

## МОДЕЛЬНИЙ АНАЛІЗ ДЕЯКИХ КЛАСТЕРНИХ СПОЛУК

Методом МІЕНТ- $\alpha$  знайдені характеристики електронної структури кластерних сполук кремнію. Особливе значення надається визначенню повної енергії кластеру з урахуванням електрон-обмінної взаємодії. Ефекти розподілу електронної густини у несиметричних (відносно ідеальної структури) кластерах, розраховані за допомогою запропонованого методу МІЕНТ- $\alpha$ , дозволяють провести оцінки таких величин, як мультипольні моменти.

The electronic characteristics of silicon clusters using МІЕНТ- $\alpha$  method were obtained. The special attention is given to the cluster total energy expression with the electron-exchange effects. The multipol moments correct estimation of clusters may be provide on the base of МІЕНТ- $\alpha$  approach.

Модельний аналіз за допомогою квантово-хімічних методів [1-2] розширює можливості у визначенні геометричної атомної будови, електронної структури, а також мультипольних моментів кластерних конфігурацій.

Мета роботи - проаналізувати ефективність методу МІЕНТ- $\alpha$ . Цей метод є модифікацією ІЕНТ- $\alpha$  схеми [3]. ІЕНТ- $\alpha$  апроксимація була добре протестована розрахунками напівпровідникових поверхневих кластерних сполук (КС) [12]. Досліджувані нами атомно-структурні моделі малих КС кремнію, які спостерігаються в експериментах [3-11], пов'язані з електронними характеристиками останніх. Проведення аналізу розподілу електронної густини (тобто локалізація заряду на атомах) несиметричних КС ґрунтується на концепції валентного стану [13]. Тут вважається, що молекулярні орбіталі (МО) кластеру побудовані на основі валентних станів атомів, які утворюють КС.

Зауважимо, що експерименти [8-11] не дозволяють зробити висновки відносно просторового розташування атомів водню у КС  $ZHX_3$ ,  $ZH_2X_2$  та  $ZH_3X$ . Головною причиною флуктуацій кривих розсіювання променів на газоподібних КС  $ZHX_3$ ,  $ZH_2X_2$  та  $ZH_3X$  (тут і надалі атоми галогену позначені символом  $X - X = \{F, Cl, Br, I\}$ , а символом  $Z$  - атоми  $Z = \{C, Si, Ge, Ti, Sn\}$ ) є інтерференція на атомах галогену, тоді як ефекти розсіювання від атомів водню та ЦА надають незначні зміни у залежностях інтенсивностей [10]. Тому експериментально встановити відносно просторове розташування атомів  $X$  у КС  $ZHX_3$ ,  $ZH_2X_2$  та  $ZH_3X$  можна лише з деяким ступенем точності. Проте,

результати експериментальних досліджень тетраглідридів елементів IV групи [10,11] доводять, що добра узгодженість теоретичних даних з експериментом має місце у межах такого припущення: чотири атоми галогену знаходяться у вершинах правильного тетраедра з розташованим у центрі атомом елементу  $Z$ . Тобто має місце тетраедрична симетрія  $KC ZX_4$ . Відстань  $R_{Z-X}$ , дорівнює значенню  $R_{Z-X} = (\sqrt{6}/4)R_{X-X}$ . Отримані нами величини  $R_{Z-X}$ ,  $R_{X-X}$  добре корелюють з експериментально визначеними значеннями (таблиця 2).

Щоб задовільно описати фізико-хімічні властивості реальних, різних за розмірами КС за допомогою параметричних підходів часто вживають наближення, які закладені у модельному підході [13,14]. Для вирішення проблеми адекватного опису реальних конфігурацій необхідно, по-перше, оптимально підібрати параметри математичних співвідношень розрахункової методики, підганяючи їх під експериментальні значення; по-друге, коректно модифікувати формули, наприклад, для матричних елементів гамільтоніану, повної енергії КС, тощо. У запропонованій апроксимації МІЕНТ- $\alpha$ , впроваджується як перше, так і друге. Щоб запобігти грубих розрахункових помилок у границях варіаційного методу Рітца [13,14], МІЕНТ- $\alpha$  ґрунтується на аналітичній самопогодженій (за зарядом  $Q$  на атомах КС) процедурі оптимізації параметру  $\alpha_\mu$ , що входить до слетерівської експоненти, аналогічно до [3]:

$$\alpha_\mu = \alpha_\mu^{(0)} + \beta(Q_A). \quad (1)$$

Тут  $\alpha_\mu^{(0)}$  - табульована константа [12].  $\alpha_\mu$  входить до складу базисних атомних хвильових

функцій (БХФ)  $\zeta_\mu$ :

$$\zeta_\mu = N_\mu r^{(n^*-1)} e^{-[\alpha_\mu + \beta(Q_A)]r} Y_{lm} \quad (2)$$

з нормувальною сталою  $N_\mu$ . Вона залежить від  $\alpha_\mu^{(0)}$ ,  $\beta(Q_A)$  і розраховувалася чисельним інтегруванням згідно з співвідношенням:

$$N_\mu = \sqrt{\frac{\alpha_\mu^{(n^*+1)}}{n^*}} \int_0^\infty r^{2(n^*-1)} \exp[-2r\beta(Q_A)] dr. \quad (3)$$

$\beta(Q_A)$  визначається ефективним зарядом  $Q_A$ , локалізованим на атомі  $A$ :

$$\beta(Q_A) = \frac{Q_A}{n^* - Q_A}. \quad (4)$$

$Q_A$  оцінювалися через коефіцієнти розкладу  $C_{i\mu}$ ,  $C_{iv}$  молекулярних орбіталей  $\Psi_i$  у вигляді лінійної комбінації скінченної кількості базисних атомних орбіталей (АО)  $\zeta_\mu$  усіх атомів КС (наближення МО ЛКАО):

$$\Psi_i = \sum_{\mu=1}^{occ} C_{i\mu} \zeta_\mu, \quad (5)$$

$$Q_A = Z_A - \sum_i^{occ} \sum_{\mu \neq \nu, \mu > \nu}^{occ} g_i C_{i\mu} C_{iv} S_{\mu\nu}, \quad (6)$$

де  $Z_A$  - загальна кількість валентних електронів атома  $A$ ,  $S_{\mu\nu} \equiv \langle \zeta_\mu | \zeta_\nu \rangle$  - інтеграли перекривання,  $g_i$  - числа заповнення  $i$ -ї МО.

Розв'язання секулярного рівняння для визначення одноелектронних рівнів енергій МО ( $E_i$ )

$$\det |H_{\mu\nu} - E_i S_{\mu\nu}| = 0 \quad (7)$$

з БХФ (2)-(4) зводиться до самопогодженої за зарядом процедури. Матричні елементи гамільтоніану  $H_{\mu\mu}$  апроксимувалися параметричними співвідношеннями у лінійній

$$H_{\mu\mu} = -I_\mu^0 - Q_A \sigma_\mu, \quad (8)$$

або у квадратичній формі:

$$H_{\mu\mu} = -I_\mu^0 - Q_A \zeta_\mu - Q_A^2 \eta_\mu, \quad (9)$$

де  $\sigma_\mu$ ,  $\eta_\mu$ ,  $\zeta_\mu$  - параметри, які визначаються з критерію мінімальності повної енергії КС ( $E_{tot}$ ). Наприклад, відносно параметру  $\sigma_\mu$  зазначимо, що його можна вибирати у формі  $\sigma_\mu = I_\mu^0 - A_\mu$  у випадку електронегативного елемента (наприклад, атоми водню, галогени);  $\sigma_\mu = I_\mu^1 - I_\mu^0$  у

випадку електропозитивного елемента (атом кремнію, наприклад).  $I_\mu^1$ ,  $I_\mu^0$  - другий та перший по-тенціали іонізації ізолюваного атома, відповідно.  $A_\mu$  - спорідненість АО до електрону.

У процесі проведення МЕНТ- $\alpha$ -розрахунків повної енергії  $E_{tot}$  КС з поляризованим міжатомним хімічним зв'язком (ХЗ) враховувалися електронно-обмінні ефекти. На початковому етапі використовувалися потенціали іонізації та показники експоненти для ізолюваних атомів [3]. Потім параметри варіювалися так, щоб відтворити деякі властивості кристалу. У розрахунках КС кремнію брали до уваги атоми, які утворюють перші 5 координаційних сфер (радіус визначається співвідношенням:  $r_a^{(5)} = (\sqrt{11}/4)a_0$ ,  $a_0$  - період ґратки кремнію). Як показують розрахунки, структура валентної зони нечутлива до взаємодії з 5-ю, 4-ю й навіть 3-ю координаційними сферами. Але оскільки основні фізичні характеристики (повна енергія, електронна густина) визначаються структурою валентної зони, то для багатьох величин достатньо обмежуватися врахуванням других сусідів. Екстраполюючи цей результат на КС, зробимо висновок щодо припущення відносно геометрії КС: центральний вузол - атом, точковий дефект (вакансія, домішка), або, навіть, мала КС - обмежують двома сферами атомів ґратки.

Згідно з нашими результатами, поведінка зони провідності стабілізується лише за врахуванням у процедурі комп'ютерного моделювання 4-ї та 5-ї координаційної сфер. Тому вивчення фізичних ефектів, пов'язаних зі збудженнями електронів, вимагає зростання геометричних розмірів КС (наприклад, КС кремнію до 46 атомів).

Проводячи тестовий розрахунковий аналіз аналітичних форм запису матричних елементів, ми прийшли до висновку, що оптимальною формою недиагональних матричних елементів є співвідношення, які коректуються з урахуванням маделунґівського поля ефективних зарядів атомів [13] і визначені у вигляді:

$$U(\vec{r}_{AB}) = - \sum_{A \neq B} \frac{Q_A(\vec{r}_{AB}) - Q_A^*(\vec{r}_{AB})}{r_{AB}}, \quad (10)$$

де  $Q_A$ ,  $Q_A^*$  позначають заряди на атомі у збудженому та основному станах, відповідно. Такий вигляд маделунґівського потенціалу дозволяє враховувати неточковий характер атомних зарядів. Співвідношення (10) відрізняється від нуля навіть у випадку електронейтральності атомів

КС, тому що  $Q_A(r_{AB}) \neq Q_A^*(r_{AB})$  (наприклад, у збудженому стані атому для електронного переходу  $s^2p^2 \rightarrow sp^3$ ).

Чисельне тестування досить великої кількості найпростіших органічних та неорганічних молекул дозволило нам записати співвідношення для  $E_{tot}$ , за допомогою якого ми отримали суттєво точніші, ніж у [3], кількісні результати. Пропонується використовувати вираз для розрахунків  $E_{tot}$  КС у вигляді:

$$E_{tot} = \sum_{A \neq B} \frac{Q_A(\vec{r}_{AB}) - Q_A^*(\vec{r}_{AB})}{r_{AB}^2} \vec{r} + \sum_i g_i E_i - (E_{ee} + E_{exc}), \quad (11)$$

де  $E_i$  - одноелектронні значення енергії; член  $E_{ee}$  надає можливості двічі не враховувати (у першому доданку) енергію електрон-електронного розштовхування (методика оцінок  $E_{ee}$  така, як у [16]);  $E_{exc}$  описує енергію обмінної взаємодії, яку розраховували у параметризованій формі через інтеграли перекривання  $S_{\mu\nu}$ :

$$E_{exc} = \sum_{A \neq B} \sum_{\mu \neq \nu} \frac{\vec{r}}{r_{AB}^2} v_{AB} S_{\mu\nu}^2. \quad (12)$$

Значення параметра  $v_{AB}$  підбиралися таким чином, щоб розраховані частоти міжатомних коливань КС кремнію якнайліпше описували експеримент [17].

Наші розрахунки показують, що Si-Si-зв'язок, найближчий до галогена у КС, деформується та поляризується. Це призводить до зростання частоти коливання Si-Si-зв'язку та підсилення поглинання випромінювання з відповідною довжиною хвилі. Таке індуковане галогеном явище можна використовувати у дослідженнях сітки Si-Si-зв'язків у аморфному галогенізованому кремнії.

Щоб зменшити вплив геометричної довільності, нами були розглянуті малі КС. Зв'язок малих кластерних структур з ультрадисперсійними частинками проілюстрований у таблиці 1 (тут символи  $X$ ,  $Y$  у кластерних сполуках типу  $Si_n X_m Y_k$  позначають атоми водню або галогену з загальною кількістю  $n$ ,  $m$  та  $k$  одиниць).

Ефективність нової розрахункової МІЕНТ- $\alpha$  методики, наведеної вище, демонструє таблиця 2, де порівняно наші дані з *ab initio* результатами у базисі Si(6s4p) та Si(2s2p) SiH<sub>3</sub> КС. Геометрія цього кластеру відповідає геометрії силану, але

за відсутністю одного атома водню. У таблиці 2 наведені повна енергія КС ( $E_{tot}$ ) та значення питомої (на один атом) заселеності Малікена (матричні елементи  $P_{\mu\nu}$ ). Порівняння між собою ІЕНТ- $\alpha$  та МІЕНТ- $\alpha$  ілюструє також рис. 1.

Гібридизація атомних орбіталей дозволяє визначати цілу низку геометричних властивостей КС: довжину ХЗ, валентні кути, тощо. У наших розрахунках (рис.2) ступінь гібридизації  $\chi$  визначалася через коефіцієнти розкладу  $C_{i\mu}$  МО за АО та матричні елементи  $P_{\mu\nu}$ :

$$P_{\mu\nu} = \sum_{i=1}^{occ} g_i C_{i\mu} C_{i\nu}, \quad (13)$$

$$\chi = \frac{\sum_{\mu=1}^p P_{\mu\mu}}{\sum_{\mu=1}^s P_{\mu\mu}}. \quad (14)$$

У таблиці 3 наведені відстані  $R_{Cl-Cl}$ , які відповідають найменшому відхиленню від ідеальної тетраедричності КС ZCl<sub>4</sub>.

Для структури CCl<sub>4</sub> відстань  $R_{Cl-Cl}$  збігається з величиною, яка отримана в експериментах з розсіювання рентгенівського випромінювання [10]. Для КС SiH<sub>4</sub> відстань  $R_{H-H}$  дорівнює величині 2,417 Å, якщо з [9] прийняти  $R_{Z-H} = 1,48$  Å. Аналогічні результати мають місце для Вг- та І-тетразамісників. Переходячи від атому С до Sn у ZX<sub>4</sub>, зростання значень  $R_{Cl-Cl}$  можна пояснити збільшенням радіусу центрального атома Z.

Наші оцінки показують (таблиця 4), що заміна одного або двох атомів галогену на атом водню обумовлює зростання кута  $\Theta$  між валентностями, які мають напрямок вздовж лінії зв'язку Z-Cl. Для КС ZNH<sub>3</sub> добре узгодження з дослідом має місце у випадку, якщо припустити просторове розташування атомів галогену у вершинах рівнобедреного трикутника, який складає основу тетраедру з атомом водню у вершині. Якщо у КС ZNH<sub>3</sub>, ZH<sub>2</sub>X<sub>2</sub> та ZH<sub>3</sub>X, ЦА (Z) знаходиться приблизно на відстані  $R_{Z-X}$ , яка дорівнює значенню у КС ZX<sub>4</sub>, то має місце розширення кута  $\Theta$  для Z-X напрямків ХЗ при зменшенні кількості атомів галогену.

Результати розрахунків заряду  $Q$  на атомах КС дозволяють отримати значення мультипольних моментів. У таблиці 5 наведені значення

Таблиця 1.

	Моно-ядерні	Біядерні	Кластерні сполуки		Колоїди та ультрадисперсні частинки		
			малі	великі			
Кількість атомів $N$	1	2	3-12	13-150	150-10 <sup>4</sup>	10 <sup>4</sup> -10 <sup>5</sup>	<10 <sup>6</sup>
Середній діаметр $d$ , Å	1-3	4-6	5.5-7	7.5-20	20-100	<100	
% поверхневих атомів	100	100	100-75	90-60	60-15	15-2	>2
Кількість внутрішніх шарів	0	0	1-3	3-8	8-16	16	багато
Структура, що отримана за рахунок взаємодії з атомом Si	Si	SiX <sub>m</sub>	Si <sub>n</sub> X <sub>m</sub> Y <sub>k</sub> $n/m < 1, n/k < 1$	Si <sub>n</sub> X <sub>m</sub> Y <sub>k</sub> $n/m > 1, n/k > 1$	Si <sub>n</sub> X <sub>m</sub> Y <sub>k</sub> $n >> m, n >> k$		

Таблиця 2.

КС	$E_{tot}$ , eB		$R_{Si-H}$ , Å	Заселеність за Малікеном $P$			
	<i>ab initio</i>	МІЕНТ- $\alpha$	МІЕНТ- $\alpha$	<i>ab initio</i>		МІЕНТ- $\alpha$	
				Si	H	Si	H
<sup>2</sup> A <sub>1</sub> SiH <sub>3</sub>	10,678	11,212	1,481	3,50	1,17	3,61	1,10
<sup>1</sup> A <sub>1</sub> SiH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	8,637	-	1,480	2,92	1,03	2,98	1,00

Таблиця 3.

Кластерна сполука	$R_{Cl-Cl}$ , Å (експ.[10])	$R_{Cl-Cl}$ , Å МІЕНТ- $\alpha$	$R_{Z-Cl}$ , Å МІЕНТ- $\alpha$	$R_{Z-Cl}$ , Å (експ.[10])
CCl <sub>4</sub>	2,98	2,972	1,80	1,82-1,87
SiCl <sub>4</sub>	3,29	3,299	2,02	2,05-2,06
GeCl <sub>4</sub>	3,43	3,429	2,15	2,09-2,18
TiCl <sub>4</sub>	3,61	3,609	2,32	2,28-2,32
SnCl <sub>4</sub>	3,81	3,805	2,33	2,34-2,37

Таблиця 4.

Сполука	$\Theta_{екс}$ , [10,11]	$\Theta$	$R_{Si-H}$ , Å	$R_{Si-F}$ , Å	$R_{F-F}$ , Å
ZX <sub>4</sub>	109°28'	109°28'	1,48	1,68	2,743
ZHX <sub>3</sub>	116°	116°19'	1,48	1,68	2,743
ZH <sub>2</sub> X <sub>2</sub>	124°	123°49'	1,48	1,68	2,743

Таблиця 5.

Сполука	$Q_F$	$Q_F$	$Q_{Si}$	$Q_{Si}$	$E_{Si-F}$ , eB	$R_{Si-F}$ , Å
	МІЕНТ- $\alpha$	СУП	МІЕНТ- $\alpha$	СУП	МІЕНТ- $\alpha$	МІЕНТ- $\alpha$
SiF	-0,38	-0,38	+0,18	+0,17	2,912	1,601
SiF <sub>2</sub>	-0,68	-0,66	+0,218	+0,236	2,822	1,590
SiF <sub>3</sub>	-0,68	-0,68	+0,25	+0,25	3,125	1,560
SiF <sub>4</sub>	-0,72	-0,72	+0,27	+0,27	3,30	1,556

зарядів на атомах у фторидних сполуках, що отримані у наближенні МІЕНТ- $\alpha$ .

Якщо заряд  $Q = \sum_{i=1}^{all} Q_i$  визначає загальний заряд

ряд КС, тоді за відповідним вибором системи координат, дипольна складова електричного потенціалу також може перетворитися у нуль. Дипольний момент  $\vec{D}$  визначається відносним розподілом зарядів у КС. Якщо КС у цілому є нейтральною ("ідеальна конфігурація"), тоді на-

ступним членом у розкладі електричного потенціалу буде квадрупольний момент  $D_{\alpha\beta}$ :

$$D_{\alpha\beta} = \sum_i Q_i (3x_{i\alpha}x_{i\beta} - r_i^2\delta_{\alpha\beta}). \quad (15)$$

$D_{\alpha\beta}$  показує, наскільки просторовий розподіл зарядів у КС не відповідає сферичній симетрії;  $x_{i\alpha}$ ,  $x_{i\beta}$ ,  $r_i$  - проекції та радіус-вектор  $i$ -го атома КС, відповідно. Квадрупольний момент може виникнути лише при несферичному розташуванні зарядів у кластері.

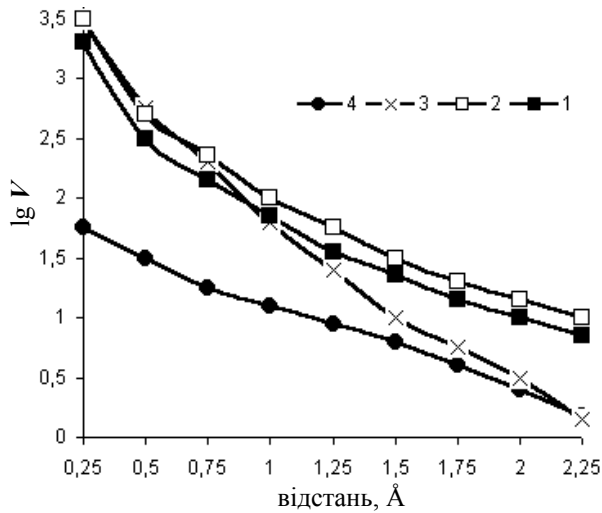


Рис.1. Енергія відштовування Si-Si атомів, як функція відстані між атомами. Модель Борна-Майєра (1), Томаса-Фермі-Фірсова (2), МІЕНТ-α (3), ІЕНТ-α (4).

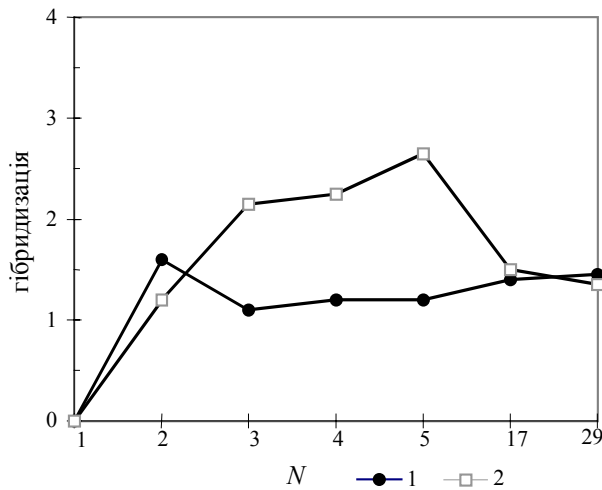


Рис.2. Ступінь гібридизації χ центрального (1) та поверхневого (2) атому кремнію кластерної сполуки Si<sub>N</sub> (N - кількість атомів), як функція розміру КС N.

Наступні члени розкладу, наприклад, октупольний момент

$$D_{\alpha\beta\gamma} = \sum_i Q_i [5x_{i\alpha}x_{i\beta}x_{i\gamma} - r_i^2(x_{i\gamma}\delta_{\alpha\beta} + x_{i\beta}\delta_{\alpha\gamma} + x_{i\alpha}\delta_{\beta\gamma})], \quad (16)$$

враховують більш тонкі відхилення від сферичної симетрії.

Отже, маючи досить ефективну розрахункову методику, якою на наш погляд є схема МІЕНТ-α, проведення оцінок за (15) та (16) представляє собою потужний розрахунковий інструмент.

Автор щиро вдячний проф. М.В.Ткачу, проф. С.І.Покутньому та проф. В.А.Тележкіну за змістовну дискусію стосовно результатів роботи.

## СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Elemental and Molecular Clusters / Eds. G.Benedeki, M.Pachioni. - Berlin: Springer-Verlag, 1988.
2. Gspann J. Physics and Chemistry of Finite Systems. From Clusters to Crystals / Eds. P.Jena, B.K.Rao, S.N.Khanna. - Amsterdam: Kluwer Academic Publ., 1992.
3. Ковальчук В.В. ІЕНТ-α дослідження поверхні кремнію // УФЖ. - 1995. - **40**, вип.7. - С.716-719.
4. Хамакава Й. Аморфные полупроводники и приборы на их основе. - М.: Металлургия, 1986.
5. Flamm D.L., Donnelly V.M., Mucha J.A. The reaction of fluorine atoms with silicon // J.Appl. Phys. - 1981. - **52**, No.5. - P.3633-3640.
6. Chuang T.J. Electron spectroscopy study of silicon surfaced exposed to XeF<sub>2</sub> and the chemisorption of SiF<sub>4</sub> on Si // J. Appl. Phys. - 1980. - **51**, No.5. - P.2614-2619.
7. Winters H.F., Houle F.A. Gaseous products from the reaction of XeF<sub>2</sub> with silicon // J. Appl. Phys. - 1983. - **54**, No.3. - P.1218-1223.
8. McFeely F.R., Morar J.F., Shinn N.D. Synchrotron photoemission investigation of the initial stages of fluorine attack of fluorosilyl species // Phys. Rev. (b) - 1984. - **30**, No.2. - P.764-770.
9. McFeely F.R. Chemical processes in fluorine based etching reactions // J. Vac. Sci. Technol. A. - 1985. - **3**, No.3. - P.879-880.
10. Mucha J.A., Flamm D.L., Donnelly V.M. Chemiluminescent reaction of SiF<sub>2</sub> with fluorine and etching of silicon by atomic and molecular fluorine // J. Appl. Phys. - 1982. - **53**, No.6. - P.4553-4554.
11. Свешникова Л.Л., Ретинский С.М., Посадов А.Б. Исследование взаимодействия монокристаллического кремния с газообразным бромом // Поверхность. - 1982. - №8. - С.134-138.
12. Kovalchuk V.V., etc. Cluster Model in Surface Science / Computer modeling of electronic and atomic processes in solids. NATO Scientific Affairs Division. - Dordrecht-Boston-London: Kluwer Acad. Publ., 1997. - P.61-68.
13. Левин А.А. Введение в квантовую химию твердого тела. - М.: Химия, 1974.
14. Atomic and Molecular Clusters / Eds. E.R.Bernstein. - Amsterdam: Elsevier, 1990.
15. Петров Ю.В. Кластеры и малые частицы. - М.: Наука, 1986.
16. Тележкин В.А. Теория радиационных дефектов в полупроводниках. - Киев: Наукова думка, 1988.
17. Тележкин В.А., Толыго К.Б. Теория электронной структуры радиационных дефектов в полупроводниках // ФТП. - 1982. - **16**, №8. - С.1337-13