

CdS MOLEKULUNUN VƏ NANOKLASTERLƏRİNİN KVANT MEXANİKİ HESABLANMASI

Naqif NƏBİYEV

Bakı Dövlət Universiteti,

Bakı / AZƏRBAYCAN

nagif12@yahoo.com

XÜLASƏ

CdS molekulunun və az saylı atomlardan təşkil olunmuş Cd_nS_n nanoklasterlərinin kvant mexaniki hesabı ab inito və yarımempirik kvant kimyəvi metodlar vasitəsi ilə aparılmış, energetik parametrləri və orbital enerjiləri tapılmış, həndəsi quruluşları müəyyənləşdirilmişdir.

Açar sözlər: nanoklaster, kvant mexaniki hesabat, energetik parametrlər, həndəsi quruluş

QUANTUM MECHANICAL CALCULATION OF THE MOLECULE CdS AND CdS NANOCCLUSERS

ABSTRACT

By quantum mechanical ab inito methods and semiempirical methods of quantum chemistry calculation of molecule CdS and Cd_nS_n nanoclusters containing small atoms is carried out, energy parameters and orbital energies are found, geometrical structures are defined

Key words: nanoclusters, quantum mechanical calculations, energy parameters, geometrical structures

1. Giriş

Müasir optoelektronikanın ənənəvi materiallarından biri olan kadmium sulfid (CdS) kristal yarımkeçirici lazerlərin aktiv mühitləri, günəş batareyalarının, fotoelementlərin və fotodiodların işçi maddələri kimi geniş istifadə olunur. CdS tərkibli maddələr yüksək lüminessensiya qabiliyyətinə malik olduqlarından şüşə və keramika tərkibində dekorativ materiallar kimi istifadə olunurlar və boyaların piqment tərkibinə daxildirlər [1]. Təbii halda bu kristala qri-nokit mineralı şəklində nadir rast gəlinir. Lakin onun süni yolla əldə edilməsinin çox geniş spektrli texnoloji üsulları mövcuddur. CdS monokristallarını qaz fazadan çökdürmə, Bricmen, binar məhlullardan göyətmə üsulları ilə əldə etməyin yolları hərə-tərəfli işlənib hazırlanmış, orta səviyyəli

istənilən laboratoriyada yerinə yetirilə bilər. Onlar əsasən heksaqonal növ kristal qəfəsinə malik vursit ($a=0.42368$ nm, $c=0,67163$ nm, $z=2$) şəklində əldə edilsələr də, kubik sfalerit ($a=0.5328$ nm, $z=4$), və NaCl növ ($a=0.527$ nm, $z=4$) variantları da mövcuddur. Bu kristallar qadağan olunmuş zonasının eni 2,4 eV, sərbəst yükdaşıyıcılarının effektiv kütləsi elektronlar üçün $m_e=0,204 m_0$, deşiklər üçün $m_e=0,50 m_0$, (burada m_0 sərbəst elektronun kütləsidir) olan yarımkeçiricilərdir. CdS-in nanozərrəcikləri də nanoelektronika üçün çox cəlb-edicidir və nanotexnologiyanın ən ümid-verici materiallarındanıdır. Bu materiallar əsasında yaradılmış kvant naqilləri və kvant nöqtələri intensiv şəkildə tədqiq edilən obyektlərdir. Onların əsasında kvant lazerlərinin, müxtəlif nanozondlar və nanoqeydəcicilərin yaradılması imkanları yüksək qiyy-

mətləndirilir. Bilindiyi kimi, kvant naqillərində və kvant nöqtələrində elektronun hərəkət imkanları məhdudlaşdığından bu nanoquruluşların daxil olduğu sistemlərin səciyyəvi optik və elektron xassələri meydana çıxır. Bu xassələr, əsasən, nanoquruluşların tərkibi, quruluşu, onlar arasındakı qarşılıqlı təsirin təbiəti ilə müəyyənləşir. Bu səbəbdən nanomaterialın tərkibindəki nanoklasterlərin ölçüsü, bircinsliyi və stabilləşmə xarakteri onun fiziki-kimyəvi xassələrini müəyyənləşməsində həlledici əhəmiyyətə malikdir. Digər tərəfdən sadalanan bu xüsusiyyətlər nümunələrin alınma üsullarından asılıdır. Bu səbəbdən tətbiqi əhəmiyyətə malik məsələlərin həllində istifadə edilməsi gözlənilən, arzu edilən fiziki-kimyəvi xassələrə malik nanomaterialların alınma texnologiyasının elmi əsaslarının işlənilib hazırlanması böyük əhəmiyyət kəsb edir. Bu məsələ kifayət qədər mürəkkəbdir. Bunun üçün nanoquruluşların məqsədyönlü sintezinə imkan verən texnoloji rejimi müəyyənləşdirən termodinamik, fiziki-kimyəvi amillərin rolu nəzərə almaqla modellər qurulmalı və bu zaman çox fərqli təbiətə malik təsirlərin nəticələri nəzərə alınmalıdır. Nanoklasterlərin əmələgəlməsi, arzu edilən ölçüyə çatana qədər böyüməsi və stabilləşməsi mexanizmlərinin atom-molekul səviyyəsində öyrənilməsi, sistemli şəkildə izah edilməsi bu istiqamətdə aparılacaq tədqiqatların ən vacib mərhələlərindəndir. Son onilliklər ərzində əldə edilən təcrübi nəticələr və nəzəri mülahizələr əsasında belə bir qənaətə gəlinmişdir ki, nanoklasterlərin xassələri onların atomar quruluşundan asılıdır. Atomar quruluşlar isə öz növbəsində alınma və stabilləşmə üsullarından asılı olaraq çox geniş müxtəlifliyə malikdir.

Böyük ölçülü CdS kristallarından fərqli olaraq nanozərrəciklərin quruluşları haqqında birqismətli fikir söyləmək mümkün deyil. Təcrübi tədqiqatların nəticələrinin analizi

nanokristalların atomar quruluşunun alınma və stabilləşmə şəraitindən asılı olaraq kəskin dəyişdiyini söyləməyə əsas verir. CdS-in müxtəlif nazik təbəqələrinin, nano- və ultradispers tozlarının rentgenquruluş tədqiqatları nanoklasterlərin atomar quruluşunun CdS kristallarının heç bir variantının atomar quruluşu ilə üst-üstə düşmədiyini göstərir. Bu quruluşların hər birinin rentgen spektrlərində həm kubik, həm heksaqonal kristal qəfəsə xas əlamətlər müşahidə olunur. Bəzi rentgenoqramların analizi və interpretasiyasına əsasən belə nəticəyə gəlmək mümkündür ki, CdS nanokristalları hər iki fazanın qarışığıdır və yekun spektr fazalara uyğun spektrlərin superpozisiyası kimi meydana çıxır. Spektrlərin müxtəlifliyinə səbəb fərqli nanomaddələrdə fazaların xüsusi payının fərqli olmasıdır. Bir çox rentgenoqramları interpretasiya etmək üçün isə nanoklasterlərdə kristal quruluşların yerinə kip qablaşdırılmış nizamsız politrop quruluşların reallaşdığını qəbul etmək lazım gəlir [2,3]. Bu və bunun kimi bir çox məsələlərə aydınlıq gətirmək üçün CdS molekulunun və onun müxtəlif ölçülü nanoquruluşlarının elektron və fəza quruluşunun nəzəri üsullarla tədqiqinə ehtiyac vardır. CdS-in müxtəlif sayda atomlardan təşkil olunmuş real və hipotetik klasterlərinin molekulyar mexaniki, kvant mexaniki və digər nəzəri hesablama üsulları ilə tədqiqi sistemin stabilləşmə xüsusiyyətlərini, dayanıqlılığını təmin edən qarşılıqlı təsirləri, onların hər birinin klasterin həndəsi və elektron quruluşunun, eləcə də fiziki-kimyəvi xassələrinin müəyyənləşməsində rolunu aydınlaşdırmağa imkan verə bilər.

2. Hesablama üsulu

Az sayda atomlardan təşkil olunmuş nanoklasterlərin elektron və fəza quruluşunun nəzəri üsullarla öyrənilməsi keçən əsrin ortalarında Hartre tərəfindən təklif olunmuş,

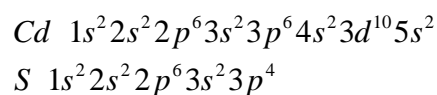
Fok tərəfindən elektronun spini nəzərə alınmaqla daha da təkmilləşdirilmiş, çoxatomlu sistemlər üçün riyazi həllini Rutan tərəfindən irəli sürülmüş LCAO (Linear Combination of Atomic Orbitals) yanaşması ilə tapmış, öz-özünə qərarlaşmış sahə-SCF (Self-Consistent Field) yaxınlaşmasına əsaslanaraq bilər. SCF-nin qeyri-empirik variantlarında Hartre-Fok-Rutan tənlikləri sonuna qədər analitik həll edilməyə çalışılır. Çoxatomlu molekulların hesablanması zamanı meydana çıxan ən böyük çətinlik (molekulyar inteqralların hesablanması) nanoklasterlərin hesablanmasında da öz aktuallığını saxlasa da, klasterləri təşkil edən atomların növünün az olması və simmetriya elementlərinin mövcudluğu bir sıra əlverişli məqamlar yaradır. Bərk cismin lokal quruluşlarının xüsusiyyətlərini nəzərə almağa imkan verən və zona nəzəriyyəsinin gücsüz olduğu bəzi məsələlərin həllində diqqətə layiq uğurlar qazanılmasına səbəb olan klaster metodlarında bu öz təsdiqini tapmışdır[4-6]. Bu metodlarla hesablama aparmağa imkan verən proqramlar paketləri mütəmadi təkmilləşdirilir və daha böyük obyektlərə tətbiq imkanları hesablama texnikasının inkişafı ilə paralel olaraq artır. Lakin istər molekulların istərsə də digər çoxelektronlu sistemlərin hesablanmasında qazanılan əksər uğurlar yarımempirik kvant kimyəvi metodlar sayəsində mümkün olmuşdur.

Yarımempirik metodlarda ən ümumi empirik qanunauyğunluqlara əsaslanaraq XFR tənliklərini sadələşdirən yaxınlaşmalardan istifadə edilir. Yarımempirik metodlardan ən geniş yayılanları diferensial örtmənin – DO-nun (Differential Overlap) müxtəlif orbitalar üçün nəzərə alınmaması metodlarıdır. Bütün valent elektronları nəzərə almaqla eyni atoma aid orbitaların diferensial örtməsini nəzərə almayan CNDO (Complete Neglect of Differential Overlap), qismən nəzərə almayan İNDO (İnterme-

diate Neglect of Differential Overlap) metodlarının müxtəlif parametrləşmə sxeminə malik variantları yüzlərlə molekulun quruluş və xassələrini xarakterizə edən parametrləri təcrübi ölçmələrin xətalari dəqiqliyində hesablamağa imkan vermişdir [7]. Yarımempirik metodların bu ilkin variantlarının bəzi zəif cəhətlərinə malik olmayan, nəzəri cəhətdən daha ciddi əsaslandırılmış ikiatomlu diferensial örtmənin nəzərə alınmaması NDDO (Neglect of Diatomic Differential Overlap) metodları son illər istər molekulyar sistemlərin, istərsə də nanoklasterlərin nəzəri tədqiqində geniş istifadə edilir[8]. Elektron təbəqəsi *s, p, d* orbitallarda yerləşən elektronlardan təşkil olunmuş atomlar üçün kifayət qədər geniş empirik bazaya əsaslanan parametrləşmə sxeminə, onlarla atomdan ibarət molekulu hesablamaq üçün proqram təminatına malik MNDO (Modified Neglect of Diatomic Overlap) metodları CdS nanoklasterlərin kvant kimyəvi hesablanması üçün ən münasib vasitədir. Hesablamalar HyperChem.Realease 8.4 proqramlar paketinin nümayiş variantından istifadə edilməklə aparılmışdır.

3. Hesablama nəticələri və müzakirəsi

Kadmium-sulfidin iki atomlu molekulunun hesablanması üçün qurulan modeldə atomlararası məsafə 2.5 \AA götürülmüş və bu kvant-mexaniki optimallaşdırılan parametr qəbul edilərək öz-özünə qərarlaşma əməliyyatı aparılmışdır.



konfigurasiyalı iki atomdan ibarət bu sistemin valent elektron yaxınlaşmasında nəzərə alınan elektronlarının sayı 8 olmuşdur. Bu elektronlar 4 orbitalda yerləşir. Hesablamalarda nəzərə alınan orbitaların ümumi sayı on üçdür. Hesablama nəticəsində əldə edilən energetik parametrlər cədvəl 1-də verilmişdir. Cədvəllərdə $E_{\bar{a}}$ –

ümumi, E_r -rabitə, E_{ia} –izolə olunmuş atomların toplam, E_{ee} -elektron, E_{cc} -atom qalıqlarının qarşılıqlı təsir enerjisini göstərir.

MNDO/d metodunda S atomundan s, p_x, p_y, p_z , Cd atomundan $s, p_x, p_y, p_z, d_{z^2}, d_{xz}, d_{yz}, d_{x^2}, d_{xy}$ orbitallarından təşkil edilmiş 12 MO-ın enerjilərinin müqayisəli analizi nəticəsində bir çox orbitalların eyni enerjili olduğu müəyyəmləşmişdir. Sonuncu tutulmuş orbitalın enerjisi (HOMO) – 8.27 ev, ilk vakant orbitalın (VMO) enerjisi isə 2.60 ev olmuşdur.

Müxtəlif üsullarla əldə edilən CdS nanoklasterlərin arasında müstəvi quruluşa malik qapalı Cd₃S₃ altıbucaqlı şəklinə rast gəlinirdi müxtəlif təcrübi faktlarla təsdiqlənmişdir. Klasterin hesablama modeli atomların kovalent rabitələri nəzərə alınaraq qurulmuşdur. Kimyəvi rabitələrin və valent bucaqlarının həm mexaniki molekulyar, həm də kvant mexaniki metodlarla optimallaşdırılması bu quruluşun energetik cəhətdən əlverişli olduğunu təsdiq edir. Həm valent bucaqlarının, həm də kimyəvi rabitələrin qiymətləri bu quruluşun sterik gərginliyə malik olmadığını söyləməyə əsas verir. Digər qapalı klaster Cd₄S₄ şəklində seçilmişdir. Bu qapalı quruluşa aid valent bucaqlarının və valent rabitələrinin enerjinin minimumlaşdırılması yolu ilə optimallaşdırılmasının nəticələrinə görə valent bucaqlarından \angle S-Cd-S üçün 161.885°, \angle Cd-S-Cd üçün isə 108.143° qiymətləri alınmışdır. Kimyəvi rabitələrin uzunluğu üçün, Cd₃S₃ üçün alınan qiymətlərdən daha kiçik, 2.235Å⁰ əldə edilmişdir. Valent elektronlar yaxınlaşmasında nəzərə alınan elektronların ümumi sayı 32-dir. Bu elektronlar 52 orbitalın on altısını tutmaqla yerləşmişdir. Cədvəl 2-də bu quruluşun energetik parametrləri təqdim olunmuşdur. Rabitə enerjisinin 510.93 kkal/mol olması bu quruluşun da kifayət qədər stabil olduğunu söyləməyə əsas verir. Belə quruluşun

digər səciyyəvi xüsusiyyəti enerji səviyyələrinin biri birinə çox yaxın olmasıdır. İlk dörd orbitalın enerjisi -19.52 ev olmuşdur, sonrakı orbitalların enerji səviyyələri də, aralarında az bir fərq olan qruplar şəklindədir. Ümumiyyətlə, birinci və on altıncı HOMO orbitalların enerji fərqi 10 eV ətrafındadır. Deməli bu birləşmədə 32 elektronun yer aldığı enerji intervalı çox dardır və elektronların enerjilər fərqi azdır. Alınan bu nəticələr Cd₄S₄ birləşməsinin daha ətraflı kvant-mexaniki hesablanması zərurətini yaratmışdır. Bu səbəbdən bütün elektronların nəzərə alınması ilə qeyri-empirik hesablama aparılmışdır. 256 elektron nəzərə alınmaqla aparılan bu hesablamalarda cəmi 152 bazis funksiya təşkil edən 456 primitiv Gauss funksiyalarından istifadə edilmişdir. Hesablamaların nəticələri, eyni qaydada, orbital enerjilərinin qruplar təşkil etdiyini söyləməyə əsas verir. Bu ilk növbədə birləşmədə mövcud olan simmetriya xüsusiyyətləri ilə əlaqədardır və bu şəkildə quruluşa malik klasterlərin zona quruluşlarının meydana çıxmağa başladığını söyləməyə əsas verir. Klasterin az sayda atomlardan təşkil olunmasına baxmayaraq, atom orbitallarının örtməsi nəticəsində elektronların ayrı-ayrı atomlardakı enerji səviyyələri üst-üstə düşərək zolaqlar meydana çıxarır. Müxtəlif təbəqələrdə yerləşən, birləşmənin meydana çıxması ilə müxtəlif dərəcədə ümumiləşən elektronlar fərqi qruplarda yer alır və qrup içərisində eyni enerjiyə malik olurlar.

CdS nanoklasterinin elektron quruluşunu və energetik xüsusiyyətlərini tədqiq etmək üçün kubik quruluşlu müxtəlif sayda atomlardan təşkil olunmuş nanokristalların hesablama modelləri qurulmuşdur. Bütün hallarda primitiv kubik quruluşlara baxılmışdır. Tillərindəki atomların sayı 6 və 4 olmaqla 6³=216 və 4³=64 atomdan ibarət nanokristallara uyğun hesablama modelləri qurularkən atomlararası məsafənin 2.5Å⁰

və $2.55A^0$ olduğu iki variant götürülmüşdür. Hesablamalar kristalların simmetrik quruluşlarını pozmayan koordinatlara uyğun nöqtələrdə yerləşən nüvələrin dəyişməyən vəziyyətində

Cədvəl 1. CdS molekulunun energetik parametrləri (kkal/mol)

Enerji	MNDO/d	AM1	PM3	ZİNDO1
$E_{\ddot{u}}$	- 4907.443	- 4911.906	-4780.447	-7004.599
E_r	- 25.107	- 29.597	-32.095	-17.689
E_{ia}	- 4882.336	- 4882.336	-4748.352	-6986.909
E_{ee}	- 6470.259	- 6582.513	-6160.914	-8598.505
E_{cc}	1562.816	1670.607	1350.467	1593.906

Cədvəl 2. C_4S_4 klasterinin energetik parametrləri (kkal/mol)

Enerji	MNDO	AM1
$E_{\ddot{u}}$	- 20040.274	-19366.165
E_r	- 510.928	- 372.756
E_{ia}	- 19529.346	- 18993.409
E_{ee}	- 54390.623	- 53016.088
E_{cc}	34350.349	33649.923

Cədvəl 3. 216 atomdan ibarət CdS1 və CdS2 nanokristallarının energetik parametrləri. (kkal/mol)

Enerji	PM3	
$E_{\ddot{u}}$	- 526593.857	- 527129.668
E_r	- 13771.825	- 14307.637
E_{ia}	- 512822.032	- 512822.032
E_{ee}	- 15051130.334	- 14783552.567
E_{cc}	14524536.477	14256422.898

aparılmışdır. Bu quruluşlar qismən stereokimyəvi gərginliyə malikdir. Bununla bərabər ideal kristal quruluşun hesabına elektronların enerji səviyyələrinin qruplara bölünməsi də müşahidə edilmişdir. 216 atomdan təşkil olunmuş nanokristalların PM3 metodu ilə hesablanmalarının nəticələri cədvəl 3-də verilmişdir. Cədvəl 3-də CdS1 ilə atomlararası məsafə $2.5 A^0$, CdS2 ilə isə $2.55A^0$ olan variantlar işarə edilmişdir. Hər iki halda elektronların enerji səviyyə

yələrinin qruplar əmələ gətirdiyi aşkar edilmişdir. Qruplar daxilində elektronların enerjilərin bir-birindən az da olsa fərqlənməsi atomların kristalın müxtəlif hissələrində müxtəlif əhatəyə malik olması ilə izah edilə bilər. Müxtəlif qruplara aid orbital enerjilərinin fərqli elektron qruplarına aid olduğunu söyləmək olar.

Nanokristalların hədəsi quruluşunun optimallaşdırılması stereokimyəvi gərginliyi aradan qaldırmaqla yanaşı onun simmetriyasını da qismən pozur. Elektron qruplarının və qrup daxili paylanmaların nanokristalın simmetriya xassələrindən asılı olaraq dəyişdiyi müşahidə olunmuşdur. Nanokristalların simmetriya xüsusiyyətlərindən və ölçülərindən asılı olaraq baş verən bu dəyişikliklərin onların fiziki-kimyəvi xassələrində əks olunacağını söyləmək mümkündür.

ƏDƏBİYYAT

1. J.Zhang, L.Sun, S.Liao, C.Yan. Solid State Commun. 124, 45, 2002
2. А.С.Ворох, А.А.Ремпель, Физ. тверд. тела, 49, 1, 143, 2007
3. O.Conde, A.G.Rolo, MJM.Gome, C.Riccoleau, DJ. Barber. J.Cryst. Growth 247, 371, 2003
4. Губанов В.А. Полуэмпирические методы молекулярных орбиталей в квантовой химии, М., Наука, 385, 1983
5. Губанов В.А.,Ивановский А.Л.,Рыжков М.В. Квантовая химия в материаловедении, 335, 1987. 6. Dorsett H.,White A.Overview of molecular modelling and ab-initio molecular orbital methods suitable for use with energetic materials // DSTO Aeronautical and Maritime Research Laboratory. Australia, 2000
7. Nəbiyev N.S., Yarımempirik kvant kimyəvi metodlar. 68., Bakı , 2000.
8. Романова Т.А.,Краснов П.О.,Качин С.В, Аврамов П.В. Теория и практика компьютерного моделирования нанообъектов. Красноярск: КГТУ, 2002. (Мультимедийное издание)