

PACS numbers: 31.15.E-, 31.15.X-, 33.15.Dj, 33.15.Fm, 33.15.Ta, 36.40.Mr, 61.46.Bc

Структура дво- та триатомових кластерів парової фази матеріалів системи As–S

В. С. Ковтуненко

*Черкаський державний технологічний університет,
бульв. Шевченка, 460,
18006 Черкаси, Україна*

Квантово-механічними методами моделювання виявлено два види різних ізоморфних форм дво- і триатомових кластерів парової фази матеріалів системи As–S: ланцюгові та трикутні. Проаналізовано характер їхньої структури у межах перших двох координаційних сфер, як для центральних атомів Сульфуру, так і для центральних атомів Арсену. Показано можливість реалізації у кластерах значно ширшого спектру різних атомових конфігурацій близького порядку у порівнянні із конденсованими фазами матеріалів As–S. Розраховані довжини різних хімічних зв'язків, їхні енергії та кути між зв'язками для кластерів непогано узгоджуються із експериментальними даними.

By means of the quantum-mechanical simulation methods, two kinds of different isomorphous forms of two- and three-atom clusters of As–S system vapour phase materials are found, namely, chain and triangular ones. Nature of their structure is analysed within the first two co-ordination spheres for the sulphur and arsenic atoms as central ones. As shown, there is the possibility of realization of a broader spectrum of different short-range order atomic configurations in small clusters as compared with the condensed phases of As–S materials. The calculated lengths of the different chemical bonds, their energy, and interbond angles for the clusters are in a good agreement with experimental data.

Квантово-механическими методами моделирования обнаружены два вида разных изоморфных форм двух- и трёхатомных кластеров паровой фазы материалов системы As–S: цепные и треугольные. Проанализирован характер их структуры в пределах первых двух координационных сфер, как для центральных атомов серы, так и для центральных атомов мышьяка. Показана возможность реализации в малых кластерах более широкого спектра разных атомных конфигураций ближнего порядка в сравнении с конденсированными фазами материалов As–S. Рассчитанные длины разных химических связей, их энергии и углы между связями для кластеров

хорошо согласуются с экспериментальными данными.

Ключові слова: малі кластери, близький порядок, халькогеніди, першопринципні методи, енергія хемічних зв'язків.

Key words: small clusters, short-range order, chalcogenides, *ab initio* methods, energy of chemical bonds.

Ключевые слова: малые кластеры, ближний порядок, халькогениды, первопринципные методы, энергия химических связей.

(Отримано 20 травня 2016 р.)

1. ВСТУП

Експериментальним дослідженням та фізико-математичному моделюванню атомових кластерів матеріалів з металічним і йонним типом хемічних зв'язків присвячено значну кількість сучасних досліджень. Значно меншу увагу приділяють вивченню кластерів ковалентних речовин. У той же час вони відіграють істотну роль у різних прикладних галузях сучасної фізики: конденсації тонких плівок, формуванні наносистем, каталізній синтезі та ін.

Експериментальні дослідження структури парової фази матеріалів As–S дуже обмежені і переважно стосуються вивченню їх мас-спектрів. Але мас-спектри показують лише хемічний склад частинок пари. Атомову ж будову кластерів пари із цих даних визначити неможливо. Досить трудомісткі і прямі дифракційні (зокрема, електроннографічні) дослідження структури парових потоків. Один із напрямків розширення досліджень атомової структури парової фази полягає в застосуванні комп'ютерного моделювання неемпіричними квантово-механічними методами різних кластерів. Такі дослідження уможливають розв'язати багато нерозв'язаних актуальних проблем сучасної нанофізики ковалентних матеріалів. Зокрема, вони можуть виявити ті структурні та енергетичні параметри хемічного ув'язування атомів, які визначають стабільність ковалентних кластерів, та виявити ефективність поєднання методів мас-спектроскопії з квантово-механічними розрахунками.

Для системи As–S експериментальні мас-спектрометричні результати показують [1], що при випаровуванні даних матеріалів парова фаза складається із окремих атомів Сульфуру та Арсену і набору різних атомових комплексів As_mS_n , де m змінюється від нуля до чотирьох, а n — від нуля до вісьмох. При цьому в паровому потоці реалізуються практично всі можливі одно-, дво- та триатомові частинки. У той же час із кластерів з 4-х, 5-х, 6-х та 7-х атомів у парі відсутня приблизно половина із можливих ком-

плексів. Для кластерів же з 8-х і 9-х атомів у паровій фазі утворюються лише окремі із них. Тому базові принципи і особливості процесів хемічного ув'язування між собою атомів Сульфуру та Арсену у різні атомові утворення найбільш прозоро мають прослідковуватися в найпростіших дво- та триатомових кластерах As-S. Відповідно з цим, у даній роботі аналізуються закономірності хемічного ув'язування між собою атомів у малих кластерах As_mS_n та основні типи близького порядку в їх атомовій структурі.

2. МЕТОДИКА ДОСЛІДЖЕНЬ

Для моделювання кластерів було використано необмежений метод самоузгодженого поля Гартрі-Фока (UHF SCF) та теорія функціоналу електронної густини (DFT). Застосування методу DFT дозволило враховувати суттєвий для багатоатомових систем вклад електронних кореляцій в енергію утворення кластерів. У розрахунках застосовувалися стандартні базис хвильових функцій 6-311G* та потенціал B3LYP. Результати розрахунків різних ізоморфних форм та енергій утворення стабільних дво- та триатомових кластерів As_mS_n наведені нами у статті [2]. У даній роботі ми аналізуємо характер побудови та параметри близького порядку таких кластерів.

Ближній порядок описується геометрією розміщення найближчих сусідів навколо певного вибраного атома, який називається центральним атомом (ЦА). У даній роботі ЦА завжди мають номер 1. Оскільки у кластер можуть входити не тотожні за своїм оточенням сусідами атоми, то, відповідно, у одному і тому ж кластері нами могли вибиратися кілька ЦА, які відрізняються між собою параметрами близького порядку. ЦА дво- та триатомових кластерів As_mS_n мають не більше двох координаційних сфер (КС). Тому близький порядок кожного кластера характеризується: радіусами першої і другої КС та їхніми координаційними числами (КЧ) для кожного атома, вибраного за центральний, кутами між хемічними зв'язками, валентністю центрального атома (ВЦА), енергіями хемічних зв'язків. Дані параметри у роботі наведено окремо для першої та другої КС.

3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ АНАЛІЗА

У атомів S в основному енергетичному стані 16 електронів розміщені на енергетичних рівнях за розподілом $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$. З точки зору утворення хемічних зв'язків, нас цікавлять лише валентні електрони останніх рівнів $3s^2$ та $3p^4$. У незбудженому стані Сульфур — двовалентний, оскільки $3p_x$ -рівень заповнений парою електро-

нів, а на $3p_y$ - і $3p_z$ -рівнях залишається місце для спарювання тільки з двома електронами інших атомів. При цьому утворені хемічні зв'язки просторово розміщуються із кутом $\cong 90^\circ$ між ними.

Валентна оболонка Сульфуру має також вакантний $3d$ -підрівень, значення енергії якого досить близьке до енергії зовнішнього $3p$ -підрівня. Тому при поглинанні навіть невеликої порції енергії один із двох $3p_x$ електронів може переходити на $3d$ -підрівень. Втрата енергії при цьому з запасом може покриватися виграшом при утворенні додаткових ковалентних зв'язків. У такому випадку на зовнішньому рівні збудженого атома Сульфуру тепер буде 4 неспарених електрони. Ці 4 електрони можуть бути надані для формування чотирьох ковалентних зв'язків. Але валентність чотири атоми Сульфуру можуть проявляти лише при утворенні ними хемічних зв'язків із більш електронегативними атомами. Це обумовлено тим, що при валентності 4 на валентній оболонці атомів Сульфуру формально має бути більше восьми електронів, що заборонено правилом октету. При утворенні ж хемічних зв'язків із значно більш електронегативними атомами електрони поділених пар сильно зміщуються у сторону цих атомів і тоді на валентному рівні атомів Сульфуру практично не лишається електронів. Оскільки атоми Арсену менш електронегативні за атоми Сульфуру, то надалі ми вважатимемо, що в атомових кластерах системи As-S Сульфур в основному стані проявляє лише валентність два.

Крім того, за даними [3] в багатьох сполуках утворення хемічних зв'язків відбувається за рахунок чотирьох sp^3 -гібридних молекулярних орбіталей атомів Сульфуру. Дві із них беруть участь у створенні хемічного зв'язку, а дві інші розміщують на собі неподілені пари електронів. Тому і в цьому випадку атоми Сульфуру в малих кластерах As_nS_m можуть проявляти валентність 2, але просторове розміщення хемічних зв'язків буде близьке до тетраедричної форми із кутом між зв'язками $\cong 109^\circ$.

У четвертому періоді таблиці Менделєєва, у якому знаходиться атом Арсену, крім атомових орбіталей $4s$ і $4p$ заповнюється і підрівень $3d$. За значенням енергії для атомів As він розміщується нижче $4s$ - та $4p$ -підрівнів. Тому п'ять валентних електронів в атомах Арсену розміщені саме на останніх підрівнях. Повністю ж заповнений $3d$ -підрівень не бере участі в хемічних процесах і його електрони не є валентними. Тому в основному стані в малих кластерах As_nS_m Арсен може проявляти валентність три за рахунок своїх трьох $4p$ -валентних електронів із приблизно прямими кутами між ковалентними хемічними зв'язками.

Аналогічно атомам Сульфуру, у багатьох випадках відбувається sp^3 -гібридизація електронних орбіталей Арсену [3]. На одній із них розміщується неподілена пара електронів, а три інші беруть

участь у формуванні ковалентних зв'язків. Тобто і в цьому випадку для атомів Арсену у малих кластерах As_nS_m може реалізуватися валентність три, але із близькою до тетраедричної конфігурацією розміщення хемічних зв'язків.

Перша координаційна сфера атомів Сульфуру

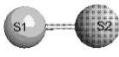



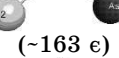

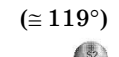



У кластерах парової фази системи As-S найближчими сусідами ЦА Сульфуру можуть бути атоми або Сульфуру, або Арсену. Найпростішим таким кластером є молекула S_2 із першим типом КС (№1 у табл. 1). КС таких ЦА зумовлена утворенням подвійного ковалентного хемічного зв'язку із міжатомовою віддаллю у 0,191 нм за рахунок перекривання $3p_x$ - і $3p_y$ -атомових орбіталей сусідніх атомів S. Даний тип першої КС реалізується також для кінцевих атомів ланцюгової ізоморфної форми кластерів S_3 .

Подвійний ковалентний зв'язок атоми Сульфуру з участю своїх $3p$ -електронів можуть формувати і з Арсеном за допомогою його $4p$ -електронів. Найпростішим кластером такого типу є радикал AsS (№2 у табл. 1), мінімум енергії утворення якого відповідає стану із мультиплексністю $M = 2$. При цьому атом Арсену в даному кластері має одну ненасичену валентність. Такий же тип першої КС може реалізуватися і для кінцевих атомів Сульфуру або Арсену в різних триатомових кластерах-ланцюгах.

Кластери, у яких ЦА Сульфуру формує єдиний одинарний ковалентний зв'язок, мають на 2-3 еВ вищу енергію утворення. Тому вони зустрічатимуться у паровій фазі значно рідше. Такі кластери мають ланцюгову форму, а атоми Сульфуру в них є кінцевими і вони формують зв'язки S-S або S-As. Найпростішою структурою такого типу є ланцюг-радикал AsS_2 (-S-As-S-) із $M = 4$ (№3 у табл. 1). У ньому два атоми Сульфуру можна розглядати як центральні і кожен із них формує зв'язок із спільним атомом As. При цьому зв'язані валентності кінцевих атомів Сульфуру $\cong 1,5$. Тому ймовірно, що кластер -S-As-S- може розглядатися як результат «резонансу» двох структур $S=As-S-$ та $-S-As=S$. Підтвердженням цього є також трохи коротший зв'язок As-S у даних кластерах (0,220 нм) у порівнянні із рівноважною величиною 0,225 нм. Крім того, розрахунки показують існування у такого кластер додаткового ув'язування між кінцевими атомами із порядком зв'язку між ними $\cong 0,3$.

Близький до розглянутого вище тип першої КС формують у ланцюгах AsS_2 (-S-S-As-) кінцеві атоми S із сусідом S (№4 у табл. 1). При цьому зв'язана валентність кінцевого атома Сульфуру $\cong 1,8$, а центрального у ланцюгу атома S $\cong 2,5$. Тому і цей кластер може бути результатом «резонансу» структур $S=S-As-$ та $-S-S=As-$. На це вказують коротша за рівноважну довжина

ТАБЛИЦЯ 1. Типи та параметри структур першої координаційної сфери атомів Сульфуру.¹

№	Тип КС (кут між зв'язками)	Кластери з таким типом КС (кількість ЦА з такою КС у кластері)	Радіуси КС r_1 , нм	КЧ та сусіди	ВЦА	Енергія зв'язків, еВ (їх порядок)
1		S_2 (2), S_3 -1 (2)	0,191–0,192	1S	2,0–2,1	3,4–3,5; 4,5 (1,7–2,0)
2		AsS (1), AsS_2 -1 (2), As_2S -4(1)	0,206–0,212	1As	1,9–2,2	3,0–3,9 (1,4–2,2)
3		AsS_2 -3 (2), As_2S -3 (1)	0,213–0,220	1As	1,4–1,8	2,5 (1,2–1,4)
4		AsS_2 -4 (1)	0,200	1As	1,8	\cong 2,4 (1,5)
5	 (~163°)	AsS_2 -4 (1)	0,200; 0,233	1S; 1As	2,5	\cong 2,4 (1,5); \cong 1,6 (1,0)
6	 (\cong 119°)	S_3 -1 (1)	0,192 0,192	2S	3,4	\cong 3,4 (1,7)
7	 (\cong 61°)	AsS_2 -2 (2)	0,214; 0,224	1S; 1As	2,2	\cong 2,7 (1,1); \cong 1,9 (1,0)
8	 (\cong 66°)	As_2S -1 (1)	0,225	2As	2,1	\cong 2,4 (1,1)
9	 (\cong 58°)	As_2S -2 (1)	0,233	2As	1,9	\cong 2,4 (0,9)
10	 (\cong 60°)	S_3 -2 (3)	0,209; 0,209	2S	2,1	\cong 2,2 (1,1)

зв'язку S–S (0,200 нм) та існування додаткового ув'язування між кінцевими атомами із порядком зв'язку між ними \cong 0,3.

Крім наведених у додатку, нами знайдено й інші триатомові ланцюгові кластери As–S, у яких є кінцеві атоми Сульфуру із одинарними зв'язками. Але енергії утворення даних кластерів по

модулю не перевищують 1 еВ на атом і тому, на нашу думку, мають малу ймовірність існування в паровій фазі. Наприклад, радикал AsS із одинарним зв'язком має енергію утворення всього 0,94 еВ. Відповідно, такі кластери нами не включалися у склад парової фази матеріялів системи As-S.

У першу КС атомів Сульфуру можуть входити і два як однойменні, так і різнойменні атоми. Одна із таких КС наведена під №5 у табл. 1 і характерна для кластерів AsS₂-4. Даний тип КС формується одним ковалентним зв'язком S-S за участю явища «резонансу» із зв'язком S=S та одним трохи подовженим зв'язком S-As. Це обумовлено тим, що у даному кластері зв'язок S-As має бути лише π-типу, оскільки p_x-орбіталь ЦА Сульфуру вже бере участь в утворенні більш сильного σ-зв'язку S-S. Додатковим підтвердженням такого припущення є і близька до лінійної форма кластера AsS₂-4 (кут між зв'язками дорівнює 163°).

Прикладом двох однойменних сусідів S для ЦА Сульфуру є ланцюгова молекула S₃-1 (№6 у табл. 1) із двома подвійними зв'язками, валентний кут між якими дорівнює 119°, що відповідає sp²-гібридизації ЦА. Величина енергії подвійних зв'язків у такому кластері відповідає енергії утворення молекул S₂.

Особливий тип першої КС реалізується для кластерів AsS₂-2 з геометричною формою трикутника (№7 у табл. 1). При цьому у таких кластерах спостерігаються трохи більші довжини і енергії зв'язків S-S порівняно із кластерами ланцюгової форми (№5 у табл. 1).

Аналогічний «трикутний» тип першої КС характерний для атомів Сульфуру не тільки із різнойменними атомами, але й із однойменними. Приклад таких найближчих сусідів Сульфуру у вигляді двох атомів As є кластер As₂S-1. При цьому валентності всіх атомів у такому утворенні дорівнюють ≅ 2, тобто обидва атоми Арсену мають незв'язані валентності. Відмітимо, що в такому «трикутнику» довжини зв'язків досить близькі до значень, характерних для конденсованих фаз матеріялів системи As-S. Крім того, і порядки всіх зв'язків відповідають чисто одинарному ковалентному зв'язуванню. Із описаним типом структури «резонує» інший кластер — As₂S-2, параметри БП якого трохи відрізняються від попереднього (№9 у табл. 1). Зокрема, довжини зв'язків As-S є трохи більші за рівноважні, а кут при ЦА Сульфуру — трохи меншим. Це пояснюється тим, що у кластері As₂S-2 реалізується повне ув'язування атомів Арсену і подвійний зв'язок між атомами As, а в As₂S-1 — одинарний. При цьому енергій утворення таких кластерів дуже близькі: 6,4 еВ та 6,3 еВ відповідно.






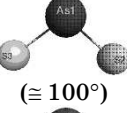
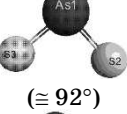
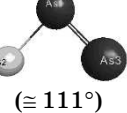
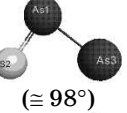
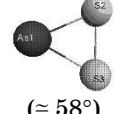
Атом S для першої КС може мати у просторовій трикутній формі і два однойменних атоми Сульфуру, як це реалізується у кластері S₃-2. Параметри одинарних хемічних зв'язків у даних кластерах дуже близькі до величин різних конденсованих фаз

сірки. Подібна перша КС для ЦА Сульфуру характерна і для ланцюгової ізоморфної форми кластерів S_3-1 . Але ці два кластери мають істотно відмінні параметри геометричного зв'язування атомів, оскільки в утворенні S_3-1 уже реалізуються подвійні хемічні зв'язки $S=S$.

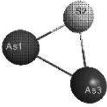
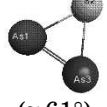
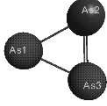
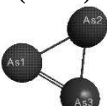
Перша координаційна сфера атомів Арсену

У кластерах парової фази системи $As-S$ найближчими сусідами ЦА Арсену можуть бути різні атоми (табл. 2). Самою простою

ТАБЛИЦЯ 2. Типи та параметри структур першої координаційної сфери атомів Арсену.²

№	Тип КС (кут між зв'язками)	Кластери з таким типом КС (кількість ЦА з такою КС)	Радіуси КС r_1 , нм	КЧ та сусіди	ВЦА	Енергія зв'язків, еВ (їх порядок)
1		As_2 (2)	0,212	1As	2,6	3,9 (2,6)
2		AsS (1)	0,206	1S	2,2	3,9 (2,2)
3		AsS_2-4 (1)	0,233	1S	1,3	$\cong 1,6$ (1,0)
4		As_2S-3 (1)	0,228	1As	1,9	$\cong 2,8$ (1,5)
5		As_2S-4 (1)	0,256	1As	1,0	$\cong 1,5$ (0,7)
6		AsS_2-3 (1)	0,220	2S	2,3	2,5 (1,2)
7		AsS_2-1 (1)	0,212	2S	2,9	3,3 (1,4)
8		As_2S-3 (1)	0,213 0,228	1S 1As	2,9	$\cong 2,5$ (1,4); $\cong 2,8$ (1,5)
9		As_2S-4 (1)	0,212 0,256	1S 1As	2,9	$\cong 3,0$ (1,6); $\cong 1,5$ (0,7)
10		AsS_2-2 (1)	0,224	2S;	2,1	$\cong 1,9$ (1,0)

Продовження ТАБЛИЦІ 2.

№	Тип КС (кут між зв'язками)	Кластери з таким типом КС (кількість ЦА з такою КС)	Радіуси КС r_1 , нм	КЧ та сусіди	ВЦА	Енергія зв'язків, еВ (їх порядок)
11	 ($\cong 57^\circ$)	As ₂ S-1 (2)	0,225 0,246	1S 1As	2,2	$\cong 2,4$ (1,1); $\cong 1,5$ (1,0)
12	 ($\cong 61^\circ$)	As ₂ S-2 (2)	0,233 0,224	1S 1As	2,8	$\cong 2,4$ (0,9); $\cong 1,6$ (1,8)
13	 ($\cong 56^\circ$)	As ₃ (1)	0,245	2As	2,0	$\cong 1,6$ (1,0)
14	 ($\cong 62^\circ$)	As ₃ (2)	0,245 0,227	2As	2,6	$\cong 1,6$ (1,0); $\cong 2,8$ (1,6)

структурою є молекула As₂ (№1 у табл. 2). У ній перша КС ЦА обумовлена утворенням потрійного ковалентного хемічного зв'язку із міжатомовою відстанню у 0,212 нм за рахунок перекривання всіх трьох *p*-орбіталей сусідніх атомів As. Даний тип першої КС не реалізується в жодному іншому кластері парової фази матеріалів As-S.

Атоми Арсену за рахунок своїх 4*p*-електронів можуть формувати і подвійний ковалентний зв'язок як із Сульфуром, так і з Арсеном. Найпростішим кластером такого типу є вже описаний вище радикал AsS (№2 у табл. 2), у якого ЦА Арсену має одну ненасичену валентність. Такий же тип першої КС може реалізуватися і для кінцевих атомів As у різних кластерах-ланцюгах (наприклад, кластер As₂S-3, параметри зв'язку As=As якого наведені під №4 в табл. 2).

У ланцюгових кластерах кінцеві атоми Арсену можуть формувати і єдиний одинарний ковалентний зв'язок. Найпростіші такі кластери розглянуті вже вище і вони мають на 2–3 еВ вищу енергію утворення. Прикладом може бути ланцюг-радикал AsS₂ (–As–S–S–) із $M = 4$ (№ 3 у табл. 2). Але, на відміну від кінцевих атомів Сульфуру із таким типом першої КС, для кінцевих атомів Арсену зв'язки As–S мають порядок 1,0. Тобто для таких атомів

явище «резонансу» може бути неістотним, а збільшення довжини зв'язку As-S до 0,233 нм (рівноважна величина 0,225 нм) зумовлюється додатковим відштовхуванням незв'язаних електронів Арсену від електронної хмаринки ковалентного зв'язку As-S. Аналогічна картина спостерігається і для першої КС з одинарною зв'язку As-As, параметри якої наведено для кластера As_2S_4 у рядку 5 табл. 2.

Прикладом першої КС Арсену із участю двох сусідів ЦА може бути кластер AsS_2 -3 (№6 у табл. 2). Така структура формується двома еквівалентними хемічними зв'язками As-S із «резонансом» зі зв'язками As=S. При цьому кут між зв'язками рівний $\cong 100^\circ$. Це означає, що зв'язки As-S формуються різними 4p-орбіталами ЦА Арсену.

Аналогічною КС є структура із двома еквівалентними подвійними хемічними зв'язками As=S довжиною 0,212 нм (№7 у табл. 2). При цьому для кластера AsS_2 -1 характерним є порядок зв'язків As=S рівний 1,4 і трохи більша їхня довжина (у порівнянні з рівноважною), величина кута між зв'язками 92° і сильна взаємодія між кінцевими атомами Сульфуру (порядок такого зв'язку сягає 0,6).

У першій КС атоми Арсену можуть мати і два різнойменні сусіди. Така структура характерна для кластерів As_2S_3 та As_2S_4 , параметри будови яких наведено в рядках 8 і 9 табл. 2.

Перша КС Арсену для трикутної геометрії реалізується в описаних вже вище кластерах AsS_2 -2 (№10 у табл. 2). У них центральний Арсен має сусідами два атоми S. Інші трикутні кластери для ЦА As можуть мати і різнойменних сусідів (№11 і №12 у табл. 2). Такі кластери детально описано вище. Вони мають дуже близькі енергії утворення і відрізняються лише кратністю хемічних зв'язків між атомами Арсену та геометричними параметрами зв'язків КС. Ще одним кластером у формі трикутника є атомарне утворення As_3 . У ньому реалізується два різні стани атомів Арсену, а, відповідно, слід розглядати і два різні типи першої КС, параметри яких наведені в рядках 13 і 14 табл. 2.

Друга координаційна сфера

Основні типи та геометричні параметри другої КС кластерів As_nS_m наведено в табл. 3 як для ЦА Сульфуру, так і для ЦА Арсену. Такі КС характерні лише для шістьох триатомових ланцюгових кластерів, які містять одинарні і подвійні хемічні зв'язки. ЦА Сульфуру розміщуються на кінці ланцюгів і мають другими сусідами такі ж атоми Сульфуру у кластерах S_3 -1, AsS_2 -1, AsS_2 -3 (див. табл. 1 і 2) та атоми Арсену у кластерах AsS_2 -4, As_2S -3 і As_2S -4. Відповідно, у останніх трьох кластерах для другої КС

ТАБЛИЦЯ 3. Типи та параметри структур другої координаційної сфери.³

№	Центральний атом	Кластер з даним типом КС (кількість ЦА з такою КС у кластері)	Радіуси КС r_1 , нм	КЧ та сусіди	ВЦА	Порядок зв'язків
1	S	S ₃ -1 (2)	0,330	1S	2,1	0,4
2	S	AsS ₂ -1 (2)	0,306	1S	2,0	0,6
3	S	AsS ₂ -3 (2)	0,338	1S	2,2	0,3
4	S	AsS ₂ -4 (1)	0,428	1As	1,8	0,3
5	S	As ₂ S-3 (1)	0,364	1As	1,4	0,4
6	S	As ₂ S-4 (1)	0,355	1As	1,8	0,3
7	As	AsS ₂ -4 (1)	0,428	1S	1,3	0,3
8	As	As ₂ S-3 (1)	0,364	1S	1,9	0,4
9	As	As ₂ S-4 (1)	0,355	1S	1,0	0,3

центральними можуть бути і атоми Арсену (параметри таких КС наведено у рядках 7–9 табл. 3). Слід відмітити, що прямого ковалентного ув'язування між другими сусідами в малих кластерах As_nS_m немає, але розрахунки показують наявність певної взаємодії між такими атомами і утворення між ними молекулярних орбіталей із порядком зв'язку від 0,3 до 0,6 (табл. 3).

Кількісні дані табл. 1 і 2 показують, що в першу координаційну сферу атомової будови кластерів As_nS_m вносять вклад сім різних ковалентних хемічних зв'язків, основні параметри яких наведено в табл. 4. Через *K* ми позначили кількість кластерів, які містять даний зв'язок, а в дужках вказані середні експериментальні значення довжин зв'язків та їх енергії для різних конденсованих фаз матеріалів системи As-S.

Як видно із даних табл. 4, розраховані параметри більшості

ТАБЛИЦЯ 4. Параметри хемічних зв'язків малих кластерів матеріалів As-S.⁴

Зв'язок	<i>K</i>	Довжини, нм	Середня довжина, нм	Порядки зв'язків	Середній порядок	Енергії зв'язків, еВ	Середня енергія, еВ
S-S	3	0,200–0,214	0,205 (0,208)	1,1–1,5	1,2	2,2–2,6	2,4 (2,7)
S=S	2	0,191–0,192	0,191 (0,190)	1,7–2,0	1,9	3,4; 4,5	– (4,4)
As-As	3	0,245–0,256	0,250 (0,245)	0,7–1,0	0,9	1,7–1,8	1,8 (2,0)
As=As	3	0,224–0,228	0,226	1,5–1,8	1,6	2,4–2,8	2,6
As≡As	1	0,212	0,212 (0,210)	2,6	2,6	3,9	3,9 (4,0)
As-S	6	0,213–0,233	0,225 (0,225)	0,9–1,4	1,1	1,6–2,5	2,1 (2,6)
As=S	3	0,203–0,212	0,209	1,4–2,2	1,7	2,8–3,9	3,3

хемічних зв'язків у кластерах досить близькі до експериментальних величин. При цьому для зв'язків As=S та As=As надійних експериментальних даних нами не виявлено. У той же час для зв'язків S=S, As-S, As=S маємо великі розбіжності у величинах їх енергії для різних кластерів.

У цьому відношенні слід відмітити, що результати досліджень молекул S₂ з подвійним хемічним зв'язком теж не однозначні. Розрахунки для стану з мультиплексністю $M = 1$ дають значення енергії 3,5 еВ. У той же час для триплетного стану ($M = 3$) даної молекули розрахунки дають дуже близьке до експериментального значення енергії зв'язку = 4,5 еВ. Розрахунки авторів [4–6] для енергії зв'язку S=S дають значення в діапазоні 4,0–4,5 еВ. Це досить близько як до експериментальних величин, так і до одержаних нами розрахункових даних при $M = 3$. Крім того відмітимо, що цей наш результат дуже близький до даних, які наводяться авторами [5] для розрахунків енергій дисоціації молекул S₂ при застосуванні інших програм (Gaussian та Priroda) з іншими базисами (basis4.in та релятивістські поправки), іншими методами (PM3) і з іншими потенціалами (неемпіричний обмінно-кореляційний функціонал PBE). Тому для атомових комплексів S₂ реалізується триплетний стан із енергією подвійного зв'язку S=S, рівною 4,4 еВ, а у кластерах-ланцюгах S₃ в синглетному стані формуються два хемічні зв'язки S=S із енергією 3,5 еВ.

Зв'язки As-S та As=S також реалізуються у різних кластерах, які знаходяться як у синглетному, так і в дублетному та триплетному станах. Тому, аналогічно до попередньої аналізи, це може впливати на енергії відмічених зв'язків. Крім того, у різних кластерах хемічний зв'язок As-S реалізується з суттєво різними міжатомовими відстанями від 0,213 до 0,233 нм. Такі значні зміни довжини зв'язку As-S теж зумовлюють сильні варіації величини його енергії.

4. ВИСНОВКИ

Першопринципними методами квантової механіки проведено оптимізацію геометричної будови та розраховано енергії утворення різних ізоморфних форм дво- і триатомових кластерів парової фази матеріалів системи As-S. Всі їх можна розділити на два види: ланцюги та трикутники. Аналіза структури БП таких кластерів показує можливість реалізації в них широкого набору різних типів побудови першої та другої координаційних сфер: 10 типів найближчого оточення центральних атомів Сульфуру, 14 типів найближчого оточення центральних атомів Арсену та 9 типів конфігурації розміщення других сусідів. При цьому перша координаційна сфера кластерів формується ковалентними хеміч-

ними зв'язками всіх можливих кратностей від одинарних до потрійних із довжинами, близькими до експериментальних величин. У ланцюгових структурах валентні кути при атомах Сульфуру дорівнюють $\cong 120^\circ$ або $\cong 160^\circ$, а при атомах Арсену лежать у межах від 90° до 110° . Усі валентні кути трикутних кластерів близькі до 60° . Таким чином, у малих кластерах As_nS_m у межах близького порядку реалізується значно ширший спектр різних атомових конфігурацій, у порівнянні із конденсованими фазами матеріалів As-S. При цьому розраховані із енергій утворення малих кластерів енергії різних хемічних зв'язків теж непогано узгоджуються із експериментальними даними.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. А. В. Далекорей, Ш. Ш. Демеш, В. С. Ковтуненко, Р. О. Мешко, *Наук. вісник Ужгород. ун-ту. Сер.: Фізика*, вип. 31: 79 (2012).
2. A. V. Dalekorey, V. P. Ivanytsky, V. S. Kovtunencko, and R. O. Meshko, *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, **18**, Nos. 3–4: 949 (2016).
3. А. Коулсон, *Валентность* (Москва: Мир: 1965) (пер. с англ.).
4. А. В. Немухин, Б. Л. Григоренко, А. А. Грановский, *Вест. Моск. ун-та Сер. 2. Химия*, **45**, № 2: 75 (2004).
5. Г. И. Сабахова, *Фундаментальные исследования*, № 6: 1137 (2013).
6. А. А. Таскин, *Физика и техника полупроводников*, **36**, № 10: 1163 (2002).

REFERENCES

1. A. V. Dalekorey, Sh. Sh. Demesh, V. S. Kovtunencko, and R. O. Meshko, *Uzhhorod University Scientific Herald. Series Physics*, Iss. 31: 79 (2012) (in Ukrainian).
2. A. V. Dalekorey, V. P. Ivanytsky, V. S. Kovtunencko, and R. O. Meshko, *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, **18**, Nos. 3–4: 949 (2016).
3. C. A. Coulson, *Valence* (Oxford: Oxford University Press: 1961).
4. A. V. Nemukhin, B. L. Grigorenko, and A. A. Granovsky, *Vestnik Mosk. Un-ta. Ser. 2. Khimiya*, **45**, No. 2: 75 (2004) (in Russian).
5. H. Y. Sabakhova, *Fundamentalnye Issledovaniya*, No. 6: 1137 (2013) (in Russian).
6. A. A. Taskin, *Fizika i Tekhnika Poluprovodnikov*, **36**, No. 10: 1163 (2002) (in Russian).

*Cherkasy State Technological University,
460, Shevchenko Blvd.,
18006 Cherkasy, Ukraine*

¹ TABLE 1. Types of structures and parameters of the first coordination sphere of sulfur atoms.

² **TABLE 2.** Types and parameters of the structure of the first coordination sphere of arsenic atoms.

³ **TABLE 3.** Types and parameters of the structures of the second coordination sphere.

⁴ **TABLE 4.** Parameters of chemical bonds of As-S small clusters.