

Демеш Ш.Ш.¹, Боркач Е.І.², Ковтуненко В.С.³Визначення параметрів аналітичних виразів потенціалів міжатомної взаємодії кристалів As_nS_m методом функціонала густини¹ Ужгородський національний університет, м. Ужгород, Україна² Закарпатський угорський інститут імені Ференца Ракоці II, м. Берегове, Україна³ Черкаський державний технологічний університет, м. Черкаси, Україна

Анотація: Для вивчення реальних систем, які містять сотні або тисячі атомів перспективними є методи комп'ютерного моделювання молекулярної динаміки, Монте-Карло та інші. Їх застосування вимагає знання точного потенціалу багаточастинкової міжатомної взаємодії в досліджуваних матеріалах. Не дивлячись на запропонований широкий набір аналітичних виразів таких потенціалів, їх реалістичні параметри встановлені для дуже вузького кола конкретних речовин. Нами такі дослідження проведені для матеріалів системи As-S шляхом квантово-механічних розрахунків методом DFT. Для аналізу було вибрано 7 різних кристалічних фаз даної системи. Для них у програмному середовищі Quantum Espresso PWSCF розраховані залежності енергії кристалічних ґраток від ступеня їх деформації вздовж кристалографічних осей $E(x)$. На послідуочому етапі за допомогою програми GULP розраховувалися параметри аналітичних виразів потенціалів двох- (V_M) та трьохатомної (V_{EH}) взаємодії. Підгонка параметрів потенціалів проводилася таким чином, щоб вони найкращим чином описували поведінку енергії елементарних комірок 7 вибраних кристалів системи As-S при їх деформації. Аналіз даних розрахунків показує, що параметр потенціалу D_e дуже близький до експериментальної енергії зв'язків As-S, рівної 2,6 еВ, а параметр r_0 лише на 0,02 нм менший від рівноважної міжатомної відстані між атомами As і S, рівної 0,215–0,225 нм. Для «слабо» представлених у кристалах ковалентних хімічних зв'язків As-As параметр потенціалу r_0 практично співпадає з експериментальною рівноважною міжатомною відстанню між сусідніми атомами миш'яку, рівною 0,245–0,255 нм. Але значення $D_e=0,85$ еВ більш ніж удвічі менше енергії зв'язків As-As (2,05 еВ). Такі відмінності можуть бути зумовлені тим, що у проаналізованих кристалах для взаємодії As-As параметр D_e відображає усереднену взаємодію між значною концентрацією атомів миш'яку, зв'язаних через «мостики» сірки, та невеликою кількістю атомів As, зв'язаних між собою безпосередньо. Така гіпотеза підтверджується тим, що для взаємодії атомів S-S, всі із яких відбуваються через «мостики» атоми миш'яку, параметр D_e ще в більшій мірі є меншим від експериментального значення (0,47 еВ та 2,8 еВ, відповідно), а значення r_0 наближається до рівноважної відстані між атомами сірки, як другими сусідами (0,32 нм). Отримані параметри трьохчастинкового потенціалу підтверджують вказані вище закономірності міжатомних взаємодій у кристалах системи As-S. У цілому, усереднені параметри потенціалу добре узгоджуються з енергіями зв'язку, міжатомними відстанями та кутами для взаємодіючих пар і трійок атомів As-S, As-As, As-S-As, As-As-As, але погано корелюють з локальними енергетичними та структурними параметрами пар і трійок S-S, S-S-S, S-As-S.

Ключові слова: потенціали міжатомної взаємодії кристалів, метод функціонала густини, система As-S

Вступ

Сучасна фізика конденсованого стану та наноматеріалів все ширше застосовує комп'ютерне моделювання структури й різних процесів, які протікають у даних системах. На сьогодні у даній області досліджень найбільш точними є першопринципні квантово-механічні методи та розрахунки, які ґрунтуються на них. Але їх використання обмежується системами до двох десятка атомів внаслідок різкого збільшення затрат машинного часу при подальшому збільшенні розмірів моделі. Для вивчення ж реальних систем, які містять сотні або тисячі атомів, більш перспективними є методи молекулярної динаміки, Монте-Карло та інші. Але їх застосування вимагає знання точного потенціалу багаточастинкової міжатомної взаємодії в досліджуваних матеріалах. Не дивлячись на запропонований широкий набір аналітичних виразів таких потенціалів, їх реалістичні параметри встановлені для дуже вузького кола конкретних речовин та матеріалів. Кластери, аморфні плівки, стекла та кристали

системи As-S представляють інтерес як з точки прояву в них ряду унікальних фізико-хімічних процесів, так і з точки зору модельних систем для вивчення механізмів фотостимульованих змін структури, оптичних властивостей та масопереносу.

Масштабні експериментальні дослідження даних матеріалів до цих пір не дозволили встановити атомні механізми протікання цих процесів. На нашу думку, розв'язок такої задачі можливий при поєднанні експериментальних досліджень з масштабним математичним моделювання матеріалів системи As-S. Останнє вимагає встановлення реалістичного потенціалу міжатомної взаємодії, яка реалізується в даній системі, чому і присвячена дана робота.

Методика досліджень

Квантово-механічний метод функціонала густини (метод DFT) базується на можливості визначення хвильових функцій, енергії, електронних властивостей та фізико-мімічних параметрів

атомної системи, якщо відома її функція розподілу електронної густини $\rho_0(x, y, z)$ [1, 2, 3]. Для проведення розрахунків даним методом необхідно знати для досліджуваної системи точний функціонал ρ_0 , правильно вибрати базисні функції (базис) для представлення електронних орбіталей системи та задати певний обмінно-кореляційний функціонал, який враховує сукупність всіх взаємодій між частинками системи. При виборі даних параметрів застосовують різні наближення, які визначаються тією конкретною комп'ютерною програмою, яка використовується для розрахунків.

Нами для кристалів As_2S_3 квантово-механічні розрахунки були проведені в програмному середовищі Quantum Espresso PWSCF [4, 5]. Дана програма використовує плоскі хвилі для формування базису та метод самоузгодженого поля для виконання самозбіжних циклів пошуку функції ρ_0 системи. Для проведення розрахунків застосовувалися обмінно-кореляційні функціонали Пардюв-Б'єрк-Ернзерхофа (PBE) – напівлокальні функціонали на основі апроксимації узагальненого градієнта потенціалу системи [6].

На першому етапі проводилися розрахунки енергії елементарної комірки реальної просторової ґратки кристалів мінералу ауріпігменту As_2S_3 . У результаті були отримані значення радіуса відсічки кінетичної енергії $E_{cut} = 340$ eВ та параметрів хвильових векторів електронів, які визначають сітку інтегрування в зоні Брілюена досліджених кристалів. Поріг конвергенції для процедури самозбіжності процесу розрахунків був рівним 1.36×10^{-6} eВ. Різні типи міжатомних взаємодій обмежували відповідними радіусам відсічки r_{cut} : для ковалентних зв'язків $r_{cut} = 0.6$ нм; для трьохатомних взаємодій між центральними і крайнім атомом встановлювався $r_{cut}^{12} = 0.75$ нм, а для крайніх атомів $r_{cut}^{23} = 1.5$ нм.

На другому етапі для всіх кристалічних фаз системи As-S, для яких відомі експериментальні координати атомів в елементарній комірці (табл.1), розраховувалися залежності енергії кристалічної ґратки від розмірів її елементарної комірки. Для цього почергово вздовж кожної з кристалографічних осей проводилася пружна деформація (стиснення або розтягування) елементарної комірки досліджу кожного кристалу. Величина деформації задавалася параметром $x = a/a_0$, де a_0 – вихідне рівноважне значення ребер елементарної комірки, а a – ці ж ребра після деформації. Для кожного такого деформо-

ваного стану квантово-механічно розраховувалося значення енергії кристалічної ґратки $E(x)$. Всього із відомих 16 кристалічних фаз у системі As-S було досліджено 7 кристалічних ґраток, які мають ковалентні зв'язки всіх трьох типів: As-As, S-S, As-S (табл. 2). У результаті отримано 21 залежність $E(x)$. Структурні дані координат атомів відповідних елементарних комірок для розрахунків бралися із [7-18].

Третій етап розрахунків проводився за допомогою програми GULP [19]. Для цього в неї для вибраних 7 кристалічних фаз (табл. 2) вводилися параметри елементарних комірок, координати атомів в них та всі отримані на другому етапі залежності $E(x)$. За такими вхідними даними програма розраховувала параметри аналітичних виразів потенціалів дво- та трьохатомної взаємодії в системі As-S. У якості останніх були взяті прості потенціали Морзе попарної двоатомної взаємодії

$$V_M = D_e \left[(1 - \exp(-a(r - r_0)))^2 - 1 \right],$$

та експоненційно-гармонічні трьохатомні потенціали

$$V_{EH} = (k/2)(\Theta - \Theta_0)^2 \exp(-r_{12}/\rho_{12})(-r_{13}/\rho_{13})$$

де D_e – енергія хімічного зв'язку (енергія дисоціації для двоатомної молекули), a задає «ширину» потенціалу (чим менше a , тим більша потенціальна яма), r – відстань між двома вибраними атомами, r_0 – рівноважна відстань між цими атомами, k – силова константа деформації кута між хімічними зв'язками вибраної трійки атомів, Θ – кут між цими зв'язками, Θ_0 – рівноважний кут між цими зв'язками, r_{12} та r_{13} – відстані між центральним та крайніми атомами у вибраній трійці, ρ_{12} та ρ_{13} – локальні густини електронів у просторі між центральним та крайніми атомами в даній трійці.

Програма GULP проводила підгонку перерахованих параметрів аналітичних виразів вказаних потенціалів таким чином, щоб вони найкращим чином описували поведінку енергії елементарних комірок 7 вибраних різних кристалів системи As-S при їх деформації. Критерієм підгонки цих параметрів служило максимальне наближення кривих $E(x)$, розрахованих за аналітичними виразами потенціалів, до залежностей $E(x)$, розрахованих квантово-механічним методом DFT.

Таблиця 1

Назви та умови отримання відомих кристалічних фаз у системі As-S

Фаза	Назва	Умови отримання	Густина	Література
α -S	-	Конденсація у вакуумі або кристалізація аморфних плівок	2,07	[7]
β -S	-	Природний мінерал	1,96	[7]
As ₂ S ₅	-	Кристалізація скла при високому тиску (40 – 70 кбар)		[8]
α -As ₂ S ₃	Ауріпігмент (орпімент)	Природний мінерал або кристалізація скла	3,49	[9]
β -As ₂ S ₃	-	Фазовий перехід із α -As ₂ S ₃ при високому тиску (40 – 70 кбар) та температурах (700 – 1000 К) або при конденсації пари	3,53	[10]
γ -As ₂ S ₃	-	Фазовий перехід із β -As ₂ S ₃ при високому тиску (40 – 70 кбар) та температурах (1000 – 1300 К)	-	[8]
As ₄ S ₅	Узоніт	Природна кристалізація, синтезується	3,37	[11]
α -As ₄ S ₄	Реальгар	Природний мінерал або синтезується із елементів	3,55	[12]
β -As ₄ S ₄	-	Кристалізація із парів або при швидкому охолодженні розплаву	3,56–3,61	[13]
γ -As ₄ S ₄	-	Фазовий перехід із β -As ₄ S ₄ при високому тиску (40 – 70 кбар) та температурах (1000 – 1100 К)	-	[8]
As ₄ S ₄	Алакраніт	Перегонка у вакуумі	3,5	[14]
p-As ₄ S ₄	Пара-реальгар	Синтезується опромінюючи світловим потоком	3,52	[15]
α -As ₄ S ₃	Диморфіт I	Синтезується із елементів	3,57	[16]
β -As ₄ S ₃	Диморфіт II	Фазовий перехід із α -As ₄ S ₃ або конденсується із пари	3,6	[17]
α -As	-	Природний мінерал	5,73	[18]
β -As	-	Конденсація у вакуумі або перехід із α -As під тиском	4,7–5,1	[18]

Таблиця 2

Параметри елементарної комірки кристалічних ґраток кристалів системи As-S, які були використані для знаходження параметрів потенціалу міжатомної взаємодії (Z – кількість формульних одиниць в елементарній комірці)

Зв'язок	Сингонія	Просторова група	Параметри елементарної комірки				
			a, нм	b, нм	c, нм	α (β, γ), °	Z
α -As ₂ S ₃	моноклінна	P ₁ 2 ₁ /n	1,1475	0,957	0,4256	$\beta=90,4$	4
β -As ₂ S ₃	моноклінна	P ₁ 2 ₁ /n ₁	11,46	9,57	4,22	$\beta=90,5$	4
As ₄ S ₅	моноклінна	P ₁ 2 ₁ /m ₁	0,798	0,810	0,714	$\beta=101,0$	2
α -As ₄ S ₄	моноклінна	P ₁ 2 ₁ /n	0,927	1,350	0,656	$\beta=106,6$	16
β -As ₄ S ₄	моноклінна	P ₁ 2 ₁ /n ₁	1,1193	0,9994	0,7153	$\beta=92,8$	4
p-As ₄ S ₄	моноклінна	P ₁ 2 ₁ /c ₁	0,9909	0,9655	0,8502	$\beta=97,29$	4
β -As ₄ S ₃	орторомбічна	Pnma	1,121	0,990	0,658		4

Результати та їх аналіз

Залежності $E(x)$ енергій кристалів α -As₂S₃, розраховані нами як квантово-механічними методами, так і за допомогою отриманих потенціалів, наведені на рис. 1. Аналогічні залежності отримані нами і для всіх інших проаналізованих кристалічних фаз. При цьому відмінності енергій у точці мінімуму двох кривих $E(x)$, розрахованих за двома відміченими підходами, не перевищували для всіх кристалів 5 %. Це свідчить про хороший опис розрахованим нами потенціалом усереднених міжатомних взаємодій у кристалах As_nS_m. Проаналізуємо відповідність параметрів визначеного нами потенціалу експериментальним даним з локальної міжатомної взаємодії у кристалах системи As-S. Отримані в результаті розрахунків параметри потенціалу двохатомної

взаємодії наведені в табл. 3, а параметри потенціалу трьохатомної взаємодії – в табл. 4. Для аналізу відмітимо, що у всіх кристалічних фазах As₂S₃ тригональні структурні групи AsS₃ пов'язані через мостикові атоми сірки у двовимірну нескінченну розтягнуту сітку, що складається з вигнутих кілець. Окремі кільця містять по шість пірамідально координованих AsS_{3/2} структурних одиниць, пов'язаних між собою мостиковими атомами сірки. Із таких структурних фрагментів формуються окремі безкінечні шари, які розміщуються у кристалічній ґратці паралельно один до одного. Аналогічну шарувату структуру мають й інші поліморфні фази As₂S₃. Між утвореними шарами реалізуються слабкі міжшарові хімічні зв'язки Ван-дер-Ваальсового типу.

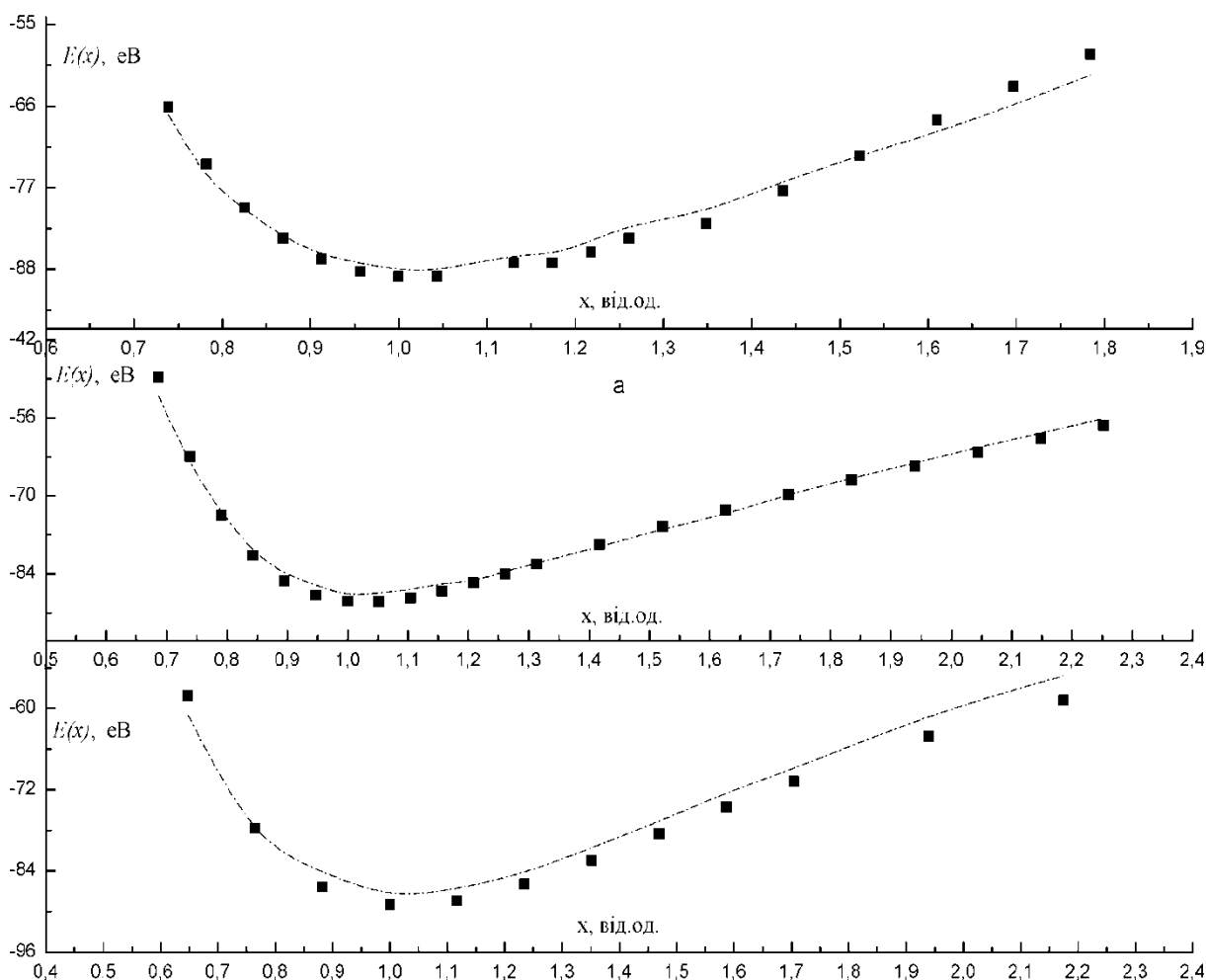


Рис.1. Залежності енергії $E(x)$ кристалічної ґратки кристалів α -As₂S₃ від величини деформації вздовж кристалографічних осей: квадрати – прямий розрахунок, штрихові лінії – розрахунки за потенціалом

Таблиця 3

Параметри потенціалів Морзе для опису двохатомної взаємодії в системі As-S

Тип двохатомної взаємодії	D_e [eV]	a [нм ⁻¹]	r_0 [нм]
As-S	2,41	13,5	0,192
As-As	0,85	11,1	0,249
S-S	0,47	18,4	0,284

Таблиця 4

Параметри експоненційно-гармонічних трьохатомних потенціалів для опису трьохатомної взаємодії в системі As-S.

Тип трьохатомної взаємодії	k [eV/рад ²]	Θ_0 [град]	ρ_{12} [нм]	ρ_{13} [нм]
S-As-S	29,06	171,0	0,1326	0,1036
S-S-S	-261,00	61,2	0,1099	0,0791
As-As-As	14,65	62,9	0,1259	0,1641
As-S-As	85,99	87,3	0,0118	0,0167

Всі кристалічні фази As₄S₄, As₄S₃ та As₄S₅ мають однотипну молекулярну структуру, в якій окремі молекули з хімічним складом, тотожним складу кристалів, ув'язані між собою силами Ван-дер-Ваальса.

Таким чином, безпосередньо ковалентними зв'язками в усіх досліджених нами кристалах зв'язані між собою переважно атоми миш'яку та сірки. Тому саме зв'язки As-S вноситимуть основний сумарний вклад в енергію двохатомної

взаємодії. Хімічні зв'язки As-As присутні лише в молекулярних кристалічних фазах у незначній кількості, а ковалентні зв'язки S-S – взагалі відсутні у використаних при розрахунках кристалах.

Такі закономірності будови кристалів системи As-S знаходять своє відображення в розрахованих параметрах потенціалів. Параметр D_e дуже близький до експериментальної енергії зв'язків As-S, рівної 2,6 eV, а параметр r_0 лише на 0,02 нм менший від рівноважної міжатомної відстані між атомами As і S, рівної 0,215 – 0,225 нм. Для «слабо» представлених у кристалах ковалентних хімічних зв'язків As-As параметр потенціалу r_0 практично співпадає з експериментальною рівноважною міжатомною відстанню між сусідніми атомами миш'яку, рівною 0,245 – 0,255 нм. Але значення $D_e = 0,85$ eV більш ніж удвічі менше енергії зв'язків As-As (2,05 eV).

Такі відмінності, на нашу думку, зумовлені тим, що у проаналізованих кристалах для взаємодії As-As параметр D_e відображає усереднену взаємодію між значною концентрацією атомів миш'яку, зв'язаних через «мостики» сірки, та невеликою кількістю атомів As, зв'язаних між собою безпосередньо. Така гіпотеза підтверджується тим, що для взаємодій атомів S-S, всі із яких відбуваються через «мостикові» атоми миш'яку, параметр D_e ще в більшій мірі є меншим від експериментального значення (0,47 eV та 2,8 eV, відповідно), а значення r_0 наближається до рівноважної відстані між атомами сірки, як другими сусідами (0,32 нм). Відмітимо також, що параметри ширини потенціалу a є досить близькими для різних подвійних міжатомних взаємодій у кристалічних ґратках As-S.

Отримані параметри трьохчастинкового потенціалу підтверджують вказані вище закономірності міжатомних взаємодій у кристалах системи As-S. Так для відсутніх у проаналізованих кристалічних ґратках структурних утворень S-S-S отримується не реальна від'ємна силова константа. Для присутніх же у молекулярних кристалах трійок As-As-As та присутніх у шаруватих кристалах трійок As-S-As рівноважні куту θ_0 відповідають експериментальним. Не зрозумілою лишається лише велика відмінність між параме-

тром θ_0 (171 град.) та експериментальним кутом між хімічними зв'язками у трійках атомів S-As-S (95 – 105 град.). Для в'яснення даної проблеми необхідно проводити додаткові дослідження. Для цього слід застосовувати як прямі квантово-хімічні розрахунки простих кластерів і молекул As_nS_m , так і використаний нами метод, але для інших наборів кристалічних фаз, які включаються до аналізу. Крім того, важливим завданням для шаруватих та молекулярних кристалів системи As-S є включення до потенціалів і складових, які описують міжмолекулярну взаємодію.

Висновки

1. Квантово-механічними розрахунками з використанням методу DFT та програми GULP отримані реалістичні параметри для аналітичних виразів потенціалу усередненої дво- та трьохчастинкової міжатомної взаємодії у кристалах системи As-S, які дають близькі до експериментальних значення енергії існуючих кристалічних ґраток As_nS_m .

2. Усереднені параметри потенціалу добре узгоджуються з енергіями зв'язку, міжатомними відстанями та кутами для взаємодіючих пар і трійок атомів As-S, As-As, As-S-As, As-As-As, але погано корелюють з локальними енергетичними та структурними параметрами пар і трійок S-S, S-S-S, S-As-S.

Подяка

Автори щиро вдячні Інституту Електронної Фізики НАН України (м.Ужгород) за забезпечення доступу до комп'ютерного кластеру для проведення розрахунків, а також проф. В.П. Іваницькому та к.ф.-м.н. В.В. Маслюку за всебічну підтримку роботи і обговорення отриманих результатів.

Наукова дослідницька робота здійснювалась в рамках проекту ТАМОР 4.2.4.A/1-11-1-2012-0001 «Програма Національного Відмінника» – програми погодження та керування системою фінансування і підтримки студентів та молодих науковців за підтримки Угорської держави, Європейського Союзу та з фінансуванням Європейського Соціального Фонду.

Література

1. A bird's-eye view of density-functional theory Klaus Capelle, Universidade de São Paulo, Brazil, 2004., 69 pp.
2. Inhomogeneous Electron Gas P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. Vol. **136**, pp. B864-B871 (1964).
3. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev. Vol. **140**, pp. A1133-A1138 (1965).
4. QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials P. Giannozzi et al., J. Phys.: Condens. Matter Vol. **21** 395502 (2009), 19 pp.
5. <http://www.quantum-espresso.org>
6. Generalized Gradient Approximation Made Simple J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. Vol. **77**, 3865 (1996). *ibid* Vol. **78**, 1396(E) (1997).

7. Физико-химические свойства полупроводниковых веществ. Справочник. М.: Наука, 1979.
8. Виноградова Г.З. Стеклообразование и фазовые равновесия в халькогенидных системах. – М.: Наука, 1984. – 174 с.
9. Refinement of the crystal structures of realgar AsS and orpiment As₂S₃ Mullen, D.J.E.; Nowacki, W., Zeitschrift fuer Kristallographie, Kristallgeometrie, Kristallphysik, (1972), Vol. **136**, pp. 48-65.
10. The crystal structure of orpiment (As₂S₃) refined Morimoto N., Mineralogical Journal, Japan, (1954) Vol. **1**, pp. 160-169.
11. Crystal and molecular structure of tetraarsenic pentasulphide H.J. Whitfield, Journal of the Chemical Society. Dalton Transactions, Inorganic Chemistry (1972-1973), 1973, pp. 1740-1742
12. Фельц А. Аморфные и стеклообразные неорганические твердые тела: Пер. с нем. – М.: Мир, 1986. – 558 с.
13. The crystal structure of realgar Ito, T.;Morimoto, N.;Sadanaga, R., Acta Crystallographica (1952), Vol. **5**., pp. 775-782.
14. Alacranite, As₄S₄: a new occurrence, new formula and determination of the crystal structure Burns, P.C.;Percival, J.B. Canadian Mineralogist (2001),Vol. **39**, pp. 809-818.
15. The crystal structure of pararealgar Bonazzi, P.;Menchetti, S.;Pratesi, G., American Mineralogist (1995), Vol. **80**, pp. 400-403.
16. The crystal structure of tetraarsenic trisulfide H.J. Whitfield, Journal of the Chemical Society A: Inorganic, Physical, Theoretical (1966-1971), 1970, pp. 1800-1803.
17. Crystal structure of the beta-form of tetraarsenic trisulphide H.J. Whitfield, Journal of the Chemical Society. Dalton Transactions, Inorganic Chemistry (1972-1973), 1973, pp. 1737-1738.
18. The Crystal Structure of Arsenic at 4.2, 78 and 299K Schiferl, D.;Barrett, C.S., Journal of Applied Crystallography (1969), **2**, 30-36.
19. Julian D. Gale, General Utility Lattice Program Version 3.4. User's manual Nanochemistry Research Institute, Department of Chemistry, Curtin University of Technology, Australia, 2010

Demesh Sh.Sh., Borkach E.I., Kovtunenکو V.S.

Determination of the analytical expressions of interatomic interaction potentials for As_nS_m crystals with density functional method

Abstract: To investigate real systems, which consist of a few hundred or thousands of atoms, molecular dynamics, Monte Carlo and other computer simulation methods have great perspectives. Their application requires the knowledge of the exact potential of many-body interatomic interaction in the investigated materials. Besides the huge variety of analytical expressions for such kinds of potentials, their realistic parameters have found for a few types of concrete materials. We have made such kinds of investigations for the materials of As-S systems with quantum-mechanical modeling, using DFT method. For the analysis we have chosen 7 different crystal phases from these systems. For the crystals we have calculated the dependence of the energies E(x) on the level of deformation according to crystallographic axes, using the software package Quantum Espresso PWSCF. In the next step we have calculated the parameters of the analytical expressions of potentials for two-body (V_M) and three-body (V_{EH}) interactions. The fitting procedures of the parameters were performed such way, that the calculated potentials were able to approximate accurately the energy-dependence of the 7 chosen crystals from their deformation levels. The analysis of the calculations shows, that the D_e parameter of the potential is very close to the experimental dissociation energy, which is 2.6 eV, and the parameter r₀ also only to 0.02 nm lower than equilibrium interatomic distance between As and S atoms, which is about 0.215–0.225 nm. For the most infrequent As-As covalent bond type the r₀ parameter in fact is the same as the experimental equilibrium interatomic distance between neighbour arsenic atoms, which is about 0.245–0.255 nm. But the value of D_e=0.85 eV more than two times lower than As-As binding energy (2.05 eV). Such kind of differences could be explicable that in the investigated crystals for the As-As interaction the D_e parameter shows generalized interaction between a great concentration of arsenic atoms. This hypothesis can be verified with the fact that for the interaction of sulphur atoms, all of that connected through “bridge-type” atoms of arsenic, the D_e parameter has still greater difference from the experimental value (0.47 eV and 2.8 eV, accordingly), while the value of r₀ is closer to the equilibrium distance between sulphur atoms in second neighborhood (0.32 nm). The calculated parameters of three-body potentials verify the above mentioned regularities of interatomic interactions in the crystals of As-S systems. Finally, the generalized parameters of potentials have been approximated accurately with the binding energies, interatomic distances and angles for interaction pairs and triplets of atoms As-S, As-As, As-S-As, As-As-As, but badly correlate with local energetical and structural parameters of pairs and triplets S-S, S-S-S, S-As-S.

Keywords: interatomic interaction potentials, density functional method, As-S system

Демеш Ш.Ш., Боркач Е.И., Ковтуненко В.С.

Определение параметров аналитических выражений потенциалов межатомного взаимодействия кристаллов As_nS_m методом функционала плотности

Аннотация: Для изучения реальных систем, которые содержат сотни или тысячи атомов перспективными являются методы компьютерного моделирования молекулярной динамики, Монте-Карло и другие. Их применение требует знания точного потенциала многочастичного межатомного взаимодействия в исследуемых материалах. Несмотря на предлагаемый широкий набор аналитических выражений таких потенциалов, их реальные параметры установлены для очень узкого круга конкретных веществ. Нами подобные исследования проведены для материалов системы As-S путем квантово-механических расчетов методом DFT. Для анализа было выбрано 7 разных кристаллических фаз данной системы. Для них в программной среде Quantum Espresso PWSCF расчи-

таны зависимости энергии кристаллических решеток от степени их деформации вдоль кристаллографических осей $E(x)$. На следующем этапе с помощью программы GULP рассчитывались параметры аналитических выражений потенциалов двух- (V_M) трехатомного ($V_{ЕН}$) взаимодействия. Подгонка параметров потенциалов проводилась таким образом, чтобы они наилучшим образом описывали поведение энергии элементарных ячеек 7 избранных кристаллов системы As-S при их деформации. Анализ данных расчетов показывает, что параметр потенциала D_e приближается к экспериментальному значению энергии связей As-S, равной 2,6 эВ, а параметр r_0 лишь на 0,02 нм меньше равновесного расстояния между атомами As и S, равного 0,215–0,225 нм. Для «слабо» представленных в кристаллах ковалентных химических связей As-As параметр потенциала r_0 практически совпадает с экспериментальным равновесным расстоянием между соседними атомами мышьяка, равного 0,245–0,255 нм. Однако, значение $D_e = 0,85$ эВ более чем дважды меньше энергии связей As-As (2,05 эВ). Такие различия могут быть обусловлены тем, что в проанализированных кристаллах для взаимодействия As-As параметр D_e отображает усредненное взаимодействие между значительной концентрацией атомов мышьяка, связанных через «мостики» серы, и небольшим количеством атомов As, связанных между собой непосредственно. Такая гипотеза подтверждается тем, что для взаимодействий атомов S-S, все из которых происходят через «мостиковые» атомы мышьяка, параметр D_e является в еще большей мере меньшим от экспериментального значения (0,47 эВ та 2,8 эВ, соответственно), а значение r_0 приближается к равновесному расстоянию между атомами серы, как другими соседями (0,32 нм). Полученные параметры трехатомного потенциала подтверждают указанные выше закономерности межатомных взаимодействий в кристаллах системы As-S. В целом, усредненные параметры потенциала хорошо согласуются с энергиями связи, межатомными расстояниями и углами для взаимодействующих пар и троек атомов As-S, As-As, As-S-As, As-As-As, но плохо коррелируют с локальными энергетическими и структурными параметрами пар и троек S-S, S-S-S, S-As-S.

Ключевые слова: потенциалы межатомного взаимодействия кристаллов, метод функционала плотности, система As-S