

УДК 544.18

Comparison of the Quantum-Chemical Models for the Calculation of Spectroscopic Properties of GeO

Vladimir V. Turovtsev, Yuriy D. Orlov,
Mamikon Y. Gavalyan and Ivan A. Kaplunov*
Tver State University
33 Zhelyabova, Tver, 170100, Russia

Received 19.04.2015, received in revised form 09.07.2015, accepted 12.15.2015

Calculations are made of the gaseous GeO valent oscillation frequency in different quantum-mechanical models. Collation with experiment is given. A correlation is found between the calculated values of $\nu(\text{Ge-O})$ relations with harmonic oscillation frequency. The parameters of the linear regression "harmonic frequency – bond length" are obtained. Calibration of the quantum-chemical methods for the calculation of GeO properties is carried out.

Keywords: germanium, quantum calculations, oxygen in germanium, "structure–property" correlation.

DOI: 10.17516/1999-494X-2015-8-8-1056-1062.

Сравнение квантово-химических моделей расчета спектроскопических свойств GeO

В.В. Туровцев, Ю.Д. Орлов,
М.Ю. Гавалян, И.А. Каплунув
Тверской государственный университет
Россия, 170100, Тверь, Желябова, 33

В статье проведен расчет частоты валентного колебания газообразного GeO в различных квантово-химических моделях. Проведено сопоставление с экспериментом. Найдена корреляция между расчетными значениями длины связи $r(\text{Ge-O})$ и гармонической частотой колебания. Получены параметры линейной регрессии «гармоническая частота–длина связи». Проведена калибровка квантово-химических методов по расчету свойств GeO.

Ключевые слова: германий, квантовый расчет, кислород в германии, корреляции «строение–свойство».

Введение

Развитие элементной базы промышленности, связанной с электроникой, микроэлектроникой, фотоникой, требует получения и использования чистых, особо чистых веществ, а также совершенных кристаллических материалов. Кристаллический германий используется в полупроводниковой электронике при изготовлении элементов микросхем, отдельных радиоэлектронных компонентов, в качестве фотоприемников, как детекторный материал для ионизирующих излучений [1, 2]. Германий широко применяют в инфракрасной оптике в качестве материала линз и окон, в акустооптике – при изготовлении модуляторов инфракрасного диапазона [3, 4]. Как подложечный и одновременно функциональный материал германий используют для производства солнечных элементов с высоким КПД [2].

В ряде случаев возможно использование кристаллов без особых требований к структуре (оптический германий), но высокую чистоту и совершенную структуру должен иметь детекторный германий, а подложки для фотоэлектрических преобразователей, в свою очередь, должны иметь низкую плотность структурных дефектов. Возникновение дефектов кристаллической структуры происходит по различным причинам, основная из которых тепловые условия выравнивания (как следствие – термоупругие напряжения). Одновременно существенное влияние на получение бездислокационного германия и особоочищенного германия оказывает присутствие кислорода в растущем кристалле. Кислород в германии определяет динамику образования дислокаций, микродефектов, термодоноров, влияет на время жизни неравновесных носителей заряда; на кислородных облаках, активированных легирующей примесью, происходит рассеяние излучения [5-7].

Анализ состояния кислорода в кристаллическом германии и оценка его влияния на свойства материала представляет собой актуальную задачу. Решение данной задачи следует искать в виде построения сначала классической (феноменологической), а потом и квантовой моделей сорбции и десорбции кислорода кристаллами.

Корректное описание физических явлений должно опираться на некоторую основу в виде физико-математической модели. Постановка и проведение эксперимента по изучению поведения кислорода в германии – довольно сложная и затратная процедура [5-7]. Поэтому желательно, с одной стороны, предварять все предполагаемые измерения теоретическим прогнозом, а с другой – подтверждать возникающие в результате исследований гипотезы теоретическими (в том числе численными) построениями. Целью настоящей работы была как оценка частоты валентного колебания в газообразном GeO в различных квантово-химических моделях (набор метод/базис), так и калибровка этих квантово-химических моделей.

Анализ частоты валентного колебания и длины связи оксида германия

Моделирование термодинамических свойств веществ (температурный сдвиг энтальпии $H_T^0 - H_0^0$, температурный сдвиг свободной энергии Гиббса $G_T^0 - H_0^0$, энтропия S^0 , теплоемкость C_p^0 , энтальпия $\Delta_f H_T^0$ и свободная энергия Гиббса $\Delta_f G_T^0$ образования из простых веществ) в приближении разделения движений приводит к представлению этих свойств в виде суммы составляющих (вкладов). В таком формализме основную погрешность в итоговое значение свойства вносят электронное (полная электронная энергия) и колебательные движения.

Вклад последнего движения зависит от геометрического строения соединения, массы атомов, частот колебаний и температуры. Ранее нами было проведено сравнение ошибок различных квантово-химических наборов метод/базис при воспроизведении длины связи ($r(\text{Ge-O})$) в газообразном оксиде германия [8]. Молекула GeO была использована при калибровке моделей как наиболее простое кислородсодержащее соединение германия. Мы продолжили сопоставлять наиболее известные методы на примере расчета частоты валентного колебания связи ($\omega(\text{Ge-O})$).

Отобранные из литературных источников частоты валентного колебания связи $\omega(\text{Ge-O})$ сведены в табл. 1 и 2. Спектр газообразного оксида германия содержит большое количество линий, которые при повышении температуры сливаются в широкие полосы. Сложность спектра связана с присутствием в природных образцах GeO нескольких изотопов обоих веществ, и в большинстве расчетных спектров была использована комбинация $^{74}\text{Ge}^{16}\text{O}$, соответствующая природному изотопическому составу элементов.

Все рассмотренные нами теоретические частоты (табл. 2 и 3) были найдены в гармоническом приближении (ω_{harm}). Гармоническая частота также может быть получена и при рассмотрении экспериментальных спектров в рамках колебательной теории возмущений. В работе [9] ω_{harm} была положена равной 985.5 см^{-1} . В связи с различием в моделях (гармонический осциллятор – расчет и ангармонический осциллятор – эксперимент) теоретическая ω_{harm} не обязана совпадать с экспериментальной (ω_{exp}), в то же время близость ω_{harm} и ω_{exp} свидетельствует об адекватности выбранного метода. Как следует из табл. 2, наибольшее согласие с экспериментом показали методы CCSD(T), CISD, MP2 и B3LYP. Однако во многих случаях даже для этой простой молекулы расхождение составило до 60 и более см^{-1} .

Ранее [10] было показано, что с увеличением числа базисных функций (n_{bas}) длина валентной связи, как правило, уменьшается, а с улучшением учета межэлектронной корреляции увеличивается. Это ($r = f(n_{\text{bas}})$) неизбежно приводит к зависимости между размером базиса

Таблица 1. Экспериментальные частоты (волновые числа) GeO (ω_{exp}) в разных агрегатных состояниях, см^{-1}

Соединение	[9]	[9] ¹	[14]	[15]	[16]	[17]	[18]	[19] ²	[19] ³	[20] ¹	[21]	[22] ⁴	[23] ⁴
$^{76}\text{Ge}^{18}\text{O}$			924						926				927
$^{74}\text{Ge}^{18}\text{O}$			926					929	928	925			930
$^{73}\text{Ge}^{18}\text{O}$			927										
$^{72}\text{Ge}^{18}\text{O}$			928					931	930	928			932
$^{70}\text{Ge}^{18}\text{O}$			931					934	933	931			935
$^{76}\text{Ge}^{16}\text{O}$			969					973	971				973
$^{74}\text{Ge}^{16}\text{O}$	978	986	971	975,1	985,5			975	973	970			975
$^{73}\text{Ge}^{16}\text{O}$			972					977	975				
$^{72}\text{Ge}^{16}\text{O}$		989	973					978	976	973			978
$^{70}\text{Ge}^{16}\text{O}$		991	976					980	978	975			980
Ge^{16}O^5				966		976	976				977	975.1	975.1

¹ ω_{harm} , ² в твердом Ag, ³ в твердом N₂, ⁴ твердый GeO, ⁵ смесь изотопов Ge.

Таблица 2. Теоретические гармонические частоты (волновые числа) GeO (ω_{harm}), см⁻¹

Метод/базис	ω_{harm}	Метод/базис	ω_{harm}
HF/VTZ	1127 [24]	CCSD(T)/SDB-cc-pVTZ	925 [29]
HF/6-311G**	1141 [23]	CCSD(T)/cc-pVDZ-PP/RECP	930 [28]
HF/DZP	1143 [23]	CCSD(T)/SDB+CPP-pVTZ	931 [29]
HF/SVP	1148 [23]	CCSD(T)/SDB-cc-pVQZ	943 [29]
HF/DZP+f	1166 [23]	CCSD(T)/SDB+CPP-pVQZ	949 [29]
HF/SVP+f	1176 [23]	CCSD(T)/cc-pVTZ-PP/RECP	980 [28]
Dirac-Hartree-Fock/VTZ	1123 [24]	CCSD(T)/cc-pV5Z-DK	980 [28]
PT1/VTZ ¹	1124 [24]	CCSD(T)/cc-pVQZ-PP/RECP	982 [28]
MP2/DZP	944 [23]	CCSD(T)/cc-pV5Z-PP/RECP	982 [28]
MP2/TZVP	944 [14]	CISD/O – 10s6pld/[3s3pld] Ge – 5s5p2d	982 [25]
MP2/6-311G**	953 [23]	B3LYP/6-311G*	993 [27]
MP2/SVP	957 [23]	B3LYP/DZP	1001 [23]
MP2/DZP+f	980 [23]	B3LYP/6-311G**	1006 [23]
MP2/SVP+f	997 [23]	B3LYP/SVP	1010 [23]
B3LYP/6-311++G(d,p)	975 [17]	B3LYP/SVP	1010 [14]
B3LYP/6-311G	976 [26]	B3LYP/DZP+f	1018 [23]
B3LYP/6-311+G(2df, 2pd)	991 [26]	B3LYP/SVP+f	1030 [23]

¹ теория возмущений первого порядка.

и ω_{harm} при использовании одного и того же метода расчета¹ (табл. 2). Поэтому наши расчеты, собранные в табл. 3, были выполнены с разными функционалами DFT, но с одним и тем же декартовым базисом 6-311++G(3df,3pd) 6d 10f.

Оптимизация равновесного строения и поиск ω_{harm} выполнены с помощью программ GAUSSIAN 09 [11]. Расчет гармонических частот ω_{harm} методами функционала плотности с базисом 6-311++G(3df,3pd) представлен в табл. 3. Выбор базиса обоснован в [10, 12]. Как следует из табл. 3, наиболее приемлемые результаты получены с функционалами mPW2PLYP, VSXC, XAlpha, SVWN и B3LYP. Расхождение составило не более 15 см⁻¹, что позволяет использовать найденные величины при расчетах термодинамических свойств газообразного GeO с удовлетворительной точностью [10].

Проведенное исследование (данная работа и [8]) дает возможность оценить применимость различных методов теории функционала плотности (в формализме Кона-Шема) к расчету геометрических и спектроскопических свойств GeO и выбрать среди них наиболее удовлетворяющий критерию согласия с экспериментом. Кроме того, это позволяет дать прогноз по расчету ω_{harm} на основании только геометрических параметров (модель Баджера [13]). Для этого нами была рассмотрена корреляция между ω_{harm} и $r(\text{Ge-O})$ и вычислены параметры линейной регрессии (1) «гармоническая частота-длина связи»:

$$\omega_{harm} = \rho r + b. \quad (1)$$

¹ И с одними и теми же настройками в ключевых словах при выполнении квантово-химических расчетов.

Параметры (1) для полученной совокупности значений найдены дважды (рис. 1):

а) в общем случае (т.е. по данным наших табл. 2 и 3 и табл. 1-3 из [8]) $\rho = -2751.37 \text{ см}^{-1} \times \text{Å}^{-1}$ и $b = 5486 \text{ см}^{-1}$ ($r_{\text{корр}} = -0.846$),

б) только наши расчеты (наша табл. 3 и табл. 3 из [8]) $\rho = -2511.33 \text{ см}^{-1} \times \text{Å}^{-1}$ и $b = 5094 \text{ см}^{-1}$ ($r_{\text{корр}} = -0.966$).

Корреляция между длиной связи и частотой валентного колебания известна для многих соединений [13]. Как правило, эта зависимость обычно не является линейной, однако полученный нами коэффициент корреляции Пирсона ($r_{\text{корр}}$) говорит о линейности $\omega_{\text{harm}} = f(r)$. При этом указанная прямая проходит выше экспериментальной точки (на рисунке отмечена ромбом), т.е. используемые функционалы (в среднем) завышают либо ω_{harm} , либо $r(\text{Ge-O})$. Так, подстановка в (1) экспериментальной длины $r(\text{Ge-O}) = 1.625 \text{ Å}$ приводит к $\omega_{\text{harm}} = 1015 \text{ см}^{-1}$ и $\omega_{\text{harm}} = 1013 \text{ см}^{-1}$ в случаях а) и б) соответственно.

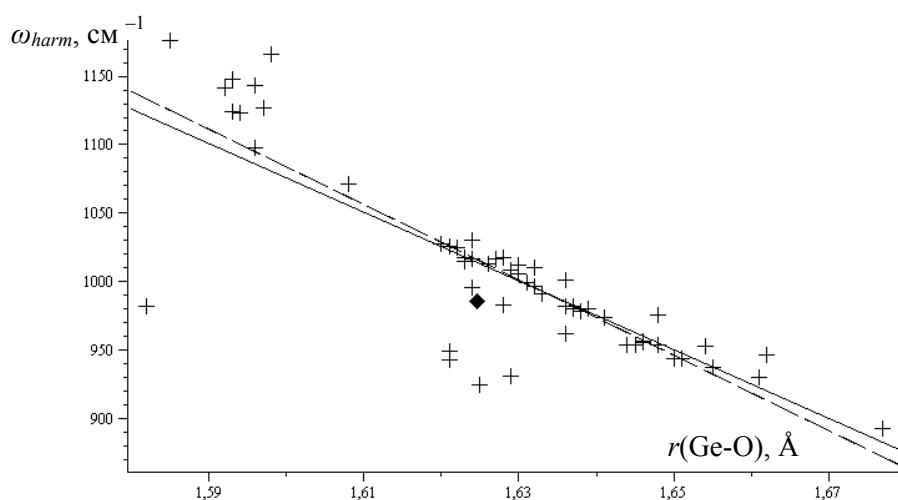


Рис. 1. Корреляционное поле и регрессии «гармоническая частота–длина связи». Сплошная линия построена по данным табл. 3, штриховая линия – по данным табл. 2 (см. в тексте). Ромбом отмечено экспериментальное значение

Таблица 3. Теоретические гармонические частоты (волновые числа) GeO (ω_{harm}), см^{-1}

Метод	ω_{harm}	Метод	ω_{harm}	Метод	ω_{harm}	Метод	ω_{harm}
HFB	893	VSXC	978	B972	1015	BHandHLYP	1071
BLYP	937	XAlpha	983	B98	1017	BHandH	1098
HFS	954	SVWN	996	B3P86	1017	UMP2-FC	947
B2PLYP	954	B3LYP	999	M06	1018	MP2(FULL)	954
BPW91	956	B1LYP	1009	PBE1PBE	1025		
HCTH	962	B971	1012	MPW1PW91	1026		
mPW2PLYP	974	B3PW91	1013	B1B95	1028	ω_{harm} [11]	985,5

Если рассмотреть небольшую окрестность около экспериментальной точки (закрашенный черным ромб на рис. 1), то среди всех использованных моделей стоит выделить SVWN и XAlpha, которые удовлетворительно воспроизводят выбранные нами параметры и могут быть рекомендованы к расчету других свойств GeO. Большую погрешность к одновременному расчету реперных значений дают B972, B3PW91, B1LYP и B3P86. Однако сделанные предварительные выводы нуждаются в дополнительной проверке на геометрических и спектроскопических характеристиках других газообразных соединений германия (например, GeO₂), а затем и при моделировании твердого тела.

Заключение

В работе проведена калибровка квантово-химических моделей по воспроизведению частоты валентного колебания и длины связи в газообразном оксиде германия. Наилучшее согласие с экспериментом и для частоты, и для длины связи показали функционалы SVWN, XAlpha, B972, B3PW91, B1LYP и B3P86, при этом если искать параметры по отдельности, то mPW2PLYP, VSXC, XAlpha, SVWN и B3LYP более точно воспроизводят частоту, а функционалы MB97-2, B972, B3LYP и LDA(SVWN), XAlpha, B3P86, B1B95, B1LYP, B98, B971, B3PW91, MPW1PW91, PBE1PBE, M06 – длину связи.

Авторы выражают благодарность Казанскому государственному технологическому университету за техническую поддержку при проведении расчетов.

Работа выполнена в рамках реализации ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014–2020 годы», соглашение 14.577.21.0004 (RFMEFI57714X0004).

Список литературы

- [1] Sullivan R.M. *Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering Window and Dome Technologies and Materials XI*. “Window and Dome Technologies and Materials XI”, Orlando, FL, 2009, 73020L.
- [2] Claeys Cor L., Simoen E. *Germanium-based technologies: from materials to devices*. Berlin, Elsevier, 2007, 480 p.
- [3] Смирнов Ю. М., Каплунов И. А. *Материаловедение*, 2004, 5, 48-52 [Smirnov Yu.M., Kaplunov I.A. *Materials Science*, 2004, 5, 48-52]
- [4] Каплунов И. А., Колесников А. И., Шайович С. Л., Талызин И. В. *Оптический журнал*, 2005, 72(3), 51-56 [Kaplunov I.A., Kolesnikov A.I., Shaiovich S.L., Talyzin I.V. *Journal of Optical Technology*, 2005, 72(3), 51-56]
- [5] Подкопаев О.И., Кулаковская Т.В., Шиманский А.Ф. и др. *Журнал СВУ. Техника и технологии*, 2013, 6(6), 674-679 [Podkopaev O.I., Kulakovskaia T.V., Shimanskii A.F. et. al. *J. Sib. Fed. Univ. Eng. technol.*, 2013, 6(6), 674-679]
- [6] Подкопаев, О.И., Кулаковская, Т.В., Шиманский, А.Ф., и др. *Журнал СВУ. Техника и технологии*, 2012, 5(6), 631-637 [Podkopaev O.I., Kulakovskaia T.V., Shimanskii A.F. et. al. *J. Sib. Fed. Univ. Eng. technol.*, 2012, 5(6), 631-637]
- [7] Подкопаев О.И., Шиманский А.Ф. *Выращивание монокристаллов германия с низким содержанием дислокаций и примесей*. Красноярск: Сиб. федер. ун-т, 2013. 104 с. [Podkopaev

O.I., Shimanskii A.F. *Growing single crystals of germanium with a low content of impurities and dislocations*, Krasnoyarsk, Sib. Fed. Univ., 2013, 104 p.]

[8] Туровцев В. В., Орлов Ю. Д., Каплунов И. А. *Вестник ТвГУ. Сер. Химическая*, 2015, 2, 12-18 [Turovtsev V.V., Orlov Yu.D., Kaplunov I.A. *Bulletin of the Tver State University, Chemistry*, 2015]

[9] Thompson G. A., Maki A. G., Weber A. *J. Mol. Spectr.*, 1986, 116, 136-142.

[10] Туровцев В.В. *Дисс ... д-ра. физ.-мат. наук*. Тверь: ТвГУ. 2014. 373 с. [Turovtsev V.V. *Doctor's dissertation of physical and mathematical sciences*, Tver State University, 2014, 373 p.]

[11] Frisch M.J. et al. *Gaussian 09, Revision C.01*, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2010.

[12] Орлов М.Ю., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д. *Вест. Башкир. ун-та*, 2008, 13(3/1), 758-760 [Orlov M.Iu., Turovtsev V.V., Orlov Yu.D. *Bulletin of Bashkir University*, 2008, 13(3/1), 758-760]

[13] Тюлин В.И. *Колебательные и вращательные спектры многоатомных молекул*. М.: Изд-во МГУ, 1987, 204 с. [Tiulin V.I. *Vibrational and rotational spectra of polyatomic molecules*, Moscow State University, 1987, 204 p.]

[14] Hassanzadeh P., Andrews L. *J. Phys. Chem.*, 1992, 96(15), 6181 – 6185.

[15] Friesen M., Junker M., Schnoeckel H. *J. Chem. Phys.*, 2000, 112(4), 1782-1784.

[16] Huber K., Herzberg G. *Molecular Spectra and Molecular Structure*. 4. Princeton, Van Nostrand, 1979.

[17] Teng Y.-L., Jiang L., Han S., Xu Q. *J. Phys. Chem.*, 2007, 111(28), 6225-6231.

[18] Nefedov O. M. *Pure and Appl. Chem.*, 1991, 63, 231-242.

[19] Ogden J. S., Ricks M. J. *J. Chem. Phys.*, 1970, 52, 352-357.

[20] Withnall R., Andrews L. *J. Phys. Chem.*, 1990, 94. P. 2351-2357.

[21] Boganov S. E., Faustov V. I., Khabashesku V. N., Kerzina Z. A., Kagramanov, N. D., et al. *Rus. Chem. Bul.*, 1993, 42(4), 663-671.

[22] Zhou M., Shao L., Miao L. *J. Phys. Chem.*, 2002, 106(27), 6483-6486.

[23] Zumbusch A., Schnoeckel H. *J. Chem. Phys.*, 1998, 108(19), 8092-8100.

[24] Dyllal K. G. *J. Chem. Phys.*, 1993, 98(3), 2191-2197.

[25] Igel-Mann G., Stoll H., Preuss H. *Mol. Phys.*, 1988, 65, 1329-1336.

[26] Johnson J.R. Tobias, Panas I. *Chem. Phys.*, 1999, 249(2-3), 273-303.

[27] Lin C.-L., Su M.-D., Chu S.-Y. *Chem. Phys.*, 1999, 249(2-3), 145-160.

[28] Peterson K. A. *J. Chem. Phys.*, 2003, 119(21), 11099-11112.

[29] Martin J. M. L., Sundermann A. *J. Chem. Phys.*, 2001, 114(8), 3408-3420.