

Первопринципный расчет оптических спектров кристаллообразующих кластеров C_{48} , $B_{24}N_{24}$, $Si_{24}C_{24}$

Л. И. Овсянникова, В. В. Покропивный[†]

Представлены результаты компьютерного моделирования инфракрасных (ИК) и комбинационного рассеяния (КР) спектров оболочечных кристаллообразующих кластеров C_{48} , $B_{24}N_{24}$, $Si_{24}C_{24}$. Расчеты выполнены первопринципным методом Хартри—Фока с набором базисных функций 6-31G(d). Проведен анализ наиболее интенсивных мод колебаний и приведена структура атомных смещений.

Введение

Углеродные и неорганические оболочечные кластеры ковалентных соединений рассматривают как строительные блоки плотноупакованных решеток и молекулярных кристаллов [1—3]. Такие кристаллы будут нанопористыми, наподобие алюмосиликатов и других минералов — цеолитов, поскольку решеточные пустоты имеют размер кластеров. Особый интерес вызывают кластеры тугоплавких полупроводниковых соединений $A^{IV}B^{IV}$ и $A^{III}B^V$, в частности C, BN, SiC. Их поиск, синтез и исследование представляют собой одно из перспективных направлений современного наноматериаловедения.

Возникла задача теоретического предсказания свойств этих новых наноструктур. Наряду с электронной структурой большой интерес представляют колебательные спектры кластеров, определяющие оптические спектры, электрон-фононное взаимодействие, их сверхпроводящие и другие свойства. Основными в теоретическом исследовании электронного строения атомных кластеров являются первопринципные квантово-механические методы. Для экспериментального исследования кластеров, получаемых в малых количествах, в основном применяются методы ИК, КР и оптической спектроскопии. В настоящее время основное внимание уделяется расчету энергетических характеристик, а оптические колебательные спектры, за редким исключением [4], чаще всего остаются не исследованными.

Ранее нами сформулирован общий подход к построению кристаллообразующих кластеров [3], проведен расчет ИК- и КР-спектров кластера $X_{12}Y_{12}$ в разрезе полупроводниковых соединений C, BN, SiC, GaN, ZnO [5], построен ряд кристаллообразующих кластеров в разрезе соединений C_{2n} , B_nN_n , Si_nC_n ($n = 12, 16, 18, 24, 36, 60$) [3, 6].

Цель данной работы — первопринципным методом рассчитать ИК- и КР-спектры кристаллообразующих кластеров $X_{24}Y_{24}$ тугоплавких полупроводниковых соединений C, BN, SiC.

Методика расчета

Расчеты выполняли по программе PC GAMESS методом ограниченного по спину Хартри—Фока (RHF) с набором базисных функций 6-31G(d). Моделью для расчета служила оптимизированная геометрия кластеров, полученная авторами в работах [3, 6]. Оптимизированная геометрия

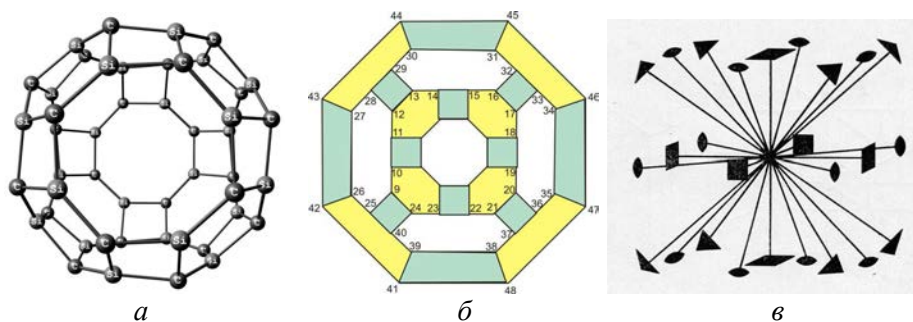


Рис. 1. Графическое представление оптимизированной геометрии кластера $\text{Si}_{24}\text{C}_{24}$ (а), его диаграмма Шлегеля (б) и элементы симметрии (в).

получена в рамках того же метода, RHF/6-31G(d), путем градиентного спуска до значений градиентов силы порядка 10^{-7} ат. ед. Для расчета спектров численными методами использовали матрицу Гессияна, дипольные производные и спектр ИК-поглощения. Затем методом Коморники [7] вычисляли рамановский спектр в виде таблицы “частота—интенсивность”. Визуализация структур производилась с помощью программ MOLEKEL32 и ChemCraft.

Симметрия колебаний в кластере

Кластер X_nY_n ($n = 24$) имеет точечную группу симметрии O, формулу симметрии $3\text{C}_44\text{C}_36\text{C}_2$ (C_n — поворотные оси), структурную формулу $c^{12}h^8o^6$, где c — квадраты; h — гексагоны; o — октагоны (рис. 1). Оси симметрии проходят через центры октагонов (C_4), гексагонов (C_3), квадратов (C_2).

Кластер $\text{X}_{24}\text{Y}_{24}$ относится к группе вращения куба-октаэдра. Порядок групп вращения куба — 24 (группа перестановок S_4). Размерность подгрупп симметрии составляет: $\text{A1} = 30$; $\text{A2} = 30$; $\text{E} = 60$; $\text{F1} = 90$; $\text{F2} = 90$.

Для каждого электронного состояния кластера, состоящего из N атомов и имеющего $f = 3N - 6$ колебательных степеней свободы, имеется f нормальных колебаний с частотами ν_i ($i = 1, 2, 3, \dots, f$). Нормальные колебания по форме можно разделить на валентные (изменяются длины межатомных связей) и деформационные (изменяются валентные углы). Характер нормальных колебаний сложной молекулы определяется свойствами ее симметрии. Каждое колебание представляет собой колебание всего кластера (молекулы). Однако часто колебания локализованы преимущественно в отдельных частях кластера или в группах атомов и связей, что позволяет выделить характеристические группы колебаний. В данной работе мы попытались выделить такие характеристические группы.

Результаты расчета и их анализ

Вид оптимизированной конфигурации кластера $\text{X}_{24}\text{Y}_{24}$ на примере SiC, его диаграмма Шлегеля и элементы симметрии представлены на рис. 1, результаты расчета ИК- и КР-спектров — на рис. 2—5. Для наиболее характерных мод приведена структура смещений атомов в фазах колебаний $+\pi/2$ и $-\pi/2$ (рис. 3, 5) и описан тип колебания. В спектрах наблюдаются вырожденные по частоте триплеты, обусловленные симметрией колебаний по трем декартовым осям через центры октагонов.

Поэтому для триплетов колебания показаны по одной из осей. В ИК-спектре все описанные моды колебаний являются триплетами.

В ИК-спектре для кластера C_{48} наблюдается наиболее выраженный пик на частоте 591 см^{-1} с интенсивностью 3,1 отн. ед. и три пика на частотах 983 , 1065 и 1694 см^{-1} с интенсивностями 0,59; 0,64 и 0,72 отн. ед. соответственно (рис. 2, *a*). Мода на частоте 591 см^{-1} соотносится с радиальными смещениями всех атомов при эллиптических колебаниях всей молекулы (увеличение-уменьшение связей и углов) (рис. 3, *a*). С повышением частоты формы колебания переходят в радиально-тангенциальные (для частоты 983 см^{-1}) и тангенциальные (1065 и 1694 см^{-1}) смещения всех атомов при растяжении-сжатии связей и уменьшении-увеличении углов. Мода на частоте 983 см^{-1} соотносится с радиально-симметричным “дышащим” колебанием двух диаметрально противоположных октагонов в противофазе. При частотах 1065 и 1694 см^{-1} формы колебания подобны между собой — система гексагона с прилежащими квадратами колеблется в противофазе с диаметрально противоположной системой. Внутри системы растяжение-сжатие противоположных связей гексагона сопровождается растяжением-сжатием связей в прилегающих квадратах (гексагоны увеличиваются, квадраты уменьшаются и наоборот). Но при 1065 см^{-1} в октагоне происходит растяжение-сжатие одной пары противоположных связей, а при 1694 см^{-1} — всех пар противоположных связей.

Для кластера $B_{24}N_{24}$ фиксируются два пика на частотах 897 и 1602 см^{-1} с интенсивностями 18,8 и 121,7 отн. ед. соответственно (рис. 2, *b*). Мода на частоте 897 см^{-1} (рис. 3, *b*) соотносится с радиальными колебаниями всех атомов. Система квадрата и смежных с ним гексагонов колеблется в противофазе с диаметрально противоположной. Внутри системы атомы В и N колеблются в противофазе между собой. Мода на частоте 1602 см^{-1} (рис. 3, *b*) соотносится с тангенциальными колебаниями всех атомов по осям, проходящими через центры двух диаметрально противоположных гексагонов. Подсистема бора смещается синхронно, все векторы сил направлены по сфере в одну сторону. Аналогичные колебания совершает подсистема азота, но в противофазе с системой бора. В октагонах происходит сжатие-растяжение противоположных связей, в квадратах — увеличение-уменьшение углов.

Для кластера $Si_{24}C_{24}$ наблюдаются два пика на частотах 1192 и 1239 см^{-1} и выражен участок в диапазоне частот 594 — 901 см^{-1} с менее интенсивными колебаниями (рис. 2, *b*). Наиболее интенсивная мода на частоте 1192 см^{-1} с интенсивностью 55,9 отн. ед. подобна моде ВN 1602 см^{-1} и соотносится с тангенциальными колебаниями всех атомов. Подсистема углерода смещается синхронно, все векторы сил направлены в одну сторону по поверхности кластера. Аналогично и подсистема Si смещается синхронно, все векторы сил направлены в противофазе углероду. В квадратах — деформационные колебания (атомы С колеблются в фазе) и связанные с ними валентные колебания — сжатие-растяжение связей в октагонах. Мода колебаний на частоте 1239 см^{-1} с интенсивностью 29,8 отн. ед. соотносится с тангенциальным колебанием всех атомов и подобна моде на частоте 1192 см^{-1} , но с отличием — в квадратах противоположные атомы углерода колеблются в противофазе,

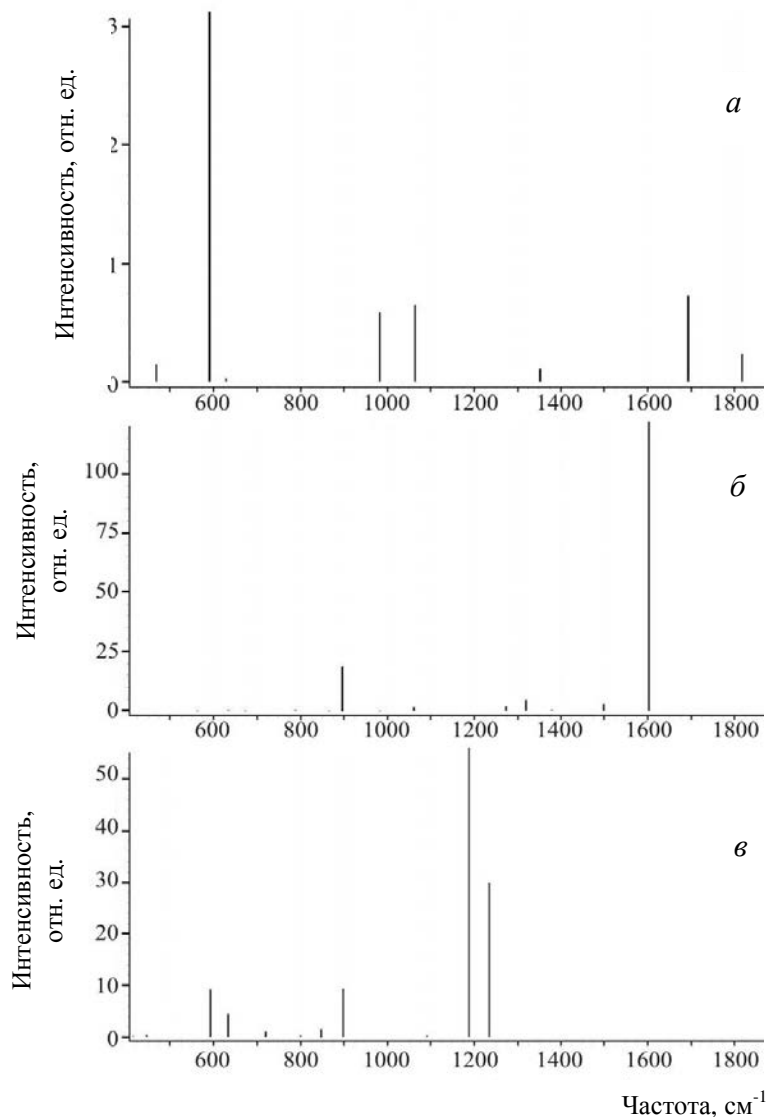


Рис. 2. ИК-спектры кластеров C_{48} (а), $B_{24}N_{24}$ (б) и $Si_{24}C_{24}$ (в).

аналогично ведут себя и атомы кремния (рис. 3, д). Моды 594 и 901 см^{-1} обе интенсивностью по $9,2$ отн. ед. соотносятся с радиально-тангенциальными и тангенциальными колебаниями соответственно. Два диаметрально противоположных октагона в кластере “дышат” в противофазе; внутри октагона подсистем C и Si — в противофазе, углерод с большей интенсивностью, чем кремний (рис. 3, з).

КР-спектры кластеров C_{48} , $B_{24}N_{24}$, $Si_{24}C_{24}$ представлены на рис. 4. Для наиболее характерных мод, одинаковых по форме для исследованных кластеров (рис. 4, а—в), на рис. 5 приведена структура смещений атомов. Мода 1 — синглет; “дышащие” радиально-симметричные колебания всей молекулы. Частота колебаний для C_{48} — 539 , для $B_{24}N_{24}$ — 483 и $Si_{24}C_{24}$ — 296 см^{-1} . Мода 2 — синглет; радиальные колебания всей молекулы; подсистемы атомов типа X и Y колеблются в противофазе. Частота колебаний для $B_{24}N_{24}$ и $Si_{24}C_{24}$ — 949 и 624 см^{-1} соответственно, для

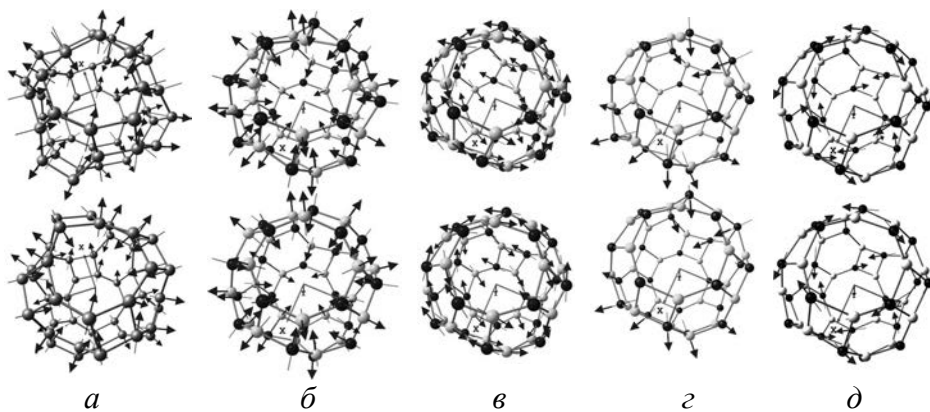


Рис. 3. Наиболее характерные для ИК-спектра моды колебания C_{48} (*a*, частота 591 см^{-1}), $B_{24}N_{24}$ (*б*, 897 см^{-1}), $B_{24}N_{24}$ (*в*, 1602 см^{-1}), $Si_{24}C_{24}$ (*г*, 593 см^{-1}), $Si_{24}C_{24}$ (*д*, 1239 см^{-1}): ● — азот, углерод; ○ — бор, кремний.

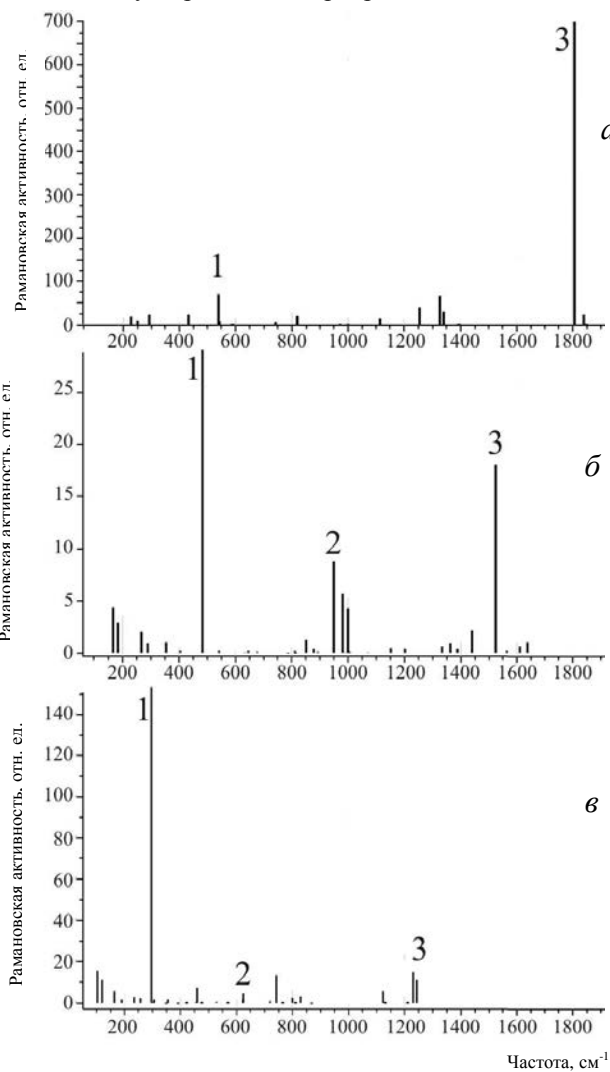


Рис. 4. КР-спектры кластеров C_{48} (*a*), $B_{24}N_{24}$ (*б*) и $Si_{24}C_{24}$ (*в*): 1—3 — наиболее характерные моды.

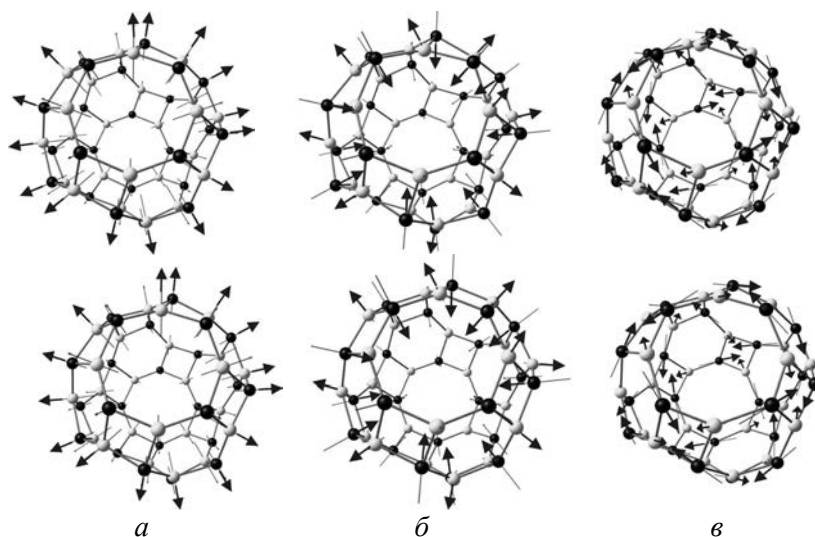


Рис. 5. Наиболее характерные для КР-спектра моды колебаний исследуемых кластеров на примере $\text{Si}_{24}\text{C}_{24}$ для частот 296 (а), 624 (б) и 1243 см^{-1} (в): ● — углерод; ○ — кремний.

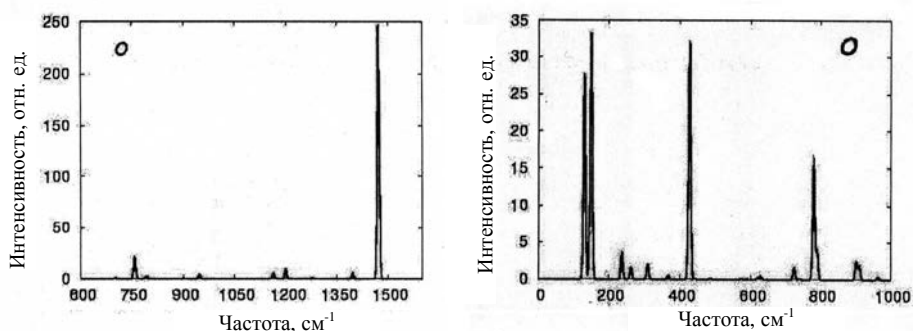


Рис. 6. ИК-спектры (слева) и рамановские (справа) для $\text{B}_{24}\text{N}_{24}$ симметрии O, полученные в рамках метода B3LYP/6-31* [4].

кластера C_{48} мода не определена. Мода 3 — синглет; тангенциальные валентные колебания всей молекулы; сжатие-растяжение всех связей; в октагонах при растяжении связей квадрат—октагон одновременное сжатие связей гексагон—октагон. Частота колебаний для C_{48} — 1806, для $\text{B}_{24}\text{N}_{24}$ — 1524 и $\text{Si}_{24}\text{C}_{24}$ — 1243 см^{-1} .

Анализ ИК- и КР-спектров показал следующее. В ИК-спектре наиболее интенсивными являются моды, соотнесенные с тангенциальным смещением атомов при растяжении-сжатии связей. При этом для кластеров $\text{B}_{24}\text{N}_{24}$ и $\text{Si}_{24}\text{C}_{24}$ атомы подсистемы X смещаются во всем кластере в одном направлении по выбранной оси симметрии, а атомы подсистемы Y — в противофазе. Для кластера C_{48} наиболее интенсивная мода находится в длинноволновой области спектра и связана с радиальными смещениями атомов при эллиптических колебаниях молекулы и с растяжением-сжатием связей. В КР-спектре наиболее интенсивные моды соответствуют наиболее симметричным колебаниям, принадлежащим так называемым модам “шепчущей” галереи, характерной чертой которых является слабое затухание. Это радиальные “дышащие” колебания всего кластера. Исключением является кластер C_{48} ,

у которого наиболее интенсивная мода соответствует тангенциальным смещениям всех атомов. С увеличением массы составляющих атомов и всей молекулы частоты мод смещаются в область низких частот в соответствии с законом $\omega \sim m^{-1/2}$ (m — масса молекулы). Характер расположения наиболее интенсивных колебаний коррелирует с полученным нами ранее [5] для C_{24} , $B_{12}N_{12}$ и $Si_{12}C_{12}$, моды смещаются в область более низких частот.

Для кластера $B_{24}N_{24}$ проведем сравнение рассчитанных нами спектров с теоретическим расчетом в работе [4] (рис. 6). В ИК-спектре для изомера $B_{24}N_{24}$ симметрии O наблюдаются два пика на частотах 759 и 1471 cm^{-1} (группа симметрии колебаний T_1) с интенсивностями 7 и 83 отн. ед. соответственно. Пик на частоте 1471 cm^{-1} соотносится с растяжением-сжатием альтернативных связей в октагоне. Рамановский спектр имеет пик в районе 428 cm^{-1} (мода колебаний A_1), соотносится с “дышащими” колебаниями ячейки.

Выводы

Методом *ab initio* рассчитаны спектры КР-, ИК-поглощения и соответствующие им собственные акустические колебания кристаллообразующих кластеров тугоплавких полупроводниковых соединений C_{48} , $B_{24}N_{24}$ и $Si_{24}C_{24}$. В спектрах всех кластеров выделены идентичные по форме колебания. Показано, что в КР-спектре наиболее интенсивные моды соотносятся с наиболее симметричными колебаниями, соответствующими радиальным “дышащим” колебаниям всех атомов. В ИК-спектрах наиболее интенсивные моды соответствуют тангенциальным смещениям атомов при растяжении и сжатии связей. С увеличением массы составляющих атомов и всей молекулы частоты идентичных колебаний смещаются в область низких частот соответственно закону $\omega \sim m^{-1/2}$. Рассчитанные спектры могут быть использованы для интерпретации экспериментальных спектров новых синтезируемых наноструктур.

1. Покропивный В. В., Покропивный А. В., Скороход В. В., Курдюмов А. В. Фуллерены и фуллериты из BN — фулборены и фулборениты // Доп. НАН України. — 1999. — № 4. — С. 112—117.
2. Чистяков А. Л., Станкевич И. В., Корлюков А. А. Новая аллотропная форма углерода $[C_{28}]_n$ на основе фуллерена C_{20} и кубического кластера C_8 и ее аналоги для элементов Si и Ge: компьютерное моделирование // Физика тв. тела. — 2005. — 47, № 1. — С. 184—190.
3. Покропивный В. В., Овсянникова Л. И., Ковригин С. В. Электронная структура кристаллообразующих фулборенов B_nN_n // Там же. — 2007. — 49, № 12. — С. 2224—2230.
4. Zope R. R., Baruah T., Pederson M. R., Dunlap B. I. Electronic structure, vibrational stability, infra-red, and Raman spectra of $B_{24}N_{24}$ cages // Chem. Phys. Lett. — 2004. — 393, No. 4—6. — P. 300—304.
5. Покропивный В. В., Овсянникова Л. И. Электронная структура, ИК- и КР-спектры полупроводниковых кластеров C_{24} , $B_{12}N_{12}$, $Si_{12}C_{12}$, $Zn_{12}O_{12}$, $Ga_{12}N_{12}$ // Физика тв. тела. — 2007. — 49, № 3. — С. 535—542.
6. Овсянникова Л. И., Покропивный В. В., Бекенев В. Л. Электронная структура кристаллообразующих фуллеренов C_{2n} и фулсициенов Si_nC_n // Там же. — 2008. — № 8.

7. *Komornicki A., McIver J. W.* An efficient ab initio method for computing infrared and Raman intensities: Application to ethylene // *J. Chem. Phys.* — 1979. — **70**. — P. 2014—2016.