

12,16

Атомные структуры и механизмы формирования моноанионных германий-ванадиевых кластеров VGe_n^- ($n = 5-19$): анализ на основе правила Уэйда–Мингоса

© 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 5 мая 2022 г.

В окончательной редакции 17 мая 2022 г.

Принята к публикации 18 мая 2022 г.

Представлены результаты расчетов пространственной структуры и электронных спектров различных изомеров анионных ванадий-германиевых кластеров VGe_n^- ($n = 5-19$). Расчеты проводились с использованием трех функционалов — V3LYP, V3PW91 и PBE в комбинации с базисом $6-311 + g(d)$. Интерпретация результатов расчетов пространственной структуры кластеров с помощью данных по их фотоэлектронной спектроскопии позволила решить сразу две задачи — во-первых, выполнить верификацию правила Уэйда–Мингоса для данного ряда кластеров, а во-вторых, на основе исследования зависимости результатов оптимизационных расчетов пространственной структуры кластеров от используемого функционала максимально исключить ошибки при анализе результатов и с наибольшей достоверностью установить пространственную структуру кластеров.

Ключевые слова: атомные кластеры, теория функционала плотности, правило Уэйда–Мингоса, электронный спектр.

DOI: 10.21883/FTT.2022.10.53106.372

1. Введение

Атомные кластеры являются объектом пристального внимания исследователей уже несколько десятилетий [1–20]. Они интересны и как самостоятельные нольмерные объекты, и как элементарные блоки для конструирования наноструктурированных материалов различной размерности [21–25]. Для прогностического конструирования новых наночастиц необходимо иметь достоверную информацию о пространственной структуре кластеров, а также понимать механизмы их формирования.

Одной из главных проблем при изучении атомных кластеров является невозможность достоверно определить их пространственную структуру. Экспериментальные методы в настоящее время не могут дать такой информации, поэтому основным источником информации является компьютерный эксперимент. Для оптимизационных расчетов пространственной структуры кластеров чаще всего используются различные методы в рамках теории функционала плотности. Однако оказывается, что результаты таких расчетов могут радикально зависеть от используемого функционала [26]. Складывается ситуация, когда теоретические исследования дают неоднозначные и зачастую никак не подтвержденные результаты. В то же время, возможно экспериментальное исследование электронной структуры кластеров, и известны работы, в которых представлены резуль-

таты исследования электронно-энергетического спектра анионных кластеров методом фотоэлектронной спектроскопии [27–30]. Одним из эффективных методов определения фактической пространственной структуры кластеров является метод комбинирования результатов компьютерного моделирования стабильных структур с результатами фотоэлектронной спектроскопии [31–37]. Этот подход позволяет получить данные о пространственной структуре кластеров — сначала проводится оптимизация пространственной структуры теоретическими методами, затем расчет электронного спектра оптимизированных структур, на основе которого производится моделирование экспериментальных фотоэлектронных спектров и сравнение рассчитанных спектров с экспериментальными.

Существует несколько подходов для объяснения повышенной стабильности некоторых кремний-металлических кластеров, которые часто называют „магическими“. Во-первых, это гипотеза о выполнении правила 18 или 20 электронов [38], согласно которой в кластерах рассматривается квазисвободный электронный газ, куда каждый атом кремния отдает по одному валентному электрону, а атом металла — все валентные электроны, включая d -электроны. Наиболее стабильными оказались те кремний-металлические кластеры, которые содержат 18 квазисвободных электронов (правило 18 электронов) или 20 свободных электронов (правило 20 электронов).

Второй подход — это концепция „суператомов“ [39,40], в рамках которой считается, что квазисвободные электроны в кластере заполняют кластерные орбитали. Заполнение таких орбиталей в наиболее стабильных кластерах аналогично заполнению атомарных орбиталей некоторых элементов — галогенов, щелочноземельных металлов, благородных газов и т. д.

Эти подходы позволяют объяснить стабильность некоторых „магических“ кластеров по сравнению с остальными кластерами с тем же качественным составом. Однако до сих пор не изучались закономерности, которые позволили бы описать формирование кластеров по мере увеличения числа атомов в них. Установление таких закономерностей позволит значительно повысить точность интерпретации результатов компьютерного эксперимента, что особенно важно в случае, когда отсутствуют экспериментальные данные для сопоставления.

Одним из подходов, который позволяет предсказать структуры кластеров, является подход на основе правил Уэйда–Мингоса. Эти правила были сформулированы для боранов и карборанов К. Уэйдом [41], а позже дополнены М. Мингосом [42]. Они позволяют установить связь между числом валентных электронов в кластере и особенностями его пространственной структуры. Согласно $4n$ -модификации правила Уэйда–Мингоса, структура кластеров, в которых приходится четыре электрона на вершину, представляет собой дельтаэдрический многогранник одного из трех типов — *arachno*, *nido* или *closo* [41,42]. В случае, если число валентных электронов в кластере с n вершинами подчиняется условию $4n + 6$, его структура должна представлять собой *arachno*-многогранник, который получается удалением двух вершин из *closo*-многогранника с $n + 2$ вершинами.

В данной работе рассматривается возможность применения правил Уэйда–Мингоса для описания процесса роста анионных ванадий-германиевых кластеров VGe_n^- ($n = 5-19$), для которых как раз выполняется условие $4n + 6$ валентных электронов на кластер. Представлены результаты расчетов пространственной структуры и электронных спектров различных изомеров анионных ванадий-германиевых кластеров VGe_n^- ($n = 5-19$). Расчеты проводились с использованием трех функционалов — B3LYP [43,44], B3PW91 [45] и PBE [46,47] в комбинации с базисом 6-311 + $g(d)$ [48,49]. Для расчетов использовалась программа Gaussian 09 [50]. Использование трех функционалов позволило выявить особенности каждого из них при оптимизационных расчетах пространственной структуры кластеров и максимально исключить ошибки при интерпретации результатов. Интерпретация результатов расчетов пространственной структуры кластеров с помощью данных по их фотоэлектронной спектроскопии позволила решить сразу две задачи — во-первых, проверить выполнение правила Уэйда–Мингоса для данного ряда кластеров, а во-вторых, исследовать зависимость результатов оптимизационных расчетов пространственной структуры кластера от используемого функционала.

Атомная структура и электронные свойства некоторых анионных [51–53] и нейтральных [54] ванадий-германиевых кластеров исследовалась ранее. Однако каждая из работ имеет ряд существенных особенностей, которые не позволяют утверждать о полной адекватности представленных там результатов. Так, в работах [51,52] для оптимизационных расчетов атомной структуры и поиска основных изомеров используется B3LYP-функционал [51] или BP86-функционал [52] в комбинации с базисом LANL2DZ. Как было показано нами ранее [26], использование B3LYP-функционала может приводить к существенным погрешностям при оценке относительных энергий связи различных изомеров. Кроме того, базис LANL2DZ является валентным, а не полноэлектронным базисом, к тому же не включающим диффузные функции [55], что также может приводить к неточным результатам при расчете анионных систем. Авторы [53] приводят в своей работе фотоэлектронные спектры кластеров VGe_n^- ($n = 3-12$) и результаты оптимизационных расчетов их атомной структуры, но не приводят результатов рассчитанных электронных спектров каждого изомера и, соответственно, не могут сопоставить их с экспериментальными спектрами. Поэтому представленные в [53] результаты расчетов атомных структур никак не подтверждены экспериментально. Тот же недостаток можно отметить и в работе [54], где представлены результаты расчета атомных структур нейтральных германий-ванадиевых кластеров. Представленные там результаты не имеют никакого экспериментального подтверждения, а также проведены с использованием только одного функционала PBE, что может приводить к существенным ошибкам интерпретации [26]. Все это еще раз подтверждает необходимость поиска единой закономерности, описывающей формирование германий-металлических кластеров.

2. Метод расчета

В результате расчета получались собственные значения энергии каждой молекулярной орбитали, т. е. энергетический спектр, в котором каждую молекулярную орбиталь можно представить в виде уровня. Теоретические 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. Совмещение рассчитанных и экспериментальных спектров по энергетической шкале проводилось по положению верхней заполненной орбитали.

Средняя энергия связи вычислялась по формуле

$$E_b = \frac{nE(\text{Ge}) + E(\text{V}^-) - E(\text{VGe}_n^-)}{n + 1},$$

где $E(\text{Ge})$ и $E(\text{V}^-)$ — полные энергии свободного атома германия и аниона ванадия, соответственно, $E(\text{VGe}_n^-)$

полная энергия кластера, n — число атомов германия в кластере.

3. Результаты и их обсуждение

На рис. 1–5 показаны пространственные структуры основных изомеров кластеров VGe_n^- ($n = 5–19$) и приводится сопоставление рассчитанных электронных спектров всех изомеров каждого кластера с соответствующим фотоэлектронным спектром [30]. В таблице приведены разницы в средних энергиях связи между основным изомером и остальными для всех трех расчетов.

VGe_5^- . Кластер VGe_5^- имеет структуру четырехугольной бипирамиды с атомом ванадия в одной из вершин. Основным состоянием кластера по результатам всех расчетов является спин-триплетное состояние. Однако в B3PW91-расчете средние энергии связей спин-синглетного и спин-триплетного состояний этого изомера близки, и можно допустить экспериментальное наблюдение кластера в обоих этих состояниях. На рис. 2 видно, что наилучшее согласие с экспериментальным фотоэлектронным спектром [30] показывает рассчитанный электронный спектр кластера в спин-триплетном состоянии, а также суммарный спектр кластера в спин-синглетном и спин-триплетном состояниях. Рассчитанный спектр кластера VGe_5^- в спин-синглетном состоянии хуже согласуется с экспериментальным спектром. Это подтверждает сделанное на основе B3PW91-расчета предположение, что экспериментально были детектированы оба состояния кластера.

VGe_6^- . Кластер VGe_6^- имеет структуру пятиугольной бипирамиды с атомом ванадия в одной из вершин. Основным состоянием, согласно всем расчетам, является спин-триплетное, но средние энергии связи в спин-синглетном и спин-квинтетном состоянии немногим меньше, поэтому можно допустить наблюдение в эксперименте всех трех мультиплетных состояний этой структуры. Это предположение подтверждается сопоставлением рассчитанных и экспериментального [30] электронных спектров.

VGe_7^- . Основной изомер кластера VGe_7^- получается добавлением дополнительного атома германия к бипирамиде, идентичной структуре кластера VGe_6^- . Дополнительный атом формирует две связи Ge–Ge и одну связь Ge–V. Средние энергии связи во всех трех мультиплетных состояний близки по результатам всех расчетов, поэтому все состояния могут быть детектированы экспериментально. Как видно из рис. 2, сопоставление рассчитанных и экспериментального [30] спектров это подтверждает.

$VGe_8^-–VGe_{10}^-$. Для кластеров основными являются изомеры, структуры которых получаются после удаления двух вершин из *closo*-многогранника с $n + 2$ вершинами, т.е. *arachno*-структуры (рис. 1). По результатам всех расчетов средние энергии связей в этих изомерах значительно больше, чем в остальных изомерах,

Разницы в средних энергиях связи (eV/at.) между основным изомером и остальными для всех трех расчетов

Кластер	Изомер	B3LYP	B3PW91	PBE
VGe_5^-	$2S + 1 = 1$	0.0143	0.0081	0.0241
	$2S + 1 = 3$	0.0000	0.0000	0.0000
	$2S + 1 = 5$	0.0156	0.0147	0.0138
VGe_6^-	$2S + 1 = 1$	0.0108	0.0108	0.0054
	$2S + 1 = 3$	0.0000	0.0000	0.0000
	$2S + 1 = 5$	0.0036	0.0036	0.0103
VGe_7^-	$2S + 1 = 1$	0.0026	0.0087	0.0106
	$2S + 1 = 3$	0.0000	0.0000	0.0000
	$2S + 1 = 5$	0.0098	0.0080	0.0089
VGe_{11}^-	11-ARH1	0.0000	0.0000	0.0000
	11-ARH2	0.0125	0.0165	0.0151
VGe_{12}^-	12-ARH1	0.0287	0.0223	0.0000
	12-ARH2	0.0386	0.0346	0.0145
	12-PR	0.0000	0.0000	0.0064
	12-APR	0.0218	0.0140	0.0007
VGe_{13}^-	13-ARH1	0.0000	0.0000	0.0000
	13-ARH2	0.0368	0.0262	0.0318
	13-PR	0.0662	0.0600	0.0748
VGe_{14}^-	14-ARH1	0.0000	0.0000	0.0000
	14-ARH2	0.0292	0.0381	0.0339
VGe_{15}^-	15-ARH1	0.0035	0.0000	0.0000
	15-ARH2	0.0038	0.0017	0.0030
	15-ARH3	0.0111	0.0048	0.0046
	15-ARH4	0.0486	0.0510	0.0529
	15-ARH5	0.0158	0.0268	0.0317
	15-PR1	0.0000	0.0110	0.1070
VGe_{16}^-	15-PR2	0.0511	0.0831	0.0202
	16-ARH1	0.0004	0.0000	0.0000
	16-ARH2	0.0041	0.0004	0.0021
	16-ARH3	0.0188	0.0141	0.0114
	16-FK	0.0167	0.0132	0.0095
16-PR	0.0000	0.0006	0.0062	
VGe_{17}^-	17-ARH1	0.0127	0.0006	0.0000
	17-ARH2	0.0144	0.0068	0.0065
	17-ARH3	0.0208	0.0083	0.0026
	17-FULL	0.0081	0.0097	0.0184
	17-PR	0.0000	0.0000	0.0040
VGe_{18}^-	18-ARH1	0.0000	0.0000	0.0000
	18-ARH2	0.0145	0.0126	0.0011
	18-ARH3	0.0372	0.0301	0.0130
	18-FULL	0.0460	0.0627	0.0735
	18-PR	0.0234	0.0244	0.0213
VGe_{19}^-	19-ARH1	0.0000	0.0000	0.0000
	19-ARH2	0.0046	0.0041	0.0044
	19-FULL1	0.0226	0.0338	0.0514
	19-FULL2	0.0281	0.0407	0.0467
	19-PR	0.0205	0.0076	0.0365

а сопоставление рассчитанных электронных спектров с фотоэлектронным [30] показывает полное совпадение их профилей (рис. 2). Все это дает основание утверждать, что именно такие изомеры были детектированы экспериментально.

VGe_{11}^- . Два наиболее стабильных изомера кластера VGe_{11}^- 11-ARH1 и 11-ARH2 получаются после удаления двух вершин из *closo*-многогранника с тринадцатью вершинами. Средняя энергия связи в изомере 11-ARH1 выше, чем в 11-ARH2, но разница между энергиями такова, что можно допустить наблюдение в эксперименте обеих структур. Сопоставление их электронных спектров с фотоэлектронным [30] показывает практически идеальное согласие для спектра основного изомера 11-ARH1. Спектр изомера 11-ARH2 хуже согласуется с экспериментальным из-за выраженного максимума у потолка валентной полосы (см. рис. 2). В суммарном спектре изомеров этот максимум сглажен и можно утверждать, что суммарный спектр хорошо согласуется с экспериментальным. Это подтверждает предположение, основанное на данных расчетов, о том, что экспериментально могут быть детектированы оба изомера.

VGe_{12}^- . Достоверное определение атомной структуры кластера VGe_{12}^- представляет особенный интерес, поскольку предполагается, что он может иметь структуру призмы или антипризмы и послужить строительной единицей для формирования более крупных нанообъектов.

Изомеры 12-PR и 12-APR имеют форму шестиугольной призмы и антипризмы, соответственно, с атомом ванадия в центре. Изомеры 12-ARH1 и 12-ARH2 можно рассматривать как *arachno*-структуры — они получаются удалением двух вершин из *closo*-многогранника с четырнадцатью вершинами (см. рис. 1).

Основным изомером по результатам ВЗЛР- и ВЗРВ91-расчетов является призматический изомер 12-PR. Остальные изомеры имеют заметный энергетический отрыв от этой структуры, что может привести к выводу, что их наблюдение в эксперименте значительно менее вероятно. Однако, по результатам РВЕ-расчета наибольшие значения средней энергии связи соответствуют структурам 12-APR и 12-ARH1. Средняя энергия связи в изомере 12-PR в этом расчете немногим меньше, чем у наиболее стабильных структур, поэтому и его существование не менее вероятно.

Сопоставляя рассчитанные электронные спектры изомеров с экспериментальным фотоэлектронным, можно определить какой из методов оптимизации дает более адекватный результат. На рис. 3 видно, что профиль электронного спектра в призматическом изомере 12-PR плохо соответствует профилю экспериментального спектра. Критичным отличием является, прежде всего, наличие выраженного максимума в рассчитанном спектре у потолка полосы заполненных состояний, которого нет в экспериментальном спектре. Поэтому можно обоснованно заключить, что наблюдение призматического изомера в эксперименте если и возможно, то только вместе с другими структурами. Чтобы убедиться в этом,

следует рассмотреть суммарные спектры различных изомеров. Так, суммарный спектр изомера 12-PR и изомера 12-APR, который является вторым по стабильности в ВЗРВ91-расчете, лучше согласуется с экспериментальным, поскольку в этом спектре максимум имеет уже значительно меньшую интенсивность. Наилучшее согласие с экспериментом показывает суммарный спектр изомеров 12-APR и 12-ARH1, которые являются основными в оптимизационных расчетах с использованием РВЕ-функционала. Этот спектр соответствует экспериментальному как по числу выраженных максимумов, так и по соотношению интенсивностей между ними. Поскольку и в РВЕ-расчете призматический изомер также имеет высокую стабильность, то на рис. 3 показан и суммарный спектр трех изомеров — 12-APR, 12-ARH1 и 12-PR. Очевидно, что наличие высокоэнергетического максимума от вклада в спектр изомера 12-PR, делает его менее схожим с экспериментальным. Однако следует учитывать, что в суммарном спектре для простоты предполагается равный вклад от электронных спектров всех изомеров, а в реальности количество призматических изомеров может быть меньшим из-за меньшей средней энергии связи в них (по результатам РВЕ-расчета). Это могло привести к возникновению небольшого наплыва в экспериментальном спектре. Поэтому исключать экспериментальное детектирование призматических структур нельзя. Обобщая, можно отметить, что наиболее вероятным представляется экспериментальное наблюдение трех типов изомеров — 12-APR, 12-ARH1 и 12-PR.

Можно отметить, что представленные выше результаты оптимизационных расчетов кластеров VGe_n^- ($n = 5-2$) в целом согласуются с представленными в [53], но в некоторых деталях отличаются от [51,52]. Сопоставление с экспериментальным фотоэлектронным спектром [30] в относительно широком по сравнению с экспериментом [53] энергетическом интервале, а также сравнительный анализ результатов, полученных с использованием трех различных функционалов, позволяет уточнить и дополнить результаты из [53]. В частности, нами показано, что в эксперименте могут быть детектированы сразу несколько изомеров одного и того же атомного состава с близкими энергиями связи.

VGe_{13}^- . Изомеры 13-ARH1 и 13-ARH2 — это *arachno*-многогранники, то есть получены из *closo*-многогранника с пятнадцатью вершинами после удаления двух вершин (см. рис. 1). Изомер 13-ARH2 можно также рассматривать как шестиугольную антипризму с дополнительным атомом германия, который формирует четыре связи Ge-Ge с одним из оснований антипризмы. Призматический изомер 13-PR имеет структуру искаженной шестиугольной призмы с дополнительным атомом германия, который формирует связи Ge-Ge с атомами одного из оснований призмы.

Все три оптимизационных расчета для кластера VGe_{13}^- показали одинаковый результат — основным изомером является изомер 13-ARH1. Второй по стабильности также является *arachno*-структура — изомер 13-ARH1.

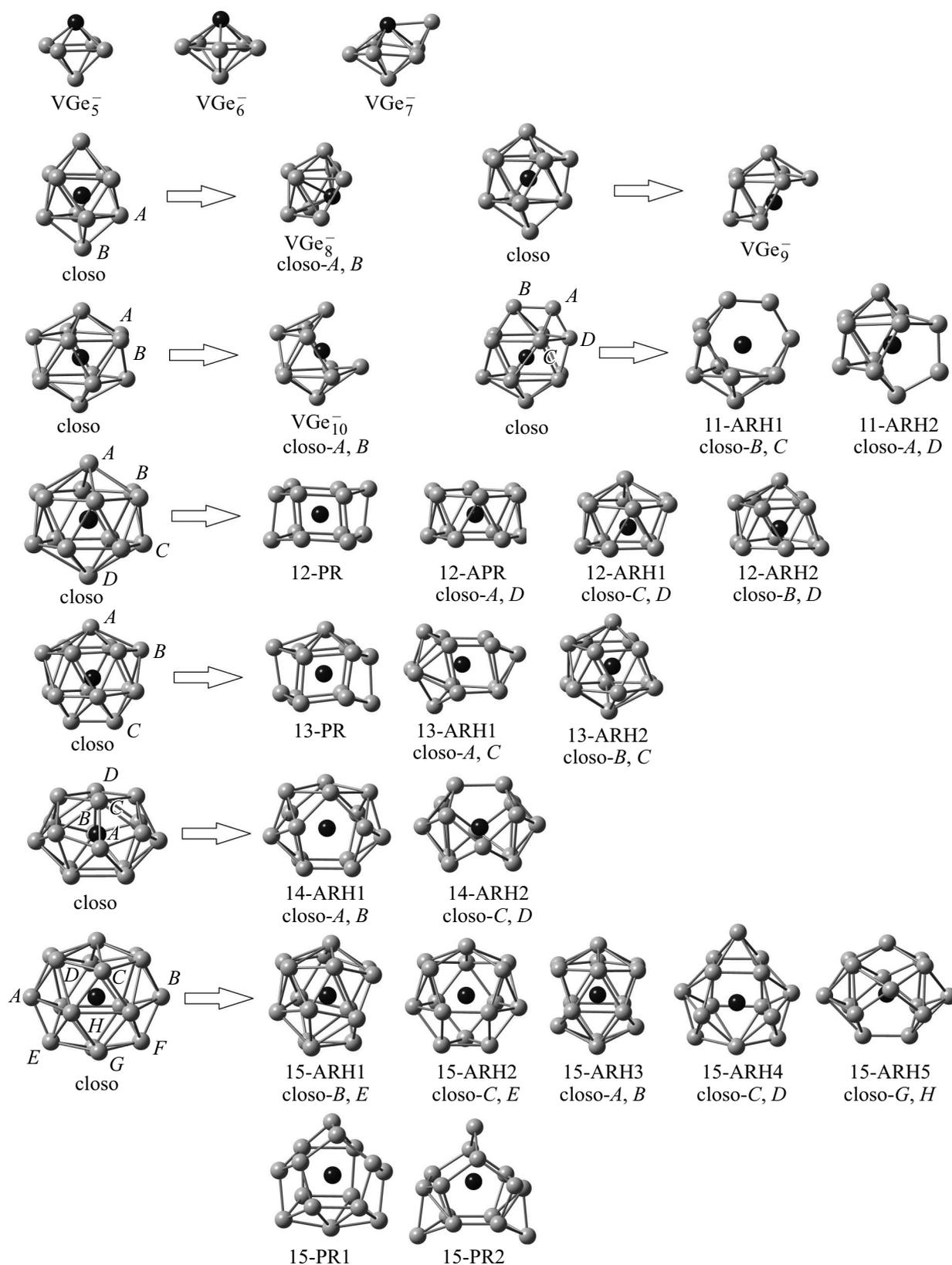


Рис. 1. Пространственные структуры стабильных изомеров кластеров ($n = 5-15$). Серым цветом показаны атомы германия, черным — атом ванадия. Связи V–Ge в замкнутых структурах не показаны для упрощения рисунка.

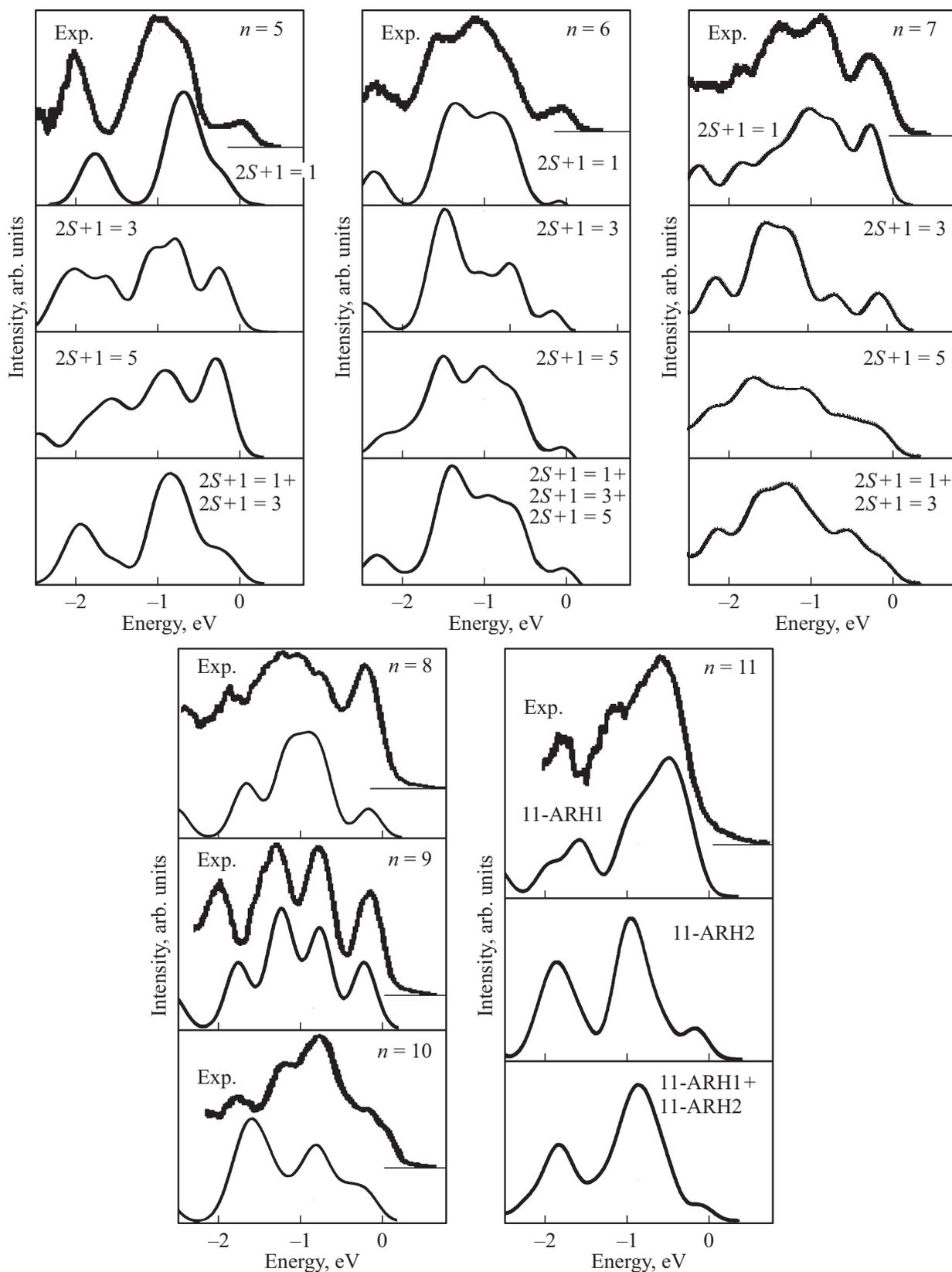


Рис. 2. Сопоставление рассчитанных электронных спектров кластеров ($n = 5-11$) с экспериментальным фотоэлектронным спектром [30].

По результатам ВЗРВ91- и РВЕ-расчетов энергетический отрыв этого изомера от основного таков, что нельзя исключить его наблюдение в эксперименте, но можно предположить небольшой удельный вес таких структур в общей массе детектируемых экспериментально. По результатам ВЗЛР-расчета можно заключить, что изомер 13-АРН1 с большой вероятностью единственный наблюдаемый экспериментально.

Сопоставление рассчитанных электронных спектров с экспериментальным (см. рис. 3) подтверждает это заключение. Наилучшим образом соответствует экспериментальному электронный спектр изомера 13-АРН1. Несколько хуже — спектр изомера 13-АРН2, поскольку в спектре этого изомера присутствует выраженный максимум у потолка полосы валентных состояний, который слабо выражен в экспериментальном спектре. Однако в суммарном спектре изомеров 13-АРН1 и 13-АРН2 эта особенность сглаживается и соответствие экспериментальному значительно лучше. Профиль электронного спектра изомера 13-РР имеет радикальные отличия с профилем фотоэлектронного спектра, поэтому вероятность детектировать его экспериментально крайне мала.

VGe_{14}^- . Для кластера VGe_{14}^- получены два наиболее стабильных изомера. Оба они имеют структуру *arachno*-многогранников, которые получаются удалением двух вершин с боковой поверхности *closo*-многогранника с шестнадцатью вершинами (см. рис. 1). При формировании изомера 14-АРН1 две вершины удалены с боковой поверхности *closo*-многогранника, а изомер 14-АРН2 получен удалением двух вершин в одном из его оснований. Основным изомером по результатам всех трех расчетов с большим энергетическим отрывом является изомер 14-АРН1.

Сопоставление рассчитанного электронного спектра изомеров 14-АРН1 и 14-АРН2 с экспериментальным [30] показывает, что профили спектров обоих изомеров с высокой точностью соответствуют профилю фотоэлектронного спектра, как и профиль их суммарного спектра. Этот факт не позволяет исключить возможность экспериментального наблюдения как изомера 14-АРН1, так и изомера 14-АРН2, несмотря на то, что по результатам оптимизационных расчетов средняя энергия связи в 14-АРН2 значительно меньше.

VGe_{15}^- . Пять изомеров кластера можно рассматривать как *arachno*-многогранники, полученные после удаления двух вершин из *closo*-многогранника с семнадцатью вершинами — это изомеры 15-АРН1, 15-АРН2, 15-АРН3, 15-АРН4 и 15-АРН5. Схема их формирования показана на рис. 1. Изомеры 15-РР1 и 15-РР2 в основе своей структуры имеют искаженную шестиугольную призму с атомом ванадия внутри. В изомере 15-РР1 все три дополнительных атома германия формируют связи с одним основанием призмы, а в изомере 15-РР2 один из дополнительных атомов расположен над противоположным относительно двух других основанием.

В расчетах с использованием ВЗРВ91- и РВЕ-функционалов наибольшие значения средней энергии связи

соответствуют АРН-изомерам. Все *arachno*-структуры имеют практически равные средние энергии связи, поэтому сразу три изомера могут считаться основными изомерами кластера VGe_{15}^- . Значения энергий связи в изомерах 15-АРН4 и 15-АРН5 значительно меньше, чем в других *arachno*-изомерах, поэтому можно заключить, что экспериментально получить такие кластеры маловероятно. Призматический изомер 15-РР2 имеет небольшой энергетический отрыв от основных изомеров, поэтому нельзя исключать возможность его существования. Другой призматический изомер, 15-РР1, имеет радикально меньшую среднюю энергию связи, что делает его наблюдение в эксперименте практически невозможным. В ВЗЛР-расчете изомеры 15-АРН1, 15-АРН2 и призматический изомер 15-РР2 имеют фактически равные энергии связи, наибольшие из всех, т.е. эти три структуры в ВЗЛР-расчете являются основными состояниями кластера VGe_{15}^- .

На рис. 3 показаны рассчитанные плотности электронных состояний во всех описанных изомерах кластера VGe_{15}^- и их сопоставление с экспериментальным спектром [30]. Профили плотностей электронных состояний, полученные в расчетах с разными функционалами, практически не имеют видимых отличий, поэтому на рис. 3 показаны рассчитанные электронные спектры по результатам ВЗРВ91-расчета. Рассчитанные спектры изомеров 15-АРН1, 15-АРН2 и 15-АРН3 согласуются с экспериментальным спектром. Профиль их суммарного спектра также соответствует профилю экспериментального фотоэлектронного спектра. Это подтверждает выводы, сделанные на основе результатов ВЗРВ91- и РВЕ-расчетов. Рассчитанный спектр изомера 15-РР2 хуже согласуется с экспериментальным, однако суммарный спектр изомеров 15-АРН1, 15-АРН2 и 15-РР2 показывает хорошее согласие. Обобщая все описанные результаты, можно заключить, что экспериментально возможно получить четыре различных изомера кластера VGe_{15}^- три изомера с *arachno*-структурой и один призматический изомер.

VGe_{16}^- . Изомеры 16-АРН1 и 16-АРН2 получаются добавлением дополнительного атома германия к структурам, подобным изомерам 15-АРН1 и 15-АРН2, соответственно (см. рис. 4). Изомер 16-РР получился в результате оптимизации исходной структуры правильного многогранника Франка–Каспера с шестнадцатью вершинами и атомом ванадия в центре. Оптимизированная структура искажена таким образом, что для одного из атомов германия расстояние V-Ge существенно больше, чем для остальных (3.60 Å против 2.67–3.15 Å по результатам оптимизации с использованием ВЗРВ91-метода). Изомер 16-РР получен в процессе оптимизации исходной структуры правильного фуллереноподобного многогранника. В результате многогранник трансформировался в призматическую структуру, идентичную структуре изомера 15-РР2 с дополнительным атомом германия. Дополнительный атом формирует связи с передней гранью этой призматической структуры, а сама структура заметно искажается.

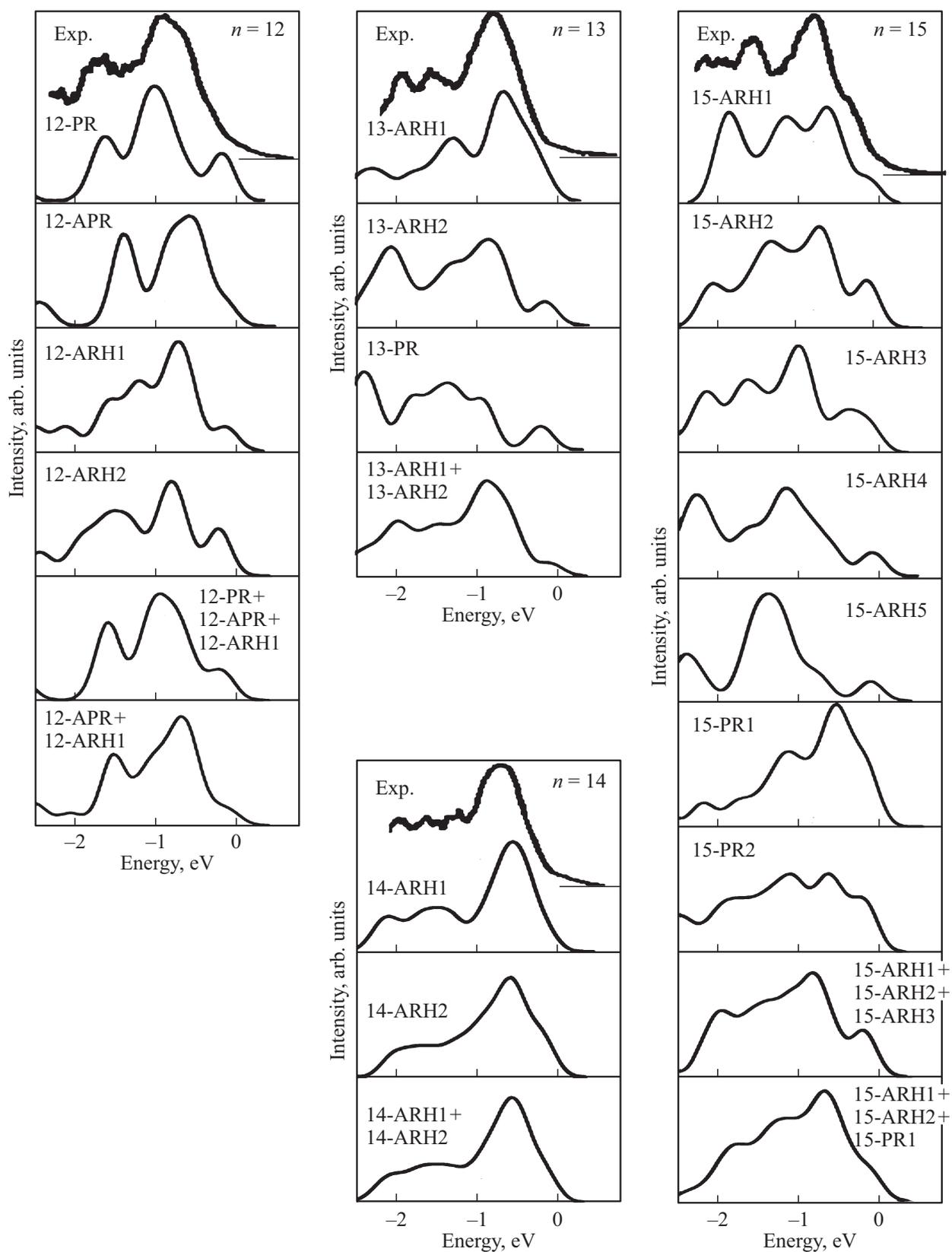


Рис. 3. Сопоставление рассчитанных электронных спектров кластеров ($n = 12-15$) с экспериментальным фотоэлектронным спектром [30].

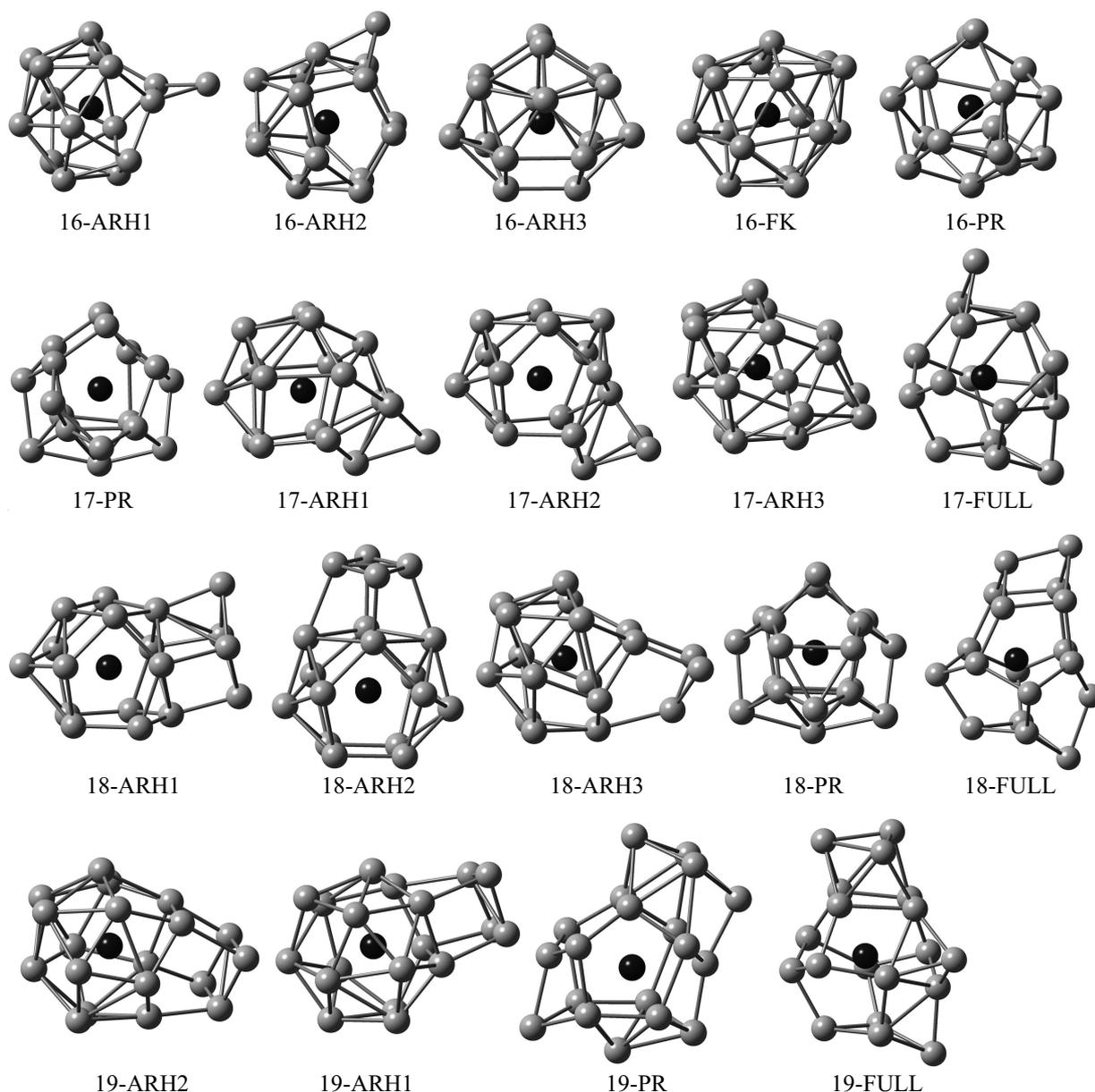


Рис. 4. Пространственные структуры стабильных изомеров кластеров ($n = 16-19$). Серым цветом показаны атомы германия, черным — атом ванадия. Связи V–Ge в замкнутых структурах не показаны для упрощения рисунка.

Все три оптимизационных расчета показали, что сразу три изомера имеют практически равные средние энергии связи — изомеры 16-ARH1 и 16-ARH2 и изомер 16-PR и могут считаться основными. Средняя энергия связи в изомере 16-FK несколько меньше, чем в этих трех, но энергетический отрыв невелик и на основании расчетов позволяет допустить, что и эта структура может быть детектирована экспериментально.

Как показывает сопоставление рассчитанных электронных спектров всех этих изомеров с экспериментальным (рис. 5), ни в одном из них профиль плотности электронных состояний не соответствует профилю фотоэлектронного спектра полностью. Худшее согласие с экспериментом у рассчитанного спектра изомера 16-FK

из-за наличия характерной особенности у потолка полосы занятых состояний.

VGe₁₇. Изомеры 17-ARH1 и 17-ARH2 имеют структуру многогранника, подобного многограннику 14-ARH1 с тремя дополнительными атомами германия. Изомер 17-ARH3 — многогранник, подобный изомеру 15-ARH2 с двумя дополнительными атомами германия. Изомер 17-PR имеет структуру, схожую со структурой изомера 16-PR2 — он получается добавлением дополнительных атомов германия к призматическому изомеру 15-PR2. Для кластера VGe₁₇ оказался стабильным также изомер 17-FULL, имеющий структуру искаженного фуллереноподобного многогранника с шестнадцатью вершинами и с дополнительным атомом германия.

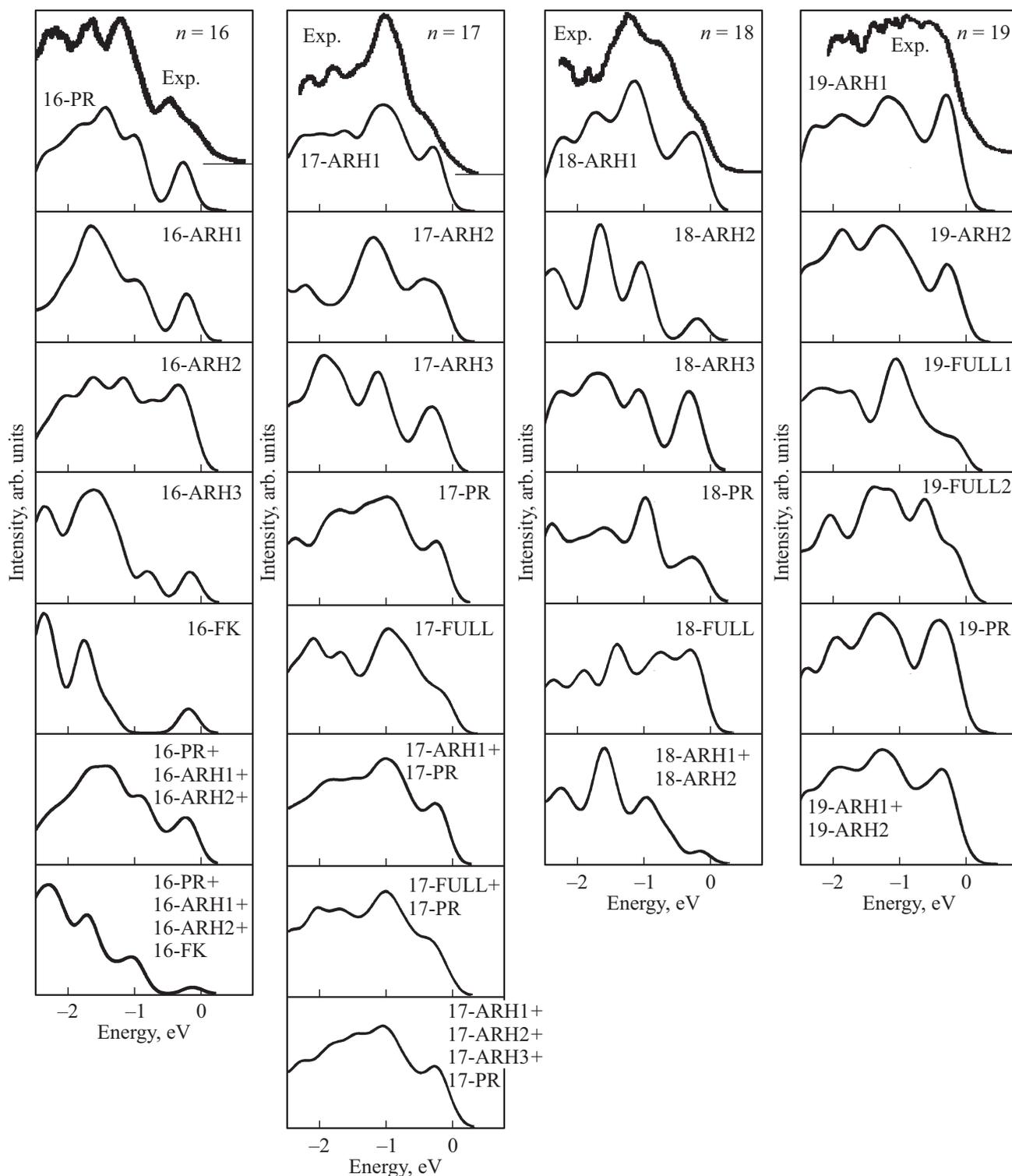


Рис. 5. Сопоставление рассчитанных электронных спектров кластеров ($n = 16-19$) с экспериментальным фотоэлектронным спектром [30].

По результатам ВЗLYP-расчета основными являются изомеры 17-PR и 17-FULL. Они имеют значительный энергетический отрыв от остальных структур, и можно предположить, что существование остальных структур маловероятно. Оптимизация с использованием ВЗPW91-

функционала показывает, что основными являются изомеры 17-PR и 17-ARH1 с практически равными средними энергиями связи. Остальные изомеры в ВЗPW91-расчете также имеют практически равные средние энергии связи, с небольшим энергетическим отрывом от

основных изомеров. По результатам PBE-расчета все изомеры, кроме изомера 17-FULL, могут считаться основными, а значит равновероятно детектируемыми экспериментально, поскольку имеют близкие значения средних энергий связи. Изомер 17-FULL в этом расчете значительно менее стабилен, чем остальные.

Сопоставление рассчитанных электронных спектров с фотоэлектронным спектром [30] показывает, что спектры всех изомеров, кроме изомера 17-ARH3, хорошо согласуются с экспериментальным. Кроме того, можно отметить хорошее совпадение профилей суммарных спектров изомеров 17-PR и 17-FULL, которые являются основными в B3LYP-расчете, профилей суммы спектров изомеров 17-PR и 17-ARH1, основных в B3PW91-расчете, а также суммарного спектра всех изомеров. Можно сделать вывод, что экспериментально могли быть детектированы все описанные изомеры.

VGe₁₈⁻. Изомеры 18-ARH1 и 18-ARH2 получают добавлением дополнительных атомов германия к многограннику, идентичному *arachno*-многограннику 14-ARH1. В изомере 18-ARH1 четыре дополнительных атома германия формируют связи с одним из оснований многогранника, а в изомере 18-ARH2 с атомами боковых граней. Изомер 18-ARH3 получен добавлением дополнительных атомов германия к многограннику, подобному изомеру 15-ARH4. Призматический изомер 18-PR строится аналогично изомерам 16-PR2 и 17-PR — добавлением дополнительных атомов германия к многограннику, идентичному изомеру 15-PR1. Также, как в изомерах 16-PR2 и 17-PR, дополнительные атомы формируют связи с передней гранью этого многогранника. Фуллереноподобный изомер 18-FULL в основе своей структуры имеет искаженный фуллереноподобный многогранник с шестнадцатью вершинами. Два дополнительных атома германия формируют связи Ge–Ge с одним из его оснований.

Основным изомером по результатам B3LYP- и B3PW91-расчетов является изомер 18-ARH1 с заметным энергетическим отрывом от остальных. Оптимизационный расчет с использованием PBE-функционала показывает, что средние энергии связи в изомерах 18-ARH1 и 18-ARH2 практически равны. Изомеры 18-ARH3 и 18-PR по результатам всех трех расчетов имеют заметно меньшие энергии связи, а наименее стабильным оказался изомер 18-FULL. Практически идеальное согласие с экспериментальным можно отметить как для суммарного спектра изомеров 18-ARH1 и 18-ARH2, так и для спектров каждого из них в отдельности (см. рис. 5).

VGe₁₉⁻. Механизмы формирования стабильных изомеров кластера VGe₁₉⁻ аналогичны механизмам формирования меньших кластеров — дополнительные атомы германия добавляются к эндоструктурам, подобным стабильным изомерам кластера VGe₁₅⁻. Изомеры 19-ARH1 и 19-ARH2 представляют собой замкнутые многогранники, подобные структурам 15-ARH1 и 15-ARH2, с четырьмя дополнительными атомами германия. Изомеры 19-FULL1 и 19-FULL2, аналогично изомерам 17-FULL

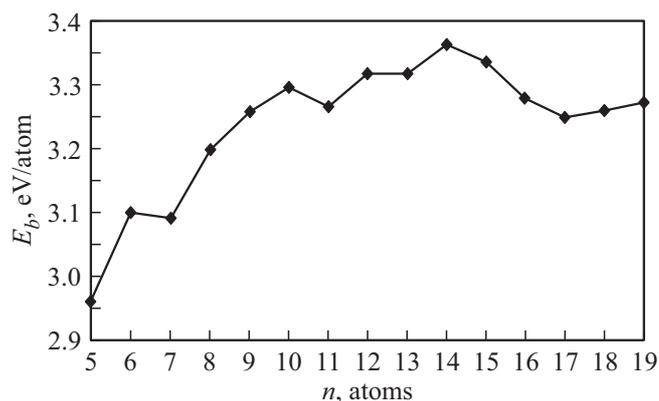


Рис. 6. График зависимости средней энергии связи в основных изомерах кластеров ($n = 5–19$) от числа атомов германия.

и 18-FULL, имеют в основе структуры искаженный фуллереноподобный многогранник с шестнадцатью вершинами. В изомере 19-FULL1 дополнительные атомы германия формируют связи Ge–Ge с атомами одного из оснований многогранника, а в изомере 19-FULL2 — с атомами боковой поверхности. Изомер 19-PR получается добавлением атомов германия к призматической структуре, подобной структуре изомера 15-PR1.

По результатам всех расчетов основными являются изомеры 19-ARH1 и 19-ARH2. Призматический изомер 19-PR и фуллереноподобные изомеры 19-FULL1 и 19-FULL2 по результатам B3LYP-расчета имеют немного меньшие средние энергии связи, чем основные изомеры, а по результатам B3PW91- и PBE-расчетов энергетический отрыв этих структур от основных велик.

Экспериментальный фотоэлектронный спектр кластера VGe₁₉⁻ не имеет четких особенностей [30], в то время как в рассчитанных электронных спектрах стабильных изомеров особенности хорошо выделяются (рис. 5). Можно предположить, что экспериментально были детектированы несколько типов структур, что привело к сглаживанию особенностей фотоэлектронного спектра. На рис. 5 показан суммарный спектр изомеров 19-ARH1 и 19-ARH2, который показывает хорошее согласие с экспериментальным. В отдельных спектрах этих изомеров имеются четко выраженные максимумы, поэтому они меньше соответствуют профилю фотоэлектронного спектра.

На рис. 6 показаны график зависимости средней энергии связи в анионных германий-ванадиевых кластерах от числа атомов германия по результатам B3PW91-расчета. Графики, построенные по результатам остальных двух расчетов не имеют принципиальных отличий с ним и поэтому не приводятся. Выраженные максимумы средней энергии связи соответствуют кластерам VGe₆⁻ и VGe₁₄⁻. Кластер VGe₁₄⁻ является наиболее стабильными в ряду кластеров ($n = 5–19$). Учитывая, что он является также основой для формирования наиболее стабильных изомеров больших кластеров — VGe₁₇⁻ и VGe₁₈⁻, можно предположить, что этот кластер может служить основой для формирования более крупных наноструктур.

Представленные результаты впервые показывают, что формирование кластеров на основе германия может быть описано в рамках концепции Уэйда–Мингоса. Причем это относится не только к замкнутым структурам с небольшим числом атомов германия, но и к большим кластерам, для формирования которых, как показано, используются строительные единицы со структурой многогранников Уэйда–Мингоса. Поэтому правило Уэйда–Мингоса может быть использовано для поисковых исследований структур и других металлгерманиевых кластеров, а также для прогностического конструирования наноструктур, в которых такие кластеры являются строительными блоками. Это особенно ценно в том случае, когда компьютерный эксперимент используется для разработки стратегии экспериментальных исследований.

4. Заключение

Структуры большинства стабильных изомеров германий-ванадиевых кластеров могут быть предсказаны в рамках $4n$ -модификации правила Уэйда–Мингоса. Для ряда анионных кластеров VGe_n^- основные изомеры кластеров с $n = 8–15$ имеют структуру *arachno*-многогранников, т.е. получаются удалением двух вершин из *closo*-многогранников с $n + 2$ вершинами. Основные изомеры кластеров с $n = 16–20$ получаются добавлением дополнительных атомов германия к наиболее стабильным *arachno*-структурам, которыми являются основные изомеры кластеров VGe_{14}^- и VGe_{15}^- , которые являются самыми стабильными в ряду кластеров с $n = 5–20$.

Сравнительный анализ трех функционалов — ВЗLYP, ВЗPW91, PBE, наиболее часто используемых в оптимизационных расчетах германий-металлических кластеров, показал, что наилучшее согласие с экспериментальными данными показывают результаты, полученные с использованием ВЗPW91-функционала. Оптимизация пространственной структуры с применением ВЗLYP-функционала может приводить к завышению относительной энергии связи трехсвязных структур, например призматических или фуллереноподобных, по сравнению с дельтаэдрическими. Использование PBE-функционала для оптимизационных расчетов, напротив, может приводить к завышению средних энергий связи в дельтаэдрических структурах относительно трехсвязных. Чтобы исключить эти ошибки, наиболее эффективной стратегией поиска основных изомеров кластеров является использование всех трех функционалов, а интерпретация результатов должна проводиться с учетом их особенностей, описанных выше.

Благодарности

Для представленных расчетов были использованы вычислительные ресурсы Суперкомпьютерного центра Воронежского государственного университета.

Финансирование работы

Исследование выполнено при поддержке Министерства науки и высшего образования России в рамках соглашения № 075-15-2021-1351.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] T.P. Martin, H. Schaber. *J. Chem. Phys.* **83**, 855 (1985).
- [2] V. Kumar, Y. Kawazoe. *Appl. Phys. Lett.* **83**, 2677 (2003).
- [3] V. Kumar, A. Kumar Singh, Y. Kawazoe. *Nano Lett.* **4**, 4, 677 (2004).
- [4] D. Bandyopadhyay, P. Sen. *J. Phys. Chem. A* **114**, 4, 1835 (2010).
- [5] M.T. Nguyen, Q.T. Tran, V.T. Tran. *J. Mol. Mod.* **23**, 282 (2017).
- [6] X. Huang, J. Yang. *J. Mol. Mod.* **24**, 29 (2018).
- [7] N. Du, M. Su, H. Chen. *Mol. Phys.* **116**, 4, 449 (2018).
- [8] Y. Zhang, J. Yang, L. Cheng. *J. Clust. Sci.* **29**, 301 (2018).
- [9] T. Ye, Cg. Luo, B. Xu, S. Zhang, Hg. Song, Gq. Li. *Struct. Chem.* **29**, 139 (2018).
- [10] Y.R. Zhao, T.T. Bai, L.N. Jia, W. Xin, Y.F. Hu, X.S. Zheng, S.T. Hou. *J. Phys. Chem.* **123**, 28561 (2019).
- [11] Ben-Chao Zhu, Zhang Yu, Wang Ping, Lu Zeng, Shuai Zhang. *Mater. Express* **9**, 7, 778 (2019).
- [12] C. Dong, J. Yang, J. Lu. *J. Mol. Mod.* **26**, 85, 84 (2020).
- [13] M. Lasmi, S. Mahtout, F. Rabilloud. *Comp. Theor. Chem.* **1181**, 112830 (2020).
- [14] V.T. Tran, Q.T. Tran. *J. Comput. Chem.* **41**, 31 (2020).
- [15] X. Wu, Q. Du, S. Zhou, X. Huang, M. Chen, L. Miao, G. Yin, J. Wang, K. Wang, B. von Issendorff, L. Ma, J. Zhao. *Eur. Phys. J. Plus* **135**, 734 (2020).
- [16] B. Liu, J. Yang. *Mater. Today Commun.* **26**, 101989 (2021).
- [17] Wen-Shuai Dai, Bin Yang, Shuai-Ting Yan, Hong-Guang Xu, Xi-Ling Xu, Wei-Jun Zheng. *J. Phys. Chem. A* **125**, 49, 1055 (2021).
- [18] B. Liu, X. Wang, J. Yang. *Mater. Today Commun.* **26**, 101989 (2021).
- [19] Feng Yun Zhang, C. Liu, F.L. Liu. *Russ. J. Phys. Chem. B* **15**, 420 (2021).
- [20] X. Wang, C. Dong, J. Yang. *J. Clust. Sci.* **33**, 403 (2022).
- [21] S.N. Khanna, P. Jena. *Phys. Rev. Lett.* **69**, 1664 (1992).
- [22] C. Zhu, G. Yang, H. Li, D. Du, Y. Lin. *Anal. Chem.* **87**, 230 (2015).
- [23] P. Jena, Q. Sun. *Chem. Rev.* **118**, 5755 (2018).
- [24] Y. Jia, Z. Luo. *Coord. Chem. Rev.* **400**, 213053 (2019).
- [25] C. Huang, H. Fang, R. Whetten, P. Jena. *J. Phys. Chem. C* **124**, 11, 6435 (2020).
- [26] Н.А. Борщ, С.И. Курганский. *Конденсированные среды и межфазные границы* **21**, 2, 182 (2019).
- [27] M. Ohara, K. Koyasu, A. Nakajima, K. Kaya. *Chem. Phys. Lett.* **371**, 4, 490 (2003).
- [28] W. Zheng, J.M. Nilles, D. Radisic, K.H. Bowen Jr. *J. Chem. Phys.* **122**, 071101 (2005).
- [29] K. Koyasu, J. Atobe, S. Furuse, A. Nakajima. *J. Chem. Phys.* **129**, 214301 (2008).
- [30] J. Atobe, K. Koyasu, S. Furuse, A. Nakajima. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **14**, 9403 (2012).

- [31] H.G. Xu, Z.G. Zhang, Y. Feng, J.Y. Yuan, Y.C. Zhao, W.J. Zheng. *Chem. Phys. Lett.* **487**, 204 (2010).
- [32] H.G. Xu, M.M. Wu, Z.G. Zhang, J.Y. Yuan, Q. Sun, W. Zheng. *J. Chem. Phys.* **136**, 104308 (2012).
- [33] N. Borshch, S. Kurganskii. *J. Appl. Phys.* **116**, 12, 124302 (2014).
- [34] X. Wu, X.Q. Liang, Q.Y. Du, J.J. Zhao, M. Chen, M. Lin, J. Wang, G. Yin, L. Ma, R. B. King. *J. Phys.: Condens. Matter* **30**, 354002 (2018).
- [35] Н.А. Борщ, С.И. Курганский. *Неорган. материалы* **54**, 1, 3 (2018).
- [36] Y.-W. Fan, H.-Q. Wang, H.-F. Li. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **22**, 20545 (2020).
- [37] J. Liu, P. Guo, J. Zheng, P. Zhao, Z. Jiang, L. Shen. *J. Phys. Chem A* **124**, 9818 (2020).
- [38] J. Ulises Reveles, S.N. Khanna. *Phys. Rev. B* **74**, 035435 (2006).
- [39] M. Shibuta, R. Takano, A. Nakajima. *J. Phys. Chem. C* **124**, 51, 28108 (2020).
- [40] M. Shibuta, T. Inoue, T. Kamoshida, T. Eguchi, A. Nakajima. *Nature Commun.* **13**, 1, 1 (2022).
- [41] K. Wade. *J. Chem. Soc. D* **792** (1971).
- [42] D.A. Mingos. *Nature Phys. Sci.* **236**, 99 (1972).
- [43] A.D. Becke. *Phys. Rev. A* **38**, 3098 (1988).
- [44] C. Lee, W. Yang, R.G. Parr. *Phys. Rev. B* **37**, 785 (1988).
- [45] A.D. Becke. *J. Chem. Phys.* **98**, 5648 (1993).
- [46] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof. *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
- [47] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof. *Phys. Rev. Lett.* **78**, 1396(E) (1997).
- [48] R. Ditchfield, W.J. Hehre, J.A. Pople. *J. Chem. Phys.* **54**, 2, 724 (1971).
- [49] R. Krishnan, J.S. Binkley, R. Seeger, J.A. Pople. *J. Chem. Phys.* **72**, 650 (1980).
- [50] M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H.P. Hratchian, A.F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J.L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J.A. Montgomery, Jr., J.E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J.J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V.N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J.C. Burant, S.S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J.E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, R.L. Martin, K. Morokuma, V.G. Zakrzewski, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, S. Dapprich, A.D. Daniels, O. Farkas, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, J. Cioslowski, D.J. Fox, Gaussian. Inc., Wallingford CT, 2013.
- [51] X.-J. Deng, X.-Y. Kong, H.-G. Xu, G. Feng, W.-J. Zheng. *J. Phys. Chem. C* **119**, 20, 11048 (2015).
- [52] Shi Shun-Ping, Liu Yi-Liang, Deng Bang-Lin, Zhang Chuan-Yu, Jiang Gang. *Int. J. Mod. Phys. B* **31**, 1750022 (2016).
- [53] N. Huu Tho, T.T. Tu, T.M. Nhan, P.H. Cam, P.T. Thi. *VNU J. Sci. Nat. Sci. Technol.* **35**, 1, 47 (2019).
- [54] W. R. Wadt, P. J. Hay. *J. Chem. Phys.* **82**, 284 (1985).
- [55] C. Siouani, S.Mahtout, S. Safer, F. Rabilloud. *J. Phys. Chem. A* **121**, 18 (2017).

Редактор Д.В. Жуманов