

УДК 539.193+546.57

## ВЛИЯНИЕ DFT-ФУНКЦИОНАЛА И БАЗИСНОГО НАБОРА ФУНКЦИЙ НА РЕЗУЛЬТАТЫ ВЫЧИСЛЕНИЯ СТРУКТУРНЫХ И ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК МОЛЕКУЛЯРНОГО КЛАСТЕРА $Ag_2$

М.В. Столярчук<sup>а</sup>, А.И. Сидоров<sup>а</sup>

<sup>а</sup> Университет ИТМО, Санкт-Петербург, 197101, Российская Федерация

Адрес для переписки: [maxim.stolyarchuk@gmail.com](mailto:maxim.stolyarchuk@gmail.com)

### Информация о статье

Поступила в редакцию 06.04.15, принята к печати 14.04.15

doi:10.17586/2226-1494-2015-15-3-532-537

Язык статьи – русский

**Ссылка для цитирования:** Столярчук М.В., Сидоров А.И. Влияние DFT-функционала и базисного набора функций на результаты вычисления структурных и энергетических характеристик молекулярного кластера  $Ag_2$  // Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики. 2015. Т. 15. № 3. С. 532–537.

### Аннотация

В рамках теории функционала плотности выполнена оценка влияния обменно-корреляционных функционалов и базисных наборов на свойства молекулярного кластера серебра  $Ag_2$ . Для сравнительного анализа использовались такие свойства молекулярного кластера, как равновесная длина связи и полная энергия связи. Проанализирован эффект от смены размерности полноэлектронных базисных наборов для четырех обменно-корреляционных функционалов разных категорий: в приближении локальной плотности, градиентно-скорректированные и гибридный. Обсуждаются результаты, полученные для базисных наборов с разным уровнем приближения замороженного остова. Наилучшее согласие с экспериментальным значением показали расчеты, выполненные с применением градиентно-скорректированных функционалов и четырежды поляризованного четырехэкспоненциального полноэлектронного базисного набора. Приближение замороженного остова малого размера позволяет сократить время вычисления, а отклонение расчетного значения полной энергии связи от экспериментального принимает меньшее значение по сравнению с полноэлектронным вариантом базисного набора. Полученные результаты представляют методический интерес для проведения корректных расчетов указанных характеристик молекулярных кластеров с ожидаемой точностью.

### Ключевые слова

теория функционала плотности, квантово-химический расчет, молекулярный кластер, серебро, обменно-корреляционный функционал.

### Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ при выполнении научно-исследовательской работы в рамках проектной части государственного задания в сфере научной деятельности по заданию №11.1227.2014/К.

## INFLUENCE OF DFT-FUNCTIONAL AND BASIS SET OF FUNCTIONS ON CALCULATION RESULTS OF THE STRUCTURAL AND ENERGY PROPERTIES OF $Ag_2$ MOLECULAR CLUSTER

M.V. Stolyarchuk<sup>a</sup>, A.I. Sidorov<sup>a</sup>

<sup>a</sup> ITMO University, Saint Petersburg, 197101, Russian Federation

Corresponding author: [maxim.stolyarchuk@gmail.com](mailto:maxim.stolyarchuk@gmail.com)

### Article info

Received 06.04.15, accepted 14.04.15

doi:10.17586/2226-1494-2015-15-3-532-537

Article in Russian

**For citation:** Stolyarchuk M.V., Sidorov A.I. Influence of DFT-functional and basis set of functions on calculation results of the structural and energy properties of  $Ag_2$  molecular cluster. *Scientific and Technical Journal of Information Technologies, Mechanics and Optics*, 2015, vol.15, no. 3, pp. 532–537.

### Abstract

The paper deals with the impact assessment for the exchange-correlation functionals and Slater-type basis sets on the properties of molecular cluster  $Ag_2$  carried out within the framework of the density functional theory. For comparative analysis of these properties equilibrium bond length and the total binding energy of the molecular cluster were used. The effect of the change of all-electron basis sets dimension within four exchange-correlation functionals of different categories was analyzed. We also discuss the results obtained for the basis sets with different levels of frozen-core approximation. Results obtained with the gradient corrected exchange-correlation functionals and all-electron QZ4P basis set show the best agreement with the experimentally determined values. Small size frozen-core approximation reduces the computation time,

and the deviation of the calculated values of the binding energy takes a smaller value compared to all-electron basis sets. The results are of methodological interest for the correct calculation of the characteristics of molecular clusters with the expected accuracy.

#### Keywords

density functional theory, quantum chemical calculation, molecular cluster, silver, exchange-correlation functional.

#### Acknowledgements

This work was financially supported by the Ministry of Education and Science of the Russian Federation in the context of scientific-research work within the framework of the state task project part in the scientific work area for the task № 11.1227.2014/К.

### Введение

В настоящее время особое внимание уделяется изучению свойства молекулярных кластеров (МК) благородных металлов (Cu, Au, Ag). Наличие квантово-размерных эффектов обуславливает их широкое потенциальное применение в таких областях, как фотоника, сенсорика [1] и гелиоэнергетика [2]. Электронная структура таких кластеров имеет ярко выраженную зависимость от размера, что определяет возможность создания новых материалов с заданными оптическими и электронными свойствами. Известно, что субнаноразмерные МК серебра, диспергированные в неорганических матрицах, обладают интенсивной люминесценцией в видимой области спектра [3, 4]. Примером могут служить фото-термо-рефрактивные стекла, содержащие МК из нескольких атомов серебра, которые являются многообещающим фоточувствительным материалом для записи оптической информации и разработки новых композитных материалов для оптики и фотоники [5]. В связи с этим исследование МК серебра, их структуры и свойств является перспективным направлением и имеет фундаментальное значение в разных областях физики и химии.

Конечный размер МК обуславливает возможность проведения точных *ab initio* расчетов. Современное развитие теории функционала плотности (DFT) предлагает успешный подход к описанию электронной структуры и свойств взаимодействующей системы многих частиц, в том числе и кластеров переходных металлов [6]. Тем не менее, существует много уровней теории, которые могут быть использованы в вычислениях. Надежность рассчитанных свойств, безусловно, зависит от того, насколько метод может соответствовать физической модели, и ответ на этот вопрос не может быть получен до тех пор, пока не установлена точность применяемого подхода.

Для проведения различного рода квантово-химических расчетов свойств МК необходимо знать положение атомов в пространстве (их геометрию). Корректное предсказание геометрических конфигураций является необходимым условием для объяснения и интерпретации экспериментальных данных, а оценка точности, с которой те или иные методы предсказывают равновесную геометрию, представляется важной и актуальной задачей. Немногочисленность экспериментальных данных по структуре МК переходных металлов обусловлена отсутствием прямых экспериментальных методов, направленных на изучение их пространственной структуры. Существуют лишь косвенные методы исследования структуры МК, например, на основании данных фотоэлектронной и инфракрасной спектроскопии [7]. В этом случае эффективным методом идентификации структуры МК может являться сопоставление расчетных значений полных энергий различных изомеров, наиболее устойчивая структура которых соответствует минимальному значению энергии на кривой зависимости потенциальной энергии от межатомного расстояния. На сегодня разработано большое количество DFT-функционалов [8]. Теоретические исследования на разных уровнях теории структурных и электронных свойств нейтральных МК серебра проведены в работах [9–11]. Однако проблема выбора функционала для изучения структуры и других свойств МК переходных металлов, в том числе и серебра, недостаточна изучена.

В настоящей работе представлены результаты исследования точности вычисления геометрии и энергетических свойств, рассчитанных в рамках DFT с использованием функционалов разного типа и базисных наборов различной размерности на примере основного состояния двухатомной молекулы Ag<sub>2</sub>.

#### Методики подхода к моделированию

Все вычисления, обсуждаемые в данной работе, выполнены с использованием программного пакета Amsterdam Density Functional (ADF2014.06) [12], в основе которого лежит теория функционала плотности. Данная теория широко освещена в литературе [13, 14], и здесь мы ограничимся описанием только фигурирующих в нашей работе положений. DFT утверждает, что электронная энергия  $E$  основного состояния любой квантовой системы может быть найдена путем минимизации некоторого функционала, который зависит только от полной электронной плотности  $\rho(\mathbf{r})$  данной системы:

$$E[\rho] = T_s[\rho] + E_{ne}[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho],$$

где  $T_s$  описывает кинетическую энергию невзаимодействующей системы;  $E_{ne}$  относится к взаимодействию ядер и электронов;  $J$  – энергия кулоновского взаимодействия между электронами. Последний же член суммы  $E_{xc}$  есть обменно-корреляционный функционал, точный аналитический вид которого неиз-

вестен, и разработка точных приближений остается основополагающей задачей современной теории функционала плотности.

Для оценки влияния обменно-корреляционного функционала были выбраны четыре функционала, относящиеся к трем категориям. В качестве функционала на основе приближения локальной плотности (LDA) был использован функционал с параметризацией Воско–Вилкса–Нуссе [15] (далее просто LDA). В дополнение к этому рассматривались градиентно-скорректированные функционалы (GGA) PW91, BLYP [16] и гибридный B3LYP [17]. Функционалы категории LDA зависят только от электронной плотности, категории GGA – от плотности и ее градиента, а гибридные являются комбинацией обменных вкладов, определяемых методом Хартри–Фока и DFT-функционалами.

	DZ	TZP	TZ2P	QZ4P
ae	11s7p5d	12s8p6d	12s8p6d1f	18s14p7d3f
fc (3d)	(7s5p3d)/[4s3p2d]	(8s6p4d)/[5s4p3d]	(8s6p4d1f)/[5s4p3d1f]	–
fc (4p)	(6s4p3d)/[2s1p2d]	(7s4p4d)/[3s1p3d]	(8s6p4d1f)/[3s1p3d1f]	–

Таблица 1. Описание используемых базисных наборов Ag: ae (all electron) – полноэлектронных; fc (frozen-core) – с разным уровнем приближения замороженного остова

Другим важным аспектом, влияющим на точность, является выбор базисного набора. В настоящей работе использовались наборы в диапазоне от неполяризованного двухэкспоненциального (DZ) до четырехжды поляризованного четырехэкспоненциального (QZ4P), элементами которых являются атомные базисные функции слэтеровского типа (STOs) [18]. Помимо полноэлектронных базисных наборов, были рассмотрены также и наборы с приближением замороженного остова (frozen-core) [12], позволяющие сократить время вычисления за счет уменьшения размера базиса. Данный подход основан на том факте, что вклад остоновых электронов в образование связи незначителен. Уровень приближения в тексте указан в скобках после базисного набора. Для полноты и ясности изложения в табл. 1 приведено описание используемых в данной работе базисных наборов – количество базисных функций для валентных и остоновых электронов. Приближение замороженного остова с базисом QZ4P не было рассмотрено в силу отсутствия реализации на данный момент соответствующих наборов в используемой программе. Нотация соответствует той, что распространена в литературе для описания базисных наборов гауссова типа [19]. Скалярные релятивистские эффекты учитывались с использованием реализованного в ADF регулярного приближения нулевого порядка (ZORA) [20]. Полученные геометрии МК были вычислены путем минимизации энергии изучаемого МК.

### Результаты и обсуждение

На первом этапе было проведено сравнение экспериментальных данных и результатов расчетов, полученных с помощью всех используемых в данной работе функционалов и только полноэлектронных базисных наборов. Известно из эксперимента [21], что равновесная длина связи для димера серебра Ag<sub>2</sub> равна 253 пм, а энергия связи – 1,69 эВ (38,97 ккал/моль). Из табл. 2 видно, что наилучшее согласие с экспериментальными значениями показывают градиентные функционалы PW91 и BLYP с использованием базисного набора QZ4P. С помощью функционала BLYP достигается минимальное отклонение энергии связи в 0,35 ккал/моль, в то время как функционал PW91 показывает лучшую точность для длины связи (отклонение составляет 3,4 пм). Для случая BLYP среднее абсолютное отклонение (CAO) составило для длины и энергии связи 3,16% и 2,02% соответственно. Несмотря на то, что для функционала LDA величина CAO для длины связи составила 1,3%, наблюдается значительное завышение энергии связи (более чем на 30%). Стоит отметить, что для данного функционала характерно занижение длины связи, и с ростом размерности базисного набора ошибка увеличивается. Обратим внимание на тенденцию увеличения размера базисного набора для остальных функционалов. Соотношение размерностей в точности предсказания длины связи для гибридных и градиентных функционалов выражается следующим рядом: TZP < DZ < TZ2P < QZ4P, где в правой части располагается базисный набор с наименьшим отклонением. Для энергии связи общей закономерности не наблюдается. На рис. 1 проиллюстрированы зависимости потенциальной энергии от межатомного расстояния, рассчитанные с помощью используемых функционалов и базисного набора TZ2P.

На примере использования функционала BLYP рассмотрим эффект от базисных наборов с приближением замороженного остова на энергию связи (табл. 3). Для базиса TZ2P (4p) получено минимальное отклонение в 0,09 ккал/моль, что является более удовлетворительным результатом по сравнению с полноэлектронным базисом QZ4P (–0,35 ккал/моль). Следует отметить, что данное значение получено после процедуры геометрической оптимизации, результатом которой в рамках данного приближения соответствует иная равновесная конфигурация МК на кривой потенциальной энергии.

Функционал	Базисный набор	$r_e$ , пм	$E_b$ , ккал/моль
LDA	DZ	251,2 (-0,75)	54,63 (+40,17)
	TZP	250,3 (-1,11)	50,97 (+30,80)
	TZ2P	248,8 (-1,70)	52,26 (+34,11)
	QZ4P	248,5 (-1,82)	52,55 (+34,84)
PW91	DZ	258,1 (+1,97)	43,10 (+10,59)
	TZP	258,2 (+2,01)	39,79 (+2,11)
	TZ2P	256,9 (+1,50)	40,87 (+4,86)
	QZ4P	256,4 (+1,30)	41,07 (+5,38)
BLYP	DZ	261,2 (+3,20)	39,84 (+2,23)
	TZP	262,0 (+3,51)	37,56 (-3,61)
	TZ2P	260,9 (+3,08)	38,44 (-1,37)
	QZ4P	260,3 (+2,88)	38,62 (-0,89)
B3LYP	DZ	260,2 (+2,80)	37,53 (-3,69)
	TZP	261,1 (+3,16)	34,54 (-11,38)
	TZ2P	260,2 (+2,80)	34,85 (-10,58)
	QZ4P	259,8 (+2,64)	35,33 (-9,35)
Эксперимент [21]		253	38,97±0,69

Таблица 2. Сравнение результатов вычислений с использованием различных функционалов и базисов с экспериментальной равновесной длиной связи  $r_e$  и полной энергии связи  $E_b$  молекулярных кластеров  $Ag_2$ . В скобках приведено отклонение относительно экспериментального значения в %

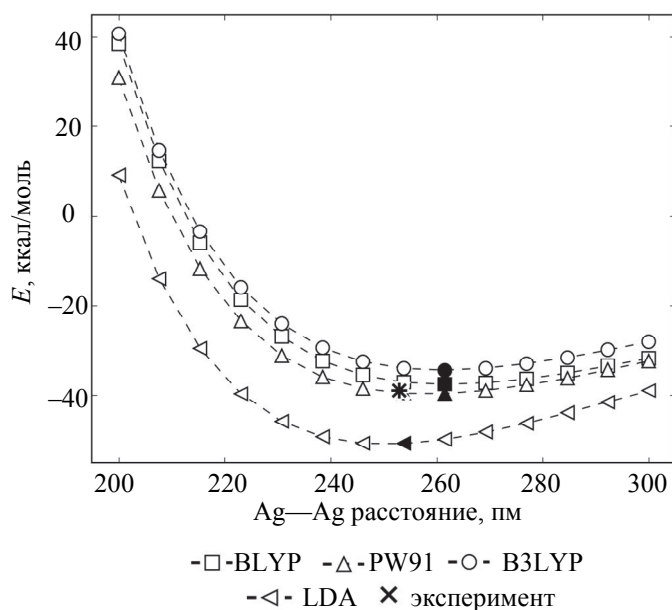


Рис. 1. Кривые потенциальной энергии с использованием полноэлектронного базисного набора TZ2P и функционалов различных типов. Закрашенные маркеры соответствуют минимальному значению энергии связи

Уровень приближения замороженного остова	DZ	TZP	TZ2P	QZ4P
ae	+0,87	-1,41	-0,53	-0,35
fc (3d)	+0,17	-1,17	-0,09	-
fc (4p)	+0,29	-3,11	-2,06	-

Таблица 3. Отклонение (в ккал/моль) оптимизированной энергии связи для вычислений с использованием функционала BLYP и различных базисных наборов от экспериментального значения в 38,97 ккал/моль [21]

На рис. 2 представлены результаты сравнения используемых базисных наборов по отношению к полноэлектронному базису QZ4P, выбранному в качестве эталона. Димер меди  $\text{Cu}_2$  приведен для сравнения, чтобы проследить общие тенденции. В работе [22] показано, что для большинства химических элементов, в том числе и для подгруппы меди, наблюдается следующая закономерность: малый размер замороженного остова позволяет достичь точности, превосходящей точность полноэлектронного базиса меньшей размерности. Однако эти данные были представлены для вычислений с фиксированной геометрией МК. Из рисунка видно, что, в то время как для димера меди изменение энергии связи носит вышеописанный характер и отклонения имеют отрицательный знак, для изучаемого МК серебра подобная закономерность нарушается. Абсолютное отклонение для малого размера замороженного остова (3d), за исключением одноэкспоненциального набора DZ, действительно меньше по сравнению с полноэлектронным набором предыдущей размерности. Однако для МК серебра использование набора с приближением замороженного остова позволяет сократить ошибку в предсказании энергии связи по отношению к экспериментальному значению.

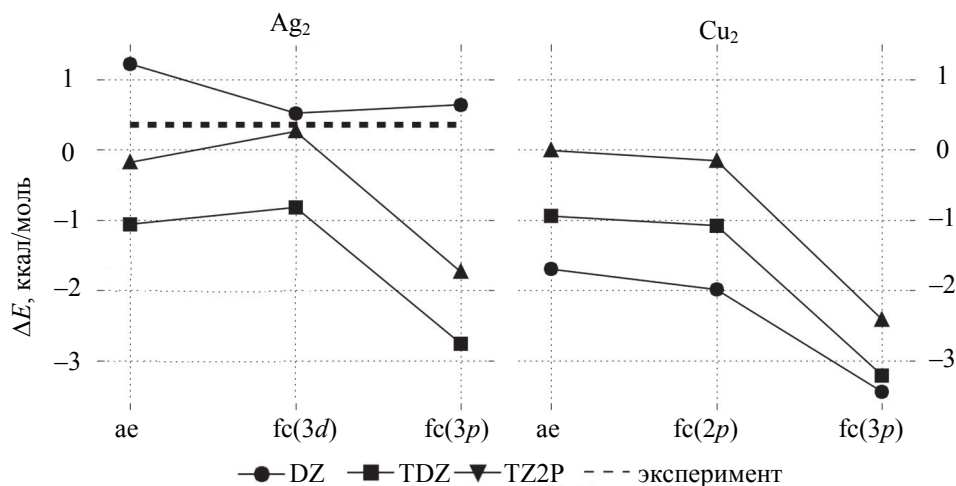


Рис. 2. Отклонение энергии связи молекулярных кластеров  $\text{Ag}_2$  и  $\text{Cu}_2$  при использовании базисов различной размерности относительно уровня теории BLYP/QZ4P от экспериментального значения [21]: ae – полноэлектронных; fc – с разным уровнем приближения замороженного остова

### Заключение

В работе выполнена оценка влияния четырех обменно-корреляционных функционалов и базисных наборов четырех размерностей на структурные и энергетические свойства молекулярного кластера  $\text{Ag}_2$  в рамках теории функционала плотности. Сравнительная оценка рассчитанных свойств показала, что использованный подход может быть с достаточно хорошей точностью использован для расчета геометрии и полных энергий связи. Так, наилучшее согласие с экспериментальными данными показали градиентно-скорректированные функционалы с использованием полноэлектронного базисного набора QZ4P: для энергии связи лучший результат был получен с использованием функционала BLYP, в то время как для предсказания равновесной длины связи более точный результат наблюдается для функционала PW91. Использование базиса с приближением замороженного остова малого размера TZ2P (3d) позволяет получить лучшее согласие с экспериментом для энергии связи и требует меньше вычислительных затрат. Полученные результаты позволяют выбрать уровень приближения теории и получить данные с ожидаемой точностью, сократив при этом время вычисления.

### References

1. Zhang L., Wang E. Metal nanoclusters: new fluorescent probes for sensors and bioimaging. *Nano Today*, 2014, vol. 9, no. 1, pp. 132–157. doi: 10.1016/j.nantod.2014.02.010
2. Teo B.K. A perspective on the science of clusters. *Journal of Cluster Science*, 2014, vol. 25, no. 1, pp. 5–28. doi: 10.1007/s10876-013-0678-9
3. Dyomichev I.A., Egorov V.I., Postnikov E.S., Sgibnev E.M., Sidorov A.I., Khrushcheva T.A. Vliyanie ionov tseriya na pogloshchenie i lyuminescentsiyu molekulyarnykh klasterov serebra v silikatnykh steklahh posle ionnogo obmena [Cerium ions influence on a luminescence and absorption of molecular silver clusters in silicate glasses after ion exchange]. *Scientific and Technical Journal of Information Technologies, Mechanics and Optics*, 2013, no. 2 (84), pp. 27–32.
4. Kuznetsov A.S., Tikhomirov V.K., Moshchalnikov V.V. Polarization memory of white luminescence of Ag nanoclusters dispersed in glass host. *Optics Express*, 2012, vol. 20, no. 19, pp. 21576–21582.

5. Dubrovin V.D., Ignatiev A.I., Nikonorov N.V., Sidorov A.I., Shakhverdov T.A., Agafonova D.S. Luminescence of silver molecular clusters in photo-thermo-refractive. *Optical Materials*, 2014, vol. 36, no. 4, pp. 753–759. doi: 10.1016/j.optmat.2013.11.018
6. Cramer C.J., Truhlar D.G. Density functional theory for transition metals and transition metal chemistry. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2009, vol. 11, no. 46, pp. 10757–10816. doi: 10.1039/b907148b
7. Matulis V.E., Ivashkevich O.A., Gurin V.S. DFT study of electronic structure and geometry of neutral and anionic silver clusters. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, 2003, vol. 664–665, pp. 291–308. doi: 10.1016/j.theochem.2003.10.003
8. Tsipis A.C. DFT flavor of coordination chemistry. *Coordination Chemistry Reviews*, 2014, vol. 272, pp. 1–29. doi: 10.1016/j.ccr.2014.02.023
9. Zhao S., Li Z.-H., Wang W.N., Liu Z.-P., Fan K.-N., Xie Y., Schaefer H.F. Is the uniform electron gas limit important for small Ag clusters? Assessment of different density functionals for  $Ag_n$  ( $n \leq 4$ ). *Journal of Chemical Physics*, 2006, vol. 124, no. 18, art. 184102. doi: 10.1063/1.2193512
10. Zhao J., Luo Y., Wang G. Tight-binding study of structural and electronic properties of silver clusters. *European Physical Journal D*, 2001, vol. 14, no. 3, pp. 309–316. doi: 10.1007/s100530170197
11. Popa M.V. The electronic properties of the silver clusters. *International Journal of Computational and Theoretical Chemistry*, 2014, vol. 2, no. 6, pp. 46–68. doi: 10.11648/j.ijctc.20140206.11
12. Velde G., Bickelhaupt F.M., Baerends E.J., Fonseca Guerra C., van Gisbergen S.J.A., Snijders J.G., Ziegler T. Chemistry with ADF. *Journal Computational Chemistry*, 2001, vol. 22, no. 9, pp. 931–967. doi: 10.1002/jcc.1056
13. Hohenberg P., Kohn W. Inhomogeneous electron gas. *Physical Review*, 1964, vol. 136, no. 3B, pp. B864–B871. doi: 10.1103/PhysRev.136.B864
14. Parr R.G., Yang W. *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*. NY, Oxford University Press, 1990, 333 p.
15. Vosko S.H., Wilk L., Nusair M. Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis. *Canadian Journal of Physics*, 1980, vol. 58, no. 8, pp. 1200–1211. doi: 10.1139/p80-159
16. Perdew J.P., Wang Y. Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. *Physical Review B*, 1992, vol. 45, no. 23, pp. 13244–13249. doi: 10.1103/PhysRevB.45.13244
17. Stephens P.J., Devlin F.J., Chabalowski C.F., Frisch M.J. Ab Initio calculation of vibrational absorption and circular dichroism spectra using density functional force fields. *Journal of Physical Chemistry*, 1994, vol. 98, no. 45, pp. 11623–11627.
18. Van Lenthe E., Baerends E.J. Optimized slater-type basis sets for the elements 1–118. *Journal of Computational Chemistry*, 2003, vol. 24, no. 9, pp. 1142–1156. doi: 10.1002/jcc.10255
19. Fernandez R.J., Lopez R., Ramirez G., Ema I. Correspondence between GTO and STO molecular basis sets. *Journal of Computational Chemistry*, 2001, vol. 22, no. 14, pp. 1655–1665. doi: 10.1002/jcc.1121
20. Van Lenthe J.H., Faas S., Snijders J.G. Gradients in the ab initio scalar zeroth-order regular approximation (ZORA) approach. *Chemical Physics Letters*, 2000, vol. 328, no. 1–2, pp. 107–112.
21. Beutel V., Kramer H.-G., Bhale G.L., Kuhn M., Weyers K., Demtroder W. High resolution isotope selective laser spectroscopy of  $Ag_2$  molecules. *Journal of Chemical Physics*, 1993, vol. 98, no. 4, pp. 2699–2708. doi: 10.1063/1.464151
22. Van Lenthe E., Ehlers, A.E., Baerends, E.J. Geometry optimizations in the zero order regular approximation for relativistic effects. *Journal of Chemical Physics*, 1999, vol. 110, no. 18, pp. 8943–8953. doi: 10.1063/1.478813

<b>Столярчук Максим Викторович</b>	– аспирант, Университет ИТМО, Санкт-Петербург, 197101, Российская Федерация, maxim.stolyarchuk@gmail.com
<b>Сидоров Александр Иванович</b>	– доктор физико-математических наук, профессор, профессор, Университет ИТМО, Санкт-Петербург, 197101, Российская Федерация, aisidorov@qip.ru
<b>Maxim V. Stolyarchuk</b>	– postgraduate, ITMO University, Saint Petersburg, 197101, Russian Federation, maxim.stolyarchuk@gmail.com
<b>Alexander I. Sidorov</b>	– D.Sc., Professor, Professor, ITMO University, Saint Petersburg, 197101, Russian Federation, aisidorov@qip.ru