

AB INITIO РОЗРАХУНОК КОЛИВАЛЬНИХ СПЕКТРІВ СТРУКТУРНИХ КОМПЛЕКСІВ $[P_2S_6]^{4-}$ КРИСТАЛІВ ТИПУ $Sn_2P_2S_6$

В.В. Маслюк

Ужгородський національний університет,
вул. Волошина, 54, Ужгород, 88000
e-mail: maslyuk@univ.uzhgorod.ua

Наведено дані розрахунку просторового розподілу електронної густини, частот коливань атомів, інфрачервоних (ІЧ) спектрів та спектрів комбінаційного розсіювання (КР) світла для структурного комплексу $[P_2S_6]^{4-}$. Встановлено добре узгодження розрахованих та експериментальних частот та інтенсивностей ІЧ та КР спектрів для кристалів $Sn_2P_2S_6$ та $Pb_2P_2S_6$.

Вступ

Особливість хімічного зв'язку у складних напівпровідниках дозволяє виділити групи атомів або молекулярні комплекси (МК), які можна розглядати як окремі структурні одиниці кристалу. Такими групами можуть бути складні іонні комплекси, а в молекулярних кристалах – окремі молекули.

Залишаючи відкритим питання по впливу МК на макроскопічні параметри кристалів зауважимо, що встановлена їх значна роль при формуванні однофононих інфрачервоних (ІЧ) спектрів та спектрів комбінаційного розсіювання (КР) світла. У роботі [1] зазначено, що коливання кристала можна умовно розділити на внутрішні (обумовлені коливаннями атомів МК) та зовнішні (коливання комплексів один відносно одного). Частоти зовнішніх коливань здебільшого невеликі ($<100 \text{ см}^{-1}$) внаслідок великої маси груп, що коливаються, а внутрішні коливання мають більш високі частоти, що близькі до відповідних коливань, які спостерігаються в ізольованих молекулах.

У даній роботі знаходження електронних та коливальних характеристик МК $[P_2S_6]^{4-}$, що знаходиться у вільному стані, проводилося шляхом прямого розрахунку з перших принципів, а саме за допомогою чисельного розв'язання рів-

няння Шредінгера у рамках наближення Хартрі-Фока використовуючи програми GAMESS [2] та HyperChem [3].

Критерієм правильності проведення розрахунків служило співставлення отриманих характерних частот ІЧ та КР спектрів з відомими експериментальними даними, а апробування методики розрахунку відбувався на молекулі Si_2Cl_6 , яка за своєю будовою та симетрією схожа на іон $[P_2S_6]^{4-}$.

Модель структурних комплексів та дані розрахунку фізичних параметрів

Молекулярний комплекс $[P_2S_6]^{4-}$ у вільному стані описується точковою групою симетрії D_{3d} та має вигляд двох пірамід PS_3 , повернутих одна відносно іншої на кут 60° [4]. Тому при розрахунку параметри структури задавалась за допомогою так званої Z-матриці, що має вигляд:

P						
P	1	<i>rPP</i>				
S	1	<i>rSP</i>	2	<i>aSPS</i>		
S	1	<i>rSP</i>	2	<i>aSPS</i>	3	120.00
S	1	<i>rSP</i>	2	<i>aSPS</i>	3	-120.00
S	2	<i>rSP</i>	1	<i>aSPS</i>	3	-60.00
S	2	<i>rSP</i>	1	<i>aSPS</i>	3	60.00
S	2	<i>rSP</i>	1	<i>aSPS</i>	3	-180.00

де $r_{PP}=2.20 \text{ \AA}$, $r_{SP}=2.12 \text{ \AA}$ і $\alpha_{SPS}=109.00^\circ$, відповідно віддалі між атомами та кут S–P–S.

Такий спосіб задання будови дозволяє досить точно врахувати симетрійні особливості МК.

Розрахунок проводився за методом Хартрі-Фока із закритими оболонками використовуючи дифузійний базис 6-311G(d) [5] в якому електронна орбіталь представляють через лінійну комбінацію функцій Гаусса $\varphi = \sum_{i=1}^N d_i x^{l_i} y^{m_i} z^{n_i} \exp(-\xi_i r^2)$, де d_i – нормуючі коефіцієнти, l_i, m_i, n_i – параметри орбіталі, ξ_i – показник експоненти.

Результати розрахунку енергетичних рівнів іона $[P_2S_6]^{4-}$ наведено на рис. 1.

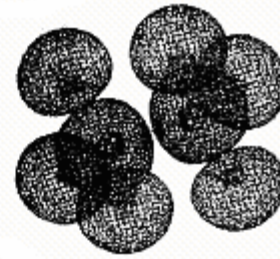


Рис. 1. Енергетичні рівні іона $[P_2S_6]^{4-}$.

Енергетичні рівні МК поділяються на два види – зайняті (при енергіях, менших за нуль) та незв'язуючі (віртуальні) стани. Велика кількість віртуальних рівнів пояснюється вибором базису 6-311G(d), що включає у себе d, f, g орбіталі, цим самим враховує особливості хімічного зв'язку важких елементів.

На рис. 2 зображено просторовий розподіл заряду для останньої заповненої та першої валентної орбіталей іона $[P_2S_6]^{4-}$. Параметри функцій Гаусса (показники експоненти та нормуючі коефіцієнти) було отримано при розрахунку власних значень оператора Гамільтона (енергетичних рівнів), і побудовано за допомогою програми NurgChem. З рисунків видно, підтвердження відомостей щодо симетрії (D_{3d}) досліджуваних ком-

плексів, тобто кожна піраміда PS_3 має sp^3 гібридизацію.



а



б

Рис. 2. Просторовий розподіл електронної густини МК $[P_2S_6]^{4-}$ для останньої заповненої орбіти (а) та першої віртуальної орбіти (б).

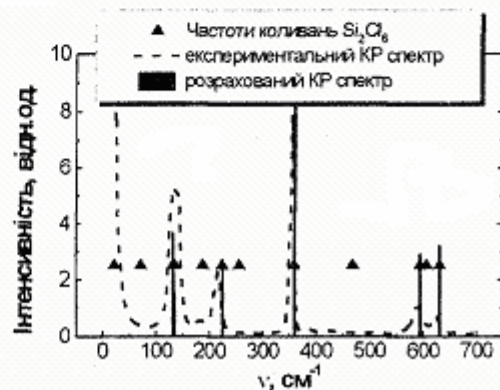
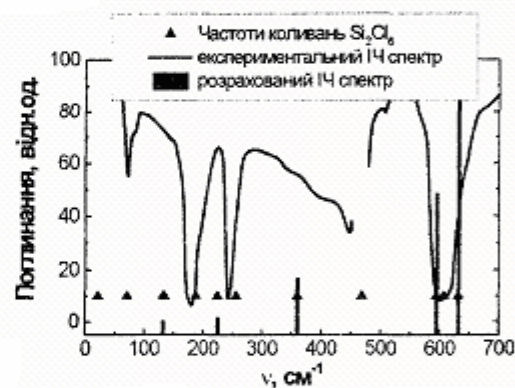


Рис. 3. ІЧ (а), КР (б) спектри для молекули Si_2Cl_6 .

Порівняння результатів розрахунку ІЧ та КР спектрів з експериментальними даними [6] зображено на рис. 3 (для молекули Si_2Cl_6) та рис. 4 (для іона $[\text{P}_2\text{S}_6]^{4-}$).

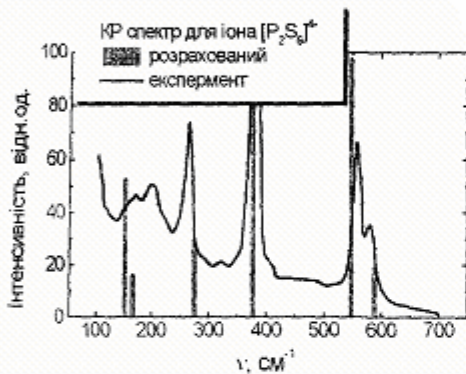
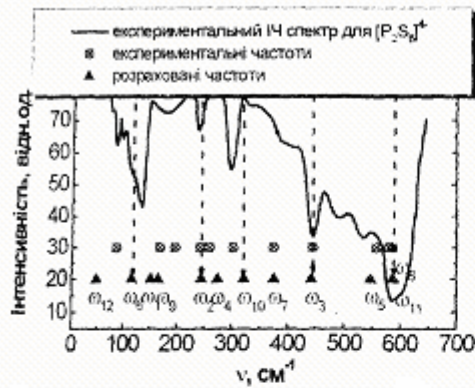


Рис. 4. ІЧ (а), КР (б) спектри для іона $[\text{P}_2\text{S}_6]^{4-}$.

З рисунків видно добре узгодження даних розрахунку з експериментом. При цьому зафіксовані всі особливості ІЧ та КР спектрів для обох комплексів. Необхідно звернути увагу на повну відтворюваність КР спектрів для обох молекулярних комплексів (Si_2Cl_6 та $[\text{P}_2\text{S}_6]^{4-}$).

Оскільки сполуки, які містять аніон $[\text{P}_2\text{S}_6]^{4-}$, утворюють велику сім'ю кристалів, які показують різноманітність цікавих фізичних явищ, то доцільно провести інтерпретацію експериментальних ІЧ та КР спектрів цих кристалів, використовуючи дані *ab initio* розрахунку іона.

Порівняння розрахованих ІЧ та КР спектрів для МК $[\text{P}_2\text{S}_6]^{4-}$, що знаходиться у вільному стані, з коливальними спектрами кристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ та $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{S}_6$ [1, 7] представлено на рис. 5 та рис. 6.

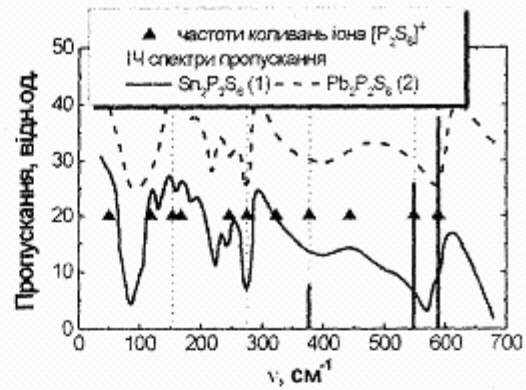


Рис. 5. Порівняння розрахованого ІЧ спектру іона $[\text{P}_2\text{S}_6]^{4-}$ з ІЧ спектрами кристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ та $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{S}_6$.

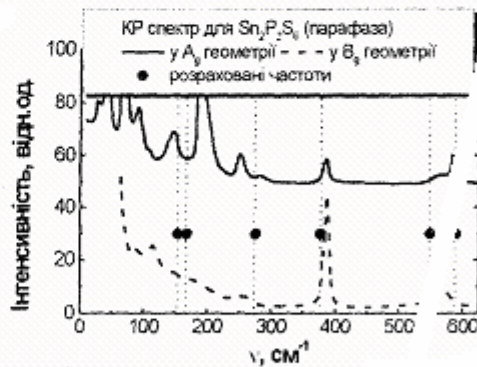
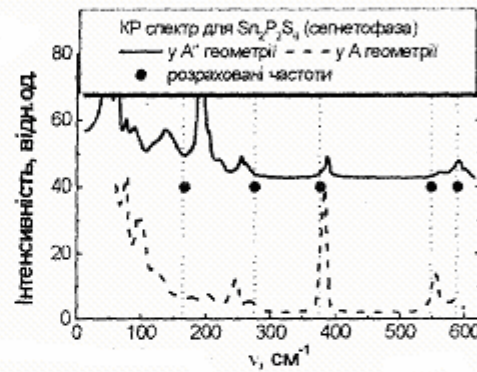


Рис. 6. Порівняння розрахованого КР спектру іона $[\text{P}_2\text{S}_6]^{4-}$ з КР спектрами кристала $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$, для серицетофази (а) і для парафази (б)

З рисунків слідує добре узгодження даних розрахунку (іон у вільному стані) з експериментом (іон знаходиться у кристалічному полі), зафіксовано всі особливості КР та ІЧ спектрів, що відповідають коливанням аніона кристала.

Висновки

Наведено дані просторового розподілу електронної густини, частот коливань атомів, ІЧ та КР спектрів для комплексу $[P_2S_6]^{4-}$. За результатами роботи спостерігається добре узгодження розрахованих ІЧ та КР спектрів іона з експери-

ментальними спектрами кристалів $Sn_2P_2S_6$ та $Pb_2P_2S_6$.

Розрахунок здійснено при технічній підтримці проекту УНТЦ №576. Автор висловлює подяку професору Різаку В.М. за допомогу під час виконання роботи та с.н.с. Руцанському К.С. за запропоновану методику розрахунку.

Література

1. Ю.М.Высочанский, В.Ю.Сливка, *Сегнетоэлектрики семейства $Sn_2P_2S_6$. Свойства в окрестности точки Лифшица* (Вища школа, Львов, 1991).
2. M.W.Schmidt, K.K.Baldrige, 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.Montgomery, *J. Comput. Chem.* **14**, 1347 (1993).
3. <http://www.hyper.com/>
4. В.М.Різак, І.М.Різак, Д.Г.Семак, *Функціональні халькогенідні напівпровідники* (Закарпаття, Ужгород, 2001.).
5. R.Krishnan, J.S.Binkley, R.Seeger, J.A.Pople, *J.Chem.Phys.* **72**, 650 (1980).
6. H.Bürger, H.Falius, *Z. anorg. und allgem. Chemie.* **363**, 24 (1968).
7. Д.М.Берча, Ю.В.Ворошилов, В.Ю.Сливка, И.Д.Туряница, *Сложные халькогениды и халькогалогениды*. (Вища школа, Львов, 1983.).

AB INITIO CALCULATION OF VIBRATIONAL SPECTRA OF $[P_2S_6]^{4-}$ STRUCTURAL COMPLEXES IN $Sn_2P_2S_6$ TYPE CRYSTALS

V.V. Maslyuk

Uzhhorod National University,
54, Voloshina st., Uzhhorod, 88000
e-mail: maslyuk@univ.uzhgorod.ua

The calculated data on the spatial distribution of electronic density, atom vibration frequencies, infrared (IR) and Raman spectra for $[P_2S_6]^{4-}$ structural complex are presented. Good matching of the calculated and experimental data for the frequencies and intensities of the IR and Raman spectra for $Sn_2P_2S_6$, $Pb_2P_2S_6$ crystals is found.