

Министерство образования и науки
Российской Федерации
Федеральное государственное
бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«Тверской государственный университет»

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ
ИЗУЧЕНИЯ КЛАСТЕРОВ,
НАНОСТРУКТУР
И НАНОМАТЕРИАЛОВ**

МЕЖВУЗОВСКИЙ СБОРНИК НАУЧНЫХ ТРУДОВ

выпуск 3

ТВЕРЬ 2011

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145

ББК Ж36:Г5+В379

Ф50

Рецензенты:

Доктор технических наук, профессор, заслуженный деятель науки Российской Федерации,
проректор по научной работе Тверского государственного технического университета

В.А. Тихомиров

Кандидат физико-математических наук, доцент кафедры физики пьезо-
и сегнетоэлектриков Тверского государственного университета

Н.Н. Большакова

Редакционная коллегия:

Самсонов Владимир Михайлович – заведующий кафедрой теоретической физики
ТвГУ, профессор, д.ф.-м.н. (ответственный редактор);

Созаев Виктор Адыгеевич – заведующий кафедрой физики факультета электронной
техники Северо-Кавказского горно-металлургического института, профессор, д.ф.-м.н.;

Гафнер Юрий Яковлевич – заведующий кафедрой общей и экспериментальной физики
Хакасского государственного университета, профессор, д.ф.-м.н.;

Сдобняков Николай Юрьевич – доцент, к.ф.-м.н. (зам. ответственного редактора,
ответственный секретарь);

Базулев Анатолий Николаевич – доцент, к.ф.-м.н.;

Комаров Павел Вячеславович – доцент, к.ф.-м.н.;

Скопич Виктор Леонидович – доцент, к.ф.-м.н.;

Соколов Денис Николаевич – технический редактор.

Ф50 Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и
наноматериалов [Текст]: межвуз. сб. науч. тр. / под общей редакцией
В.М. Самсонова, Н.Ю. Сдобнякова. – Тверь: Твер. гос. ун-т, 2011. – Вып. 3. –
284 с.

ISBN 978-5-7609-0560-4

Зарегистрирован Федеральной службой по надзору в сфере связи, информационных
технологий и массовых коммуникаций, свидетельство о регистрации СМИ
ПИ № ФС 7747789 от 13.12.2011

Сборник составлен из оригинальных статей теоретического и
экспериментального характера, отражающих результаты исследований в области
изучения физико-химических процессов с участием кластеров, наноструктур и
наноматериалов физики, включая межфазные явления и нанотермодинамику. Сборник
предназначен для научных и инженерно-технических работников, преподавателей
вузов, студентов и аспирантов. Издание подготовлено на кафедре теоретической
физики Тверского государственного университета.

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145

ББК Ж36:Г5+В379

ISBN 978-5-7609-0560-4

© Коллектив авторов, 2011

© Тверской государственной
университет, 2011

УДК [541.621.2+548.315.2]:546.57.001.24

СТРУКТУРНАЯ ДИНАМИКА КЛАСТЕРОВ СЕРЕБРА

Ю.Г. Сныга, А.В. Белецкая, Д.А. Пичугина, Н.Е. Кузьменко

Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова

119991, Москва, Ленинские горы, 1, стр. 3

Julia.g.snyga@gmail.com

Аннотация: Статья посвящена исследованию структуры малых кластеров серебра Ag_n ($n = 2-10$) методом функционала плотности с релятивистским гамильтонианом Дирака-Кулона-Брейта, расчету и анализу структурных параметров кластера, таких как: среднее межатомное расстояние, координационное число, асферичность и форма. Резкое изменение параметров наблюдается для первого объемного кластера Ag_7 .

Ключевые слова: *кластеры серебра, метод функционала плотности, структура, изомеры, межатомное расстояние, координационное число, форма кластера.*

В настоящее время большое внимание уделяется экспериментальному изучению и теоретическому анализу свойств наноструктурированных соединений, а также поиску новых областей применения подобных материалов [1]. Наночастицы серебра широко используются при создании антимикробных и дезинфицирующих средств, в лакокрасочном производстве, в качестве катализаторов нефтяной и химической промышленности для селективного окисления и гидрирования непредельных углеводородов [2, 3]. Определяющее влияние на свойства таких материалов оказывает размер частиц, что связано со структурными и энергетическими изменениями поверхности при переходе в нанометровый диапазон. Для структурно-чувствительных реакций при положительном размерном эффекте каталитическая активность увеличивается с уменьшением размера частиц катализатора.

Для понимания и объяснения размерного эффекта необходимо проанализировать динамику изменения структурных характеристик при увеличении размера кластера [4,5]. В настоящей работе была изучена структура кластеров серебра различного состава Ag_n ($n = 2-10$) и предложена методика анализа динамики структурных изменений. Оптимизация геометрии Ag_n и расчет их полной энергии проводился методом функционала плотности с неэмпирическим локальным функционалом PBE [6] при использовании полноэлектронного лямбда-базиса. Релятивистские эффекты серебра учитывали в рамках релятивистского подхода с модифицированным гамильтонианом Дирака-Кулона-Брейта в двухкомпонентном приближении с перенормировкой большой компоненты биспинора. С позиции квантовой химии поставленная задача заключалась в поиске координат атомов кластера, соответствующих минимуму на поверхности потенциальной энергии

(ППЭ). Тип стационарных точек ППЭ определялся из анализа гессианов при аналитическом вычислении вторых производных энергии по ядерным координатам.

После процедуры оптимизации для описания изменения структуры кластеров были рассчитаны следующие характеристики: среднее расстояние между атомами (ρ), координационное число (γ), асферичность (ζ) и форма (η) [4]. Межатомное расстояние $Ag-Ag$ в кластере определялось как среднее арифметическое между расстояниями от k -того атома и всеми остальными атомами (i):

$$\rho = \sum_k \rho_k / N, \quad \rho_k = \sum_i \rho_i / k. \quad (1)$$

На основе рассчитанных значений ρ определяли координационное число k -того атома, равное количеству атомов серебра, находящихся в сфере радиусом 1.15ρ :

$$\gamma = \sum_{k=1} C_k / N. \quad (2)$$

На основе рассчитанных моментов инерции кластера (I_a , I_b и I_c) были рассчитаны асферичность:

$$\zeta = \frac{(I_c - I_b)^2 + (I_b - I_a)^2 + (I_a - I_c)^2}{I_a^2 + I_b^2 + I_c^2}, \quad (3)$$

и параметр, характеризующий форму кластера:

$$\eta = (2I_b - I_a - I_c) / I_a. \quad (4)$$

При $\eta > 0$ кластер является вытянутым, при $\eta < 0$ – сплюсненным.

Для кластера определенного состава может существовать несколько изомеров, различающихся структурными параметрами. На рисунке 1 приведен результат оптимизации структуры кластеров Ag_n ($n=4-10$) и расчета их энергии. Структура кластера Ag_3 представляет собой равнобедренный треугольник с длинами связей 2,66 и 3,05 Å. Этот факт согласуется с данными работы [7], где расстояния $Ag-Ag$ составили 2,687 и 2,891 Å. Плоская структура характерна для Ag_4 : ромб и «Г-образная» структура. Ромб является более стабильной структурой. Для кластера Ag_5 было найдено два изомера – трапеция и треугольная бипирамида. Для пятиатомного кластера серебра наблюдается появление объемных структур, отсутствующих для кластеров меньших размеров. В отличие от золота, для которого объемные структуры появляются, начиная с кластера, содержащего 13 атомов, для серебра данный переход наблюдается намного раньше. Для Ag_6 получены также два изомера, один из которых является объемным, но наиболее стабильной структурой в этом случае является D_{3h} треугольная форма. Для Ag_7 самой стабильной структурой является

пентагональная бипирамида. Расчеты показали, что для данного кластера существует еще один объемный изомер – трехшапочный тетраэдр.

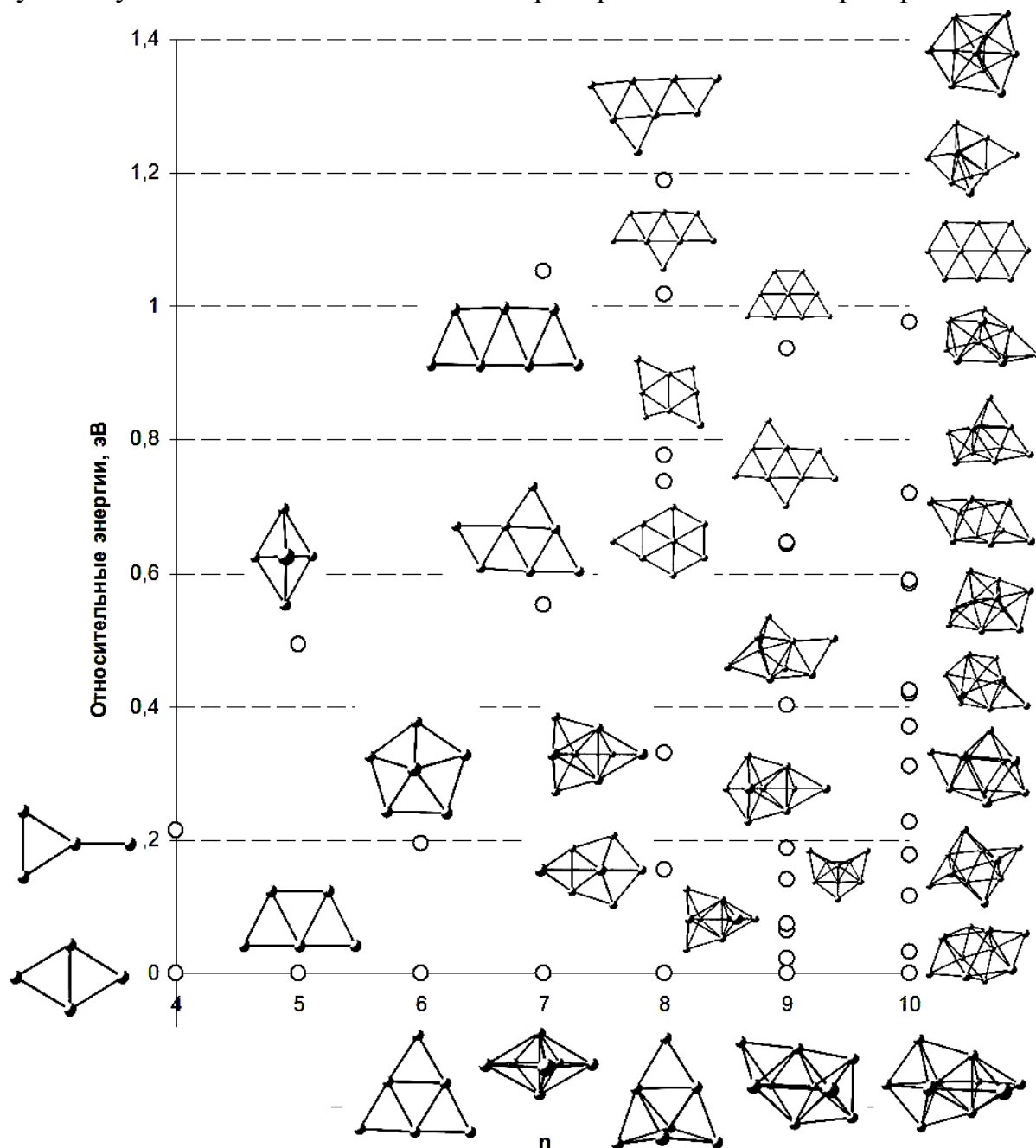


Рис.1. Оптимизированные структуры кластеров серебра Ag_n ($n=4-10$) и их энергии (эВ) относительно наиболее стабильного изомера

При исследовании структуры Ag_7 методом электронного парамагнитного резонанса было показано, что пентагональная пирамида более стабильна, чем трехшапочный тетраэдр [4]. Исследования рамановских спектров этих структур показал обратный результат. По данным настоящих расчетов, трехшапочный тетраэдр является наименее стабильным среди кластеров, содержащих 7 атомов серебра. При переходе

к кластерам, содержащим большее число атомов Ag_8 , Ag_9 и Ag_{10} , количество изомеров возрастает значительно.

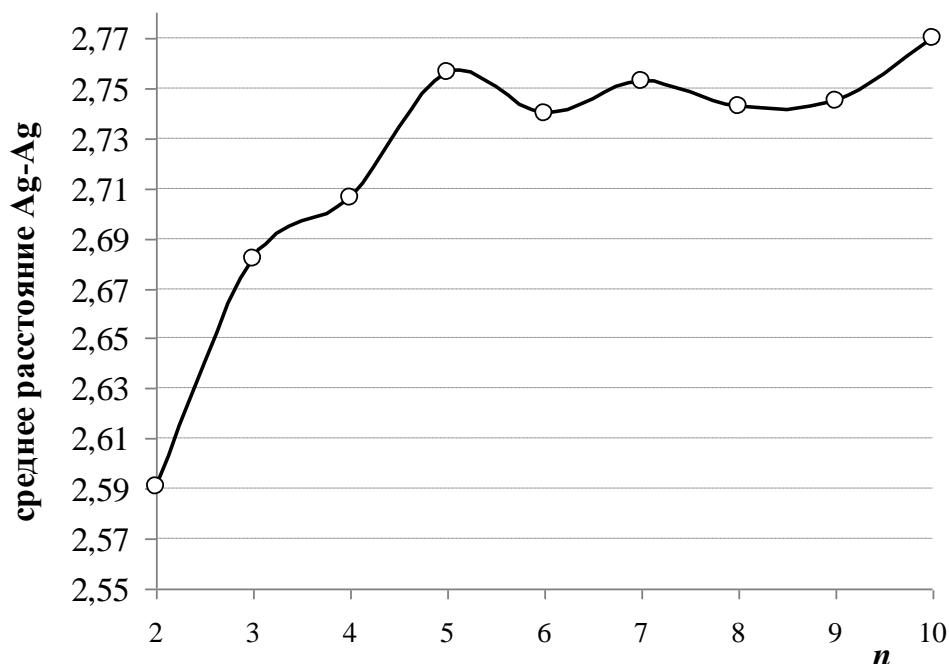


Рис.2. Зависимость среднего межатомного расстояния в кластере Ag_n от числа атомов n

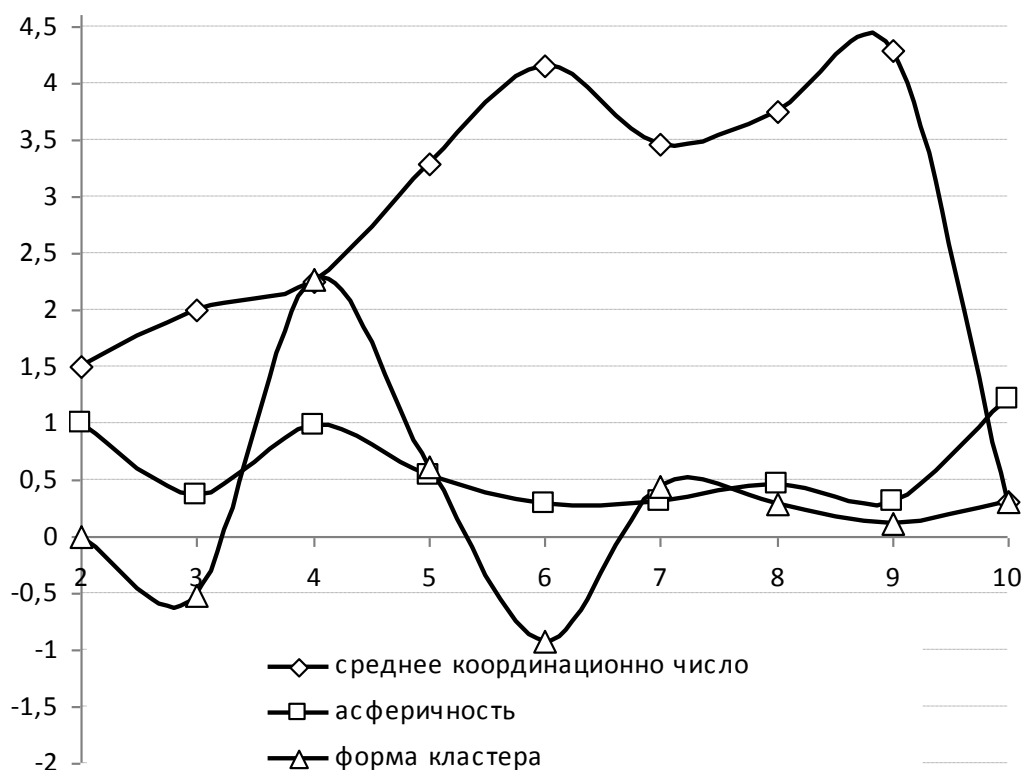


Рис.3. Графики зависимости среднего координационного числа, асферичности и формы кластера от количества атомов в кластере

Рассчитанные значения ρ имеют тенденции к увеличению с ростом размера кластера (рис. 2). Наименьшее среднее межатомное расстояние наблюдаются при $n=4$. На зависимости величины среднего расстояния

$Ag - Ag$ в кластере от числа атомов видно два скачка: первый при переходе от Ag_4 к Ag_5 , а второй – от Ag_6 к Ag_7 . Первое резкое изменение ρ можно объяснить появлением для Ag_5 объемных структур, отсутствующих у кластеров меньшего размера. Второе изменение происходит для Ag_7 в связи с высокой стабильностью объемной структурой. Увеличение межатомных расстояний вполне закономерно, так как длины связей между атомами в кластере стремятся к межатомному расстоянию в металлической решетке серебра.

Среднее координационное число кластеров возрастает от 1,5 до 4,3 для объемного Ag_n (рис. 3). Это связано с появлением объемных структур, которые являются наиболее компактными и характеризуется более высокими значениями координационных чисел.

Волчок, описывающий молекулу Ag_6 , является сплюснутым. На остальные же кластеры серебра действуют вытянутые волчки. Рассчитанная асферичность для всех кластеров положительна.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов Президента РФ для государственной поддержки молодых российских ученых - кандидатов наук (МК-107.2011.3), РФФИ № 11-01-00280, № 10-03-00999. Расчет выполнен на суперкомпьютере СКИФ МГУ «Чебышев».

Библиографический список:

1. **Ростовщикова, Т.Н.** Межкластерные взаимодействия в катализе наноразмерными частицами металлов / Т.Н. Ростовщикова и др. // Российские нанотехнологии. – 2007. – Т. 2. – №1-2. – С. 47-60.
2. **Koretsky, G.M.** The reactions of silver clusters with ethylene and ethylene oxide: infrared and photoionization studies of $Ag_n(C_2H_4)_m$, $Ag_n(C_2H_4O)_m$ and their deuterated analogs / G.M. Koretsky, M.B. Knikelbein // Journal of Chemical Physics. – 1997. – V.107. – P.10555-10566.
3. **Gronert, W.** Structural properties of Ag/TiO₂ catalysts for acrolein hydrogenation / W. Gronert et al // Journal of Physical Chemistry B. – 2004. – V.108. – P. 5709-5717.
4. **Fournier, R.** Theoretical study of the structure of silver cluster / R. Fournier // Journal of Chemical Physics. – 2001. – V.115. – № 5. – P. 2165-2177.
5. **Liu, Z.F.** Ab initio molecular dynamics study on Ag_n ($n=4,5,6$) / Z.F. Liu et al // The European Physical Journal D. – 2000. – V.10. – P. 105-114.
6. **Perdew, J.** Generalized Gradient Approximation Made Simple / J. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof // Physical Review Letters. – 1996. – V.77. – P. 3865-3868.
7. **Bonacic-Koutecky, V.** Effective core potential-configuration interaction study of electronic structure and geometry of small neutral and cationic Ag_n clusters: Predictions and interpretation of measured properties / V. Bonacic-Koutecky, P. Fantucci, J. Koutecky // Journal of Chemical Physics. – 1993. – V.98. – № 10. – P. 7982-7994.