

# AB INITIO РОЗРАХУНКИ ЕЛЕКТРОННИХ І КОЛИВАЛЬНИХ СПЕКТРІВ СЕГНЕТОЕЛЕКТРИЧНИХ КРИСТАЛІВ $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$

Різак І.М.<sup>1</sup>, Чобаль О.І.<sup>2</sup>, Різак В.М.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Дніпропетровський національний університет, Дніпропетровськ, пров. Науковий, 5

<sup>2</sup>Ужгородський національний університет, Ужгород, вул. А.Волошина, 54  
rizak@univ.uzhgorod.ua

У рамках неемпіричного методу МО LCAO Хартрі – Фока – Рутаана проведено *ab initio* розрахунки геометричної структури, електронних та коливальних спектрів для модельних кластерів кристалів  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ : аніона  $[\text{P}_2\text{S}_6]^{4-}$  та молекули  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ . Аналіз отриманих результатів свідчить про те, що в умовах оптимізації геометрії розглядувані моделі зберігають топологію кристала  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ , а розраховані значення частот і геометричних параметрів відтворюють відповідні експериментальні результати.

## Вступ

Гексагіодифосфати двовалентних металів мають важливе практичне значення і характеризуються наявністю кількох поліморфних форм, переходи між якими можуть викликатися термо- і фотоефектами і супроводжуються змінами в структурі, які можна зареєструвати за виглядом коливальних спектрів. Ці сполуки останнім часом є предметом багаточисельних досліджень [1-4].

Отримані результати та їх інтерпретація, безумовно, сприяли розумінню причин нестійкості кристалічної ґратки і виникненню сегнетоелектричних ефектів в досліджуваних кристалах. Поряд з цим залишається багато не вирішених питань. Зокрема питання про тип фазового переходу в сегнетоелектрику  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  і досі є відкритим.

Ефективним шляхом детального вивчення подібних проблем [5-7] є використання розрахункових методів фізики твердого тіла та квантової хімії. Останнім часом особливо актуальними стали *ab initio* дослідження атомних властивостей різних конденсованих систем [8, 9]. Передусім це пов'язано з тим, що застосування сучасних квантовохімічних методів у фізиці твердого тіла дозволяє вивчати ближній порядок розташування атомів і молекул в реальних кристалах, аналізувати властивості породжені ним і, відповідно,

отримувати результати, інтерпретація яких може бути суттєвим доповненням до картини структурних фазових переходів в досліджуваних кристалах.

Таким чином, метою даної роботи є першопринципні розрахунки просторової рівноважної геометричної структури та електронної будови, інфрачервоних коливальних спектрів та спектрів комбінаційного розсіювання світла сегнетоелектричних кристалів  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ .

## Методика розрахунків

Розрахунки повної енергії, просторової рівноважної структури, інфрачервоних коливальних спектрів та спектрів комбінаційного розсіювання світла досліджуваних кластерів проводились у рамках обмеженого методу Хартрі – Фока (RHF) [10] із використанням версії PC GAMESS [11] комплексу квантово-хімічних програм GAMESS (US) [12]. Вплив кореляційних ефектів не враховувався. Всі розрахунки проводилися із використанням двоекспоненціального базисного набору 3-21++G\*\* зі стандартного базисного набору Попла та накладанням дифузної і поляризаційної функцій.

Повні густини електронних станів отримано наступним чином. Будується енергетичний спектр комплексу, де кожна молекулярна орбіталь представляється у вигляді лінії. Інтенсивність всіх ліній

приймається рівною 1. Потім кожна лінія замінюється гаусовим розподілом з напівшириною на напіввисоті рівною 0,4 eV [9] і інтенсивності всіх розподілів при кожному значенні енергії додаються. При побудові парціальної густини станів атомних орбіталей інтенсивність кожної лінії, відповідної молекулярної орбіталі, приймається рівною сумі квадратів коефіцієнтів при атомних орбіталях в розкладі МО LCAO (молекулярна орбіталь як лінійна комбінація атомних орбіталей) цієї молекулярної орбіталі.

Далі алгоритм побудови парціальної густини станів аналогічний побудові повної густини станів. Вказаний алгоритм реалізований в програмному комплексі Spectra Builder 2.4 [13].

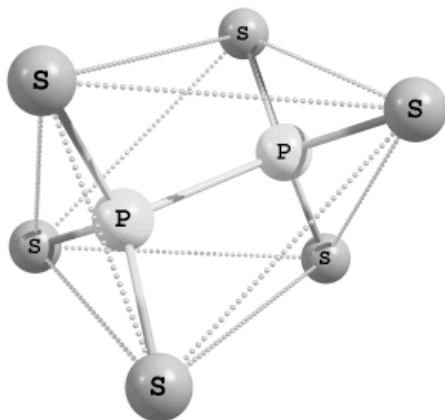


Рис.1 Аніон  $[P_2S_6]^{4-}$

### Результати та їх обговорення

Для *ab initio* розрахунків просторової рівноважної геометричної структури та електронної будови, інфрачервоних коливальних спектрів та спектрів комбінаційного розсіювання кристалів  $Sn_2P_2S_6$  вибрано наступні кластерні моделі: аніон  $[P_2S_6]^{4-}$  (рис.1) та молекулу  $Sn_2P_2S_6$  (рис.2).

Результати розрахунків рівноважної геометричної структури (довжин зв'язків та значень валентних кутів) досліджуваних кластерів та порівняння з експериментальними даними [4] представлено в таблицях 1 і 2

Аналіз отриманих результатів показує, що відхилення оптимізованих значень міжатомних відстаней  $P - P$  від експериментальних для різних кластерів складає 0,7% — 8,7%; для довжин зв'язків  $P - S$  відхилення становить 0,1% — 3,8%; для  $Sn - S - 3,7%$ . Очевидно, вказана похибка пояснюється малими розмірами кластерів та наявністю обірваних хімічних зв'язків.

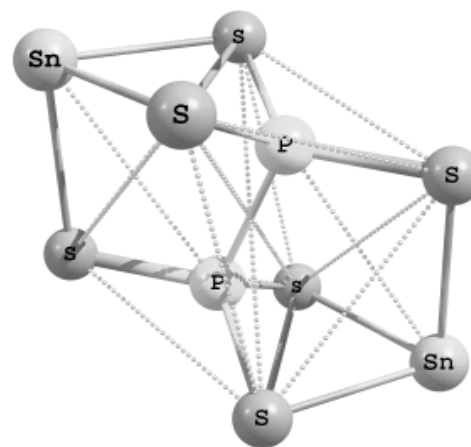


Рис. 2. Молекула  $Sn_2P_2S_6$

В даній роботі проведено розрахунок електронної структури для досліджуваних модельних кластерів кристалів  $Sn_2P_2S_6$ . Результати розрахунків парціальних і повної густини електронних станів аніона  $[P_2S_6]^{4-}$  наведено на рис. 3. Як видно з рисунка електронні стани кластера  $[P_2S_6]^{4-}$  формуються переважно з електронних рівнів сірки. При цьому найбільший вклад рівнів сірки у повну густину станів аніона спостерігається у зоні провідності.

На рис. 4 наведено розподіл електронних рівнів валентної зони кластера  $Sn_2P_2S_6$ . Аналогічно як і у випадку з аніоном найбільший вклад в густину електронних станів молекули  $Sn_2P_2S_6$  дають атомні рівні сірки.

Наведене на рис. 5 порівняння повних густин станів аніона і молекули вказує на відносне зміщення електронних рівнів. Це говорить про наявність сильного іонного зв'язку між катіоном  $Sn^{2+}$  і аніоном  $[P_2S_6]^{4-}$ .

Таблиця 1. Рівноважні міжатомні відстані

Міжатомна від- стань, Å	Аніон $[P_2S_6]^{4-}$	Молекула $Sn_2P_2S_6$	Експеримент[4]
<b>Sn — S</b>	—	2.6286 – 2.7129	2.76 – 3.26
<b>P — S</b>	2.0593	2.0111 – 2.0327	2.01 – 2.03
<b>P — P</b>	2.3916	2.2171	2.20

Таблиця 2 Рівноважні валентні кути

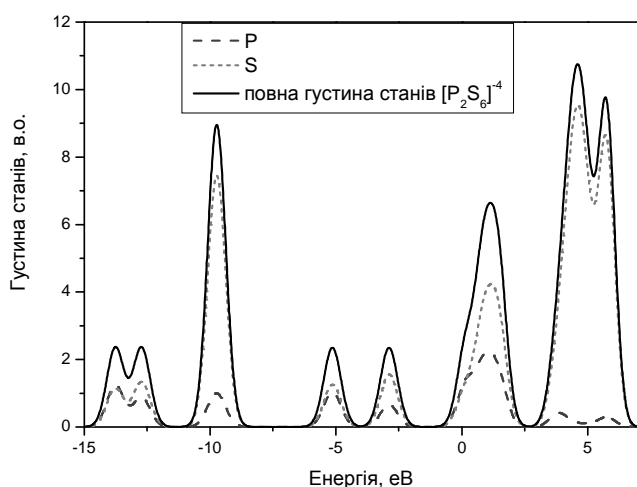
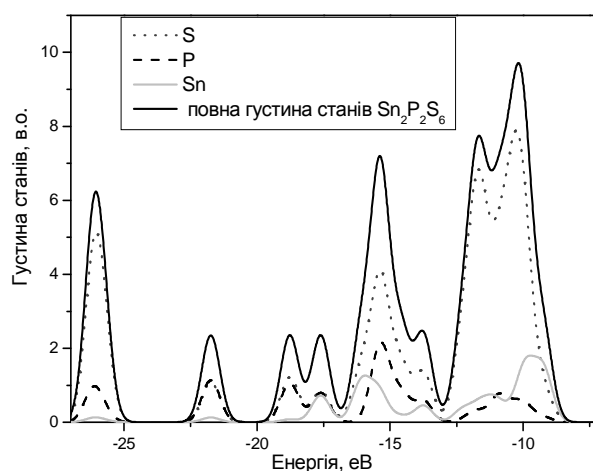
Валентні кути, град.	Аніон $[P_2S_6]^{4-}$	Молекула $Sn_2P_2S_6$	Експеримент[4]
<b>S — Sn — S</b>	—	75.56 – 87.84	66.1 – 95.9
<b>S — P — S</b>	111.07 – 111.10	104.79 – 118.47	108.6 – 115.7
<b>S — P — P</b>	107.80 – 107.81	103.97 – 105.34	103.1 – 107.5

Однак детальний аналіз парціальних густин станів приведених кластерів також вказує на розщеплення електронних рівнів атомів сірки і фосфора, що свідчить про наявність ковалентного зв'язку в розглядуваних кластерах. Таким чином, досліджувані кристали тіогіподифосфату олова можна віднести до іонно – ковалентних сполук.

В даній роботі проведено також розрахунки коливальних спектрів досліджуваних кластерів. Зокрема на рис.6 представлено розраховані інфрачервоні коли-

вальні спектри молекулярних моделей кристалів  $Sn_2P_2S_6$ .

На рис. 7 наведено порівняння розрахованого для аніона  $[P_2S_6]^{4-}$  і експериментально отриманого [14] для кристалу  $Sn_2P_2S_6$  спектрів комбінаційного розсіювання світла. Як видно з рисунку, лінії розрахованого спектру є значно зміщеними у бік вищих частот. Це пояснюється зарядженістю кластера, оскільки наявність заряду у системи можна представити поміщенням її у зовнішнє електричне поле, яке зміщує спектральні лінії.

Рис. 3. Повна густина електронних станів аніона  $[P_2S_6]^{4-}$  та парціальні вклади атомів сірки і фосфораРис. 4. Повна густина електронних станів кластера  $Sn_2P_2S_6$  та парціальні вклади атомів сірки, фосфора і олова

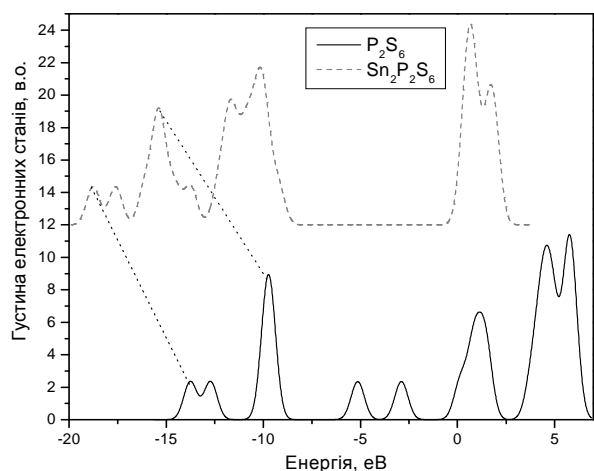


Рис. 5. Порівняння повної густини електронних станів структурних кластерів кристалів  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$

Аналогічне порівняння спектрів КРС для молекули  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  наведено на рис.8. Видно, що кластер у вигляді молекули забезпечує непогане узгодження з експериментом як у випадку дослідження просторової геометричної структури, так і при розрахунку коливальних спектрів.

Аналіз отриманих результатів показує, що коливанням частотою до  $55\text{ см}^{-1}$  відповідає коливання цілої молекули; в межах  $110 - 234\text{ см}^{-1}$  — деформація цієї молекули, а в інтервалі  $259 - 679\text{ см}^{-1}$  деформація аніона  $[\text{P}_2\text{S}_6]^{4-}$  відносно каркасу з атомів олова.

### Висновки

Таким чином, в даній роботі за допомогою кластерних *ab initio* розрахунків

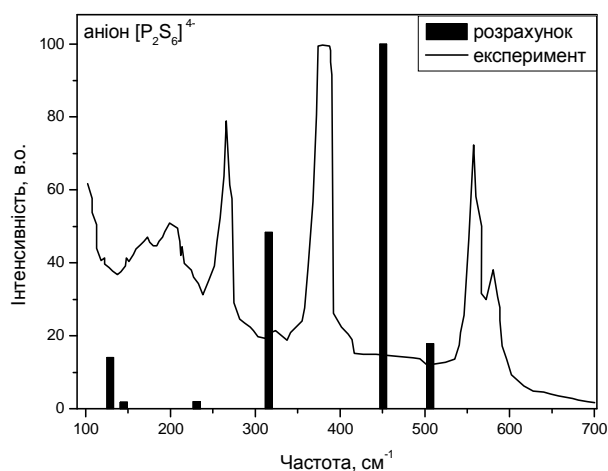


Рис. 7. Порівняння розрахованого для аніону  $[\text{P}_2\text{S}_6]^{4-}$  і експериментального [14] спектрів КРС.

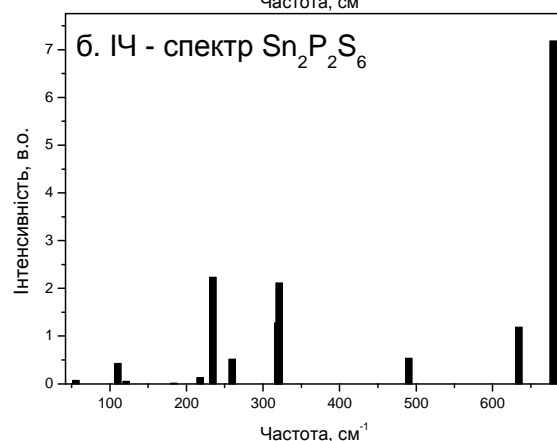
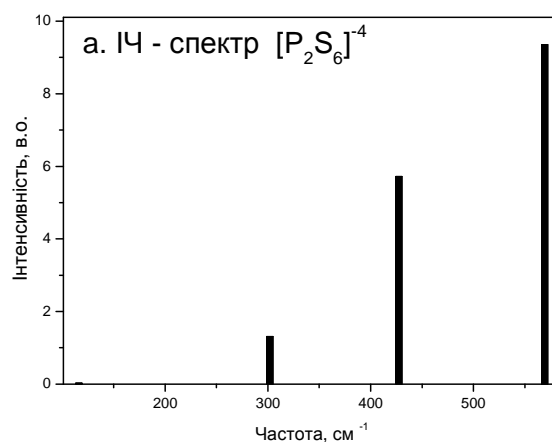


Рис. 6. Коливальний ІЧ – спектр кластерів кристалів  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ : а — розрахунок для аніона  $[\text{P}_2\text{S}_6]^{4-}$ ; б — розрахунок для молекули  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ .

вивчено просторову та електронну структуру, а також коливальні спектри кластерів кристалів  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ : аніона  $[\text{P}_2\text{S}_6]^{4-}$  та молекули  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ . Показано, що найменшим кластером, за допомогою якого можна вивчати фізико-хімічні властивості кристалу тіогіподифосфату олова, є моле-

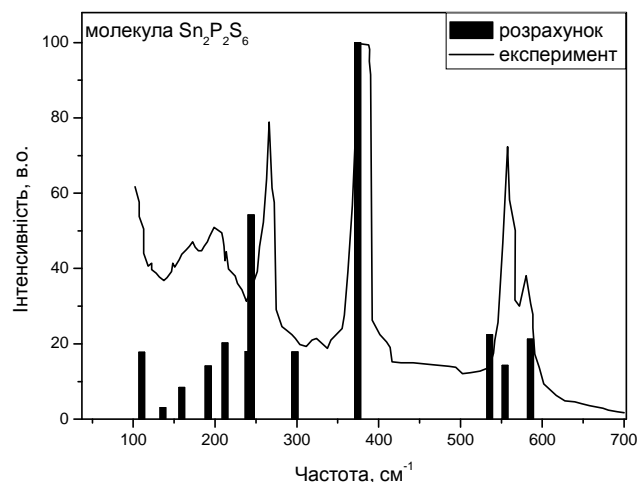


Рис.8. Порівняння розрахованого для молекули  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  і експериментального [14] спектрів КРС.

кула  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ . Аналіз просторової і електронної структури розглянутих молекулярних моделей кристалів  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  дозволяє віднести їх до іонно-ковалентних сполук; а у відповідному кристалі виділити іонну та катіонну підґратки. На основі проведених розрахунків інфрачервоних

коливальних спектрів та спектрів комбінаційного розсіювання світла кластерів кристалів  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  показано, що розраховані значення частот коливань помітної інтенсивності лежать в межах  $56 - 679 \text{ см}^{-1}$ , що добре узгоджується з результатами експерименту.

#### Література:

1. Семак Д.Г., Різак В.М., Різак І.М. Фото– термоструктурні перетворення халькогенідів.–Ужгород: Закарпаття, 1999. — 392 с.
2. Різак В.М., Різак І.М.Семак Д.Г. Функціональні халькогенідні напівпровідники.—Ужгород: Закарпаття, 2001. — 152 с.
3. Высочанский Ю.М., Сливка В.Ю. Сегнетоэлектрики семейства  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ . Свойства в окрестности точки Лифшица.— Львов, 1994.— 264 с.
4. Ворошилов Ю.В., Сливка В.Ю. Аноксидные материалы для электронной техники. Львов, 1989.
5. I. Tupitsyn, A. Deineka, V. Trepakov, L. Jastrabik, S. Kapphan. Li-Doping Effect on the Energy Structure of  $\text{KTaO}_3$ // *Ferroelectrics*.— 2000.— V. 237.— P. 9-16.
6. О.Е. Квятковский. О природе сегнетоэлектричества в твердых растворах  $\text{Sr}_{1-x}\text{A}_x\text{TiO}_3$  и  $\text{KTa}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$ // ФТТ.— 2002.— Т.44.— №6.— С.1087 – 1095.
7. О.Е. Квятковskii, F. Karadag. Cluster *ab initio* modeling of local lattice instability in relaxorferroelectrics//ФТТ.— 2004.— V.46.— №9.— P.1663 – 1667.
8. А.В. Немухин, Б.Л. Григоренко, А.А. Грановский. Молекулярное моделирование с программой PC GAMESS: от двухатомных молекул до ферментов//Вест. Моск. Ун-та. Сер.2. Химия.— 2004.— Т.45.— №2. — С.75-102.
9. Т.А. Романова, П.О. Краснов. Теория и практика компьютерного моделирования нанообъектов: справочное пособие. – Красноярск: ИПЦ КГТУ, 2002. – 223 с.
10. C.J.Roothaan. New Developments in Molecular Orbital Theory// *Rev. Mod. Phys.*— 1951.— Vol.23.— P.69-89.
11. А.А.Granovsky. <http://classik.chem.msu.ru/gran/gamessindex.html>
12. M.W.Schmidt, K.K.Baldrige, J.A.Boatz. General atomic and molecular electronic structure system// *J. Comput. Chem.*— 1993.— V. 14.— P. 1347-1363.
13. Е. В. Бесогонов. <http://g-tools.narod.ru>.
14. А.А. Бокотей, В.М. Різак та ін. Температурна залежність м'яких фононних спектрів в  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  // УФЖ.— 1997.— Т.42.— №1.—С.55 – 62.

# ***AB INITIO* CALCULATION OF ELECTRONIC AND VIBRATIONAL SPECTRA OF $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ FERROELECTRIC CRYSTALS**

**Rizak I.M.<sup>1</sup>, Chobal O.I.<sup>2</sup>, Rizak V.M.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Dnipropetrovsk National University, Dnipropetrovsk, Ukraine

<sup>2</sup>Uzhgorod National University, Uzhgorod, Ukraine, *rizak@univ.uzhgorod.ua*

In this paper, using the restricted Hartree-Fock (RHF) method the quantum-mechanical calculations of equilibrium structure, electron structure, infrared vibrational spectra and Raman spectra for structural units of the  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  crystals: the  $[\text{P}_2\text{S}_6]^{4-}$  anion and the  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  molecule have been carried out. The results obtained testify that in conditions of geometry optimization the molecular model under study keep the topology of the modeled crystal  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ , while calculated frequency and geometric parameters values are close to relevant experimental ones for the crystal.