

Структура и свойства малых кластеров оксидов переходных 3d-элементов

© А.В. Попов[†]

Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова,
656038 Барнаул, Россия

(Получена 30 марта 2010 г. Принята к печати 14 июля 2010 г.)

Представлены результаты вычислений параметров равновесных структур малых кластеров оксидов переходных 3d-элементов. Расчеты выполнены неограниченным по спину методом Хартри–Фока. Обсуждаются свойства наиболее стабильных структур, т. е. обладающих наименьшими значениями полных энергий из всех полученных.

1. Введение

В настоящее время большое внимание уделяется изучению свойств наноразмерных объектов и созданию на их основе новых материалов. Среди интенсивно развивающихся методов получения наноматериалов наибольшее внимание уделяется методам получения композиционных материалов на основе органических полимерных матриц и наночастиц различных соединений. Все чаще используются материалы, содержащие наноразмерные частицы металлов и полупроводников, в том числе оксидов, сульфидов, фторидов и др.

Достаточно хорошо известны физико-химические свойства полупроводниковых оксидов переходных 3d-металлов. Оксиды железа обладают ферромагнитными свойствами. Оксиды меди интересны своей электропроводностью, сильным поглощением в ближней инфракрасной (ИК) области спектра. В этих материалах реализуется фотоэффект в запирающем слое. Это свойство широко используется для создания высокочувствительных оптических фотоприемников. Оксид цинка обладает уникальными люминесцентными свойствами. В нем в зависимости от активатора цвет люминесценции может изменяться от зеленого до красного.

Для изготовления тонких пленок, для получения новых материалов, особенно таких, в которых кластеры внедрения образуют наноструктуры в исходной матрице, часто используют кластерные пучки [1]. Формирование кластеров в виде пучков удобно как при генерации, так и для их применения. Удобство обеспечивается высокой скоростью генерации и доставки кластеров в место, где они используются. Высокие скорости здесь важны, поскольку кластеры обладают высокой химической активностью, а цепь процессов является сложной и неравновесной. Следовательно, выходные параметры кластерных пучков сильно зависят от протекающих процессов при генерации и доставке и могут быть существенно улучшены при изменении методики или даже самого режима кластерной генерации.

В работе [2] описана современная установка лазерного испарения металлов для матричного синтеза. Получены и исследованы ИК спектры поглощения продуктов

реакции фтора с атомами переходных металлов, изолированных в аргоновых матрицах. Отмечено, что далеко не все полосы ИК спектров удается идентифицировать по отношению к продуктам реакции, в том числе и с оксидами, данные по которым практически отсутствуют в литературе. В то же время методика лазерного испарения атомов с поверхности выгодно отличается от других методик тем, что не требует охлаждения и экранирования испаряемого образца. Кроме того, при помощи одного лазера можно с одинаковой эффективностью испарять как легколетучие, так и труднолетучие материалы для последующего формирования кластеров в потоке атомов буферного газа.

Однако в отличие от массивных (блочных) полупроводниковых оксидов металлов, свойства которых исследованы достаточно хорошо, свойства наночастиц соответствующих оксидов остаются практически не изученными. Даже несмотря на все возрастающее число экспериментальных и теоретических работ по наноразмерным объемам, механизм электронных взаимодействий в наночастицах и природа свойств электронов в них еще далеки от полного понимания.

Таким образом, основная цель работы заключалась в том, чтобы восполнить имеющийся пробел в данных по физико-химическим свойствам малых кластеров оксидов переходных 3d-металлов.

2. Метод расчета

Кластеры по своим физико-химическим свойствам занимают промежуточное положение между атомами и молекулами, с одной стороны, и конденсированным веществом, с другой. Эволюция кластеров ведет к образованию либо газовой фазы, либо конденсированной фазы, проходя ряд метастабильных возбуждений. Поэтому исследование промежуточных состояний имеет важное фундаментальное и прикладное значение для генерации кластерных пучков. При этом наиболее полное и глубокое понимание процессов, проходящих при переходе из одного промежуточного состояния в другое, может быть достигнуто, на наш взгляд, лишь на основе такой *ab initio* теории, которая позволила бы в рамках единой

[†] E-mail: Popov.Barnaul@mail.ru

Таблица 1. Энергетические характеристики оксидов и диоксидов переходных 3d-элементов

| Оксид | E_{tot} , Ry | R , Å | ω , cm^{-1} | I , отн. ед. | E , Ry | ΔE , Ry | μ , Д |
|------------------|-----------------------|--------------|-----------------------------|-------------------|----------|-----------------|-----------|
| ScO | -1669.01 | 1.86 | 597.41 | 137.38 | 0.47 | 0.50 | 5.813 |
| TiO | -1846.24 | 1.87 | 149.89 | 265.42 | 0.31 | 0.58 | 6.078 |
| VO | -2035.08 | 1.56 | 1241.54 | 298.46 | 0.40 | 0.54 | 3.425 |
| CrO | -2235.72 | 1.57 | 910.06 | 917.16 | 0.37 | 0.61 | 4.997 |
| MnO | -2448.42 | 1.69 | 691.83 | 75.30 | 0.24 | 0.56 | 2.071 |
| FeO | -2673.61 | 1.60 | 917.81 | 255.83 | 0.14 | 0.61 | 7.618 |
| CoO | -2911.73 | 1.83 | 634.59 | 87.65 | 0.18 | 0.72 | 3.686 |
| NiO | -3162.41 | 1.82 | 579.08 | 69.84 | 0.14 | 0.59 | 6.916 |
| CuO | -3426.81 | 1.80 | 593.45 | 61.88 | 0.37 | 0.69 | 6.130 |
| ZnO | -3704.40 | 1.73 | 622.81 | 167.76 | 0.13 | 0.64 | 6.166 |
| ScO ₂ | -1818.81 | 1.94 3.44 | 632.19 687.33 | 99.80 220.38 | 0.95 | 1.03 | 0.631 |
| TiO ₂ | -1996.05 | 1.61 2.75 | 1109.76 1165.18 | 722.02 72.40 | 0.47 | 0.74 | 7.546 |
| VO ₂ | -2185.02 | 1.90 3.80 | 297.65 742.09 | 21.52 237.80 | 0.74 | 0.87 | 0.034 |
| CrO ₂ | -2385.10 | 1.87 3.74 | 403.46 998.90 | 675.44 2203.78 | 0.34 | 0.70 | 0.008 |
| MnO ₂ | -2598.38 | 1.84 3.67 | 616.50 811.63 | 82.02 110.89 | 0.89 | 0.89 | 0.063 |
| FeO ₂ | -2822.87 | 1.82 3.65 | 258.60 440.35 | 123.33 128.90 | 0.10 | 0.91 | 0.098 |
| CoO ₂ | -3061.20 | 1.82 3.64 | 284.31 731.78 | 292.78 249.39 | 0.34 | 0.62 | 2.060 |
| NiO ₂ | -3311.92 | 1.80 3.61 | 701.99 500.19 | 64.35 41.10 | 0.35 | 0.95 | 0.742 |
| CuO ₂ | -3576.62 | 1.80 3.60 | 765.08 154.93 | 86.56 62.89 | 0.43 | 0.92 | 0.001 |
| ZnO ₂ | -3853.94 | 1.73 3.46 | 651.17 128.27 | 97.45 33.98 | 0.17 | 0.46 | 0.006 |

схемы рассчитать большую совокупность различных свойств материала, достаточно надежно подтвержденных экспериментом. Расчеты здесь важны и потому, что многие величины гораздо легче вычислить, чем измерить. С их помощью на основе хорошей теории уже сегодня можно получить весьма полное представление о свойствах вещества, даже еще не синтезированного. Достаточно точный количественный расчет важен еще и потому, что явления и процессы, происходящие в кластерных пучках, определяются большим количеством конкурирующих факторов, не позволяющих ограничиться качественными соображениями. При этом возникает вопрос о выборе метода расчета, его физической и математической точности.

В настоящее время проходят апробацию методы расчета физико-химических свойств вещества, основанные на многочастичной теории [3], позволяющей в принципе

учесть все взаимодействия между частицами. В рамках этого подхода точное решение уравнений Хедина и Дайсона невозможно. Первый итерационный шаг, приводящий к GW-приближению и его модификации, не дает надежного описания электронной структуры для многих материалов [4], включая кластеры [5]. Второй итерационный шаг [6] приводит, как правило, к еще меньшему согласию результатов вычислений с экспериментальными данными. Трудоемкая реализация этих подходов остается основным сдерживающим фактором для их широкого применения.

Теорема Хоэнберга-Кона [7] позволила обосновать теорию функционала электронной плотности для точного описания свойств основного состояния системы взаимодействующих частиц. На основе этой теории были разработаны несложные в реализации методы расчета электронной структуры различных материалов. Возни-

Таблица 2. Энергетические характеристики четырехатомных оксидов переходных 3d-элементов

| Оксид | E_{tot} , Ry | R_a , Å | R_b , Å | ω , cm^{-1} | I , отн. ед. | E , Ry | ΔE , Ry | μ , Д |
|------------------|-----------------------|-----------|-----------|-----------------------------|----------------|----------|-----------------|-----------|
| ScO ₃ | -1968.60 | 1.95 | 3.39 | 757.31 | 224.61 | 1.44 | 0.97 | 0.108 |
| | | 1.95 | 3.37 | 650.59 | 233.14 | | | |
| | | 1.95 | 3.37 | 599.56 | 127.38 | | | |
| TiO ₃ | -2145.05 | 4.49 | 4.90 | 243.02 | 208.36 | 0.54 | 0.63 | 0.109 |
| | | 1.97 | 3.95 | 324.67 | 225.46 | | | |
| | | 1.97 | 4.90 | 346.54 | 218.37 | | | |
| VO ₃ | -2334.37 | 1.82 | 3.14 | 378.77 | 445.88 | 0.32 | 0.60 | 0.105 |
| | | 1.82 | 3.14 | 625.34 | 567.34 | | | |
| | | 1.82 | 3.14 | 1197.76 | 343.72 | | | |
| CrO ₃ | -2535.25 | 1.79 | 3.09 | 369.76 | 28.91 | 1.40 | 0.88 | 0.283 |
| | | 1.79 | 3.09 | 614.48 | 143.14 | | | |
| | | 1.79 | 3.09 | 791.22 | 258.24 | | | |
| MnO ₃ | -2748.16 | 2.48 | 3.73 | 690.92 | 136.50 | 1.35 | 0.90 | 1.265 |
| | | 1.88 | 3.71 | 399.48 | 52.44 | | | |
| | | 1.86 | 2.62 | 516.92 | 18.12 | | | |
| FeO ₃ | -2972.77 | 2.63 | 3.39 | 473.23 | 47.10 | 0.68 | 0.77 | 0.473 |
| | | 1.86 | 3.72 | 678.49 | 51.35 | | | |
| | | 1.86 | 3.17 | 331.39 | 360.54 | | | |
| CoO ₃ | -3210.72 | 2.35 | 3.00 | 180.42 | 73.19 | 1.04 | 0.69 | 3.321 |
| | | 1.82 | 3.64 | 698.71 | 128.18 | | | |
| | | 1.82 | 3.01 | 884.75 | 226.47 | | | |
| NiO ₃ | -3461.26 | 2.34 | 3.01 | 958.96 | 662.97 | 0.37 | 0.41 | 1.287 |
| | | 1.81 | 3.62 | 684.16 | 487.21 | | | |
| | | 1.81 | 3.01 | 111.21 | 64.81 | | | |
| CuO ₃ | -3708.42 | 2.36 | 3.05 | 468.87 | 984.79 | 16.6 | 0.84 | 1.033 |
| | | 1.81 | 3.61 | 306.86 | 369.24 | | | |
| | | 1.81 | 3.05 | 953.24 | 225.35 | | | |
| ZnO ₃ | -4003.79 | 2.49 | 3.16 | 739.59 | 76.79 | 0.89 | 0.92 | 1.373 |
| | | 1.81 | 3.60 | 133.80 | 67.06 | | | |
| | | 1.81 | 3.20 | 146.39 | 57.89 | | | |

Примечание. R_a — равновесное расстояние между атомами переходного 3d-элемента и кислорода; R_b — равновесное расстояние между атомами кислорода.

кающие здесь трудности определяются в основном тем, что вид точного функционала неизвестен. Современные попытки построить *ab initio* функционал [8] не дают ожидаемых результатов вычислений. Многоконфигурационное приближение и здесь дает результаты, лучше описывающие экспериментальные данные. Однако расчеты, выполненные в рамках этого чрезвычайно слабо сходящегося приближения, оказываются настолько трудоемкими, что применяются для вычисления свойств системы с небольшим числом электронов.

В нашем распоряжении имеются компьютерные программы собственного изготовления для расчета спектра, коммерческие программы и программы в свободном доступе. Сопоставление результатов расчетов, выполненных в разных приближениях при использовании различных базисов, с обнаруженными нами экспериментальными данными позволило сделать вывод о том, что для расчета энергетической структуры электронов и физико-химических свойств малых кластеров оксидов пере-

ходных 3d-элементов оптимальнее всего использовать неограниченный по спину метод Хартри–Фока (НХФ). Решения неограниченных по спину уравнений Хартри–Фока не являются собственными функциями квадрата оператора спина. Несмотря на этот недостаток, именно метод НХФ на практике используется чаще, чем ограниченный по спину метод Хартри–Фока (ОХФ). Это связано не только с тем, что именно метод НХФ проще реализовать, но и с тем, что этот метод обладает наибольшей вариационной свободой, значит дает решения энергетически более стабильные, нежели в методе ОХФ. Другое преимущество метода НХФ состоит в том, что он позволяет получить решения с локально отрицательной спиновой плотностью, т.е. описать антиферромагнитное состояние.

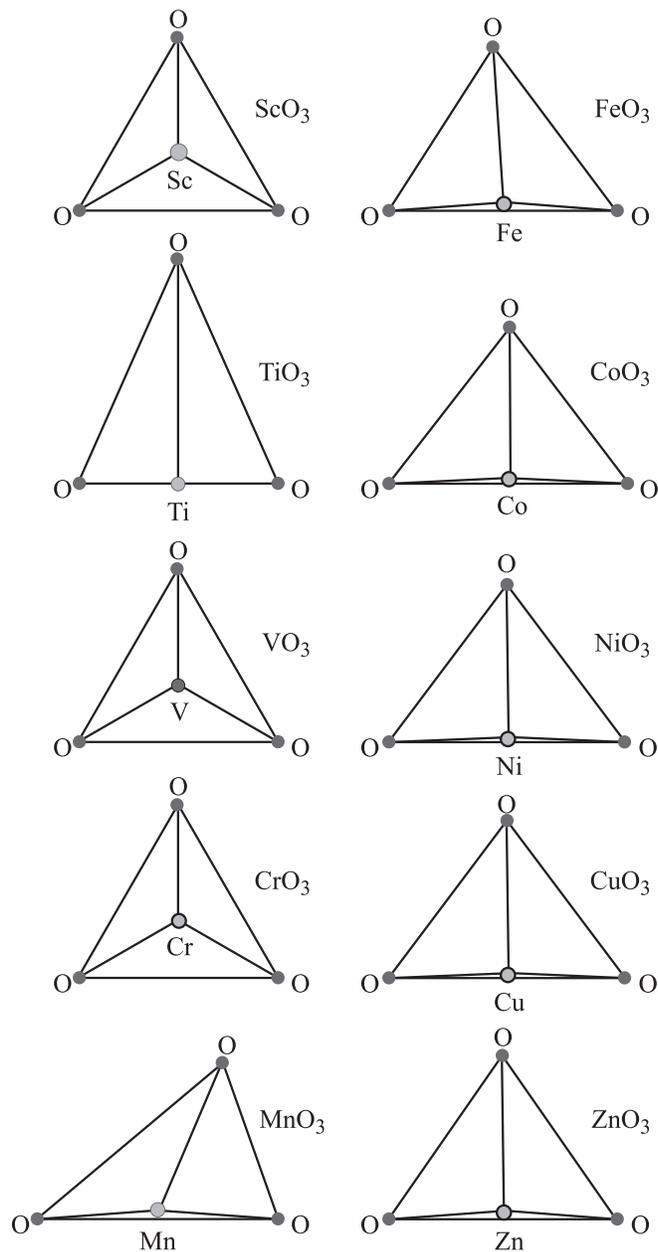
В качестве базиса для решения неограниченных по спину уравнений Хартри–Фока мы использовали орбитали, построенные на функциях гауссова типа. Для описания орбиталей кислорода выбрали 12 функций *s*-типа,

15 функций p -типа и 1 функцию d -типа. Для переходных $3d$ -элементов — 22 функции s -типа, 16 функций p -типа и 4 функции d -типа. Конкретные вычисления показали, что увеличение длины базиса не меняет точности результатов, приведенных далее в табл. 1 и 2.

3. Результаты и обсуждение

В табл. 1 приведены результаты расчета энергетических характеристик оксидов и диоксидов переходных $3d$ -элементов, определяемых их электронной структурой в равновесном состоянии при оптимизации геометрии кластера таким образом, чтобы величины полных энергий E_{tot} были минимальными, и оптимизации расстояний между атомами R . Изображения геометрических структур не приводятся, потому что они могут быть легко получены по значениям R , приведенным в табл. 1. Заметим, что в некоторых трехатомных кластерах атомы не лежат на одной прямой. Для идентификации кластеров полезно знать значения частот нормальных мод ω и соответствующие этим частотам значения интенсивностей колебаний I . В табл. 1 приведены значения частот наиболее интенсивных нормальных мод. Параметры вращательных движений кластеров не приводятся здесь лишь по той причине, что они являются низкоэнергетическими и менее интенсивными. В табл. 1 приведены также значения энергии диссоциации кластеров E , одной из важнейших характеристик химической активности. Обращают на себя внимание оксиды скандия, обладающие наибольшими значениями энергии диссоциации из всех оксидов $3d$ -элементов переходного ряда. Для оценки величины минимальной энергии возбуждения кластера в оптическом диапазоне частот полезно знать ΔE — значение энергетической щели между нижним свободным и верхним занятым состояниями. В целом значения ΔE , приведенные в табл. 1, возрастают с присоединением к оксиду еще одного атома кислорода, за исключением двух элементов — кобальта и цинка. Обращает на себя внимание и скандий, значение энергетической щели которого с присоединением еще одного атома кислорода увеличилось более чем в 2 раза. В последней колонке табл. 1 приведены значения дипольного момента μ , характеризующего электрические свойства кластера. Напомним, что изменение этой величины во времени приводит к дипольному излучению электромагнитных волн.

В табл. 2 приведены результаты расчета энергетических характеристик четырехатомных кластеров оксидов переходных $3d$ -элементов, значения параметров такого же типа, что и в табл. 1. Самосогласованные расчеты электронной структуры выполнены также при оптимизации геометрии кластера. Следует отметить, что для четырехатомных кластеров появляется существенно больше метастабильных состояний, близких по энергии, нежели для трехатомных кластеров. Самые стабильные структуры, т.е. обладающие наименьшими значениями



Геометрическая структура четырехатомных оксидов переходных $3d$ -элементов.

полной энергии E_{tot} из всех полученных нами, представлены на рисунке. Именно такие структуры, вероятнее всего, образуются в кластерных пучках.

4. Заключение

В настоящей работе представлены результаты расчета энергетических характеристик малых кластеров оксидов переходных $3d$ -элементов. Такие характеристики, как полная энергия, равновесные расстояния, частоты нормальных мод и соответствующие им интенсивности колебаний, дипольные моменты, значения энергетических щелей между нижним свободным и высшим занятым

состояниями могут быть использованы в качестве справочных данных. Обнаружено, что чем больше атомов содержит кластер, тем большим числом метастабильных состояний он обладает. Приведены наиболее стабильные структуры оксидов переходных 3d-элементов.

Список литературы

- [1] Б.М. Смирнов. УФН, **173**, 609 (2003).
- [2] А.С. Внуков, Д.И. Давлятшин, С.Б. Осин. Вестн. МГУ. Сер. 2, Химия, **44**, 172 (2003).
- [3] G.D. Mahan. *Many-particle physics*, 2nd edn. (N.Y., Plenum Press, 1990) p. 1044.
- [4] В.П. Жуков, Е.В. Чулков. УФН, **179**, 113 (2009).
- [5] S. Ishii, K. Ohno, Y. Kamazoe, S.G. Louie. Phys. Rev. B, **65**, 245 109 (2002).
- [6] A. Schindlmayr. arXiv: cond-mat/0206510v1 26 Jun 2002
- [7] P. Hoheberg, W. Kohn. Phys. Rev. B, **136**, 864 (1964).
- [8] А.Н. Ипатов. ЖЭТФ, **137**, 226 (2010).

Редактор Л.В. Шаронова

The structure and properties of small clusters of 3d-element oxides

A.V. Popov

Altai State Technical University after I.I. Polzunov,
656038 Barnaul, Russia

Abstract The results of calculations of the equilibrium structures of small clusters of 3d-element oxides properties are presented. The calculations are based on unrestricted Hartree-Fock method. The properties of the most stable structures, i. e. with the lowest values of total energies of all obtained, are discussed.