

УДК 539.213;535.21

Р.М. Голомб

Інститут фізики та хімії твердого тіла, Ужгородський національний університет
88000, Ужгород, Україна

e-mail: holomb@ukr.net

ПЕРШОПРИНЦИПНІ РОЗРАХУНКИ І ХАРАКТЕРИЗАЦІЯ МОЛЕКУЛЯРНИХ КЛАСТЕРІВ ТИПУ As_4S_m ТА As_4Se_m ($m=1-6$)

Проведено моделювання молекулярних кластерів типу $As_4S(Se)_m$ ($m=1-6$) та запропонована модель еволюції їх структури по мірі збільшення вмісту халькогену. Показано наявність конформаційних кластерів-ізомерів ($m=2,3,4$) з однаковою атомною стехіометрією, але різною структурною будовою та властивостями. За результатами проведених першопринципних розрахунків здійснено комплексний аналіз основних фізико-хімічних (енергетичних, електронних та коливних) властивостей нанокластерів. Електронна структура та розраховані Раман-спектри нанокластерів $As_4S(Se)_m$ проаналізовані та обговорюються в деталях з метою подальшої їх ідентифікації при індукованих фото-структурних трансформаціях.

Ключові слова: молекулярні нанокластери, As_4S_m , As_4Se_m , першопринципні розрахунки.

Вступ

Халькогенідні напівпровідникові матеріали з аморфною морфологією привертають увагу завдяки їхній технологічній значимості та унікальним фундаментальним фізико-хімічним властивостям. У першому випадку це насамперед широкі можливості їх використання в якості оптичних середовищ для сучасної оптоелектроніки та функціональної нанофотоніки, оптичного запису, надшвидкої обробки та передачі інформації. З іншого боку, будучи широко і інтенсивно дослідженими як в аморфному, так склоподібному станах, а також вздовж різних склоутворюючих композицій, ці матеріали проявляють цілу низку індукованих явищ в їх структурних, електронних, оптичних та нелінійно-оптичних властивостях [1].

Склоподібні сульфідні миш'яку, особливо As_2S_3 , є одними з найбільш досліджених систем. Відомі також різні типи структур з молекулярною будовою як видно з фазової діаграми системи As-S [2]. Як шаруватий трисульфід миш'яку, так і молекулярні структури реальгару типу є чутливими до видимого опромінення [3-5].

Комплексний полімерний характер структури аморфного (а) $a-As_2S_3$ не дозво-

ляє провести кількісний експериментальний аналіз індукованих трансформацій в межах т.з. середнього порядку. З іншого боку, молекули As_4S_4 типу реальгару впроваджені в аморфну матрицю представляють собою незалежні ковалентно зв'язані структури, які взаємодіють з матрицею тільки завдяки слабким дисперсійним силам. Під дією оптичного випромінювання ці молекули трансформують свою внутрішню геометричну структуру з реальгару в парареальгар [5]. Однак, мікроскопічний механізм таких трансформацій є не повністю зрозумілим і в деякий час навіть контроверсійним. У [3] повідомляється про утворення шаруватої проміжної фази $\chi-As_4S_4$ з невизначеною структурою при реальгар-парареальгар трансформації. Останні дослідження показують, що така фотохімічна реакція в кристалічному реальгарі може відбуватись через проміжкову молекулу As_4S_5 завдяки ефекту ланцюгового процесу "обміну сіркою" [6].

Розподіл різних замкнених As_xS_y ($x=4-10,12,16$; $y=3-5,8-10,12,17,24$) кластерів у газовій фазі був проаналізований з допомогою даних мас-спектроскопії [7]. Можлива геометрія цих кластерів була також запропонована. Крім того, фізико-

хімічні властивості деяких з цих кластерів таких як As_4S_3 , As_4S_4 , структура яких є аналогічною до локальної структури відомих молекулярних кристалів системи As-S були визначені з першопринципних розрахунків. Однак комплексно дані про інші можливі геометричні конфігурації не були проаналізовані хоча вони можуть бути корисними для розуміння проміжного стану при фото-структурних трансформаціях [5, 8]. Тому метою даної роботи було моделювання та першопринципні розрахунки методом функціоналу густини (DFT) геометричних, електронних та коливних властивостей всіх можливих конфігурацій нанокластерів типу As_4S_m ($m=1-6$) з метою аналізу та характеристики еволюції їх геометричної структури та основних фізико-хімічних властивостей. Враховуючи ізоструктурність систем As-S і As-Se такі ж дослідження було розширено й на селенідні кластери As_4Se_m ($m=1-6$).

Теоретична модель і методи розрахунку

Початковою структурою для молекулярного моделювання був тетраедр As_4 (рис. 1, модель 1). Генерація наступних моделей миш'яко-сульфідних та селенідних молекулярних кластерів отримувалась шляхом впровадження від одного до шести атомів халькогену в розриви гомополярних As-As зв'язків тетраедра As_4 . Таким шляхом десять симетрично унікальних геометричних структурних конфігурацій кластерів $As_4S(Se)_m$ ($m=1-6$) (рис. 1, 2-11) на додаток до тетраедру As_4 було згенеровано та використано для подальших розрахунків.

Першопринципні розрахунки були проведені з використанням програми Gamess (US) [9] та методів Хартрі-Фока і теорії функціоналу густини. В якості функціоналів використовувався як чистий функціонал BLYP [10,11], так і гібридний функціонал B3LYP [11]. Базисним набором для атомів As, S і Se був поляризований базис LANL2DZ ECP [12]. З метою зменшення розрахункових ресурсів оптимізація геометрії структур проводилась в межах наступних симетрій: T_d (моделі 1, 11), D_{2d} (5, 9), C_{3v} (4, 7), C_{2v} (2, 10), C_s (3, 8), C_2 (6). Таким чином,

геометрична структура кожної моделі була повністю оптимізована і електронні та коливні властивості розраховані.

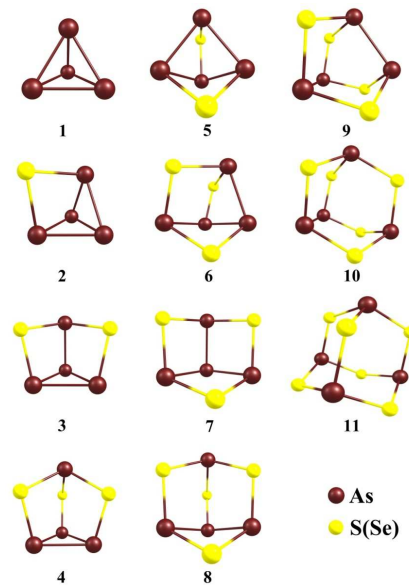


Рис. 1. Структура тетраедра As_4 та еволюція геометричної структури замкнутих кластерів типу $As_4S(Se)_m$ ($m=1-6$).

Результати та їх обговорення

3.1. Оптимальна геометрія та енергія нанокластерів типу As_4X_m

Розрахунки енергії кластерів As_4X_m ($X=S(Se)$, $m=0-6$), оптимізованих різними методами (HF, BLYP та B3LYP) показують, що врахування електронної кореляції в методах функціоналу густини призводить до зменшення значень повної енергії, хоча загальна тенденція в значеннях повних енергій моделей зберігається. Як і очікувалось, енергія кластерів демонструє сильну “композиційну залежність”, тобто повна енергія кластерів As_4X_m монотонно зростає по мірі збільшення вмісту халькогену (m) (табл. 1). Однак, існують три модельні групи, в яких значення m є однаковим при різних геометричних конфігураціях: $m=2$ (моделі 3 і 5), $m=3$ (моделі 4, 6, 7), $m=4$ (моделі 8 і 9). Повна енергія цих конформаційних ізомерів відрізняється на дуже малу величину в межах $\sim 0.05-0.2$ eV. В кожній конфігураційній групі найбільш вигідними є моделі 3, 4 і 9 для $m=2$, 3 і 4 відповідно. Останні два кластери є складовими молекулярних кристалів диморфіту ($d-As_4S_3$) і реальгару ($r-As_4S_4$).

Енергія утворення кластера (E^{form}) може бути визначена зі співвідношення:

$$E^{form} = E^{tot} - \sum E^{at},$$

де E^{tot} і E^{at} є повна енергія кластера та енергія атомів, які входять до складу кластера.

Таблиця 1

Повна енергія (E^{tot}) кластерів As_4X_m ($X=S(Se)$, $m=0-6$) розрахована методом Хартрі-Фока (HF). Розрахунки проведені з використанням базису LANL2DZ ECP з поляризаційними функціями (p,d)

Кластер	E^{tot} , (a.u.)	
	As_4S_m	As_4Se_m
1- As_4	-23.92263	-23.92263
2- As_4X_1	-33.83606	-32.95932
3- As_4X_2	-43.77301	-42.01867
4- As_4X_3	-53.74250	-51.10850
5- As_4X_2	-43.76183	-42.01161
6- As_4X_3	-53.72670	-51.09472
7- As_4X_3	-53.71066	-51.07760
8- As_4X_4	-63.67316	-60.16069
9- As_4X_4	-63.67778	-60.16226
10- As_4X_5	-73.60696	-69.21395
11- As_4X_6	-83.52231	-78.25195

Залежність енергій утворення модельних нанокластерів, розрахованих методом функціоналу густини, приведена на рис. 2. Для виділених груп ізомерів було розраховано різницю їх енергій утворення в різних конформаційних станах. Видно, що для відомої фотоіндукованої трансформації типу реальгар \rightarrow парареальгар ($r-As_4S_4(9) \rightarrow p-As_4S_4(8)$) різниця в енергіях утворення кластерів складає 0.15 еВ. Значно меншу різницю в енергіях утворення мають селенореальгар та селенопарареальгар (0.06 еВ, див. рис. 2), що може свідчити про більшу активність таких переходів при дії лазерного опромінення навіть невеликої інтенсивності.

3.2. Електронна структура та НОМО-LUMO стани

Розрахунок молекулярних орбіталей (МО) модельних нанокластерів був проведений методом BLYP/LANL2DZ ECP (p,d). В таблиці 2 приведені значення верхнього

зайнятого електроном стану (НОМО), нижнього незайнятого стану (LUMO) та значення забороненої зони (ΔEg).

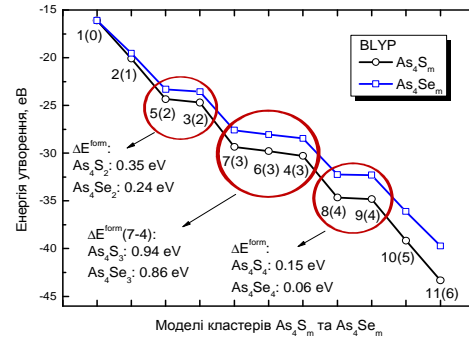


Рис. 2. Енергія утворення тетраедра As_4 (1) і нанокластерів типу As_4S_m та As_4Se_m (2-11), розраховані методом BLYP/LANL2DZ ECP (p,d). В дужках приведено значення m .

Аналіз показує, що НОМО рівень нанокластерів змінюється в межах від -6.31 до -5.06 еВ для кластерів As_4S_m та від -5.83 до -4.91 еВ для кластерів As_4Se_m . Мінімальне значення спостерігається для структур типу $As_4S(Se)_6$ (модель 11), а максимальне - для кластерів $As_4S(Se)_1$ (модель 1). Найнижча незайнята МО (LUMO) змінюється від -3.58 до -2.93 еВ та від -3.55 до -3.09 еВ для кластерів As_4S_m та As_4Se_m , відповідно. Найбільше значення LUMO рівня характерне для миш'якозбагачених кластерів, а найменше - для халькогенозбагачених кластерів $As_4S(Se)_m$.

На рис. 3 приведено візуальний вигляд молекулярних орбіталей для молекул реальгару та парареальгару. Видно, що природа НОМО рівнів пов'язана з незв'язуючими π -орбіталами халькогену. У випадку молекули $p-As_4S_4$ спостерігається також вклад в НОМО рівень LP-станів миш'яку. LUMO рівень молекули $r-As_4S_4$ визначається в основному LP-станами атомів миш'яку та вкладом від незв'язуючих π -орбіталей атомів халькогену. Рівень LUMO молекули парареальгару формується незв'язуючими π -орбіталами атомів миш'яку та LP-станами атомів миш'яку та халькогену.

Аналіз тенденції зміни значень забороненої зони розглядуваних кластерів показує що, за виключенням кластерів As_4Se_4 , більше значення ΔEg характерне для більш енергетично вигідних структур у межах ізомерних конформаційних груп (табл. 2).

Розраховані значення енергій верхньої зайнятої електроном (E^{HOMO}) і нижньої незайнятої (E^{LUMO}) молекулярних орбіталей та значення забороненої зони (ΔE_g) кластерів As_4 та As_4X_m ($X=S(Se)$, $m=0-6$). Розрахунки проведені методом BLYP/LANL2DZ ECP(p,d)

Кластер	E^{HOMO} , eV		E^{LUMO} , eV		ΔE_g , eV	
	X=S	X=Se	X=S	X=Se	X=S	X=Se
1- As_4	-5.80		-1.83		3.97	
2- As_4X_1	-5.06	-4.91	-2.93	-3.09	2.13	1.82
3- As_4X_2	-5.35	-5.22	-3.50	-3.54	1.85	1.68
4- As_4X_3	-5.95	-5.75	-3.06	-3.24	2.89	2.51
5- As_4X_2	-5.19	-5.13	-3.28	-3.16	1.91	1.97
6- As_4X_3	-5.60	-5.55	-3.13	-3.12	2.47	2.42
7- As_4X_3	-5.87	-5.61	-3.28	-3.30	2.59	2.31
8- As_4X_4	-5.82	-5.50	-3.09	-3.15	2.73	2.35
9- As_4X_4	-5.77	-5.28	-3.01	-3.14	2.76	2.14
10- As_4X_5	-6.07	-5.59	-3.50	-3.55	2.58	2.04
11- As_4X_6	-6.31	-5.83	-3.58	-3.51	2.73	2.32

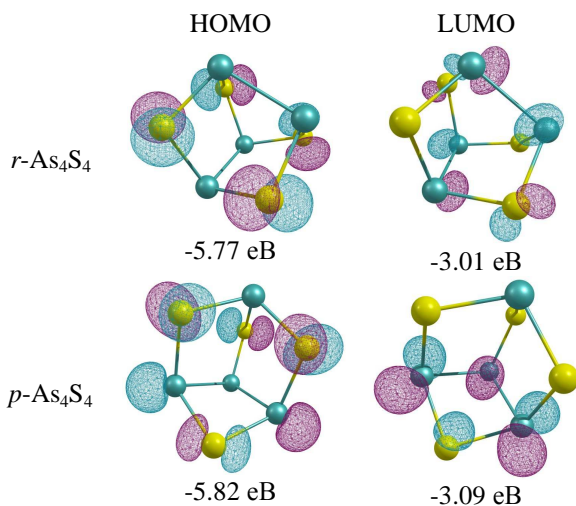


Рис. 3. Верхня зайнята та нижня незайнята електроном молекулярні орбіталі молекул реальгару ($r-As_4S_4$) і парареальгару ($p-As_4S_4$).

3.3. Коливні властивості нанокластерів $As_4S(Se)_m$ ($m=1-6$)

Коливні властивості, розрахунок ІЧ та Раман-активних мод кластерів сульфідів та селенідів миш'яку проведено з використанням гібридного функціоналу B3LYP, оскільки цей метод дає кращу кореляцію з експериментом. На відміну від ІЧ спектрів кластерів, Раман-спектри містять більшу кількість характеристичних смуг і можуть бути використані для експериментальної ідентифікації таких структур.

На рис. 4 представлені розраховані Раман-спектри кластерів As_4S_m та As_4Se_m . Порівняння основних розрахованих Раман

активних мод кластерів сульфідів миш'яку з смугами, одержаними експериментально, вказують на їх добре узгодження. Так, основною смугою валентних коливань молекули реальгару в кристалічному As_4S_4 та некристалічних зразках системи As-S є смуга при 360 cm^{-1} . Для вільної молекули $r-As_4S_4$ (модель 9) основна Раман активна мода була розрахована при 361 cm^{-1} . Інтенсивна розрахована Раман активна смуга As-S коливань молекули парареальгару ($p-As_4S_4$, модель 8) при 345 cm^{-1} добре узгоджується з відповідною смугою кристалу парареальгару, яка спостерігається при 347 cm^{-1} .

Основна смуга в Раман-спектрі диморфіту (As_4S_3) при 268 cm^{-1} узгоджується з розрахованим значенням при 265 cm^{-1} для моделі 4. Таке узгодження характерне також і для системи As-Se, хоча із-за невеликої відмінності мас атомів та близьких значень силових констант для валентних As-As та As-Se коливань точна ідентифікація таких молекул методами Раман спектроскопії є дещо ускладнена. Однак, при детальному аналізі процесів фото-структурних перетворень в стехіометричних і миш'язбагачених системах As-S та As-Se результати розрахунків частотних характеристик кластерів будуть особливо корисними для розуміння механізму перетворень та пошуку можливих проміжних станів при індукованих трансформаціях.

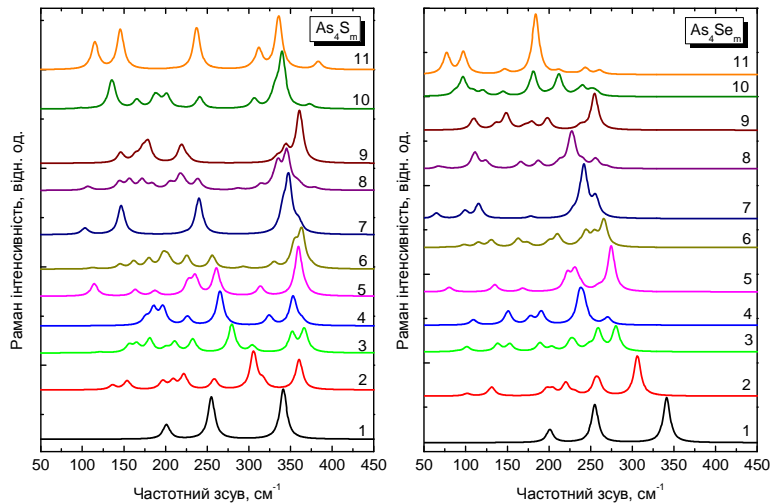


Рис. 4. Розраховані Раман-спектри тетраедра As_4 та нанокластерів типу $As_4S(Se)_m$ ($m=1-6$). Розрахунки проведені методом BLYP/LANL2DZ ECP(p,d).

4. Висновки

Проведено моделювання молекулярних нанокластерів типу As_4S_m і As_4Se_m ($m=1-6$) та запропонована модель еволюції їх структури по мірі збільшення вмісту халькогену. За результатами проведених першопринципних розрахунків здійснено комплексний аналіз основних фізико-хімічних (енергетичних, електронних та коливних) властивостей молекулярних кластерів. Показано наявність трьох груп кластерів-ізомерів ($m=2,3,4$) з однаковою атомною стехіометрією, але різною структурною будовою та властивостями.

Виявлено, що енергетично більш вигідними є такі ізомери, які реалізуються в структурі молекулярних кристалів. Розрахована та проаналізована електронна структура, НОМО і LUMO стани та заборонена зона моделей. Розраховані коливні властивості (Раман-спектри) кластерів показують добре узгодження з експериментом, що дає можливість використовувати характеристичні смуги для подальшої ідентифікації молекулярних утворень типу $As_4S(Se)_m$ ($m=1-6$) різної будови в процесах індукованих фото-структурних трансформацій.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Ta'eed V.G., Baker N.J., Fu L. et al. Ultrafast all-optical chalcogenide glass photonic circuits // *Optics Express*. - 2007. - Vol. 15. - P. 9205-9221.
2. Massalsky T.B. (Ed.). Binary Alloy Phase Diagrams, - 1990. - Vol. 1, 2nd ed. ASM International, Metals Park, OH.
3. Douglass D.L., Shing C., and Wang G. The light-induced alteration of realgar to pararealgar // *Am. Mineralogist*. - 1992. - Vol. 77. - P. 1266-1274.
4. Bonazzi P., Menchetti S., Pratesi G., Muniz-Miranda M., and Sbrana G. Light-induced variations in realgar and β - As_4S_4 : X-ray diffraction and Raman studies // *Am. Mineralogist*. - 1996. - Vol. 81. - P. 874-880.
5. Holomb R., Mateleshko N., Mitsa V. et al. New evidence of light-induced structural changes detected in As-S glasses by photon energy dependent Raman spectroscopy // *J. Non-Cryst. Sol.* - 2006. - Vol.352. - P. 1607-1611.
6. Kyono A. Kimata M., and Hatta T. Light-induced degradation dynamics in realgar: in situ structural investigation using single-crystal X-ray diffraction study and X-ray photoelectron spectroscopy // *Am. Mineralogist*. - 2005. - Vol. 90. - P. 1563-1570.
7. Martin T.P. Stability of As-S clusters // *J. Chem. Phys.* -1984. - Vol. 80. - P. 170-175.
8. Holomb R., Mitsa V. et al. Comparison of structural transformations in bulk and as-evaporated optical media under action of polychromatic or photon-energy dependent

dent monochromatic illumination // Phys. Status Solidi C 8. - 2011. - P. 2705–2708.

9. Schmidt M.W., Baldrige K.K., Boatz J.A. et al. General Atomic and Molecular Electronic Structure System // J. Comput. Chem. – 1993. – Vol. 14. – P. 1347-1363.

10. Becke A. D. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior // Phys. Rev. A. –

1988. – Vol. 38. – P. 3098-3100.

11. Lee C., Yang W., and Parr R.G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density // Phys. Rev. B. – 1988. – Vol.37. – P. 785-789.

12. Wadt W.R. and Hay P.J. Ab initio effective core potentials for molecular calculations. Potentials for main group elements Na to Bi // J. Chem. Phys. - 1985. - Vol. 82. - P. 284-298.

Стаття надійшла до редакції 23.05.2013

R. Holomb

Institute of Solid State Physics and Chemistry, Uzhhorod National University
88000, Uzhhorod, Ukraine

FIRST-PRINCIPLES CALCULATIONS AND CHARACTERIZATION OF As_4S_m AND As_4Se_m ($m=1-6$) TYPE MOLECULAR CLUSTERS

The modeling of molecular clusters of $As_4S(Se)_m$ ($m=1-6$) type were performed and the evolution of their structure with the increasing of chalcogen content is proposed. The presence of conformational cluster-isomers ($m=2,3,4$) with identical atomic stoichiometry but different structures and properties is shown. The complex analysis of main physico-chemical (energy, electronic and vibration) properties of nanoclusters is made by using the results of first-principles calculations. Electronic structure and calculated Raman spectra of $As_4S(Se)_m$ nanoclusters were analysed and discussed in details in order to their further identification during induced photo-structural transformations.

Keywords: molecular nanoclusters, As_4S_m , As_4Se_m , first-principles calculations.

Р.М. Голомб

Институт физики и химии твердого тела, Ужгородский национальный университет
88000, Ужгород, Украина

ПЕРВОПРИНЦИПНЫЕ РАСЧЕТЫ И ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ МОЛЕКУЛЯРНЫХ КЛАСТЕРОВ ТИПА As_4S_m И As_4Se_m ($m=1-6$)

Проведено моделирование молекулярных кластеров типа $As_4S(Se)_m$ ($m=1-6$) и предложена модель эволюции их структуры кластеров по мере увеличения содержания халькогена. Показано наличие конформационных кластеро-изомеров ($m=2,3,4$) с одинаковой атомной стехиометрией, но разной структурой и свойствами. По результатам проведенных первопринципных расчетов, сделано комплексный анализ основных физико-химических (энергетических, электронных и колебательных) свойств нанокластеров. Электронная структура и рассчитанные Раман-спектры нанокластеров $As_4S(Se)_m$ проанализированы и обсуждаются в деталях с целью дальнейшей их идентификации при индуцированных фото-структурных преобразованиях.

Ключевые слова: молекулярные нанокластеры, As_4S_m , As_4Se_m , первопринципные расчеты.