

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

Термодинамічні властивості кристалів цинк селеніду: квантово-хімічний розрахунок

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

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

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

Стаття постуила до редакції 11.11.2012; прийнята до друку 15.03.2015.

I. Вступ

Цинк селенід є перспективним матеріалом для створення світлодіодів, фоторезисторів, джерел спонтанного і когерентного випромінювання [1]. Його ширина забороненої зони складає $E_g = 2,7$ eV при $T = 300$ K, що відповідає синьо-блакитній області спектра [2]. Даний напівпровідник кристалізується таким чином, що кожен атом розміщений у центрі правильного тетраедра, в чотирьох вершинах якого знаходяться атоми іншого елемента (рис. 1).

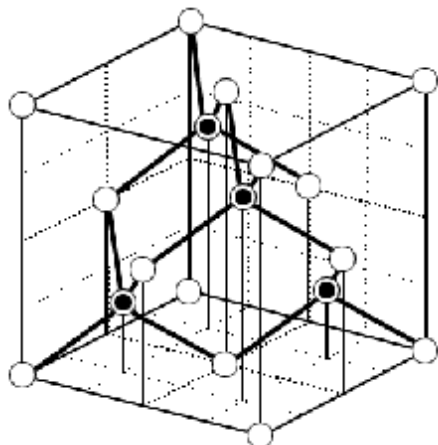


Рис. 1. Структура типу ZnS (сфалерит) ● – атоми

цинку, ○ – атоми сульфору [3].

З таких тетраедрів можливе утворення двох типів структур: сфалериту (кубічна) та вюрцити (гексагональна). При температурах від 100 K до 1154 K синтезований матеріал ZnSe перебуває у кубічній фазі [4].

Не дивлячись на значну кількість публікацій, цинк селенід залишається складним об'єктом дослідження завдяки особливостям кристалічної структури і складністю синтезу матеріалу із наперед заданими властивостями [5].

Експериментальні дослідження, як правило, потребують великих затрат часу, ресурсів і при цьому, також, не завжди дають достовірні результати. Альтернативним джерелом отримання нової і уточнення існуючої інформації є застосування розрахункових методів.

У даній роботі проведені ab initio розрахунки термодинамічних властивостей кристалічного цинк селеніду кубічної фази.

II. Теорія розрахунку

Застосування квантово-хімічного кластерного підходу до моделювання електронної будови, хімічного зв'язку та термодинамічних характеристик у твердих тілах зумовлене багатьма факторами. Зокрема, такий підхід дає змогу вивчати ближній порядок розташування атомів і молекул у реальних кристалах, аналізувати їх властивості 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.

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 [7], 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 зазначити, 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 поверхні потенціальної енергії (ППЕ) $E(q)$ (3):

$$E(q) = E(q_1, q_2, q_3, \dots, q_{3N-6}), \quad (1)$$

де q_{3N-6} - значення $(3N-6)$ кординати, N – кількість атомів у структурній моделі.

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 [6]:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial q_1}, \frac{\partial E}{\partial q_2}, \frac{\partial E}{\partial q_3}, \dots, \frac{\partial E}{\partial q_{3N-6}} \right) = (0, 0, 0, \dots, 0). \quad (2)$$

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 всіх координатах в області екстремумів. У загальному вигляді набір других похідних енергії утворює H -матрицю, яку називають гессіаном:

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

Використовуючи отримані дані, можна за допомогою відомих співвідношень статистичної термодинаміки отримати функції розподілу і розрахувати енергію ΔE , ентальпію утворення ΔH , ентропію ΔS , енергію Гіббса ΔG і теплоємність C кристалічних структур [8].

У наближенні жорсткої молекули (значення енергій бар'єрів внутрішнього обертання і інверсії значно перевищують kT) можна визначити, нехтуючи ангармонічність коливань і деякими іншими ефектами, вклади окремих ступенів вільності поступального (trans), обертального (rot.) і коливального (vibr.) рухів у ентропію ΔS і теплоємність C . Інші термодинамічні потенціали розраховуються на основі представлених.

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

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

Вклади поступального руху обчислюються без даних квантово-хімічних розрахунків, так як залежать від зовнішніх впливів (T , P) і маси молекули m :

$$\Delta S_{\text{trans}} = \frac{5}{3} R \ln T + \frac{3}{2} R \ln m + R \ln \left[(2\pi)^{\frac{5}{2}} \frac{k^{\frac{3}{2}}}{h^3} \right] + \frac{5}{2} R - R \ln P \quad (6)$$

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

Обертальні вклади в ентропію і теплоємність рівні:

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

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

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

Внески коливальних складових у гармонічному наближенні, відповідно яким симетричне відносно положення рівноваги зміщення ядер призводить до симетричної зміни потенціальної енергії, визначаються виразом [6]:

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

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

де ν_i і g_i - частота і ступінь виродження i -го коливання.

Розраховавши вклади енергії нульових коливань і окремих ентропійних членів молекул реагентів А і продуктів В, можна обчислити енергію Гіббса кристалу при будь-якій температурі Т [4].

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

Залежність теплоти реакції від температури визначається законом Кірхгофа [4]:

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

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 [9].

III. Умови вибору 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 [10].

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 [11]. У двох інших (циклічних) моделях, вводячи циклічні граничні умови, домагаються «рівноправності» атомів в об'ємі квазімолекули і на її межі.

Молекулярні системи містять менше атомів, ніж реальні кристали. Тому застосування молекулярних моделей в теорії електронної структури твердих тіл має бути обумовлено фізичною суттю задачі, що розглядається. Застосування квазімолекулярних моделей доцільне насамперед при дослідженні тих явищ у 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. [12]. У 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, розв'язання якої неможливе у відриві від знання симетрії розглянутих систем [10]. Звичайно передбачається, що кластер, який моделює кристал, повинен володіти точковою симетрією останнього. У відповідності з цим використовується наближення «сфер взаємодії»: у кристалі виділяються центральний атом та кілька навколишніх його координаційних сфер.

Граничні умови, що використовуються для розрахунку визначаються досліджуваною системою і поставленим завданням. Часто застосовується методика граничних атомів, якими насичуються обірвані зовнішні валентні зв'язки кластера [10]. 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 аргументи [12]:

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

2) кластерні підходи дають можливість моделювати 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 умов, 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 межі 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, у яких суттєве значення має симетрія виділеного центру і ближній порядок.

Виходячи із сказаного, можемо констатувати, що кожна розрахункова задача вимагає оптимальної кластерної моделі. Тобто недоліки кластерної моделі, якими ми нехтуємо, мають бути зведені до мінімуму.

IV. Моделі кластерів для кристалів кубічної фази ZnSe

Розглянемо характер зв'язку Zn-Se, взявши до уваги їх електронну конфігурацію складових атомів: (Zn- $3d_{10}4s_2$, Se- $5s_25p_4$). Тобто, у системі Zn-Se присутні два електрони металу та чотири електрони халькогену. Кожен атом металу (халькогену) має чотири сусідні атоми халькогену (металу), звідки слідує, що у двох зв'язках Zn-Se беруть участь три електрони атома халькогену та один електрон атома металу (тобто, у загальному, два електрони на один зв'язок).

Граничні умови кластерів утворювалися на основі наступних висновків. Крайовим атомам селену відповідають один або два електрони на зв'язок. Тобто, залишається три або два електрони відповідно, які не скомпенсовані. Для «нейтралізації» цих електронів у кластері, на кожному двох крайові атоми селену, додавався один атом карбону, який «забирає» чотири електрони, а ще один некомпенсований електрон «нейтралізувався» атомом гідрогену. Тобто на двох атомах селену є 5 некомпенсованих електронів, які заповнюють п'ять порожніх оболонок атомів карбону і гідрогену.

Розбіжність міжатомних відстаней з експериментальними значеннями 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.

У обчисленнях нами використовувалися дві кластерні моделі цинк селеніду. Модель А включає атом цинку, оточений двома дводендатними лігандами, і має загальну формулу $ZnC_2H_2Se_4$ (рис.2, а). Кластер В, загальна формула якого $Zn_4C_6H_6Se_{13}$, містить атом цинку, оточений чотирма атомами халькогену, що відповідає реальному кристалу; всі ці атоми чотирикоординовані (рис. 2, b).

V. Методика розрахунку

Розрахунок проводили за допомогою пакету програм Firefly в рамках обмеженого методу Хартрі-Фока, з використанням валентного базисного набору SBKJС, який включає ефективний серцевинний потенціал [12]. Візуалізація просторових структур здійснювалася з використанням Chemcraft.

У результаті розрахунку були отримані значення енергії і ентальпії утворення, ентропії, енергії Гіббса та теплоємностей при сталому тиску та сталому об'ємі кристалів ZnSe. При обчисленні енергій утворення, ентальпій утворення, ентропії та енергії Гіббса використовувалися показана на прикладі ентальпії методика врахування початкових умов. Спочатку розраховувались ентальпія утворення кластера А (рис. 1, а) за формулою:

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

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 [13].

Аналогічним чином була розрахована ентальпія утворення кластера В. 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, віднімалися ентальпія трьох лігандів. Отримане значення цієї величини можна віднести до реального кристала [10].

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

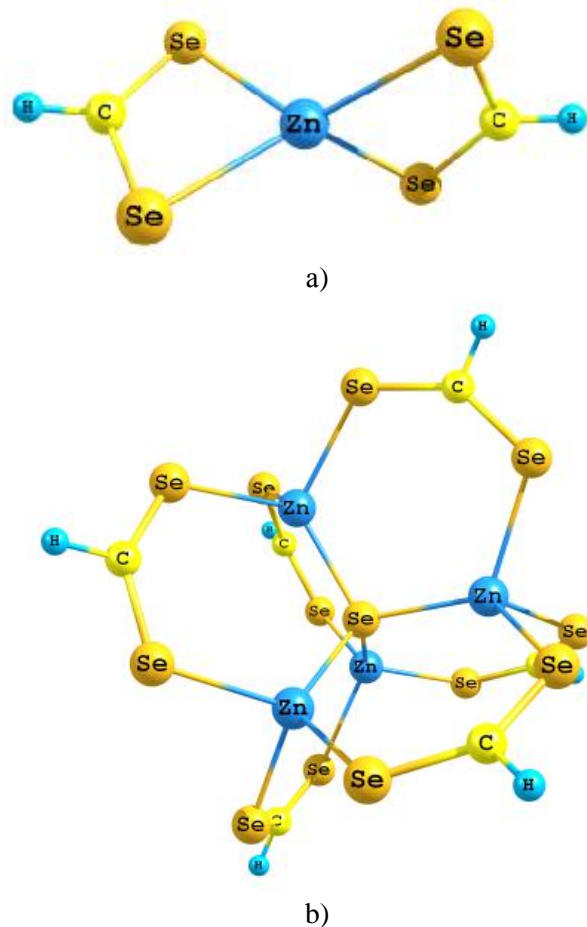


Рис.2. Моделі кластерів А ($ZnC_2H_2Se_4$) (а) і В ($Zn_4C_6H_6Se_{13}$) (b) для кристалів кубічної фази цинк селеніду.

У випадку із теплоємностями, від величини теплоємності утворення більшого кластера віднімалися потрібна величина теплоємності меншого кластера. Тобто від C_p (C_v) кластера, що складається з фрагменту кристала ZnX та трьох лігандів, віднімалися C_p (C_v) трьох лігандів. Отримане значення теплоємностей при сталому тиску та сталому об'ємі можна віднести до кристалів цинк селеніду.

У теплових розрахунках для параметрів p , V , T термодинамічного стану характерні їх абсолютні числові значення, а для параметрів ΔE , ΔH , ΔS , ΔG важливі їх зміни в термодинамічних процесах. Тобто розрахунок зводився до визначення відносних значень цих величин і виконувався відносно так званого нульового стану.

VI. Результати розрахунку та їх обговорення

У таблиці представлені розраховані нами і літературні значення геометричних та термодинамічних параметрів за нормальних умов.

Також показано відхилення між величинами, із яких видно задовільну точність даних розрахунків у порівнянні із експериментальними даними.

Таблиця

Основні термодинамічні параметри кристалів ZnSe

Параметр	Літературні дані	Наш розрахунок (T = 298 K)	Похибка, %
Стала ґратки (сфалерит) a, Å	5,667 [14]	5,5	2%
Відстань між різнойменними атомами Zn-Se, Å	2,45 Å [14]	2,3	1%
Теплота утворення -ΔH, kJ/mole	(163,3±0,6) [15]	183,0	8%
Ентропія S ⁰ _{298,15} , J/mole·K	(84,8±0,3) [12]	91,0	7%
Теплоємність C _V 298,15, J/mole·K	67±10 [16]	63,0	7%

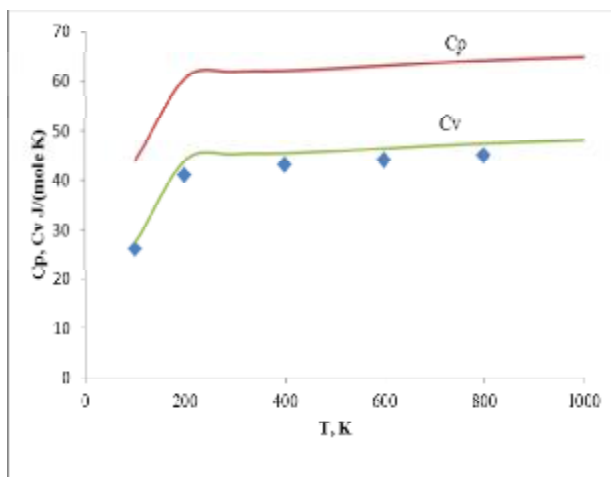


Рис. 3. Температурні залежності теплоємності кристалів ZnSe при сталому тиску C_p та сталом об'ємі C_v відповідно. Лінії – розрахунок, точки експеримент [16],[17].

Отримані значення теплоємностей при сталому тиску C_p та сталому об'ємі C_v за різних температур відображено на рис. 3. Також, на цьому рисунку присутні експериментальні результати ізохорної теплоємності, взяті із роботи [17]. 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 наближається до межі значень класичного закону Дюлонга-Пті.

Температурні залежності теплоємності кристалічних структур згідно [13] 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):

$$C_p = 43,508 + 4,182 \cdot 10^{-3} T - 3,711 \cdot 10^5 T^{-2} \quad (16)$$

$$C_v = 60,760 + 0,418 \cdot 10^{-3} T - 3,706 \cdot 10^5 T^{-2} \quad (17)$$

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.

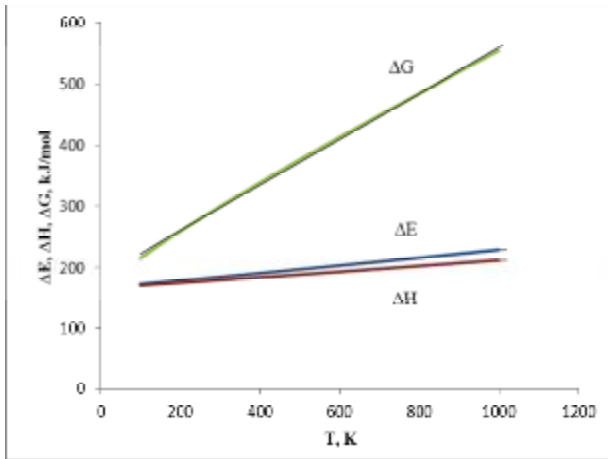


Рис. 4. Температурна залежність енергії ΔE , ентальпії утворення ΔH та енергії Гіббса ΔG кристалів ZnSe кубічної фази.

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

Аналitичні вирази температурних залежностей досліджуваних термодинамічних величин мають наступний вигляд:

$$\Delta G(T) = 0,3746 \cdot T + 184,9; \quad (18)$$

$$\Delta E(T) = 0,0613 \cdot T + 165,6; \quad (19)$$

$$\Delta H(T) = 0,0461 \cdot T + 166,1. \quad (20)$$

Із хімічної термодинаміки відомо, що ентальпія утворення ΔH пов'язана із енергією Гіббса ΔG 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. 4,5 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 селеніду є наступним (рис 5):

$$\Delta S(T) = 44,052 \ln(T) + 155,85 \quad (22)$$

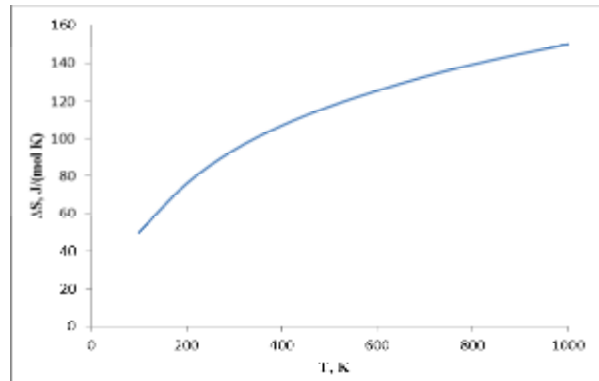


Рис. 5. Температурна залежність ентропії ΔS для кристалів ZnSe кубічної фази.

Висновки

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

Автори висловлюють вдячність проф. Фреїку Д.М. за постановку задачі для дослідження, обговорення отриманих результатів та цінні зауваження.

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

Чобанюк В.М. – кандидат фізико-математичних наук, доцент, проректор;
Фреїк Н.Д. – студент.

- [1] R. Gangadharan, V. Jayalakshmi, J. Kalaiselvi, S. Mohan, R. Murugan, B. Palanivel. *Journ. of Alloys Compounds* 359, 22 (2003).
- [2] D.M. Freik, G.Ja. Babushhak, P.V. Zhukovs'ki, V.I. Levchenko. *Fizika i himija tverdogo tila* 9, 274 (2008).
- [3] V.V. Vintajkin. *Fizika tverdogo tela: Ucheb. Posobie (Izd.-vo MMTU im. N.Je. Baumana, Moskva, 2006).*
- [4] D. Freik, T. Parashchuk, N. Freik, A. Grebenyuk. *Chem. of metals and alloys* 5(3/4), 134 (2012).
- [5] A. Qteish, A. Munoz. *Phys. Status Solidi (b)* 223, 417 (2001).
- [6] V.A. Gubanov, E.Z. Kurmaev, A.L. Ivanovskij, *Kvantovaja himija tvjordogo tela (Nauka Moskva, 1984).*
- [7] Granovsky, PC GAMESS version 7.0, <http://classic.chem.msu.su/gran/gamess/index.html>.
- [8] David C. Young. *Computational Chemistry: A Practical Guide for Applying Techniques to Real-World Problems (John Wiley & Sons, Inc., 2001).*
- [9] D.V. Zlenko, P.A. Mamonov, A.M. Nesterenko. *Sovremennye metody molekuljarnogo modelirovanija (MGU im. Lomonosova. Lab. teor. fiziki, 2007).*
- [10] I.V. Zaporockova. *Uglerodnye i neuglerdnye nanomaterialy i kompozitnye struktury na ih osnove: stroenie i jelektronnye svojstva: [monografija] (Izd.-vo VolGu, Volgograd, 2009).*
- [11] V.A. Chernyshev, A.V. Larin. *Modelirovanie nanostruktur s pomoshh'ju programnyh paketov Gulp i Gamess (Ural's'kij gos. Un-t, Ekaterinburg, 2007).*
- [12] A.G. Grebenjuk. *Naukovi zapiski NaUKMA. Himichni nauki* 18, 25 (2000).
- [13] C.C. Bacanov. *Strukturnaja himija. Fakti i zavisimosti. (Dialog – MGU, Moskva, 2000).*
- [14] N.S. Zefirovi dr., *Himicheskaja enciklopedija: v 5 t.: t. 5 (Triptofan – Jatrohimija Moskva, Bol'shaja Rossijskaja encikl., 1995).*
- [15] V.P. Glushko i dr., *Termodinamicheskie svojstva individual'nyh veshhestv u, 4-h t., t. 3 (Nauka, Moskva, 1978).*
- [16] M. Haynes. William. *CRC handbook of chemistry and physics : a ready-reference book of chemical and physical data. (Boca Raton, Fla. : CRC Press, 2010).*
- [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).*

T.O. Parashchuk, V.M. Chobanjuk, N.D. Freik

Thermodynamic Properties of Zinc Selenide Crystals: Quantum-Chemical Calculation

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

Cluster models for zinc selenide 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 selenide, thermodynamic parameters.