

GÜMÜŞ SULFİD NANOHISSƏCİKLƏRİNİN RİYAZİ MODELLƏŞDİRİLMƏSİ VƏ TƏDQIQI

MƏHƏMMƏDƏLİ Ə. RAMAZANOV, ARZUMAN Q. HƏSƏNOV, FAİQ H. PAŞAYEV

Bakı Dövlət Universiteti, Azərbaycan, Z.Xəlilov küç., 23,

E-mail: hasanovarzuman@hotmail.com,

$(Ag_2S)_n$ nanohissəciklərinin elektron quruluşu molekulyar orbitallar metodunun variantlarından biri olan Genişlənmiş Hükkel metodu ilə tədqiq olunmuşdur. Molekulyar orbitallar nanohissəciyin atomlarının valent atom orbitallarının xətti kombinasiyaları şəklində axtarılmışdır. Xətti kombinasiyanın naməlum əmsalları molekulyar orbitallar metodunun tənlikləri həll olunaraq tapılmışdır. Hesablamalar nəticəsində $(Ag_2S)_n$ nanohissəciklərinin orbital enerjiləri, ionlaşma potensialı, tam elektron enerjisinin qiymətləri hesablanmışdır. $n = 2, 3, 4, 5, 6$ olan hallar üçün nəzəri tədqiqatlar aparılmışdır. Hesablamaların nəticələri göstərir ki, $n = 2, 3$ olduqda $(Ag_2S)_n$ nanohissəciyi möhkəm, $n = 4, 5, 6$ olduqda isə yumşaq elektrofil və stabil yarımkəçirici materiallardır.

Açar sözlər: nanotexnologiya, kompüter modelləşdirmə, kvantmexaniki hesablama.

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

UOT: 539.19.01

NƏZƏRİ METODOLOGİYA

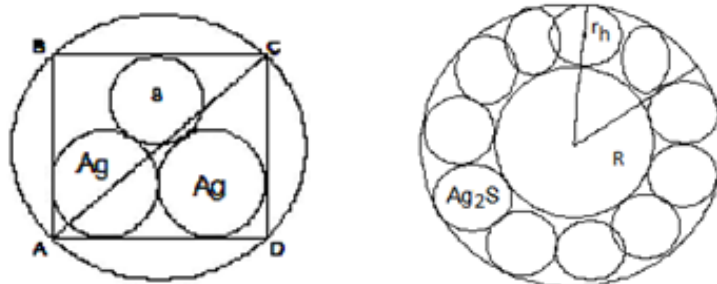
Gümüş sulfid $(Ag_2S)_n$ nanohissəcikləri öz xassələrinə görə geniş tətbiq sahələrinə malikdir [1]. Bu nanohissəciklər rəngləyiçi maddələrin, elektron sxemlərin və s. hazırlanmasında geniş istifadə oluna bilər. Nanohissəciklərin elektron quruluşunun kvantmexaniki öyrənilməsinin böyük əhəmiyyəti vardır [2, 3]. Bu işdə $(Ag_2S)_n$ nanohissəciklərinin elektron quruluşu kvantmexaniki tədqiq olunmuşdur. Məlumdur ki, nanohissəciklərin quruluşu və xassələri nanohissəcikdəki atomların sayı və ölçüsü ilə müəyyən olunur. Atomların sayını müəyyən etmək üçün isə müxtəlif üsullar mövcuddur. Ag və S atomlarının kovalent radiuslarının qiymətlərini bilərək ($r_{Ag}=0,134\text{nm}$, $r_S=0,102\text{nm}$) iki Ag və bir S atomlarının təqribi olaraq yerləşdiyi kürənin radiusunu şəkil 1-dən istifadə edərək təyin etmək olar. ΔACD -də $r=AC/2$. Bu düzbucaqlı üçbucaqda $AC = \sqrt{AD^2 + CD^2}$; $AD=4r_{Ag}$ və $CD \approx 2(r_{Ag}+r_S)$ götürmək olar. Beləliklə, $r=0,357$ nm alırıq. Nanohissəcikdəki atomların sayı təqribi olaraq $n = \left(\frac{R}{r}\right)^3$ düsturu

ilə hesablanı bilər. Burada R kürə formalı $(Ag_2S)_n$ nanohissəciyinin radiusu, r isə kürə formalı hesab olunan Ag_2S -nin radiusudur. $R=0,649$ nm olduqda, $n=6$ alınır və bütün gümüş və kükürd atomlarının sayı isə $N=18$ olar. n -dən asılı olaraq $(Ag_2S)_n$ nanohissəciklərinin nəzəri modelini qurmaq olar. Şəkil 2-də $n=6$ olan hal üçün $(Ag_2S)_6$ nanohissəciyinin modeli verilmişdir. Təqdim olunan işdə gümüş sulfid $(Ag_2S)_n$ nanohissəciyinin elektron quruluşu və xassələri Genişlənmiş Hükkel metodu ilə öyrənilmişdir

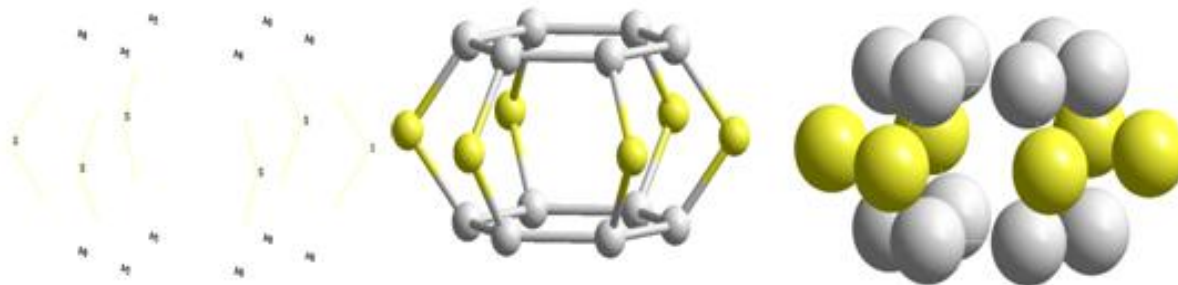
[4, 5]. Genişlənmiş Hükkel metodu molekulyar orbitallar (MO) metodunun sadə yarımempirik variantıdır. MO metodunda hesab olunur ki, molekulda hər bir elektron molekulda nüvələrin və digər elektronların yaratdığı müəyyən effektiv sahədə başqa elektronlardan asılı olmadan hərəkət edir. Molekulda elektronun halı molekulyar orbital adlanan birelektronlu dalğa funksiyası ilə təsvir olunur. Onlar çoxmərkəzli funksiyalardır. Belə ki, molekulyar orbitalların ifadəsinə elektronun müxtəlif atom nüvələrindən olan məsafələri daxil olur. Molekulyar orbitalların axtarılmasının müxtəlif variantları mövcuddur. Onlardan biri də U_i molekulyar orbitallarını molekulda daxil olan atomların atom orbitallarının xətti kombinasiyası şəklində axtarılması metodudur (MO LCAO yaxınlaşması) [7, 8]:

$$U_i = \sum_{q=1}^m c_{qi} \chi_q \quad (1)$$

burada C_{qi} - naməlum əmsallar, χ_q - isə bazis funksiyaları kimi seçilən atom orbitallarıdır. Molekulların elektron quruluşunun kvantmexaniki hesablamalarında adətən valent elektronların atom orbitallarını nəzərə almaqla kifayətlənilir. Atom orbitalları olaraq Gauss funksiyalarından istifadə olunmuşdur [5]. n -in hər bir qiyməti üçün MO metodunun tənlikləri həll olunaraq C_{qi} əmsalları və ε_i enerjiləri tapılmışdır. $n=6$ olan hal üçün orbital enerjilərin qiymətləri cədvəl 1-də verilmişdir. ε_i -lərin qiymətlərindən istifadə edərək $(Ag_2S)_n$ nanohissəciklərinin tam elektron enerjisini, ionlaşma potensialının qiymətlərini hesablamaq, mexaniki, elektrik, maqnit xassələrini və s. tədqiq etmək olar.



Şəkil 1. Ag_2S hissəciyi və sulfid $(Ag_2S)_n$ nəzəri modelləri.



Şəkil 2. $(Ag_2S)_n$ nanohisseyinin modelləri ($n=6, N=18$).

Cədvəl 1.

$(Ag_2S)_6$ nanohisseyi üçün orbital enerjilərin ϵ_i qiymətləri (a.v.)			
$i = 1, 2, \dots, 40$	$i = 41, 42, \dots, 80$	$i = 81, 82, \dots, 120$	$i = 121, 122, \dots, 162$
-20.750460	-13.022777	-10.778826	-3.568621
-20.750320	-13.005531	-10.778650	-3.568071
-20.646199	-13.005449	-10.405552	-3.475206
-20.564838	-12.944622	-10.199027	-3.474933
-20.564613	-12.944580	-9.055158	-3.169182
-20.477746	-12.671110	-8.878267	-3.074863
-14.802776	-12.670842	-8.517015	-2.168614
-14.655415	-12.563656	-8.516745	-2.167796
-14.589451	-12.563542	-8.282917	-1.988418
-14.589266	-12.440763	-8.282577	-1.406549
-14.559562	-12.440446	-8.060901	0.080675
-14.559357	-12.412270	-8.060765	0.081157
-14.483707	-12.367412	-7.871468	1.520197
-14.448351	-12.229629	-7.827384	3.226012
-14.448153	-12.229507	-7.751411	3.226506
-14.423784	-12.182045	-7.751356	3.302645
-14.423631	-12.182024	-7.731060	7.148456
-14.408189	-12.135542	-7.625200	7.584502
-14.265589	-12.135491	-7.624994	7.584693
-14.265419	-12.133106	-7.511059	9.122599
-14.221874	-12.066507	-7.511038	9.123298
-14.046000	-12.044165	-7.360955	13.054543
-14.045602	-12.044102	-7.340623	16.768745
-13.758052	-11.889147	-7.323359	16.771139
-13.733302	-11.888754	-7.323210	26.375535
-13.630178	-11.878882	-7.315710	26.377178
-13.547870	-11.855129	-7.273874	33.392652
-13.449192	-11.854934	-7.273634	33.394564
-13.349201	-11.850003	-7.254545	45.168993
-13.349171	-11.692513	-7.254394	45.175979
-13.329997	-11.624917	-7.091135	56.737670
-13.273384	-11.569060	-7.051483	56.740160
-13.250565	-11.568923	-7.051219	65.468229
-13.250489	-11.553907	-7.050118	65.473695
-13.236800	-11.553715	-7.000584	65.583026
-13.236776	-11.362231	-6.966450	66.913026
-13.140884	-11.362191	-6.082653	71.725167
-13.093611	-10.970448	-6.082408	71.726495
-13.093563	-10.928203	-5.653584	72.824883
-13.022821	-10.927960	-5.653470	109.847994
			147.321184
			177.710651

(Ag₂S)_n NANOHISSƏCİYİ ÜÇÜN HESABLAMALAR VƏ NƏTİCƏLƏRİN ANALİZİ

Hesablamalar nəticəsində (Ag₂S)_n nanohissəciyin orbital enerjiləri, ionlaşma potensialı, tam elektron enerjisinin qiymətləri hesablanmışdır. (Ag₂S)_n nanohissəciyinin elektronları ən aşağı enerji səviyyəsindən başlayaraq iki-iki səviyyələrdə yerləşdirilir. Elektronlar tərəfindən tutulmuş ən yuxarı molekulyar orbitalın enerjisi: ε_{HOMO} və ən aşağı boş molekulyar orbitalın enerjisi: ε_{LUMO} müəyyən edilmişdir. Nanohissəciyin ionlaşma potensialı: I_p=-ε_{HOMO}, qadağan olunmuş zonanın qiyməti E_g=ε_{LUMO}-ε_{HOMO} hesablanmışdır. (Ag₂S)₆ üçün qadağan olunmuş zonanın qiyməti E_g=1,143869eV alınmışdır. Bu da elmi ədəbiyyatdan məlum E_g=0,88-1,21eV [1] qiyməti ilə yaxşı uyğun gəlir. Bu isə (Ag₂S)_n nanohissəciyinin yarımkeçirici material olduğunu göstərir. Möhkəmlik

$\eta = \frac{1}{2} E_g$ və nanohissəciyinin şüalandıra biləcəyi fotonun dalğa uzunluğu $\lambda = \frac{c \cdot h}{1,6 \cdot E_g} \cdot 10^{28} \text{ nm}$ düsturu ilə hesablanı bilər. Burada h - Plank sabiti, c - işığın vaku-

umda sürətidir. λ-nı hesablayarkən, E_g-nin eV ilə qiymətlərindən istifadə olunur. η < 1eV olduqda yumşaq, η > 1eV olduqda isə möhkəm material hesab olunur. Hesablamalar nəticəsində (Ag₂S)₂ və (Ag₂S)₃ möhkəm, (Ag₂S)₄, (Ag₂S)₅ və (Ag₂S)₆ yumşaq materiallar olduğu müəyyən olunmuşdur. n = 2, 3, 4, 5, 6 hər bir qiyməti üçün ε_{LUMO} < 0 olduğuna görə, (Ag₂S)_n nanohissəcikləri elektrofildir. (Ag₂S)_n nanohissəciyinin stabilliyi

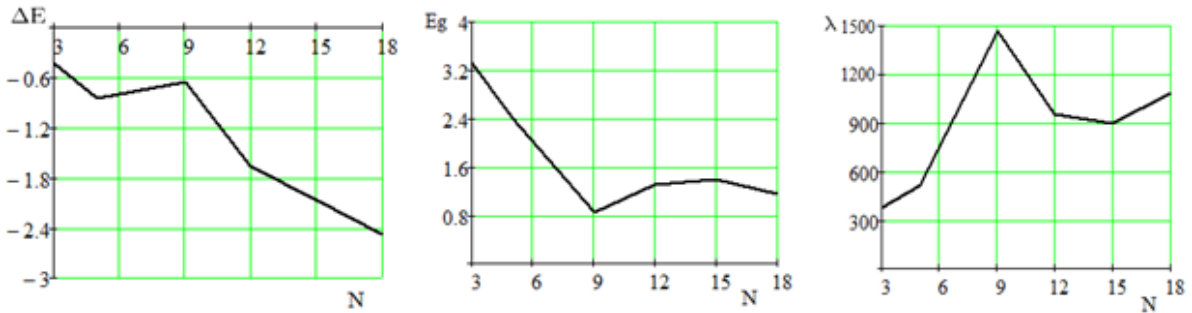
$$\Delta E((Ag_2S)_n) = E_{(Ag_2S)_n} - n \cdot (2 \cdot E_{Ag} + E_S)$$

düsturu ilə hesablanır. ΔE((Ag₂S)_n) > 0 olduqda material qeyri stabil, ΔE((Ag₂S)_n) < 0 olduqda material stabil hesab olunur. Tədqiq olunan nanohissəciklər stabil alınmışdır. (Ag₂S)₆ nanohissəciyinin orbital enerjisinin qiymətləri cədvəl 1-də verilmişdir. (Ag₂S)_n nanohissəcikləri üçün hesablamaların nəticələri cədvəl 2-də verilmişdir. Stabilləşmə parametrimin, qadağan olunmuş zonanın və şüalanan fotonun dalğa uzunluğunun qiymətinin nanohissəcikdəki atomların sayından (N) asılılıq qrafiklərini qura bilərik (şəkil 3).

Cədvəl 2.

(Ag₂S)_n nanohissəcikləri üçün alınmış nəticələr

Sıra N-si	Obyekt	ε _{HOMO}	ε _{LUMO}	Tam enerji E (a.v.)	Stabillik parametri ΔE (a.v.)	İonlaşma potensialı I _p (eV)	Qadağan olunmuş zonanın qiyməti E _g (eV)	Möhkəmlik parametri η (eV)	Şüalanan fotonun dalğa uzunluğu λ (nm)
1	Ag ₂ S	-11,479287	-8,14344	-13,74292863	-0,427184025	11,479287	3,335847	1,6679235	372,66
2	(Ag ₂ S) ₂	-10,944141	-8,532696	-27,47880518	-0,847315966	10,944141	2,411445	1,2057225	515,51
3	(Ag ₂ S) ₃	-9,175848	-8,329062	-40,60253209	-0,655298268	9,175848	0,846786	0,423393	1468,05
4	(Ag ₂ S) ₄	-10,480609	-9,182612	-54,91963975	-1,65666132	10,480609	1,297997	0,6489985	957,73
5	(Ag ₂ S) ₅	-10,521082	-9,132331	-68,64553839	-2,066815349	10,521082	1,388751	0,6943755	895,14
6	(Ag ₂ S) ₆	-10,199027	-9,055158	-82,36727321	-2,472805558	10,199027	1,143869	0,5719345	1086,77



Şəkil 3. Stabilləşmə parametrimin, qadağan olunmuş zonanın və şüalanan fotonun dalğa uzunluğunun qiymətinin nanohissəcikdəki atomların N sayından asılılığı

NƏTİCƏ

(Ag₂S)_n nanohissəciyinin elektron quruluşu Genişlənmiş Hükkel metodu ilə öyrənilmişdir. Nanohissəciklərin orbital enerjiləri, ionlaşma potensialı, tam elektron enerjisinin qiymətləri hesablanmışdır. Hesablamaların nəticələri göstərir ki, n = 2, 3 olduqda (Ag₂S)_n nanohissəcikləri möhkəm, n = 4, 5, 6 olduqda isə yumşaq elektrofil və sta-

bil yarımkeçirici materiallardır. Bu materiallar müxtəlif elektron sxemlərin hazırlanmasında istifadə oluna bilər.

Cədvəl 2-dən görüldüyü kimi, (Ag₂S)_n arasında ən stabili olan n=6 olduqda alınır. Nanohissəciklərin ölçüləri və kütlələri artdıqca, enerji səviyyələri arasında fərq azalır və qadağan olunmuş zonanın qiyməti də azalır Bu da kvantmexaniki təsəvvürlərə uyğun gəlir.

- [1] *Stanislav I. Sadovnikov, Yuliya V. Kuznetsova, Andrey A. Rempel.* Nano-Structures & Nano-Objects 7, 2016, 81-91.
- [2] *Abel M. Maharramov, Mahammadali A. Ramazanov, Arzuman G. Gasanov and Faig G. Pashaev.* Physical Science International Journal 10(3): 1-6, 2016.
- [3] *M.A. Ramazanov, F.G. Pashaev, A.G. Gasanov, A. Maharramov, A.T. Mahmood.* Chalcogenide Letters, V 11(7), 359, 2014.
- [4] *F.G. Pashaev, A.G. Gasanov and A.T. Mahmood.* J. Nano. Adv. Mat., V 2(1), 35, 2014.
- [5] *V.I. Minkin, B.Y. Simkin, R.M. Minyaev.* Theory of structure of molecule. Rostov at Don, Feniks, 2010.
- [6] *A.M. Magerramov, R.A. Alieva, F.G. Pashaev, A.G. Gasanov and et. all.* Journal of Dyes and Pigments, V 85, Issues 1-2, 1, 2010, pp.1-6.
- [7] *R.A. Alieva, F.G. Pashaev, A.G. Gasanov, K.T. Mahmudov.* Russian Journal of Inorganic Chemistry, 2009, Vol. 54, No. 9, pp. 1407-1411.
- [8] *A.S. Feodrov, P.B. Sorokin and etc.* Modeling of the properties of the electronic structure of some carbon and non-carbon nanoclusters and their interaction with light elements. Novosibirsk, 2006.

Mahammadali A. Ramazanov, Arzuman G. Gasanov, Faig G. Pashayev

**THE MATHEMATICAL MODELLING AND INVESTIGATION
OF SULFIDE SILVER NANOPARTICLES**

The electronic structure of the $(Ag_2S)_n$ nanoparticles were investigated by semi-empirical Generalized Hukkel method. This method is a variant of the molecular orbitals method. Molecular orbitals are represented as a linear combination of valence atomic orbitals of the atoms of the nanoparticle. The numerical values of the unknown coefficients of the linear combination are found by solution of equations of molecular orbitals method. The orbital energies, potential ionization, the total electronic energy of $(Ag_2S)_n$ nanoparticles were calculated. The results show that at $n=2$ and $n=3$ the $(Ag_2S)_n$ nanoparticles are hard and that at $n=4, 5$ and 6 are soft, electrophile and stable semiconducting materials.

Махаммадали А. Рамазанов, Арзуман Г. Гасанов, Фаиг Г. Пашаев

**МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ И ИСЛЕДОВАНИЕ
НАНОЧАСТИЦ СУЛЬФИДА СЕРЕБРА**

Исследовано электронное строение наночастицы $(Ag_2S)_n$ расширенным полуэмпирическим методом Хюккеля, являющимся одним из вариантов метода молекулярных орбиталей. Молекулярные орбитали представлены в виде линейной комбинации валентных атомных орбиталей атомов наночастицы. Численные значения неизвестных коэффициентов линейной комбинации найдены решением уравнений метода молекулярных орбиталей. В результате расчетов вычислены орбитальные энергии, потенциал ионизации, полная электронная энергия наночастицы $(Ag_2S)_n$. Результаты расчетов показывают, что при $n=2$ и $n=3$ наночастицы $(Ag_2S)_n$ являются жесткими и при $n=4, 5$ и 6 мягкими, электрофильными и устойчивыми полупроводящими материалами.

Qəbul olunma tarixi: 27.03.2017