**Практична робота 1**

**Тема «Моделювання металевих нанокластерів»**

**Мета роботи:**

* Навчитися будувати моделі металевих нанокластерів, що складаються з кількості атомів n=2÷13;
* за допомогою розрахунків оптимізації геометрії отримати металеві нанокластери ***Меn***, дослідити та проаналізувати їх геометрію, значення повної енергії та електронні властивості.

**Обладнання:** текстовий редактор (найбільш зручним є EditPlus), середовище для візуалізації результатів розрахунків ChemСraft, програмний пакет PC GAMESS.

**Теоретичні відомості**

Як показують результати теоретичних та експериментальних досліджень, у переважній більшості випадків формування ядра кластера відбувається відповідно до концепції щільного оболонкового впаковування атомів. Для ГЦК решітки, де кожен атом має 12 сусідів, число атомів у щільно упакованому кластері, побудованому у вигляді правильного 12-вершинного багатогранника становить [1]:

$N=1/3(10n^{3}+15n^{2}+11n+3)$, (1)

де n - число шарів (оболонок) навколо центрального атома.

Число атомів на поверхні кластера визначається:

$N\_{s}=10n^{2}+20n+12$ (2)

У таблиці 1 представлені значення загального числа атомів, число атомів на поверхні й частка поверхневих атомів в залежності від величини n. У тій же таблиці наведено діаметр кожної частинки, обчислений як ***(2n-1)d***, де ***d*** відстань між центрами сусідніх атомів (******, ***а*** - параметр решітки).

Таким чином, мінімальний щільноупакований кластер містить 13 атомів, включаючи 1 центральний атом і 12 атомів першого зовнішнього шару. Наступне ядро містить 55 атомів. У результаті виходить набір чисел з N = 13, 55, 147, 309, 561, 923, 1415, 2057, 2869 і т.д., які отримали назву структурних "магічних" чисел. Саме таке число атомів містять стабільні кластери, які є енергетично більш вигідним порівняно з кластерами, що містять інше число атомів. Це підтверджується як результатами моделювання, так і експериментальними даними. Провівши подібні розрахунки для ГПУ решітки, можна отримати аналогічний набір структурних "магічних" чисел: 1, 13, 57, 153, 321, 581 і т.д.

Таблиця 1

**Число атомів (структура магічних чисел) у рідких або металевих наночастинках (щільноупаковані структури)**

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Номер оболонки | Діаметр  | Число атомів наночастинок  |
| Загальне | На поверхні | % співвідношення |
| 1 | 1d | 1 | 1 | 100 |
| 2 | 3d | 13 | 12 | 92.3 |
| 3 | 5d | 55 | 42 | 76.4 |
| 4 | 7d | 147 | 92 | 62.6 |
| 5 | 9d | 309 | 162 | 52.4 |
| 6 | 11d | 561 | 252 | 44.9 |
| 7 | 13d | 923 | 362 | 39.2 |
| 8 | 15d | 1415 | 492 | 34.8 |
| 9 | 17d | 2057 | 642 | 31.2 |
| 10 | 19d | 2869 | 812 | 28.3 |
| 11 | 21d | 3871 | 1002 | 25.9 |
| 12 | 23d | 5083 | 1212 | 23.8 |
| 25 | 49d | 49000 | 5760 | 11.7 |
| 50 | 99d | 404000 | 24000 | 5.9 |
| 75 | 149d | 1380000 | 54800 | 4.0 |
| 100 | 199d | 3280000 | 98000 | 3.0 |

На сьогодні вчені виявили портал до принципово іншої Періодичної системи, що населена кластерними "суператоми". Властивості цих утворень аналогічні властивостям атомів звичної для нас Менделєєвської таблиці. Наприклад, кластер  поводиться як один полівалентний атом германію.

Дослідники відзначають, що якщо буде розроблений спосіб виробництва кластерних «суператомів» у достатніх кількостях, це дозволить розробити «суператомну» хімію для створення нових типів каталізаторів, напівпровідників та інших матеріалів з корисними властивостями.

В останні роки експериментально отримують нейтральні алюмінієві кластери, що складаються з 13 або 14 атомів, які мають електронну структуру й хімічні властивості подібні до галогенів або лужноземельних металів відповідно.

Виявлено, що кластер  показує хімічну поведінку досить схожу на поведінку аргону та інших інертних газів. Спостережуваний збіг властивостей кластерів і звичайних атомів наводить вчених на думку про те, що є можливість генерації кластерів, які повторюють властивості всіх елементів Періодичної системи. Отримання і вивчення властивостей кластера  робить цю можливість все більше і більше реалістичною.



Рис. 1. Приклади структури кластерів алюмінію ***Aln***



Рис. 2. Кластери ***Al13*** та***Al55***

**Завдання 1:**

1. Ознайомитися з роботою програмних продуктів: ChemСraft та PC GAMESS.
2. За інструкцією до програмного продукту PC GAMESS скласти файл-завдання ***input*** для квантово-хімічного ***ab initio*** розрахунку атома ***Ме***.
3. Провести квантово-хімічний ***ab initio*** розрахунок атома ***Ме*** відповідно до варіанту.
4. За допомогою ChemСraft візуалізувати результати розрахунків:
5. Визначити повну енергію атома (у еВ та у АО Хартрі);

1 (АО Хартрі)=4,359∙10-18 Дж=27,2 еВ.

2) Визначити енергетичних спектр атома;

3) Визначити значення енергетичної різниці HOMO-LUMO;

4) Побудувати та візуалізувати атомні орбіталі.

Усі атомні характеристики занести до звіту з практичної роботи.

|  |  |
| --- | --- |
| Номер варіанту | метал |
| 1 | Al |
| 2 | Cu |
| 3 | Ag |
| 4 | Zn |
| 5 | Ве |
| 6 | Li |
| 7 | Mg |

**Завдання 2**

1. Побудувати моделі металевих нанокластерів, що складаються з кількості атомів n=2÷13 відповідно до структур, показаних на рис. 1. Взяти до уваги значення періодів гратки відповідних металів, наприклад, для алюмінію ***а***=4,050 Å.
2. Для кожного розрахунку (n=2…13) у файловій системі комп’ютера створити окрему папку, в якій зберігати результати розрахунків.
3. Провести квантово-хімічні розрахунки оптимізації геометрії металевих кластерів за допомогою програмного продукту PC GAMESS.
4. Візуалізувати кластери та дослідити геометричні, енергетичні та електронні характеристики кластерів у програмному середовищі ChemCraft:
* значення міжатомних відстаней *d* (наприклад, 1.34Å÷1.42Å)
* значення повної енергії кластера (еВ), та значення повної енергії кластера у перерахуванні на 1 атом (еВ/атом)
* розподіл заряду між атомами в кластері *q* (наприклад, -0,26 е÷+0,19 е)
* значення іонізаційного потенціалу для кластера (еВ)
* значення HOMO-LUMO (еВ).
1. Результати розрахунків занести до таблиці.

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Кластер | *E*(cluster), еВ | *Еb*, еВ/атом | значення HOMO-LUMO, еВ | Енергія іонізації, еВ | *d*, Å | *q*, е |
| *Me2* |  |  |  |  |  |  |
| *…* |  |  |  |  |  |  |
| *Men* |  |  |  |  |  |  |

1. Зробити висновок, щодо структури, стабільності, провідності, хімічної активності кластерів.