

УДК 539.3: 357.312: 546.28 DOI: [https://doi.org/10.32515/2664-262X.2023.8\(39\).1.10-19](https://doi.org/10.32515/2664-262X.2023.8(39).1.10-19)

Л.А. Тарандушка, проф., д-р техн. наук, В.С. Ковтуненко, доц., канд. фіз.-мат. наук
Черкаський державний технологічний університет, м. Черкаси, Україна
e-mail: tarandushkal@ukr.net, kovtvics@ukr.net

Будова груп атомів пари системи As-S для створення перспективних матеріалів для автомобільної промисловості

Фізичними способами експериментально встановлено види ізоморфних типів 2-х¹⁹ і 3-х атомних груп системи As-S: ланцюгові та трикутні. Наведено аналіз їх будови на границях перших двох координаційних шарів як для центральних атомів сірки, так і для центральних атомів миш'яку. Відображена перспектива створення у групах ширшого кола різних картин атомів ближнього порядку порівняно із конденсованими фазами матеріалів As-S. Обчислені параметри довжин хімічних зв'язків, їх енергії та кути для груп, які корелюють із експериментом. Результати дослідження можуть бути корисними для вдосконалення процесу виготовлення палива для автомобілів.
малі групи, ближній порядок, халькогеніди, першопринципні методи, енергія хімічних зв'язків, довжини атомних ланцюгів, міжланцюгові кути

Постановка проблеми. Методами моделювання атомних груп із різними хімічними зв'язками приділена велика кількість наукових робіт. Проте, менше уваги приділяється вивченню груп речовин з ковалентним зв'язком. Але такі зв'язки відіграють суттєву роль для розвитку таких практичних напрямів матеріалознавства, як формування наносистем, каталітичний синтез, напилення тонких захисних шарів тощо.

Фізичні вивчення парів As-S не поширені і приділяються аналізу їх спектральної будови. Але спектральна будова вказує хімічну наявність залишків парової фази. Атомний склад груп встановити складно. Дослідження будови парових потоків є складним в реалізації. Перспективним способом вивчення атомної структури парів є комп'ютерне моделювання. Це дозволяє виявити багато проблемних питань сучасної фізики ковалентних матеріалів. В той же час, такі способи дають можливість знайти характеристики хімічного атомного зв'язку, що впливають на стійкість ковалентних груп та встановити ефективність спільного використання спектральних методів та квантово-механічних.

Щодо групи As-S спектральні результати вказують [1-2], що у разі випарювання таких матеріалів, то пара міститиме лише сірку, миш'як та атомні групи As_mS_n ($m=0-4$, $n=0-8$). Разом з тим в парі виявлено комбінації двох- і трьохатомних складових. Проте для груп чотирьох – семи одиниць немає майже половини із ймовірних комплексів. Щодо груп восьми – дев'яти одиниць у потоці утворюється тільки деякі із наявних. Отже, фундаментальні характеристики хімічного поєднання сірки і миш'яку в атомні структури повинні прослідковуватись для двох- і трьохатомних груп As-S.

Тому ми намагаємось встановити закономірності хімічного поєднання атомів в дво-, трикомпонентних групах As_mS_n і головні види ближнього ув'язування.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Аналіз останніх досліджень та публікацій. Експериментальні дослідження структури парової фази матеріалів As-S

дуже обмежені і переважно стосуються вивченню їх мас-спектрів. Але мас-спектри показують лише хімічний склад частинок пари. Атомну ж будову кластерів пари із цих даних визначити неможливо. Досить трудомісткі і прямі дифракційні (зокрема, електронграфічні) способи аналізу будови парових потоків. З метою подальшого вдосконалення вивчення атомної структури пари полягає у використанні комп'ютерного моделювання неекспериментальними квантовими способами різних груп. Це дозволяє розв'язати багато нерозв'язаних актуальних проблем сучасної нанofізики ковалентних матеріалів. Зокрема, вони можуть виявити ті структурні та енергетичні параметри хімічного ув'язування атомів, які визначають стабільність ковалентних кластерів, та виявити ефективність поєднання методів мас-спектроскопії з квантово-механічними розрахунками.

Щодо групи As-S експериментальні спектрометричні результати свідчать [1] про вміст окремих одиниць сірки і миш'яку в парі груп As_mS_n ($m=0-4$, $n=0-8$). А паровий потік складається з усіх можливих одно-, дво- і трьохатомних частинок. Для груп із чотирьох – семи частинок в парі відсутня майже половина вірогідних комплексів. Щодо восьми – дев'яти атомів у паровій фазі утворюються лише окремі із них. Тому базові принципи і особливості процесів хімічного сполучення частинок сірки та миш'яку у різні атомні утворення найбільш прозоро мають прослідковуватися в найпростіших дво- та трьохатомних кластерах As-S. Відповідно з цим, у даній роботі аналізуються закономірності хімічного сполучення частинок в невеликих групах AsS і головні типи ближнього положення в атомній структурі.

Постановка завдання. Метою роботи є аналіз закономірностей хімічного сполучення частинок у невеликих групах AsS і головні види ближнього положення атомної структури.

Виклад основного матеріалу. Відповідно формування хімічного сполучення частинок сірки ми зосередилися на валентних електронах останніх сфер. У незбудженому положенні сірка двоховалентна і має хімічні сполучення, що в просторі знаходяться під кутом приблизно 90 градусів між зв'язками.

Валентна сфера сірки містить вільний 3d-стан, енергія якого подібна до стану зовнішнього. Отже, мала частина енергії переводить електрон з нижнього стану у верхній. В таких умовах зменшення енергії буде компенсуватись надлишком утворених нових ковалентних зв'язків. У вказаному стані атом сірки матиме чотири незв'язаних електрони, які вірогідно перейдуть для утворення 4-х ковалентних зв'язків. Та валентність 4 частинки сірки будуть тільки за створення хімічних сполучень з електронегативнішими частинками. Причиною цього є, що для валентності 4 на зовнішній сфері частинки сірки теоретично повинно перебувати більше більше 8 електронів, що неможливо. Коли формуються хімічні зв'язки з електронегативнішими частинками, електрони окремих пар рухаються в бік таких частинок, в цей час на валентному стані частинок сірки майже немає електронів, через те, що частинки миш'яку мають нижчу електронегативність, ніж частинки сірки, то матимемо на увазі, що в атомних групах цієї системи сірка у головному положенні проявляє тільки валентність 2.

В той же час, за результатами [3] у різних утвореннях отримання хімічних сполук реалізується через 4-х sp^3 -комбінованих молекулярних сфер частинок сірки (половина задіяні в реалізації хімічного сполучення, а решта – утримують неподілені групи електронів). Через це частинки сірки в невеликих групах цієї системи вірогідно будуть двоховалентними, але тривимірною моделлю хімічних сполук виявиться тетраедричною із міжланцюговим кутом приблизно 109 градусів.

У IV періоді таблиці Менделєєва, де перебуває миш'як, разом із атомними

сферами $4s$ і $4p$ насичується і підрівень $3d$. Енергія для частинок миш'яку менша цих рівнів, і через це його 5 вільних електронів знаходяться на крайніх орбітах. Не задіяний в хімічних механізмах $3d$ -підрівень не має вільних електронів [4-6]. Внаслідок цього в невеликих групах цієї системи миш'як буває валентністю 3 через вільні електрони з кутами біля 90 градусів у ковалентних сполуках.

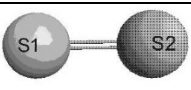
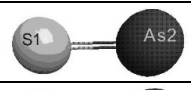


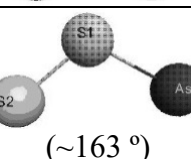
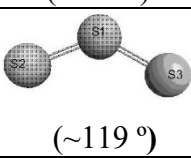
Подібно атомам сірки часто відбувається sp^3 -комбінація сфер миш'яку [3]. Одна сфера містить неподілену пару електронів. Решта три – задіяні у створенні ковалентного сполучення. Отже, для частинок миш'яку в невеликих групах цієї системи можлива реалізація валентності 3. Проте із подібною до конфігурації правильної піраміди розміщення хімічних сполучень.

1-ша координаційна сфера атомів сірки.

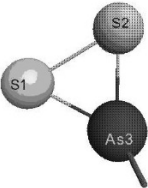
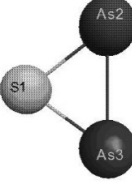
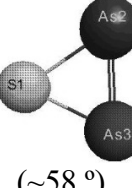
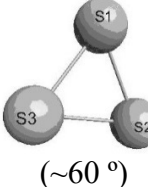
У групах пари досліджуваної сполуки ближніми частинками сірки будуть чи частинки сірки, чи миш'яку. Найпростішою групою є утворення молекула з двох атомів сірки і першим видом координаційної сфери. Координаційна сфера центрального атому обумовлена утворенням подвійного хімічного сполучення, що має міжатомну відстань $0,191$ нм через перетин $3p_x$ і $3p_y$ атомних сфер ближніх частинок сірки. Цей вид координаційної сфери утворюється до крайніх частинок низки груп з трьох атомів сірки.

Подвоєне ковалентне сполучення частинок сірки з $3p$ -електронами утворюватимуть також з миш'яком з використанням його $4p$ -електронів. Найпростішими групами цього виду є AsS внаслідок реалізації мінімального енергетичного стану. За такого стану частинка миш'яку в цьому утворенні матиме одну незаповнену валентність. Подібний вид 1-ї координаційної сфери утвориться також для останніх частинок сірки чи миш'яку в різноманітних трьохатомних ланцюгових групах.

Таблиця 1 – Типи та параметри структур першої координаційної сфери атомів сірки

№	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	ВЦ А	Енергія зв'язків, еВ (їх порядок)
1	2	3	4	5	6	7
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	~2,4 (1,5)
5		AsS_2 -4 (1)	0,200; 0,233	1S; 1As	2,5	~2,4 (1,5); ~1,6 (1,0)
6		S_3 -1 (1)	0,192 0,192	2S	3,4	~3,4 (1,7)

Продовження таблиці 1

1	2	3	4	5	6	7
7	 (~61 °)	AsS ₂ -2 (2)	0,214; 0,224	1S; 1As	2,2	~2,7 (1,1); ~1,9 (1,0)
8	 (~66 °)	As ₂ S-1 (1)	0,225	2As	2,1	~2,4 (1,1)
9	 (~58 °)	As ₂ S-2 (1)	0,233	2As	1,9	~2,4 (0,9)
10	 (~60 °)	S ₃ -2 (3)	0,209; 0,209	2S	2,1	~2,2 (1,1)

Джерело: розроблено [7]

Групи із центральним атомом сірки, що має одне одинарне ковалентне сполучення, потребують приблизно на 2-3 еВ більше енергії формування. Через це їх у парі значно менше. Так групи – низкоподібної форми, у яких частинки сірки перебувають в кінці та утворюють сполучення сірка-сірка чи сірка-миш'як. Найпростішим утворенням цього виду буде низка сірка-миш'як-сірка. У цьому утворенні частинки сірки розглядаються як основні, що приєднують частинку миш'яку. Валентності цих частинок сірки приблизно 1,5. Найвірогідніше, що утворення сірка-миш'як-сірка розглядатиметься як накладання утворень S=As-S- і -S-As=S. На користь цього факту впливає менша довжина утворення As-S у таких групах у кореляції із стабільним значенням. Зокрема, обчислення дають підставу вважати наявність у такої групи ще одного сполучення між крайніми частинками із величиною сполучення приблизно 0,3 нм.

Подібний до такого вид 1-ї координаційної сфери формують у низках сірка-сірка-миш'як, останні частинки сірки та ближнім до сірки. Зокрема валентність останньої приблизно 1,8, а середньої у низці частинки сірки – 2,5. Отже, це утворення ймовірно є наслідком накладання утворень S=S-As- і -S-S=As-, доказом чого є менша, ніж рівноважна, відстань сполучення S-S – 0,2 нм, – і наявність ще одного сполучення між крайніми частинками із сполученням 0,3 нм.

У 1-у координаційну сферу частинок сірки ймовірно включаються два однакові однойменні чи різні частинки. Подібна координаційна сфера зазначена в таблиці 1, що відповідає групам AsS₂-4. Такий вид координаційної сфери утворюється одним сполученням сірка-сірка, спричиненим накладанням із сполученням сірка=сірка та

додаванням довшого сполучення сірка-миш'як. Причиною цього є те, що у цій групі сполучення сірка-миш'як повинно мати π -вид, внаслідок того, що p_x -рівень центрального атома сірки уже задіяний у сильнішому σ -сполученні сірка-сірка. Доказом цього для центрального атома сірки є подібна до лінійної форми групи AsS_2-4 , з кутом між сполученнями 163 градусів.

Подібним до двох ближніх центральних атомів сірки є низкоподібна молекула S_3-1 , що має два подвоєнні сполучення з валентним кутом 119 градусів. Енергетичний стан в такому утворенні подібний енергії формування груп S_2 .

Унікальний вид 1-ї координаційної сфери формується для груп AsS_2-2 у трикутно-подібною будовою. Енергії і енергетичні стани таких зв'язок більші у порівнянні з низкоподібними утвореннями.

Подібний вид будови 1-ї координаційної сфери зустрічається не лише в однакових частинках сірки, а й у різних. Підтвердженням наведеного є утворення As_2S-1 , валентність всіх частинок якого приблизно 2 , що означає, що два миш'яки залишаються вільними. Рівень усіх сполучень такий же, як в одиночному ковалентному сполученні. Такому утворенню відповідає інша група As_2S-2 , ближній порядок його відрізняється від першого. Більшими є з'єднання миш'як-сірка, а центральні атомні кути сірки – менші. Обґрунтуванням цього є реалізація у групі As_2S-2 суцільної зв'язки частинок миш'яку і подвоєного сполучення між його частинками, а в групі As_2S-1 – одиночного зв'язку. Енергетичні стани таких утворень майже подібні.

Першокоординаційний атом сірки, ймовірно, перебуває в трикутноподібній формі і має два однакових атомів сірки, як і в групі S_3-2 . Рівні одиничних хімічних сполучень у таких утвореннях подібні до рівня різноманітних форм сірки. Така 1-а координаційна сфера для центрального атома сірки подібна до низкоподібної групи S_3-1 . Проте такі утворення відрізняються величинами просторового сполучення частинок.

1-а координаційна сфера атомів миш'яку.

У групах утворення $As-S$ ближніми центральним атомам миш'яку можливі різноманітні частинки. Найпростішим об'єднанням у ньому є структура As_2 . У ньому першокоординаційний центральний атом спричинений формуванням потроєного ковалентного сполучення з віддаллю між атомами $0,212$ нм через накладання трьох p -сфер найближчих частинок As . Подібний вид 1-ї координаційної сфери не зустрічається в інших групах пари матеріалів цієї сполуки.

Частинки миш'яку через свої $4p$ -електрони формують подвоєне ковалентне сполучення з сіркою і миш'яком. Найпростішим утворенням є група AsS [8]. У нього центральний атом миш'яку перебуває в стані незаповненої валентності. Подібний вид $-i$ координаційної сфери можливий і для крайніх частинок миш'яку у різних групах (група As_2S-3).

У низкоподібних групах крайні частинки миш'яку можуть утворювати одне одновимірне ковалентне сполучення. Свідченням зазначеного може бути група AsS_2 . Але крайні частинки сірки такого виду координаційної сфери відрізняються від крайніх миш'яків сполуки $As-S$ рівнем $1,0$. Отже, на подібні частинки ефект накладання не сильно впливає, а видовження сполучення $As-S$ спричинене збільшеним відмежуванням частинок миш'яку від сфери ковалентного сполучення $As-S$. Подібне відбувається і для 1-ї координаційної сфери з одинарного сполучення $As-As$.

Подібний вид будови координаційної сфери миш'яку із залученням найближчих центральних атомів є утворення AsS_2-3 . Подібне утворення має два рівні хімічні сполучення $As-S$ та накладання $As=S$ та кутом приблизно 100 градусів, що є свідченням, що сполучення $As-S$ утворюються іншими $4p$ -сферами центрального атому миш'яку.



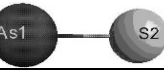
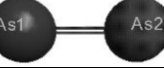

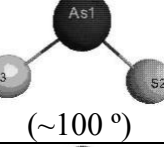
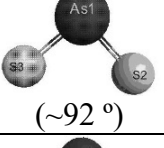
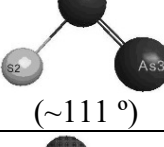
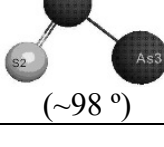
Подібною координаційною сферою є утворення з подвійними хімічними

зв'язками As=S протяжністю 0,212 нм. Зокрема, для групи AsS₂-1 властивий є рівень сполучень As=S 1,4, збільшена довжина, кут приблизно 92 градуси і суттєвий вплив крайніх частинок сірки.

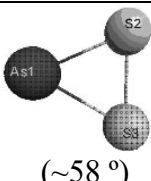
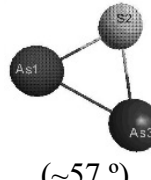
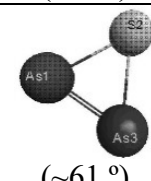
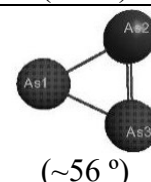
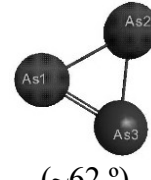
2-а координаційна сфера.

Головні види та просторові величини 2-ї координаційної сфери утворень AsS є в таблиці 3. Подібні координаційні сфери спостерігаються тільки у шести трьохатомних ланцюгових утвореннях, що мають одномірні та двомірні хімічні сполучення. Центральні атоми сірки перебувають на краях низок і їх найближчими частинками є подібні частинки сірки в утвореннях S₃-1, AsS₂-1, AsS₂-3 і частинки миш'яку в утвореннях AsS₂-4, As₂S-3 і As₂S-4. Отже, в крайніх трьох утвореннях для 2-ї координаційної сфери середніми можливі також частинки миш'яку. Відзначаємо, що строго ковалентного сполучення з іншими ближніми частинками на великих утвореннях цієї сполуки немає, та обчислення вказують на існування деякої взаємодії подібних частинок та об'єднання їхніх групових сфер з рівнем сполученням від 0,3 до 0,6.

Таблиця 2 – Типи та параметри структур першої координаційної сфери атомів миш'яку

№	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	2	3	4	5	6	7
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	~1,6 (1,0)
4		As ₂ S-3 (1)	0,228	1As	1,9	~2,8 (1,5)
5		As ₂ S-4 (1)	0,256	1As	1,0	~1,5 (0,7)
6	 (~100 °)	AsS ₂ -3 (1)	0,220	2S	2,3	2,5 (1,2)
7	 (~92 °)	AsS ₂ -1(1)	0,212	2S	2,9	3,3 (1,4)
8	 (~111 °)	As ₂ S-3 (1)	0,213 0,228	1S 1As	2,9	~2,5 (1,4); ~2,8 (1,5)
9	 (~98 °)	As ₂ S-4 (1)	0,212 0,256	1S 1As	2,9	~3,0 (1,6); ~1,5 (0,7)

Продовження таблиці 2

1	2	3	4	5	6	7
10	 (~58 °)	AsS ₂ -2 (1)	0,224	2S;	2,1	~1,9 (1,0)
11	 (~57 °)	As ₂ S-1 (2)	0,225 0,246	1S 1As	2,2	~2,4 (1,1); ~1,5 (1,0)
12	 (~61 °)	As ₂ S-2 (2)	0,233 0,224	1S 1As	2,8	~2,4 (0,9); ~1,6 (1,8)
13	 (~56 °)	As ₃ (1)	0,245	2As	2,0	~1,6 (1,0)
14	 (~62 °)	As ₃ (2)	0,245 0,227	2As	2,6	~1,6 (1,0); ~2,8 (1,6)

Джерело: розроблено [7]

Таблиця 3 – Типи та параметри структур другої координаційної сфери

№	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

Джерело: розроблено [7]

Величини, наведені у таблицях 1 і 2, свідчать про суттєвий вплив семи різних ковалентних хімічних сполучень на 1-у координаційну сферу групи As_nS_m (таблиця 4; K – величина утворень з таким сполученням та медіальні експериментальні величини протяжності сполучень і енергетичний рівень конденсованих фаз матеріалів даної сполуки).

Таблиця 4 – Параметри хімічних зв'язків малих кластерів матеріалів As-S

Зв'язок	K	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

Джерело: розроблено [7]

Обчислення положення $M = 1$ показують рівень енергетичного стану 3,5 еВ. Варто зазначити, що при $M = 3$ досліджуваного сполучення обчислення корелюють з експериментальним рівнем 4,5 еВ. У джерелах [9-11] зазначено величини енергетичного стану 4,0 – 4,5 еВ, що суттєво наближене експерименту та обчисленням. Отже, до атомних утворень S_2 проявляється стан $M = 3$ із енергетичним станом S=S 4,4 еВ, а у низкоподібних утвореннях S_3 утворюється два хімічні утворення S=S 3,5 еВ.

З'єднання As-S і As=S проявляються в інших утвореннях, що перебувають в одинарній, подвійній і тримірній фазах, що позначитись на енергетичних станах досліджуваних сполучень.

Висновки. За допомогою математичного моделювання уточнено величини просторової структури та обчислено енергетичні стани формування різноманітних фаз дво- та трьохатомних утворень пари матеріалів сполучення As-S. Такі стани можна диференціювати на дві структури: низкоподібні і трикутноподібні. Аналіз будови близького порядку подібних утворень вказує на ймовірність формування різних структур 1-ї і 2-ї координаційної сфер: десять видів ближчого сусідства центральних атомів сірки, чотирнадцять видів ближчого сусідства центральних атомів миш'яку та дев'ять видів конфігурації розташування інших частинок. 1-а координаційна сфера груп утворюється ковалентними хімічними з'єднаннями всіляких відношень від одновимірних до тривимірних з протяжностями, що корелюють з експериментальними. У низкоподібних об'єднаннях кути між ланцюгами сірки складають 120 чи 160 градусів, в ланцюгах миш'яку – в межах 90-110 градусів. Усі валентні кути тривимірних об'єднань близькі до 60 градусів. Отже, в невеликих об'єднаннях цієї системи в границях ближнього сусідства утворюється різноманітніший набір атомних конфігурацій на відміну від конденсованих утворень досліджуваної сполуки. Разом з тим, обчислені сполуки малих груп, енергетичні стани диференційованих хімічних з'єднань корелюють з експериментом.

Список літератури

1. Мас-спектри парових потоків при випаровуванні матеріалів системи As-S та їх роль у формуванні аморфних плівок / А.В. Далекорей, Ш.Ш. Демеш, В.С. Ковтуненко, Р.О. Мешко. *Науковий вісник Ужгородського університету (Сер. Фізика)*. 2012. No. 31: 79.
2. The formation energies of the clusters of As-S materials vapor phase / A.V. Dalekorey, V.P. Ivanytsky, V.S. Kovtunenکو, R.O. Meshko. *JOURNAL OF OPTOELECTRONICS AND ADVANCED MATERIALS*, 18, No. 3-4: p. 301-309 (2016).
3. Іваницький В.П. Механізми формування стохастично неоднорідної структури аморфних халькогенідів: автореф. дис. на здобуття наук. ступеня доктора фіз.-мат. наук: Харків, 2008. 34 с.
4. Молекулярний паровий аналіз тонких аморфних плівок As_xS_{100-x} : склоподібні напівпровідники для оптоелектроніки / А.А. Попеску та ін. *Ed. House "Shtynytsa"*, Chisinau, 1997. P. 98-107.
5. White K., Kumar B., Rai Amarendra K. Effect of deposition rate on structure and properties of As_2S_3 films, *Thin Solid Films*. 1988. 161. P. 139.
6. D. Ralf Steudel. Properties of Sulfur-Sulfur Bonds . *Angewandte Chemie International Edition*. 1975. 14. No. 10. P. 655 [in Germany].
7. Ковтуненко В.С. Структура дво- та триатомових кластерів парової фази матеріалів системи As-S . *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології: зб. наук. пр.* 2016. Т. 14, № 2. С. 221-234.
8. Захаров В.П., Герасименко В.С. Структурні особливості напівпровідників в аморфному стані : монографія. Академія наук Української РСР; Інститут проблем матеріалознавства. Київ: Наукова думка, 1976. 280 с.
9. Chern G.C., Zauks J., McGhie A.R. Spin-coated amorphous chalcogenide films: thermal properties. *J. Applied Physics*. 1983. Vol.54. №8. P.4596-4601.
10. Martin T.P. Arsenic sulfide clusters. *Solid state communications*. 1983. Vol.47, №2. P.111-114.
11. Popescu A. Structure modelling of chalcogenide vitreous films by computational chemistry program. *Moldavian Journal of the Physical Sciences*. 2002. № 2. P. 130-138.

References

1. Dalekorei, A.V., Demesh, Sh.Sh., Kovtunenکو, V.S. & Meshko, R.O. (2012). Mas-spectry parovykh potokiv pry vyparovuvanni materialiv systemy As-S ta yih rol' u formuvanni amorphnykh plivok [As-S vapor mass spectra and their role in formation of amorphous films] . *Naukovyi visnyk Uzhhorods'koho universytetu (Ser. Fyzyka) – Scientific Bulletin of Uzhhorod University (Physics Series)*, No. 31: 79 [in Ukrainian].
2. Dalekorey, A.V., Ivanytsky, V.P., Kovtunenکو, V.S. & Meshko, R.O. (2016). The formation energies of the clusters of As-S materials vapor phase . *JOURNAL OF OPTOELECTRONICS AND ADVANCED MATERIALS*, 18, No. 3-4. P. 301-309 [in Hungary].
3. Ivanytskyi, V.P. (2008). Mekhanizmy formuvannia stokhastychno neodnorodnoi struktury amorfnykh khal'kohenidiv [Mechanisms of stochastically heterogeneous structure formation of amorphous chalcogenides]. Extended abstract of Doctor's thesis . Kharkiv [in Ukrainian].
4. Popescu, A.A., Dolhyer, V.T., Vataman, I.I., Buzdugan, A.I., & Yndrychan, K.M. (1997). Molekuljarnij phazovij analiz tonkich plenok amorphnich As_xS_{100-x} : Stekloobraznije poluprovodniki dlja optoelektroniki . *Ed. House "Shtynytsa"*, Chisinau. P. 98-107 [in Moldova].
5. White K., Kumar B., Rai Amarendra K. (1988). Effect of deposition rate on structure and properties of As_2S_3 films, *Thin Solid Films*, 161, P.139 [in English].
6. Ralf Steudel D. (1975). Properties of Sulfur-Sulfur Bonds . *Angewandte Chemie International Edition*. 14, No. 10, P. 655 [in Germany].
7. Kovtunenکو, V.S. (2016). Struktura dvo- ta tryatomovykh klasteriv parovoyi fazy materialiv systemy As-S [The structure of diatomic and triatomic clusters of the vapor phase of the materials of the system As-S] . *Nanosystemy, nanomaterialy, nanotekhnologiji: zb. nauk. pr. – Nanosystems, nanomaterials, nanotechnologies: coll. of science works*, Vol. 14, № 2. P. 221-234 [in Ukrainian].
8. Zakharov, V.P. & Gerasimenکو, V.S. (1976). Strukturnije osobennosti poluprovodnikov v amorphnom sostojanii [Structural features of semiconductors in the amorphous state]. *Akademiya nauk Ukrayins'koyi RSR, Instytut problem materialoznavstva*. Kiyv, Naukova Dumka [in Ukrainian].
9. Chern, G.C., Zauks, J. & McGhie, A.R. (1983). Spin-coated amorphous chalcogenide films: thermal properties. *J. Applied Physics*. Vol. 54. №8, P. 4596-4601 [in English].
10. Martin, T.P. (1983). Arsenic sulfide clusters. *Solid state communications*. Vol.47, № 2. P.111-114 [in

- Belgium].
11. Popescu, A. (2002). Structure modelling of chalcogenide vitreous films by computational chemistry program. *Moldavian J. of physical sciences*. №2. P. 130-138 [in Moldova].

Ludmyla Tarandushka, Prof., DSc., **Viktor Kovtunenکو**, Assoc. Prof., PhD phys.-math. sci.
Cherkasy State Technological University, Cherkasy, Ukraine

The Structure of Groups of Atoms of the As-S System Vapor for the Creation of Promising Materials for the Automotive Industry

Quantum mechanical simulation methods was found two kinds of different isomorphic forms of two- and three-atom clusters of As-S system vapor phase materials: chain and triangular. Nature of their structure was analyzed within the first two coordination spheres as central atoms for sulfur and arsenic. It is shown the possibility of realization in small clusters of a broader spectrum of different short-range order atomic configurations, compared with the condensed phase materials As-S. The calculated length of the different chemical bonds, their energy and bond angles for the clusters are in good agreement with the experimental data. The results of the research can be useful for improving the process of manufacturing fuel for cars.

With the help of mathematical modeling, the values of the spatial structure were specified and the energy states of the formation of various phases of di- and triatomic formations of the pair of As-S compound materials were calculated.

Such states can be differentiated into two structures: row-like and triangular-like. Analysis of the close-order structure of similar formations indicates the probability of formation of different structures of the 1st and 2nd coordination spheres: ten types of close proximity of central sulfur atoms, fourteen types of close proximity of central arsenic atoms, and nine types of configuration of the location of other particles.

The 1st coordination sphere of groups is formed by covalent chemical compounds of all kinds of relations from one-dimensional to three-dimensional with lengths correlating with experimental ones. In base-like compounds, the angles between sulfur chains are 120 or 160 degrees, in arsenic chains - within 90-110 degrees. All bond angles of three-dimensional bonds are close to 60 degrees.

In small associations of this system, a more diverse set of atomic configurations is formed in the boundaries of the close neighborhood, in contrast to the condensed formations of the studied compound. At the same time, calculated compounds of small groups, energy states of differentiated chemical compounds correlate with experiment.

small groups, short-range order, chalcogenides, first-principle methods, energy of chemical bonds, lengths of atomic chains, interchain angles

Одержано (Received) 02.10.2023

Прорецензовано (Reviewed) 21.10.2023

Прийнято до друку (Approved) 30.10.2023