

Электронная структура наноразмерных металлических кластеров

© И.В. Бажин, О.А. Лещева, И.Я. Никифоров

Донской государственный технический университет,
344010 Ростов-на-Дону, Россия

E-mail: ib_rnd@mail.ru

(Поступила в Редакцию 22 ноября 2004 г.

В окончательной редакции 28 апреля 2005 г.)

Исследована электронная структура и форма K -края поглощения малых кластеров переходных металлов: Ti, Ni и Cu. Используются квантово-механический метод многократного рассеяния (программа FEFF8) и метод молекулярной механики. Показано, что кластеры, содержащие 55 и более атомов, приводят к форме фотоэлектронных спектров (XPS) и K -спектров рентгеновского поглощения, близкой к экспериментальным, полученным для макроскопических образцов. Проведено компьютерное моделирование электронной структуры и формы K -края рентгеновского поглощения наноразмерных кластеров, равновесная геометрическая форма которых была найдена методом молекулярной динамики.

PACS: 61.46.Bc, 71.15.Dx, 71.15.-m

Изучение наноразмерных объектов является актуальной задачей современной физики твердого тела, так как свойства нанокластеров кардинальным образом отличаются как от кристаллического, так и от аморфного (молекулярного) состояния вещества [1,2]. Многочисленные эксперименты показывают, что у отдельных кластеров с размером, не превышающим несколько нанометров, появляются свойства (механические, электрические, магнитные и т.д.), совершенно не характерные для объемных кристаллических образцов. Так, активно изучаемые в последнее время наноразмерные углеродные материалы — фуллерены и нанотрубки — в зависимости от размера и строения могут иметь как металлические, так и полупроводниковые или диэлектрические свойства. Можно предположить, что и у наноразмерных металлических кластеров также проявятся необычные свойства.

Проведенные за последние годы исследования строения нанокластеров хотя и выявили основные принципы формирования их структуры, все же дают во многом противоречивые сведения как о симметрии самих кластеров, так и о межатомном расстоянии в них [3–7]. Это связано с тем, что экспериментальные работы по определению структуры и свойств нанокластеров малочисленны, а *ab initio* расчеты геометрической структуры кластеров размером 1 nm, содержащих более 300 атомов, крайне затруднительны.

В качестве объектов исследования в настоящей работе выбраны нанокластеры Ti, Ni и Cu, которые активно изучаются в последние годы как теоретически, так и экспериментально. Проведено детальное исследование электронной энергетической структуры наиболее устойчивых нанокластеров, содержащих 13 и 55 атомов. Были рассчитаны локальные, парциальные и полные плотности электронных состояний (ПЭС) кластеров, состоящих из атомов переходных металлов. Расчет электронной структуры и теоретической формы рентгеноэлектронных спектров был проведен в двух случаях: для металлических кластеров, находящихся внутри объемного образца, и для наноразмерных кластеров, вырванных из металла.

1. Методика расчета

Анализ электронной структуры наноразмерных металлических объектов был проведен с использованием программного кода FEFF8 [8], который позволяет проводить самосогласованные *ab initio* расчеты в рамках полного многократного рассеяния с использованием *muffin-tin* (MT) потенциала. Проведен расчет электронной структуры (полной, локальной и парциальной плотности электронных состояний) металлических нанокластеров, а также формы краев рентгеновского поглощения как кластеров, так и объемных монокристаллов. Расчет свободных состояний металлов выше энергии Ферми позволяет моделировать структуру ближнего края спектра рентгеновского поглощения XANES, а полные плотности состояний позволяют интерпретировать фотоэлектронные спектры изученных нанокластеров.

Сначала было проведено исследование сходимости кластерного подхода для описания электронной структуры протяженных металлических кристаллов. Для этого была рассчитана электронная структура и форма K -края поглощения для кластеров указанных выше металлов, погруженных внутрь бесконечного кристалла, в дальнейшем кристаллических кластеров. При этом использовались экспериментальные данные о параметрах кристаллической решетки изучаемых металлов. Расчеты были проведены для кристаллических кластеров, т.е. кластеров, имеющих структуру соответствующего металла (для Cu — ГЦК кристалл с $a = 3.61 \text{ \AA}$, для Ni ГЦК $a = 3.52 \text{ \AA}$, для Ti ГПУ кристалл с $a = 2.95 \text{ \AA}$, $c/a = 1.59$). Теоретические формы XANES спектров для бесконечных кристаллов были рассчитаны по методике, рекомендованной авторами кода FEFF [9]. Для построения кристаллического потенциала по стандартной схеме Матхейса учитывались атомы первых 14 координационных сфер вокруг поглощающего атома (369 атомов для ГЦК структур), что значительно превышало размер кластера, для которого выполнялась процедура самосогласования и проводился расчет матрицы полного

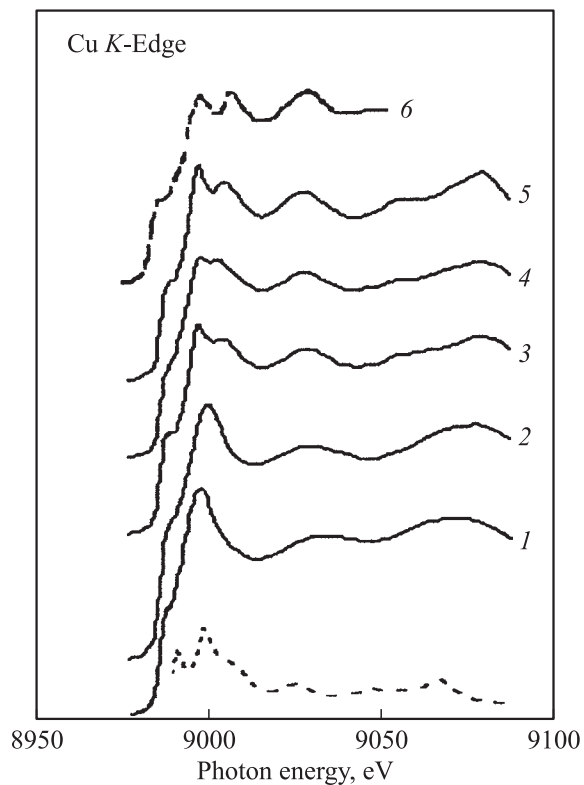


Рис. 1. Близкая структура K -края поглощения меди, рассчитанная для кластеров разного размера: 1 — 13 атомов, 2 — 19 атомов, 3 — 43 атома, 4 — 55 атомов, 5 — 177 атомов, 6 — эксперимент [10].

многократного рассеяния. Это позволило проводить расчеты для центрального атома в кластере в потенциале, практически неотличимом от кристаллического. Радиусы МТ-сфер рассчитывались программой автоматически с учетом, ставшим уже традиционным, 10% перекрытия, которое обеспечивает наилучшие результаты в рамках МТ-приближения. При построении потенциала обменное взаимодействие учитывалось в приближении Хедина–Лунквиста. При расчетах формы спектров рентгеновского поглощения учитывалось наличие остовой дырки у поглощающего (центрального) атома. При расчетах парциальных плотностей состояний атомов как в кристаллах, так и в изолированных кластерах „рентгеновская“ дырка не учитывалась.

На рис. 1 приведены K -спектры поглощения меди, рассчитанные для кластеров разного размера. Для сравнения на рис. 1 приведен экспериментальный XANES спектр K -края меди [10]. Видно, что кластеры, содержащие более 43 атомов, адекватно описывают спектр поглощения. Из этого можно сделать вывод о том, что в формировании спектра поглощения переходных металлов главную роль играют атомы, расположенные в первых четырех координационных сферах вокруг поглощающего атома. Штриховой кривой на рис. 1 показаны рассчитанные локальные парциальные плотности p -состояния центрального атома меди в 55-атомном кластере. Можно увидеть, что K -край поглощения чистых металлов практически полностью повторяет незаполненную полосу p -электронов.

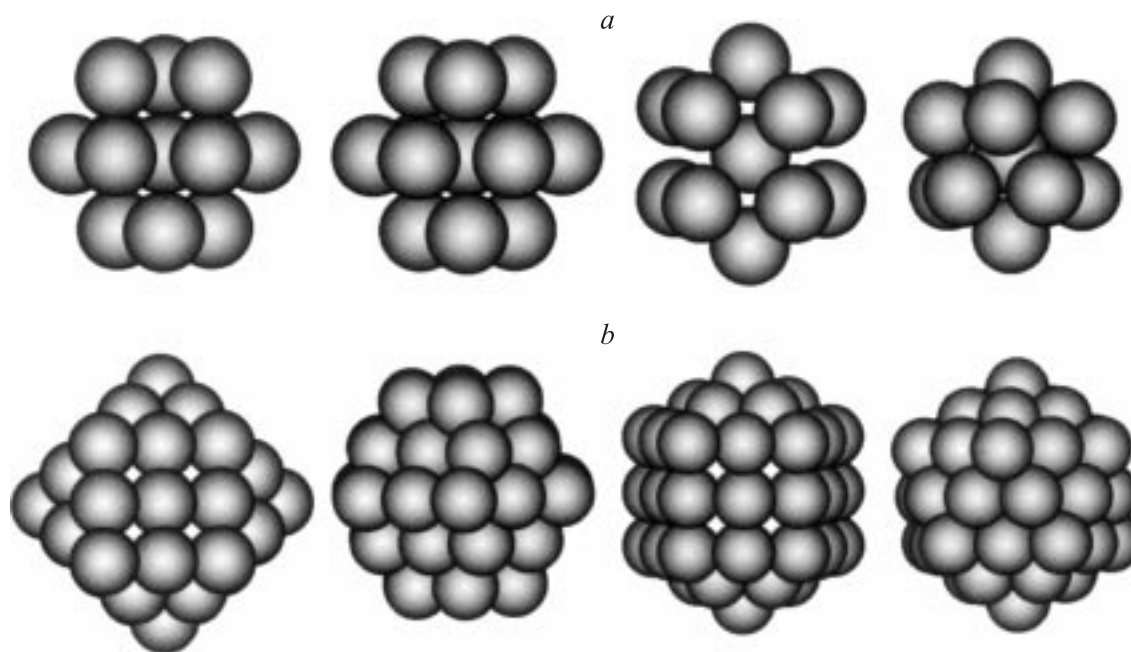


Рис. 2. Структура 13-атомных (а) и 55-атомных (b) нанокластеров; слева направо: кубоктаэдр (ГЦК), ГПУ, декаэдр и икосаэдр.

Геометрические характеристики металлических кластеров

Кристалл	Структура	$r_{\text{Me-Me}}, \text{\AA}$		
		Ti	Ni	Cu
	—	2.95 (ГПУ)	2.49 (ГЦК)	2.56 (ГЦК)
Me ₁₃	Кубооктаэдр (O_h)	2.64 (2.65 [12])	2.30	2.34 (2.45 [15])
	ГПУ (C_{3h})	2.64	2.30	2.34
	Декаэдр (D_{5h})	(2.52–2.68 [12])	2.28–2.32	2.32–2.36
	Икосаэдр (I_h)	2.62–2.66		(2.39 [15])
Me ₅₅	Кубооктаэдр (O_h)	2.69; 2.56 (2.70); 2.57 [12]	2.34; 2.23 (2.34); 2.23 [13] 2.48; 2.36 [14]	2.38; 2.26 (2.38 [15])
	ГПУ (C_{3h})	2.72 (2.73 [12])	2.35	2.44 (2.51 [15])
	Декаэдр (D_{5h})	2.73	2.36	2.46
	Икосаэдр (I_h)	2.67–2.72	2.31–2.36	2.38–2.44 (2.45 [15])
		2.55–2.76 (2.43–2.87 [12])	2.38–2.40	2.31–2.46 (2.45 [15])

Методика расчета электронной структуры изолированных кластеров практически повторяет методику для кристалла, за исключением того, что теперь количество атомов, для которых строились самосогласованный потенциал и матрица полного многократного рассеяния, совпадало с числом атомов исследуемого кластера. Более подробное описание процедуры построения суммарной электронной структуры всего изолированного кластера будет описана далее.

Моделирование равновесной структуры изолированных кластеров было проведено методом молекулярной механики с использованием программы TINKER [11] в рамках классического метода MM2 с несколько модифицированными параметрами.

2. Результаты расчета и их обсуждение

Далее было проведено компьютерное моделирование электронной структуры изолированных нанокластеров, содержащих 13 и 55 (57 для ГПУ) атомов. Выбор данных нанокластеров обусловлен двумя факторами: 1) эти размеры соответствуют 1 и 4 координационным сферам ГЦК структур; 2) именно кластеры такого размера являются наиболее стабильными как по результатам многочисленных эмпирических, полуэмпирических и *ab initio* расчетов [12,13], так и по результатам масс-спектрометрических измерений [14].

При вырывании 13- и 55-атомных кластеров из металлического образца следует ожидать существенного искажения геометрии последних. Равновесная релаксированная геометрия наноразмерных кластеров была получена методом молекулярной механики. При этом найдено четыре энергетически устойчивые изомерные структуры как для 13-атомного кластера, так и для 55-атомного кластера. На рис. 2 показаны структуры

кластеров, соответствующие наиболее устойчивым изомерам, имеющим структуру кубооктаэдра (симметрия O_h), плотноупакованного гексагона (или ГПУ) (C_{3h}),

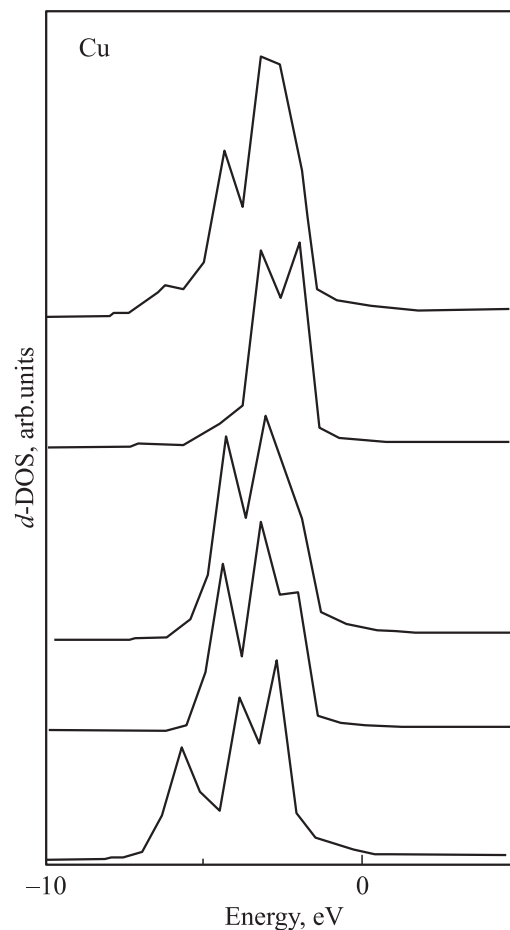


Рис. 3. Теоретическая форма d -полосы 55-атомного ГЦК кластера меди как результат усреднения локальных d -ПЭС для 1–4 координационных сфер.

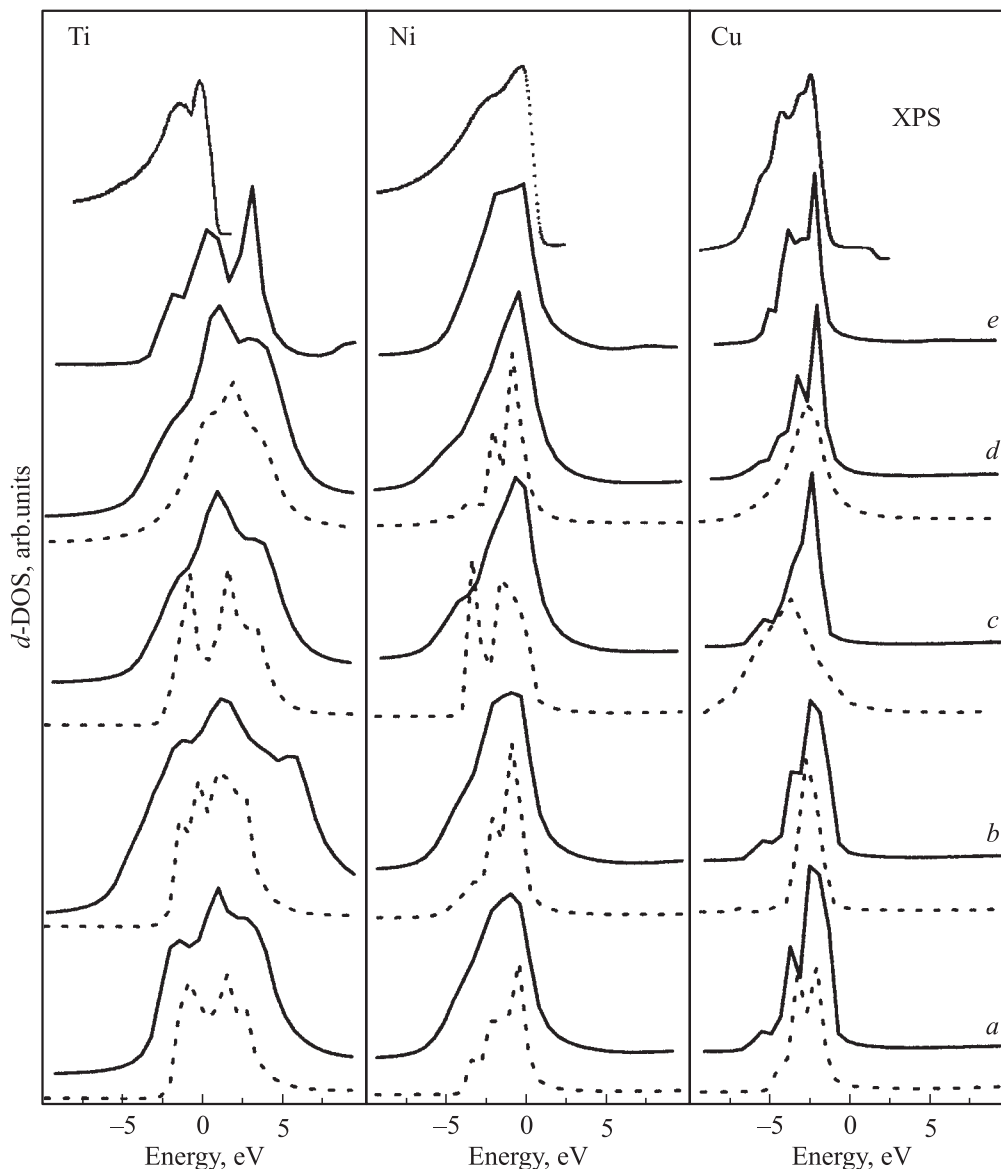


Рис. 4. Экспериментальные XPS-спектры и рассчитанные плотности электронных d -состояний металлических кластеров Me_{13} (штрих) и Me_{55} (сплошная линия) со структурой: ГЦК (a), ГПУ (b), декаэдра (c), икосаэдра (d). Кривая e соответствует идеальному кристаллическому 55-атомному кластеру (для титана с ГПУ структурой, для никеля и меди с ГЦК структурой).

декаэдра (D_{5h}) и икосаэдра (I_h). В таблице приведены данные по геометрическому строению кристаллического кластера и изолированных наноразмерных кластеров Me_{13} и Me_{55} с оптимизированной геометрией.

Рассчитанные межатомные расстояния для кластеров Me_{13} и Me_{55} находятся в хорошем согласии с результатами *ab initio* расчетов методом функционала электронной плотности [12,13] и расчетов по методу молекулярной механики с использованием парных потенциалов [14,15]. Из таблицы видно, что межатомные расстояния в нанокластерах с оптимизированной геометрией значительно меньше, чем в соответствующих кристаллах.

Более подробно остановимся на описании методики расчета электронной структуры изолированного класте-

ра. Для изолированных кластеров различные атомы уже не будут эквивалентными, как в случае монокристалла. Это справедливо как для идеального (неискаженного) кластера, вырванного из металлического образца, так и для релаксированного кластера, геометрия которого получается в процессе моделирования по методу молекулярной механики. Из таблицы видно, что уже у 13-атомного кластера имеется два сорта атомов: центральный атом и атомы, лежащие на периферии кластера. Понятно, что их электронная структура будет существенно различаться. Для того чтобы рассчитать полные парциальные электронные плотности всего кластера, необходимо провести усреднение по всем неэквивалентным позициям атомов в кластере.

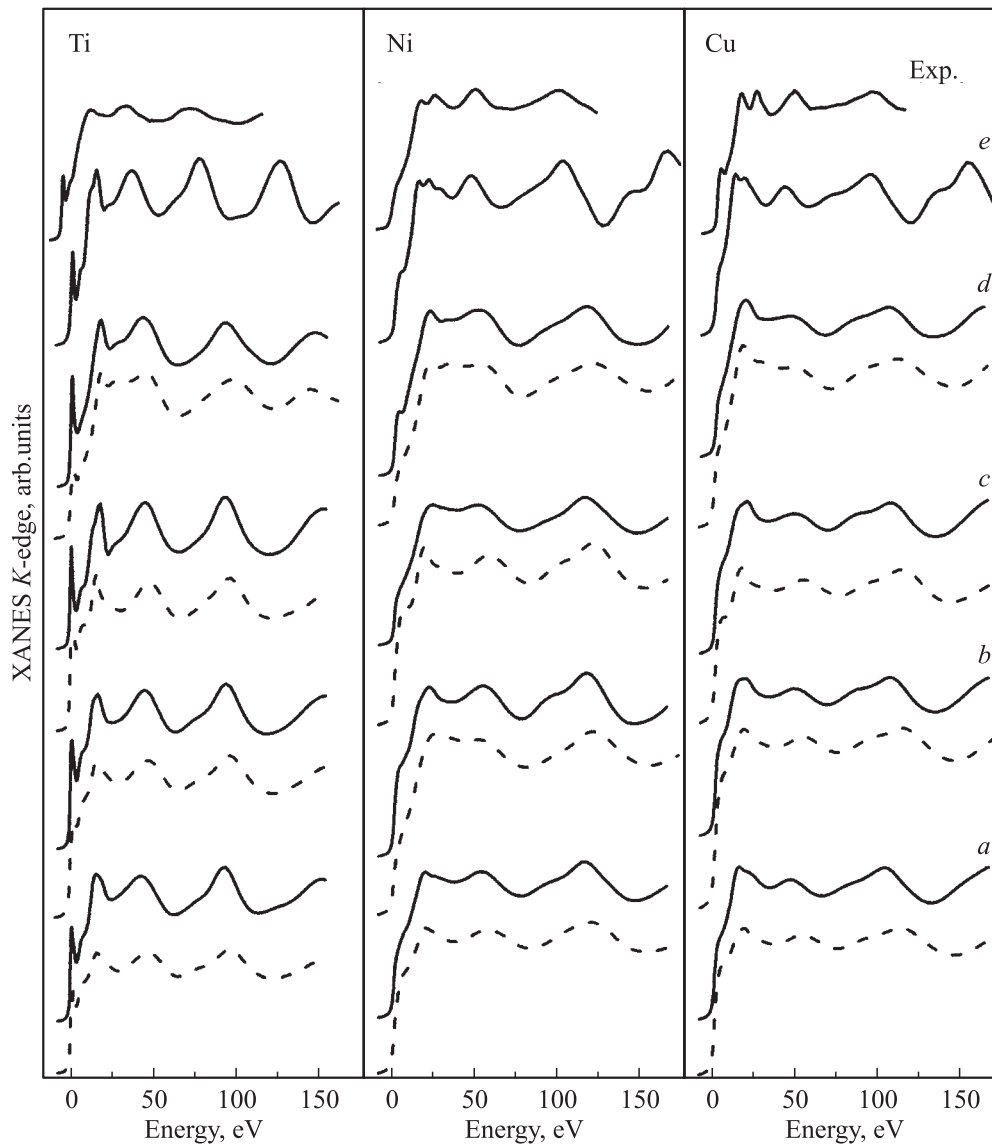


Рис. 5. Теоретическая форма K -края поглощения наноразмерных металлических нанокластеров Me_{13} (штрих) и Me_{55} (сплошная линия) со структурой: ГЦК (*a*), ГПУ (*b*), декаэдр (*c*), икосаэдр (*d*). Кривая *e* — кристаллический 55-атомный кластер (ГПУ для титана, ГЦК для никеля и меди). Верхний ряд — экспериментальные спектры поглощения.

На рис. 3 приведены рассчитанные плотности d -состояний для 55-атомного кластера меди со структурой кубооктаэдра для четырех неэквивалентных позиций, которые соответствуют положению атома Cu на первой, второй, третьей и четвертой координационных сферах вокруг центрального атома. Можно увидеть, что форма d -полосы существенно различна для разных позиций атомов. Нуль энергии на этом и последующих рисунках соответствует энергии Ферми рассчитанных кластеров. Верхняя кривая на рис. 3 соответствует усредненной d -ПЭС, которая получается путем сложения неэквивалентных d -ПЭС с учетом весовых вкладов каждого неэквивалентного положения. В случае кубооктаэдрического 55-атомного кластера (ГЦК кластера) эти весовые доли равны $1/55$ для центрального атома и $12/55$, $6/55$,

$24/55$, $12/55$ для атомов, принадлежащих первой, второй, третьей и четвертой координационным сферам в соответствии с распределением атомов по координационным сферам в ГЦК структуре. Этот пример показывает, что вклад центрального атома в полную плотность электронных состояний кластера пренебрежимо мал и его в дальнейшем можно не учитывать. То же самое можно сказать и о центральном атоме 13-атомного кластера, вклад которого равен $1/13$. Из данного рассмотрения видно, что для малых металлических кластеров именно атомы, лежащие на поверхности, вносят основной вклад в формирование электронной структуры всего кластера.

На рис. 4 представлены результаты расчета формы d -полосы электронных состояний исследуемых металлов для 13- и 55-атомных кластеров с различной симмет-

рией. Видно, что форма d -полосы существенно зависит как от симметрии кластеров, так и от типа металла и межатомных расстояний в кластере. Экспериментальные XPS-спектры, также приведенные на рис. 4, полностью повторяют форму заполненной части d -полосы. Хорошо воспроизводится как общая форма, так и ширина и элементы структуры рентгенофотоэлектронного спектра. Для титана, как и следовало ожидать, воспроизводится только часть d -полосы, лежащая ниже энергии Ферми.

Приведенные на рис. 4 XPS-спектры были получены в лаборатории электронной спектроскопии проф. Гелиуса в Упсальском университете в 1994 г. во время стажировки там И. Я. Никифорова. Был использован электронный электростатический спектрометр ESCA-300 [16].

На рис. 5 показана теоретическая форма K -края рентгеновского спектра поглощения для различных нанокластеров Me_{13} и Me_{55} . Верхняя кривая на рис. 5 соответствует экспериментальному XANES K -краю исследуемых металлов. Кривая e на рис. 5, соответствующая кристаллическому кластеру, содержащему 55 атомов, хорошо передает форму и положение основных пиков экспериментального спектра. Расхождение в положении пиков кристаллического и изолированных кластеров объясняется различиями в межатомных расстояниях. Так, более компактным нанокластерам соответствуют более растянутые кривые спектров поглощения. Видно, что теоретическая форма K -края XANES спектра кластера намного слабее зависит от его типа, чем занятая d -полоса. Этот результат достаточно неожиданный, так как казалось, что спектры рентгеновского поглощения, снятые на тонких фольгах с толщинами менее $1 \mu m$, должны хорошо отражать микроскопическую структуру изучаемых металлов. Таким образом, эксперименты по рентгеновскому поглощению не дают достаточной информации о строении наноразмерных материалов.

3. Краткие выводы

1. При расчете равновесной геометрии и электронной структуры кластеров с числом атомов более 13 предпочтительно использовать методы молекулярной механики многократного рассеяния соответственно.

2. Для кластеров переходных металлов распределение плотности d -состояний по энергии сильно зависит от симметрии кластера и типа атома.

3. Различия в электронной структуре кластеров переходных металлов с разной симметрией в наибольшей степени проявляются в форме d -полосы и могут быть выявлены из анализа фотоэлектронных спектров. В то же время различия в форме незаполненной части валентной полосы достаточно малы, и спектры K -края рентгеновского поглощения оказываются малоинформативными.

Авторы благодарны проф. У. Гелиусу, в лаборатории которого были получены XPS-спектры, и проф. Дж. Реру, предоставившему программу FEFF8.

Список литературы

- [1] А.И. Гусев. Нанокристаллические материалы: методы получения и свойства. НИСО УрО РАН, Екатеринбург (1998).
- [2] В.Д. Лахно. Кластеры в физике, химии, биологии. РХД, М.-Ижевск (2001).
- [3] C. Massobrio, A. Pasquarello, A. Dal Corso. J. Chem. Phys. **109**, 16, 6626 (1998).
- [4] H. Hakkinen, M. Moseler, U. Landman. Phys. Rev. Lett. **89**, 3, 33 401 (2002).
- [5] M. Kabir, A. Mookerjee, R. Datta, A. Banerjara, A. Bhattacharua. Int. J. Mod. Phys. B **17**, 8, 2061 (2003).
- [6] C. Rao, G. Kulkarni, A. Govindaraj, B. Satishkunar, P. Thomas. Pure Appl. Chem. **72**, 1-2, 21 (2000).
- [7] C. Yueh, J. Jan, J. Chion, W. Pong, M. Tsai, Y. Cheng, Y. Lee, P. Tseng, S. Wei, C. Wen, L. Chen, K. Chen. Appl. Phys. Lett. **79**, 19, 3179 (2001).
- [8] A. Ankudinov, B. Ravel, J. Rehr, S. Conradson. Phys. Rev. B **58**, 12, 7565 (1998).
- [9] A. Ankudinov. J. Synchrotron Rad. **6**, 3, 236 (1999).
- [10] D. Bazin, A. Bensaddik A., V. Briois, Ph. Saintavict. J. de Physique C **4**, 7, 481 (1996).
- [11] P. Ren, J. Ponder. J. Phys. Chem. B **107**, 24, 5933 (2003).
- [12] S.-Y. Wang, J.-Z. Yu, H. Mizuseki, J. Yan, Y. Kawazoe, C.-H. Wang. J. Chem. Phys. **120**, 18, 8463 (2004).
- [13] F. Reuse, S. Khanna. Chem. Phys. Lett. **77**, 1-3, 234 (1995).
- [14] D. Wales, J. Doye. J. Phys. Chem. A **101**, 28, 5111 (1997).
- [15] J. Hearn, R. Johnston, S. Leoni, J. Murrell. J. Chem. Soc. Faraday Trans. **92**, 3, 425 (1996).
- [16] U. Gelius, B. Wannberg, P. Baltzer, H. Fellner-Feldbegg, G. Carlsson, C. Johansson, J. Larsson, P. Munger, G. Veggerfors. J. Electr. Spectr. Relat. Phenom. **52**, 6, 747 (1990).