

## FİZİKA

PACS: 81.07.-b, 07.05.Tp, 03.67.Lx.

TİTAN DİOKSİD NANOHISSƏCİYİNİN  
MODELLƏŞDİRİLMƏSİ VƏ TƏDQIQI

M.Ə.RAMAZANOV, A.Q.HƏSƏNOV, F.H.PAŞAYEV, İ.S.ƏHMƏDOV

*Bakı Dövlət Universiteti*  
*nanomaterials@bsu.az*

*Titan dioksid ( $\text{TiO}_2$ ), nanohissəciyinin nəzəri vizual modeli qurulmuşdur. Bu model əsasında Xartri-Fok-Rutan metodu ilə kompüter hesablamaları aparılmışdır. Molekulyar orbitallar nanohissəciyə daxil olan atomların atom orbitallarının xətti kombinasiyaları şəklində axtarılmışdır.*

*Atom orbitalları olaraq Ti atomlarının  $1s$ -,  $2s$ -,  $2p_x$ -,  $2p_y$ -,  $2p_z$ -,  $3s$ -,  $3p_x$ -,  $3p_y$ -,  $3p_z$ -,  $3d_x^2$ -,  $3d_y^2$ -,  $3d_z^2$ -,  $3d_{xy}$ -,  $3d_{xz}$ -,  $3d_{yz}$ -,  $4s$ -,  $4p_x$ -,  $4p_y$ -,  $4p_z$ -, O atomlarının  $1s$ -,  $2s$ -,  $2p_x$ -,  $2p_y$ -,  $2p_z$ - orbitallarından istifadə edilmişdir. Atom orbitalları kimi Gauss funksiyalarından istifadə olunmuşdur. Naməlum xətti kombinasiya əmsalları XFR tənlikləri həll olunaraq tapılmışdır. Hesablamalar nəticəsində nanohissəciyin orbital enerjiləri, ionlaşma potensialı, tam elektron enerjisinin qiymətləri, nanohissəciyə daxil olan atomların effektiv yükləri hesablanmışdır. Hesablamaların nəticələri göstərir ki, Titan dioksid nanohissəciyi möhkəm, nuklefil və stabil geniş zolaqlı yarımkeçirici materialdır. ( $\text{TiO}_2$ ), nanohissəciyinin şüalandıracağı fotonun dalğa uzunluğu  $\lambda = 385,19 \text{ nm}$  - dir.*

**Açar sözlər:** Nanotexnologiya, kompüter modelləşdirmə, kvantmexaniki hesablama

Titanium oksid əsasən fotokatalitik maddə kimi boyaların tərkibində işlədilir. Bu birləşməyə maraq nanotexnologiyanın inkişafı ilə əlaqədar olaraq daha da artmışdır. Belə ki, titanium oksidin nanohissəcikləri onun fotokatalitik xassəsini daha da yaxşılaşdırdığından son zamanlar praktikada tətbiqi xeyli dərəcədə genişləndirilmişdir. Hal-hazırda titanium oksid nanohissəcikləri UB şüalara davamlı materialların - kimyəvi liflərin, plastmas materialların, mətbəə boyalarının, örtüklərin, fotokatalitik maddələrin – özü-özünü təmizləyən şüşələrin, keramik materialların, antibakterial maddələrin, hava və su təmizləyicilərinin tərkibində, kosmetika vasitələrinin – günəşdən qorunmaq üçün olan kremlərin, təbii nəmliyə davamlı maddələrin, ağardıcı kremlərin, dərinin təbii

halını qoruyan kremlərin, makiyaj pudralarının, qatıq-süd məhsullarının təmizləyicilərinin, kağız sənayesi məhsullarının tərkibində işlədilir. Nanotexnoloji metodların – səth spektroskopiyasının, skanedici elektron mikroskopiyasının, yüksək sürətli impuls lazer spektroskopiyasının, atom qüvvət mikroskopunun vasitəsilə TiO<sub>2</sub> nanohissəciklərinin struktur quruluşu daha dərindən tədqiq edilməyə başlanmışdır. Kvant mexanikası hesablamalarına əsaslanaraq titanium oksid nanohissəciklərinin daha mükəmməl formalarını almağa cəhd edirlər [1]. Əsas məsələ titanium oksid nanohissəciklərinin işığa həssaslığını artırmaqdır. Bundan başqa məlum olmuşdur ki, titanium oksid nanohissəciklərinin ölçüləri azaldıqca göy metilənin titanium oksid tərkibli suspension məhlulda səthə adsorbsiya olunma dərəcəsi xeyli artır [2]. Bu effekt titanium oksid nanohissəciklərinin quruluşunun atomar səviyyədə öyrənilməsinə tələb edir. Titanium oksid nanohissəciklərinin nəzəri məsələləri bir sıra tədqiqatlarda geniş öyrənilmişdir [3]. Məsələn, məlum olmuşdur ki, həyacanlaşmış CdSe kvant nöqtələrindən TiO<sub>2</sub> nanohissəciklərinə elektronların injeksiyasını, onun ölçülərini tənzimləməklə asanlıqla modulyasiya etmək olur. Hissəciklər arası elektron ötürülməsinin sürətini 10<sup>7</sup> tərtibdən 10<sup>10</sup> s<sup>-1</sup> yüksəltmək üçün CdSe nanohissəciklərinin diametrini 7,5 nm-dən 2,4 nm-ə qədər azaltmaq lazımdır [4]. Odur ki, nanohissəciklərin quruluşunun, xassələrinin və onlarda yaranan kvant effektlərinin nəzəri metodlarla öyrənilməsi mühüm əhəmiyyət kəsb edir. İndi kompüter modelləşdirilməsi metodları bu sahədə ən çox tətbiq edilən üsullardandır [10]. Titan dioksid nanohissəciklərinin elektron quruluşunun kvantmexaniki metodlarla öyrənilməsinin böyük əhəmiyyəti vardır [5, 7]. Təqdim olunan işdə titan dioksid nanohissəciyinin elektron quruluşu və xassələri Xartri-Fok-Rutan (XFR) metodu ilə öyrənilmişdir.

#### **İstifadə olunan metod**

XFR metoduna görə molekul daxilində elektronun halı U<sub>i</sub>-molekulyar orbitalları adlanan birelektronlu dalğa funksiyası ilə təsvir olunur. U<sub>i</sub>-lər molekuldakı atomların χ<sub>q</sub> atom orbitallarının xətti kombinasiyaları şəklində axtarılır [5-7]:

$$U_i = \sum_q c_{qi} \chi_q \quad (1)$$

X<sub>q</sub> atom orbitalları məlum hesab olunur. C<sub>qi</sub> naməlum əmsalları XFR tənliklərinin həllindən tapılır. Bu tənlikləri matris formasında aşağıdakı kimi yazmaq olar:

$$FC = ESC \quad (2)$$

Burada E-elektronların orbital enerjiləri, S- χ<sub>p</sub> və χ<sub>q</sub> atom orbitalları arasında örtmə matris elementləri, C-naməlum əmsallar matrisidir. F-Fok operatorunun matris elementləridir və onlar C naməlum kəmiyyətlərindən asılı olur. Unitar çevrilmə vasitəsilə (2) ümumiləşmiş məxsusi qiymətlər tənliyini adi məxsusi qiymətlər tənliyinə gətirmək olar. Hesablamalar aparmaqla ε<sub>i</sub>-orbital enerjiləri və C<sub>qi</sub> əmsallarının qiymətləri tapılır. C<sub>qi</sub>-əmsallarının qiymətləri əsasında

molekulyar orbitalların analitik ifadəsini almaq olar. Bu da nanoobyektlərin bir sıra parametrlərini hesablamaya imkan verir.  $\varepsilon_i$ -məxsusi qiymətləri əsasında Titan dioksid nanohissəciyi tam enerjisini, ionlaşma potensialının qiymətini, elektrik keçiriciliyini, möhkəmliyini və s. tədqiq etmək olar. Hesablamalar zamanı  $\chi_q$  atom orbitalları olaraq Ti atomlarından  $1s$ -,  $2s$ -,  $2p_x$ -,  $2p_y$ -,  $2p_z$ -,  $3s$ -,  $3p_x$ -,  $3p_y$ -,  $3p_z$ -,  $3d_{x^2}$ -,  $3d_{y^2}$ -,  $3d_{z^2}$ -,  $3d_{xy}$ -,  $3d_{xz}$ -,  $3d_{yz}$ -,  $4s$ -,  $4p_x$ -,  $4p_y$ -,  $4p_z$ -, O atomlarından isə  $1s$ -,  $2s$ -,  $2p_x$ -,  $2p_y$ -,  $2p_z$  - orbitalından istifadə edilmişdir. Atom orbitalları kimi Gauss funksiyalarından istifadə olunmuşdur [8]. Hesablamalar zamanı Mathcad, MS Excel və HyperChem proqramları (free) istifadə olunmuşdur.

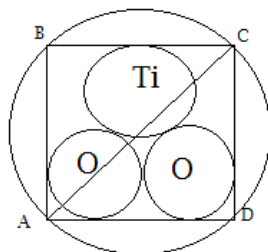
### **(TiO<sub>2</sub>)<sub>6</sub> nanohissəciyinin modelləşdirilməsi və kompüter hesablamaları**

İşdə (TiO<sub>2</sub>)<sub>6</sub> nanohissəciyinə baxılmışdır. Məlumdur ki, nanohissəciklərin quruluşu və xassələri nanohissəcikdə atomların sayı və ölçüsündən asılıdır. N sayda TiO<sub>2</sub> – dən ibarət olan nanohissəciyin ölçüsü

$$D = 2 * rh * \sqrt[3]{N} \quad (3)$$

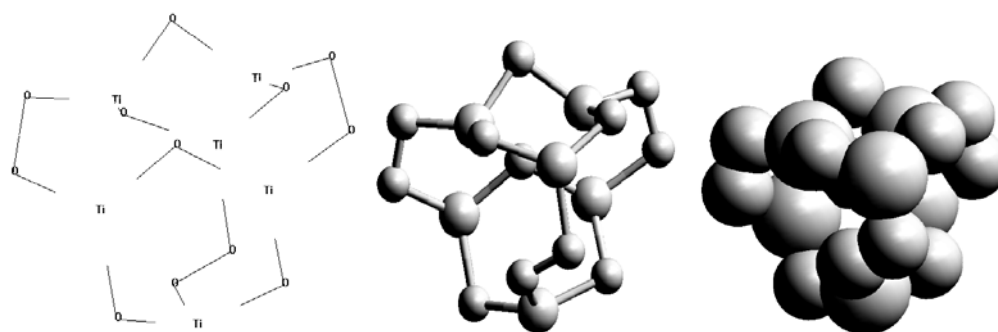
düsturu ilə hesablanabilir. Burada  $rh$  TiO<sub>2</sub> -ni daxilində saxlayan kürənin radiusudur. Şəkil 1-dən görüldüyü kimi təqribi olaraq  $rh = \frac{AC}{2} = \frac{\sqrt{AD^2 + DC^2}}{2}$

kimi təyin oluna bilər və  $AD=4*r_1$ ,  $DC=2*(r_1+r_2)$ -dir. Burada  $r_1$  – Ti atomunun,  $r_2$  – O atomunun kovalent radiusu,  $r_1=0.132$  nm,  $r_2=0.073$  nm, onda  $rh=0.252$  nm olar.  $N=6$  olduqda titan dioksid nanohissəciyin (3) düsturu ilə hesablanmış ölçüsü  $D=0.92$  nm alınır.



Şəkil 1.

Hesablamalar zamanı hər Ti atomundan 19 və hər O atomundan 5 olmaqla, cəmi  $(19*6)+(5*12) = 174$  atom orbitalından istifadə edilmişdir. (1) düsturu əsasında 174 sayda molekulyar orbital qurulmuşdur. (TiO<sub>2</sub>)<sub>6</sub> nanohissəciyin 228 sayda elektronu ən aşağı enerjili 114 enerji səviyyəsini doldurur. Şəkil 2-də (TiO<sub>2</sub>)<sub>6</sub> üçün seçilmiş fəza quruluşu verilmişdir.



Şək. 2.  $(\text{TiO}_2)_6$  nanohissəciyinin xətt, kürə - slindir və kürələrlə vizual modeli

Tam enerji = -5926.024382543 (a.v.)  
 Elektronların kinetik enerjisi = 5883.511010406 (a.v.)  
 Virial şərti (-V/T) = 2.0072

#### ATOMLARIN EFFEKTİV YÜKLƏRİ VƏ KOORDİNATLARI

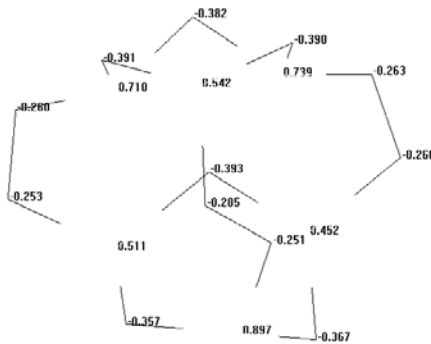
Z	Atomu	Yükü	Koordinatları (Anqstremlə)		
			x	y	z
1	22	0.542216	-3.56410738	-0.29297618	1.72116576
5	22	0.896664	-0.74458664	-1.07020746	4.95880150
6	22	0.511050	-0.13073315	2.11087546	3.98221852
8	22	0.452384	1.50098364	-0.52336588	2.57052028
14	22	0.710204	-1.59355654	2.29097338	1.72116576
15	22	0.739018	-0.53822152	-0.13971223	0.54990893
7	8	-0.393031	0.31103757	1.06153586	2.24188966
4	8	-0.253245	-1.16599732	3.86271115	3.85217182
9	8	-0.366992	1.11154810	-1.53717678	4.34405295
10	8	-0.356691	-1.09845384	0.93386218	5.36773997
11	8	-0.250548	-2.15448960	-1.83169438	3.66560420
12	8	-0.260116	1.57533310	-1.75123765	0.92628662
13	8	-0.262982	1.10373453	-0.94826207	-0.20800341
2	8	-0.284869	-3.30797431	-0.98391829	3.59049135
3	8	-0.259787	-1.37758767	4.15023413	2.41381666
16	8	-0.390931	-3.56410738	1.69800575	1.72116576
17	8	-0.382297	-0.66552867	1.79397756	0.00011448
18	8	-0.390048	-2.34152470	-1.11060784	0.36621561

#### Ahınmış nəticələrin təhlili

$(\text{TiO}_2)_6$  nanohissəciyinin 228 elektronu ən aşağı enerji səviyyəsindən başlayaraq iki-iki səviyyələrdə yerləşdirilir. Elektronlar tərəfindən tutulmuş ən yuxarı molekulyar orbitalın enerjisi  $\mathcal{E}_{VMO} = \mathcal{E}_{114} = -2.199590$  eV, ən aşağı boş

molekulyar orbitalın enerjisi isə  $\varepsilon_{ABMO} = \varepsilon_{115} = 1.027713$  eV. İonlaşma potensialının qiyməti:  $I_p = -\varepsilon_{YTMO} = 2.199590$  eV[7]. Qadağan olunmuş zonanın qiyməti  $\varepsilon_{ABMO} - \varepsilon_{YTMO} = 3.227303$  eV. Bu isə  $(TiO_2)_6$  nanohissəciyinin geniş zolaqlı yarımqeçirici material olduğunu göstərir. Möhkəmlik  $\eta = \frac{1}{2}(\varepsilon_{ABMO} - \varepsilon_{YTMO})$  düsturu ilə hesablanı bilər və  $\eta = 1.6136515$  eV.  $\eta > 1eV$  olduğundan  $(TiO_2)_6$  nanohissəciyi möhkəm material hesab olunur.  $\varepsilon_{ABMO}$  müsbət işarəli olduğuna görə  $(TiO_2)_6$  nanohissəciyinin nuklefidir.  $(TiO_2)_6$  nanohissəciyinin stabilliyi  $\Delta E((TiO_2)_6) = E_{(TiO_2)_6} - 6 \cdot E_{Ti} - 12 \cdot E_O$  düsturu ilə hesablanır. Burada  $\Delta E((TiO_2)_6)$   $(TiO_2)_6$  nanohissəciyinin stabilliyini müəyyən edən parametrdir.  $\Delta E((TiO_2)_6) > 0$  olduqda material qeyri-stabil,  $\Delta E((TiO_2)_6) < 0$  olduqda material stabil hesab olunur.  $E_{(TiO_2)_6} - (TiO_2)_6$  nanohissəciyinin,  $E_{Ti}$  - Ti-nin hesablanmış tam enerjisidir.  $E_{(TiO_2)_6} = -5926.024382543$  a.v.,  $E_{Ti} = -839.5874608$  a.v.,  $E_O = -73.66181291$  a.v. olduğundan,  $\Delta E((TiO_2)_6) = -4.557863021$  a.v.  $\Delta E((TiO_2)_6) < 0$  olduğundan  $(TiO_2)_6$  nanohissəciyi stabildir.  $(TiO_2)_6$  nanohissəciyinin şüalandıracağı fotonun dalğa uzunluğu  $\lambda = \frac{c \cdot h}{(\varepsilon_{ABMO} - \varepsilon_{YTMO}) \times 1,6 \times 10^{-19}} \times 10^9$  nm düsturu ilə hesablanır. Burada  $c = 3 \cdot 10^8$  m/san,  $h = 6,63 \times 10^{-34}$  C'san götürsək,  $\lambda = 385,19$  nm alınır.

$(TiO_2)_6$  nanohissəciyinin nəzəri vizual modeli qurulmuşdur. Bu model əsasında XFR metodu ilə kompüterdə hesablamalar aparılmışdır.  $(TiO_2)_6$  nanohissəciyinin orbital enerjiləri, ionlaşma potensialı, tam elektron enerjisinin qiymətləri, nanohissəciyə daxil olan atomların effektiv yükləri hesablanmış və molekulyar diaqramı qurulmuşdur (Şəkil 3). Hesablamaların nəticələri göstərir ki,  $(TiO_2)_6$  nanohissəciyi möhkəm, nuklefil və stabil geniş zolaqlı yarımqeçirici materialdır.  $(TiO_2)_6$  nanohissəciyinin şüalandıracağı fotonun dalğa uzunluğu  $\lambda = 385,19$  nm - dir.



Şəkil 3.  $(TiO_2)_6$  nanohissəciyə daxil olan atomların effektiv yükləri

## ƏDƏBİYYAT

1. Akira Fujishima, Xintong Zhang, Donald A. Tryk. TiO<sub>2</sub> Photocatalysis and Related Surface Phenomena. Surface Science Reports, Vol. 63, Issue 12, 15 December 2008, Pages 515–582
2. Nanping Xu , Zaifeng Shi , Yiqun Fan , Junhang Dong , Jun Shi , and Michael Z.-C. Hu. Effects of Particle Size of TiO<sub>2</sub> on Photocatalytic Degradation of Methylene Blue in Aqueous Suspensions. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1999, 38 (2), pp 373–379.
3. Filippo DeAngelis, Cristiana Di Valentin, Simona Fantacci, Andrea Vittadini, and Annabella Selloni. Theoretical Studies on Anatase and Less Common TiO<sub>2</sub> Phases: Bulk, Surfaces, and Nanomaterials Chemical Reviews, June 13, 2014 Article ASAP).
4. István Robel , Masaru Kuno , and Prashant V. Kamat . Size-Dependent Electron Injection from Excited CdSe Quantum Dots into TiO<sub>2</sub> Nanoparticles. *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, 129 (14), pp 4136–4137
5. Вьюрков В.В., Орликовский А.А., Семенихин И.А., Негров Д.В. Озерин А.Ю. Свинцов Д.А. Математическое и компьютерное моделирование наносистем. Учеб. пособие, М.: ОАО «Можайский полиграфический комбинат» 2011, 152с.
6. Həsənov A.Q. Qrafenin riyazi modelləşdirilməsi və kompüter tədqiqi. BDU-nun xəbərləri, №2, 2011, s.171-179.
7. Минкин В.И., Симкин Б.Я., Миняев Р.М. Теория строения молекул, Ростов на/Д: Феникс, 2010, 560 с.
8. Дегтяренко Н.Н. Специальные разделы квантово-механических методов расчетов свойств кластеров и наноматериалов: учебное пособие. М.: МИФИ, 2008. – 156 с.
9. Clifford Y. Tai, Bor-Yuan Hsiao, Hsien-Yi Chiu. Preparation of Spherical Hydrous-Zirconia Nanoparticles by Low Temperature Hydrolysis in a Reverse Microemulsion. Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 237 (2004) 105–111.
10. Wu Hongbin, Wang Lai-Sheng. Electronic Structure of Titanium Oxide Clusters: TiO<sub>y</sub> (y=1–3) and (TiO<sub>2</sub>)<sub>n</sub> (n=1–4), *J. Chem. Phys.* 1997, v. 107, p. 20.

## МОДЕЛИРОВАНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ НАНОЧАСТИЦЫ ДИОКСИД ТИТАНА

М.А.РАМАЗАНОВ, А.Г.ГАСАНОВ, Ф.Г.ПАШАЕВ, И.С.АХМЕДОВ

### РЕЗЮМЕ

Построена теоретическая визуальная модель наночастицы (TiO<sub>2</sub>)<sub>6</sub>. На основе этой модели проведены компьютерные вычисления с методом Хартри-Фока-Ругана (ХФР). Молекулярные орбитали представлены в виде линейной комбинации атомных орбиталей атомов наночастицы. В качестве атомных орбиталей использованы 1s-, 2s-, 2p<sub>x</sub>-, 2p<sub>y</sub>-, 2p<sub>z</sub>-, 3s-, 3p<sub>x</sub>-, 3p<sub>y</sub>-, 3p<sub>z</sub>-, 3d<sub>x</sub><sup>2</sup>-, 3d<sub>y</sub><sup>2</sup>-, 3d<sub>z</sub><sup>2</sup>-, 3d<sub>xy</sub>-, 3d<sub>xz</sub>-, 3d<sub>yz</sub>-, 4s-, 4p<sub>x</sub>-, 4p<sub>y</sub>-, 4p<sub>z</sub>-орбитали атомов Ti, 1s-, 2s-, 2p<sub>x</sub>-, 2p<sub>y</sub>-, 2p<sub>z</sub>- орбитали атомов O типа функций Гаусса. Численные значения неизвестных коэффициентов линейной комбинации найдены решением уравнений ХФР. В результате расчетов вычислены орбитальные энергии, потенциал ионизации, полная электронная энергия, эффективные заряды атомов наночастицы (TiO<sub>2</sub>)<sub>6</sub>. Результаты расчетов показывают, что наночастицы (TiO<sub>2</sub>)<sub>6</sub> является жестким, нуклеофильным, устойчивым и широко полосным полупроводящим материалом. Длина волны фотона излучения наночастиц (TiO<sub>2</sub>)<sub>6</sub> равна  $\lambda = 385,19$  нм.

**Ключевые слова:** нанотехнология, компьютерное моделирование. квантовомеханическое вычисление

## MODELING AND INVESTIGATION OF TITANIUM DIOXIDE NANOPARTICLE

M.A.RAMAZANOV, A.G.HASANOV, F.H.PASHAYEV, I.S.AHMADOV

### SUMMARY

The theoretical visual model was constructed for nanoparticle  $(TiO_2)_6$ . This model has been investigated by Hartree - Fock - Roothaan (HFR) method. Molecular orbitals are represented as a linear combination of atomic orbitals of the atoms of the nanoparticle. As atomic orbitals  $1s$ -,  $2s$ -,  $2p_x$ -,  $2p_y$ -,  $2p_z$ -,  $3s$ -,  $3p_x$ -,  $3p_y$ -,  $3p_z$ -,  $3dx^2$ -,  $3dy^2$ -,  $3dz^2$ -,  $3dxy$ -,  $3dxz$ -,  $3dyz$ -,  $4s$ -,  $4p_x$ -,  $4p_y$ -,  $4p_z$ - atomic orbitals of Ti, and  $1s$ -,  $2s$ -,  $2p_x$ -,  $2p_y$ -,  $2p_z$ - atomic orbitals of O were used. Gauss functions were used as atomic orbitals. The numerical values of the unknown coefficients of the linear combination are found by the solution of HFR equations. The orbital energies, potential ionization, the total electronic energy, the partial charge of atoms of  $(TiO_2)_6$  nanoparticle were calculated. The results of calculations show that  $(TiO_2)_6$  nanoparticles are tough, nucleophile, stable, and large striped semiconductive materials. The wavelength of the radiation photon of  $(TiO_2)_6$  nanoparticles is  $\lambda = 385,19$  nm.

**Key words:** Nanotechnology, computer modeling, quantum mechanical calculations.

*Redaksiyaya daxil oldu. 15.09.20-cü il*

*Çapa imzalandı. 26.11.2014-cü il*