

Д.М. Фреїк<sup>1,2</sup>, Т.О. Парашук<sup>1,2</sup>, В.М. Чобанюк<sup>2</sup>

## Термодинамічні параметри сфалеритних кристалів цинк халькогенідів: квантово-хімічний розрахунок

<sup>1</sup>Фізико-хімічний інститут,

<sup>2</sup>Кафедра фізики і хімії твердого тіла

Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника,  
вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, 76018, Україна, E-mail: [taras-parashchuk@i.ua](mailto:taras-parashchuk@i.ua)

Побудовано кластерні моделі для кристалічного цинк сульфід у кубічній фазі. На підставі результатів неемпіричних квантово-хімічних розрахунків кристалічної структури молекулярних кластерів визначено температурні залежності енергії та ентальпії утворення, потенціалу Гіббса, теплоємностей при сталому тиску та об'ємі, ентропію.

**Ключові слова:** кластерні моделі, квантова хімія, цинк халькогеніди, термодинамічні параметри.

*Стаття постуила до редакції 11.10.2012; прийнята до друку 15.12.2012.*

### Вступ

1. Теорія розрахунку
2. Умови вибору кластерних моделей
  - 2.1. Характеристика кластерних моделей
  - 2.2. Моделі кластерів кристалів цинк халькогенідів для кубічної фази
3. Методика розрахунку термодинамічних параметрів
4. Результати розрахунку та їх обговорення

### Висновки

### Вступ

Головною причиною підвищеного інтересу до напівпровідників типу  $A^{II}B^{VI}$  являється їх широке застосування як в практичній діяльності, так і в модельних дослідженнях. Зокрема, халькогеніди цинку застосовуються в напівпровідниковій і квантовій електроніці – сонячних батареях і детекторах X- і  $\gamma$ -випромінювання, лазерах, приймачах інфрачервоного випромінювання і ін. **Ошибка! Источник ссылки не найден.,Ошибка! Источник ссылки не найден.,Ошибка! Источник ссылки не найден.** Основні робочі характеристики всіх вище перелічених пристроїв визначаються термодинамічними характеристиками. Більше того, знання і контроль температурних залежностей термодинамічних параметрів матеріалів дозволить

створювати нові та удосконалювати уже існуючі прилади.

Через свою кристалічну структуру експериментальні дослідження цинк халькогенідів пов'язані з рядом проблем: високою собівартістю матеріалів, складністю проведення синтезу, відсутністю необхідного устаткування для проведення експерименту. Тому більш використовуваними у даному плані є теоретичні розрахункові дослідження. Між якими щільне місце займають методи комп'ютерної квантової хімії. Це пов'язано з тим, що з кожним днем підвищується потужність електронних обчислювальних машин, збільшується якість алгоритмів розрахунку, що призводить до розширення кола задач, які доступні для дослідження. Збільшується також кількість практичних задач, які вирішуються за допомогою розрахункових методів.

У даній роботі проведені ab initio розрахунки термодинамічних властивостей кристалічного цинк сульфиду у кубічній фазі.

## I. Теорія розрахунку

Застосування квантово-хімічного кластерного підходу до моделювання електронної будови, хімічного зв'язку та термодинамічних характеристик у твердих тілах обумовлене багатьма факторами. Зокрема, такий підхід дає змогу вивчати ближній порядок розташування атомів і молекул у реальних кристалах, аналізувати властивості породжені ним і, відповідно, отримувати результати, інтерпретація яких може бути суттєвим доповненням до існуючих термодинамічних даних у досліджуваних кристалах. З іншого боку, атомні кластери є складовими частинами нових наноструктурних матеріалів, що робить їх об'єктом інтенсивних досліджень з перспективою застосування у майбутніх нанотехнологіях.

Побудова поверхонь потенціальної енергії (ППЕ) представляє найважливішу складову частину комп'ютерного дослідження, оскільки інформація, яка відкривається у детальній картині цих поверхонь для молекулярної системи, дійсно коштує тих серйозних машинних витрат, що неминучі навіть із застосуванням потужної обчислювальної техніки.

Стійким молекулярним формам відповідають тільки ті геометричні конфігурації атомів, які належать областям мінімумів на ППЕ, тобто тим структурам, яким не властивий спонтанний розпад або ізомеризація і вони принципово доступні експериментальному спостереженню. Відповідно, теоретичний аналіз перетворень, в яких може брати участь та чи інша група сполук, повинен починатися з перевірки належності їхніх структур до областей мінімумів ППЕ. Для цього, у точці конфігураційного простору заданої структури, необхідно перевірити виконання наступного співвідношення [4]:

$$\left( \frac{\partial E}{\partial q_1}, \frac{\partial E}{\partial q_2}, \frac{\partial E}{\partial q_3}, \dots, \frac{\partial E}{\partial q_{3N-6}} \right) = (0, 0, 0, \dots, 0) \quad (1)$$

Тобто, перша похідна енергії по всіх координатах повинна дорівнювати нулю. Для того щоб повністю охарактеризувати природу таких екстремальних точок і визначити їх локалізацію на ППЕ системи, необхідно, також, мати дані про кривизну ППЕ у цих точках. Це досягається обчисленням других похідних енергії по всім координатам в області екстремумів. В загальному вигляді набір других похідних енергії утворює матрицю H, яку називають гессіаном:

$$H = \begin{vmatrix} \frac{\partial^2 E}{\partial q_1^2} & \frac{\partial^2 E}{\partial q_1 \partial q_2} & \dots & \frac{\partial^2 E}{\partial q_1 \partial q_{3N-6}} \\ \frac{\partial^2 E}{\partial q_2 \partial q_1} & \frac{\partial^2 E}{\partial q_2^2} & \dots & \frac{\partial^2 E}{\partial q_2 \partial q_{3N-6}} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \frac{\partial^2 E}{\partial q_{3N-6} \partial q_1} & \frac{\partial^2 E}{\partial q_{3N-6} \partial q_2} & \dots & \frac{\partial^2 E}{\partial q_{3N-6}^2} \end{vmatrix} \quad (2)$$

Існують досить ефективні методи оптимізації молекулярної геометрії, які пов'язані з розрахунком градієнтів енергії. Загальна реалізація цих підходів включає розрахунок повного силового поля (повного набору силових констант) молекули і зв'язаних з ними частот молекулярних коливань. Розглянута теорія розрахунків представлена у програмі Firefly, яка використовувалася нами для оптимізації геометрії та розрахунку термодинамічних параметрів.

При експериментальному дослідженні рівноважних станів, термохімії, кінетики реакцій оперують термодинамічними і активаційними параметрами – константами рівноваг і швидкостей, вільними енергіями рівноваг і активації, віднесеними до визначеної температури. Слід відзначити, що енергетичні величини, які були розраховані методами квантової хімії, навіть з врахуванням поправок на енергії нульових коливань, відносяться до температури 0 К. Перехід від градієнтів внутрішніх енергій до термодинамічних величин, тобто співставлення розрахункових і експериментальних даних, можливе лише при наявності структурних характеристик сполук реакції і їх коливальних спектрів, які можна розрахувати, знаючи вид функції ППЕ (1):

$$E(q) = E(q_1, q_2, q_3, \dots, q_{3N-6}) \quad (3)$$

Використовуючи отримані дані, можна за допомогою відомих співвідношень статистичної механіки і термодинаміки отримати функції розподілу і розрахувати енергію і ентальпію утворення, ентропію, енергію Гіббса і теплоємність окремих молекул, іонів і кристалічних структур [5].

У наближенні жорсткої молекули (бар'єри внутрішнього обертання і інверсія значно перевищують kT) можна відзначити, нехтуючи ангармонічність коливань і деякими іншими ефектами, вклади окремих ступенів вільності поступального, обертального і коливального рухів у ентропію S і теплоємність. Інші термодинамічні потенціали визначаються на основі представлених.

$$S = S_{trans.} + S_{rot.} + S_{vib.} \quad (4)$$

$$C = C_{P(trans.)} + C_{P(rot.)} + C_{P(vib.)} \quad (5)$$

Вклади поступальних ступенів вільності обчислені без даних квантово-хімічних розрахунків, так як залежать від зовнішніх впливів (T, P) і маси молекули m:

$$S_{trans} = \frac{5}{3} R \ln T + \frac{3}{2} R \ln m + R \ln \left[ (2\pi)^{\frac{5}{2}} \frac{k^{\frac{5}{2}}}{h^3} \right] + \frac{5}{2} R - R \ln P$$

$$C_{P(\text{trans})} = \frac{5}{2}R \quad (7)$$

Обертальні вклади в ентропію і теплоємність рівні:

$$S_{\text{rot}} = R \left[ \frac{3}{2} \ln T + \frac{3}{2} + \ln \frac{2(k^3 I_A I_B I_C)^{\frac{1}{2}} 2(2\pi)^{\frac{7}{2}}}{\sigma h^3} \right] \quad (8)$$

$$C_{P(\text{vibr})} = \frac{3}{2}R \quad (9)$$

де  $\sigma$  - число симетрії;  $I_A$ ,  $I_B$ ,  $I_C$  - головні моменти інерції, які обчислюються згідно даних про між'ядерні відстані в мінімумі ППЕ.

Вклади коливальних складових у гармонічному наближенні, згідно до якого симетричне, відносно положення рівноваги зміщення ядер, приводить до симетричної зміни потенціальної енергії та визначається виразом:

$$S_{\text{vibr}} = R \sum_i g_i \ln \left[ 1 - e^{-\frac{h\nu_i}{kT}} \right] + \frac{Rhc}{kT} \sum_i \frac{g_i \nu_i e^{-\frac{h\nu_i}{kT}}}{1 - e^{-\frac{h\nu_i}{kT}}} \quad (10)$$

$$C_{P(\text{vibr})} = R \left( \frac{hc}{kT} \right)^2 \sum_i \frac{g_i \nu_i^2 e^{-\frac{h\nu_i}{kT}}}{\left[ 1 - e^{-\frac{h\nu_i}{kT}} \right]^2} \quad (11)$$

де  $\nu_i$  і  $g_i$  - частота і ступінь виродження  $i$ -го колювання.

Розрахувавши вклади енергії нульових колювань і окремих ентропійних членів молекул реагентів А і продуктів В, можна обчислити енергію Гіббса кристалу при будь-якій температурі Т.

$$\Delta G^T = H_A^T - H_B^T + \frac{1}{2} \sum_{i \in A} h\nu_i - \frac{1}{2} \sum_{j \in B} h\nu_j - T \left( S_{\text{vibr}}^A - S_{\text{vibr}}^B + S_{\text{rot}}^A - S_{\text{rot}}^B + S_{\text{trans}}^A - S_{\text{trans}}^B \right) \quad (12)$$

Залежність теплоти реакції від температури визначається законом Кірхгофа:

$$\Delta H^T = \Delta H^{T_0} + \int_0^T (\Delta C_p) dT \quad (13)$$

Тобто, на основі коливальних спектрів можна обчислити один із термодинамічних потенціалів (теплоємність), а далі, із використанням класичних формул розрахувати інші термодинамічні параметри. Представлена ідеологія розрахунку з успіхом використовується у квантово-хімічних програмах розрахунку [6].

## II. Умови вибору кластерних моделей

### 2.1. Характеристика кластерних моделей

При розрахунку електронної структури кристалів широко використовуються різні квазімолекулярні моделі. З використанням даних моделей отримують основні характеристики електронно-енергетичної структури та розподіл електронної густини в кристалі виходячи з його

невеликого фрагмента – молекулярного кластера. Принципова можливість застосування квазімолекулярних моделей для кристалів обумовлена тим, що при розрахунку електронної структури як молекул, так і кристалів розглядають систему електронів і ядер, взаємодія яких між собою визначає її властивості [7].

На сучасному етапі розвитку квантової хімії використовують наступні молекулярні моделі: модель молекулярного кластера і модель квазімолекулярної розширеної елементарної комірки. Окремим випадком останнього є модель періодичного кластера. Всі ці моделі пов'язані з виділенням у кристалі фрагмента (квазімолекули) і розрахунком його електронної структури на основі методів, розроблених в теорії молекул; відмінність між ними полягає у способі опису граничних атомів молекулярного фрагменту. У кластерній моделі фрагмент або просто «виривають» з кристала і розглядають як ізольовану молекулу, або на лінії первинних зв'язків поміщають фіктивні атоми (псевдоатоми), прагнучи врахувати вплив найближчих сусідів граничних атомів кластера [8]. У двох інших (циклічних) моделях, вводячи циклічні граничні умови, домагаються «рівноправності» атомів в об'ємі квазімолекули і на її границі.

Молекулярні системи містять менше атомів, ніж реальні кристали. Тому застосування молекулярних моделей в теорії електронної структури твердих тіл має бути обумовлено фізичною суттю розглянутої задачі. Застосування квазімолекулярних моделей доцільне насамперед при дослідженні тих явищ в твердих тілах, які не піддаються опису в рамках зонної теорії. До таких явищ відносяться адсорбція і каталіз, пов'язані з процесами на поверхні кристалів, істотні для практичних застосувань ефектів у твердих тілах, зумовлені наявністю домішок або дефектів структури та ін [9]. В рамках квазімолекулярних моделей вдається описати багато локальних властивостей твердих тіл, таких як перерозподіл електронної густини навколо окремого атома, характер його взаємодії з найближчими сусідами. Ці властивості виявляються істотними для опису кристалів з фізично виділеним окремим атомом або групою атомів.

Вибір квазімолекули, що моделює кристал, виявляється досить складним завданням, вирішення якої неможливе у відриві від знань симетрії розглянутих систем [7]. Звичайно передбачається, що кластер, моделюючий кристал, повинен володіти точковою симетрією останнього. У відповідності з цим використовується наближення «сфер взаємодії»: в кристалі виділяються центральний атом та кілька навколишніх його координаційних сфер.

Один з найбільш спрощених кластерних підходів - модель простого молекулярного кластера. МК являє собою кластер без граничних умов і найбільше підходить для іонних кристалів [7]. Це обумовлено тим, що через малу величину складової ковалентного зв'язку в таких кластерах необхідно нейтралізувати тільки граничні ефекти, викликані відмінностями електростатичного потенціалу

всередині і на межі кластера, що зазвичай досягається за рахунок вибору форми і розмірів кластера. Ефекти на границях зведуться до мінімуму, якщо кластер вибрати незарядженим.

Вибір граничних умов, як правило, визначається системою, яка розраховується і поставленим завданням. Часто застосовується методика граничних атомів, якими насичуються обірвані зовнішні валентні зв'язки кластера [7]. Для цього зазвичай використовуються одновалентні атоми, що мають приблизно ту ж електронегативність, що і атоми кристала. Такий підхід з успіхом застосовувався, наприклад, у розрахунках молекулярних кластерів алмазу і графіту, в яких атоми водню замінювали відсутні атоми кристала. Отже, на користь молекулярного кластерного методу можна привести наступні доводи [9]:

1) задача розрахунку електронних станів нескінченного твердого тіла зводиться до квазімолекулярної задачі;

2) кластерні підходи легко моделюють дефектні центри твердих тіл і їх поверхні;

3) розглядаючи кластер як квазімолекулу, принципово можливо врахувати електростатичну взаємодію виділеного фрагмента (кластера) із залишком твердого тіла.

Необхідно також відзначити недоліки кластерних молекулярних моделей:

1) якщо не вжити додаткових заходів, то у виділеному кластері існують обірвані зв'язки (нескомпенсовані валентності), що створює нееквівалентність ідентичних атомів всередині і на межі кластера;

2) в енергетичному спектрі моделі через існування границі кластера виникають поверхневі стани, не властиві об'ємній фазі твердого тіла (ці стани локалізовані в забороненій зоні і не мають фізичного змісту);

3) при насиченні некомпенсованих валентностей необхідним числом електронів кластер виявляється сильно зарядженим, що призводить до спотворення розподілу електронної густини;

4) застосування кластерної моделі для досконалого кристала пов'язане з принциповими труднощами, зумовленими розходженням симетрії кристала і кластера. Кластер має симетрію більш низьку, ніж точкова симетрія кристала, що ускладнює використання даного підходу в задачах, в яких суттєве значення має симетрія виділеного центру і ближній порядок. У науковій літературі [4-6,7] розроблена квазімолекулярна модель орбітально-стехіометричного кластера, що є розвитком моделі кластера з граничними псевдоатомами. Основні положення теорії псевдомолекулярного орбітально-стехіометричного кластера зводяться до наступного [7]:

1. Якщо в кристалі атоми хоча б одного сорту утворюють хімічні зв'язки локалізованого характеру, то кластер вибирається так, щоб такі атоми були граничними. У базисний набір атомних орбіталей (АО) кластера від граничних атомів (ГА) включаються тільки ті локальні орбіталі (ЛО), які

спрямовані «всередину» кластера. Такий спосіб вибору ГА забезпечує квазінезалежність (принаймні, згідно ковалентної складової повної енергії) виділеного фрагмента від іншої частини системи.

2. Досліджуваний кластер повинен відображати стехіометрію кристала, тому не може бути вибраний довільно. Це означає, що атоми різного сорту повинні правильно співвідноситися між собою кількісно. Оскільки ГА беруть участь не всіма своїми АО, слід вважати, що стехіометрія кристала передається вірно, якщо має місце правильне співвідношення між всіма типами АО (або ЛО) різних сортів атомів. Таким шляхом отримуємо орбітально-стехіометричний кластер (ОСК).

3. Число електронів, що припадає на обраний ОСК, відповідає валентній оболонці псевдомолекули. Цим забезпечується електронейтральність кластера, що моделює об'єм кристала.

4. У зв'язку з тим, що в ОСК втрачається відмінність між «внутрішніми» і граничними атомами, МО ОСК відповідають одноелектронним станам модельованого кристала. Не виникає станів, обумовлених граничними ефектами. Рівні енергії МО відображають зонну структуру кристала навіть для порівняно невеликих за обсягом кластерів і наближаються до істинної структури одноелектронних рівнів кристала при збільшенні розмірів ОСК.

5. Запропонований спосіб псевдомолекулярного кластера дозволяє поряд з правильним урахуванням стехіометрії кристала передати його точкову симетрію. Зонна структура кристала передається тим краще, чим ближче симетрія виділеного кластера до симетрії кристала. У разі ОСК зберігається симетрія і геометрія виділеного центру і його оточення, що особливо важливо для задач, пов'язаних з різного роду дефектами в кристалах (вакансії, домішкові атоми та ін.).

6. Оптимальний розмір ОСК залежить від характеру розв'язуваної задачі, типу кристалічної решітки, швидкості збіжності рішення при використанні конкретних розрахункових методів.

7. Для знаходження МО, зарядового розподілу, енергетичних характеристик, для дослідження характеру хімічного зв'язку до ОСК можна застосувати ті ж розрахункові квантово-хімічні методи, які розвинені в теорії молекул [9]. Деяка специфіка в їх застосуванні пов'язана тільки з тим, що в базисний набір валентних АО можуть входити ЛО, що представляють собою різного типу гібридні атомні орбіталі.

Побудований таким чином псевдомолекулярний ОСК згідно орбітального складу ідентичний одній або кратному числу формульних одиниць. Елементарна комірка ( $E_k$ ) модельованого кристала містить атоми різного сорту в тому ж кількісному співвідношенні, що і в формульній одиниці. Тому, завжди можна вибрати для ОСК орбітальний, електронний та остовний склад таким же чином, як у реальному кристалі. Такий ОСК являє собою елементарну псевдокомірку (ЕПК), трансляційне повторення якої відтворює «орбітальну» структуру

кристалічної решітки. Результати, представлені в роботі [9], показують, що метод ОСК в сукупності з підходящими квантово-хімічними методами може бути успішно застосований до вивчення електронної будови, енергетичних характеристик і інших властивостей кристалів і їх об'ємних і поверхневих дефектів. Найбільшою мірою модель ОСК придатна для ковалентних і іонно-ковалентних кристалів.

Виходячи із вище сказаного слідує, що не існує так званого «ідеального кластера». Вибір кластера для розрахунку є творчою задачею, яка повинна бути розв'язана по новому для конкретно поставленого завдання. Більше того, кластерні моделі можуть і повинні удосконалюватися.

## 2.2. Моделі кластерів кристалів цинк халькогенідів для кубічної фази

Розглянемо характер зв'язку Zn-S, взявши до уваги їх електронну конфігурацію складових атомів: (Zn-3d<sub>10</sub>4s<sub>2</sub>, S-3s<sub>2</sub>3p<sub>4</sub>). Тобто, у системі Zn-S присутні два електрони металу та чотири електрони халькогену. Кожен атом металу (халькогену) має чотири сусідні атоми халькогену (металу), звідки слідує, що у зв'язку Zn-S бере участь «півтора електрона» атома халькогену та «половина» електрона атома металу (два електрони на один зв'язок).

Граничні умови кластерів утворювалися на основі наступних висновків. Крайовому атому

Сульфуру відповідає «півтора» електрони на зв'язок. Тобто, залишається «2,5 електрони», які не скомпенсовані. Для нейтралізації цих електронів у кластер додавалися атоми Карбону, які забирають чотири електрони від халькогену і ще один некомпенсований електрон нейтралізується атомом Гідрогену. Тобто на двох атомах Сульфуру є 5 некомпенсованих електронів, які скомпенсовуються 5 електронами атомів Карбону і Гідрогену. Ще однією важливою умовою вибору даних крайових умов є практично однакові значення електронегативностей атомів Сульфуру і Карбону.

Збереження геометричних параметрів після оптимізації у межах 2-% похибки доводить раціональність даного вибору. Застосування представленої кластерної моделі дозволяє проводити розрахунки термодинамічних характеристик з достатньою точністю навіть при використанні невеликих кластерів.

Тобто, у обчисленнях нами використовувалися дві кластерні моделі цинк халькогенідів. Модель А включає атом цинку, оточений двома дводендатними лігандами, і має загальну формулу ZnC<sub>2</sub>H<sub>2</sub>S<sub>4</sub> (рис. 1, а). Кластер В, загальна формула якого Zn<sub>4</sub>C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>S<sub>13</sub>, містить атом цинку, оточений чотирма атомами халькогену, що відповідає реальному кристалу; всі ці атоми чотирикоординовані (рис. 1, б).

## III. Методика розрахунку

Розрахунок проводили за допомогою пакету програм Firefly в рамках обмеженого методу Хартрі-Фока, з використанням валентного базисного набору SBKJС, який включає ефективний остовний потенціал [10]. Візуалізація просторових структур здійснювалася з використанням Chemcraft.

У результаті розрахунку були отримані значення енергії утворення, ентальпії утворення, ентропії, енергії Гіббса та теплоємностей при сталому тиску та сталому об'ємі кристалів ZnS. При обчисленні енергій утворення, ентальпії утворення, ентропії та енергії Гіббса використовувалися наступна методика врахування початкових умов, яка показана на прикладі ентальпії. Спочатку розраховувались ентальпії утворення кластера №1 (рис. 3) за формулою:

$$\Delta H = T - \sum E_{el} + \sum H_{at} \quad (14)$$

де  $\Delta H$  - ентальпія утворення;  $T$  - загальна енергія системи;  $E_{el}$  - електронна енергія атомів, що складають систему (у атомарному стані);  $\Delta H_{at}$  - енергія атомізації атомів. Загальна та електронна енергії системи бралися з результатів розрахунку, а всі інші величини – із довідникових матеріалів.

Аналогічним чином була розрахована ентальпія утворення кластера №2. Після цього від ентальпії утворення кластера №2 віднімалися потрібна величина ентальпії утворення кластера №1, тобто, від величини ентальпії кластера, що складається із

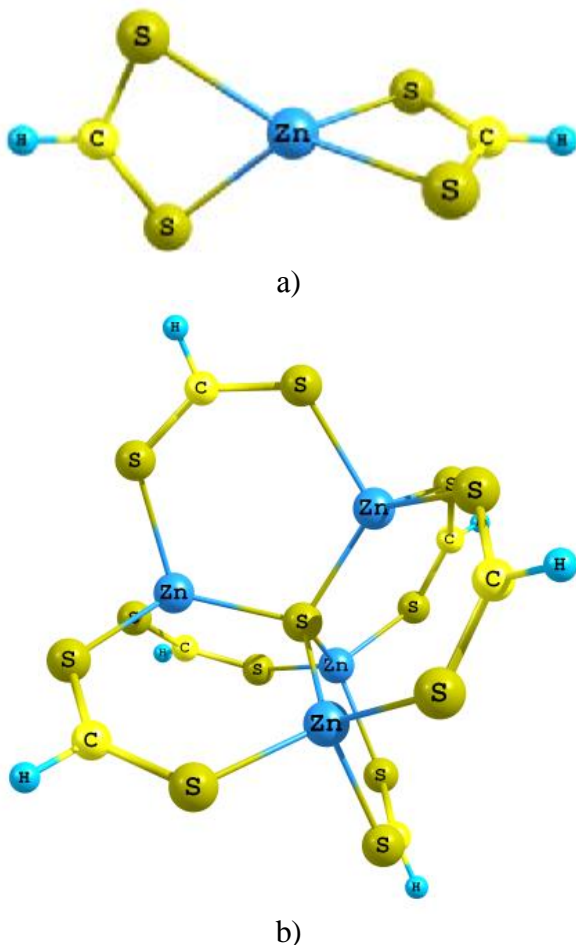


Рис.1. Модель кластерів А (ZnC<sub>2</sub>H<sub>2</sub>S<sub>4</sub>) (а) і В (Zn<sub>4</sub>C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>S<sub>13</sub>) (б) відповідно.

фрагменту кристала сфалериту та трьох лігандів, віднімалась ентальпія трьох лігандів. Отримане значення цієї величини можна віднести до реального кристала [9].

Далі, на основі обчислених коливальних спектрів, було проведено розрахунок термодинамічних характеристик кристалів ZnS при різних температурах.

У випадку із теплоємкостями, від величини теплоємкості утворення більшого кластера віднімалась потрібна величина теплоємкості меншого кластера. Тобто від  $C_p$  ( $C_v$ ) кластера, що складається з фрагменту кристала ZnX та трьох лігандів, віднімалась  $C_p$  ( $C_v$ ) трьох лігандів. Отримане значення теплоємкостей при сталому

тиску та сталому об'ємі можна віднести до кристалів цинк халькогенідів.

#### IV. Результати розрахунку та їх обговорення

У таблиці представлені табличні і розраховані нами значення геометричних і термодинамічних параметрів при нормальних умовах. Також показано відхилення між величинами, із яких видно задовільну точність даних розрахунків у порівнянні із табличними результатами.

Таблиця

Основні фізико-хімічні параметри кристалів ZnS у кубічній фазі

Параметр	Літературні дані [11-13]	Наш розрахунок	Похибка
Стала ґратки, Å - сфалерит	$a = 5,409$	$a = 5,4$	1%
Відстань між різнойменними атомами, Å	2,36	2,41	2%
Теплота утворення, kJ/mole	$-\Delta H = 205,5$	$-\Delta H = 210,4$	4%
Ентропія, J/mole·K	$S_{298,15}^0 = 57,8$	$S_{298,15}^0 = 60,4$	4%
Теплоємність, J/mole·K	$C_{298,15}^0 = 45,5$	$C_{298,15}^0 = 42,3$	7%

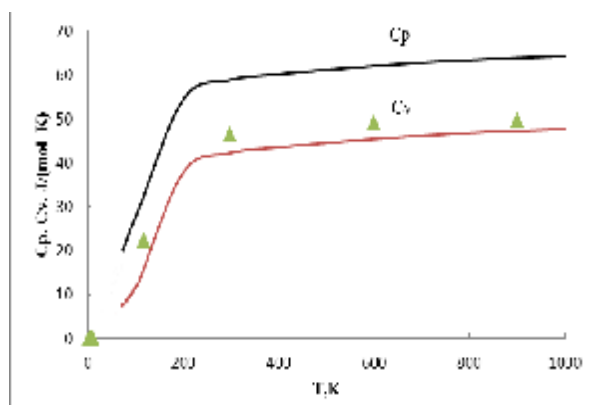


Рис. 2. Температурні залежності теплоємкостей при сталому тиску  $C_p$  та сталому об'ємі  $C_v$  кристалів цинк сульфід у кубічній фазі відповідно (суцільні лінії); точки взяті із експериментальних результатів, представлених у [14,15].

Отримані значення теплоємностей при сталому тиску  $C_p$  та сталому об'ємі  $C_v$  за різних температур відображено на рис. 2. Також, на цьому рисунку присутні експериментальні результати ізохорної теплоємності, взяті із робіт **Ошибка! Источник ссылки не найден.** Видно, що наші результати квантово-хімічних розрахунків задовільно описують експеримент і теоретичні розрахунки інших авторів. Зокрема, значення  $C_p$  та  $C_v$  зростають на всьому діапазоні температур. Так, при низьких температурах спостерігається швидке зростання значення теплоємностей згідно теорії Дебая, а при більш високих – тенденція зростання стає слабшою і

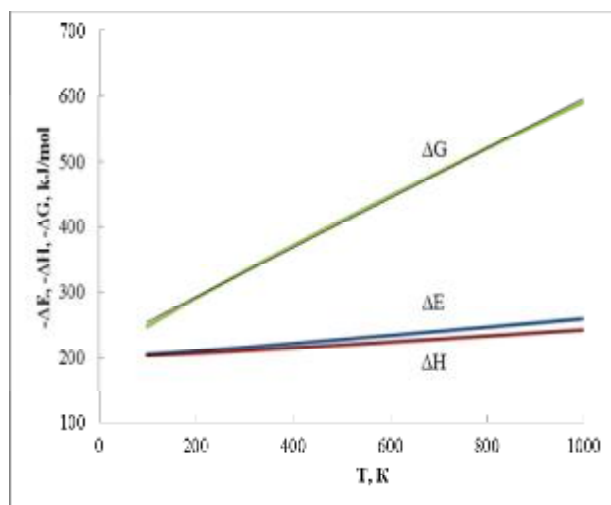


Рис. 3. Температурна залежність енергії утворення  $\Delta E$ , ентальпії утворення  $\Delta H$  та енергії Гіббса  $\Delta G$  кристалів ZnS.

наближається до межі значень класичного закону Дюлонга-Пті.

Температурні залежності теплоємності кристалічних структур згідно **Ошибка! Источник ссылки не найден.** визначаються наступною функцією:

$$C_p = a + b \cdot 10^{-3} T - c \cdot 10^5 T^{-2} \quad (15)$$

Отримані нами, аналітичні вирази одержаних температурних залежностей теплоємностей при сталому тиску та об'єму відповідно описуються рівняннями (16), (17):

$$C_p = 43,508 + 4,493 \cdot 10^{-3} T - 2,615 \cdot 10^5 T^{-2} \quad (16)$$

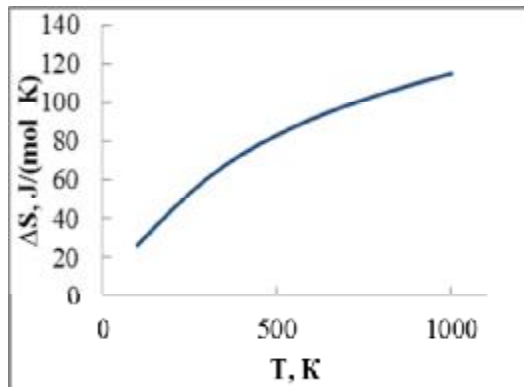


Рис. 4. Температурна залежність ентропії для кристалів кубічної модифікації цинк сульфїду.

$$C_v = 58,367 + 0,817 \cdot 10^{-3} T - 4,354 \cdot 10^5 T^{-2} \quad (17)$$

Стандартна теплота та ентальпія утворення речовини є найбільш суттєвими термодинамічними параметрами. В той же час їх експериментальне визначення часто супроводжується значними труднощами методичного і технічного характеру.

Нами розраховано температурні залежності енергії, ентальпії утворення та енергії Гіббса (рис. 4). Видно, що має місце зростання представлених характеристик на всьому температурному діапазоні (рис. 3). При цьому спостерігається швидке зростання енергії Гіббса  $\Delta G$  при високих температурах, що є закономірно для напівпровідникових кристалів у кубічній фазі (рис. 3).

Аналітичні вирази температурних залежностей досліджуваних термодинамічних величин мають наступний вигляд:

$$\Delta G(T) = 0,3796 \cdot T + 170,7 \quad (18)$$

$$\Delta E(T) = 0,0605 \cdot T + 152,85 \quad (19)$$

$$\Delta H(T) = 0,0439 \cdot T + 152,85 \quad (20)$$

Із хімічної термодинаміки відомо, що ентальпія утворення  $\Delta H$  пов'язана із енергією Гіббса  $\Delta G$  наступним співвідношенням:

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S. \quad (21)$$

А також те, що при дуже малих температурах перший доданок є визначальним. Тобто  $\Delta H \approx \Delta G$ , при високих -  $\Delta H \approx T\Delta S$ . Результати представлені на рис. 3,4 у межах похибки, вписуються у дану теорію, що підтверджує правильність отриманих результатів.

Ентропія зростає при переході речовини у стан з більшою енергією. Чим вища твердість речовини, тим менша його ентропія. Закономірності зміни ентропії в рядах подібних речовин, зумовлені різницями їх будови і складу. Чим менше упорядкована речовина, тим більша її ентропія. Ентропія системи зростає зі збільшенням температури. Отриманий аналітичний вираз температурної залежності ентропії для цинк сульфїду є наступним (рис 4):

$$\Delta S(T) = 8 \cdot 10^{-8} \cdot T^3 - 2 \cdot 10^{-4} \cdot T^2 + 0,2481 \cdot T + 3,3553. \quad (22)$$

## Висновки

1. На основі кристалічної та електронної будови кубічного ZnS запропоновано кластерні моделі для розрахунку геометричних та термодинамічних параметрів цинк халькогенїдів.
2. Представлено методику врахування граничних умов для кластерних моделей ZnS у кубічній фазі.
3. Отримано аналітичні вирази для температурних залежностей теплоємності кристалів кубічної фази ZnS при сталому тиску  $C_p$  та сталому об'ємі  $C_v$  відповідно.
4. Визначено температурні залежності характеристичних функцій кристалів цинк сульфїду: енергії утворення, теплоти утворення, ентропії та енергії Гіббса.

*Робота виконана в рамках держбюджетної теми №01074006768 Міністерства освіти і науки, молоді та спорту України та ДФФД МОНУ (№ реєстрації 0112U 00 3 69 93).*

**Фреїк Д.М.** – заслужений діяч науки і техніки України, доктор хімічних наук, професор, завідувач кафедри фізики і хімії твердого тіла;

**Парашук Т.О.** – аспірант кафедри фізики і хімії твердого тіла;

**Чобанюк В.М.** – кандидат фізико-математичних наук, доцент кафедри фізики і хімії твердого тіла, проректор.

- [1] R. Gangadharan, V. Jayalakshmi, J. Kalaiselvi, S. Mohan, R. Murugan, B. Palanivel. Journal of Alloys Compounds 359, 22 (2003).
- [2] A. Qteish, A. Munoz. Physica Status Solidi (b) 223, 417 (2001).
- [3] Giuliano Mallocci, Letizia Chiodo. J. Phys. Chem. C 116, 8741 (2012).
- [4] V.A. Gubanov, E.Z. Kurmaev, A.L. Ivanovskij. Kvantovaja himija tvjordogo tela (Nauka, Moskva, 1984).
- [5] David C. Young. Computational Chemistry: A Practical Guide for Applying Techniques to Real-World Problems (John Wiley & Sons, Inc., 2001).
- [6] D.V. Zlenko, P.A. Mamonov, A.M. Nesterenko. Sovremennye metody molekuljarnogo modelirovanija (MGU im. Lomonosova, lab. teor. fiziki 2007).
- [7] I.V. Zaporockova. Uglerodnye i neuglerdnye nanomaterialy i kompozitnye struktury na ih osnove: stroenie i jelektronnye svojstva: [monografija] (Izd.-vo VolGu, Volgograd, 2009).

- [8] V.A. Chernyshev, A.V. Larin. Modelirovanie nanostruktur s pomoshh'ju programnyh paketov Gulp i Gamess (Ural's'kij gos. Un-t, Ekaterinburg, 2007).
- [9] A.G. Grebenjuk. Naukovi zapiski NaUKMA. Himichni nauki 18, 25 (2000).
- [10] Granovsky, PC GAMESS version 7.0, <http://classic.chem.msu.su/gran/gamess/index.html>.
- [11] Redkol.: Zefirov N.S. (gl. red.) i dr., Himicheskaja enciklopedija: v 5 t.: t. 5, Triptofan – Jatrohimija (Moskva, Bol'shaja Rossijskaja encikl., 1995).
- [12] Pod red. Glushko V.P. Termodinamicheskie svojstva individual'nyh veshhestv, 4-h t., t. 3 (Nauka, Moskva, 1978-1981).
- [13] William M Haynes. CRC handbook of chemistry and physics : a ready-reference book of chemical and physical data (Boca Raton, Fla. : CRC Press, 2010).
- [14] Hu Cui-E, Zeng Zhao-Yi, Cheng Yan, Chen Xiang-Rong, and Cai Ling-Cang. Chinese Physics B 17(10), 3867 (2008).
- [15] E.C. Hu, L.L. Sun, Y.Z. Zeng, R.X. Chen. Chinese Physics Letters 25, 675 (2008).
- [16] Wang, S.Q. Applied Physics Letters 88(6), 061902 (2006).
- [17] V.F. Litvinenko and A.S. Bolgar. Automatic calculation of thermodynamic functions for compounds of variable composition, in: The Electronic Structure and Properties of Refractory Compounds and Alloys, and Their Application in Materials Science (Institute for Problems of Materials Science, National Academy of Sciences of Ukraine, Kiev, 2000).
- [18] Jean-Pierre Corriou, Roger Gely, Philippe Viers. Elsevier, Hydrometallurgy 21(1), 86 (1988).

D.M. Freik<sup>1,2</sup>, T.O. Parashchuk<sup>1,2</sup>, V.M. Chobanyuk<sup>1</sup>

## Thermodynamics Parameters of Sphalerite Crystal of Zinc Chalcogenides: Quantum-Chemical Calculation

*Physical-Chemical institute, Vasyl Stefanyk PreCarpathian National University  
57, Shevchenko Str., 76018, Ivano-Frankivsk, Ukraine, E-mail: [freik@pu.if.ua](mailto:freik@pu.if.ua)*

Cluster models for zinc sulphide crystal in cubic phase have been constructed. Based on the results of ab initio quantum chemical calculations of the crystal structure of molecular clusters have been defined temperature dependence of the energy and enthalpy of formation, Gibbs potential, specific heats at constant pressure and volume, entropy.

**Keywords:** cluster model, quantum chemistry, zinc sulfide, thermodynamic parameters.