

ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА НАНОКЛАСТЕРОВ ТИТАНА: АНАЛИЗ МЕТОДОМ ТЕОРИИ ФУНКЦИОНАЛА ПЛОТНОСТИ

А.Н. Кравцова*, А.А. Гуда*, В.Л. Мазалова*,
А.В. Солдатов*, Р.Л. Джонстон**

**НОЦ «Наноразмерная структура вещества»,
Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону, Россия*

***Школа химии, Университет Бирмингема, Бирмингем, Великобритания*

akravtsova@sfedu.ru

Поступила 29.09.10

Проведено исследование электронных свойств нанокластеров титана размером от 2 до 25 атомов – Ti_n ($n = 2 - 25$). Атомные структуры нанокластеров получены на основе метода эмпирических атомистических потенциалов с генетическим алгоритмом поиска. Выполнена последующая оптимизация атомных структур нанокластеров на основе теории функционала электронной плотности. Определена зависимость энергии наивысшей заполненной молекулярной орбитали (НОМО) и наинизшей незаполненной молекулярной орбитали (LUMO), а также некоторых нижележащих и вышележащих молекулярных орбиталей (НОМО-1, НОМО-2, LUMO+1, LUMO+2) от размера нанокластеров. Проанализирована зависимость от размера кластеров энергии связи в пересчете на один атом.

УДК 538.911; 538.915

1. Введение

Нанокластеры металлов привлекают внимание исследователей как из-за своих собственных свойств, так и из-за центрального положения, которое они занимают между отдельными молекулами и массивными металлами [1]. В связи с этим изучение атомной геометрии и электронных свойств нанокластеров металлов, а также их эволюции в зависимости от размера частиц является весьма актуальной задачей.

Среди всего многообразия кластеров металлов и оксидов металлов особый интерес представляют кластеры титана и оксида титана вследствие важности их технологических применений в таких областях, как накопление энергии, преобразование солнечной

энергии, фотокатализ и других областях [2,3]. В настоящей работе представлены результаты исследования электронной структуры нанокластеров титана на основе теории функционала плотности (DFT).

Электронная структура, а также атомное строение нанокластеров титана уже изучались ранее как на основе экспериментальных, так и на основе теоретических методов [4-13]. Так, в работе [4] исследована энергетическая зависимость индуцированной столкновениями диссоциации (CID) кластеров Ti_n^+ ($n = 2 - 22$) с Xe , определены энергии связи и геометрические структуры ионных кластеров титана. В работе [5] представлены времяпролетные масс-спектры свободных кластеров титана Ti_n , и на основе их анализа определены магические числа: $n = 7, 13, 15, 19, 25$. Атомная структура малых кластеров титана Ti_n ($n = 2 - 10$) изучена в [6] на основе теории функционала плотности в рамках приближения локальной спиновой плотности; также в [6] для исследуемых кластеров рассчитаны энергии связи в пересчете на один атом, плотности электронных состояний, потенциалы ионизации, средние магнитные моменты, выполнен малликеновский анализ заселенностей молекулярных орбиталей. Структура и электронные свойства кластеров титана Ti_n ($n = 2-14, 19, 55$) изучены в [7] на основе плосковолнового псевдопотенциального метода с использованием обобщенного градиентного приближения (GGA). Атомные и электронные свойства, в частности, плотности электронных состояний кластеров Ti_n^- и Ti_n ($n = 3-8, 13$) вычислены в [8] с использованием теории функционала плотности в рамках обобщенного градиентного приближения, результаты расчетов сопоставлены с данными фотоэлектронной спектроскопии. Также на основе теории функционала плотности в рамках приближения локальной спиновой плотности, а также обобщенного градиентного приближения проведено исследование атомной структуры, стабильности и электронных свойств кластеров титана, легированных алюминием, Ti_nAl ($n = 1-13$) [9]. Метод теории функционала плотности был выбран в работе [10] для определения структур основного состояния кластеров Ti_n ($n = 2 - 5$). Исследование атомной структуры тринадцатиатомного кластера титана Ti_{13} было проведено в [11] на основе метода рентгеновской спектроскопии поглощения; показано, что кластеры Ti_{13} имеют икосаэдрическую структуру. Электронные свойства и структуры малых кластеров Ni_xTi_y , где $x + y \leq 5$, определены в работе [12]. Детальный анализ структуры и электронных свойств нанокластеров титана Ti_n ($n = 2 - 15$) выполнен в работе [13] на основе квантово-механических расчетов.

В настоящей работе мы хотели бы дополнить результаты исследования электронной структуры нанокластеров титана размером от 2 до 25 атомов, в частности, обсудить зависимости от размера нанокластеров энергий наивысшей заполненной молекулярной орбитали (НОМО), наинизшей незаполненной молекулярной орбитали (LUMO) и нескольких нижележащих и вышележащих молекулярных орбиталей (НОМО-1, НОМО-2, LUMO+1, LUMO+2). Данные зависимости также дают возможность изучить энергетический интервал между НОМО и LUMO как функцию размера кластеров. Зависимость энергетического интервала НОМО-LUMO от размера кластеров обсуждалась ранее для кластеров титана Ti_n ($n = 2 - 15$) [13], кластеров титана, легированных алюминием Ti_nAl , $n = 1-13$ [9], а также для кластеров оксида титана $(TiO_2)_n^-$ ($n = 1 - 10$) [14]. В настоящей статье мы также обсуждаем другие электронные свойства нанокластеров титана Ti_n ($n = 2 - 25$), такие как энергию связи в пересчете на один атом.

2. Методика расчета

На первом этапе атомные структуры нанокластеров титана Ti_n с числом атомов в кластере от $n = 2$ до 25 были получены на основе метода многочастичных эмпирических атомистических потенциалов Гупта [15]. Атомные структуры нанокластеров, соответствующие минимальному значению полной энергии, определялись с помощью

программного кода BGGG [16], в основе которого лежит генетический алгоритм поиска [17].

Полученные структуры были в дальнейшем оптимизированы с использованием программного комплекса ADF2009 [18]. Программа ADF2009 также использовалась для анализа некоторых электронных свойств исследуемых нанокластеров, таких как зависимость от размера кластеров энергетического промежутка HOMO-LUMO и энергии связи в пересчете на один атом.

В основе программного комплекса ADF2009 лежит теория функционала плотности (DFT) Кона-Шема. Основной постулат теории функционала плотности Кона-Шема [19] заключается в том, что можно применить одноэлектронную формулировку к системе из N взаимодействующих электронов, вводя подходящий локальный потенциал $V_{xc}(\vec{r})$ в дополнение к любым внешним потенциалам $V_{ext}(\vec{r})$ и кулоновскому потенциалу электронного облака $V_c(\vec{r})$, и имеет вид:

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{ext}(\vec{r}) + V_c(\vec{r}) + V_{xc}(\vec{r})\right)\phi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i\phi_i(\vec{r}). \quad (1)$$

Потенциал V_{xc} – функциональная производная относительно плотности ρ от функционала обменно-корреляционной энергии $E_{xc}[\rho]$:

$$V_{xc}(\vec{r}) \equiv \frac{\delta}{\delta\rho(\vec{r})} E_{xc}[\tilde{\rho}(\vec{r})]_{\tilde{\rho}(\vec{r})=\rho(\vec{r})}. \quad (2)$$

Одноэлектронные молекулярные орбитали ϕ_i с соответствующими орбитальными энергиями ε_i определяют точную электронную плотность заряда и, в принципе, дают доступ ко всем свойствам, потому что все они выражаются через функционал плотности. Кроме того, они позволяют представить систему, как совокупность независимых электронных орбиталей.

Точная форма энергетической плотности $E_{xc}(\vec{r})$, включающей все обменно-корреляционные эффекты, неизвестна. Практическая ценность DFT для расчета систем в основном состоянии определяется тем, чтобы найти такие приближения для функционала $E_{xc}[\rho]$, которые достаточно просты и в то же время достаточно точны.

Программный код ADF2009, по выбору пользователя, позволяет проводить расчеты в рамках различных приближений для обменно-корреляционного потенциала. В данной работе все расчеты были проведены в обобщенном градиентном приближении (GGA) с использованием модели обменно-корреляционного потенциала OPBE [20, 21], включающей обмен OPTX [22] и корреляцию PBE [23]. Данная модель потенциала была выбрана нами среди прочих моделей, поскольку недавно было показано [22, 21], что учет в расчетах DFT модели потенциала OPBE приводит к верному предсказанию свойств соединений переходных металлов.

Для кластеров размером более двух атомов при оптимизации атомной геометрии использовался базис TZ2P с “замороженным” остовом $Ti\ 3p$. Электронные свойства нанокластеров были получены с использованием базисного набора TZ2P с “замороженным” остовом $Ti\ 2p$.

В качестве первого приближения, все расчеты в настоящем исследовании были выполнены с учетом того, что полный спин нанокластеров равняется нулю.

И прежде чем перейти к описанию конкретных результатов, полученных в данной работе, необходимо отметить, что программный комплекс ADF уже с успехом использовался ранее для анализа геометрической структуры и электронного строения нанокластеров металлов (см., например, работу [24], в которой представлены результаты исследования малых кластеров меди).

3. Результаты и обсуждение


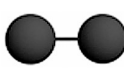




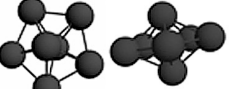

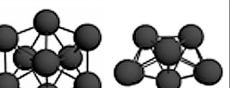

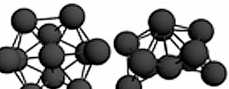
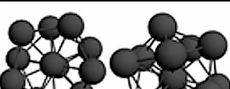



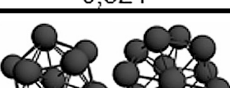



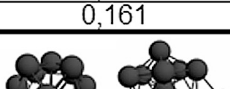
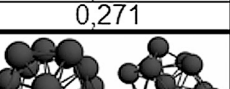
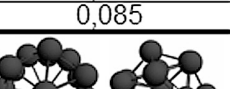
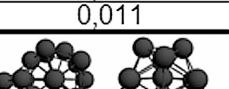
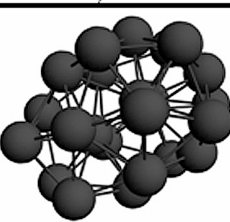
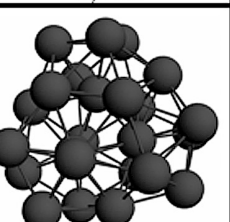
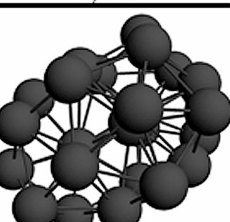
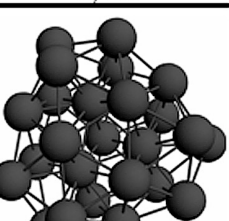
Первоначальные структуры кластеров титана Ti_n размером вплоть до 25 атомов были получены на основе метода эмпирических атомистических потенциалов. На следующем этапе была проведена оптимизация данных структур на основе теории функционала плотности с использованием программного комплекса ADF2009. Тестовая оптимизация, выполненная для димера титана Ti_2 , дала следующее значение длины связи $Ti-Ti$: $d_{Ti-Ti} = 1,899 \text{ \AA}$. Данный результат находится в согласии с экспериментально полученным значением длины связи димера титана: $d_{Ti-Ti} = 1,943 \text{ \AA}$ [25]. Хорошее согласие между экспериментальным и теоретическим значениями длины связи для Ti_2 дает возможность заключить, что используемый в работе метод теории функционала плотности в рамках обобщенного градиентного приближения с использованием модели обменно-корреляционного потенциала OPBE позволяет получать достаточно достоверную информацию об атомной структуре нанокластеров титана.

Изображения структур нанокластеров титана Ti_n ($n = 2 - 25$), полученных в результате оптимизации, представлены в Таблице 1. Таблица 1 также содержит информацию о точечных группах симметрии кластеров. Из таблицы можно видеть, что кластер, состоящий из 13 атомов, имеет центрированную икосаэдрическую структуру, а кластер, включающий в себя 19 атомов – структуру двойного икосаэдра. Данный результат находится в согласии с результатами предыдущих теоретических исследований [7]. Так, в работе [7] было показано, что структуры икосаэдра и двойного икосаэдра являются наиболее стабильными структурами кластеров Ti_{13} and Ti_{19} , соответственно. Также нами было найдено, что кластеры Ti_{17} имеют симметрию T_d , $Ti_{15} - D_{6d}$ симметрию, $Ti_{22} - D_{6h}$ симметрию.

На следующем этапе исследования был выполнен анализ некоторых электронных свойств нанокластеров титана. Так, на рисунке 1 представлена зависимость энергии наивысшей заполненной молекулярной орбитали (НОМО) и наивысшей незаполненной молекулярной орбитали (LUMO), а также некоторых нижележащих и вышележащих орбиталей (НОМО-1, НОМО-2, LUMO+1, LUMO+2) от числа атомов в кластерах титана. Следует отметить, что расчеты для кластеров некоторых размеров, соответствующие точечным группам высшей симметрии ($n = 6, 13, 15, 16, 17, 19, 22, 23, 24, 25$), привели к тому, что наивысшая заполненная молекулярная орбиталь оказалась частично заполненной. Из рисунка 1 можно видеть значительные флуктуации в кривых зависимости энергий молекулярных орбиталей. Тем не менее, наблюдается общее уменьшение энергетического расстояния между молекулярными орбиталями с увеличением размера нанокластеров. Этот результат находится в согласии с концепцией эволюции электронной энергетической структуры металлических кластеров на пути к твердому телу [1]. Энергетический интервал НОМО-LUMO кластеров Ti_n ($n = 2 - 15$) и Ti_nAl ($n = 1 - 13$) ранее исследовался в работах [13] и [9], при этом также наблюдались флуктуации в зависимости от размера кластеров.

На рисунке 2 показана зависимость модуля энергии связи в пересчете на один атом, E_b , от размера нанокластеров Ti_n . В используемом нами подходе DFT, энергия связи вычисляется как разность энергии кластера и энергий составляющих его отдельных атомов, деленная на число атомов в кластере. На рисунке 2 можно наблюдать увеличение модуля энергии связи E_b с ростом размера кластера, однако в данной зависимости существуют некоторые отклонения. Так, локальный минимум в E_b при $n = 13$ может быть обусловлен тем, что этот высокосимметричный кластер имеет электронную конфигурацию с незаполненными оболочками и может понизить свою энергию путем понижения симметрии при искажении Яна-Теллера. Абсолютное значение энергии связи, рассчитанной нами для ГПУ-подобного кластера титана, состоящего из 57 атомов –

Таблица 1. Изображения оптимизированных атомных структур нанокластеров титана Ti_n ($n = 2 - 25$) в двух перпендикулярных проекциях. Также представлены абсолютные значения энергии связи в пересчете на один атом, точечные группы симметрии и величины энергетического интервала HOMO-LUMO нанокластеров.

Изображения нанокластеров			
N атомов, симметрия	N=1	N=2, D_{lin}	N=3, C_{2v}
Энергия связи/атом, эВ		3,144	3,424
Щель HOMO-LUMO, эВ	3,261	0,032	0,405
			
N=4, T_d	N=5, D_{3h}	N=6, O_h	N=7, D_{5h}
3,805	4,425	4,457	4,864
0,011	0,471	0,402	0,544
			
N=8, D_{2d}	N=9, C_{2v}	N=10, C_{3v}	N=11, C_{2v}
4,825	4,944	5,006	5,063
0,115	0,183	0,199	0,051
			
N=12, C_{5v}	N=13, I_h	N=14, C_{3v}	N=15, D_{6d}
5,186	5,092	5,324	5,402
0,321	1,479	0,329	0,154
			
N=16, D_{3h}	N=17, T_d	N=18, C_{2v}	N=19, D_{5h}
5,452	5,943	5,423	5,502
0,161	0,271	0,085	0,011
			
N=20, C_{2v}	N=21, C_s	N=22, D_{6h}	N=23, D_{3h}
5,518	5,592	5,576	5,608
0,147	0,168	0,045	0,197
			
N=24, D_3	N=25, C_3		
5,608	5,642		
0,036	0,012		

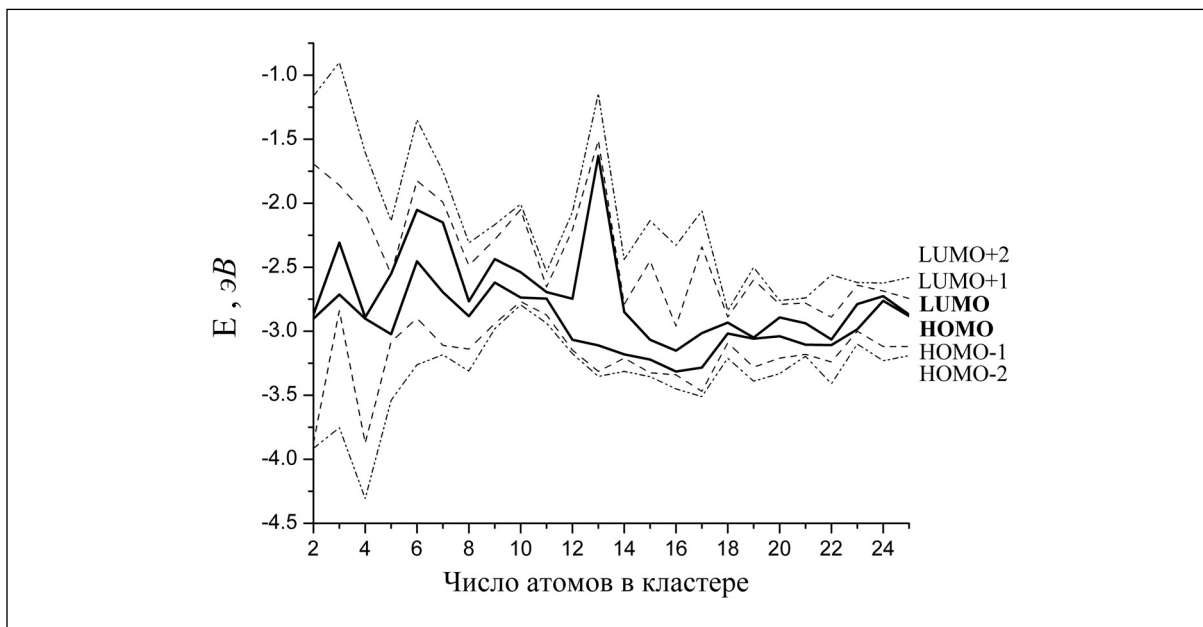


Рис. 1. Зависимости энергий (E) НОМО, LUMO (толстые сплошные линии), НОМО-1, LUMO+1 (пунктирные линии) и НОМО-2, LUMO+2 (штрих-пунктирные линии) от размера нанокластеров титана.

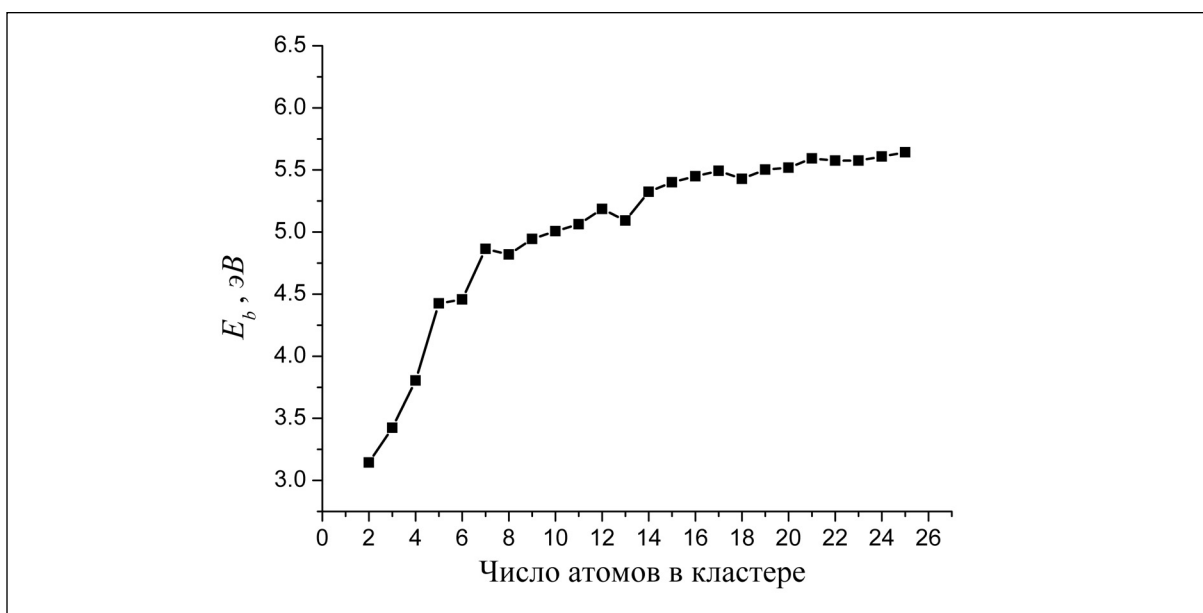


Рис. 2. Зависимость модуля энергии связи в пересчете на один атом (E_b) от размера нанокластеров титана.

Ti_{57} , равнялось 5,63 эВ/атом. Это значение не очень велико, что указывает на то, что может существовать более стабильный (то есть, имеющий более высокое значение модуля энергии связи) структурный изомер кластера данного размера. Для сравнения, модуль энергии связи объемного титана (ГПУ фаза), который должен рассматриваться в качестве асимптотического предела для графика E_b с увеличением размера кластера, равен 4,85 эВ/атом [26]. Нами были проведены расчеты энергии связи для объемного титана на основе теории функционала плотности с использованием программного комплекса BAND [27,28] и получены следующие значения (по модулю): 5,66 эВ/атом при учете обменно-корреляционного потенциала GGA BLYP и 6,485 эВ/атом при учете по-

тенциала GGA BP. Как видно, энергия связи в объемном Ti , рассчитанная на основе теории функционала плотности, переоценена, поэтому можно ожидать, что и энергии связи, вычисленные для кластеров титана, также являются переоцененными. Тем не менее, систематические расчеты на основе теории функционала электронной плотности, проведенные с использованием одного и того же обменно-корреляционного потенциала, как это было сделано в настоящей работе, позволяют определить общий характер зависимости энергии связи от размера нанокластеров.

4. Выводы

Стабильность, структура и электронные свойства нанокластеров титана Ti_n ($n = 2 - 25$) изучены с использованием комбинации метода эмпирических потенциалов и оптимизации на основе теории функционала плотности. Показано, что зависимости энергий молекулярных орбиталей НОМО-2, НОМО-1, НОМО, LUMO, LUMO+1, LUMO+2 от размера нанокластеров имеют флуктуационный характер. В то же время наблюдалось уменьшение энергетического расстояния между молекулярными орбиталями и увеличение модуля энергии связи (в пересчете на один атом) с ростом размера частиц. Мы хотим подчеркнуть, что в настоящей работе структура и электронные свойства нанокластеров титана впервые изучены в широком диапазоне размеров кластеров – от 2 до 25 атомов. Мы надеемся, что полученные нами результаты будут полезны при дальнейшем проведении экспериментальных исследований нанокластеров титана.

Благодарности. Настоящее исследование выполнено при поддержке грантом Президента Российской Федерации для молодых ученых (МК-4283.2010.2).

Литература

1. Johnston R.L. Atomic and Molecular Clusters // Taylor and Francis, London and New York, 2002, 208 pp.
2. Henderson M.A. The interaction of water with solid surfaces: fundamental aspects revisited // Surf. Sci. Rep., 2002, **46** (1-8), 1-308.
3. Brunette D.M., Tengvall P., Textor M., Thomsen P. (eds.) Titanium in Medicine: Material Science, Surface Science, Engineering, Biological Response and Medical Applications // Springer Verlag, Heidelberg and Berlin, 2001, 1019 pp.
4. Lian Li, Su C.-X. and Armentrout P.B. Collision induced dissociation of Ti_n^+ ($n=2-22$) with Xe: Bond energies, geometric structures, and dissociation pathways // J. Chem. Phys., 1992, **97** (6), 4084-4093.
5. Sakurai M., Watanabe K., Sumiyama K. and Suzuki K. Magic numbers in transition metal (Fe, Ti, Zr, Nb, and Ta) clusters observed by time-of-flight mass spectrometry // J. Chem. Phys., 1999, **111** (1), 235-238.
6. Wei S.H., Zeng Zhi, You J.Q., Yan X.H. and Gong X.G. A density-functional study of small titanium clusters // J. Chem. Phys., 2000, **113** (24), 11127-11133.
7. Zhao J., Qiu Q., Wang B., Wang J. and Wang G. Geometric and electronic properties of titanium clusters studied by ultrasoft pseudopotential // Solid State Commun., 2001, **118** (3), 157-161.
8. Castro M., Liu S.-R., Zhai H.-J., Wang L.-S. Structural and electronic properties of small titanium clusters: A density functional theory and anion photoelectron spectroscopy study // J. Chem. Phys., 2003, **118** (5), 2116-2123.
9. Xiang J., Wei S.H., Yan X.H., You J.Q. and Mao Y.L. A density-functional study of Al-doped Ti clusters: Ti_nAl ($n = 1-13$) // J. Chem. Phys., 2004, **120** (9), 4251-4257.
10. Du J., Wang H. and Jiang G. Structures of the small Ti_n ($n = 2-5$) clusters: A DFT study // J. Mol. Struct.: THEOCHEM, 2007, **817** (1-3), 47-53.
11. Mazalova V., Kravtsova A., Yalovega G., Soldatov A., Piseri P., Coreno M., Mazza T., Lenardi C., Bongiorno G. and Milani P. Free small nanoclusters of titanium: XANES study // Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. A., 2007, **575** (1-2), 165-167.
12. Venkataramanan N.S. Structures of small Ni_xTi_y ($x + y \leq 5$) clusters: A DFT study // J. Mol. Struct.: THEOCHEM, 2008, **856** (1-3), 9-15.
13. Salazar-Villanueva M., Hernández Tejeda P.H., Pal U., Rivas-Silva J.F., Rodríguez Mora J.I. and Ascencio J.A. Stable Ti_n ($n=2-15$) clusters and their geometries: DFT calculations // J. Phys. Chem A, 2006, **110**, 10274-10278.

14. *Zhai H.-J. and Wang L.*—S. Probing the Electronic Structure and Band Gap Evolution of Titanium Oxide Clusters (TiO₂)_n⁻ (n = 1–10) Using Photoelectron Spectroscopy // *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, **129** (10), 3022-3026.
15. *Cleri F. and Rosato V.* Tight-binding potentials for transition metals and alloys // *Phys. Rev. B*, 1993, **48** (1), 22-33.
16. *Johnston R.L.* Evolving better nanoparticles: Genetic algorithms for optimising cluster geometries // *Dalton Trans.*, 2003, 4193-4207.
17. *Holland J.* Adaptation in Natural and Artificial Systems // University of Michigan, Ann Arbor US, MI, 1975.
18. *te Velde G., Bickelhaupt F.M., van Gisbergen S.J.A., Fonseca Guerra C., van Gisbergen S. J. A., Snijders J.G., Ziegler T.* Chemistry with ADF // *J. Comput. Chem.*, 2001, **22** (9), 931-967.
19. *Jaque P. and Toro-Labbe A.* Characterization of copper clusters through the use of density functional theory reactivity descriptors // *J. Chem. Phys.*, 2002, **117** (7), 3208-3218.
20. *Swart M., Groenhof A.R., Ehlers A.W. and Lammertsma K.* Validation of Exchange–Correlation Functionals for Spin States of Iron Complexes // *J. Phys. Chem. A.*, 2004, **108** (25), 5479-5483.
21. *Swart M., Ehlers A.W. and Lammertsma K.* Performance of the OPBE exchange-correlation functional // *Mol. Phys.*, 2004, **102** (23-24), 2467-2474.
22. *Handy N.C. and Cohen A.J.* Left-right correlation energy // *Mol. Phys.*, 2001, **99** (5), 403-412.
23. *Perdew J.P., Burke K. and Ernzerhof M.* Generalized Gradient Approximation Made Simple // *Phys. Rev. Lett.*, 1996, **77** (18), 3865-3868.
24. *Мазалова В.Л., Солдатов А.В.* Геометрическая и электронная структура малых нанокластеров меди: анализ методом ХАНЕС и DFT // *Журнал структурной химии*, 2008, **49** (доп.), S110-117.
25. *Doverstal M., Karlsson L., Lindgren B. and Sassenberg U.* The ³Δ_u–X³Δ_g band system of jet-cooled Ti₂ // *Chem. Phys. Lett.*, 1997, **270** (3-4), 273-277.
26. *Kittel C.* Introduction to Solid State Physics // John Wiley & Sons, New York, 1996, 688 pp.
27. *te Velde G. and Baerends E.J.* Precise density-functional method for periodic structures // *Phys. Rev. B.*, 1991, **44** (15), 7888-7903.
28. *Wiesenecker G. and Baerends E.J.* Quadratic integration over the three-dimensional Brillouin zone // *J. Phys.: Cond. Matter.*, 1991, **3** (35), P. 6721-6742.

ELECTRONIC STRUCTURE OF TITANIUM NANOCLUSTERS: A DENSITY FUNCTIONAL THEORY ANALYSIS

A.N. Kravtsova*, A.A. Guda*, V.L. Mazalova*,
A.V. Soldatov*, R.L. Johnston**

*Research Center for Nanoscale Structure of Matter, Southern Federal University,
Rostov-on-Don, Russia

**School of Chemistry, University of Birmingham, Birmingham, UK

akravtsova@sfedu.ru

Received 29.09.10

Electronic properties of Ti_n (n = 2 – 25) nanoclusters have been investigated. The atomic geometries of the nanoclusters have been obtained using an empirical atomistic potential coupled with a genetic algorithm search routine and optimized on the basis of density functional theory. The dependence of energies of the highest occupied molecular orbital (HOMO), lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) and several lower and higher energy molecular orbitals (HOMO-1, HOMO-2, LUMO+1, LUMO+2) on the cluster size has been discussed. The dependence of the binding energy per atom on cluster size has also been analyzed.