

УДК 537.311.322

КВАНТОВОХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ КРЕМНИЕВЫХ ФУЛЛЕРЕНОВ

В. В. Филиппов, А. Н. Власов

Липецкий государственный педагогический университет, кафедра физики

Получена 10 ноября 2011 г.

Аннотация. Представлены результаты оптимизации атомной и электронной структуры кластеров кремния со структурой подобной углеродным фуллеренам. Определены основные квантово-энергетические параметры, характеризующие электронные свойства исследуемых наноструктур. Для исследования устойчивости кремниевых фуллеренов определены энергии связей гидрированных и инкапсулированных атомами металлов наноструктур.

Ключевые слова: кремний, наночастица, фуллерен, NDDO PM3.

Abstract. The results of optimization of the atomic and electronic structure of silicon clusters with a structure similar to carbon fullerenes. Determined the basic quantum-energy parameters characterizing the electronic properties of the investigated nanoforms. To investigate the stability of silicon fullerenes determine the binding energy of the hydrogenated and the encapsulated metal atoms nanostructures.

Keywords: silicon, nanoparticles, fullerenes, NDDO PM3.

Введение

Известно, что одним из перспективных классов материалов нанотехнологий являются фуллерены [1]. После открытия фуллерена C_{60} в 1985 г. [2] начали появляться обоснованные предположения, что кремний и германий также могут образовывать энергетически устойчивые сфероидальные геометрические структуры. Относительно недавно японские ученые сообщили о том, что им удалось получить устойчивые кластеры из 12 и 18 атомов кремния с замкнутой структурой [3]. Стабилизации кремниевых наноструктур удавалось добиться путем помещения внутрь сфероидальной наночастицы атома переходного

металла. Структура полученных кластеров представляла собой шестиугольную призму или икосаэдр в случае кластера MeSi_{12} , в случае кластера $\text{Me}_2\text{Si}_{18}$ – две шестиугольные призмы с общим основанием.

Необходимо отметить, что кремний является самым распространенным материалом современной электроники. Естественно полагать, что различные наноформы кремния можно использовать в качестве структурных элементов нанoeлектронных транзисторов, выпрямляющих элементов, а также одноэлектронных приборов. Соответственно, у инженеров и ученых наблюдается особый интерес, направленный на экспериментальные исследования кремниевых кластеров [4-6], а также на теоретическое моделирование известных кластеров и прогнозирование их свойств [7-10]. В настоящее время уже получены устойчивые модификации некоторых кремниевых кластеров [4-6], а также фуллереноподобные структуры [11-13], кремниевые нанотрубки [14, 15] и однослойные пленки силицена [16]. Однако, физико-химические свойства указанных кремниевых наноформ исследованы не достаточно.

В данной работе представлены результаты оптимизации атомной и электронной структуры кластеров кремния со структурой подобной углеродным фуллеренам. Определены основные квантово-энергетические параметры, характеризующие электронные свойства исследуемых наноформ.

Методика расчета

В качестве расчетных методов выбраны метод силового поля MM+ (для оптимизации структуры остова) [17] и квантовохимический метод NDDO PM3-UHF (для расчета электронных свойств) [18, 19]. Выбор именно данных методов обусловлен хорошей степенью их надежности и воспроизводимости результатов [20-24]. Для исследования устойчивости кремниевых фуллеренов определены также энергии связей гидрированных и инкапсулированных структур атомами переходных металлов. Во всех рассмотренных ниже случаях мультиплетность структуры определялась как минимальная, поскольку в приведенных выше

экспериментальных работах по кремниевым наноструктурам не отмечалось о проявлении ими каких-либо магнитных свойств.

В методе силового поля ММ+ энергии заряд диполь и диполь-диполь оцениваются с точностью до членов r_{ij}^{-3} . Вычисление потенциальной энергии растяжения валентных связей в ММ+ использует разложение до кубического члена:

$$E_{str} = \sum_{\text{связи}} K_s \left((r - r_0)^2 + CS(r - r_0)^3 \right). \quad (1)$$

Энергия деформации валентных углов вычисляется в ММ+ с включением члена шестого порядка:

$$E_{bend} = \sum_{\text{углы}} K_b \left((\Theta - \Theta_0)^2 + FS(\Theta - \Theta_0)^6 \right). \quad (2)$$

Поправка, учитывающая изменение связи при изменении валентного угла вычисляется в виде суммы по всем связям и валентным углам по формуле:

$$E_{SB} = \sum_{\text{углы/связи}} \frac{1}{2} K_{SB} (r - r_0)(\Theta - \Theta_0). \quad (3)$$

Поправка, учитывающая внеплоскостные деформации вычисляется в виде суммы по всем группам атомов, образующих тригональную плоскую структуру по формуле:

$$E_{OOP} = \sum_{\text{углы}} K_B \left((\Theta - \Theta_0)^2 + FS(\Theta - \Theta_0)^6 \right). \quad (4)$$

Видно, что для каждого угла функция энергии аналогична функции изгиба валентных углов, но в качестве независимой переменной в данном случае используется угол, образуемый связью с плоскостью, в которой расположены атомы в недеформированном состоянии.

Энергия ван-дер-ваальсовых взаимодействий, описывающая притяжение атомов на больших расстояниях и отталкивание на близких в ММ+ определяется выражением:

$$E_{VDW} = \sum_i \sum_j \left(\alpha \cdot \exp(-12.5/R) - \beta \cdot R^6 \right), \quad (5)$$

где $R = r_{ij} / (R_i^* + R_j^*)$, а R_i^* и R_j^* – значения ван-дер-ваальсовых радиусов, а

суммирование производится по всем валентно не связанным атомам.

В указанных выше выражениях константы K_s , K_b , K_{SB} , K_B , CS , SF , α , β - экспериментальные параметры, определяемые с точностью до постоянного множителя, зависящего от выбора системы единиц.

В методе РМЗ полная энергия кластера вычисляется следующим образом:

$$E = 2 \sum_{\mu} \sum_{\nu} P_{\mu\nu} h_{\mu\nu} + 2 \sum_{\mu} \sum_{\nu} \sum_{\lambda} \sum_{\sigma} P_{\mu\nu} P_{\lambda\sigma} \left(\langle \mu\nu | \lambda\sigma \rangle - \frac{1}{2} \langle \mu\lambda | \nu\sigma \rangle \right), \quad (6)$$

$$h_{\mu\nu} = \int \chi_{\mu}(r_i) h \chi_{\nu}(r_i) dV_i, \quad (7)$$

$$\langle \mu\nu | \lambda\sigma \rangle = \iint \chi_{\mu}(r_i) \chi_{\nu}(r_i) \frac{1}{r_{ij}} \chi_{\lambda}(r_j) \chi_{\sigma}(r_j) dV_i dV_j, \quad (8)$$

$$P_{\mu\nu} = \sum_{\mu}^{\text{occup. MO}} c_{j\mu} c_{j\nu}. \quad (9)$$

Здесь $P_{\mu\nu}$ – матрица электронной плотности, h – оператор кинетической энергии электрона и энергии его притяжения к ядрам.

Заряд на атомах определялся по методу Малликена:

$$q_i = Z_i - \left(2 \sum_{\alpha} P_{\alpha\alpha}(i) + \sum_{\alpha} \sum_{\beta} P_{\alpha\beta}(i, j) S_{\alpha\beta}(i, j) \right), \quad (10)$$

$$i < j, \alpha < \beta,$$

где Z_i – заряд ядра атома i , $P_{\alpha\alpha}(i)$ – электронная заселенность орбитали α на атоме i , $S_{\alpha\beta}(i, j) = \int \chi_{\alpha}(i) \chi_{\beta}(j) dV$ – интеграл перекрывания орбиталей α и β атомов i и j , $P_{\alpha\beta}(i, j) S_{\alpha\beta}(i, j)$ – половина от электронной заселенности перекрывания орбиталей α и β атомов i и j .

Результаты расчетов

В приведенной таблице 1 представлены геометрические структуры оптимизированных методом ММ+ некоторых кремниевых фуллеренов, указаны классы симметрии структур, а также рассчитанные средние длины связей. В таблице 2 отражены результаты квановохимических расчетов энергетических

параметров исследуемых структур.

Таблица 1. Атомная структура оптимизированных кремниевых фуллеренов.

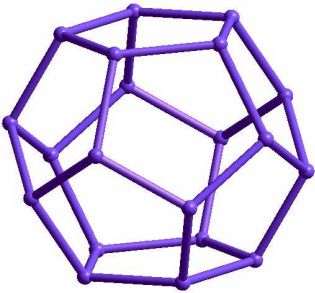
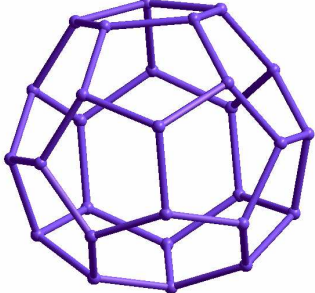
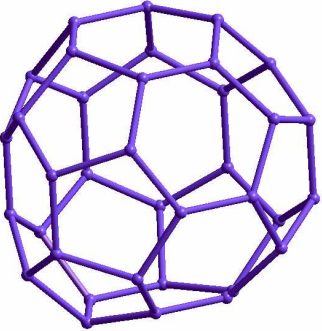
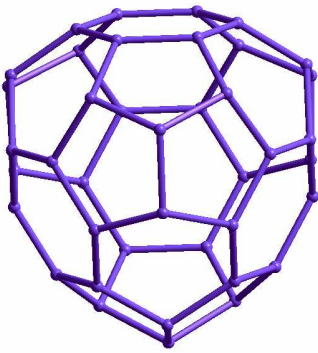
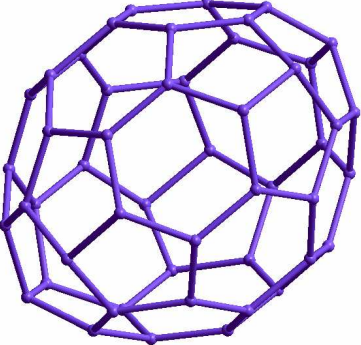
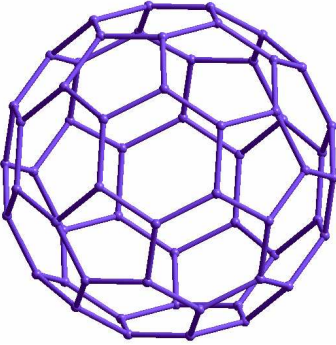
<p>Si_{20}, симм. – C1, $\langle a \rangle = 2.35 \text{ \AA}$</p> 	<p>Si_{28}, симм. – C1, $\langle a \rangle = 2.34 \text{ \AA}$</p> 
<p>Si_{36}, симм. – C2, $\langle a \rangle = 2.33 \text{ \AA}$</p> 	<p>Si_{40}, симм. – C1, $\langle a \rangle = 2.34 \text{ \AA}$</p> 
<p>Si_{50}, симм. – D5h, $\langle a \rangle = 2.33 \text{ \AA}$</p> 	<p>Si_{60}, симм. – C1, $\langle a \rangle = 2.34 \text{ \AA}$</p> 

Таблица 2. Рассчитанные квантово-энергетические параметры кремниевых фуллеренов.

Структура	2S+1	$E_{\text{связи}}, \text{eV}$	$E_{\text{связи}}/\text{ат.}, \text{eV}$	$E_{\text{НОМО}}, \text{eV}$	$\Delta E, \text{eV}$	q_{Me}, e
Si ₂₀	1	-77.23	-3.86	-7.46	2.66	-
H ₂₀ Si ₂₀	1	-143.29	-3.58	-9.18	6.71	-
CuSi ₂₀	2	-90.94	-4.33	-7.90	3.26	+0.2
CaSi ₂₀	1	-110.40	-5.26	-7.71	3.11	-0.46
Si ₂₈	1	-114.65	-4.09	-7.96	3.72	-
H ₂₈ Si ₂₈	1	-199.03	-3.55	-8.80	6.21	-
CuSi ₂₈	2	-120.91	-4.17	-7.55	3.04	+0.56
CaSi ₂₈	1	-141.79	-4.89	-7.51	3.03	-0.05
Si ₃₆	1	-149.56	-4.15	-7.97	3.72	-
H ₃₆ Si ₃₆	1	-254.06	-3.53	-8.75	6.07	-
CuSi ₃₆	2	-154.97	-4.18	-8.00	3.8	-0.03
CaSi ₃₆	1	-170.72	-4.62	-7.62	3.00	+0.2
Si ₄₀	1	-166.18	-4.15	-8.03	3.82	-
H ₄₀ Si ₄₀	1	-281.70	-3.52	-8.59	5.89	-
Si ₅₀	1	-209.94	-4.20	-7.67	3.06	-
H ₅₀ Si ₅₀	1	-350.08	-3.50	-8.57	5.79	-
Si ₆₀	1	-255.25	-4.25	7.98	3.88	-
H ₆₀ Si ₆₀	1	-427.00	-3.56	8.57	5.73	-

Выводы и результаты

Выполненные расчеты по оптимизации атомной структуры кремниевых фуллеренов и определению квантово-энергетических параметров позволяют сделать следующие нижеуказанные выводы.

Атомный остов составлен на основе пятиугольников и шестиугольников с типом связи sp², не характерным для кристаллических кремниевых структур.

Среднее межатомное расстояние кремниевых фуллеренов примерно соответствует длине связи в кристаллическом кремнии.

Все представленные наноструктуры являются энергетически устойчивыми, поскольку имеют отрицательное значение энергии связи. С увеличением числа атомов кремния наблюдается незначительный рост удельной энергии связи. Увеличения энергии связи можно добиться, помещая в центр структуры металлические атомы или насыщая поверхностные атомы кремния водородом.

Атом металла, помещенный в центр фуллерена, может проявлять как донорные, так и акцепторные свойства. В зависимости от структуры заполнения электронами атомных орбиталей. Так для меди (Cu) 3-й энергетический уровень заполнен практически полностью, один валентный электрон слабо связан с атомным остовом, вследствие чего медь проявляет донорные свойства. Напротив, для кальция (Ca) возможно проявление акцепторных свойств, в связи с полным заполнением 4s подуровня, очевидно, при малом расстоянии относительно кремния начинает заполняться 4p подуровень; с увеличением расстояния от кремния кальций начинает проявлять донорные свойства. Характерно, что энергия связи для CuSi_n меньше чем для структур CaSi_n , это можно объяснить большей разницей электроотрицательностей между кремнием (1.95) и кальцием (1.0) по отношению к кремнию (1.95) и меди (1.7) [25].

Инкапсулирование исследуемых структур металлическими атомами приводит к повышению E_{HOMO} , однако, для структуры с 36 атомами кремния при добавлении меди данная зависимость нарушается поскольку в этом случае металл практически не связан с кремниевым остовом. При гидрировании кремниевого фуллерена вакантные связи насыщаются, что способствует значительному понижению верхнего заполненного уровня и увеличению разницы $E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}}$ и возрастанию работы выхода.

Таким образом, меняя структуру фуллерена можно получать материалы с заведомо необходимыми свойствами, в частности величину работы выхода, электронного сродства и ширину $E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}}$ щели т.е. аналога запрещенной зоны объемного материала.

Литература

1. Пул Ч., Оуэнс Ф. Нанотехнологии. – М.: Техносфера, 2006. – 336 с.
2. Керл Р.Ф. Истоки открытия фуллеренов: эксперимент и гипотеза // Успехи физич. наук. – 1998. – Т. 168. – № 3 – С. 331-342.
3. Huiira H., Miyazaki T., Kanayama T. Formation of Metal-Encapsulating Si Cage Clusters // Phys. Rev. Lett. – 2001. – Т. 86. – №9. – P. 1733-1736.
4. Hoffmann M.A., Wrigge G., Issendorff B.V., Müller J., Ganteför G., Haberland H. Ultraviolet photoelectron spectroscopy of Si_4^- to Si_{1000}^- // Eur. Phys. J. D. – 2001. – V. 16. - № 1-3. – P. 9-11.
5. Beck T.L., Berry R.S. The interplay of structure and dynamics in the melting of small clusters // J. Chem. Phys. – 1998. – V. 88. - № 6. – P. 3910–3922.
6. Sugano S. Microcluster Physics. // Berlin: Springer, 1991. –375 pp.
7. Курганский С.И., Борщ Н.А. Геометрическая структура и спектральные характеристики электронных состояний кремниевых наночастиц // Физика и техн. полупр. – 2004. – Т. 38. – №5. – С. 580–584.
8. Борщ Н.А., Переславцева Н.С., Курганский С.И. Атомная и электронная структура кремниевых и кремний-металлических наночастиц Si_{20} , Si_{20}^- , NaSi_{20} и KSi_{20} // Физика и техн. полупр. – 2006. – Т. 40. – № 12. – С. 1457–1462.
9. Мелешко В.П., Мороков Ю.Н., Швейгерт В.А. Структура водородосодержащих кремниевых кластеров. Малые кластеры // Журн. структ. хим. – 1999. – Т. 40. – № 1. – С. 13-20.
10. Yoo S., Zeng X.C. Structures and relative stability of medium-sized silicon clusters. IV. Motif-based low-lying clusters Si_{21} – Si_{30} // J. Chem. Phys. – 2006. – V. 124. - № 5. – P. 054304.
11. Kumar V. Novel caged clusters of silicon: Fullerenes, Frank–Kasper polyhedron and cubic // Bull. Mater. Sci. - 2003. -V. 26. - № 1. - P. 109–114.
12. Pei Y., Gao Yi, Zeng X.C. Exohedral silicon fullerenes: $\text{Si}_N\text{Pt}_{N/2}$ $20 \leq N \leq 60$ // J. Chem. Phys. – 2007. – V. 127. - №4. – P. 044704.
13. Gao Yi., M_4Si_{28} (M = Al,Ga): Metal-encapsulated tetrahedral silicon fullerene //

- J. Chem. Phys. – 2005. – V. 123. - № 20. – P. 204325.
14. Park M.-H., Kim M.G., Joo J., Kim K., Kim J., Ahn S., Cui Yi, Cho J. Silicon nanotube battery anodes // Nano Lett. – 2009. – V. 9. – №. 11. – P. 3844-3847.
15. Мазуренко Е.А., Дорошенко М.Н., Герасимчук А.И. Синтез, свойства и моделирование кремниевых и германиевых нанотрубок // Украинский химический журнал. – 2008. – Т. 74. – № 11. – С. 3-15.
16. Powell D., Silicene: It could be the new graphen // Science News. – 2011. - V. 179. - № 9. – P. 14.
17. Соловьев М.Е., Соловьев М.М. Компьютерная химия. – М.: Солон-Пресс, 2005. – 536 с.
18. Stewart J.J.P. Optimization of parameters for semiempirical methods // J. Comput. Chem. – 1989. – V. 10. – №2. – P. 209-264.
19. Stewart J.J.P. Optimization of Parameters for Semi-Empirical Methods III-Extension of PM3 to Be, Mg, Zn, Ga, Ge, As, Se, Cd, In, Sn, Sb, Te, Hg, Tl, Pb, and Bi // J. Comput. Chem. – 1991. – V. 12. – №3. – P. 320-341.
20. Чернозатонский Л.А. Новый класс диоксидных нанотруб MO_2 ($M = Si, Ge, Sn, Pb$) из "квадратных" решеток атомов – их структура и энергетические характеристики // Письма в ЖЭТФ. – Т. 80. - № 10. – С. 732-736.
21. Курганский С.И., Борщ Н.А. Геометрическая и электронная структура кремниевых и кремниевых-металлических наночастиц. // Изв. РАН. Сер. физич. – 2004. – Т. 68. – № 7. – С. 1023-1025.
22. Филиппов В.В., Переславцева Н.С., Курганский С.И. Квантовохимическое моделирование структуры напряженных нанокристаллов кремния на германиевой подложке // Изв. РАН. Сер. физич. – 2008. – Т. 72. - №9. – С. 1314-1316.
23. Филиппов В.В., Власов А.Н. Моделирование электронных свойств кремниевых наночастиц с плотной атомной упаковкой // Известия вузов. Физика. – 2010. – № 1 – С. 70-75.
24. Власов А.Н., Филиппов В.В. Квантово-энергетические и кинетические свойства материалов кремниевой наноэлектроники на основе кластеров Si_2 -

Si₁₀ [Электронный ресурс] // Журнал радиоэлектроники (электронный журнал). – 2011. – № 8. – Режим доступа: <http://jre.cplire.ru/jre/aug11/6/text.html>.

25. Бацанов С.С. Структурная химия. Факты и зависимости. – М.: Диалог–МГУ, 2000. – 292 с.