

УДК 544.183

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ВОЗБУЖДЕННЫХ СОСТОЯНИЙ МОНОКАТИОНА ВИСМУТА

А. Н. Романов^{1,2}, О. А. Кондакова¹, А. Ю. Головачева², А. В. Сулимов²,
И. В. Офёркин², В. Б. Сулимов^{1,2}

Неорганические хромофоры могут рассматриваться в качестве перспективных материалов для построения сенсibilизированных красителями солнечных элементов. В качестве таких хромофоров могут выступать некоторые субвалентные соединения висмута, обладающие широкими полосами поглощения в видимом и ближнем ИК-диапазонах, что способствует максимальному улавливанию солнечной энергии во всем спектральном интервале. В настоящей статье приведены результаты квантово-химических расчетов параметров основного и возбужденных состояний монокациона висмута в свободном состоянии и в присутствии кристаллического окружения. Изучено влияние тетрагонального искажения кубической кристаллической решетки на энергетические уровни монокациона Bi^+ . Доказано, что энергетические уровни катиона висмута соответствуют поглощению в видимом и ближнем ИК-диапазонах, а снятие вырождения при понижении симметрии окружения Bi^+ приводит к уширению полос поглощения. Работа выполнена в рамках госконтракта № 07.514.11.4009 от 19 августа 2011 г. по теме “Создание сверхмасштабируемой программы для молекулярного моделирования солнечных батарей”.

Ключевые слова: квантовая химия, монокацион висмута, субвалентный висмут.

1. Введение. Сенсibilизированные красителями солнечные элементы — наиболее эффективные фотовольтаические устройства третьего поколения. Они демонстрируют эффективность преобразования энергии солнечного излучения в электрическую не менее 10% [1]. И хотя это в два с половиной раза меньше, чем для лучших образцов кремниевых и других неорганических солнечных элементов, тем не менее, сенсibilизированные красителями солнечные элементы имеют ряд существенных преимуществ.

Основным из них является низкая стоимость их производства при достаточно простом технологическом процессе, не требующем дорогостоящих вакуумных установок. Это позволяет примерно в 10 раз снизить стоимость подобных устройств по сравнению с кремниевыми элементами.

В то же время самым главным их недостатком является быстрая деградация под воздействием ультрафиолетового излучения, обусловленная, в основном, малой стойкостью применяемых красителей к фотообесцвечиванию. Преодолеть данную трудность можно путем использования в качестве вещества, поглощающего свет и участвующего затем в элементарном акте разделения заряда, некоторое химическое соединение, которое было бы устойчиво к фотодеградации. Таким материалом может служить, например, “неорганический хромофор”, имеющий низколежащие возбужденные уровни, переходы на которые соответствуют поглощению света с частотой, близкой к максимуму интенсивности солнечного спектра. Обычно такими низколежащими возбужденными уровнями обладают неорганические системы на основе переходных или редкоземельных элементов с незаполненными d и f оболочками соответственно. Однако известны и соединения непереходных металлов, обладающие открытыми p оболочками или молекулярными орбиталями, построенными на основе атомных p -орбиталей.

Поскольку p -орбитали атомов пространственно локализованы в гораздо меньшей степени, чем d и f орбитали, влияние окружения и сильная связь с колебаниями в решетке может значительно уширять спектральные линии, соответствующие переходам между различными электронными состояниями в соединениях с открытой p -оболочкой. Это свойство может способствовать применению таких соединений в составе оптических активных сред, обеспечивающих широкополосное усиление света. Кроме того, широкие линии

¹ Научно-исследовательский вычислительный центр, Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, 119992, Ленинские горы, д. 1, стр. 4, Москва; А. Н. Романов, вед. науч. сотр., e-mail: alexey.romanov@list.ru; О. А. Кондакова, ст. науч. сотр., e-mail: olga.kondakova@srcc.msu.ru; В. Б. Сулимов, зав. лабораторией, e-mail: vladimir.sulimov@gmail.com

² ООО “Димонта”, ул. Нагорная, д. 15, корп. 8, 117186, Москва; А. Ю. Головачева, мл. науч. сотр., e-mail: golovacheva@gmail.com; А. В. Сулимов, системный программист, e-mail: sulimovv@mail.ru; И. В. Офёркин, программист, e-mail: io@dimonta.com

поглощения способствуют максимальному улавливанию солнечной энергии во всем спектральном интервале, поэтому представляется перспективным возможное применение веществ с открытыми p -оболочками или орбиталями на их основе в качестве сенсibilизаторов для солнечных элементов. Наиболее известным примером сравнительно устойчивого иона, обладающего открытой p -оболочкой, является, наверное, монокатион висмута Bi^+ .

Кроме того, известны другие субвалентные формы висмута (кластерные поликатионы), в которых ВЗМО и НСМО строятся из p -орбиталей висмута, причем энергетическая щель между ними достаточно мала, чтобы обеспечить поглощение в оптическом диапазоне. Следовательно, субвалентные соединения висмута могут представлять некоторый интерес как возможные “неорганические хромофоры” для сенсibilизации солнечных элементов.

Известны работы, посвященные моделированию различных кластеров висмута. Так, например, в работах [2–4] различными методами квантовой химии моделировались кластеры Bi_4 , Bi^+ , Bi_5^{3+} , Bi_8^{2+} и Bi_9^{5+} . Кроме того, в [5] с помощью теории лиганда в кристаллическом поле моделировался спектр поглощения монокатиона Bi^+ в хлоридных расплавах.

При моделировании в [5] наблюдалось расщепление двух низколежащих возбужденных состояний иона Bi^+ в кристаллическом поле.

В [4] сообщается, что авторам не удалось рассчитать спектр иона Bi^+ (как свободного, так и в кристаллическом окружении) с достаточной точностью с учетом спин-орбитального взаимодействия в рамках используемого ими подхода, и они были вынуждены ограничиться только качественной оценкой возможного смещения низколежащих состояний.

Для того чтобы понять, могут ли материалы, в которых в качестве примеси выступают атомы висмута, являться эффективными красителями для активных слоев солнечных элементов, необходимо исследовать, как изменится спектр висмута при помещении его в среду по сравнению со свободным состоянием. Для решения данной задачи мы анализируем спектры иона Bi^+ в свободном состоянии и в кристаллической решетке, основываясь на результатах квантово-химического моделирования.

2. Материалы и методы. Квантово-химические расчеты спектров иона Bi^+ в свободном состоянии и в кристаллическом окружении проводились с помощью программного пакета MOLPRO [6].

Для описания электронной структуры иона висмута был использован псевдопотенциал ECP60MDF, разработанный в Штутгарте [7]. Этим псевдопотенциалом описываются 60 электронов, находящихся на внутренних электронных оболочках атома висмута. Только электроны, расположенные на уровнях $5s$, $5p$, $5d$, $6s$ и $6p$, учитывались в расчетах явным образом. Для того чтобы минимизировать влияние размера базиса на полученные результаты, для иона Bi^+ при моделировании использовался максимально полный базис $ss\text{-}pV5Z$ [9].

Различные варианты размещения электронов в рамках конфигурации $6p^2$ дают 9 нижних “бесспиновых” собственных состояний, принадлежащих следующим термам, в порядке повышения энергии: 3P (3 вырожденных состояния), 1D (5 вырожденных состояний), 1S (одно состояние). Волновые функции этих “бесспиновых” состояний строились в рамках метода многоссылочного конфигурационного взаимодействия, включающего в себя однократные и двукратные возбуждения из ссылочных конфигураций (Multireference Configuration Interaction with Singles and Doubles, MR-CISD) [8]. В качестве ссылочного пространства для метода MR-CISD использовались различные наборы (см. таблицу) типа полного активного пространства (Complete Active Space, CAS), построенные на $5s$, $5p$, $5d$, $6s$ и $6p$ орбиталях атома висмута. При этом орбитали для MR-CISD расчета были предварительно получены методом самосоглазованного поля в полном активном пространстве (CASSCF) с использованием того же полного активного пространства, которое потом применялось в расчете MR-CISD.

Монокатион Bi^+ в свободном состоянии обладает сферической симметрией. Поскольку пакет MOLPRO не позволяет проводить расчеты для такой точечной группы симметрии, расчеты проводились в рамках группы D_{2h} — наивысшей из тех, которые поддерживаются в пакете MOLPRO.

Спин-орбитальное расщепление играет важную роль при описании свойств таких тяжелых элементов, как висмут. Поэтому для получения корректных энергетических параметров возбужденных состояний была использована процедура спин-орбитального конфигурационного взаимодействия (Spin-Orbit Configuration Interaction, SOCI [10]). При этом находятся собственные значения матрицы спин-орбитального гамильтониана 15×15 , в которой по диагонали располагаются энергии бесспиновых состояний (полученные в процедуре MR-CISD): 9 спиновых компонент триплетов (по 3 спиновых компоненты на каждый триплет), 5 компонент термина 1D и одна компонента термина 1S . Недиагональные элементы матрицы характеризуют величину спин-орбитального взаимодействия и приводят к “замешиванию” синглетных и триплетных состояний в итоговом решении, получаемом диагонализацией матрицы.

Таким образом, в результате расчета SOCI получается 15 итоговых спин-орбитальных собственных состояний, соответствующих следующим термам иона Bi^+ : 3P_0 (1 состояние), 3P_1 (3 вырожденных состояния), 3P_2 (5 вырожденных состояний), 1D_2 (5 вырожденных состояний) и 1S_0 (1 состояние).

С точки зрения моделирования нас интересует также ситуация изменения спектральных уровней Bi^+ в том случае, когда этот ион изоморфно замещает один из катионов в кристаллической решетке.

Для того чтобы подобрать подходящий кристалл, следует принять во внимание, что ионный радиус монокатиона Bi^+ должен быть достаточно большим (по величине он должен быть между ионным радиусом Bi^{3+} и ковалентным радиусом Bi в металлическом состоянии, ближе к ковалентному радиусу). Это позволяет выбрать величину ионного радиуса Bi^+ , равную 1.5 \AA . Такая же величина была получена в [12].

Исходя из полученной оценки, можно предположить, что подходящая кристаллическая матрица для расчета спектров Bi^+ должна содержать катионы K ($R_{\text{ион}} = 1.51 \text{ \AA}$) или Rb ($R_{\text{ион}} = 1.61 \text{ \AA}$), один из которых сможет изоморфно замещаться катионом висмута. Таким образом, было предложено использовать кристаллическую матрицу KCl для моделирования оптических спектров Bi^+ , входящего в кристалл в виде изоморфной примеси. Такой выбор имеет еще и дополнительное преимущество, поскольку кубическая симметрия кристаллической решетки KCl позволяет проводить квантово-химические расчеты в той же точечной группе симметрии D_{2h} , как и в случае свободного монокатиона висмута.

Расчеты монокатиона Bi^+ , погруженного в кристаллическую решетку KCl , осуществлялись в приближении кристаллического поля, т.е. путем помещения точечных парциальных зарядов $+e$ и $-e$ на место ионов K^+ и Cl^- в решетке. Размерность кристаллической модели KCl составляла 5 постоянных решетки по всем направлениям. Ион Bi^+ замещал атом калия в центре кластера KCl . Данная модель, с учетом вышеизложенного, также рассчитывалась в точечной группе симметрии D_{2h} .

3. Результаты и обсуждение. Рассмотрим в общих чертах электронное строение монокатиона Bi^+ в свободном состоянии. Релятивистский эффект от значительного спин-орбитального взаимодействия приводит к расщеплению валентной орбитали $6p$ на два спинора — $p_{1/2}$ и $p_{3/2}$. Более низкоэнергетическим оказывается спинор $p_{1/2}$ [11], поэтому основное состояние Bi^+ с дважды занятым низколежащим $p_{1/2}$ спинором (это эквивалентно состоянию 3P_0) является стабильным. Такая релятивистская стабилизация наблюдается только для тяжелых элементов, у которых спин-орбитальное взаимодействие велико. Поэтому для таких элементов ионы с конфигурацией p^2 (открытая p -оболочка) приобретают относительную устойчивость и, в определенных условиях, могут быть получены и охарактеризованы спектральными методами.

Для того чтобы выбрать метод для расчета энергий низколежащих возбужденных состояний Bi^+ , были проведены расчеты в вакууме с использованием активного пространства разного размера для CASSCF и последующих MR-CISD расчетов “бесспиновых состояний”. Результаты расчетов приведены в таблице.

Энергии возбуждения для низколежащих состояний иона Bi^+ в вакууме.
MR-CISD/SOCI расчеты с базисом $ss\text{-}pV5Z$ и псевдопотенциалом
ECP60MDF и различным пространством ссылочных
конфигураций в методе MR-CISD

Пространство ссылочных конфигураций в методе MR-CISD	Энергия возбуждения с основного состояния 3P_0 (cm^{-1})			
	3P_1	3P_2	1D_2	1S_0
CAS(6s6p)	11137	14878	29236	39802
CAS(6s6p6d)	11090	14863	29209	39837
CAS(5d6s6p)	11336	15220	29873	40457
CAS(5p5d6s6p)	11584	15548	30416	40948
CAS(5s5p5d6s6p)	11617	15570	30490	41018
Экспериментальное значение [13]	13320	17030	33940	44170
Экспериментальное значение (эВ)	1.653	2.114	4.213	5.483

Хотя для всех вариантов полного активного пространства энергия возбуждения на все уровни систематически недооценена относительно эксперимента, тем не менее получено относительно хорошее совпадение с экспериментальными результатами. Возможно, что лучшее совпадение можно получить путем ис-

пользования псевдопотенциала, специально параметризованного для монокатиона. Полученные значения показывают, что наилучший результат наблюдается для наибольшего полного активного пространства, которое включает $5s$, $5p$, $5d$, $6s$ и $6p$ орбитали. Это активное пространство использовалось в дальнейших расчетах.

Как уже говорилось, эффект кристаллического окружения был воспроизведен в рамках приближения кристаллического поля, когда точечные заряды $+e$ и $-e$ моделируют влияние K^+ и Cl^- ионов. Точность такого приближения достаточна для того, чтобы качественно воспроизвести влияние кристаллического окружения на спектры Bi^+ . Для того чтобы описать центр Bi^+ более реалистично, необходимо включать ионы из ближайшего окружения в квантово-химический расчет. Учитывая большое координационное число иона Bi^+ , MR-CISD расчет с таким расширением системы в настоящее время невозможен, поэтому аппроксимация первой координационной сферы иона Bi^+ псевдопотенциалом была бы разумным компромиссом. Влияние кристаллического окружения на спектр иона Bi^+ представлен на рис. 1.

Из рис. 1 видно, что в кристаллическом поле наблюдается частичное снятие вырождения уровней 3P_2 и 1D_2 иона Bi^+ . Уровни 3P_1 и 1S_0 лишь сдвигаются относительно иона Bi^+ в свободном состоянии. Расщепление вырожденных уровней 3P_2 на величину порядка 400 см^{-1} не является следствием погрешности метода. Такое расщепление аналогично тому случаю, когда “бесспиновое” состояние 1D_2 с орбитальным моментом ($L = 2$) расщепляется на две компоненты в октаэдрическом поле. Поэтому вполне закономерно, что такое же расщепление наблюдается и для состояния с полным моментом $J = 2$.

В реальных системах “неорганический хромофор” может изоморфно замещать ионы и с менее симметричным окружением, чем в случае KCl . Поэтому интересно проследить, как изменяются уровни Bi^+ при понижении симметрии окружения (например, при наличии тетрагонального искажения кубической кристаллической решетки). Для этого кубическая решетка KCl подвергалась однородной деформации вдоль оси Z , превращающей кубическую структуру в тетрагональную. Влияние такой деформации на уровни иона висмута показано на рис. 2.

Влияние тетрагональной деформации на спектр иона Bi^+ в наших расчетах сходно с результатами, полученными в [5]. Однако начальное расщепление терма 3P_2 делает картину более сложной. В реальных системах можно ожидать, что центры, содержащие примесь висмута, будут обладать низкой симметрией, а это, в свою очередь, приведет к полному снятию вырождения.

Как видно из рис. 2, снятие вырождения в низкосимметричном окружении всегда приводит к понижению энергии самого нижнего возбужденного состояния. Поскольку именно с этого уровня происходит люминесценция, то это должно проявляться в “синем сдвиге” полосы люминесценции при переходе из малоупорядоченной среды (стекло) в высокоупорядоченную (кристалл с высокой симметрией окружения иона висмута). Именно такой эффект наблюдался в недавнем исследовании кристаллизации легированного висмутом стекла состава $KMg(PO_3)_3$ в фазу бенитоита [14].

4. Заключение. Расчет основного и возбужденных состояний иона Bi^+ в свободном состоянии и в кристаллическом окружении был выполнен методом спин-орбитального конфигурационного взаимодействия.

Показано, что ион обладает энергетическими уровнями, соответствующими поглощению в видимой

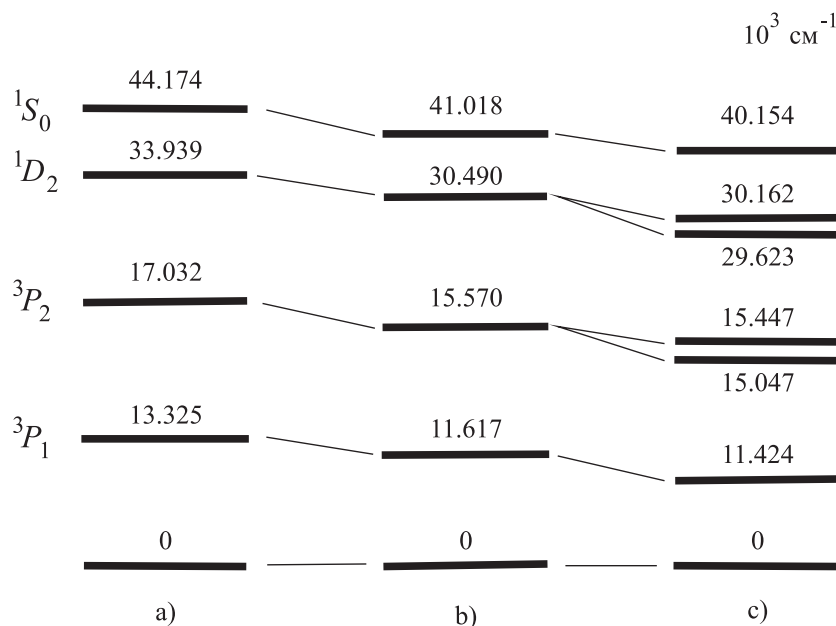


Рис. 1. Экспериментальные значения энергий возбужденных состояний для свободного иона Bi^+ [13] (а); рассчитанные значения энергий возбужденных состояний для свободного иона Bi^+ (б); рассчитанные значения энергий возбужденных состояний для иона Bi^+ в кристаллической решетке KCl (с)

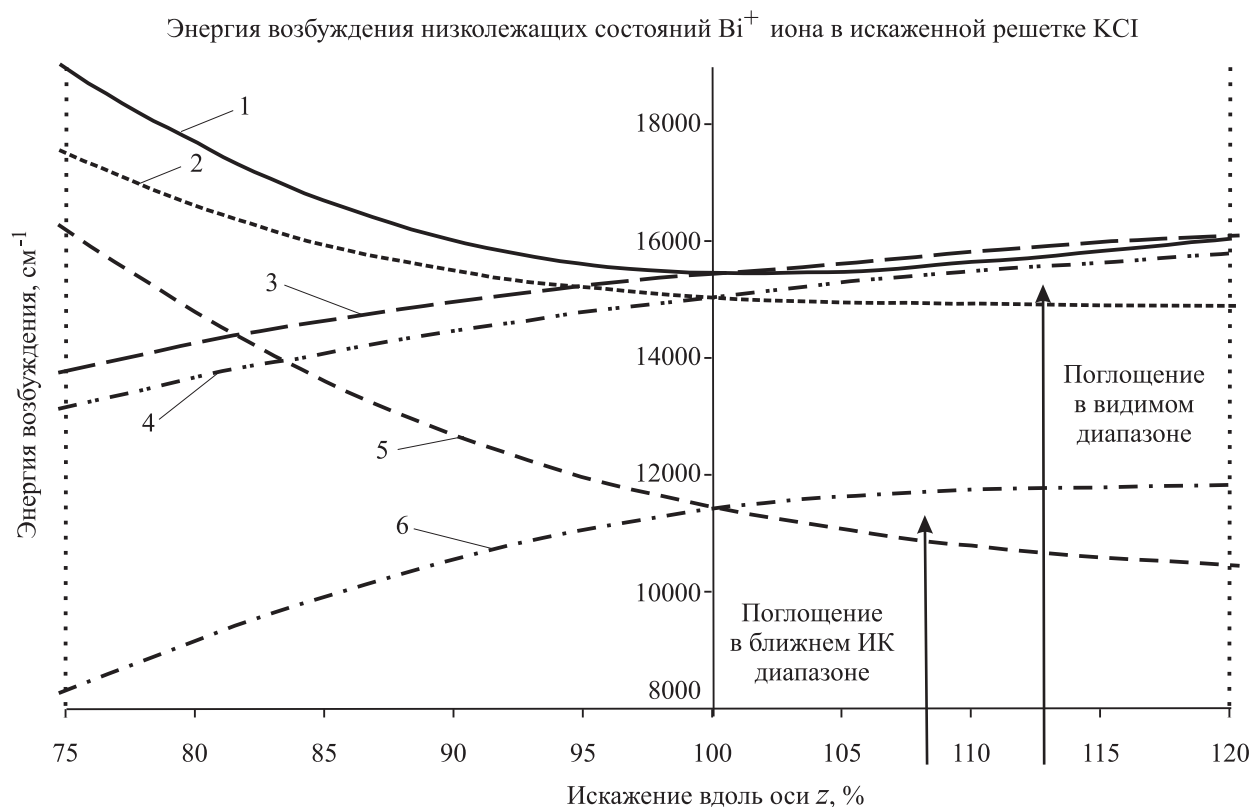


Рис. 2. Энергетические уровни низколежащих возбужденных состояний иона Bi^+ в деформированной решетке КС1 (по отношению к основному состоянию). Деформация кристаллической структуры вдоль оси z выражена в %. Кривые 1–4 соответствуют состоянию 3P_2 , кривые 5 и 6 — состоянию 3P_1

и ближней ИК-областях спектра. Снятие вырождения энергетических уровней Bi^+ при понижении симметрии в результате внедрения иона в кристаллическую решетку с низкой пространственной симметрией или в стеклообразную матрицу должно приводить к уширению полос поглощения и эффективному поглощению солнечного излучения. Таким образом, ион Bi^+ может быть интересен как “неорганический хромофор” в составе сенсibilизированных красителями солнечных элементов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Krebs F.C.* (Ed.) *Polymer photovoltaics: a practical approach*. Washington: SPIE Press, 2008.
2. *Zhang H., Balasubramanian K.* Electronic structure of the group V tetramers ($\text{P}_4\text{-Bi}_4$) // *J. Chem. Phys.* 1992. **97**, N 5. 3437–3444.
3. *Day G., Glaser R., Shimomura N., Takamuku A., Ichikawa K.* Electronic excitations in homopolyatomic bismuth cations: spectroscopic measurements in molten salts and ab initio CI-Singles study // *Chem. Eur. J.* 2000. **6**, N 6. 1078–1086.
4. *Sokolov V.O., Plotnichenko V.G., Dianov E.M.* Possible centers of broadband near-IR luminescence in bismuth-doped solids: Bi^+ , Bi_5^{3+} and Bi_4 . 8 Jun 2011 (arXiv:1106.1519v1 [cond-mat.mtrl-sci]).
5. *Davis H.L., Bjerrum N.J., Smith G.P.* Ligand field theory of $p^{2,4}$ configurations and its application to the spectrum of Bi^+ in molten salt media // *Inorg. Chem.* 1967. **6**, N 6. 1172–1178.
6. *Werner H.-J., Knowles P.J., Lindh R., Manby F.R., Schutz M., Celani P., Korona T., Rauhut G., Amos R.D., Bernhardsson A., Berning A., Cooper D.L., Deegan M.J.O., Dobbyn A.J., Eckert F., Hampel C., Hetzer G., Lloyd A.W., McNicholas S.J., Meyer W., Mura M.E., Nicklass A., Palmieri P., Pitzer R., Schumann U., Stoll H., Stone A.J., Tarroni R., Thorsteinsson T.* MOLPRO, version 2006.1. A package of ab initio programs (<http://www.molpro.net>).
7. <http://www.theochem.uni-stuttgart.de/pseudopotentials/>
8. *Knowles P.J., Werner H.-J.* Internally contracted multiconfiguration-reference configuration interaction calculations for excited states // *Theor. Chem. Acta.* 1992. **84**. 95–103.
9. *Peterson K.* Systematically convergent basis sets with relativistic pseudopotentials. I. Correlation consistent basis sets for the post-d group 13–15 elements // *J. Chem. Phys.* 2003. **119**. 11099–11112.
10. *Berning A., Schweizer M., Werner H.-J., Knowles P.J., Palmieri P.* Spin-orbit matrix elements for internally contracted multireference configuration interaction wavefunctions // *Mol. Phys.* 2000. **98**. 1823–1833.

11. *Dyall K.G.* (Ed.) Introduction to relativistic quantum chemistry. Oxford: Oxford University Press, 2007.
12. *Keller O.L.Jr., Nestor C.W.Jr., Fricke B.* Predicted properties of the superheavy elements. III. Element 115, Eka-bismuth // *J. Phys. Chem.* 1974. **78**. 1945–1949.
13. *Dolk L., Litzen U., Wahlgren G.M.* The laboratory analysis of BiII and its application to the Bi-rich HgMn star HR 7775 // *Astronomy & Astrophysics*. 2002. **388**. 692–703.
14. *Romanov A., Fattakhova Z., Zhigunov D., Buchnev L., Korchak V., Sulimov V.* IR luminescence from subvalent bismuth in phosphate glasses and glass-ceramic matrices: a new insight into the nature of luminescent Bi species // Conference on Lasers and Electro-Optics Europe and 12th European Quantum Electronics Conference. Munich, Germany, 2011.

Поступила в редакцию
23.09.2011
