

СИМЕТРИЯ СТЕХИОМЕТРИЧНИХ МОЛЕКУЛЯРНИХ МОДЕЛЕЙ НАНОЧАСТИНОК НЕОРГАНІЧНИХ СПОЛУК СКЛАДУ A_2B_3

Гребенюк А.Г.

Інститут хімії поверхні імені О.О. Чуйка НАН України, grebenyuk_ag@ukr.net

Теоретичне моделювання просторової будови та властивостей кристалів та наночастинок набуло на сьогодні великого поширення, оскільки є необхідним для глибшого розуміння природи хімічного зв'язку в твердих тілах та передбачення існування досі невідомих структур. Ці моделі мають відповідати щонайменше таким умовам: стехіометричний склад і електронейтральність, наявність парної кількості електронів у моделі, збереження ознак кристалічності і симетрії кристала, збереження топології хімічних зв'язків, притаманної кристалу, для моделей з оптимальною геометрією.

Визначено реальні точкові групи симетрії мінімальних моделей стехіометричних наночастинок бінарних неорганічних сполук, які зберігають ознаки кристалічності і мають склад A_2B_3 (12 структурних типів). Виконано вибіркового аналізу стабільності структури молекулярних моделей наночастинок деяких бінарних сполук.

Показано, що при достатніх розмірах наночастинок, їхня точкова група симетрії для деяких структурних типів може відповідати симетрії позиції іонів у нескінченному кристалі. Для більшості структурних типів найвища точкова група симетрії наночастинки, яку можна досягти, є істотно нижчою за симетрію позиції іонів у нескінченному кристалі.

Нееквівалентність катіонних та аніонних позицій в кристалах сполук типу A_2B_3 зазвичай дає можливість побудувати сімейство молекулярних моделей. Класифікація наночастинок за їхньою просторовою будовою та точковою групою симетрії має брати до уваги можливу симетрію та стехіометрію скінчених кристалів.

У деяких випадках склад і симетрія елементарної комірки кристала відповідає складу і точковій групі симетрії найменшої стехіометричної частинки речовини. Структурно-валентний тип бінарної сполуки накладає певні обмеження на склад найменшою за розмірами стехіометричної частинки: якщо кількість електронів у формульній одиниці непарна, кількість формульних одиниць у кластері має бути парною.

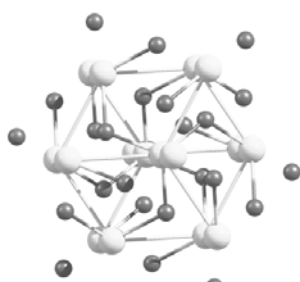
Наявність на поверхні наночастинки атомів з низькими (менше 3) координаційними числами істотно знижує її стабільність в умовах оптимізації геометрії. Наночастинки сполук перехідних елементів характеризуються наявністю високоспінових станів, причому енергетично найвигідніша мультиплетність не може бути визначена заздалегідь, до виконання квантовохімічних розрахунків.

Застосування квантової хімії для передбачення структурної стабільності, електронної структури та енергетичних характеристик молекулярних моделей твердих тіл складу A_2B_3 дає реалістичну оцінку ефекту релаксації поверхні моделей наночастинок в умовах оптимізації геометрії. Виявлено, що необхідність розгляду моделей досить великих розмірів (що складаються щонайменше з декількох десятків формульних одиниць) обмежує застосування сучасних методів розрахунку високого рівня, тому більша частина структурних та структурно-валентних типів бінарних сполук досі залишається поза увагою дослідників.

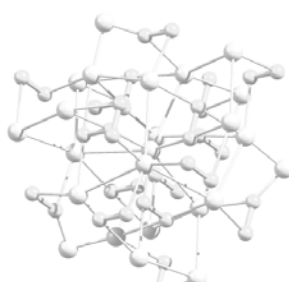
На рисунку показано просторову будову, склад та симетрію мінімальних стехіометричних моделей наночастинок бінарних сполук, що належать до досліджених структурних типів.

Щільноупаковані структури є найбільш цікавими об'єктами моделювання. До них належать оксиди α - Al_2O_3 (корунд), Mn_2O_3 , карбід C_3Pu_2 , силіцид Si_2U_3 , сульфід Ni_3S_2 . Побудова молекулярних моделей наночастинок мінімального розміру вимагає спрощення точкових груп симетрії.

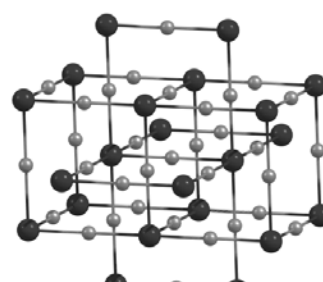
Порівняльний аналіз каркасних структур оксидів La_2O_3 , Tl_2O_3 , Sb_2O_3 та сульфідів Sb_2S_3 і β - In_2S_3 виявляє вплив структурно-валентного типу на вибір складу та точкових груп симетрії моделей їхніх наночастинок.



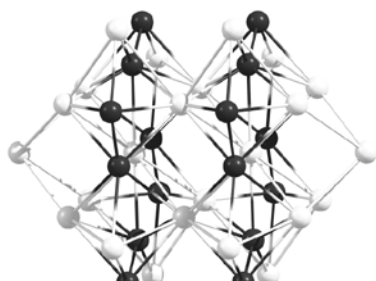
$\text{Al}_{24}\text{O}_{36} - \text{S}_6$



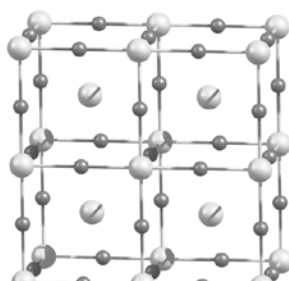
$\text{C}_{36}\text{Pu}_{24} - \text{C}_3$



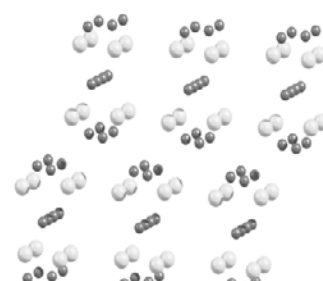
$\text{La}_{22}\text{O}_{33} - \text{D}_{4h}$



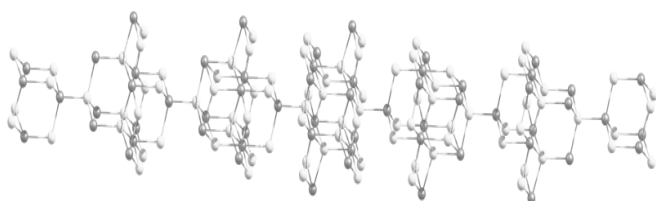
$\text{Si}_{16}\text{U}_{24} - \text{C}_{4h}$



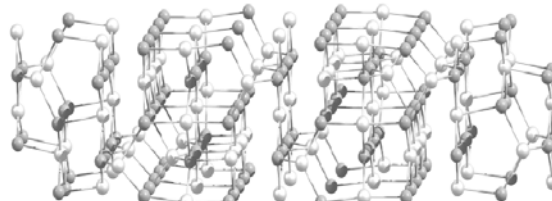
$\text{Tl}_{22}\text{O}_{33} - \text{D}_{4h}$



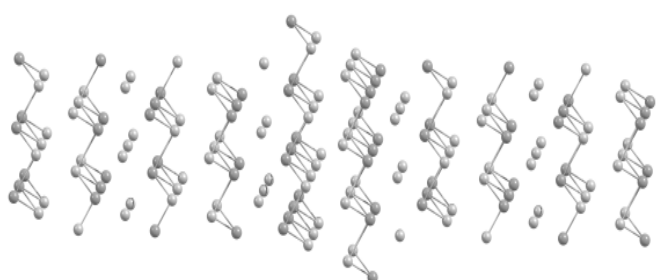
$\text{Sb}_{48}\text{O}_{72} - \text{C}_i$



$\text{Ni}_{60}\text{Al}_{90} - \text{D}_{3d}$



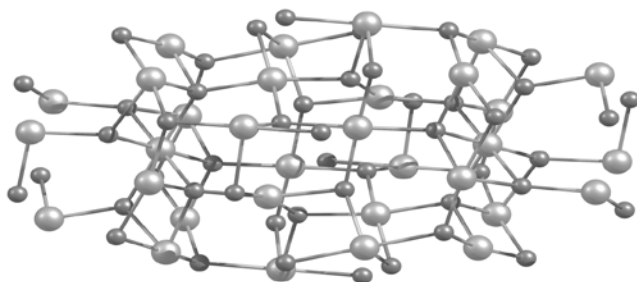
$\text{In}_{80}\text{S}_{120} - \text{C}_{2h}$



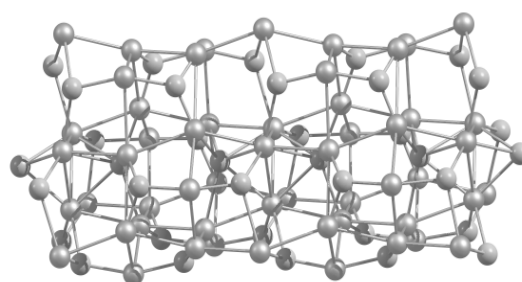
$\text{Bi}_{68}\text{Te}_{102} - \text{S}_6$



$\text{Sb}_{32}\text{S}_{48} - \text{Cs}$



$\text{Mn}_{32}\text{O}_{48} - \text{S}_6$



$\text{Ni}_{54}\text{S}_{36} - \text{D}_3$

Модель шаруватої структури Bi_2Te_3 може бути описана за допомогою пакета окремих шарів різного складу, причому жоден з них не відповідає стехіометрії кристала.

Структура інтерметалічної сполуки Ni_2Al_3 формально може бути віднесена до каркасних, але наявність гомоатомних зв'язків висуває умову наявності у поверхневих атомів щонайменше двох сусідів.