

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

Л. И. Овсянникова, В. В. Покропивный<sup>†</sup>

*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

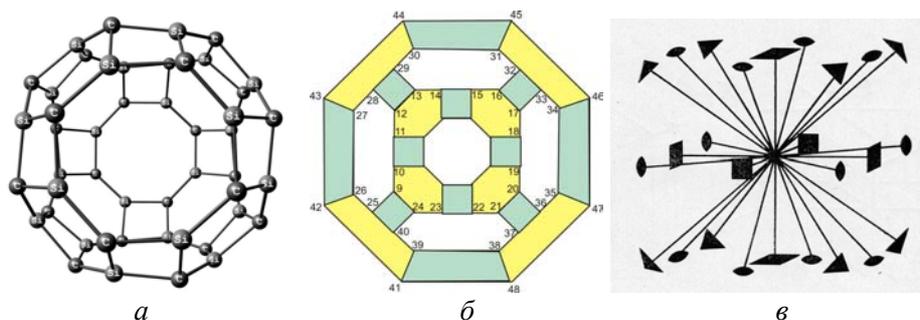


Рис. 1. Графическое представление оптимизированной геометрии кластера  $\text{Si}_{24}\text{C}_{24}$  (а), его диаграмма Шлегеля (б) и элементы симметрии (в).

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  $\text{X}_n\text{Y}_n$  ( $n = 24$ ) имеет точечную группу симметрии O, формулу симметрии  $3\text{C}_44\text{C}_36\text{C}_2$  ( $\text{C}_n$  — поворотные оси), структурную формулу  $c^{12}h^8o^6$ , где  $c$  — квадраты;  $h$  — гексагоны;  $o$  — октагоны (рис. 1). Оси симметрии проходят через центры октагонов ( $\text{C}_4$ ), гексагонов ( $\text{C}_3$ ), квадратов ( $\text{C}_2$ ).

Кластер  $\text{X}_{24}\text{Y}_{24}$  относится к группе вращения куба-октаэдра. Порядок групп вращения куба — 24 (группа перестановок  $\text{S}_4$ ). 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  $\nu_i$  ( $i = 1, 2, 3, \dots, f$ ). 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  $591\text{ см}^{-1}$  с интенсивностью 3,1 отн. ед. и три пика на частотах  $983$ ,  $1065$  и  $1694\text{ см}^{-1}$  с интенсивностями 0,59; 0,64 и 0,72 отн. ед. соответственно (рис. 2, *a*). Мода на частоте  $591\text{ см}^{-1}$  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  $983\text{ см}^{-1}$ ) и тангенциальные ( $1065$  и  $1694\text{ см}^{-1}$ ) смещения всех атомов при растяжении-сжатии связей и уменьшении-увеличении углов. Мода на частоте  $983\text{ см}^{-1}$  соотносится с радиально-симметричным “дышащим” колебанием двух диаметрально противоположных октагонов в противофазе. При частотах  $1065$  и  $1694\text{ см}^{-1}$  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  $1065\text{ см}^{-1}$  в октагоне происходит растяжение-сжатие одной пары противоположных связей, а при  $1694\text{ см}^{-1}$  — всех пар противоположных связей.

Для кластера  $B_{24}N_{24}$  фиксируются два пика на частотах  $897$  и  $1602\text{ см}^{-1}$  с интенсивностями 18,8 и 121,7 отн. ед. соответственно (рис. 2, *b*). Мода на частоте  $897\text{ см}^{-1}$  (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  $1602\text{ см}^{-1}$  (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  $1239\text{ см}^{-1}$  и выражен участок в диапазоне частот  $594$ — $901\text{ см}^{-1}$  с менее интенсивными колебаниями (рис. 2, *b*). Наиболее интенсивная мода на частоте  $1192\text{ см}^{-1}$  с интенсивностью 55,9 отн. ед. подобна моде BN  $1602\text{ см}^{-1}$  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  $1239\text{ см}^{-1}$  с интенсивностью 29,8 отн. ед. соотносится с тангенциальным колебанием всех атомов и подобна моде на частоте  $1192\text{ см}^{-1}$ , но с отличием — в квадратах противоположные атомы углерода колеблются в противофазе,

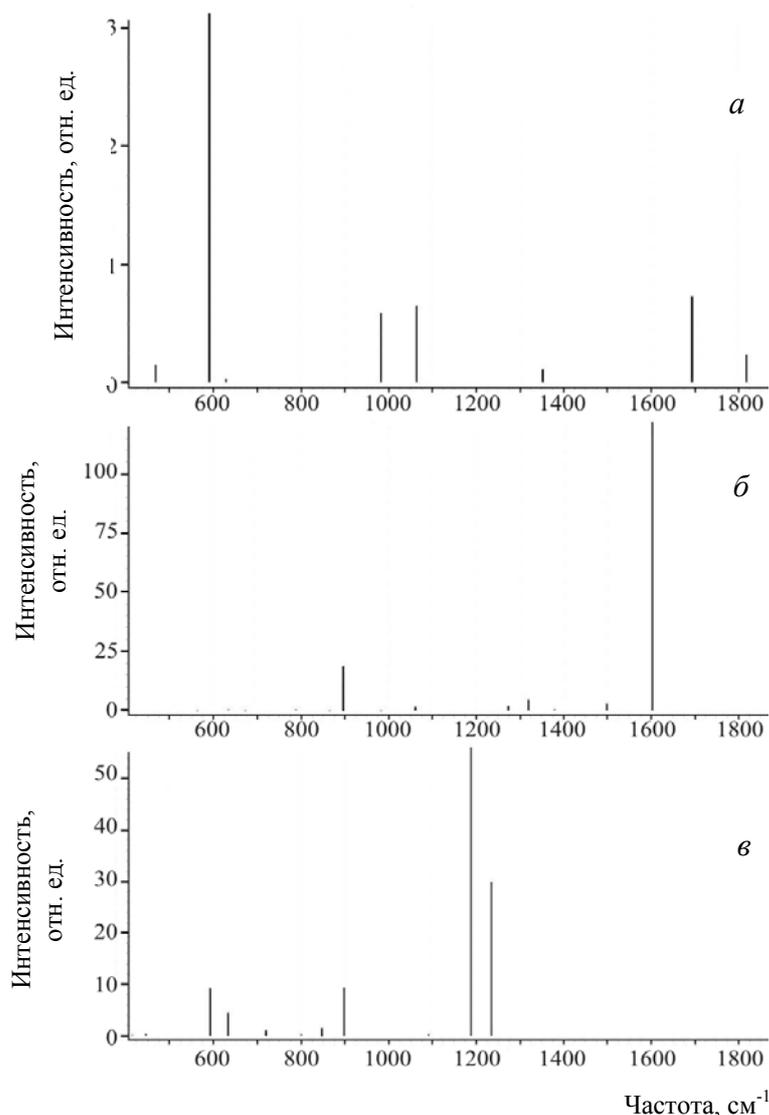


Рис. 2. ИК-спектры кластеров  $C_{48}$  (а),  $B_{24}N_{24}$  (б) и  $Si_{24}C_{24}$  (в).

аналогично ведут себя и атомы кремния (рис. 3, д). Моды  $594$  и  $901\text{ см}^{-1}$  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  $Si_{24}C_{24}$  —  $296\text{ см}^{-1}$ . 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  $624\text{ см}^{-1}$  соответственно, для

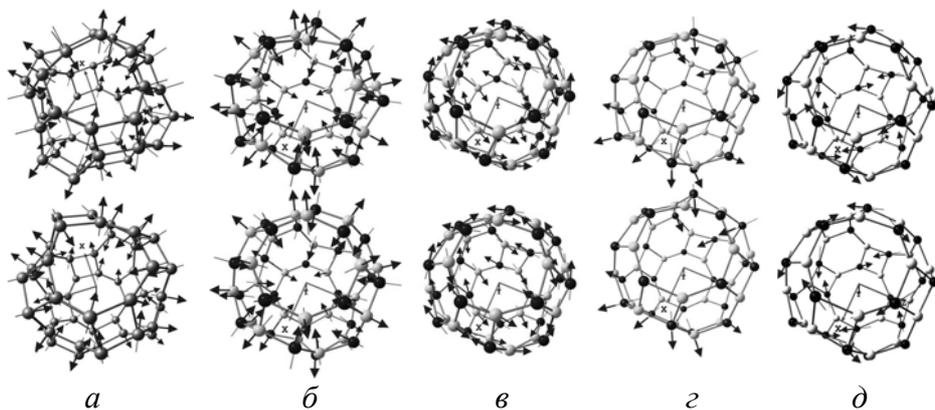


Рис. 3. Наиболее характерные для ИК-спектра моды колебания  $C_{48}$  (*a*, частота  $591\text{ см}^{-1}$ ),  $B_{24}N_{24}$  (*б*,  $897\text{ см}^{-1}$ ),  $B_{24}N_{24}$  (*в*,  $1602\text{ см}^{-1}$ ),  $Si_{24}C_{24}$  (*г*,  $593\text{ см}^{-1}$ ),  $Si_{24}C_{24}$  (*д*,  $1239\text{ см}^{-1}$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

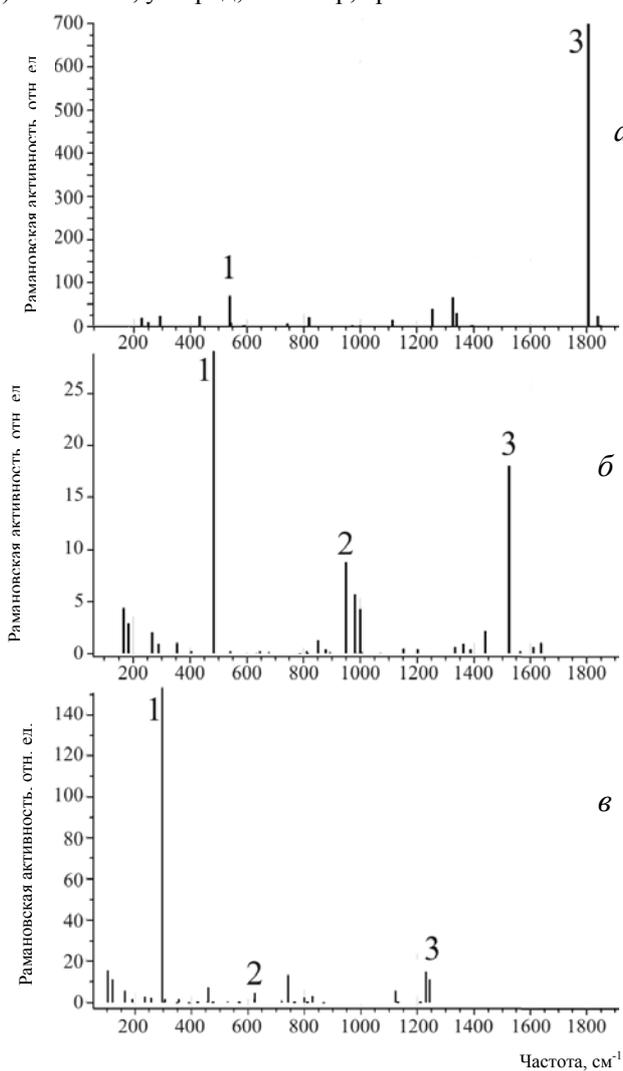


Рис. 4. КР-спектры кластеров  $C_{48}$  (*a*),  $B_{24}N_{24}$  (*б*) и  $Si_{24}C_{24}$  (*в*): 1—3 — наиболее характерные моды.

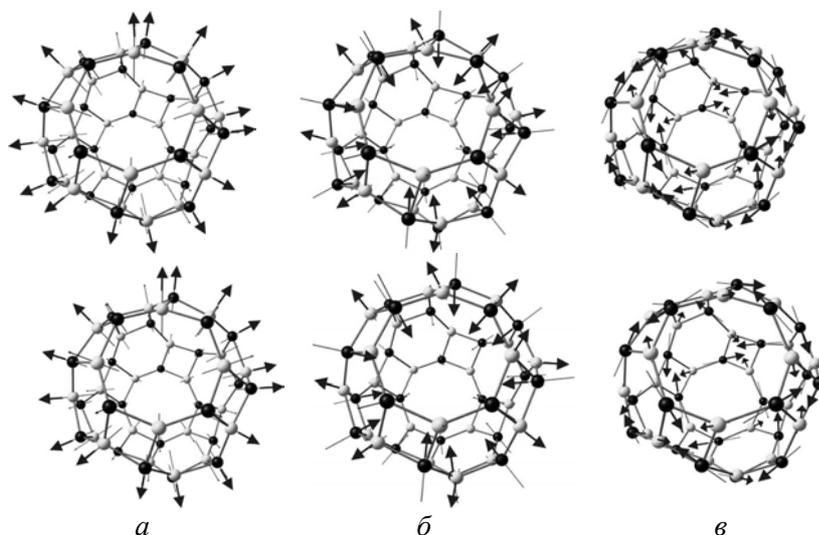


Рис. 5. Наиболее характерные для КР-спектра моды колебаний исследуемых кластеров на примере  $\text{Si}_{24}\text{C}_{24}$  для частот 296 (а), 624 (б) и  $1243 \text{ см}^{-1}$  (в): ● — углерод; ○ — кремний.

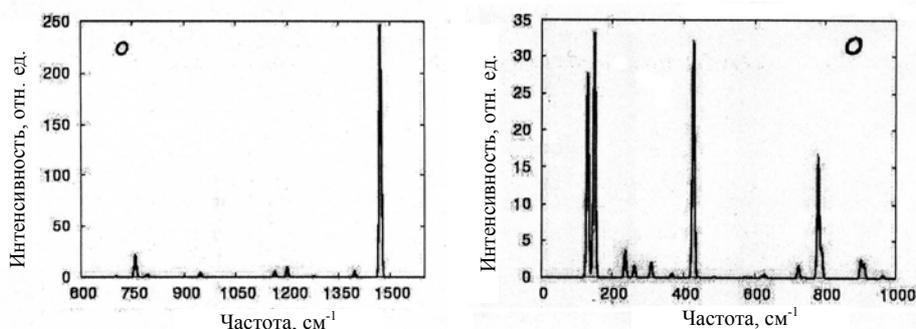


Рис. 6. ИК-спектры (слева) и рамановские (справа) для  $\text{B}_{24}\text{N}_{24}$  симметрии O, полученные в рамках метода B3LYP/6-31\* [4].

кластера  $\text{C}_{48}$  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  $\text{C}_{48}$  — 1806, для  $\text{B}_{24}\text{N}_{24}$  — 1524 и  $\text{Si}_{24}\text{C}_{24}$  —  $1243 \text{ см}^{-1}$ .

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  $\text{C}_{48}$  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  $\text{C}_{48}$ ,

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 фуллера  $C_{20}$  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 фулсиценов  $Si_nC_n$  // 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.