

Развитие Слэйтера–Костера параметризации Cu–X (X = Cu, O, C, H) в рамках метода SCC DFTB для повышения качества *in silico* исследований электронных свойств

© П.А. Колесниченко¹, О.Е. Глухова^{1,2}

¹ Саратовский национальный исследовательский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского, 410012 Саратов, Россия

² Первый Московский государственный медицинский университет им. И.М. Сеченова, 119991 Москва, Россия
e-mail: glukhovaoe@info.sgu.ru

Поступило в Редакцию 23 декабря 2025 г.

В окончательной редакции 23 декабря 2025 г.

Принято к публикации 23 декабря 2025 г.

Разработана новая модификация метода функционала плотности с самосогласованием поля по заряду в приближении сильной связи Self-Consistent Charge Density Functional Tight Binding (SCC DFTB, sk-файлы) для Cu–X (X = Cu, O, C, H). За основу была взята электронная часть sk-файлов и усовершенствована отталкивательная часть с применением программного пакета „Tango“. Используются следующие кристаллические структуры для пары атомов Cu–O с кубической, орторомбической и тетрагональной сингонией, для Cu–C с орторомбической сингонией, для Cu–H с тригональной и гексагональной сингонией, для Cu–Cu с кубической, гексагональной, тетрагональной и моноклинной сингонией. Полученный набор базисных функций Слэйтера–Костера в рамках метода SCC DFTB демонстрирует явные преимущества перед известным набором ptpb (Periodic Table Baseline Parameter): более точное воспроизведение метрических параметров кристаллической решетки (длин межатомных связей и векторов трансляций) — на основании сравнения с надежными данными экспериментальных исследований; соответствие рассчитанной электропроводности кристалла экспериментальным данным. На основании вычисления среднеквадратичного отклонения RMSD (Root Mean Square Deviation) для кристаллов пары атомов Cu–C была уменьшена погрешность метрических параметров решетки в 3.9 раз, для пары атомов Cu–Cu в 38 раз, для пары атомов Cu–H в 36 раз, для Cu–O в 6.5 раз. Тем самым в отдельных случаях удалось добиться улучшения в десятки раз.

Ключевые слова: SCC DFTB, Cu–X (X = Cu, O, C, H), электронный транспорт, параметры Слэйтера–Костера (sk-файлы).

DOI: 10.61011/JTF.2026.05.62764.345-25

Введение

На данный момент одной из важных задач в области электроники и материаловедения является создание сенсорных устройств для обеспечения безопасности человека и улучшение качества его жизни. В связи с этим активно развивается направление, связанное с усовершенствованием устройств, детектирующих качество воздуха — газовых сенсоров. Одним из распространенных и перспективных материалов для изготовления чувствительных элементов для таких устройств являются тонкие пленки — квази-2D-структуры на основе оксидов металлов [1–4]. Благодаря высокому соотношению площади поверхности к объему, подобные структуры являются перспективным материалом для изготовления сенсоров, включая датчики газов, влажности, фотодетекторы и биосенсоры [2,3].

Среди множества известных оксидов металлов особое место занимает оксид меди (Cu₂O), относящийся к полупроводниковым материалам с *p*-типом проводимости [5]. Изделия на основе оксида меди нетоксичны и обладают сравнительно низкой стоимостью, что делает

их экономически выгодными. Такие материалы находят применение в фотогальванике, используются при производстве большого числа различных устройств, среди которых солнечные панели, гибридные диоды, биосенсоры, газовые сенсоры, транзисторы, литий-ионные батареи и автоэмиссионные катоды [3,6–12].

Современные достижения в области вычислительной физики и химии способствуют развитию цифрового материаловедения, позволяя прогнозировать свойства новых материалов. Одним из наиболее эффективных методов моделирования атомных и электронных структур является метод теории функционала плотности (Density Functional Theory, DFT) [12–15], обеспечивающий высокую точность расчетов. Однако применение DFT ограничено из-за высоких требований к вычислительным ресурсам. В качестве альтернативы все чаще используются полуэмпирические методы, включая метод функционала плотности с самосогласованием поля по заряду в приближении сильной связи (Self-Consistent Charge Density Functional Tight Binding, SCC DFTB), который сочетает достаточно высокую точность вычислений с высокой скоростью их реализации, что позволяет исследовать

электронную структуру материалов с кристаллическими суперъядчейками, содержащими несколько тысяч атомов, в электронный состав которых входят атомы с электронами типа s -, p -, d - и f -электронами [16–18].

В настоящей работе применялся метод SCC DFTB, реализованный в программном пакете «DFTB+» [19]. Ключевым инструментом метода SCC DFTB являются параметры Слейтера–Костера (sk-файлы, таблицы), описывающие взаимодействие между атомными орбиталями. Эти таблицы состоят из двух частей: „электронной части“, отвечающей за описание матричных элементов гамильтониана, и отталкивательной части, которая позволяет моделировать феноменологическое ядерное отталкивание. Стандартные наборы sk-файлов, например, matsci-0-3 [20], не содержат необходимых параметров для описания взаимодействия Cu–C и Cu–N. Это делает набор matsci-0-3 неприменимым для исследования систем, где атомы меди взаимодействуют с C-, N-атомами, что необходимо, например, при моделировании адсорбции органических аналитов на поверхности оксида меди. Поэтому в настоящей работе за основу были взяты существующие параметры из набора ptrb (Periodic Table Baseline Parameter) [21], являющегося на данный момент самым крупным набором, входящим в открытую базу данных dftb.org [22], описывающим взаимодействие большей части элементов таблицы Менделеева, начиная от H-атомов до Rn-атомов, и имеющим наборы параметризации, в том числе для атомов Cu–C, Cu–N. Электронная часть данной параметризации не рассматривалась в контексте настоящей работы, поскольку существующая удовлетворяет задачам анализа и моделирования физической адсорбции, при которой не появляется устойчивых ковалентных связей, а все взаимодействие атомов кристалла с аналитами описывается силами ван дер Ваальса. Основное же внимание было уделено улучшению отталкивательной части, поскольку существующие параметры, как будет показано в настоящей работе, в ходе поиска минимума полной энергии структуры не обеспечивают корректное строение кристаллической решетки после релаксации, в связи с чем становится невозможным проведение анализа электронных свойств вещества. Таким образом, предложенное улучшение отталкивательной части параметров Слейтера–Костера позволяет более точно описывать подобные системы и расширять возможности метода SCC DFTB в задачах сенсорики.

В настоящей работе предложен универсальный алгоритм для получения отталкивательной части sk-параметров для метода SCC DFTB. Исследования электронного транспорта проводились с учетом формализма Ландауэра–Буттикера при использовании неравновесных функций Грина. Для улучшения параметров и создания новой отталкивательной части использовался программный пакет „Tango“ [23] с открытым исходным кодом.

1. Методы и подходы

1.1. Основы параметризации Слейтера–Костера метода SCC DFTB

Все теоретические исследования проводились с применением метода SCC DFTB, который обеспечивает высокую точность расчетов энергетических и электронных характеристик при использовании многоатомных суперъядчек [24,25].

Выражение для полной энергии E_{tot} включает в себя энергию занятых электронных состояний E_{band} , энергию взаимодействия электронов E_{scc} и энергию отталкивания атомных ядер E_{rep} . Полная энергия задается следующим уравнением (1):

$$E_{tot} = E_{band} + E_{scc} + E_{rep}. \quad (1)$$

Здесь E_{band} — сумма энергий занятых состояний. Недиagonальные элементы гамильтониана описываются при помощи одноцентровых [25] и двухцентровых интегралов. Двухцентровые интегралы вычисляются предварительно и являются табличными значениями, которые и используются в рамках метода SCC DFTB. Эти значения вычисляются с использованием правил преобразования Слейтера–Костера [26,27]. Диагональные же элементы гамильтониана зависят от эффективного потенциала V_{eff} , определяющегося энергией взаимодействия двух различных орбиталей, принадлежащих различным атомам, электронной плотностью, расстоянием между атомами и полиномиальным ограничивающим потенциалом V_{conf} , который обеспечивает удержание электронной плотности в сферической области вблизи атома.

Второе слагаемое в уравнении (1) E_{scc} — это SCC (Self-Consistent Charge) поправка, призванная учесть изменение электронной плотности, возникающие из-за взаимодействия атомов различных химических элементов друг с другом. Эта энергия определяется перераспределением плотности электронного заряда, рассчитываемой по методу Малликена, и кулоновским взаимодействием, включающим в себя обменно-корреляционное взаимодействие и параметры Хаббарда.

Третье слагаемое в уравнении (1) — E_{rep} , описывает отталкивание двух ядер атомов, которые не были учтены в E_{band} и E_{scc} . Данное взаимодействие представляется в виде суммы парных отталкивательных потенциалов между атомами i, j :

$$E_{rep} = \sum_{i < j} V_{rep,i,j}(r_{i,j}), \quad (2)$$

где отталкивательный потенциал $V_{rep,i,j}$ задается суммой полиномиальных функций:

$$V_{rep}(r) = \sum_{p=2}^6 c_p (r_{cut} - r)^p. \quad (3)$$

Этот потенциал должен быть короткодействующим и убывающим по мере увеличения расстояния между атомами. Радиус отсечки r_{cut} представляет собой расстояние между атомом и его ближайшим соседом, на котором энергия межатомного взаимодействия остается ненулевой. Коэффициенты c_p и степень p задают форму сплайна, определяющего свойства потенциала отталкивания.

1.2. Схема получения отталкивательной части параметризации

Для получения отталкивательной части параметризации исследуемых атомов Cu, O, C, H был выбран программный пакет „Tango“. Это известный алгоритм, который широко применяется для решения подобных задач.

Алгоритм параметризации включает шесть последовательных этапов: (1) создание базы данных DFT-расчетов; (2) подготовка входных данных для Tango; (3) задание входных параметров для „Tango“; (4) расчет потенциала отталкивания; (5) оптимизация геометрических параметров SCC DFTB; (6) сравнение с эталонной DFT-структурой. Процесс продолжается итеративно с третьего шага до достижения погрешности менее 5%.

Рассмотрим данную схему последовательно, по шагам.

1. На первом шаге создавалась база данных. Ее создание для исследуемых структур заключалось в поочередной записи геометрических и энергетических параметров после одноточечного DFT расчета при пошаговом изменении первоначальной геометрии (сжатие, растяжение, скручивание и отрыв атома).

2. Входные данные для Tango: тип, конфигурация электронной оболочки, максимальный угловой момент, используемая база данных.

3. Третьим шагом задаются значения для минимального (r_{min}) и максимального (r_{cut}) расстояния между атомами, при котором определяется потенциал отталкивания.

4. На следующем шаге происходит расчет потенциала отталкивания в программе Tango. Вычисленные потенциалы записываются в исходные sk-файлы, взятые из набора `ptpb`, содержащие электронную часть.

Затем атомные решетки исследуемых структур оптимизируются с использованием полученных на предыдущем шаге потенциалов отталкивания пар атомов (и всего набора в целом) методом SCC DFTB.

6. На последнем этапе происходит сравнение оптимизированной структуры методом SCC DFTB из предыдущего шага с эталонной структурой, оптимизированной методом DFT. Сравняются такие величины, как: длины векторов трансляции структур и длины связи атомов в них. Погрешность вычисляется в процентном отношении по каждой величине, после чего вычисляется общая погрешность для данной структуры.

Если величина полученной погрешности ниже заданного значения в 5%, то расчет окончен. В ином

случае — возврат к шагу 3 с другими параметрами. Таким образом удалось получить отталкивающие потенциалы, корректно описывающие релаксацию геометрических параметров кристаллической решетки исследуемых структур.

Для нахождения потенциала отталкивания Cu–O, Cu–Cu, Cu–C, Cu–H были использованы равновесные суперъячейки из базы данных `next-gen.materialsproject.org` [28] с различными типами кристаллических решеток. Суперъячейки были изотропно масштабированы в диапазоне объема от 99% до 131% с шагом в 1%, чтобы создать базу данных с различными величинами полной энергии и сил, действующих на каждый атом. Для каждого случая были выполнены одноточечные расчеты полной энергии с использованием DFT в пакете GPAW [29] с библиотекой ASE [30] и функционалом GGA-PBE, в приближении плоских волн. Разбиение зоны Бриллюэна методом Монхорст–Пака было выполнено с сеткой 16x16x16 для кубических ячеек, триклинных и орторомбических ячеек, и 32x16x16 для гексагональных. Аналогичным образом была получена база данных с расчетами энергии метода SCC DFTB с такой же сеткой Монхорст–Пака.

2. Результаты и дискуссия

2.1. Объект исследования

Основным объектом исследования выступает оксид меди I с кубической кристаллической решеткой ввиду своих выраженных полупроводниковых свойств и широкой запрещенной зоне (порядка 2.17 eV [31,32]), что является перспективным с точки зрения применения данного материала в качестве детектирующего элемента в газовой сенсорике. Кроме того, кристалл Cu_2O является низкоэнергетическим, следовательно, он стабилен. Равновесная элементарная ячейка кристалла была взята из открытой базы данных `next-gen.materialsproject.org` с идентификационным номером `mp-361` [33]. Здесь и далее для удобства исследуемые ячейки будут обозначаться номерами из базы данных.

Для составления базы данных программы „Tango“ использовались различные суперъячейки материалов, в которых есть чистая медь, либо она связана с атомами, необходимыми для набора параметризации, а именно C, O, H. Среди них были выбраны для Cu–O: `mp-361` с кубической кристаллической решеткой и группой симметрии $Pn\bar{3}m1$; `mp-760432` [34] с орторомбической кристаллической решеткой и группой симметрии $Fdd2$; `mp-1478` [35] с тетрагональной решеткой и группой симметрии $I4/amd$; и `mp-1692` [36] также с тетрагональной кристаллической решеткой и группой симметрии $P4/mmc$. Для Cu–C была выбрана единственная находящаяся в открытой базе данных элементарная ячейка `mp-1213653` [37] с орторомбической кристаллической решеткой группой симметрии $Cmmm$. Для Cu–H были

выбраны две ячейки, находящиеся в базе данных: mp-1225705 [38] с тригональной кристаллической решеткой и группой симметрии $R\bar{3}m1$, а также mp-24093 [39] с гексагональной кристаллической решеткой и группой симметрии $R\bar{6}mc$. Для чистой меди было выбрано четыре элементарных ячейки: mp-30 [40] с кубической кристаллической решеткой и группой симметрии $Fm\bar{3}m$, mp-989695 [41] с гексагональной решеткой и группой симметрии $R\bar{6}/mmc$, mp-1010136 [42] с тетрагональной решеткой и $I4/mmm$ группой симметрии и mp-1059259 [43] с моноклинной решеткой и группой симметрии $P12/m1$.

Для составления базы данных и последующего сравнения полученных результатов выбирались преимущественно стабильные, равновесные ячейки там, где они имелись в наличии в открытой базе данных, в ином случае были выбраны единственные доступные ячейки, либо единственные доступные ячейки данной сингонии. Кроме того, sk-параметры, которые не являлись предметом данного исследования, но были необходимы для SCC DFTB расчетов (например, C–C, O–O, H–H и т.д.) были взяты напрямую из набора ptrb без внесения изменений.

2.2. Сравнение геометрических параметров

Сравнение геометрических параметров производилось между DFT-оптимизацией, принятой за эталон, и оптимизацией методом SCC DFTB с параметрами ptrb и улучшенными параметрами, полученными в настоящей работе. Для количественной оценки различий использовалась метрика среднеквадратичного отклонения (Root Mean Square Deviation, RMSD). Расчет проводился с учетом оптимального пространственного наложения структур, что позволило исключить влияние глобального сдвига и вращения и оценить только внутренние изменения положения атомов. Оптимальное наложение выполнено с использованием алгоритма Кабша [44].

Пусть $\mathbf{P} = \{\mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_N\}$ и $\mathbf{Q} = \{\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_N\}$ — наборы декартовых координат атомов эталонной ($\mathbf{p}_i = (x_i, y_i, z_i)$ и т.д.) и оптимизированной ($\mathbf{q}_i = (x_i, y_i, z_i)$ и т.д.) структур соответственно. На первом этапе обе структуры центрируются относительно их геометрических центров по формулам (4) и (5):

$$\bar{\mathbf{p}} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \mathbf{p}_i, \quad \bar{\mathbf{q}} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \mathbf{q}_i, \quad (4)$$

$$\mathbf{P}_c = \mathbf{P} - \bar{\mathbf{p}}, \quad \mathbf{Q}_c = \mathbf{Q} - \bar{\mathbf{q}}, \quad (5)$$

где N — общее число атомов структуры.

Далее строится ковариационная матрица, описывающая корреляцию между координатами атомов в двух структурах после центрирования, по формуле (6):

$$\mathbf{C} = \mathbf{P}_c^* \mathbf{Q}_c, \quad (6)$$

где \mathbf{P}_c^* — транспонированная матрица.

Для нахождения оптимального вращения применяется сингулярное разложение (Singular Value Decomposition, SVD) матрицы по формуле (7). Оно позволяет эффективно найти вращение, максимизирующее совпадение между структурами:

$$\mathbf{C} = \mathbf{V}\mathbf{\Sigma}\mathbf{W}^*, \quad (7)$$

где $\mathbf{V}, \mathbf{W} \in R^{3 \times 3}$ — ортогональные матрицы (столбцы которых называются левыми и правыми сингулярными векторами), $\mathbf{\Sigma}$ — диагональная матрица с неотрицательными сингулярными значениями на диагонали.

На основе SVD вычисляется матрица оптимального вращения \mathbf{R} по формуле (8):

$$\mathbf{R} = \mathbf{V}\mathbf{W}^*. \quad (8)$$

Применяя полученную матрицу вращения к центрированной эталонной структуре, получаем выровненные координаты (9):

$$\mathbf{P}_{\text{aligned}} = \mathbf{P}_c \mathbf{R}. \quad (9)$$

После выравнивания координат структур вычислялось непосредственно количественный показатель разницы геометрических параметров (RMSD) по формуле (10):

$$\text{RMSD} = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \|\mathbf{P}_{\text{aligned},i} - \mathbf{Q}_{c,i}\|^2}, \quad (10)$$

где оператор $\|\cdot\|$ — евклидова норма (длина) трехмерного вектора разности координат i -го атома после наложения структур.

Далее будут рассмотрены RMSD по всем исследованным суперъячейкам в сводной таблице. После чего, на рис. 1, графически будут отражены данные показатели. Затем будут приведены качественные сравнения кристаллических структур на рисунках при наложении соответствующих моделей до и после оптимизации различными способами для рассматриваемых в работе пар атомов.

Как можно увидеть из приведенной таблицы, параметры, полученные в настоящей работе, имеют RMSD относительно релаксированной методом DFT-структуры значения, не превышающие 1 \AA , в то время как ptrb набор дает RMSD кратно большее во всех рассматриваемых случаях. Таким образом, в работе удалось улучшить результат поиска геометрической конфигурации с минимальной энергией в десятки раз. На рис. 1 показано сравнение RMSD в графическом отображении. Красным цветом показаны значения RMSD полученные в работе, зеленым — значения ptrb набора. Следует отметить, что для Cu–C атомов RMSD приведена на линейном графике, поскольку структура единственная. В остальных случаях для наглядности величина RMSD показана на логарифмической шкале.

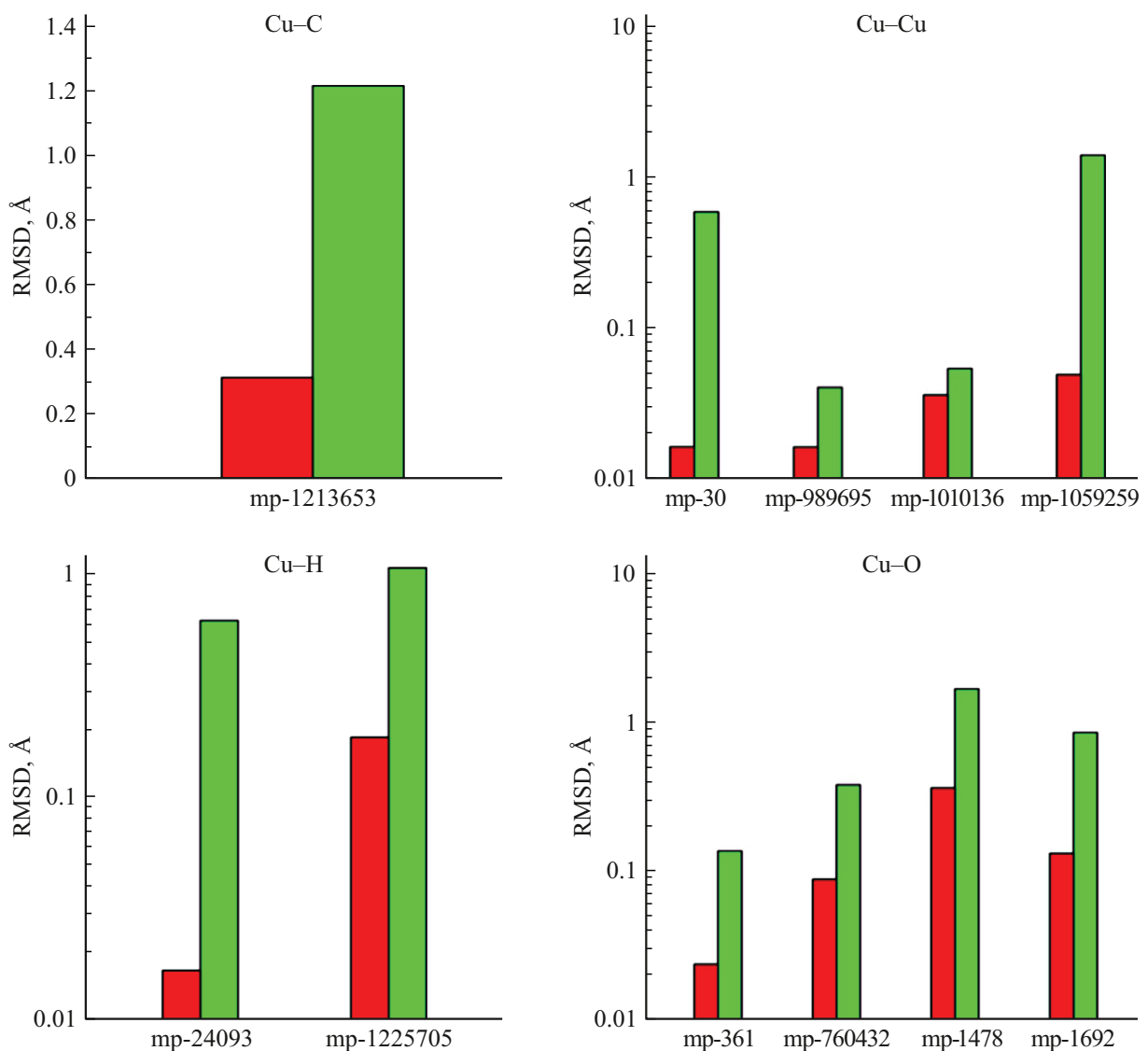


Рис. 1. Сравнение RMSD для параметров, полученных в настоящей работе и параметров rtrb.

Анализ параметров для пары атомов Cu–C

На рис. 2 показано сравнение кристаллических структур Cu–C. Здесь и далее синим цветом показаны положения атомов, полученных вследствие DFT оптимизации, они приняты за эталон. Зеленым цветом показаны положения атомов после оптимизации геометрических параметров методом SCC DFTB с набором параметров rtrb, а красным цветом — с набором параметров, улучшенных в настоящей работе.

Из рис. 2 можно заметить, что параметризация rtrb в данном случае при поиске минимума энергии „разрушает“ кристаллическую структуру, нарушаются все связи между атомами Cu и C, теряется всякая периодичность. При этом улучшения, предлагаемые в настоящей работе, показывают в среднем корректное отображение кристаллической решетки, с сохранением длин связи и трансляционную симметрию кристалла, незначительно

различаясь в положениях атомов углерода (они отображены меньшим размером). Таким образом уменьшение погрешности относительно DFT метода позволяет получить физически-корректную структуру, которую можно использовать в дальнейших вычислениях.

Анализ параметров для пары атомов Cu–Cu

Далее исследовались параметры взаимодействия атомов одного химического элемента. На рис. 3 показано сравнение положения атомов для различных суперъячек пар атомов Cu–Cu, исследуемых в работе.

На рис. 3,а можно видеть, что в данном случае для кристаллической меди улучшенные параметры дают результат, почти не отличимый от DFT (почти нет красного цвета), в то время как rtrb параметры показывают результат оптимизации, отличный от DFT по всем атомам в кристалле. Можно выделить структуру

Сводная таблица RMSD по всем исследованным суперъячейкам

Пара атомов	Ячейка	Сингония — группа симметрии	RMSD _{work} , Å	RMSD _{ptpb} , Å
Cu–C	mp-1213653	Orthorombic — Cmmm	0.310525	1.209862
Cu–Cu	mp-30	Cubic — Fm $\bar{3}$ m	0.009198	0.030557
	mp-989695	Hexagonal — P6/mmc	0.002959	0.040270
	mp-1010136	Tetragonal — I4/mmm	0.035908	0.053578
	mp-1059259	Monoclinic — P12/m1	0.048898	1.373024
Cu–H	mp-24093	Hexagonal — P6mc	0.016337	0.579823
	mp-1225705	Trigonal — P $\bar{3}$ m1	0.176155	0.992251
Cu–O	mp-361	Cubic — Pn $\bar{3}$ m1	0.023443	0.135143
	mp-760432	Orthorhombic — Fdd2	0.087286	0.375996
	mp-1478	Tetragonal — I4/amd	0.358350	1.660172
	mp-1692	Tetragonal — P4/mmc	0.130236	0.844074

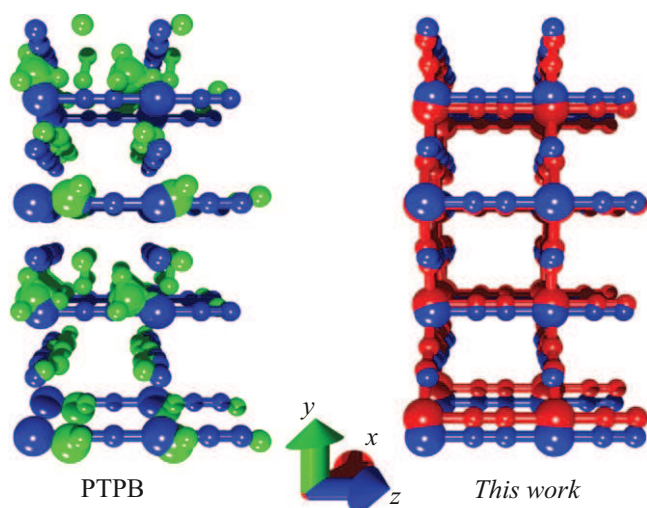


Рис. 2. Сравнение кристаллических решеток ячейки mp-1213653.

на рис. 3, *d* для нее набор *ptpb* после оптимизации метрических параметров ячейки группирует все атомы меди друг к другу, длины связей при этом становятся меньше эффективного радиуса атома меди. Таким образом, после SCC DFTB оптимизации данной суперъячейки в кристалле теряется периодичность. Параметры, полученные в настоящей работе, напротив, сохраняют кристаллическую структуру вещества.

Анализ параметров для пары атомов Cu–H

На рис. 4 показано сравнение положения атомов для различных суперъячек пар атомов Cu–H, исследуемых в настоящей работе

На рис. 4 можно заметить, что, как и в случае ячеек mp-1213653 и mp-1059259, набор *ptpb* не отражает кристаллическую структуру вещества, нарушаются длины связей атомов в кристалле, нарушается их положение. При этом улучшенный набор, как и во всех предыдущих случаях, корректно отражает метрические параметры ячейки и близко совпадает с эталонной DFT-ячейкой.

Анализ параметров для пары атомов Cu–O

На рис. 5 показано сравнение положения атомов для различных суперъячек пар атомов Cu–O, исследуемых в настоящей работе.

На рис. 5, *c* видно, что в результате оптимизации параметрами *ptpb* элементарная ячейка была разрушена, атомы были отнесены на большие расстояния, в связи с чем полученные результаты полностью физически некорректны и ошибочны. В то же время параметры в настоящей работе, как и для других суперъячек, показывают достаточно корректные результаты, благодаря чему полученные ячейки можно использовать для дальнейших исследований. На рис. 5, *d* так же, как и в предыдущем случае, параметры *ptpb* не справились с задачей поиска минимума энергии при изменении положений атомов в кристаллической решетке.

2.3. Электронный транспорт

При помощи полученных новых улучшенных параметров для оксида меди были проведены транспортные расчеты методом SCC DFTB, в результате чего была рассчитана проводимость (сопротивление) структуры. В качестве объекта исследования была выбрана ячейка Cu₂O mp-361 с кубической кристаллической решеткой ввиду своих экспериментально установленных электронных свойств, широкой запрещенной зоны, равной поряд-

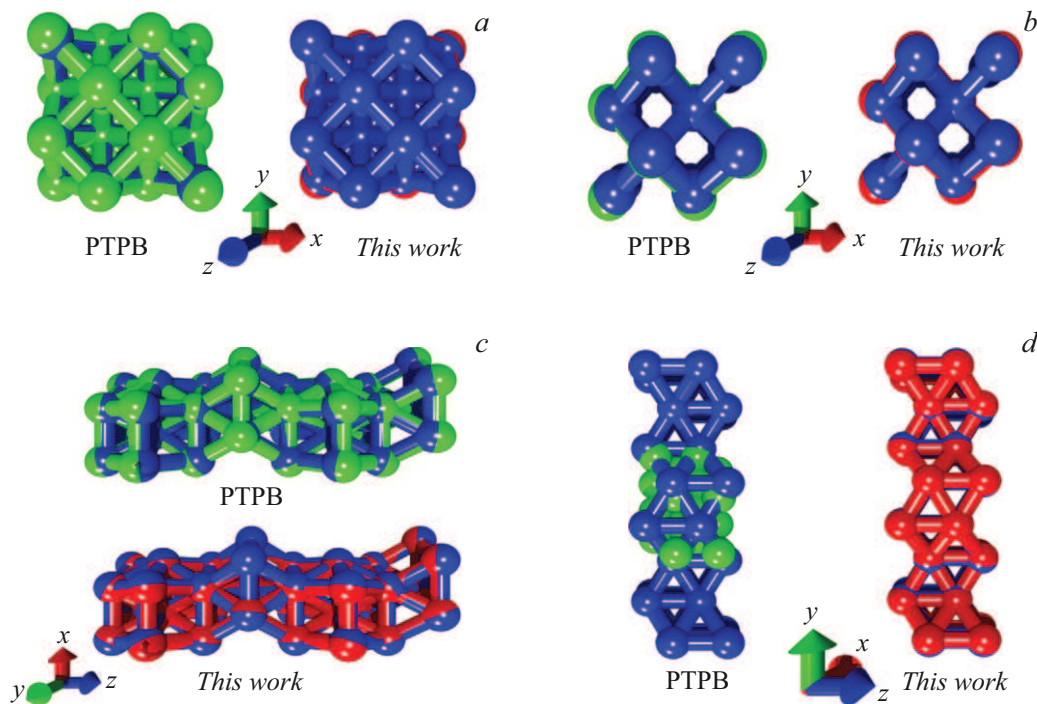


Рис. 3. Сравнение кристаллических решеток ячеек пар атомов Cu–Cu. Буквами обозначены различные структуры: *a* — mp-30, *b* — mp-1010136, *c* — mp-989695, *d* — mp-1059259.

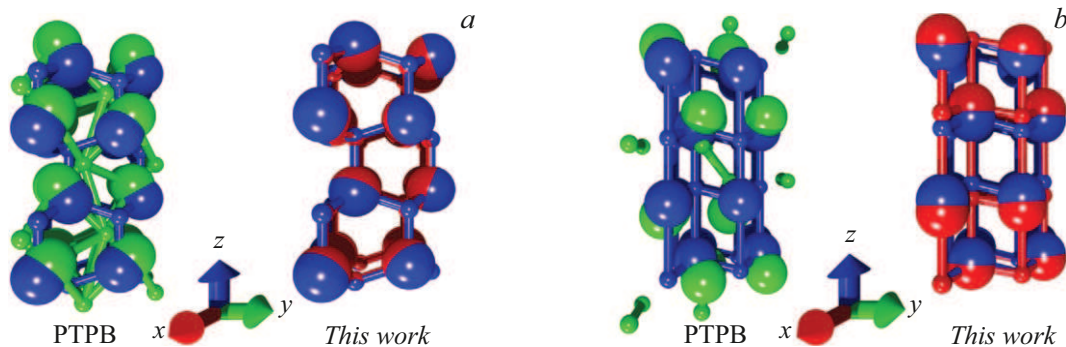


Рис. 4. Сравнение кристаллических решеток ячеек пар атомов Cu–N. Буквами обозначены различные структуры: *a* — mp-24093, *b* — mp-1225705.

ка 2.17 eV [31,32], а также ввиду минимальной погрешности метрических параметров ячейки после SCC DFTB-расчета в сравнении с DFT-подходом.

На первом шаге была рассчитана плотность состояний (DOS) для указанной структуры, показанная на рис. 6 слева, затем функция пропускания T , показанная на рис. 6 справа. Красным показан уровень Ферми, равный -1.4036 eV.

На графике плотности состояний на рис. 6 можно увидеть, что ширина запрещенной зоны равна порядка 2 eV. Полученное значение отлично от экспериментального на 7.83%. Полученный результат подтверждает корректность и точность полученных в настоящей работе параметров, а также соответствие результатов, вычисленных методом SCC DFTB с экспериментальными данными.

Также на графике функции пропускания видно, что на уровне Ферми находится порядка 0.6 каналов проводимости. Используя формализм Ландауэра–Буттикера и метод неравновесных функций Грина расчетное значение проводимости $2.044 \cdot 10^{-9}$ S, что равно $4.891 \cdot 10^8 \Omega$. Величина сопротивления полностью согласуется с экспериментально выявленным значением, равным порядка $10^8 \Omega$ для низких температур ($< 100^\circ\text{C}$) [45–47], что также подтверждает корректность полученных параметров для расчета проводимости структур.

Заключение

В работе предложена и реализована новая модификация параметризации метода SCC-DFTB для взаимо-

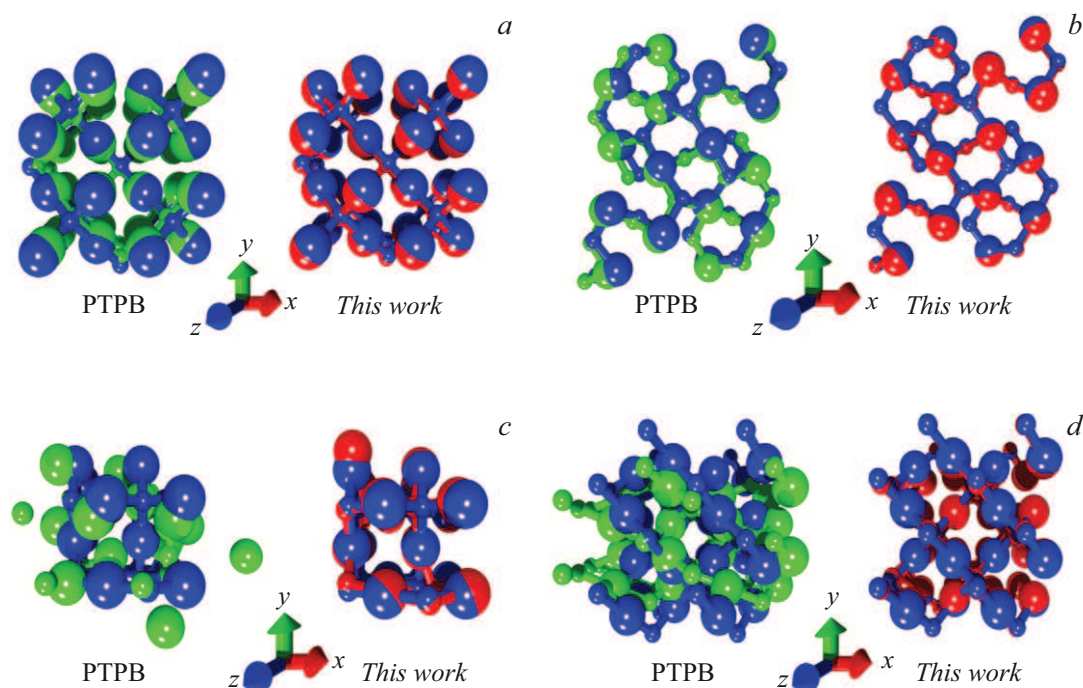


Рис. 5. Сравнение кристаллических решеток ячеек пар атомов Cu–O. Буквами обозначены различные структуры: *a* — mp-361, *b* — mp-760432, *c* — mp-1478, *d* — mp-1692.

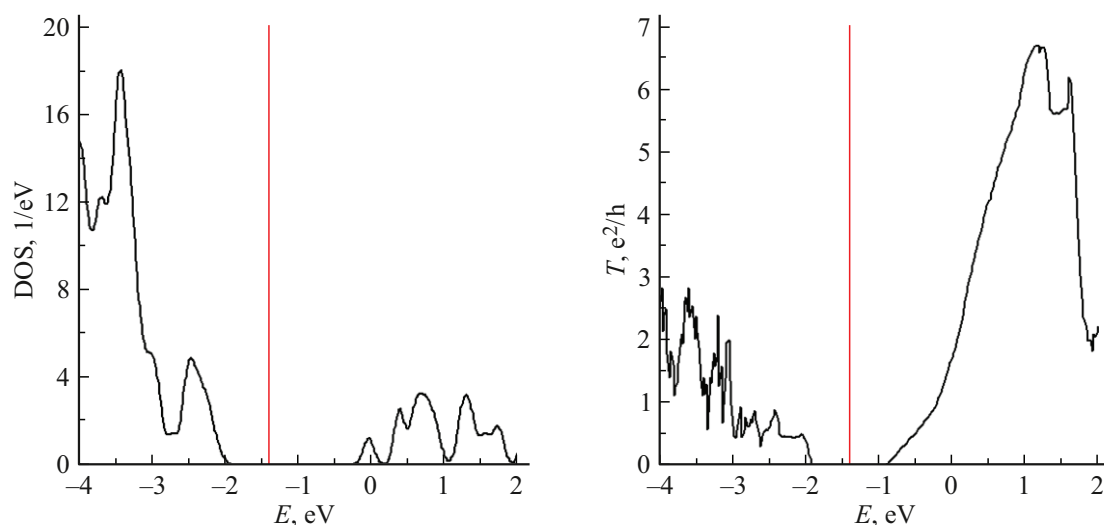


Рис. 6. График DOS (слева) и функции пропускания (справа) для Cu_2O .

действий Cu–X (X = Cu, O, C, H), основанная на совершенствовании отталкивательной части параметров Слэйтера–Костера (sk-файлов) при сохранении электронной части из современного набора ptpb [21]. Важность такой модификации обусловлена тем, что, несмотря на широкое распространение полуэмпирических методов в материаловедении, их применимость к системам с переходными металлами, такими как медь, часто ограничена недостаточной точностью воспроизведения геометрической структуры и электронных свойств. В частности, как показано в работе, оригинальные параметры

ptpb приводят к значительным искажениям кристаллической решетки при релаксации — вплоть до полного разрушения периодичности и нефизичного сжатия межатомных расстояний, что делает невозможным дальнейший анализ электронной структуры и транспортных свойств.

Предложенный подход, основанный на использовании программного пакета „Tango“ [23] для построения улучшенных отталкивательных потенциалов, позволил достичь существенного прогресса в точности моделирования. На примере одиннадцати суперъячеек, охва-

тывающих различные кристаллографические сингонии (кубическую, тетрагональную, орторомбическую, гексагональную и моноклинную), было продемонстрировано, что модифицированные параметры уменьшают погрешность в воспроизведении межатомных расстояний и векторов трансляции относительно эталонных DFT-расчетов в 5–38 раз, в зависимости от системы, по сравнению с оригинальным набором *ptpb*. Для кристаллов пары атомов Cu–C была уменьшена погрешность метрических параметров решетки в 3.9 раз, для пары атомов Cu–Cu в 38 раз, для пары атомов Cu–H в 36 раз, для Cu–O в 6.5 раз, что показывают расчеты RMSD. Тем самым в отдельных случаях удалось добиться улучшения в десятки раз, что открывает новые возможности для моделирования адсорбции аналитов на поверхности оксидов меди — задача, ранее не решаемая в рамках стандартных наборов параметров, таких как *matsci-0-3* [20].

Улучшение точности геометрических параметров напрямую повлияло на достоверность предсказания электронных свойств. На примере кристалла Cu–O (*mp-361*) была рассчитана плотность электронных состояний (DOS) и функция пропускания с использованием формализма Ландауэра–Бюттикера в рамках неравновесных функций Грина. Полученная ширина запрещенной зоны (~ 2.0 eV) отличается от экспериментального значения (~ 2.17 eV) [31,32] всего на 7.8 %, что является высокой точностью для полуэмпирического метода и подтверждает корректность предложенной параметризации. Более того, рассчитанное электрическое сопротивление структуры ($4.891 \cdot 10^8 \Omega$) отлично от экспериментальных данных для тонких пленок Cu–O при температурах ниже 100°C не более чем на 10 % [45–47]. Это свидетельствует о том, что модифицированные параметры не только точно описывают геометрию, но и адекватно передают физику электронного транспорта — ключевой аспект для применения в сенсорике и микроэлектронике.

Следует подчеркнуть, что точное моделирование электронных свойств оксидов меди имеет первостепенное значение для развития хеморезистивных газовых сенсоров, где Cu–O выступает в роли чувствительного детектирующего элемента [1,5]. Существующие DFT-расчеты таких систем ограничены размером суперъядейки и вычислительными затратами, в то время как SCC-DFTB позволяет исследовать процессы адсорбции, диффузии и переноса заряда на наноразмерных моделях с тысячами атомов [16–18].

Таким образом, разработанные параметры Слэйтера–Костера не только обеспечивают высокую точность моделирования геометрических и электронных свойств кристаллов на основе меди, но и открывают новые возможности для *in silico* проектирования функциональных материалов. Они позволяют проводить достоверное моделирование процессов адсорбции и электронного транспорта в сложных наноструктурах, что особенно важно для разработки хеморезистивных газовых сенсоров на основе Cu–O. Предложенный подход к кор-

ректировке отталкивательной части параметров может быть распространен на другие системы с переходными металлами, способствуя созданию более универсальных и надежных баз данных для SCC-DFTB.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] S. Steinhauer. *Chemosensors*, **9**, 51 (2021). DOI: 10.3390/chemosensors9030051
- [2] D. Nunes, A. Pimentel, A. Gonçalves, S. Pereira, R. Branquinho, P. Barquinha, E. Fortunato, R. Martins. *Semicond. Sci. Technol.*, **34**, 043001 (2019). DOI: 10.1088/1361-6641/ab011e
- [3] Z. Zhang, S. Zhang, S. Liu, M. Wang, G. Fu, L. He, Y. Yang, S. Fang. *Sens. Actuators B Chem.*, **220**, 84 (2015). DOI: 10.1016/j.snb.2015.05.089
- [4] P.T. Moseley. *Meas. Sci. Technol.*, **28**, 082001 (2017). DOI: 10.1088/1361-6501/aa7443
- [5] H.J. Kim, J.H. Lee. *Sens. Actuators B Chem.*, **192**, 607 (2014). DOI: 10.1016/j.snb.2013.11.005
- [6] A.S. Zoolfakar, R.A. Rani, A.J. Morfa, A.P. O’Mullane, K. Kalantar-zadeh. *J. Mater. Chem. C*, **2**, 5247 (2014). DOI: 10.1039/C4TC00345D
- [7] Q. Zhang, K. Zhang, D. Xu, G. Yang, H. Huang, F. Nie, C. Liu, S. Yang. *Prog. Mater. Sci.*, **60**, 208 (2024). DOI: 10.1016/j.pmatsci.2013.09.003
- [8] J.J.M. Vequizo, C. Zhang, M. Ichimura. *Thin Solid Films*, **597**, 83 (2015). DOI: 10.1016/j.tsf.2015.11.034
- [9] M. Izaki, T. Saito, T. Ohata, K. Murata, B.M. Fariza, J. Sasano, T. Shinagawa, S. Watase. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **4**, 3558 (2012). DOI: 10.1021/am3006093
- [10] C.-L. Hsu, J.-Y. Tsai, T.-J. Hsueh. *Sens. Actuators B Chem.*, **224**, 95 (2016). DOI: 10.1016/j.snb.2015.10.018
- [11] H.A. Al-Jawhari. *Mater. Sci. Semicond. Process.*, **40**, 241 (2015). DOI: 10.1016/j.mssp.2015.06.063
- [12] M. Valvo, D. Rehnlund, U. Lafont, M. Hahlin, K. Edström, L. Nyholm. *J. Mater. Chem. A*, **2**, 9574 (2014). DOI: 10.1039/C4TA01361A
- [13] G. Kresse, D. Joubert. *Phys. Rev. B*, **59**, 1758 (1999). DOI: 10.1103/PhysRevB.59.1758
- [14] P. Giannozzi, O. Andreussi, T. Brumme, O. Bunau, M. Buongiorno Nardelli, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, M. Cococcioni, N. Colonna, I. Carnimeo, A. Dal Corso, S. de Gironcoli, P. Delugas, R.A. DiStasio Jr, A. Ferretti, A. Floris, G. Fratesi, G. Fugallo, R. Gebauer, U. Gerstmann, F. Giustino, T. Gorni, J. Jia, M. Kawamura, H.-Y. Ko, A. Kokalj, E. Küçükbenli, M. Lazzeri, M. Marsili, N. Marzari, F. Mauri, N.L. Nguyen, H.-V. Nguyen, A. Otero-de-la-Roza, L. Paulatto, S. Poncé, D. Rocca, R. Sabatini, B. Santra, M. Schlipf, A.P. Seitsonen, A. Smogunov, I. Timrov, T. Thonhauser, P. Umari, N. Vast, X. Wu, S. Baroni. *J. Phys.: Condens. Matter*, **29**, 465901 (2017). DOI: 10.1088/1361-648X/aa8f79
- [15] J.M. Soler, E. Artacho, J.D. Gale, A. García, J. Junquera, P. Ordejón, D. Sánchez-Portal. *J. Phys.: Condens. Matter*, **14**, 2845 (2002). DOI: 10.1088/0953-8984/14/11/302

- [16] S.J. Clark, M.D. Segall, C.J. Pickard, P.J. Hasnip, M.J. Probert, K. Refson, M.C. Payne. *Z. Kristallogr.*, **220**, 567 (2005). DOI: 10.1524/zkri.220.5.567.65075
- [17] H. Liu, G. Seifert, C. Di Valentin. *J. Chem. Phys.*, **150**, 094703 (2019). DOI: 10.1063/1.5085190
- [18] G. Zheng, S. Irle, K. Morokuma. *Chem. Phys. Lett.*, **412** (1–3), 210 (2005). DOI: 10.1016/j.cplett.2005.06.105
- [19] S. Manzhos. *Chem. Phys. Lett.*, **643**, 16 (2016). DOI: 10.1016/j.cplett.2015.11.007
- [20] B. Hourahine, B. Aradi, V. Blum, F. Bonafé, A. Buccheri, C. Camacho, C. Cevallos, M.Y. Deshayé, T. Dumitrică, A. Dominguez, S. Ehlert, M. Elstner, T. van der Heide, J. Hermann, S. Irle, J.J. Kranz, C. Köhler, T. Kowalczyk, T. Kubař, I.S. Lee, V. Lutsker, R.J. Maurer, S.K. Min, I. Mitchell, C. Negre, T.A. Niehaus, A.M. N. Niklasson, A.J. Page, A. Pecchia, G. Penazzi, M.P. Persson, J. Řezáč, C.G. Sánchez, M. Sternberg, M. Stöhr, F. Stuckenberg, A. Tkatchenko, V.W. Yu, T. Frauenheim. *J. Chem. Phys.*, **152**, 124101 (2020). DOI: 10.1063/1.5143190
- [21] M. Cui, K. Reuter, J.T. Margraf. *J. Chem. Theory Comput.*, **20**, 5276 (2014). DOI: 10.1021/acs.jctc.4c00228
- [22] DFTB. Available at: <https://dftb.org/parameters/> (access date: 14-07-2025)
- [23] M. Van den Bossche, H. Grönbeck, B. Hammer. *J. Chem. Theory Comput.*, **14**, 2797 (2018). DOI: 10.1021/acs.jctc.8b00039
- [24] P. Koskinen, V. Mäkinen. *Comput. Mater. Sci.*, **47**, 237 (2009). DOI: 10.48550/arXiv.0910.5861
- [25] M. Wahiduzzaman, A.F. Oliveira, P. Philipsen, L. Zhechkov, E. van Lenthe, H.A. Witek, T. Heine. *J. Chem. Theory Comp.*, **9** (9), 4006 (2013). DOI: 10.1021/ct4004959
- [26] T. Frauenheim, G. Seifert, M. Elstner, Z. Hajnal, G. Jungnickel, D. Porezag, S. Suhai, R. Scholz. *Phys. Status Solidi B*, **217**, 41 (2000). DOI: 10.1002/(SICI)1521-3951(200001)217:1<41::AID-PSSB41>3.0.CO;2-V
- [27] J.C. Slater, G.F. Koster. *Phys. Rev.*, **94**, 1498 (1954). DOI: 10.1103/PhysRev.94.1498
- [28] A. Jain, S.P. Ong, G. Hautier, W. Chen, W.D. Richards, S. Dacek, S. Cholia, D. Gunter, D. Skinner, G. Ceder, K.A. Persson. *APL Mater.*, **1**, 011002 (2013). DOI: 10.1063/1.4812323
- [29] M.K. Kjeldsen, J. Enkovaara, C. Rostgaard, J. Olsen, K.S. Thygesen. *Phys. Rev. B*, **74**, 235102 (2006). DOI: 10.1103/PhysRevB.74.235102
- [30] A.H. Larsen, J.J. Mortensen, J. Blomqvist, I.E. Castelli, R. Christensen, M. Duřak, J. Friis, M.N. Groves, B. Hammer, C. Hargus, E.D. Hermes, P.C. Jennings, P.B. Jensen, J. Kermode, J.R. Kitchin, E.L. Kolsbjerg, J. Kubal, K. Kaasbjerg, S. Lysgaard, J.B. Maronsson, T. Maxson, T. Olsen, L. Pastewaka, A. Peterson, C. Rostgaard, J. Schiøtz, O. Schütt, M. Strange, K.S. Thygesen, T. Vegge, L. Vilhelmsen, M. Walter, Z. Zeng, K.W. Jacobsen. *J. Phys.: Condens. Matter*, **29**, 273002 (2017). DOI: 10.1088/1361-648X/aa680e
- [31] C.G. Ribbing, A. Roos. *Copper oxides (Cu–O, CuO)*. In: *Handbook of Optical Constants of Solids* (1998), p. 875–882. DOI: 10.1016/B978-0-08-055630-7.50054-7
- [32] L.-P. Mei, J.-J. Feng, L. Wu, J.-R. Chen, L. Shen, Y. Xie, A.-J. Wang. *Microchim. Acta*, **183**, 2039 (2016). DOI: 10.1007/s00604-016-1845-0
- [33] Data for Cu–O (Materials Project ID: mp-361), database version v2025.06.09. Materials Project. 2025. DOI: 10.17188/1207131
- [34] Data for Cu–O (Materials Project ID: mp-760432), database version v2025.06.09. Materials Project. 2025. DOI: 10.17188/1291638
- [35] Data for Cu–O (Materials Project ID: mp-1478), database version v2025.06.09. Materials Project. 2025. DOI: 10.17188/1190887
- [36] Data for CuO (Materials Project ID: mp-1692), database version v2025.06.09. Materials Project. 2025. DOI: 10.17188/1192239
- [37] Data for CuC (Materials Project ID: mp-1213653), database version v2025.06.09. Materials Project. Available at: <https://next-gen.materialsproject.org/materials/mp-1213653?chemsys=Cu-C> (Access date: 16-09-2025).
- [38] Data for CuH (Materials Project ID: mp-1225705), database version v2025.06.09. Materials Project. Available at: <https://next-gen.materialsproject.org/materials/mp-1225705?chemsys=Cu-H> (Access date: 16-09-2025).
- [39] Data for CuH (Materials Project ID: mp-24093), database version v2025.06.09. Materials Project. DOI: 10.17188/1199906
- [40] Data for Cu (Materials Project ID: mp-30), database version v2025.06.09. Materials Project. DOI: 10.17188/1204433
- [41] Data for Cu (Materials Project ID: mp-989695), database version v2025.06.09. Materials Project. DOI: 10.17188/1282187
- [42] Data for Cu (Materials Project ID: mp-1010136), database version v2025.06.09. Materials Project. DOI: 10.17188/1326840
- [43] Data for Cu (Materials Project ID: mp-1059259), database version v2025.06.09. Materials Project. Available at: <https://next-gen.materialsproject.org/materials/mp-1059259?formula=Cu> (Access date: 16-09-2025).
- [44] W. Kabsch. *Acta Crystallographica Section A*, **34** (6), 827 (1978). DOI: 10.1107/S0567739478001680
- [45] R. Padyath, J. Seth, S.V. Babu. *Thin Solid Films*, **239**, 8 (1994). DOI: 10.1016/0040-6090(94)90101-5
- [46] F.M. Li, R. Waddingham, W.I. Milne, A.J. Flewitt, S. Speakman, J. Dutson, M. Thwaites. *Thin Solid Films*, **520**, 1278 (2011). DOI: 10.1016/j.tsf.2011.04.192
- [47] A. Ogwu, T. Darma, E. Bouquerel. *J. Achiev. Mater. Manuf. Eng.*, **24**, 121 (2007).