

16,12

Пространственная и электронная структура германий-танталовых кластеров TaGe_n^- ($n = 8-17$)

© Н.А. Борщ¹, Н.С. Переславцева¹, С.И. Курганский²

¹ Воронежский государственный технический университет, Воронеж, Россия

² Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия

E-mail: n.a.borshch@ya.ru

(Поступила в Редакцию 9 апреля 2014 г.
В окончательной редакции 28 апреля 2014 г.)

Представлены результаты оптимизации пространственной структуры и рассчитанные электронные спектры анионных кластеров TaGe_n^- ($n = 8-17$). Расчеты проводились в рамках теории функционала плотности. Путем сопоставления рассчитанных и известных экспериментальных данных определены наиболее вероятные пространственные структуры кластеров, детектируемых в эксперименте.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 13-02-97510 p_центр_a).

1. Введение

Современные электронные технологии не могут развиваться без использования качественно новых материалов. Традиционные кремний и германий давно не удовлетворяют потребности нанотехнологических производств, поэтому поиск новых материалов является сегодня одним из приоритетных направлений науки. Новые функциональные материалы должны обладать легко варьируемыми свойствами (размерными, электронными, электрофизическими). Кроме того, они должны быть экономичны и доступны. Поэтому кремний и германий стали базовыми элементами в работах над получением новых материалов.

Германиевые кластеры привлекают внимание исследователей с конца прошлого века, когда был открыт первый фуллерен [1] и появились первые гипотезы о том, что изоэлектронный углероду германий также может образовывать подобные структуры. Кластеры с замкнутой, эндоэдральной, структурой представляют интерес, поскольку могут служить элементами для построения более крупных (одно-, дву- и трехмерных) наноструктурированных объектов по типу наноклеточных силицидов, германидов и станидов [2-4]. Как известно, свойства таких структур радикальным образом зависят от сорта интеркалированного атома металла [5-8], поэтому крайне важно понимать особенности формирования структуры, а также знать, как изменяются электронные свойства кластеров в зависимости от числа атомов основного элемента и сорта атома металла.

Одной из главных проблем при изучении кластеров является невозможность достоверно определить их пространственную структуру. Экспериментальные методы не могут дать такой информации, а теоретические исследования дают неоднозначные и никак не подтвержденные результаты [9-11]. В то же время возможно экспериментальное исследование электронной

структуры кластеров. Известны работы [12-14], в которых представлены результаты исследования электронно-энергетического спектра анионных кластеров методом фотоэлектронной спектроскопии. Однако в подобных работах не содержится никакой информации о структуре кластеров, детектируемых в эксперименте. Одним из эффективных методов определения фактической пространственной структуры кластеров может стать метод комбинирования результатов компьютерного моделирования стабильных структур с результатами фотоэлектронной спектроскопии.

В настоящей работе впервые представлены результаты оптимизации пространственной структуры ряда германий-танталовых анионных кластеров TaGe_n^- ($n = 8-17$) и расчета их электронно-энергетического спектра. Для каждого кластера описаны три качественно различные структуры в основном состоянии, а также построены их электронные спектры. Показано, что профиль полной плотности электронных состояний радикальным образом зависит от пространственной структуры кластера, а это значит, что сопоставление рассчитанной полной плотности состояний с экспериментальным фотоэлектронным спектром может дать достоверную информацию о пространственной структуре детектируемых в эксперименте кластеров.

2. Детали расчета

Расчеты проводились методом функционала плотности Бека-Ли-Янга-Пара (B3LYP) [15,16] в базе SDD (Stuttgart/Dresden basis sets) [17] с использованием пакета программ Gaussian 03 [18]. Визуализация пространственных структур выполнена в программе GaussView [18]. В результате расчета электронного спектра получались собственные значения энергии каждой молекулярной орбитали, т.е. энергетический

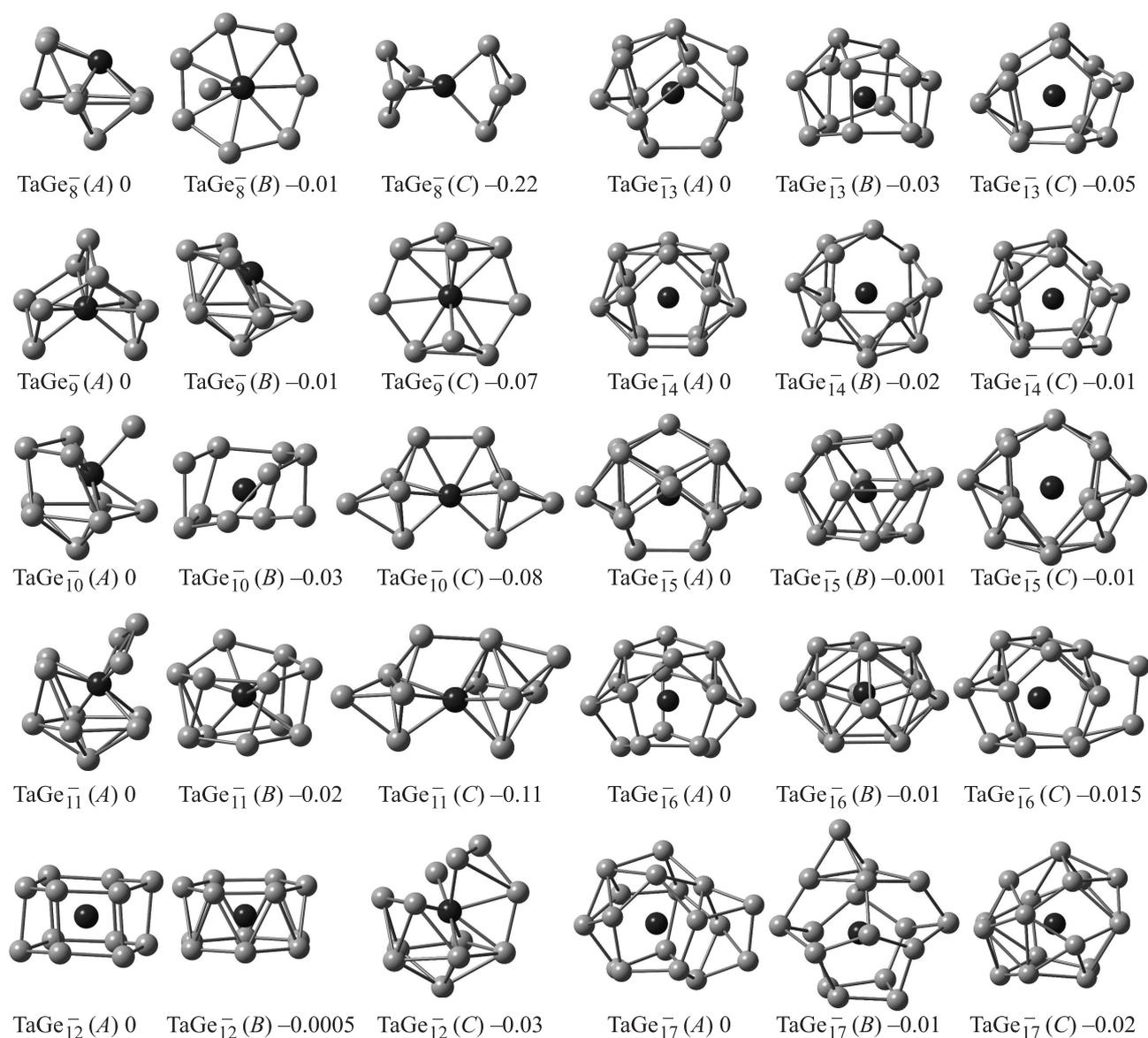


Рис. 1. Пространственные структуры стабильных изомеров кластеров $TaGe_n^-$ ($n = 8-17$). Черный шар — атом тантала, серые шары — атомы германия. Числа — разница между средней энергией связи в основном изомере и побочных (в eV/атом).

спектр, в котором каждой молекулярной орбитали соответствует определенный уровень энергии. Теоретические электронные спектры получались после того, как каждый энергетический уровень заменялся гауссовым распределением с полушириной 0.15 eV и интенсивности всех распределений при каждом значении энергии складывались.

Средняя энергия связи E_b вычислялась по формуле

$$E_b = \frac{nE_{Ge} + E_{Ta^-} - E_{clust}}{n + 1},$$

где E_{Ge} и E_{Ta^-} — полные энергии свободных атома германия и аниона тантала соответственно, E_{clust} — полная энергия кластера, n — число атомов германия в кластере.

Для каждого изомера оптимизировались структуры в трех мультиплетных состояниях: синглетном ($2S + 1 = 1$), триплетном ($2S + 1 = 3$) и квинтетном ($2S + 1 = 5$), где S — спиновое квантовое число.

3. Результаты

На рис. 1 представлены оптимизированные пространственные структуры различных изомеров кластеров $TaGe_n^-$ ($n = 8-17$). Для замкнутых структур не показаны связи Ta–Ge, чтобы избежать загромождения рисунка. Остальные связи Ta–Ge, а также Ge–Ge показаны только в случае, если их длина меньше 3.00 Å. Для всех описанных изомеров основным мультиплетным состоянием является синглетное.

$TaGe_8^-$. Основной изомер получается добавлением двух атомов германия к пятиугольной бипирамиде. Межатомные расстояния Ge–Ge в основании бипирамиды не одинаковы и составляют 2.73–2.85 Å. Атом германия в вершине бипирамиды образует с атомами основания две связи с длинами 2.85 Å и две связи с длинами 2.90 Å. Атом тантала формирует с двумя дополнительными атомами германия и с двумя атомами основания связи с длинами 2.68 Å и еще две связи с атомами германия из основания бипирамиды с длинами 2.97 Å. Связи атома тантала с двумя другими атомами германия значительно слабее: межатомные расстояния с ними составляют 3.26 Å.

Изомер $TaGe_8^- (B)$ имеет структуру в виде искаженного семиугольного кольца, центрированного атомом тантала, с дополнительным атомом германия, который возвышается над плоскостью кольца. Длины связей Ge–Ge в кольце имеют значения 2.54 Å (пять связей) и 2.61 Å (две связи). Атом тантала образует связи Ta–Ge длиной 2.78–2.86 Å с атомами кольца и связь длиной 2.58 Å с дополнительным атомом германия.

Изомер $TaGe_8^- (C)$ построен из двух треугольных бипирамид с общим атомом тантала в основаниях. Основания бипирамид перпендикулярны. Длины связей Ge–Ge имеют значения от 2.59 до 2.91 Å. Атом тантала образует две связи с длинами 2.68 Å и две связи с длинами 2.75 Å.

$TaGe_9^-$. В структуре основного изомера $TaGe_9^-$ атом тантала образует связи с длинами 2.68, 2.79 или 2.87 Å со всеми атомами германия. Межатомные расстояния между ближайшими атомами германия составляют от 2.59 до 2.68 Å. Структура изомера $TaGe_9^- (B)$ — искаженная пятиугольная бипирамида с тремя дополнительными атомами германия. Величины межатомных расстояний Ge–Ge находятся в пределах 2.82–2.92 Å. Атом тантала располагается в одной из вершин бипирамиды и образует с атомами германия три связи с длинами 2.65 Å и три связи с длинами 2.82 Å. Изомер $TaGe_9^- (C)$ имеет структуру, аналогичную структуре кластера $TaGe_8^- (B)$ — искаженное семиугольное кольцо с дополнительными атомами германия. Атом тантала образует связи с длинами 2.66–2.93 Å со всеми атомами германия. Длины связей Ge–Ge составляют 2.50–2.99 Å.

$TaGe_{10}^-$. Структура основного изомера $TaGe_{10}^-$ — пятиугольная бипирамида с четырьмя дополнительными атомами германия. Атом тантала смещен от оси бипирамиды, и она значительно искажена. Расстояния между ближайшими атомами германия в структуре этого кластера составляют 2.77–2.93 Å. Атом тантала образует связи Ta–Ge с длинами 2.55–2.80 Å с семью атомами германия. Изомер $TaGe_{10}^- (B)$ получился в результате оптимизации кластера с исходной структурой призмы, центрированной атомом тантала. Призма оказалась нестабильной, в процессе оптимизации ее основания „разорвались“ и исказились. Межатомные расстояния Ge–Ge в структуре составляют 2.60–2.91 Å. Атом

тантала образует связи Ta–Ge с длинами 2.74–2.96 Å со всеми атомами германия. В структуре изомера $TaGe_{10}^- (C)$ восемь атомов германия образуют связи с длинами 2.71–2.88 Å с атомом тантала, а еще два атома германия удалены от него на расстояние 4.39 Å. Длины связей Ge–Ge составляют 2.64–2.84 Å.

$TaGe_{11}^-$. Основной изомер $TaGe_{11}^- (A)$ имеет продольную структуру, похожую на структуру кластера $TaGe_{10}^- (A)$. Это пятиугольная бипирамида с атомом тантала в одной из вершин и пятью дополнительными атомами германия. Межатомные расстояния Ge–Ge составляют 2.55–2.98 Å. Длины связей Ta–Ge имеют значения от 2.76 до 2.98 Å. Всего атом тантала формирует связи с восемью атомами германия. Структура изомера $TaGe_{11}^- (B)$ — сильно искаженная пятиугольная призма с инкапсулированным атомом тантала и дополнительным атомом германия. Длины связей Ge–Ge имеют значения 2.55–2.86 Å, а длины связей Ta–Ge — значения 2.63–2.96 Å. Изомер $TaGe_{11}^-$ имеет структуру, подобную структуре кластера $TaGe_{10}^- (C)$. Атом тантала образует семь связей с длинами 2.67–2.93 Å. Длины связей Ge–Ge в этой структуре составляют 2.60–2.92 Å.

$TaGe_{12}^-$. Изомер $TaGe_{12}^- (A)$ имеет структуру шестиугольной призмы, центрированной атомом тантала. Это первый из основных изомеров (A), структуру которого можно отнести к эндоэдральному типу. Основания призмы заметно искажены. Межатомные расстояния Ge–Ge в основаниях составляют 2.62 Å, а расстояния Ge–Ge между атомами из разных оснований — 2.66 Å. Атом тантала образует связи с длинами 2.78 Å со всеми атомами германия. Структура изомера $TaGe_{12}^- (B)$ — правильная шестиугольная антипризма. Межатомные расстояния Ge–Ge в основаниях составляют 2.66 Å, расстояния Ge–Ge между атомами из разных оснований — 2.89 Å. Длины связей Ta–Ge в структуре этого изомера составляют 2.95 Å. Изомер $TaGe_{12}^- (C)$ построен на базе пятиугольной бипирамиды с атомом тантала в одной из вершин и с шестью дополнительными атомами германия. Атом тантала образует пять связей Ta–Ge, длины которых имеют значения от 2.64 до 2.94 Å. Длины связей Ge–Ge составляют от 2.51 до 2.97 Å.

$TaGe_{13}^-$. Основной изомер $TaGe_{13}^-$ имеет структуру, в которой атом тантала окружен шестью атомами германия. Длины связей Ta–Ge с этими атомами имеют значения 2.73–2.91 Å. Расстояния Ta–Ge для других атомов германия составляют от 3.01 до 3.31 Å. Расстояния между ближайшими атомами германия составляют от 2.63 до 2.91 Å. Изомер $TaGe_{13}^- (B)$ также имеет „полузамкнутую“ структуру: атом тантала формирует связи длиной 2.74–3.00 Å с семью атомами германия. Остальные межатомные расстояния Ta–Ge имеют значения от 3.02 до 3.30 Å. Длины связей Ge–Ge в структуре этого кластера составляют 2.55–2.98 Å. Аналогична структура изомера $TaGe_{13}^- (C)$: пять атомов германия находятся на значительно больших расстояниях от атома тантала, чем остальные (3.06–3.31 Å против 2.78–3.00 Å). Минимальная длина связи Ge–Ge в структуре этого кластера 2.59 Å, максимальная — 2.96 Å.

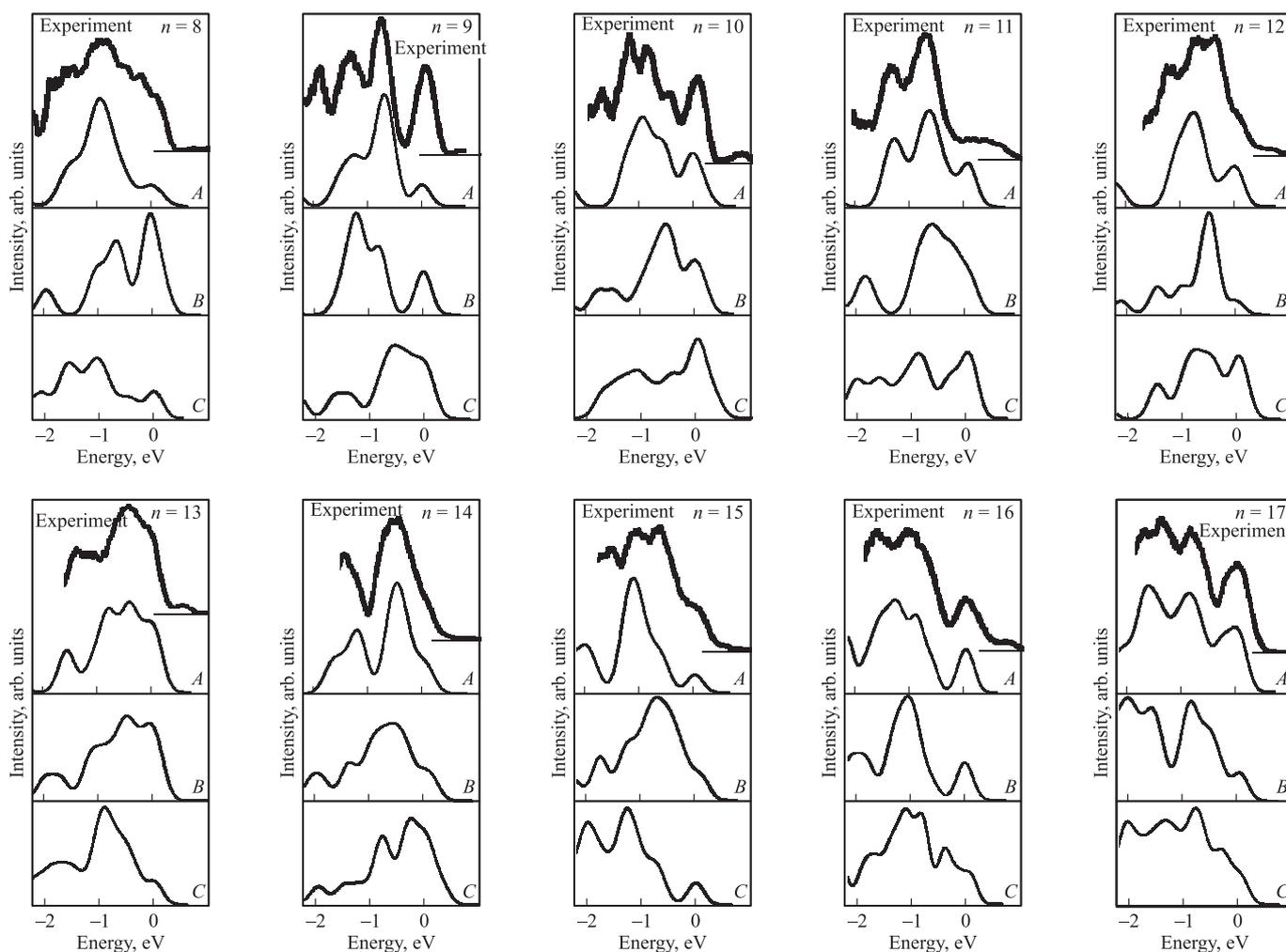


Рис. 2. Рассчитанные полные плотности электронных состояний и экспериментальные фотоэлектронные спектры [14] TaGe_n^- ($n = 8-17$).

TaGe_{14}^- . Изомер $\text{TaGe}_{14}^- (A)$ имеет структуру многогранника с инкапсулированным атомом тантала. Атом тантала образует шесть связей Ta-Ge с длинами 2.88 Å. Остальные межатомные расстояния Ta-Ge значительно больше (от 3.03 до 3.21 Å). Длины связей Ge-Ge составляют 2.71–2.88 Å. В изомере $\text{TaGe}_{14}^- (B)$ атом тантала формирует связи с длинами от 2.88 до 2.99 Å с восемью атомами германия. Связи с остальными атомами германия ослаблены: расстояния Ta-Ge для них имеют значения 3.10, 3.21 или 3.30 Å. Межатомные расстояния Ge-Ge между ближайшими атомами составляют от 2.60 до 2.91 Å. В структуре изомера $\text{TaGe}_{14}^- (C)$ к ближайшему окружению атома тантала относятся восемь атомов германия; длины связей с ними составляют 2.78–3.00 Å. Длины связей Ge-Ge имеют значения от 2.55 до 2.90 Å.

TaGe_{15}^- . Изомер $\text{TaGe}_{15}^- (A)$ имеет эндоэдральную структуру. Длины связей Ge-Ge в структуре этого кластера составляют 2.63–2.94 Å. Атом тантала образует с двумя атомами германия связи с длинами 2.78 Å и с одним связь длиной 3.00 Å. Остальные межатомные расстояния Ta-Ge составляют 3.05, 3.12 и 3.54 Å. Изомер

$\text{TaGe}_{15}^- (B)$, так же как и основной изомер $\text{TaGe}_{15}^- (A)$, имеет замкнутую структуру с инкапсулированным атомом тантала. Длина связей Ge-Ge в этой структуре составляет 2.64–2.84 Å. Для девяти атомов германия расстояния Ta-Ge составляют от 3.00 до 3.27 Å, остальные образуют с атомом тантала связи длинами 2.82–2.99 Å. В изомере $\text{TaGe}_{15}^- (C)$ атом тантала также помещен в германиевую „клетку“. Атом тантала образует пять связей с длинами 2.91 Å, остальные межатомные расстояния Ta-Ge имеют величины от 3.07 до 3.59 Å. Длины связей Ge-Ge составляют 2.64–2.82 Å.

TaGe_{16}^- . Все изомеры кластера TaGe_{16}^- имеют эндоэдральную структуру. Основной изомер $\text{TaGe}_{16}^- (A)$ имеет структуру неправильного многогранника с инкапсулированным атомом тантала. Атом тантала образует две связи Ta-Ge с длинами 2.85 Å и две связи с длинами 2.95 Å. Связи Ge-Ge в структуре этого кластера имеют значения 2.62–3.00 Å. Структура изомера $\text{TaGe}_{16}^- (B)$ — многогранник с двумя квадратными основаниями и треугольными боковыми гранями. Длины связей Ge-Ge в основаниях равны 2.98 Å. Боковые грани представляют

собой треугольники двух типов: равнобедренные с двумя сторонами с длинами 2.94 Å и одной стороной с длиной 2.98 Å и неправильные со сторонами с длинами 2.66, 2.75 и 2.94 Å. Атом тантала формирует восемь связей с длинами 2.97 Å с атомами германия в основаниях многогранника. Межатомные расстояния Ta–Ge с атомами боковой поверхности существенно больше — 3.36 Å. В изомере $TaGe_{16}^-$ (C) атом тантала образует связи с длинами 2.86–2.97 Å с семью атомами германия. Расстояния Ta–Ge между атомом тантала и остальными атомами Ge значительно больше (от 3.09 до 4.61 Å). Длины связей между ближайшими атомами германия составляют 2.58–2.89 Å.

$TaGe_{17}^-$. Структура основного изомера $TaGe_{17}^-$ (A) такова, что атом тантала окружен „клеткой“ из пятнадцати атомов германия, а еще два атома находятся на расстояниях 4.48 и 4.68 Å от него. Для пяти атомов германия межатомные расстояния Ta–Ge имеют величину от 2.78 до 3.00 Å, а для остальных — 3.14–3.25 Å и связи атома тантала с ними ослаблены. Длины связей Ge–Ge в этой структуре составляют 2.60–2.92 Å.

Изомер $TaGe_{17}^-$ (B) представляет собой сильно искаженный фуллереноподобный многогранник с инкапсулированным атомом тантала и дополнительным атомом германия. Атом тантала образует три связи с длинами 2.84, 2.85 и 3.00 Å с атомами боковой поверхности многогранника и одну связь длиной 2.85 Å с атомом верхнего основания. Семнадцатый атом германия образует три связи Ge–Ge длинами 2.54, 2.73 и 2.74 Å. Остальные расстояния между ближайшими атомами германия имеют значения от 2.44 до 2.93 Å.

Изомер $TaGe_{17}^-$ (C) — неправильный многогранник с инкапсулированным атомом тантала. Для двух атомов германия расстояния Ta–Ge составляют 2.90 и 2.94 Å, остальные имеют значительно бóльшие значения (от 3.03 до 3.49 Å). Связи Ge–Ge в структуре этого изомера имеют длины от 2.51 до 2.94 Å.

4. Обсуждение результатов

Для оценки адекватности полученных результатов были рассчитаны электронные спектры каждого кластера и проведено сопоставление рассчитанных спектров с известными экспериментальными фотоэлектронными спектрами [14] (рис. 2). Как видно из рис. 2, для рассчитанных электронных спектров основных изомеров всех представленных структур отмечается хорошее согласие с экспериментальными данными, свидетельствующее о том, что именно такие структуры были детектированы экспериментально. Для кластеров, имеющих несколько изомеров с близкими энергиями связи (например, для $n = 12$), в экспериментальном спектре можно выделить особенности, формируемые этими изомерами. Это позволяет предполагать, что в эксперименте могло быть детектировано несколько различных изомеров кластеров одного и того же атомного состава.

На рис. 3, 4 показаны зависимости средней энергии связи в кластере и ширины энергетической щели между

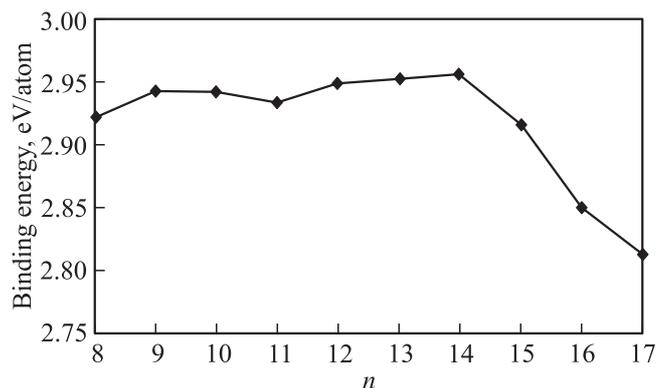


Рис. 3. Зависимость средней энергии связи от числа атомов германия в кластерах $TaGe_n^-$ ($n = 8-17$).

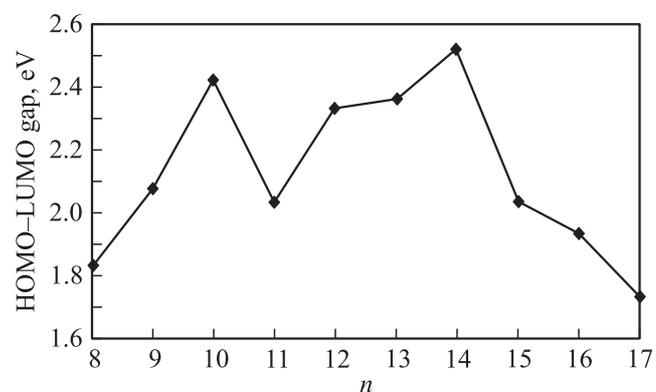


Рис. 4. Зависимость ширины щели HOMO–LUMO от числа атомов германия в кластерах $TaGe_n^-$ ($n = 8-17$).

верхней заполненной и нижней незаполненной молекулярными орбиталями (HOMO–LUMO-щели) от числа атомов германия n для изомеров в основном состоянии (A). Средняя энергия связи в кластерах с $n = 8-14$ имеет близкие значения, а при $n = 15$ начинается ее значительный спад. Ширина щели HOMO–LUMO с ростом числа атомов германия в кластере сначала имеет тенденцию к возрастанию. При $n = 15$, так же как у средней энергии связи, у этой величины начинается резкий спад.

5. Заключение

Описаны стабильные изомеры анионных кластеров $TaGe_n^-$ ($n = 8-17$). Комбинирование результатов компьютерного моделирования пространственной и электронно-энергетической структуры кластеров с известными экспериментальными данными фотоэлектронной спектроскопии позволило установить структуру изомеров, детектируемых экспериментально. Расчет показал, что для всех представленных структур согласие рассчитанного электронного спектра с экспериментальным фотоэлектронным наблюдается именно для основного

изомера, что свидетельствует об адекватности результатов моделирования.

Кластеры TaGe_{12}^- и TaGe_{16}^- имеют правильные эндоэдральные структуры и могут служить элементарными блоками для строительства одномерных, двумерных и трехмерных наноструктурированных материалов.

Список литературы

- [1] H.W. Kroto, J.R. Heath, S.C. O'Brien, R.F. Curl, R.E. Smalley. *Nature* **318**, 162 (1985).
- [2] J.S. Kasper, P. Hagenmuller, M. Pouchard, C. Cros. *Science* **150**, 1713 (1965).
- [3] H. Fukuoka, J. Kiyoto, S. Yamanaka. *J. Solid State Chem.* **175**, 237 (2003).
- [4] V.V. Novikov, A.V. Matovnikov, D.V. Avdashchenko, N.V. Mitroshenkov, E. Dikarev, S. Takamizawa, M.A. Kirsanova, A.V. Shevelkov. *J. Alloys Comp.* **520**, 174 (2012).
- [5] F. Shimizu, Y. Maniwa, K. Kume, K. Kawaji, S. Yamanaka, M. Ishikawa. *Phys. Rev. B* **54**, 13 242 (1996).
- [6] Н.А. Борщ, Н.С. Переславцева, С.И. Курганский. *ФТП* **43**, 5, 590 (2009).
- [7] N. Melnychenko-Koblyuk, A. Grytsiv, P. Rogl, M. Rotter, E. Bauer, G. Durand, H. Kaldarar, R. Lackner, H. Michor, E. Royanian, M. Koza, G. Giester. *Phys. Rev. B* **76**, 144 118 (2007).
- [8] N. Melnychenko-Koblyuk, A. Grytsiv, L. Fornasari, H. Kaldarar, H. Michor, F. Rohrbacher, M. Koza, E. Royanian, E. Bauer, P. Rogl, M. Rotter, H. Schmid, F. Marabelli, A. Devishvili, M. Doer, G. Giester. *J. Phys.: Cond. Matter* **19**, 216 223 (2007).
- [9] K.-M. Ho, A.A. Shvartsburg, B. Pan, Z.-Y. Lu, C.-Z. Wang, J.G. Wacker, J.L. Fye, M.F. Jarrold. *Nature*. **392**, 582 (1998).
- [10] B. Li, P. Cao. *J. Phys.: Cond. Matter* **13**, 10 865 (2001).
- [11] L.-J. Guo, X. Liu, G.-F. Zhao, Y.-H. Luo. *J. Chem. Phys.* **126**, 234 704 (2007).
- [12] M. Austric Hoffmann, G. Wrigge, B. v. Issendorff, J. Muller, G. Gantefor, H. Haberland. *Eur. Phys. J. D* **16**, 9 (2001).
- [13] M. Ohara, K. Koyasu, A. Nakajima, K. Kaya. *Chem. Phys. Lett.* **371**, 490 (2003).
- [14] J. Atobe, K. Koyasu, S. Furuse, A. Nakajima. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **14**, 9403 (2012).
- [15] A.D. Becke. *J. Chem. Phys.* **98**, 5648 (1993).
- [16] C. Lee, W. Yang, R.G. Parr. *Phys. Rev. B* **27**, 785 (1988).
- [17] W. Küchle, M. Dolg, H. Stoll, H. Preuss. *Mol. Phys.* **74**, 6, 1245 (1991).
- [18] M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, P.M.W. Gill, B.G. Johnson, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, T. Keith, G.A. Petersson, J.A. Montgomery, K. Raghavachari, M.A. Al-Laham, V. Zakrzewski, J.V. Ortiz, J.B. Foresman, J. Cioslowski, B.B. Stefanov, A. Nanayakkara, M. Challacombe, C.Y. Peng, P.Y. Ayala, W. Chen, M.W. Wong, J.L. Andres, E.S. Replogle, R. Gomperts, R.L. Martin, D.J. Fox, J.S. Binkley, D.J. Defres, J. Baker, J.P. Stewart, M. Head-Gordon, C. Gonzales, J.A. Pople. *Gaussian 03. Revision B03. Gaussian, Inc., Pittsburg, PA* (2003).