ФІЗИКА І ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА
Т. 4, № 4 (2003) С. 711-715

PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLID STATE
V. 4, № 4 (2003) P. 711-715

PACS 63.40.C; 71.74 +q

ISSN 1729-4428

Р.М. Голомб

Квантово-хімічні розрахунки частотного спектру кластерів Ge_nS_m (n = 2, m = 3, 5-7; n = 4, m = 3)

Ужгородський національний університет,
вул. Волошина 32, Ужгород, 88000, Україна, e-mail: mitsa@univ.uzhgorod.ua

Методом „ab initio” розраховані атомна конфігурація, повна енергія, енергія утворення та коливальні спектри кластерів Ge_nS_m. Енергія утворення ланцюжкових кластерів Ge_nS_m зменшується із збільшенням довжини ланцюжка. Серед тетраедричних кластерів найбільшу енергію утворення має кластер з Ge-Ge зв’язком. Основна лінія в КР спектрі ланцюжкових кластрів спостерігається при 348 $см^{-1}$ і не залежить від довжини та типу кінцевих атомів ланцюжка. Найбільш інтенсивна лінія тетраедричних кластерів зміщується від 333 до 380 $см^{-1}$ в наступному порядку: $Ge_2S_7H_6$, $Ge_2S_6H_4$, $Ge_2S_6H_6$. Особливістю КР спектру кластеру $Ge_2S_6H_6$ з Ge-Ge зв’язком є лінія при 250 $см^{-1}$, а кластеру з тетраедрами $GeS_{4/2}$, зв’язаними ребрами ($Ge_2S_6H_4$) – лінія при 424 $см^{-1}$.

Ключові слова: халькогенідні стекла, GeS_2, атомна структура, кластери, „ab initio” розрахунки

Стаття поступила до редакції 19.05.2003; прийнята до друку 23.09.2003.

I. Вступ

Халькогенідні склоподібні напівпровідники (ХСН) вже знайшли використання в оптичних елементах ІЧ області спектру, пасивних елементах хвилеводних структур, інтерференційних покриттях і шарах для багаторазового реверсивного оптичного запису інформації [1].

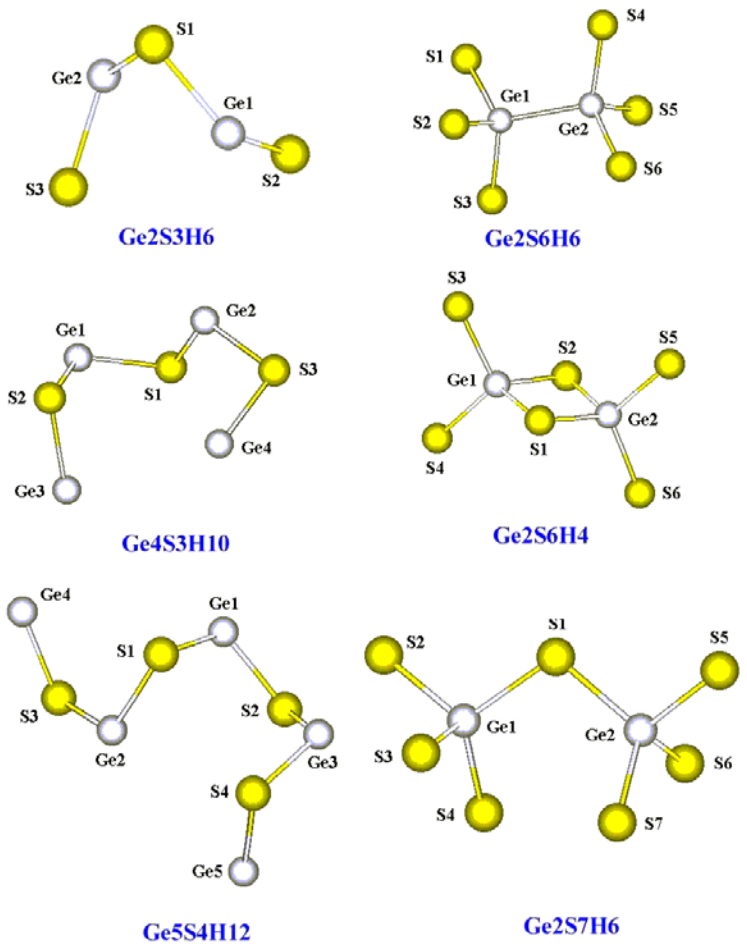
Відкриті нещодавно векторні явища в некристалічних напівпровідниках і процеси створення голографічних граток, оптичних дисків важко пояснити за допомогою класичних структурних моделей ХСН: неперервною довільною сіткою і мікрокристалітною гіпотезою [2]. Тому в останні десятиріччя для опису структури ХСН стали використовувати топологічно-кластерні (ТК) моделі, що займають проміжне місце між класичними альтернативними моделями [3].

В ТК моделях ХСН як основний структурний елемент скла розглядається кластер, що топологічно подібний до усіченого певним чином фрагменту структури кристалічного аналогу [3]. В системі Ge-S відомі дві кристалічні фази – високо- і низькотемпературна α, β-GeS_2 фази і кристалічний (к) к-GeS. Особливістю структури високотемпературної фази β-GeS_2 є наявність ланцюжків, що сформовані тетраедрами $GeS_{4/2}$, зв’язаними кутами. Ці ланцюжки зв’язуються тетраедрами, зв’язаними по ребру і в такий спосіб формується шарувато-ланцюжкова структура β-GeS_2. Остання і є кристалічним аналогом склоподібного (с) с-GeS_2. При моделюванні структури с-GeS_2, як перший етап, розглядають структуру, що формується ланцюжками розміщеними на віддалі 40 нм. [4].

В останні роки для моделювання структури ХСН стали використовувати розрахунки коливальних спектрів різних по типу кластерів. Сучасні технічні можливості в поєднанні з теорією розрахунків і їх програмною реалізацією дають можливість проводити розрахунки частотного спектру кластерів, енергій їх утворення та інших фізичних властивостей, незалежно від експерименту. Метою даної роботи було проведення розрахунку повної енергії та енергії утворення, частотного спектру кластерів Ge_nS_m і моделювання КР спектрів кластерів.

II. Методика розрахунків та обробки результатів

Теоретичні дослідження кластерів системи Ge_nS_m проводились методом “ab initio” (з перших принципів) з використанням пакету квантово-хімічних програм Gamess (US) [5]. Обірвані зв’язки на атомах насичувались фіктивними атомами H. На пошук оптимальної геометрії кластерів не накладалось обмежень по симетрії, основною вимогою було досягнення мінімуму повної енергії та стабільності кластеру. На початкових стадіях знаходження мінімуму повної енергії кластеру використовувалися молекулярна механіка і



а) б)

Рис. 1. Геометрична структура кластерів сульфіду германію:
а) лінійних: $Ge_2S_3H_6$, $Ge_4S_3H_{10}$, $Ge_5S_4H_{12}$; б) тетраедричних: $Ge_2S_6H_6$, $Ge_2S_6H_4$, $Ge_2S_7H_6$.
Насичуючі атоми H не вказані.

Таблиця 1.

Середні значення довжин і кутів зв'язків кластерів після оптимізації геометрії.

Кластер	Середнє значення довжини зв'язку Ge-S, Å	Середнє значення кута зв'язку S-Ge-S, град.	Середнє значення кута зв'язку Ge-S-Ge, град.
$Ge_2S_3H_6$	2,227	111,351	100.258
$Ge_4S_3H_{10}$	2,225	110,89	99,231
$Ge_5S_4H_{12}$	2,224	111,746	100,324
$Ge_2S_6H_6$	2,228	109,044	-
$Ge_2S_6H_4$	2,217	109,370	81,818
$Ge_2S_7H_6$	2,222	109,432	105.233

напівемпіричні методики, зокрема PM3 [6]. Для кінцевих розрахунків використовувся метод Хартрі-Фока і поплавський базисний набір 6-31G [7] з однією поляризаційною d-функцією на важких атомах Ge і S (базис HF/6-31G(d)). Після вдалих розрахунків частотних спектрів кластерів проведена оцінка похибки для методу Хартрі-Фока. Отримані результуючі частоти коливань атомів у кластерах модельовались кривими Лоренца. Напівширина кривих Лоренца складала 10 $см^{-1}$. Спектри були нормовані на одиницю при максимальній інтенсивності валентних коливань з містковою сіркою в області до 550 $см^{-1}$.

III. Результати та їх обговорення

1. Оптимізована геометрія кластерів

На рис. 1 показана оптимізована геометрія досліджуваних кластерів. Середні значення довжин і кутів зв'язків атомів приведені в табл. 1. Виходячи з цих даних виявлено, що середнє значення кута зв'язку S-Ge-S в тетраедричних кластерах зростає в наступному порядку: $Ge_2S_6H_6$ (109,044 град.),

Таблиця 2.

Повна енергія та енергія утворення досліджуваних кластерів.

Кластер	Повна енергія кластеру, 10^5 еВ	Кластер	Енергія утворення кластеру, еВ
$Ge_2S_3H_6$	-1,45393	Ge_2S_3	-12,4048
$Ge_4S_3H_{10}$	-2,58301	Ge_4S_3	-21,9138
$Ge_5S_4H_{12}$	-3,25573	Ge_5S_4	-29,1363
$Ge_2S_6H_6$	-1,77849	$Ge_2S_6(1)$	-18,1104
$Ge_2S_6H_4$	-1,77818	$Ge_2S_6(2)$	-23,7697
$Ge_2S_7H_6$	-1,88667	Ge_2S_7	-22,3001

$Ge_2S_6H_4$ (109,370 град.), $Ge_2S_7H_6$ (109,432 град.). Середнє значення кута зв'язку Ge-S-Ge зростає від 81,818 град. для кластеру $Ge_2S_6H_4$ до 105,233 град. для кластеру $Ge_2S_7H_6$.

2. Повна енергія та енергія утворення кластерів

Повна енергія досліджуваних кластерів, які включають і насичуючі атоми водню з відповідними зв'язками приведена в табл. 2. Ця енергія розраховувалась обмеженим методом Хартрі-Фока (RHF – Restricted Hartree Fock calculation). Оскільки така повна енергія кластеру не може бути характеристикою досліджуваних кластерів, тому додатково були розраховані енергії утворення кластерів. Формально енергія утворення визначається як:

$$E_{утв.} = E_{пов.} - E_{ат.}, \qquad (1)$$

де $E_{утв.}$ – енергія утворення кластеру, $E_{пов.}$ – повна енергія кластеру, $E_{ат.}$ – енергія атомів, що входять до кластеру. В нашому випадку з енергії кластерів слід виключати і енергію атомів H та енергію зв'язків атомів H з атомами кластеру, оскільки H використовувалися як фіктивні атоми для насичення обірваних зв'язків. Таке виключення дало змогу визначати енергію утворення досліджуваних кластерів і уникнути спотворень в енергії із-за різного числа насичуючих атомів H у різних кластерах. Тому були використані наступні формули для визначення енергії утворення досліджуваних кластерів:

$$E_{утв.(Ge_2S_3)} = E_{пов.(Ge_2S_3H_6)} - [E_S + \sum_{i=1}^{2} E_{(S-H)_i} + \sum_{j=1}^{2} E_{(Ge-H_2)j}] \qquad (2)$$

$$E_{утв.(Ge_4S_3)} = E_{пов.(Ge_2S_3H_{10})} - [3E_S + \sum_{i=1}^{2} E_{(Ge-H_2)_i} + \sum_{j=1}^{2} E_{(Ge-H_3)j}] \qquad (3)$$

$$E_{утв.(Ge_5S_4)} = E_{пов.(Ge_5S_4H_{12})} - [4E_S + \sum_{i=1}^{3} E_{(Ge-H_2)_i} + \sum_{j=1}^{2} E_{(Ge-H_3)j}] \qquad (4)$$

$$E_{утв.(Ge_2S_6(1))} = E_{пов.(Ge_2S_6H_6)} - [2E_{Ge} + \sum_{i=1}^{6} E_{(S-H)_i}] \qquad (5)$$

$$E_{утв.(Ge_2S_6(2))} = E_{пов.(Ge_2S_6H_4)} - [2E_{Ge} + 2E_S + \sum_{i=1}^{4} E_{(S-H)_i}] \qquad (6)$$

$$E_{утв.(Ge_2S_7)} = E_{пов.(Ge_2S_7H_6)} - [2E_{Ge} + E_S + \sum_{i=1}^{6} E_{(S-H)_i}], \qquad (7)$$

де $E_{утв.}$ – енергія утворення кластеру, $E_{пов.}$ – повна енергія кластеру з насичуючими водньми, E_S, E_{Ge} – енергії атомів S і Ge відповідно, $E_{(Ge-H3)}$, $E_{(Ge-H2)}$, $E_{(S-H)}$ – повна енергія Ge-H_3, Ge-H_2, S-H груп відповідно.

Повна енергія кожної Ge-H_3, Ge-H_2, S-H групи кластерів розраховувалась окремо, а потім знаходилась сума по всім групам, що наявні в кластері. Повна енергія груп Ge-H_3, Ge-H_2, де для розрахунку використовувалась мультиплетність 2, розраховувалась обмеженим методом Хартрі-Фока з відкритими оболонками (ROHF – Restricted open shell Hartree-Fock). Енергії утворення досліджуваних кластерів приведені в табл. 2.

3. Результати розрахунку частотного спектру і моделювання спектрів КР кластерів

3.1. Ланцюжкові кластери

До ланцюжкових кластерів віденсені кластери $Ge_2S_3H_6$ (з кінцевими атомами S); $Ge_4S_3H_{10}$, $Ge_5S_3H_{12}$ (з кінцевими атомами Ge). Атоми Ge в цих кластерах чотирьохкоординовані, а обірвані зв'язки насичені атомами H. Згідно структурним представленням про структуру скла, як полімера в якому присутні фрагменти ланцюжків різної довжини, такий випадок може спричиняти векторні явища у стеклах. Цікавим було визначити зокрема вплив типу кінцевих атомів на кінцях таких ланцюжків.

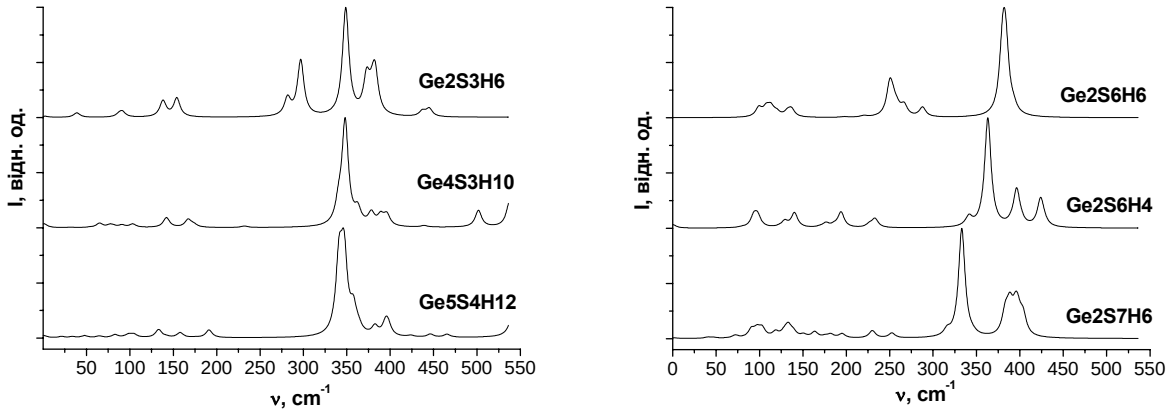
За даними розрахунків спектрів КР в кластері $Ge_2S_3H_6$ є три основні смуги в області 250 – 400 $см^{-1}$. Найбільш інтенсивна смуга коливань зв'язків Ge-S спостерігається при 348,7 $см^{-1}$. Смуга біля 380 $см^{-1}$ має три складові частоти при 372,9, 379, 382,5 $см^{-1}$. Якщо кінцевими атомами кластеру є атоми Ge, то як $Ge_4S_3H_{10}$ так і $Ge_5S_4H_{12}$ містять одну найбільш інтенсивну КР складову при 348 і 346,8 $см^{-1}$ відповідно.

3.2. Тетраедричні кластери

Кластер $Ge_2S_6H_6$ з Ge-Ge зв'язком можна розглядати як тетраедр із заміщеним атомом S на Ge. КР спектр цього кластеру містить інтенсивну смугу валентних коливань з максимумом при 380 $см^{-1}$, серію частот з максимумом при 250,2 $см^{-1}$ та частоти деформаційних коливань в області 99 – 137 $см^{-1}$. Інтенсивну смугу валентних коливань з максимумом при 250,2 $см^{-1}$ можна пов'язати з наявністю у фрагменті зв'язків Ge-Ge.

Тетраедричні кластери представлені двома фрагментами $Ge_2S_6H_4$, $Ge_2S_7H_6$. Ці кластери являють собою два тетраедри GeS_4 зв'язані ребрами і вершинами відповідно (див рис. 1).

В КР спектрі $Ge_2S_6H_4$ найбільш інтенсивна лінія знаходиться при 363 $см^{-1}$. Крім того спостерігаються досить інтенсивні смуги розсіювання при 396 і 424 $см^{-1}$. Менш інтенсивними в КР спектрі виявились



а) б)

Рис. 2. Розраховані КР спектри лінійних
(а) $Ge_2S_3H_6$, $Ge_4S_3H_{10}$, $Ge_5S_4H_{12}$ та тетраедричних (б) $Ge_2S_6H_6$, $Ge_2S_6H_4$, $Ge_2S_7H_6$ кластерів.

Таблиця 3.

Зміна положення основної смуги тетраедричних кластерів в залежності від їх типу.

Кластер	Положення основної лінії, $см^{-1}$
$Ge_2S_6H_6$	380
$Ge_2S_6H_4$	363
$Ge_2S_7H_6$	333

лінії при 93, 98, 140, 194, 233 $см^{-1}$.

КР спектр $Ge_2S_7H_6$ містить найбільш інтенсивну лінії при 333 $см^{-1}$, яка зміщена порівняно з $Ge_2S_6H_4$ у низькочастотну область на 30 $см^{-1}$. Крім того $Ge_2S_7H_6$ містить серію ліній з максимумами при 388 $см^{-1}$ та слабоінтенсивні лінії в області 100-250 $см^{-1}$.

IV. Обговорення

При розрахунках енергії утворення ланцюжкових кластерів було виявлено зменшення повної енергії кластерів із збільшенням їх числа в наступному порядку: $Ge_2S_3H_6$, $Ge_4S_3H_{10}$, $Ge_5S_4H_{12}$ (див. табл. 2.). В такій же послідовності розміщуються ланцюжкові кластери і по енергіям утворення. Оскільки енергія утворення довгих ланцюжків є меншою і вони знаходяться в глибшій енергетичній ямі, то і дисоціювати їм важче, а отже вони є стабільнішими. Повна енергія тетраедричних кластерів $Ge_2S_6H_6$, $Ge_2S_6H_6$ близька (-177,85 10^3 і -177,82 10^3 еВ відповідно), а в $Ge_2S_7H_6$ нижча (-188,6 10^3 еВ). Після розрахунку енергії утворення цих кластерів виявилось, що кластер з Ge-Ge зв'язками ($Ge_2S_6(1)$) має більшу енергію утворення (-18,11 еВ), порівняно з $Ge_2S_6(2)$ і Ge_2S_7, тобто є менш стабільним. Інші два тетраедричні кластери ($Ge_2S_6(2)$ і Ge_2S_7) мають меншу енергію утворення (-23,76 і –22,30 еВ відповідно), тобто є більш стабільними. Факт близького значення енергій утворення $Ge_2S_6(2)$ і Ge_2S_7 може свідчити про можливість структурних перетворень в таких кластерах при невеликих енергіях фото-, термозбуджень.

Спільним для частотного спектру ланцюжкових кластерів є те, що найбільш інтенсивна в КР спектрі лінія валентних коливань розміщена на $\nu \approx 348$ $см^{-1}$. Причому частотне положення і інтенсивність цієї лінії не залежить від того, чи кінцевою в ланцюжку є сірка ($Ge_2S_3H_6$) чи германій ($Ge_4S_3H_{10}$, $Ge_5S_4H_{12}$). Розглянемо далі кластери, що містять тетраедри $GeS_{4/2}$. Найбільш інтенсивна лінія в КР спектрі кластеру $Ge_2S_7H_6$, що зв'язує два тетраедри через мостикову сірку, зміщується на –30 $см^{-1}$ в низькочастотну область (333 $см^{-1}$) в порівнянні з її положенням в кластері $Ge_2S_6H_4$, коли два тетраедри зв'язані по ребру, через атоми сірки. При взаємопроникненні двох тетраедрів і утворенні зв'язків Ge-Ge (кластер $Ge_2S_6H_6$) найбільш інтенсивна лінія спостерігається вже при 380 $см^{-1}$. Додатково виникає лінія при 250 $см^{-1}$ і серія ліній в області 99-137 $см^{-1}$. Нарешті в третьому випадку, коли два тетраедри зв'язані по ребру, через атоми сірки (кластер $Ge_2S_6H_4$) спостерігається найбільш інтенсивна смуга при 363 $см^{-1}$. Крім того досить інтенсивними є лінії при 396 і 424 $см^{-1}$. Менш інтенсивними в КР спектрі виявились лінії при 93, 98, 140, 194, 233 $см^{-1}$.

V. Висновки

В проведених розрахунках енергій та коливальних спектрів для кластерів Ge_nS_m виявлено наступні закономірності:

- енергія утворення ланцюжкових кластерів зменшується із збільшенням довжини ланцюжка, тобто більш стабільнішими є порівняно довгі ланцюжки, оскільки вони знаходяться в глибших енергетичних ямах, що ускладнює їх дисоціацію. Енергія утворення ланцюжка Ge_2S_3 (-12,4048 еВ) на

9,509 еВ більша, ніж ланцюжка Ge_4S_3 (-21,9138 еВ);

- з тетраедричних кластерів найменша енергія утворення у кластера Ge_2S_6, який містить два тетраедри зв'язані по ребру (-23,7697 еВ). Більша енергія утворення виявилась у кластера де тетраедри з'єднані через мостикову сірку – Ge_2S_7 (-22,3001 еВ). Найбільша енергія утворення у кластера з Ge-Ge зв'язками (-18,1104 еВ). Близькість енергій утворення кластерів з'єднаних по ребру і через мостикову сірку може свідчити про можливість їх термо-, фотоструктурних перетвореннь під впливом невеликих енергій збудження;

- в ланцюжкових кластерах незалежно від типу його кінцевих атомів найбільш інтенсивна лінія суттєво не змінює свого положення в КР спектрі і зосереджена біля 348 $см^{-1}$. При переході до тетраедричних кластерів спостерігається зміщення основної лінії від 333 до 380 $см^{-1}$ в наступному порядку $Ge_2S_7H_6$, $Ge_2S_6H_4$, $Ge_2S_6H_6$;

- в кластері, де наявні Ge-Ge зв'язки ($Ge_2S_6H_6$) додатково виникає лінія при 250 $см^{-1}$;

- в кластері $Ge_2S_6H_4$, де два тетраедри зв'язані по ребру через атоми сірки виникає високочастотна лінія при 424 $см^{-1}$.

[1] В.М. Міца. Кореляції структури, динамічної та променевої стійкостей широкозонних некристалічних напівпровідників: Автореф. дис. д-ра физ.-мат. наук: 01.04.10 // *Інф.-видавн. Центр Товариства "Знання" України,* К., 26 с. (2003).

[2] K. Tanaka, K. Ishida. Photoinduced anisotropic structure in chalcogenide glasses // *J. Non-Cryst. Sol.,* (230), Part B., pp. 673-676 (1998).

[3] M. Thorpe, J. Cai. Mechanical and vibrational properties of network structure // *J. Non-Cryst. Sol.,* **1**(114), pp. 19-24 (1989).

[4] K. Inokue, O. Matsuda, K. Murase. Raman spectra of tetrahedral vibrations in crystalline germanium dichalcogenides, GeS2 and GeSe2, in high and low temperature forms // *Solid State Commun.,* **11**(79), pp. 905-910 (1991).

[5] M.W. Schmidt, K.K. Baldridge, J.A. Boatz, S.T. Elbert, M.S. Gordon, J.J. Jensen, S. Koseki, N. Matsunaga, K.A. Nguyen, S. Su, T.L. Windus, M. Dupuis, J.A. Montgomerty. // *J. Comput. Chem.*, 14, pp. 1347-1363 (1993).

[6] J.J.P. Stewart. Optimization of Parameters for Semi-Empirical Methods III-Extension of PM3 to Be, Mg, Zn, Ga, Ge, As, Se, Cd, In, Sn, Sb, Te, Hg, Tl, Pb, and Bi // *J. Comp. Chem.*, 12, pp. 320-341 (1989).

[7] V.A. Rassolov, J.A. Pople, M.A. Ratner, T.L. Windus. // *J. Chem. Phys.,* 109, pp. 1223-1229 (1998).

[8] L. Tichy, H. Ticha, M. Frumar, J. Klicarka at all. Index of refractionand D.C. electrical conductivity in $Ge_{40-x}Sb_xS_{60}$ glasses // *Czech. J. Phys.*, B 32, pp. 1363-1373 (1982).

R.M. Holomb

The Frequencies Spectrums by Quantum-Chemical Calculations of Ge_nS_m Clusters (n = 2, m = 3, 5-7; n = 4, m = 3)

Uzhgorod national University,
32, Voloshyn Str., Uzhgorod, 88000, Ukraine, e-mail: mitsa@univ.uzhgorod.ua

The atomic configurations, total energies, formation energies and vibration spectrums of Ge_nS_m clusters are calculated by ab initio method. The formation energies of Ge_nS_m chain clusters are decreasing with increasing of chain length. Among the tetrahedral clusters greatest formation energy has cluster with Ge-Ge bond. The base line in Raman spectrums of chain clusters is at 348 cm^{-1} and does not depend on length and type of final atoms of chain. The most intensive line of tetrahedral clusters shifts from 333 up to 380 cm^{-1} in the next order: $Ge_2S_7H_6$, $Ge_2S_6H_4$, $Ge_2S_6H_6$. The feature of Raman spectra of $Ge_2S_6H_6$ cluster with Ge-Ge bond is presence of band at 250 cm^{-1} and that's one of edge sharing tetrahedrons $GeS_{4/2}$ (cluster $Ge_2S_6H_4$) – line at 424 cm^{-1}.