

УДК 538.97:535.34:548.31

**ЛОКАЛЬНАЯ И ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА СВОБОДНЫХ КЛАСТЕРОВ NaCl  
КАК ФУНКЦИЯ РАЗМЕРА КЛАСТЕРА: АНАЛИЗ МЕТОДАМИ XANES И DFT**

© 2010 Г.Э. Яловега\*, В.А. Шматко, А.В. Солдатов

*НОЦ "Наноразмерная структура вещества", Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону**Статья поступила 29 января 2010 г.*

Выполнено исследование изменений атомной и электронной структур свободных кластеров NaCl как функции размера кластеров на основе метода теории функционала плотности и метода конечных разностей. Показано, что с уменьшением размера кластера наблюдается увеличение искажений геометрической атомной структуры и увеличение щели НОМО—LUMO.

**Ключевые слова:** свободные кластеры, рентгеновская спектроскопия поглощения, теория функционала электронной плотности, геометрическая оптимизация.

**ВВЕДЕНИЕ**

Определение структуры и электронных свойств свободных кластеров представляет фундаментальный интерес во многих областях физики твердого тела, химии, физики поверхностей и катализа, так как свободные кластеры являются переходными объектами между изолированными атомами или молекулами и макроскопическим твердым телом. Изменение межатомных расстояний и симметрии в зависимости от размера кластера влияет на его свойства: электронную структуру, характер химической связи и магнитные свойства. Физические и химические свойства кластеров значительно отличаются от свойств макроскопического твердого тела, поэтому для изучения структуры и относительной стабильности ионных кластеров широко используются как теоретические, так и экспериментальные методы исследований [1—7]. В настоящей работе на основе теории функционала электронной плотности (ТФП) и теоретического анализа экспериментальных спектров ближней структуры рентгеновского поглощения XANES за *K*-краем натрия определена геометрическая и электронная структура свободных кластеров NaCl, включающих 8, 19 и 72 атома.

**МЕТОДЫ**

Рентгеновские спектры поглощения XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure) высокого разрешения за *K*-краем натрия кристалла NaCl и свободных кластеров NaCl различного размера получены на ондуляторной линии HASYLAB BW3 (Desy, Germany) [8]. Размер получаемых кластеров в газовой фазе варьировали изменением параметров источника (температура и давление) и контролировали времяпролетным масс-спектрометром. Соотношение интенсивностей и энергетическое положение пиков экспериментального спектра XANES за *K*-краем Na кристаллического NaCl соответствует экспериментальному спектру, полученному ранее [9].

Для определения возможных структурных моделей свободных кластеров NaCl различного размера провели оптимизацию геометрии на основе теории функционала электронной плотности, реализуемой в программном комплексе ADF2009 [10]. Расчеты проводили с учетом орби-

---

\* E-mail: yalovega1968@mail.ru

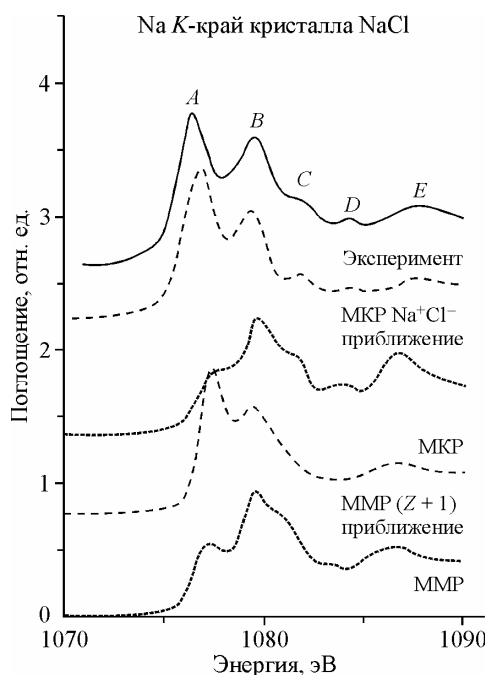


Рис. 1. Сопоставление экспериментального и теоретических спектров Na  $K$ -края поглощения (МКР — метод конечных разностей, ММР — метод многократного рассеяния) для кристалла NaCl

талей всех электронов на основе квадрополяризованного базиса (QZ4P), в рамках приближения локальной плотности (LDA) с описанием корреляций между электронами на основе обобщенного градиентного приближения (GGA).

Важным этапом теоретической интерпретации спектров поглощения свободных кластеров является выбор адекватного метода анализа экспериментальных данных. Теоретический анализ экспериментального спектра XANES за  $K$ -краем натрия кристаллического NaCl проводили методом полного многократного рассеяния в прямом пространстве (ММР), реализованным в программном комплексе FEFF 8.4 [11] и методом конечных разностей (МКР) для решения уравнения Шредингера, реализованным в программном комплексе

FDMNES [12]. При сопоставлении с экспериментальным спектром (рис. 1) теоретический спектр, полученный ММР, показывает меньшую интенсивность пика  $A$ , что соответствует результатам, полученным ранее [13]. Применение "Z+1 приближения", в котором поглощающий атом Na был заменен на атом с номером Z+1 (Mg) в присутствии остальной вакансии (см. рис. 1, ММР (Z+1)) улучшает согласие с экспериментом, показывая хорошую воспроизводимость пиков  $A$ – $E$  экспериментального спектра. Настоящее приближение успешно применяли для интерпретации спектров XANES за  $K$ -краем натрия в структурах типа NaCl [14, 15]. Основные различия между экспериментальным и теоретическим спектрами, рассчитанным данным методом, состоят в энергетическом положении пиков, а именно: недостаточном энергетическом расщеплении пиков  $A$ – $B$  и смещении высокоэнергетического пика  $E$  в длинноволновую область. Далее для расчета теоретических спектров XANES за  $K$ -краем поглощения натрия кристаллического NaCl применяли метод конечных разностей (см. рис. 1, МКР), показавший при стандартном подходе неудовлетворительные результаты аналогично результатам, полученным методом многократного рассеяния (см. рис. 1, ММР). Лучшее согласие экспериментального и теоретического спектров (воспроизведение интенсивностей всех пиков и их энергетического положения) было получено при моделировании ионной связи  $\text{Na}^+\text{Cl}^-$  в рамках метода конечных разностей (см. рис. 1, МКР  $\text{Na}^+\text{Cl}^-$ ). В настоящем подходе использовали перемещение электрона от атома натрия к атому хлора. Кроме того, МКР показывает лучшие результаты по сравнению с ММР, основанным на *muffin-tin* приближении при построении потенциала. Это особенно важно для структур с большим количеством поверхностных атомов, каковыми являются исследуемые свободные кластеры [16]. Вследствие вышесказанного для всех последующих вычислений использовали схему моделирования ионной связи в рамках МКР.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

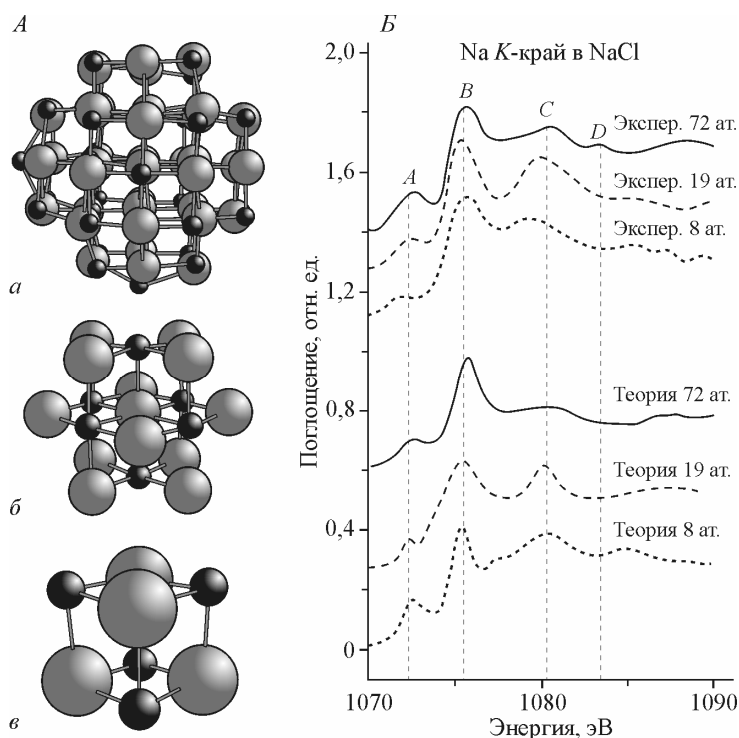
Форма экспериментальных спектров за  $K$ -краем натрия свободных кластеров NaCl изменяется при уменьшении размера кластеров и существенно отличается от спектра макроскопического кристаллического NaCl [8], что, по-видимому, является следствием отличия их структуры от структуры фрагмента объемного кристалла NaCl. Геометрическая оптимизация кластеров, включающих 8, 19 и 72 атома, была проведена методом ТФП, где в качестве исходных структур были использованы высокосимметричные фрагменты кристалла NaCl с межатомными расстояниями 2,82 Å [17].

Рис. 2. А) Вид оптимизированных кластеров NaCl, включающих 72 (а), 19 (б) и 8 (в) атомов (серый шар — Na, черный шар — Cl). Б) Сопоставление экспериментальных и теоретических спектров Na K-края для кластеров, включающих 8, 19 и 72 атома

Метод ТФП применялся ранее для геометрической оптимизации малых кластеров натрия [18], кластеров натрия, внедренных в матрицу инертных газов [19], а также кластеров NaCl [1, 20]. Структура малых кластеров  $Na_nCl_n$  и  $Na_nCl_{n-1}$  была оптимизирована на уровне самосогласованного поля с аналитическим градиентом [21], структура и энергии связи наиболее стабильных нейтральных и заряженных кластеров NaCl были получены на основе определения межионных парных потенциалов из псевдопотенциальных полных энергий кристалла NaCl [22].

Как было показано ранее для кластера, включающего 8 атомов [20, 22, 23], наиболее низкую полную энергию имеют структуры, представляющие собой искаженный куб, "кольцо", "лестницу", "цепочку". В результате геометрической оптимизации, проведенной нами для кластера, состоящего из 8 атомов, была получена структура, представляющая собой искаженный куб, со структурными параметрами, представленными в таблице. Значения межатомных расстояний и углов связи согласуются с результатами, полученными в работе [20], но, по сравнению со значениями, полученными в работах [21, 23, 24], значения межатомных расстояний, полученные в настоящей работе, меньше на 3,5 %. Аналогичную процедуру геометрической оптимизации проводили для кластеров, включающих 19 и 72 атома. С увеличением размера кластера наблюдали тенденцию уменьшения степени отклонений геометрической структуры свободных кластеров от высокосимметричной структуры кристалла NaCl, что было отмечено в [23]. В таблице представлены структурные параметры кристаллического NaCl и свободных кластеров 8 и 19 атомов, полученных в результате оптимизации геометрии. Структурные параметры кластера, включающего 72 атома, имеют большой набор межатомных расстояний и углов связи, вследствие чего их не рассматривали в рамках данной статьи. Энергия связи уменьшается с увеличением размера кластера.

На рис. 2, А представлены структуры оптимизированных кластеров. Для оптимизированных структур был проведен теоретический анализ экспериментальных спектров XANES за



Межатомные расстояния, углы связи, энергия связи для кристалла и свободных кластеров, включающих 8 и 19 атомов

Кластер	$R(\text{Na—Cl}), \text{ \AA}$	Углы, град.	$E_b, \text{ эВ/атом}$
Кристалл NaCl	2,82	90	—
Оптимизированный кластер (8 атомов)	2,57	NaClNa 84 ClNaCl 96	23,8
Оптимизированный кластер (19 атомов)	2,6 2,8	90 100	47,8

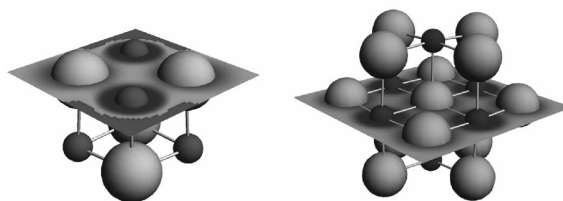
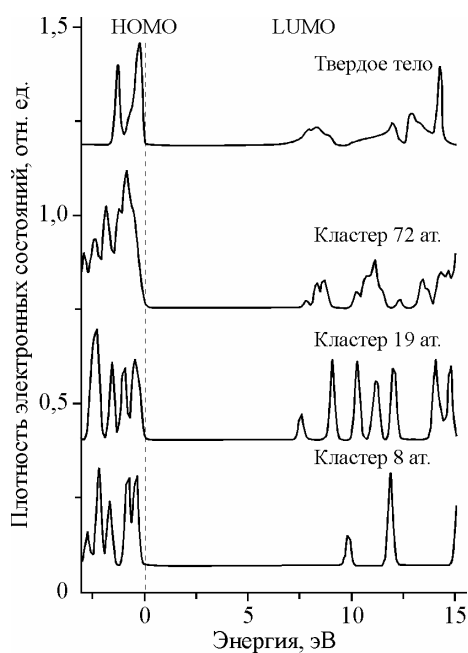


Рис. 3 (слева). Полная плотность электронных состояний для кластеров, включающих 8, 19, 72 атома и твердого тела

Рис. 4 (справа). Распределение плотности электронных состояний в сечении для кластеров, включающих 8 и 19 атомов (серый шар — Na, черный шар — Cl)

К-краем поглощения Na (см. рис. 2, Б). Теоретические спектры XANES достаточно хорошо воспроизводят основную тенденцию изменения экспериментальных спектров с увеличением размера кластера. Ряд наблюдаемых отличий в энергетической области выше 1085 эВ можно связать с тем, что расчет теоретических спектров проведен только для фиксированных размеров кластеров, в то время как экспериментальные спектры получены для кластеров с разбросом по размеру около 10—15 %. В результате этого определенная часть сигнала будет исходить от кластеров, имеющих другой размер внутри данного интервала разброса. Кроме того, в моделях, используемых при расчете спектров поглощения, не учитывали возможность существования определенного количества кластеров внутри матрицы аргона, что в свою очередь может влиять на результирующий спектр поглощения.

Одним из наиболее интересных вопросов является изменение типа химической связи и распределение электронной плотности при переходе от макроскопических объектов к наноразмерным. В частности, в случае металлов при переходе от твердого тела к кластерам наблюдается переход от металлического типа связи к неметаллическому [25]. На рис. 3 показано сопоставление полной плотности электронных состояний для кластеров различного размера и твердого тела. Ширина щели между НОМО (высшими заполненными молекулярными орбиталями) и ЛУМО (низшими свободными молекулярными орбиталями) уменьшается по мере увеличения размера кластера и перехода к твердому телу. Известно, что приближение локальной плотности (LDA), как правило, дает уменьшенные количественные значения НОМО—ЛУМО щели, поэтому значения энергии, приведенные на рис. 3, следует использовать только для оценки относительного изменения ширины запрещенной зоны свободных кластеров как функции размера кластеров и твердого тела.

На рис. 4 представлено распределение плотности электронных состояний для кластеров, включающих 8 и 19 атомов. Оказалось, что для малых кластеров не происходит существенных изменений характера химической связи по сравнению с кристаллом NaCl, так как плотность отрицательных зарядов локализуется вокруг атомов хлора, образуя строго сферическую форму, и практически отсутствует вокруг атомов натрия.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показана чувствительность спектроскопии XANES к малым изменениям локальной структуры кластеров NaCl при изменении их размера от 8 к 72 атомам.

Для кластеров NaCl следует использовать методику расчета спектров XANES с учетом моделирования ионной связи в рамках метода конечных разностей.

Структура малых свободных кластеров NaCl отлична от структуры фрагментов кристалла NaCl. В частности, с уменьшением размера кластера наблюдается уменьшение межатомных расстояний и появляются искажения кубической решетки, характерной для макроскопического кристалла NaCl. Ширина щели НОМО—LUMO имеет тенденцию к увеличению с уменьшением размера кластера.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ashman C., Khanna S.N., Pederson M.R. // Phys. Stat. Sol. (b). – 2000. – N 217. – P. 323.
2. Ведрунский П.В., Гезузин И.И. Рентгеновские спектры поглощения твердых тел. – М.: Энергоатомиздат, 1991.
3. Doye J.P.K., Wales D.J. // Phys. Rev. B. – 1999. – **59**, N 3. – P. 2292.
4. Teodorescu C.M., Esteva J.M., Womes M. et al. // J. Electron Spectr. Related Phenom. – 2000. – N 106. – P. 233.
5. Zhang D., Cooks R.G. // Int. J. Mass Spectrom. – 2000. – N 195/196. – P. 667.
6. Lintuluoto M. // J. Mol. Strut. (Theochem). – 2001. – N 540. – P. 177.
7. Wrigge G., Astruc Hoffman M., Issendorff B.V. // Phys. Rev. A. – 2002. – **65**, N 65. – P. 63201.
8. Riedler M., de Castro A.R.B., Kolmakov A. et al. // Phys. Rev. B. – 2001. – **64**, N 64. – P. 245419.
9. Kasrai M., Fleet M.E., Bancroft G.M. et al. // Phys. Rev. B. – 1991. – **43**, N 2. – P. 1763.
10. te Velde G., Bickelhaupt F.M., van Gisbergen S.J.A. et al. // J. Comput. Chem. – 2001. – N 22. – P. 931.
11. Rehr J.J., Ankudinov A.L. // Coord. Chem. Rev. – 2005. – N 249. – P. 131.
12. Joly Y.J. // Synchr. Rad. – 2003. – N 10. – P. 58.
13. Gunnella R., Benfatto M., Marcelli A., Natoli C.R. // Solid State Commun. – 1990. – **76**, N 11. – P. 109.
14. Nakanishi K., Ohta T. // J. Phys.: Condens. Matt. – 2009. – N 21. – P. 104214.
15. Prado R.J., Flank A.M. // Phys. Scr. – 2005. – **115**. – P. 165.
16. Soldatov V., Yalovega G.E., Masalova V.L. et al. // Radiat. Phys. Chem. – 2006. – N 75. – P. 1519.
17. Wyckoff G. Crystal Structures. – New York: Interscience, 1965.
18. Solov'yov I.A., Solov'yov A.V., Greiner W. // Phys. Rev. A. – 2002. – **65**. – P. 053203.
19. Gervais B., Giglio E., Jacquet E. et al. // J. Chem. Phys. – 2004. – **121**, N 17. – P. 8466.
20. Malliavin M.-J., Coudray C. // J. Chem. Phys. – 1997. – **106**, N 6. – P. 2323.
21. Ashman C., Khanna S.N., Pederson M.R. // Phys. Stat. Sol. (b). – 2000. – N 217. – P. 323.
22. Weis P., Ochsenfeld Ch., Ahlrichs R., Kappes M.M. // J. Chem. Phys. – 1992. – **97**, N 4. – P. 2553.
23. Shuo Zhang, Nanxian Chen // Physica B. – 2003. – N 325. – P. 172.
24. Ochsenfeld C., Ahlrichs R.T. // J. Chem. Phys. – 1992. – **97**, N 5. – P. 3487.
25. Yalovega G., Soldatov A.V., Riedler M. et al. // Chem. Phys. Lett. – 2001. – N 115. – P. 1319.
26. Johnston R.L. Atomic and molecular clusters. – L.: Taylor & Francis, 2002.