

УДК 539.19:541.117

МОДЕЛИРОВАНИЕ СВОЙСТВ МАЛЫХ КЛАСТЕРОВ МЕТАЛЛОВ, СОДЕРЖАЩИХ СЕРЕБРО

А.А. Московский, А.В. Немухин

(кафедра физической химии)

Приведены результаты квантовохимических расчетов электронной плотности смешанных кластеров Ag_4M ($M = Li, Na, K, Cu, Au, Ag$) в равновесной конфигурации Ag_5 . Обсуждены проблемы построения потенциальных поверхностей малых кластеров серебра Ag_n ($n = 4 - 6$). Подобран единый потенциал для Ag_4 , Ag_5 и Ag_6 .

Задача исследования свойств малых кластеров металлов становится все более актуальной в связи с многообещающей перспективой их технологического применения [1]. Особенно интересны кластеры, содержащие серебро, причем как гомоядерные, так и смешанные, состоящие из атомов разных металлов. Теоретическое моделирование подобных систем включает, как правило, оценки равновесных геометрических конфигураций, энергий связей, анализ деталей электронного строения, предсказание положений спектральных линий [2, 3].

В данной работе обсуждаются некоторые из перечисленных вопросов в приложении к малым кластерам, содержащим атомы серебра. В первой части геометрия кластеров типа Ag_4M ($M = Li, Na, K, Cu, Au, Ag$) считается заданной, сопоставляются рассчитанные методами квантовой химии электронные характеристики систем, отличающиеся лишь атомом в кластере. Во второй части описываются способы построения потенциальных функций кластеров, необходимые, в частности, для определения геометрических конфигураций.

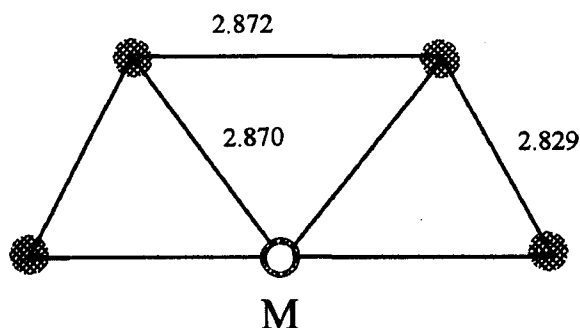


Рис. 1. Кластер Ag_4M симметрии C_{2v} (расстояния указаны в ангстремах)

Электронная структура кластеров Ag_4M

Исходная система представляла собой пятиатомный кластер Ag_5 , изображенный на рис.1, с геометрическими параметрами, отвечающими глобальному минимуму на поверхности потенциальной энергии (ППЭ), рассчитанной методами квантовой химии высокого уровня точности [4, 5]. Без изменения геометрии проводили замену атома Ag в позиции M на рис. 1 на один из атомов I группы периодической системы (Li, Na, K, Cu, Au). Для систем Ag_4M неэмпирическими методами квантовой химии рассчитывали волновые функции приближения Хартри – Фока – Рутан и проводился анализ распределения электронной плотности.

Расчеты выполнены при помощи комплекса программ GAMESS [6] с использованием библиотечных псевдопотенциалов и базисных наборов Стивенса – Баша – Краусса [7]. Распределение электронной плотности, эффективные электронные конфигурации атомов и заряды на атомах рассчитывали по результатам анализа натуральных заселенностей [8, 9], т.е. с помощью процедуры, мало зависящей от деталей вычислительной схемы. Результаты представлены в таблице.

Как видно из данных таблицы, результирующие заряды на атомах возникают вследствие разной заселенности s -орбиталей. Заселенность d -орбиталей сохраняется практически постоянной (9,98 – 9,99), а участие p -орбиталей незначительно. Необычно высокий отрицательный заряд, полученный для Au (кластер Ag_4Au , единственный в данной серии, для которого характерен отрицательный заряд атома M), объясняется высокой заселенностью $6s$ -орбитали. Щелочные металлы и медь отдают со своей s -оболочки часть электронной плотности на s -оболочки атомов серебра.

Приведенные результаты показывают, что замещение даже одного атома в гомоядерном кластере металла может существенно изменить характеристи-

Натуральные заряды на атомах и эффективные электронные конфигурации в кластерах Ag_nM

Кластер	Атом	Заряд	Электронная конфигурация
$Ag_4 Li$	Ag 1	- 0.18459	$5s(1,15)5p(0,04)$
	Ag 2	- 0.02594	$5s(0,97)5p(0,07)$
	Li	0.42106	$2s(0,50)2p(0,08)$
$Ag_4 Na$	Ag 1	- 0.22036	$5s(1,19)5p(0,04)$
	Ag 2	- 0.03521	$5s(0,97)5p(0,08)$
	Na	0.51114	$3s(0,47)3p(0,02)$
$Ag_4 K$	Ag 1	- 0.24797	$5s(1,22)5p(0,04)$
	Ag 2	- 0.06790	$5s(1,00)5p(0,08)$
	K	0.63174	$4s(0,36)4p(0,01)$
$Ag_4 Cu$	Ag 1	- 0.10831	$5s(1,08)5p(0,04)$
	Ag 2	0.02723	$5s(0,92)5p(0,07)$
	Cu	0.16216	$4s(0,79)4p(0,05)$
$Ag_4 Au$	Ag 1	0.00454	$5s(0,98)5p(0,03)$
	Ag 2	0.08326	$5s(0,88)5p(0,05)$
	Au	- 0/17561	$6s(1,14)6p(0,07)6d(0,01)$

ки электронного распределения. Таким образом, зная геометрические конфигурации точек минимумов на поверхности потенциальной энергии можно прогнозировать многие свойства гетерокластеров. Однако задача определения стационарных точек на ППЭ даже для малоатомных систем такого типа крайне сложна, поскольку при этом необходимо многократное вычисление энергии, а также ее производных по ядерным координатам.

Потенциальные функции кластеров Ag_n ($n = 4 - 6$)

Прямые квантовохимические расчеты энергии даже малых кластеров серебра в принципе возможны, но требуют больших затрат машинного времени, поэтому необходимо подобрать аналитический потенциал взаимодействия частиц в кластерах, хотя бы вблизи положения равновесия.

Перед нами стояла задача подбора такой единой для $n = 4 - 6$ аналитической потенциальной

функции U для Ag_n , которая позволяла бы воспроизвести результаты квантовохимических расчетов [4], т.е. иметь точки минимумов, отвечающих конфигурациям, показанным на рис. 2, и значения энергий этих конфигураций.

К потенциальной функции U предъявляются следующие требования: 1) равенство нулю всех $3n$ -производных энергии по координатам атомов, из которых 6 равны нулю из-за инвариантности потенциала взаимодействия между частицами по отношению к вращению и сдвигу системы как целого; 2) равенство нулю n -производных потенциала по координатам ядер, выходящих из плоскости систем, поскольку по результатам квантовохимических расчетов [4, 5] равновесные конфигурации данных кластеров плоские. Следовательно, система уравнений для подбора параметров включает $2n - 6 + 1$ уравнений с учетом воспроизведения значения энергии. Очевидно, что из них независимыми будут лишь $2(n - 1) - 6 + 1$ из-за симметрии пространственных конфигураций. Требует-

ся найти такое решение в пространстве параметров, чтобы матрица вторых производных потенциальной функции по координатам была положительно определенной. Первоначально требовалось установить, насколько потенциальные функции, параметризованные по свойствам объемного вещества, подходят для описания свойств малых кластеров серебра. В частности, был рассмотрен потенциал Саттона – Чена [10]

$$U = \epsilon \sum_i \left[\sum_{(j \neq i)} \left(\frac{a}{r_{i,j}} \right)^{12} - c \sqrt{\sum_{(j \neq i)} \left(\frac{a}{r_{i,j}} \right)^6} \right] \quad (1)$$

с параметрами $c = 144,41 \text{ \AA}$, $a = 4,01 \text{ \AA}$, $e = 0,002542 \text{ эВ}$. Этот потенциал успешно применялся для описания поверхностных явлений [10], а также при моделировании кластеров больших размеров методом молекулярной динамики [11].

Методом Монте-Карло с алгоритмом Метрополиса были найдены глобальные минимумы потенциала (1) в случае 4 – 6-атомных кластеров. Оказалось, что в отличие от результатов неэмпирических расчетов они отвечают неплоским конфигурациям [4, 5], не удалось также воспроизвести значения энергий в положениях минимумов. Из вышесказанного следует, что потенциал Саттона – Чена с приведенными выше параметрами не пригоден для описания свойств малых кластеров серебра.

Поскольку рассчитанные методами квантовой химии заряды на атомах в кластерах серебра оказались достаточно большими (до $0,4 e$) была предпринята попытка модифицировать потенциал Саттона – Чена кулоновской поправкой

$$U_c = \sum_i \sum_{(j \neq i)} \frac{q_i q_j}{R_{i,j}} \quad (2)$$

Однако первоначальная система уравнений и система, дополненная условием электронейтральности ($\sum q_i = 0$), оказались несовместными. Значения эффективных зарядов, найденные методом наименьших квадратов в отсутствие этого условия, имели другой порядок. На основании этих оценок пришлось отказаться от идеи модификации потенциала (1) кулоновской поправкой.

Более эффективным средством аппроксимации потенциальной функции оказался метод, предложенный Маррелом и сотр. [12 – 14]. В этом подходе потенциал записывается в виде суммы двух- и трехчастичных составляющих:

$$U = \sum_{i \leq j}^N \sum V_{i,j} + \sum_{i \leq j \leq k}^N \sum \sum V_{i,j,k}, \quad (3)$$

где $V_{i,j} = D (1 + a_1 \cdot r_{i,j}) \exp(-a_2 \cdot r_{i,j})$, $r_{i,j} = (R_{i,j} - r_e) / r_e$, $R_{i,j}$ – расстояние между атомами i и j .

Трехчастичная составляющая записывается следующим образом:

$$V = D \cdot P(Q_1 Q_2 Q_3) \cdot \exp(-a_3 Q_1).$$

Q_1, Q_2, Q_3 – внутренние координаты:

$$\begin{pmatrix} Q_1 \\ Q_2 \\ Q_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{3}} & \frac{1}{\sqrt{3}} & \frac{1}{\sqrt{3}} \\ 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} \\ \frac{1}{\sqrt{3}} & \frac{1}{\sqrt{6}} & \frac{1}{\sqrt{6}} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} r_1 \\ r_2 \\ r_3 \end{pmatrix}$$

$$r_1 = (R_{i,j} - r_e) / r_e, \quad r_2 = (R_{i,k} - r_e) / r_e, \quad r_3 = (R_{k,j} - r_e) / r_e$$

для полинома $P(Q_1, Q_2, Q_3)$ обычно выбирают следующее выражение:

$$c_0 + c_1 Q_1 + c_2 Q_1^2 + c_3 (Q_2^2 + Q_3^2) + c_4 Q_1^3 + c_5 Q_1 (Q_2^2 + Q_3^2) + c_6 (Q_3^3 - Q_3 Q_2^2) + c_7 Q_1^4 + c_8 Q_1^2 (Q_2^2 + Q_3^2) + c_9 (Q_2^2 + Q_3^2)^2.$$

Перед нами стояла задача подбора функции, единой для Ag_4, Ag_5 и Ag_6 . Очевидно, что с фиксированием значений r_e, D, a_2 и a_3 все уравнения относительно оставшихся параметров становятся линейными. В связи с этим была принята следующая схема поиска решения. Регулярно вычисляли значения нелинейных параметров, а затем определяли величины линейных параметров по методу наименьших квадратов. Вычисляли невязку по системе уравнений как сумму квадратов отклонений в каждом уравнении. Невязку по членам, отвечающим энергии, делили на точность определения положения атомов, поэтому конфликтов, связанных с размерностью, не возникало. Поскольку аналитическое вычисление производных невязки по параметрам слишком громоздко, а численное во много раз увеличивает объем машинного времени, необходимого для поиска решения, минимизацию невязки по нелинейным параметрам проводили с помощью алгоритма Пауэлла (метод не требует вычисления производных, но использует сопряженные направления [15]). После нахождения минимума невязки проводили проверку положительной определенности матриц вторых производных потенциала по внутренним координатам атомов. Если это условие не вы-

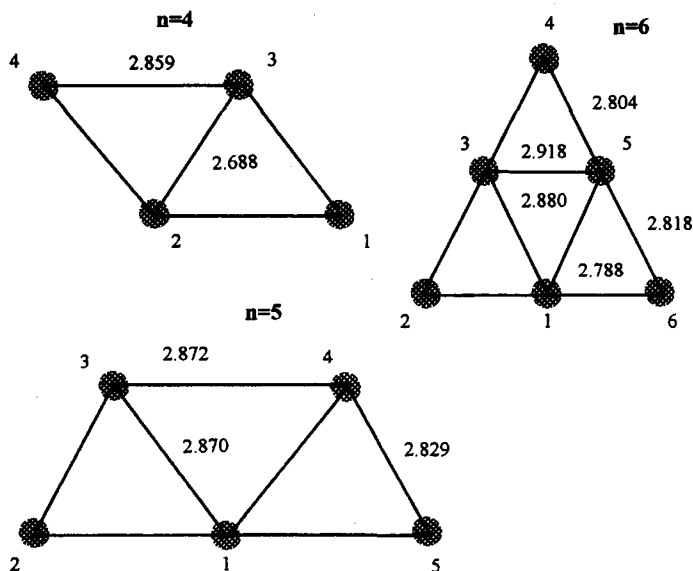


Рис. 2. Равновесные геометрические конфигурации кластеров серебра (расстояния указаны в ангстремах) и нумерация атомов, используемая в данной работе для подбора потенциальной функции

полнялось, то всю процедуру поиска решения проводили заново из другой исходной точки.

В результате были найдены следующие параметры потенциальной функции (3):

$$\begin{aligned}
 D &= -0,320 \text{ эВ}; r_e = 4,0514 \text{ \AA}; a_1 = 2,1844 \text{ \AA}^{-1}; \\
 a_2 &= 6,4509 \text{ \AA}^{-1}; a_3 = 6,6509 \text{ \AA}^{-1}; c_0 = 0,177309; \\
 c_1 &= -0,0848672; c_2 = -6,52926; \\
 c_3 &= -0,151436; \\
 c_4 &= -17,9421; c_5 = 0,797945; c_6 = -0,0706652; \\
 c_7 &= -13,5986; c_8 = 3,93374; c_9 = -0,024073.
 \end{aligned}$$

Устойчивость экстремумов в конфигурациях, показанных на рис.2, была перепроверена методом Монте-Карло, причем для Ag_5 , Ag_6 при повышении температуры ансамбли кластеры приобретали другую пространственную конфигурацию, что свидетельствует о возможности существования других изомеров, допускаемых данным потенциалом.

Таким образом, нами подобран потенциал взаимодействия для 4 – 6-атомных кластеров серебра, имеющий минимумы на конфигурациях, указанных как глобальные минимумы в работе [4]. Следует отметить достаточно разумное значение r_e , близкое к параметру решетки твердого серебра. В то же время положительный знак параметра a_1 не вполне разумен с точки зрения применения двухчастичной составляющей потенциала.

Применение потенциалов типа (3) для моделирования свойств гетерокластеров металлов пред-

ставляется весьма перспективным, но не исключено, что ограничение трехчастичными вкладами в энергию взаимодействия может оказаться недостаточным для описания свойств более сложных систем, чем те, что рассматривались в данной работе.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 96-03-33970). Авторы признательны профессору Г.Б. Сергееву за постановку задачи и внимание к работе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Klabunde K.J. Free atoms, clusters, and nanoscale particles. N.Y., 1994.
2. Bonacic-Koutecky V., Fantucci P., Koutecky J. // Chem. Rev. 1991. 91. P. 1035.
3. Немухин А.В. // Рос. хим. ж. 1996 (в печати).
4. Santamaria R., Caplan I.G., Novaro O. // Chem. Phys. Lett. 1994. 218. P. 395.
5. Bonacic-Koutecky V., Fantucci P., Cespiva L., Koutecky J. // J. Chem. Phys. 1993. 98. P. 7981.
6. Schmidt M.W., Baldrige K.K., Boatz J.A. et al. // J. Comput. Chem. 1993. 14. P. 1314.
7. Stevens W.J., Basch H., Krauss M. // J. Chem. Phys. 1984. 81. P. 6062.
8. Reed A.E., Weinstock R.B., Weinhold F. // J. Chem. Phys. 1985. 83. P. 735.
9. Немухин А.В., Вейнхольд Ф. // Рос. хим. ж. 1994. 38. С. 5.
10. Sutton A.P., Chen J. // Philos. Mag. Lett. 1990. 65. P. 139.
11. Uppenbrink J., Wales D.J. // J. Chem. Phys. 1993. 98. P. 5720.
12. Murrell J.N., Carter S., Halonen L.O. // J. Mol. Spectr. 1982. 93. P. 307.
13. Stace A.J., Murrell J.N. // J. Chem. Phys. 1978. 68. P. 3028.
14. Farantos S., Murrell J.N. // Int. J. Quant. Chem. 1978. 14. P. 659.
15. Химмельблау Д. Прикладное нелинейное программирование. М., 1975. С. 184.