

УДК: 544.18

ПОИСК ОПТИМАЛЬНОГО КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОГО МЕТОДА РАСЧЕТА ГЕОМЕТРИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ СОЕДИНЕНИЙ ГЕРМАНИЙ–КИСЛОРОД

В.В. Туровцев, Ю.Д. Орлов, И.А. Каплунов

Тверской государственный университет
Управление научных исследований

Проведен анализ различных квантово-химических методов расчета длины связи Ge–O. Наилучшие результаты получены с использованием функционалов MB97-2, B972, B3LYP и LDA(SVWN), XAlpha. B3P86, B1B95, B1LYP, B98, B971, B3PW91, MPW1PW91, PBE1PBE, M06.

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

Квантово-механический поиск физико-химических свойств соединения всегда начинается с оптимизации его равновесного строения. К настоящему времени в арсенале квантовой химии накоплено значительное число моделей и методов, позволяющих рассчитывать геометрические параметры молекул с той или иной точностью. Однако часть из них применима к структурам, состоящим только из 5–7 атомов, другие позволяют изучать кластеры из сотен и тысяч атомов, но точность таких расчетов невелика.

Германий применяется в различных областях науки и техники, используется для изготовления приборов, узлов и элементов в оптике, полупроводниковой технике различного назначения, фотонике. В основном для большинства практических применений пригодны монокристаллы только с низким содержанием посторонних примесей. Кристаллы для детекторов ионизирующих излучений, для приемников инфракрасного излучения требуют концентрацию электроактивных примесей не более 10^{10} см⁻³; германий для применения в электронике, оптике, акустооптике легируют специально, концентрация легирующей электроактивной примеси составляет 10^{13} см⁻³ и выше. При этом в германии всегда содержатся фоновые примеси, такие, как кислород (концентрация которого может достигать 10^{17} см⁻³), углерод, азот и др., попадающие в кристалл из материалов оснастки, атмосферы, деталей установки. Несмотря на то что кислород в германии является электронейтральной примесью и не влияет непосредственно на электропроводность полупроводника, наличие кислорода приводит к образованию дислокаций, микродефектов, термодоноров, влияет на время жизни неравновесных носителей заряда [1]. Одной из причин,

обуславливающих сложности получения бездислокационного германия, является именно внедрение кислорода [2].

Расчеты молекулярных кластеров и объемных кристаллических тел требуют использования оптимального набора метод/базис (в обозначениях Д. Попла [3]), воспроизводящего геометрию изучаемого объекта с приемлемой точностью. То есть погрешность длин связей должна быть не более 0.01 Å, а валентных углов и двугранных углов не более 5 и 10 градусов соответственно. Все последующие расчеты свойств проводятся, уже опираясь на найденную структуру. Отклонения на большую величину в исходной геометрии обычно приводят к существенным расхождениям в таких параметрах, как частоты колебаний, дипольный момент, полная электронная энергия, энтропия, энтальпия, свободная энергия и др.

Наиболее популярные и часто используемые модели можно условно разделить на основанные на приближении Хартри-Фока (*ab initio*) и методы теории функционала плотности (DFT в формализме Кона-Шема). При этом первые требуют более производительных компьютерных систем. Как правило, с большинством методов, учитывающих электронную корреляцию, можно добиться приемлемых результатов, последовательно увеличивая базис. Здесь основным ограничителем служит ресурсоемкость расчетов. С увеличением числа базисных функций время счета резко возрастает, поэтому, ориентируясь на дальнейшее применение найденного набора метод/базис к большим многоатомным соединениям, исследователь должен ограничиваться средними и умеренно расширенными базисами. Однако и для таких базисов метод взаимодействующих кластеров (СС) и конфигурационное взаимодействие (СI) часто требуют существенного упрощения модели, например, перехода к псевдопотенциалам. Поэтому основным инструментом в подобных исследованиях служат методы DFT, а пост-хартрифовские расчеты играют роль образцовых, на которые следует ориентироваться при отсутствии экспериментальных данных.

Из всего вышесказанного следует, что изучение поведения атомов кислорода в кристаллах германия требует предварительной калибровки известных методов на менее требовательных задачах. Наиболее простым соединением, где можно провести оценку воспроизводимости геометрических параметров, является оксид германия GeO. Эта молекула неоднократно была объектом экспериментальных и теоретических изысканий, поэтому нами на первом этапе был проведен обзор известных литературных данных (см. табл. 1 и 2), а на втором, выполнен расчет длины связи $r(\text{Ge}-\text{O})$ с различными функционалами DFT. Все выбранные из литературы модели были распределены по двум таблицам, согласно указанному выше разделению моделей.

Таблица 1

Длина связи в газообразном оксиде германия, найденная методами *ab initio*

метод/базис	$r(\text{GeO}), \text{Å}$	$\Delta, \text{Å}$	метод/базис	$r(\text{GeO}), \text{Å}$	$\Delta, \text{Å}$
HF/6-311G**	1,592 [4]	-0,033	CCSD(T)/cc-pDVQZ-(d)	1,627 [10]	0,002
HF/6-311+G(2df)	1,592 [5]	-0,033	CCSD(T)/cc-pVDZ-PP/RECP	1,661 [11]	0,036
HF/SVP	1,593 [4]	-0,032	CCSD(T)/cc-pVTZ-PP/RECP	1,639 [11]	0,014
HF/SVP+f	1,585 [4]	-0,040	CCSD(T)/cc-pVQZ-PP/RECP	1,637 [11]	0,012
HF/DZP	1,596 [4]	-0,029	CCSD(T)/cc-pV5Z-PP/RECP	1,636 [11]	0,011
HF/DZP+f	1,598 [4]	-0,027	CCSD(T)/cc-pV5Z-DK	1,637 [11]	0,012
HF/VTZ	1,597 [6]	-0,028	CCSD(T)/SDB-cc-pVTZ	1,638 [10]	0,013
Dirac-Hartree-Fock/VTZ	1,594 [6]	-0,031	CCSD(T)/SDB-cc-pVQZ	1,630 [10]	0,004
PT1/VTZ (first order perturbation theory)	1,593 [6]	-0,032	CCSD(T)/cc-pVDZ	1,665 [12]	0,040
			CCSD(T)/cc-pVTZ	1,649 [12]	0,024
MP2/6-31G(d)	1,667 [7]	0,042	CCSD(T)/cc-pVQZ	1,649 [12]	0,024
MP2/6-311G**	1,654 [4]	0,029	CCSD(T)/cc-pV5Z	1,648 [12]	0,023
MP2/6-311+G(2df)	1,643 [5]	0,018	CCSD(T)/aug-cc-pVDZ	1,671 [12]	0,046
MP2/SVP	1,646 [4]	0,021	CCSD(T)/aug-cc-pVTZ	1,653 [12]	0,028
MP2/SVP+f	1,632 [4]	0,007	CCSD(T)/aug-cc-pVQZ	1,650 [12]	0,025
MP2/DZP	1,651 [4]	0,026	CCSD(T)/aug-cc-pV5Z	1,648 [12]	0,023
MP2/DZP+f	1,637 [4]	0,012	CCSD(T)/cc-pVDZ-DK	1,665 [13]	0,040
MP2/TZVP	1,650 [8]	0,025	CCSD(T)/cc-pVTZ-DK	1,648 [13]	0,023
CISD/O -10s6pld/[3s3pld], Ge - 5s5p2d	1,582 [7]	-0,043	CCSD(T)/cc-pVQZ-DK	1,648 [13]	0,023
			CCSD(T)/cc-pV5Z-DK	1,647 [13]	0,022
CISD/ECP	1,614 [9]	-0,011	CCSD(T)/cc-pVDZ-PP	1,660 [13]	0,035
CCSD(T)/SDB-cc-pDVTZ	1,625 [10]	0,000	CCSD(T)/cc-pVTZ-PP	1,647 [13]	0,022
CCSD(T)/SDB-cc-pDVQZ	1,621 [10]	-0,004	CCSD(T)/cc-pVQZ-PP	1,646 [13]	0,021
CCSD(T)/SDB+CPP-pVTZ	1,629 [10]	0,004	CCSD(T)/cc-pV5Z-PP	1,646 [13]	0,021
CCSD(T)/SDB+CPP-pVQZ	1,621 [10]	-0,004	CCSD(T)/aug-cc-pVDZ-PP	1,672 [13]	0,047
CCSD(T)/pVTZ-(d)	1,649 [10]	0,024	CCSD(T)/aug-cc-pVTZ-PP	1,652 [13]	0,027
CCSD(T)pVQZ-(d)	1,649 [10]	0,024	CCSD(T)/aug-cc-pVQZ-PP	1,647 [13]	0,022
CCSD(T)/cc-pVTZ-(d)	1,634 [10]	0,009	CCSD(T)/aug-cc-pV5Z-PP	1,646 [13]	0,021
CCSD(T)/cc-pVQZ-(d)	1,628 [10]	0,003	MCY1/cc-pVQZ	1,630 [14]	0,005
CCSD(T)/cc-pDVTZ-(d)	1,629 [10]	0,004	MCY2/cc-pVQZ	1,628 [14]	0,003
эксперимент [15, 16]	1,625	-	эксперимент [15, 16]	1,625	-

В табл. 1 показано, что требуемую погрешность расчета длины связи $r(\text{Ge-O})$ в газовой фазе обеспечивают большие даннинговские базисы, что приводит к неприемлемости подобных расчетов для объемных многоатомных тел. К сожалению, в работе [17] об этом ничего не говорится. Таким образом, уже исходя из полученного результата, требуется переходить к методам функционала плотности (табл. 2).

Т а б л и ц а 2

Длина связи в газообразном оксиде германия, найденная методами теории функционала плотности DFT, Δ – ошибка расчета

метод/базис	R(GeO), Å	Δ , Å	метод/базис	R(GeO), Å	Δ , Å
B3LYP/SVP	1,632 [8]	0,007	B97/6-311+G(2df)	1,601 [5]	-0,024
B3LYP/6-31G(d)	1,647 [7]	0,022	MB97/6-311+G(2df)	1,601 [5]	-0,024
B3LYP/cc-pVQZ	1,634 [14]	0,009	HCTH/6-311+G(2df)	1,637 [5]	0,012
B3LYP/SVP	1,632 [4]	0,007	TPSS/cc-pVQZ	1,643 [14]	0,018
B3LYP/SVP+f	1,624 [4]	-0,001	LSDA/ECP	1,563 [19]	-0,062
B3LYP/DZP	1,636 [4]	0,011	LDA/ECP	1,593 [20]	-0,032
B3LYP/DZP+f	1,628 [4]	0,003	LDA/6-311++G(3df,3pd)	1,627 [20]	0,002
B3LYP/6-311G**	1,630 [4]	0,005	BLYP/SVP	1,655 [4]	0,030
B3LYP/6-311G	1,648 [18]	0,023	BLYP/SVP+f	1,648 [4]	0,023
B3LYP/6-311+G(2df, 2pd)	1,633 [18]	0,008	BLYP/DZP	1,660 [4]	0,035
BPW91/6-31G(d)	1,664 [7]	0,039	BLYP/DZP+f	1,652 [4]	0,027
B3PW91/6-31G(d)	1,642 [7]	0,017	BLYP/6-311G**	1,653 [4]	0,028
LHF/6-311+G(2df)	1,591 [5]	-0,034	BLYP/cc-pVQZ	1,657 [14]	0,032
B972/6-311+G(2df)	1,622 [5]	-0,003	BLYP/6-31G(d)	1,671 [7]	0,046
MB97-2/6-311+G(2df)	1,622 [5]	-0,003	феноменологические расчеты	1,714 [21]	0,089
эксперимент [15, 16]	1,625	-	эксперимент [15, 16]	1,625	-

Как следует из табл. 2, указанной точности можно добиться с использованием функционалов MB97-2, B972, B3LYP и LDA. Таким образом, методы DFT дают возможность получить требуемые геометрические параметры, и, как следствие этого, позволяют выполнить прогноз других физико-химических свойств. Для расширения указанного перечня нами были проведены дополнительные расчеты $r(\text{Ge-O})$ в программе GAUSSIAN 03 [22]. Во всех наборах был использован наибольший поплоский базис 6-311+G(3df, 3pd) с представлением в декартовых функциях 6d 10f (табл. 3). Выбор базиса обоснован в [23; 24].

Длина связи в газообразном оксиде германия, найденная в представленной работе методами теории функционала плотности и теории возмущений в базисе 6-311+G(3df, 3pd) 6d 10f, Δ – ошибка расчета

метод	R(GeO), Å	Δ , Å	метод	R(GeO), Å	Δ , Å
SVWN	1,624	0,000	B972	1,623	-0,001
VSXC	1,638	0,013	B3LYP	1,631	0,007
XAlpha	1,628	0,003	B3PW91	1,626	0,001
HFS	1,645	0,020	MPW1PW91	1,621	-0,003
HCTH	1,636	0,012	PBE1PBE	1,622	-0,003
B3P86	1,624	-0,001	BHandH	1,596	-0,029
HFB	1,677	0,052	BHandHLYP	1,608	-0,016
B1B95	1,620	-0,005	M06	1,623	-0,001
B1LYP	1,629	0,004	B2PLYP	1,648	0,023
BLYP	1,655	0,030	mPW2PLYP	1,641	0,017
B98	1,627	0,003	MP2(FC)	1,662	0,037
B971	1,630	0,005	MP2(FULL)	1,644	0,020
эксперимент	1,625		BPW91	1,646	0,021

Рассмотрение таблиц 2 и 3 позволяет нам рекомендовать для изучения поведения кислорода в германии следующие функционалы: MB97-2, B972, B3LYP и LDA(SVWN), XAlpha. B3P86, B1B95, B1LYP, B98, B971, B3PW91, MPW1PW91, PBE1PBE, M06.

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.

Список литературы

1. Clauws P. // Materials science and Engineering B. 1996. V. 36. P.213–220.
2. Подкопаев О.И., Шиманский А.Ф. Выращивание монокристаллов германия с низким содержанием дислокаций и примесей. Красноярск: Сиб. федер. ун-т. 2013. 104 с.
3. Nehre W.J., Radom L., Schleyer P.v.R., Pople J.A., Ab Initio Molecular Orbital Theory. New York: John Willey & Sons. 1986.
4. Zumbusch A., Schnoeckel H. // J. Chem. Phys. 1998. V. 108. P. 8092 – 8100.
5. Teale A. M., Tozer D. J. // J. Chem. Phys. 2005. V. 122. P. 034101.
6. Dylla K. G. // J. Chem. Phys. 1993. V. 98. P. 2191 – 2197.
7. Igel-Mann G.; Stoll H.; Preuss H. // Mol. Phys. 1988. V. 65. P. 1329 – 1336.
8. Friesen M., Junker M., Schnoeckel H. // J. Chem. Phys. 2000. V. 112. P. 1782 – 1784.

9. Gadiyak G. V., Morokov Yu. N., Mukhachev A. G., Chernov S. V. // J. Struct. Chem. 1981. V. 22. P. 670 – 674.
10. Martin J. M. L., Sundermann A. // J. Chem. Phys. 2001. V. 114. P. 3408 – 3420.
11. Peterson K. A. // J. Chem. Phys. 2003. V. 119. P. 11099 – 11112.
12. Yockel S., Mintz B., Wilson A. K. // J. Chem. Phys. 2004. V. 121. P. 60–77.
13. Yockel S., Wilson A. K. // J. Chem. Phys. 2005. V. 122. P. 174310.
14. Cohen A., Mori-Sanchez P., Yang W. // J. Chem. Phys. 2007. V. 127. P. 034101.
15. Appelblad O., Fredin S., Lagerqvist A. // Physica Scripta, 1983. V. 28, P. 160.
16. Huber K., Herzberg G. Molecular Spectra and Molecular Structure. 4. Van Nostrand: Princeton, 1979.
17. Баканов К. Б., Макарова И. И., Синода В. А., Жмакин И. А. // Экология человека. 2006. № 6. С. 18–24.
18. Johnson J. R. T., Panas I. // Chem. Phys. 1999. V. 249. P. 273 – 303.
19. Ozaki K. // Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics. 2004. V. 69. P. 195113.
20. Hartwigsen C., Goedecker S., Hutter J. // Phys. Rev. B. 1998. V. 58. P. 3641.
21. Chakraborty G. // Eur. Phys. J. D. 2010. V. 59. P. 183 – 192.
22. Frisch M.J., Trucks G.W. et al. // Gaussian 03 (Revision E 0.1 SMP). Gaussian Inc., Pittsburgh PA. 2007.
23. Туровцев В. В. Создание и применение квантовомеханической модели расчета термодинамических свойств веществ в широком интервале температур: дис. ... д-ра. физ.-мат. наук. Тверь: ТвГУ. 2014. 373 с.
24. Орлов М. Ю., Туровцев В. В., Орлов Ю. Д. // Вестн. Башкирского университета. 2008. Т. 13, № 3 (I). С. 758–760.

SEARCH FOR THE OPTIMAL QUANTUM-CHEMICAL METHOD OF GEOMETRIC STRUCTURE CALCULATION OF GERMANIUM-OXYGEN COMPOUNDS

V.V. Turovtsev, Yu.D. Orlov, I.A. Kaplunov

*Tver State University
Department of Research, Tver*

The analysis of various quantum-chemical methods on the bond length calculation in Ge-O was performed. The best results were obtained using functionals MB97-2, B972, B3LYP and LDA (SVWN), XAlpha. B3P86, B1B95, B1LYP, B98, B971, B3PW91, MPW1PW91, PBE1PBE, M06.

Keywords: *germanium, quantum calculation, oxygen in germanium, correlations "structure-property".*

Об авторах:

ТУРОВЦЕВ Владимир Владимирович – доктор физико-математических наук, доцент кафедры общей физики Тверского государственного университета, заведующий кафедрой физики, математики и медицинской информатики

Тверской государственной медицинской академии, *e-mail*: tursma@Tversu.ru

ОРЛОВ Юрий Дмитриевич – доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой общей физики Тверского государственного университета, *e-mail*: Yurij.Orlov@tversu.ru

КАПЛУНОВ Иван Александрович – проректор по научной и инновационной деятельности, заведующий кафедрой прикладной физики, доктор технических наук, профессор; Тверской государственный университет, *e-mail*: Ivan.Kaplunov@tversu.ru