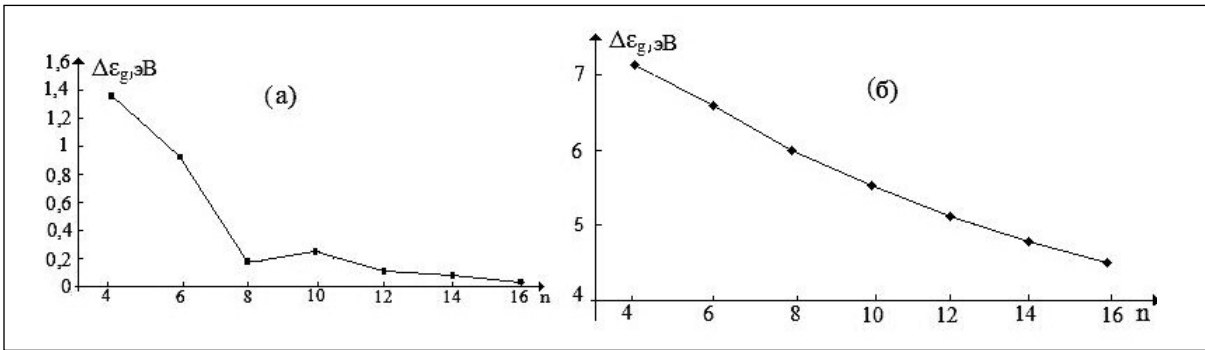


Рис. 3. Ширина запрещённой энергетической щели $\Delta\varepsilon_g$ в зависимости от размера наночастицы: а) графеноводородов, б) боронитридводородов

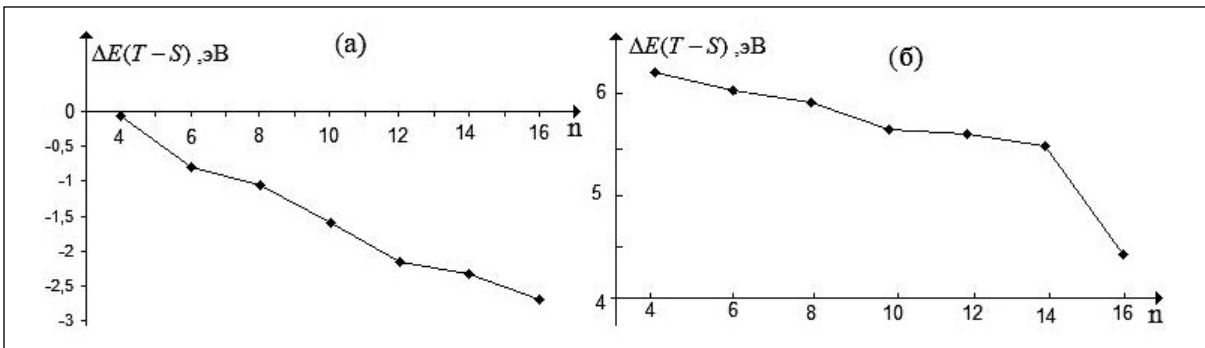


Рис. 4. Разность энергий между триплетными и синглетными состояниями в зависимости от размера (n) наночастиц: а) графеноводородов, б) боронитридводородов

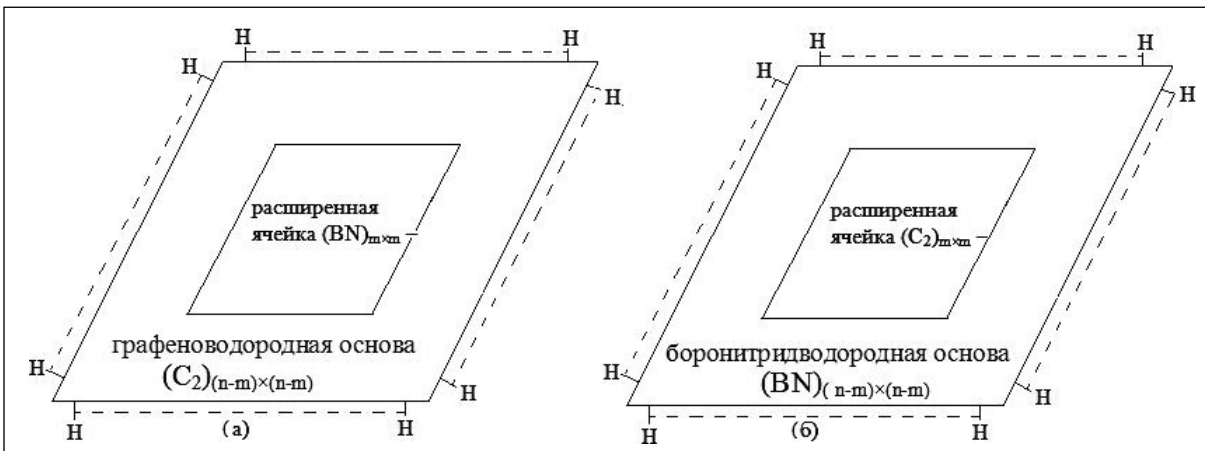


Рис. 5. а) Графеноводородная (n×n) – наночастица, модифицирования дефектом (BN)_{m×m} – замещения; б) боронитридводородная (n×n) наночастица, модифицированная дефектом (C₂)_{m×m} – замещения (m < n)

размера наночастиц (рис. 3); для наибольших из рассмотренных НЧ (n×n = 16×16) 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×n = 4×4) $\Delta\varepsilon_g = 1.3$ эВ, а для БНВ-НЧ (n×n = 4×4) $\Delta\varepsilon_g = 7.1$ 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×n = 4×4) до

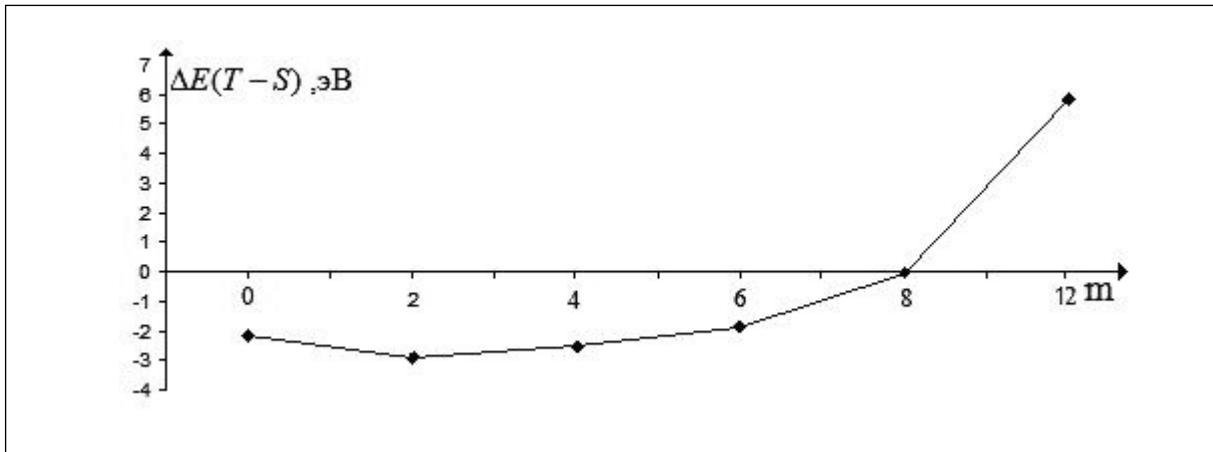


Рис. 6. Разность энергий между триплетными и синглетными состояниями для наночастиц графеноводородов в зависимости от размера (m) дефекта $(BN)_{m \times m}$ – замещения

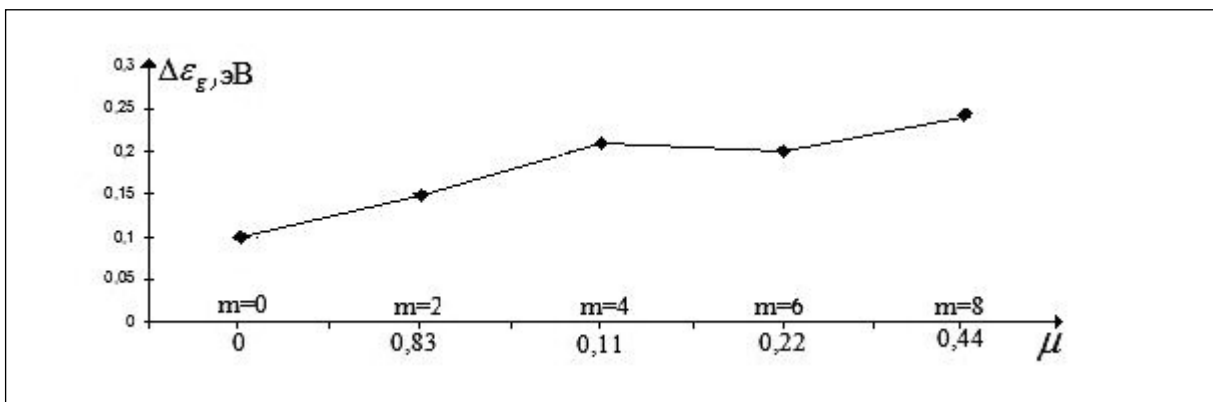


Рис. 7. Зависимость ширины запрещенной зоны $\Delta \epsilon_g$ графеноводородных наночастиц с дефектами $(BN)_{m \times m}$ – замещения в триплетном состоянии от величины μ степени замещения

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 (12×12) –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 $\Delta \epsilon_g$ квазилинейно увеличивается с ростом μ степени замещения дефектом (рис. 7; табл. 1) от 0.1 эВ (для бездефектной ГВ-НЧ) до 0.24 эВ ($m = 8$) и далее до 5.11 эВ (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 |
|----------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| ε_1 , эВ | -1.84 | -1.87 | -1.91 | -1.84 | -1.75 | -3.42 |
| ε_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 |

*) ε_1 и ε_2 – энергии верхнего занятого и нижнего вакантного состояния соответственно;

**) $m=0$ соответствует бездефектной структуре

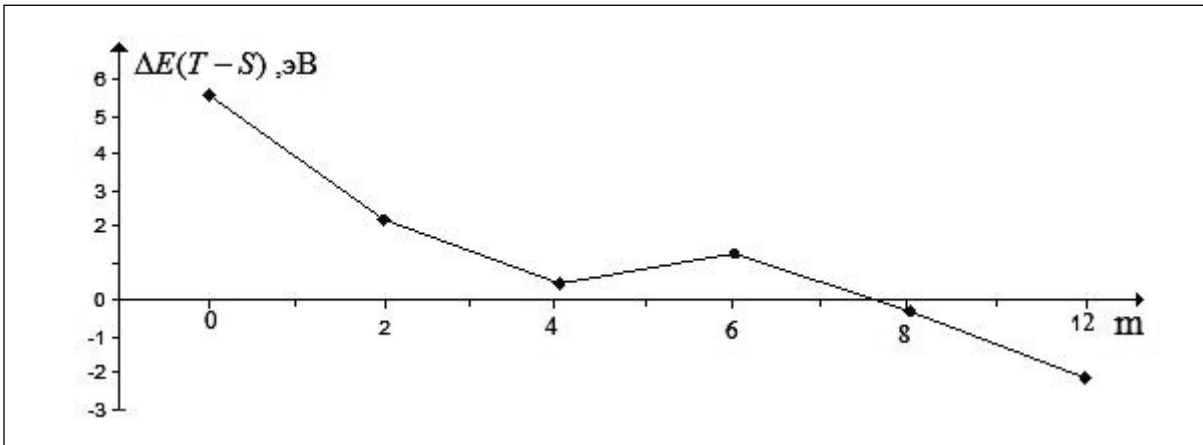


Рис. 8. Разность энергий между триплетными и синглетными состояниями для наночастиц боронитридводородов в зависимости от размера (m) дефекта $(\text{C}_2)_{m \times m}$ – замещения

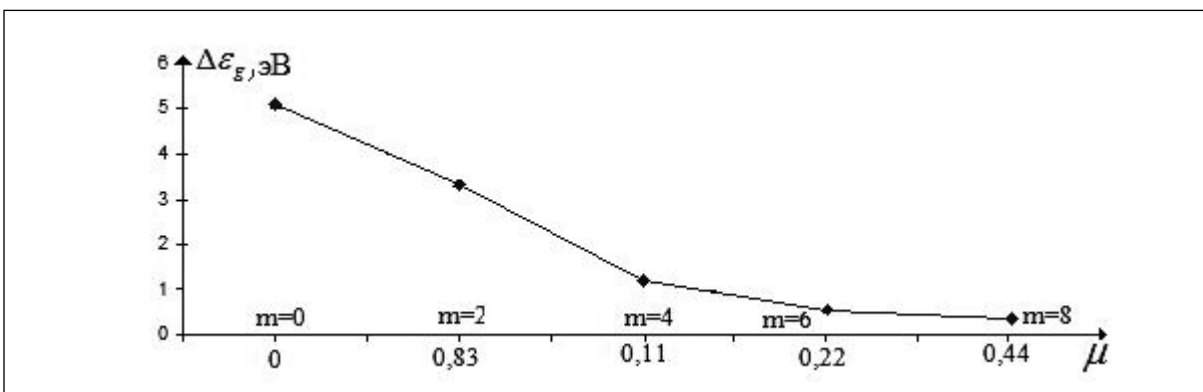


Рис. 9. Зависимость ширины запрещенной зоны $\Delta\varepsilon_g$ боронитридводородных наночастиц с дефектами $(\text{C}_2)_{m \times m}$ – замещения в синглетном состоянии от величины μ степени замещения

Для боронитридводородных (12×12) -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 μ 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 |
|----------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| ε_1 , эВ | -3.41 | -2.94 | -1.99 | -1.71 | -1.71 | -1.84 |
| ε_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 μ (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

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 12×12 elementary of 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.