МОДЕЛИРОВАНИЕ ЭЛЕКТРОННОГО СТРОЕНИЯ ВАЛЕНТНОЙ ЗОНЫ КАРБИНОПОДОБНЫХ 1D СИСТЕМ С ВОДОРОДОМ

Воинкова И.В.*, Байтингер Е.М.
Челябинский государственный педагогический университет,
пр. Ленина 69, Челябинск, 454080, Россия
**Fax: 7 (3512) 64-77-53 E-mail: mary@cspi.urc.ac.ru*

Введение

Задача выявления деталей электронного строения цепочечного (одномерного 1D) углерода с присоединенным водородом [1] имеет важное значение, поскольку в углеродсодержащих полимерах водород входит в структуру основной цепи. Качественно общая картина дисперсии электронов в валентной зоне соответствует дисперсии в карбине [2], который является третьей квазиодномерной формой углерода. В задачу данного исследования входит изучение особенностей зонного строения 1D углеродной системы, обусловленных присоединенным к цепи водородом.

Практическое применение 1D полимерные углеродсодержащие системы нашли, например, в качестве мембран в топливных элементах. Исследования в данном направлении могут привести к созданию более эффективного устройства для разделения химически связанного водорода. Известны также перспективы молекулярной электроники на основе квазиодномерных цепочек.

Для зонных расчетов, результаты которых обсуждаются в данном сообщении, использован полуэмпирический метод квазимолекулярной расширенной элементарной ячейки (КРЭЯ) [3]. Вычислена также плотность электронных состояний в валентной зоне углерод-водородной 1D системы.

Результаты и обсуждение

Моделировалась электронная структура линейной и зигзагообразной цепочек. Каждая КРЭЯ содержала 4 атома углерода, расстояние между которыми 0.128 нм. Производилось поэтапное заполнение всех 8 (в случае линейной цепи) или 4 (в случае зигзагообразной цепи) углеродных связей атомами водорода. Валентные углы в первом случае 90 °, а во–втором 120 °. Расстояния между атомами углерода и водорода во всех случаях составляли 0.109 нм. Период трансляции 4 атомной КРЭЯ вдоль направления оси цепи составлял d=0.512 нм для линейной и d=0.443 нм для зигзагообразной цепочек. Вдоль двух других направлений в декартовой системе координат периоды трансляций равны бесконечности.

На рис. 1 представлена зависимость зонной энергии *E (k)* от квазиимпульса *k* для валентных электронов в приведенной зоне Бриллюэна зигзагообразной цепочки (слева). Справа представлена дисперия этой же цепочки с одним атомом водорода. Начало отсчета энергии соответствует верхнему краю валентной зоны. Симметрия волновых функций в каждой из валентных подзон обозначена соответствующими буквами: s, p_x, π_1 и π_2. Ширина валентной полосы (19-21 эВ) и распределение электронов близи ее дна (s- и p_x– подзоны на рис. 1) идентичны во всех аллотропных формах конденсированного углерода [4]. Две нижние подзоны s, p_x, имеют σ-симметрию волновых функций (σ-подзоны). π_2-подзона определяется только вкладом p_z-компоненты волновой функции. Другая π-подзона (π_1) сформирована суперпозицией двух волновых p-функций: p_x и p_y. Обусловлено это взаимодействием с водородом. Наивысшая из валентных подзон H, которая обязана своим появлением присоединенному к цепи водороду, также имеет гибридные волновые функции s, p_x и p_y. Энергетическая щель E_g между валентной зоной и зоной проводимости разделяет H подзону на две части. Величина этой щели E_g зависит от количества водорода и места его присоединения к цепи.

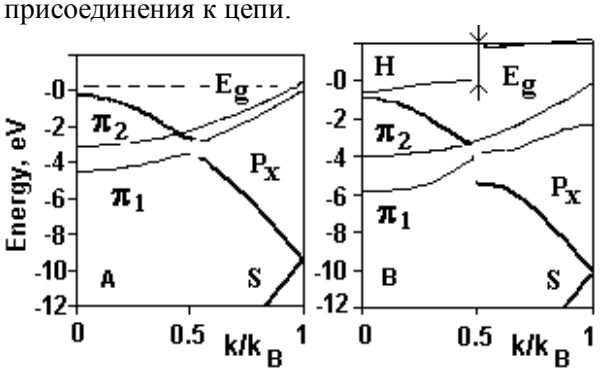

Рис. 1. Дисперсия энергии в верхней части валентной зоны углеродной одномерной зигзагообразной цепочки (слева, A) и она же с одним атомом водородом (справа, B). k_B соответствует краю зоны Бриллюэна для двухатомной цепочки.

Предположительно нижняя часть этой Н-подзоны частично заполняется электронами, заимствованными от водорода. Водород по отношению к углероду, как известно, проявляет донорные свойства.

Результаты расчета плотности состояний N (E) в валентной зоне представлены на рис. 2 для линейной и на рис. 3 для зигзагообразной цепочек с водородом. За начало отсчета энергии связи принят верхний край валентной полосы (см. рис. 1). Все зависмости N (E) нормированы на полное число валентных электронов.

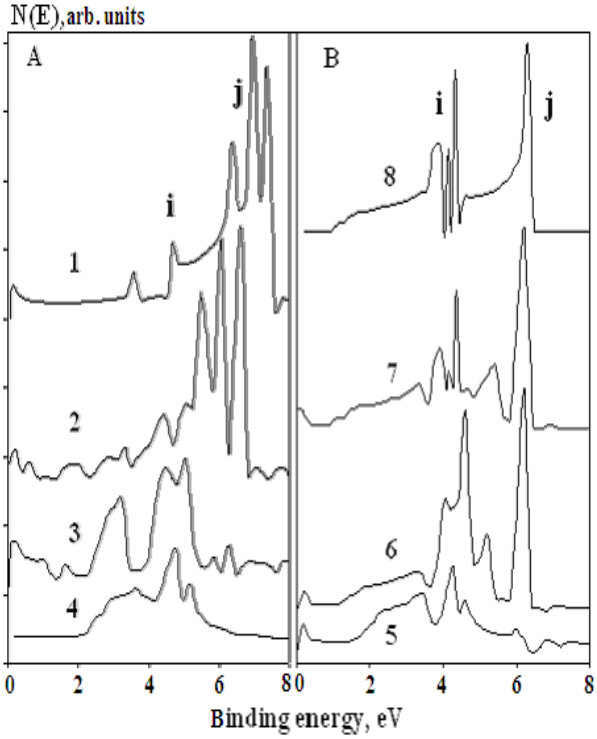

Рис. 2. Плотность состояний N(E) в верхней части валентной зоны (энергия связи < 8 эВ) линейной цепочки с прикрепленным водородом. Цифры 1–8 указывают количество атомов водорода, последовательно заполняющих углеродные связи с одной стороны цепочки (А), а затем и с противоположной (В). Буквы *i* и *j* определяют область повышенной плотности состояний при энергии связи ≈ 4 эВ (*i*) и ≈ 6 эВ (*j*).

Выбранный для анализа энергетический интервал (энергия связи 0-8 эВ) включает все основные особенности, присущие нижним краям π_1, π_2, Н-подзон, а также верхнему краю p_x– подзоны (или σ- подзоны). При энергиях связи, близких к ≈ 4 эВ (область *i* на рис. 2) локализован край Н- подзоны. Вблизи энергии связи 6 эВ (область *j*) наблюдаются особенности в плотности состояний, присущие π_1, π_2 –подзонам, а также p_x –подзоне. Относительный вклад в N (E) каждой из особенностей (*i* и *j*) перераспределяется в зависимости от числа присоединенного к цепи водорода.

Качественно похожая картина наблюдается и в случае моделирования зигзагообразной цепи (см. рис. 3), когда валентные углы составляют 120 °.

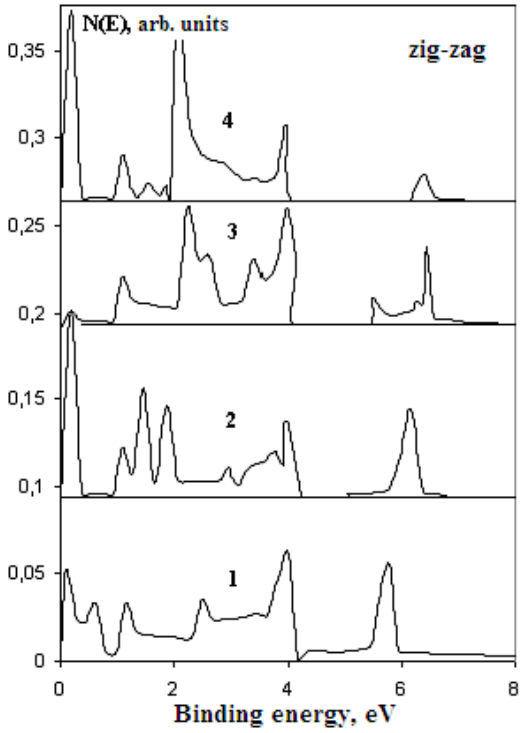

Рис. 3. Плотность состояний N (E) в верхней части валентной зоны зигзагообразной цепочки с прикрепленным водородом. Цифры 1 – 4 указывают количество атомов водорода, присоединенных к цепи.

Работа поддержана Федеральным агентством по образованию РФ.

Литература

1. Falk JE, Fleming RJ Calculation of the electronic energy band structure of polyethylene J. Phys. C:Solid State Phys. 1973;6:2954-2966.
2. Ionov AM, Danzenbecher S, Molodtsov SL, Koepernic K, Richter M, Laubschat S Electronic structure of carbolite films Apll. Surf. Science 2001;175-176:207-211.
3. Эварестов Р. А. Квантовохимические методы в теории твердого тела. Л.: Изд-во ЛГУ, 1982. 279 С.
4. Kudryavtsev YP, Baitinger EM, Kugeev FF, Korshak YV, Evsyukov SE Electronic structure of carbyne studied by X-ray emission spectroscopy. Journal of Electron spectroscopy and Related Phenomena 1990;50:295-307.