

UOT 539.19.01

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

DƏMİR TƏRKİBLİ NANOHISSƏCİKLƏRİN SİXLİQ FUNKSIONALI NƏZƏRİYYƏSİ İLƏ RİYAZİ MODELƏŞDİRİLMƏSİ

M.Ə.RAMAZANOV, A.Q.HƏSƏNOV,
F.H.PAŞAYEV, M.R.VAHABOVA

Bakı Dövlət Universiteti
hasanovarzman@hotmail.com

İşdə Fe_{13} və $(Fe_3O_4)_3$ nanohissəciklərinin elektron quruluşu sıxlıq funksionalı nəzəriyyəsi ilə tədqiq olunmuşdur. Molekulyar orbitallar nanohissəciyin atomlarının atom orbitallarının xətti kombinasiyaları şəklində axtarılmışdır. Atom orbitalları olaraq Fe atomlarından $1s$ -, $2s$ -, $2p_x$ -, $2p_y$ -, $2p_z$ -, $3s$ -, $3p_x$ -, $3p_y$ -, $3p_z$ -, $3d_{x^2}$ -, $3d_{y^2}$ -, $3d_{z^2}$ -, $3d_{xy}$ -, $3d_{xz}$ -, $3d_{yz}$ -, $4s$ -, $4p_x$ -, $4p_y$ -, $4p_z$ - və O atomlarının hər birindən $1s$ -, $2s$ -, $2p_x$ -, $2p_y$ -, $2p_z$ - atom orbitallarından istifadə edilmişdir. Atom orbitalları kimi Gauss funksiyalarından istifadə olunmuşdur. Xətti kombinasiyanın naməlum əmsalları molekulyar orbitallar metodunun tənlikləri həll olunaraq tapılmışdır. Hesablamalar nəticəsində Fe_{13} və $(Fe_3O_4)_3$ nanohissəciklərinin orbital enerjiləri, ionlaşma potensialı, tam elektorn enerjisinin və atomların effektiv yüklərinin qiymətləri hesablanmışdır. Hesablamaların nəticələri göstərir ki, Fe_{13} nanohissəciyi yumşaq, elektrofil, stabil və ensiz zolaqlı yarımkeçirici materialdır və şüalandıra biləcəyi fotonun dalğa uzunluğu $\lambda = 683,35$ nm -dir. $(Fe_3O_4)_3$ nanohissəciklər isə yumşaq, elektrofil, stabil və ensiz zolaqlı yarımkeçirici materiallardır. Şüalandıra biləcəyi fotonun dalğa uzunluğu $\lambda = 419,48$ nm -dir.

Açar sözlər: Nanotexnologiya, kompüter modelləşdirmə, kvantmexaniki hesablama.

Nəzəri metodologiya

Dəmir tərkibli nanohissəciklər öz xassələrinə görə geniş tətbiq sahələrinə malikdir [1, 2, 3, 4, 5]. Bu nanohissəciklər tibdə, sənayedə və müdafiə sənayesində geniş istifadə oluna bilər. Buna görə də dəmir tərkibli nanohissəciklərin elektron quruluşunun kvantmexaniki metodlarla öyrənilməsinin böyük əhəmiyyəti vardır. İşdə Fe_{13} və $(Fe_3O_4)_3$ nanohissəciklərinə baxılmışdır.

Məlumdur ki, nanohissəciklərin quruluşu və xassələri nanohissəcikdə atomların sayı və ölçüsü ilə müəyyən olunur. N sayda eyni atomlardan ibarət olan nanohissəciyin ölçüsü

$$D = \sqrt[3]{\frac{6MN}{\pi\rho N_A}} \quad (1)$$

düsturu ilə müəyyən olunur [6, 7, 8]. Burada N – atomların sayı, M-atomun molyar kütləsi, ρ -materialın sıxlığı və N_A -Avaqadro ədədidir. N=13 sayda dəmir atomundan

ibarət nanohissəciyin (1) düsturu ilə hesablanmış ölçüsü $D \approx 0,67 \text{ nm}$ alınır. Onda 13 atomdan ibarət Fe_{13} nanohissəciyinin nəzəri modelini qurmaq olar (şəkil 1.).

$(\text{Fe}_3\text{O}_4)_n$ nanohissəciyindəki n -i hesablanmaq üçün isə

$$n = \left(\frac{R}{r_h} \right)^3 \quad (2)$$

düsturundan istifadə oluna bilər. Burada Fe_3O_4 birləşməsi radiusu $r_h = 2r_{\text{Fe}} + 3r_{\text{O}}$ kürə daxilində yerləşə bilər (Şəkil 2), $R=D/2$ və D – verilmiş ölçülü nanohissəcik hesab olunur, r_{Fe} və r_{O} dəmir və oksigen atomlarının kovalent radiuslarıdır: $r_{\text{Fe}} = 0,117 \text{ nm}$, $r_{\text{O}} = 0,073 \text{ nm}$ və $D = 1,3 \text{ nm}$ olduqda $n \approx 3$ alınır. $(\text{Fe}_3\text{O}_4)_3$ nanohissəciyindəki atomların sayı isə $N=21$ olur. Onda 9 dəmir və 12 oksigen atomlarından ibarət $(\text{Fe}_3\text{O}_4)_3$ nanohissəciyinin nəzəri vizual modelini də qurmaq olar (şəkil 3).

Təqdim olunan işdə Fe_{13} və $(\text{Fe}_3\text{O}_4)_3$ nanohissəciklərinin elektron quruluşu və xassələri Sıxlıq funksionalı nəzəriyyəsi (SFN) ilə öyrənilmişdir [9]. Molekulyar orbitalları qurmaq üçün atom orbitalları olaraq Fe atomlarından 1s-, 2s-, 2p_x-, 2p_y-, 2p_z-, 3s-, 3p_x-, 3p_y-, 3p_z-, 3dx₂-, 3dy₂-, 3dz₂-, 3d_{xy}-, 3d_{xz}-, 3d_{yz}-, 4s-, 4p_x-, 4p_y-, 4p_z- və O atomlarının hər birindən 1s-, 2s-, 2p_x-, 2p_y-, 2p_z- atom orbitallarından istifadə edilmişdir [10]. SFN metodu tətbiq olunmaqla Fe_{13} və $(\text{Fe}_3\text{O}_4)_3$ nanohissəciklərinin tam enerjisini, ionlaşma potensialının qiymətlərini hesablamaq, mexaniki, elektrik xassələrini və s. tədqiq etmək olar.

Kompüter hesablamaları

Kvantmexaniki hesablamalar nəticəsində Fe_{13} və $(\text{Fe}_3\text{O}_4)_3$ nanohissəciklərinin E – tam və ε_i – orbital enerjiləri, ionlaşma potensialı $I_p = -\varepsilon_{YTMO}$, qadağan olunmuş zonanın eni $E_g = \varepsilon_{ABMO} - \varepsilon_{YTMO}$, möhkəmliyi $\eta = \frac{1}{2}(\varepsilon_{ABMO} - \varepsilon_{YTMO})$, stabillik $\Delta E = E - \sum_A E_A$ parametrləri və şüalandıra biləcəyi fotonun dalğa uzunluğu $\lambda = \frac{c \cdot h}{(\varepsilon_{ABMO} - \varepsilon_{YTMO}) \times 1,6 \times 10^{-19}} \times 10^9 \text{ nm}$ düsturları ilə hesablanmışdır.

Burada ε_{YTMO} - elektronlar tərəfindən tutulmuş ən yuxarı molekulyar orbitalin enerjisi, ε_{ABMO} - ən aşağı boş molekulyar orbitalin enerjisi, E_A - sərbəst A atomunun enerjisi, $c = 3 \cdot 10^8 \text{ m/san}$, $h = 6,63 \times 10^{-34} \text{ C} \cdot \text{san}$. E_g - qadağan olunmuş zonanın qiyməti hesab olunur. $\eta < 1 \text{ eV}$ olduqda material yumşaq, $\eta > 1 \text{ eV}$ isə material möhkəm hesab olunur. $\Delta E < 0$ olduqda material stabil, $\Delta E > 0$ olduqda isə material qeyri-stabil hesab olunur.

Hesablamalar zamanı Fe_{13} nanohissəciyinin hər Fe atomundan 19 olmaqla 247 atom orbitalından istifadə edilmişdir. Fe_{13} nanohissəciyinin 338

sayda elektronu ən aşağı enerjili 169 enerji səviyyəsini doldurur. Elektronlar tərəfindən tutulmuş ən yuxarı molekulyar orbitalin enerjisi: $\varepsilon_{YTMO} = \varepsilon_{169} = -19,128505\text{eV}$. Ən aşağı boş molekulyar orbitalin enerjisi: $\varepsilon_{ABMO} = \varepsilon_{170} = -17,309346\text{eV}$. İşdə Fe_{13} nanohissəciyi üçün E_g -nin hesablanmış qiyməti $E_g = 1,819159\text{ eV}$.

Hesablamalar zamanı $(\text{Fe}_3\text{O}_4)_3$ nanohissəciyinin hər Fe atomundan 19, hər O atomundan 5 olmaqla cəmi 231 atom orbitalından istifadə edilmişdir. $(\text{Fe}_3\text{O}_4)_3$ nanohissəciyinin 330 sayda elektronu ən aşağı enerjili 165 enerji səviyyəsini doldurur. Elektronlar tərəfindən tutulmuş ən yuxarı molekulyar orbitalin enerjisi: $\varepsilon_{YTMO} = \varepsilon_{165} = -0,283249\text{eV}$. Ən aşağı boş molekulyar orbitalin enerjisi: $\varepsilon_{ABMO} = \varepsilon_{166} = 2,680267\text{eV}$. İşdə $(\text{Fe}_3\text{O}_4)_3$ nanohissəciyi üçün E_g -nin hesablanmış qiyməti $E_g = 2,963516\text{ eV}$.

Hesablamalar zamanı Mathcad, MS Office Excel və HyperChem proqramları istifadə olunmuşdur və nəticələr cədvəl 1, 2, 3, 4-də verilmişdir.

Cədvəl 1

Kompüter hesablamalarının nəticələri

N	Nano-hissəcik	E (a.v.)	ΔE (a.v.)	I_p (eV)	E_g (eV)	η (eV)	λ (nm)
1	Fe_{13}	-15955,96962	-476,5021978	19,128505	1.819159	0,9095795	683,35
2	$(\text{Fe}_3\text{O}_4)_3$	-11966,114	-360,70854	0,283249	2,963516	1,481758	419,48

Cədvəl 2

Fe_{13} nanohissəciyinə daxil olan atomların effektiv yükləri və koordinatları

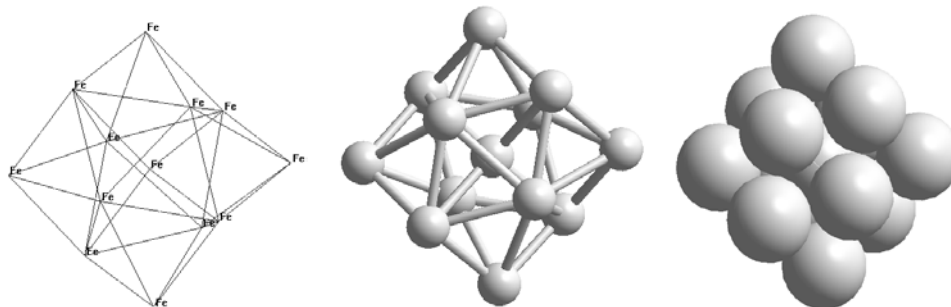
N-si	Fe atomları	Fe atomlarının effektiv yükləri	Koordinatları (anqsremlə)		
			x	y	z
1	26	-4,178224	-1,40415717	-2,13147577	1,02479914
2	26	-9,291094	-0,62932041	2,15799951	-0,08731853
3	26	-5,577328	1,04871849	0,96764701	1,02479914
4	26	-8,771844	-1,40415717	0,25214249	1,02479914
5	26	-9,816181	-0,00022984	0,00000447	0,00015045
6	26	9,67869	0,48179915	-1,6522928	-0,35176767
7	26	-2,538712	-0,12621829	0,43250945	-1,6979878
8	26	-6,767484	0,3019889	-1,03501471	1,97438264
9	26	-2,785631	-1,71475533	-1,10929515	-0,94339668
10	26	14,569809	2,04197433	-0,01369614	-0,94354218
11	26	8,382458	-2,32983842	1,04248208	-1,02469837
12	26	8,496135	2,32996431	-1,04241303	1,02461639
13	26	8,599405	1,404231933	2,13140092	-1,02483984

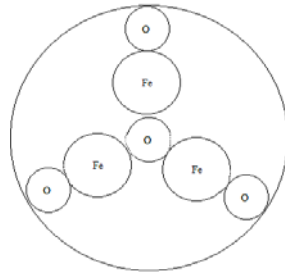
(Fe₃O₄)₃ nanohissəciyinə daxil olan atomların effektiv yükləri və koordinatları

Atomun N-si	Fe və O atomları	Fe və O atomlarının effektiv yükləri	Koordinatları (anqsremlə)		
			x	y	z
1	26	-10,009372	-2,73841103	-0,07558594	-0,00149402
4	26	-10,090909	-0,87608892	-1,31887304	-2,23442318
5	26	-9,816745	0,87953607	1,31617402	-2,23496019
7	26	8,122641	0,98135794	-2,55661509	0,00360015
9	26	-10,107354	-0,87832472	-1,30912371	2,23759339
11	26	8,04705	0,8782277	1,31756626	2,23255366
13	26	8,064963	2,73559208	0,07252166	-0,00175831
16	26	5,63192	-0,98433799	2,55483063	-0,00149402
21	26	5,888566	0	0	0
10	8	-1,989585	0,00484297	0,00091142	3,28795897
6	8	-1,999274	0,0070604	-0,00056622	-3,29083381
12	8	5,999454	2,65988134	1,02355229	1,64131793
2	8	-1,931309	-2,73841103	1,82442996	-0,00149402
14	8	-1,924958	0,07552361	-2,84992394	1,64788426
15	8	4,265062	-0,07797974	2,84963867	1,64226139
8	8	6,001516	2,73386193	-1,82247494	0,00966046
17	8	-2,001737	-0,07737377	2,8481647	-1,64516225
18	8	-2,001055	-2,66055446	-1,01907005	1,64597325
19	8	3,804686	2,66004972	1,01843183	-1,64798483
20	8	-1,949958	0,08014501	-2,85055185	-1,64313807
3	8	-2,0036	-2,65850162	-1,02564995	-1,64511177

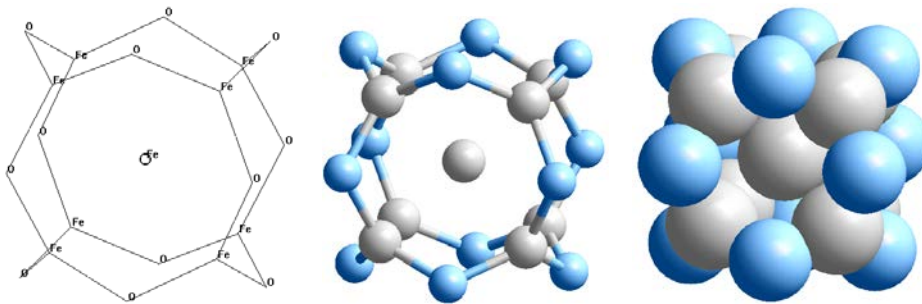
NƏTİCƏ

Fe₁₃ və (Fe₃O₄)₃ nanohissəciklərinin elektron quruluşu SFN ilə öyrənilmişdir. Hesablamaların nəticələri göstərir ki, Fe₁₈ nanohissəciyi yumşaq, elektrofil, stabil ensiz zolaqlı yarımkəçirici materialdır və şüalandıra biləcəyi fotonun dalğa uzunluğu $\lambda = 683,35 \text{ nm}$ -dir, (Fe₃O₄)₃ nanohissəciyi isə möhkəm, nuklefil, stabil ensiz zolaqlı yarımkəçirici materialdır və şüalandıra biləcəyi fotonun dalğa uzunluğu $\lambda = 419,48 \text{ nm}$ -dir.

Şək.1. Fe₁₃ nanohissəciyinin nəzəri modeli



Şək. 2. Fe_3O_4 birləşməsinin əzəri modeli



Şək. 3. $(Fe_3O_4)_3$ nanohissəciyinin nəzəri modeli

ƏDƏBİYYAT

1. Maharramov A.M., Ramazanov M.A., Alizade R.A., Asilbeyli P.B. Structure and Dielectric Properties of Nanocomposites on the Base of Polyethylene with Fe_3O_4 Nanoparticles Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures Vol. 8, No. 4, October - December 2013, p. 1447 – 1454.
2. Ahmadov I.S., Ramazanov M.A., Sienkiewicz A., Forro L. (2014) Uptake and Intracellular Trafficking of Superparamagnetic Iron Oxide Nanoparticles (Spions) in Plants. Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures Vol. 9, No. 3, July – September, p. 1149 – 1157.
3. Oleg V. Tolochko, Chul-Jin Choi, Albert G. Nasibulin, Katerina S. Vasilieva1, D.-W. Lee, D.Kim. Thermal Behavior of Iron Nanoparticles Synthesized by Chemical Vapor Condensation. Materials of Physics and Mechanics 13 (2012) 57-63.
4. German Salazar – Alvarez. Synthesis, Characterization and Applications Iron Oxide Nanoparticles. Doctoral thesis, Stockholm, Sweden, 2004.
5. Elliott J.A., Shibut Y. and Wales D.J. Global Minima of Transition Metal Clusters Described by Finnis–Sinclair Potentials: A comparison with semi-empirical molecular orbital theory. Philosophical Magazine Vol. 89, Nos. 34–36, 1–21 December 2009, 3311–3332.
6. Pashaev F.G., Gasanov A.G. and Mahmood A.T. The Study of Gold Nanoparticles in Basis of Slater Functions J. Nano. Adv. Mat. 2, No. 1, 35-41 (2014).
7. Ramazanov M.Ə., Həsənov A.Q., Paşayev F.H., Ali Tavfik Mahmood. Nanohissəciklərin bəzi parametrlərinin təyini haqqında, Azərbaycan kimya problemləri jurnalı, №4, s.432-436, 2014.
8. Liu X., Atwater M., Wang J., Huo O. Extinction Coefficient of Gold Nanoparticles with Different Sizes and Different Capping Ligands // Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 2007, v.58, No 1, p. 3-7
9. Федоров А.С., Сорокин П.Б. и др. Моделирование свойств электронной структуры ряда углеродных и не углеродных нанокластеров и их взаимодействия с легкими элементами, Новосибирск, 2006.

10. Минкин В.И., Симкин Б.Я., Миняев Р.М. Теория строения молекул, Ростов на/Д: Феникс, 2010, 560 с.

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ЖЕЛЕЗО СОДЕРЖАЩИЕ НАНОЧАСТИЦ С ТЕОРИИ ФУНКЦИОНАЛА ПЛОТНОСТЬЮ

М.А.РАМАЗАНОВ, А.Г.ГАСАНОВ, Ф.Г.ПАШАЕВ, М.Р.ВАГАБОВА

РЕЗЮМЕ

Исследовано электронное строение наночастиц Fe_{13} и $(Fe_3O_4)_3$ методом теории функционала плотности. Молекулярные орбитали представлены в виде линейной комбинации атомных орбиталей атомов наночастицы. В качестве атомных орбиталей использованы $1s$ -, $2s$ -, $2p_x$ -, $2p_y$ -, $2p_z$ -, $3s$ -, $3p_x$ -, $3p_y$ -, $3p_z$ -, $3d_{x^2}$ -, $3d_{y^2}$ -, $3d_{z^2}$ -, $3d_{xy}$ -, $3d_{xz}$ -, $3d_{yz}$ -, $4s$ -, $4p_x$ -, $4p_y$ -, $4p_z$ - орбитали атомов Fe, $1s$ -, $2s$ -, $2p_x$ -, $2p_y$ -, $2p_z$ атомов O. Численные значения неизвестных коэффициентов линейной комбинации найдены решением уравнений метода молекулярных орбиталей. В результате расчетов вычислены орбитальные энергии, потенциал ионизации, полная электронная энергия наночастицы Fe_{13} и $(Fe_3O_4)_3$. Результаты расчетов показывают, что наночастицы Fe_{13} являются мягкими, электрофильными и устойчивыми узко зонными полупроводящими материалами. Длина волны испускания наночастицы $\lambda = 683,35 \text{ nm}$. А наночастицы $(Fe_3O_4)_3$ являются твердыми, нуклеофильными и устойчивыми и узкозонными полупроводящими материалами. Длина волны испускания наночастицы $\lambda = 419,48 \text{ nm}$.

Ключевые слова: Нанотехнология, компьютерное моделирование, квантовомеханическое вычисление.

MATHEMATICAL MODELLING OF IRON CONTAINING NANOPARTICLES BY DENSITY FUNCTIONAL THEORY

M.A.RAMAZANOV, A.G.HASANOV, F.H.PASHAYEV, M.R.VAHABOVA

SUMMARY

The electronic structure of the Fe_{13} and $(Fe_3O_4)_3$ nanoparticles were investigated by density functional theory method. This is a variant of the molecular orbitals method. Molecular orbitals are represented as a linear combination of atomic orbitals of the atoms of the nanoparticle. As the atomic orbitals $1s$ -, $2s$ -, $2p_x$ -, $2p_y$ -, $2p_z$ -, $3s$ -, $3p_x$ -, $3p_y$ -, $3p_z$ -, $3d_{x^2}$ -, $3d_{y^2}$ -, $3d_{z^2}$ -, $3d_{xy}$ -, $3d_{xz}$ -, $3d_{yz}$ -, $4s$ -, $4p_x$ -, $4p_y$ -, $4p_z$ - of Fe atoms and $1s$ -, $2s$ -, $2p_x$ -, $2p_y$ -, $2p_z$ atomic orbitals of O atoms were used. The numerical values of the unknown coefficients of the linear combination are found by the solution of equations of the molecular orbitals method. The orbital energies, potential ionization, the total electronic energy of Fe_{13} and $(Fe_3O_4)_3$ nanoparticles were calculated. The results show that the Fe_{13} are soft, electrophile, the wavelength of emission of nanoparticle is $\lambda = 683,35 \text{ nm}$ and narrow band semi-conductive stable material and nanoparticle of $(Fe_3O_4)_3$ are strange, nucleophile, the wavelength of emission of nanoparticle is $\lambda = 419,48 \text{ nm}$ and narrow band semi-conductive stable material.

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

Redaksiyaya daxil oldu: 12.05.2015-ci il

Çapa imzalandı: 18.06.2015-ci il