

КВАНТОВО-ХІМІЧНИЙ РОЗРАХУНОК ТЕРМОДИНАМІЧНИХ ПАРАМЕТРІВ КРИСТАЛІВ ЦИНК ХАЛЬКОГЕНІДІВ

В.М. Чобанюк², Т.О. Парашук^{1,2}, Н.Д. Фреїк³

¹Фізико-хімічний інститут, ²Кафедра фізики і хімії твердого тіла,

³Інститут природничих наук Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника, вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, 76018, Україна

E-mail: taras-parashchuk@i.ua

У даній роботі проведені ab initio розрахунки термодинамічних властивостей кристалів ZnS, ZnSe, ZnTe у кубічній фазі.

Комп'ютерне дослідження проводили за допомогою пакету програм Firefly в рамках обмеженого методу Хартрі-Фока, з використанням валентного базисного набору SBKJС, який включає ефективний серцевинний потенціал. Візуалізація просторових структур здійснювалася з використанням Chemcraft.

У результаті розрахунку отримані значення енергії і ентальпії утворення, ентропії, енергії Гіббса та теплоємностей при сталому тиску та сталому об'ємі кристалів цинк халькогенідів. При обчисленні енергій утворення, ентальпій утворення, ентропії та енергії Гіббса використовувалася показана на прикладі ентальпії методика врахування початкових умов. Спочатку розраховувались ентальпії утворення кластера А ($Zn_4C_6H_6Se_{13}$) за формулою:

$$\Delta H = T - \sum E_{el} + \sum H_{at} .$$

де ΔH - ентальпія утворення; T - загальна енергія системи; E_{el} - електронна енергія атомів, що складають систему (у атомарному стані); ΔH_{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 В ($Zn_4C_6H_6Se_{13}$). Після цього від ентальпії утворення кластера В віднімалися потрібна величина ентальпії утворення кластера А, тобто, від величини ентальпії кластера, що складається із фрагменту кристала сфалериту та трьох лігандів, віднімалась ентальпія трьох лігандів. Отримане значення цієї величини можна віднести до реального кристала.

Далі, на основі обчислених коливальних спектрів, було проведено розрахунок термодинамічних характеристик кристалів ZnS, ZnSe, ZnTe при різних температурах. Отримані температурні залежності узгоджуються із відомими теоретичними моделями.