

03,11

Электронная зонная структура, распределение зарядовой плотности и химическая связь в молекулярных кристаллах халькогенов

© В.Г. Орлов^{1,2}, Г.С. Сергеев¹

¹ Национальный исследовательский центр „Курчатовский институт“, Москва, Россия

² Московский физико-технический институт, Долгопрудный, Россия

E-mail: valeryorlov3@gmail.com

Поступила в Редакцию 27 июня 2022 г.

В окончательной редакции 4 июля 2022 г.

Принята к публикации 4 июля 2022 г.

С целью классификации типов химической связи в молекулярных кристаллах халькогенов теоретически исследованы электронная зонная структура и распределение зарядовой плотности в ромбоэдрическом и моноклинном селене, а также в ромбоэдрической и орторомбической сере. Найдено, что валентные *s*- и низколежащие по энергии *p*-электроны вносят основной вклад в ковалентные связи между ближайшими соседними атомами в кольцеобразных молекулах, в то время как все типы валентных *p*-электронов обеспечивают связь между кольцами атомов в кристаллах. Параметры критических точек и характер распределения зарядовой плотности в их окрестности указывают на сосуществование нескольких типов химической связи в молекулярных кристаллах Se и S: ковалентного, полуметаллического, а также еще одного типа связи, характеризуемого флуктуациями зарядовой плотности. Силы Ван-дер-Ваальса, существенные для нахождения равновесных параметров кристаллических решеток, оказывают небольшое влияние на распределение зарядовой плотности и на химическую связь в кристаллах халькогенов.

Ключевые слова: халькогены, молекулярные кристаллы, электронная зонная структура, типы химической связи.

DOI: 10.21883/FIT.2022.12.53639.417

1. Введение

Халькогены (S, Se, Te) и их соединения — полупроводниковые халькогениды — используются в электронике, оптике, устройствах для детектирования излучений, в различных видах компьютерной памяти, в энергетике, а также в медицине, биологии и во многих других областях практических приложений [1].

В последние годы большое внимание привлекли необычные свойства электронной зонной структуры тригональных Se и Te [2–7], обусловленные хиральной симметрией (отсутствием пространственной инверсии и зеркально-поворотных осей) их кристаллической решетки (пространственные группы $P3_121$ или $P3_221$ [8]), атомы в которой располагаются в параллельных винтовых цепочках, образующих гексагональную структуру [9,10]. Электронная структура Te и Se представляет существенный интерес для объяснения транспортных свойств эффективных термоэлектриков [11]. Необходимость усовершенствования параметров аккумуляторных батарей Li-S, Na-S и K-S вызвала интерес к электронным свойствам орторомбической модификации серы α -S [12].

Тригональные Se и Te не являются молекулярными кристаллами в общепринятом понимании данного термина, поскольку в их кристаллической решетке отсутствуют кольцеобразные или какие-либо другие за-

мкнутые молекулярные структуры. Но их электронное строение и особенности в распределении зарядовой плотности важны для понимания свойств молекулярных кристаллов Se и S.

Существует большой разброс мнений относительно природы химической связи в кристаллах халькогенов, а также об участии валентных *s*- и *p*-электронов в формировании связи между элементами структуры кристаллов. В ранних работах [13–15], использовавших идеи Полинга [16] о валентных связях, резонансной связи и о неподеленных электронных парах (lone-pair electrons), был сделан ряд утверждений: 1) валентные *s*-электроны можно не учитывать при рассмотрении природы химической связи в тригональных Se и Te, так как их энергии находятся существенно глубже по сравнению с энергиями валентных *p*-электронов (в отличие от sp^3 гибридизации *s*- и *p*-электронов в Ge и Si), 2) состояния валентных *p*-электронов можно разделить на две группы — низколежащие *p*-электроны, обеспечивающие ковалентную связь между ближайшими соседними атомами в винтовых цепочках, и вышележащие *p*-электроны неподеленной пары, не участвующие в образовании связей между атомами, 3) каждый атом в цепочке ковалентно связан с двумя ближайшими к нему атомами той же цепочки, в то время как связь с четырьмя атомами в соседних цепочках тригональных Se и Te имеет резонансный и Ван-дер-Ваальсов характер.

Но последнее утверждение не сопровождалось какими-либо оценками сил Ван-дер-Ваальса в Se и Te.

Эмпирический псевдопотенциальный метод и модели сильной связи (tight-binding models) были использованы для расчета электронной зонной структуры и распределения зарядовой плотности в тригональных Se и Te [17]. На основе анализа распределения зарядовой плотности в [17] был сделан ряд заключений: 1) ковалентная связь между соседними атомами спиральных цепочек обусловлена вкладом низколежащих по энергии валентных s - и p -электронов, 2) валентные p -электроны с энергиями в интервале от -3.5 до -2.2 eV ответственны за связь между спиральными цепочками. Тип данной связи был назван как ковалентноподобный (covalentlike), но существенно более слабый по сравнению с ковалентной связью между атомами в цепочках. Распределение зарядовой плотности p -электронов неподеленной пары в [17] не рассматривалось. Электронная зонная структура тригональных Se и Te в [17] рассчитывалась в нерелятивистском приближении, и силы Ван-дер-Ваальса не учитывались.

В работе [18] была выявлена существенная роль валентных s -электронов в формировании связи между соседними атомами в винтовых цепочках тригональной кристаллической структуры Te. В согласии с результатами статьи [17], в работе [18] было показано, что валентные p -электроны ответственны за связь между атомами, как в цепочках, так и между соседними цепочками. Но в [18] было отмечено, что из-за перекрытия зон валентных p -электронов в тригональном Te разделение их на две части — связывающие и электроны неподеленной пары — возможно только с большой ошибкой. В статье авторов [19] было показано, что, в отличие от тригонального Te, у тригонального Se нижележащие зоны валентных p -электронов, расположенные в интервале энергий от -6 eV до -3 eV, практически не перекрываются с вышележащими зонами p -электронов (от -3 до 0 eV). Это дало возможность определить парциальные вклады валентных s -, p_I - и p_U -электронов в плотность заряда ρ_b седловых критических точек типа bond (bond critical points, BCPs) в распределении зарядовой плотности в тригональном Se. Оказалось, что валентные s - и p_I -электроны дают основной вклад в ρ_b BCPs первого типа, ковалентно связывающих ближайших соседних атомы винтовых цепочек, в то время как валентные p_I - и p_U -электроны определяют ρ_b BCPs второго типа, связывающих атомы винтовой цепочки с атомами четырех ближайших к ней соседних винтовых цепочек. Схожесть параметров BCPs второго типа в тригональных Se и Te с параметрами аналогичных BCPs в полуметалле Sb, а также подобие характера распределения зарядовой плотности в окрестности данных BCPs позволили сделать вывод о сосуществовании в тригональных Se и Te двух типов химической связи — ковалентного и полуметаллического [18,19]. В [19] было также показано, что силы Ван-дер-Ваальса в тригональных Se и Te оказывают малое влияние на

параметры BCPs, определяющих характер химической связи в данных кристаллах.

Электронная зонная структура тригональных Se и Te рассчитывалась в [19] с помощью комплекса компьютерных программ WIEN2k [20,21]. В качестве обменного потенциала использовался модифицированный Траном и Блахой [22] обменный потенциал Беке и Джонсона (mBJ). Короткодействующие корреляции учитывались в приближении локальной плотности (LDA). В [19] были получены теоретические значения энергетических щелей для тригональных Se и Te, близкие к экспериментальным, а также была правильно воспроизведена структура верхних валентных зон и нижних зон электронов проводимости, существенных для объяснения топологических свойств электронной структуры тригональных Se и Te [2–7].

Учитывая большое внимание к свойствам двумерных [23] и слоистых [24] неорганических молекулярных кристаллов в связи с потенциальными возможностями их практического использования, представляло интерес провести расчеты и анализ электронной зонной структуры молекулярных кристаллов халькогенов, также имеющих слоистый характер кристаллической структуры. Из известных аллотропных модификаций молекулярных кристаллов халькогенов для расчетов были отобраны наиболее устойчивые при нормальном давлении ромбоэдрические модификации Se₆ [25] и S₆ [26], моноклинный α -Se₈ [27] и орторомбическая α -S₈ [28], структурными единицами в которых являются, соответственно, шестизвенные и восьмизвенные молекулы из атомов Se и S. При нормальных условиях у Te известен только один тип равновесной кристаллической структуры — тригональный [10], который, как было отмечено выше, не относится к молекулярным кристаллам. В настоящей работе отмечены как сходство, так и различие электронной структуры и типов химической связи, реализующихся в молекулярных кристаллах Se и S и в тригональных Se и Te.

2. Методы вычислений

Описываемые в настоящей статье результаты получены с использованием комплекса компьютерных программ WIEN2k [20,21] использован для расчетов электронной зонной структуры ромбоэдрических Se и S, моноклинного α -Se, орторомбической α -S, а также для нахождения распределения зарядовой плотности $\rho(\mathbf{r})$ в кристаллических решетках названных выше халькогенов. Одной из наиболее сложных проблем применения метода функционала электронной плотности (DFT) для изучения физических свойств является надлежащий выбор обменно-корреляционного функционала. Основные результаты настоящей статьи получены с использованием модифицированного Траном и Блахой [22] обменного потенциала Беке и Джонсона (mBJ), который дает величины энергетических щелей в полупроводниках и

оксидах, близкие к экспериментальным [29]. Короткодействующие корреляции учитывались в приближении локальной плотности (LDA). Расчеты электронной зонной структуры проводились как с экспериментальными значениями параметров решеток кристаллов, так и с оптимизированными параметрами решеток. Для проведения оптимизации кристаллической структуры был использован обменно-корреляционный функционал PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof [30]). Функционал PBE основан на обобщенном градиентном приближении (Generalized Gradient Approximation, GGA) и представляет собой второй по сложности функционал из ряда используемых в DFT обменно-корреляционных функционалов [31,32].

Для выявления вклада сил Ван-дер-Ваальса в формирование химической связи в молекулярных кристаллах халькогенов был использован нелокальный обменно-корреляционный функционал rev-vdW-DF2, предложенный Хамадой [33]. Данный функционал был протестирован на большом количестве веществ и был рекомендован к использованию [34], как дающий наименьшую ошибку при вычислении энергий связи и при оптимизации параметров кристаллических структур.

Для валентных состояний релятивистские эффекты учитывались с помощью вариационного метода с использованием спин-орбитального взаимодействия. Состояния электронов кора рассчитывались полностью релятивистским методом [20]. Для достижения требуемой точности были использованы следующие параметры: разложение по l -орбитальному моменту внутри атомных сфер проводилось до значений $l_{\max} = 10$, наибольшие величины волнового вектора k_{\max} , используемые для разложения по плоским волнам, находились с помощью произведения $R_{\text{mt}}k_{\max}$, равного 6.5 и 8.5 для S и Se, соответственно, где R_{mt} представляет собой радиус атомной сферы. Полное число точек в зоне Бриллюэна бралось равным 5000. Критерий сходимости итерационной процедуры расчета для полной энергии составлял 10^{-5} Ry.

Для нахождения критических точек в распределении зарядовой плотности $\rho(\mathbf{r})$ использовалась программа CRITIC2 [35], разработанная для топологического анализа скалярных полей в периодических решетках на основе метода „Квантовая теория атомов в молекулах“ (QTAIM) [36–38]. Классификация критических точек в распределении зарядовой плотности и их использование для анализа природы химической связи в кристаллах были подробно описаны в наших работах [18,19]. Вследствие этого лишь кратко отметим, что в последующем изложении для классификации типов химической связи в кристаллах халькогенов будут использоваться следующие параметры BCPs [39]: собственные значения λ_i матрицы Гессе (матрицы вторых производных зарядовой плотности по координатам), т.е. главные значения кривизны зарядовой плотности, лапласиан зарядовой плотности $\nabla^2\rho_b$, величина зарядовой плотности ρ_b , а также два безразмерных параметра — пологость f (flatness, отношение минимальной зарядовой плотности в критической точке типа sage ρ_c^{\min} к максимальной

зарядовой плотности в BCPs ρ_b^{\max} , которая характеризует однородность распределения зарядовой плотности в кристалле) и молекулярность

$$\mu = (\rho_b^{\max} - \rho_b^{\min})/\rho_b^{\max}, \quad \nabla^2\rho_b^{\max} \cdot \nabla^2\rho_b^{\min} < 0.$$

3. Результаты

3.1. Плотность энергетических состояний и энергетическая щель в кристаллах халькогенов при нормальном давлении

Все атомы халькогенов имеют однотипную конфигурацию валентных электронов s^2p^4 . Парциальные плотности энергетических состояний (DOS) для валентных s - и p -электронов в ромбоэдрическом и моноклинном Se, а также в ромбоэдрической и орторомбической S, рассчитанные с экспериментальными значениями параметров кристаллических решеток, представлены на рис. 1. Для сравнения на рис. 1 приведены также найденные ранее [18,19] DOS для тригональных Te и Se.

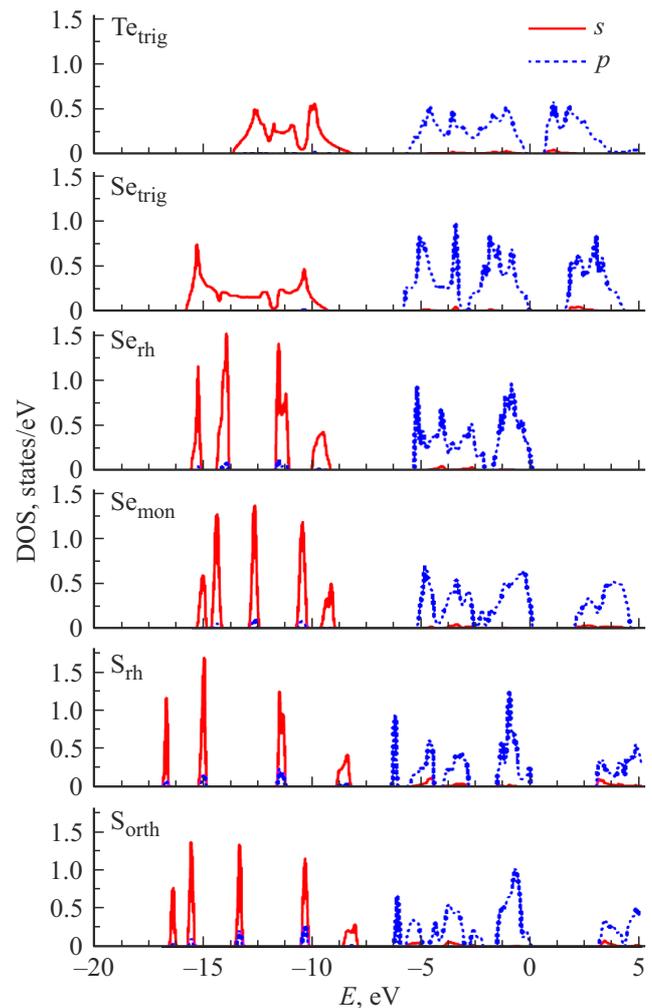


Рис. 1. Парциальные DOS для валентных s - и p -электронов в кристаллах халькогенов.

Таблица 1. Рассчитанные и экспериментальные энергетические щели в кристаллах халькогенов

Вещество	Рассчитанная энергетическая щель, eV	Экспериментальная энергетическая щель при 300 К, eV	Источник
Te, тригональный	0.2	0.323	[45]
Se, тригональный	1.45	1.6	[46]
Se, ромбоэдрический	1.75	1.9	[47]
α -Se, моноклинный	2.0	2.1	[48]
S, ромбоэдрическая	2.9		
α -S, орторомбическая	3.0	2.9	[49]

Отметим наиболее существенные особенности DOS на рис. 1. Зоны s -электронов в ромбоэдрических Se и S, моноклинном α -Se и в орторомбической α -S поделены на несколько узких подзон. Их количество для данных молекулярных кристаллов в точности равно числу собственных значений для состояний s -электронов в шести- и восьмиатомных молекулах Se и S (соответственно, четыре и пять) рассчитанных в статьях [40–42] с помощью метода квантовой химии CNDO/S (метод полного пренебрежения дифференциальным перекрытием, Complete Neglect of Differential Overlap for Spectroscopy). Во всех аллотропных модификациях Se верхние зоны валентных p_u -электронов, которые в ранних работах [14,17] назывались p -электронами неподеленной пары, отделены от низколежащих зон p_l -электронов, относительно которых считалось, что они участвуют в химической связи. В то же время в тригональном Te имеется заметное перекрытие зон валентных p -электронов. В ромбоэдрической S зоны валентных p -электронов разделились на четыре подзоны, а на DOS орторомбической α -S видны пять подзон валентных p -электронов. Позиции и интенсивности максимумов DOS для s - и p -электронов на рис. 1 находятся в качественном согласии с особенностями экспериментальных рентгеновских фотоэлектронных спектров (XPS) и ультрафиолетовых фотоэлектронных спектров (UPS) для тригонального Te [43,44], тригонального, ромбоэдрического и моноклинного α -Se [40–43] и для орторомбической α -S [40,42].

Значения рассчитанных энергетических щелей, представленные в табл. 1, находятся в хорошем согласии с экспериментальными данными для кристаллов халькогенов. Мы не смогли найти опубликованных экспериментальных данных для энергетической щели в ромбоэдрической S, поэтому рассчитанное значение 2.9 eV может быть ориентиром для экспериментов.

3.2. Характеристики критических точек типа bond и распределение зарядовой плотности в ромбоэдрических Se и S

Параметры критических точек типа bond (BCPs) в распределении зарядовой плотности в кристаллах в кристаллах тригональных Se и Te, а также в ромбоэдрических Se и S представлены в табл. 2. В частности в табл. 2 указаны: пространственная группа, описывающая симметрию кристалла, позиции высокой симметрии (позиции Вайкоффа), занимаемые BCPs в кристаллической структуре, число каждого из типов BCPs для неэквивалентных атомов в элементарной ячейке (N BCPs), межатомные расстояния d между связанными атомами, рассчитанные бадеровские характеристики [36–39] BCPs (отношение главных собственных значений матрицы Гессе $|\lambda_{1,2}|/\lambda_3$, значение лапласиана $\nabla^2\rho_b$, зарядовая плотность ρ_b), значения функции электронной локализации (ELF) [50] в BCPs $\eta(\mathbf{r}_b)$, вклады s -электронов, низколежащих p_l - и вышележащих p_u -электронов в ρ_b , пологость f и молекулярность μ . Для тригонального Te, вследствие перекрытия низколежащих и вышележащих зон валентных p -электронов (см. рис. 1), в табл. 2 указан только суммарный вклад p -электронов в ρ_b . Интервалы нижележащих p_l и вышележащих p_u зон валентных p -электронов были приближенно определены (см. рис. 1) для тригонального Se от -6 до -3 eV и от -3 eV до 0 , а для ромбоэдрических Se и S от -6 до -2 eV и от -2 eV до 0 соответственно.

В элементарной ячейке тригональных Te и Se, а также ромбоэдрических Se и S имеется только один тип позиций для неэквивалентных атомов [9,10,25,26]. Суммарное число BCPs всех типов, приходящихся на атом в формульной единице, $N_{\text{ат}}$, для тригональных Te и Se совпадает с числом валентных электронов в атомах и равно шести, в то время как для менее симметричных

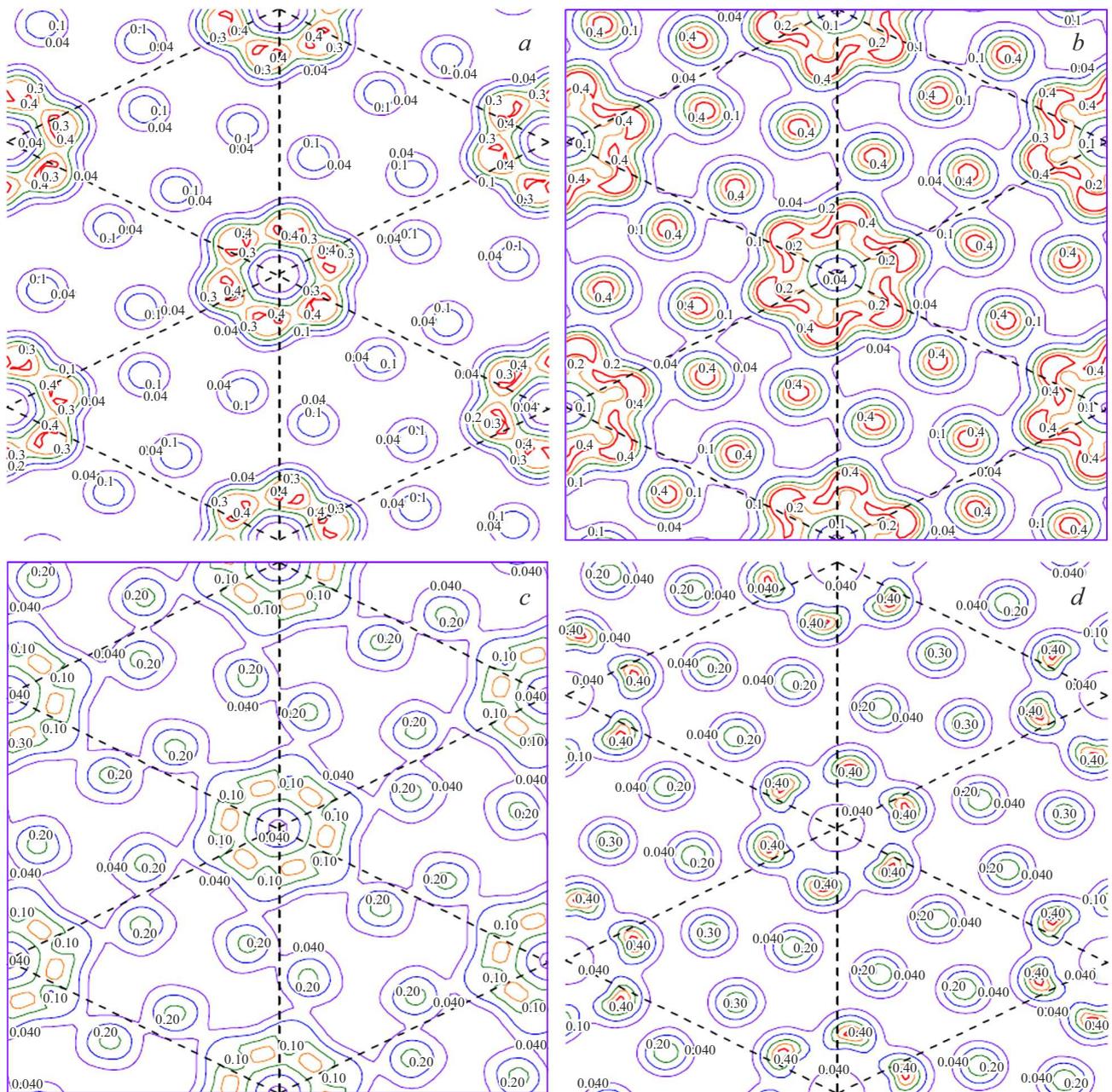


Рис. 2. Вклады валентных s - и p -электронов в распределение зарядовой плотности ($e/\text{Å}^3$) в областях ВСР для ромбоэдрического Se: a — s -электроны, b — p -электроны, c — низколежащие p_1 -электроны, d — вышележащие p_u -электроны.

ромбоэдрических Se и $S N_{at}$ равно, соответственно, семи и восьми.

Из табл. 2 следует, что тригональные Te и Se имеют два типа ВСР с существенно различными бадеровскими параметрами [18,19]. Валентные s - и низколежащие p_1 -электроны вносят примерно равный вклад в ρ_b ВСР первого типа в тригональном Se, в то время как низколежащие p_1 - и верхние p_u -электроны обеспечивают основной вклад в ρ_b ВСР второго типа [19]. В ромбоэдрическом Se значения бадеровских параметров первых двух ВСР близки к значениям параметров двух ВСР в

тригональном Se. Вклады валентных s - и p -электронов в ρ_b ВСР первого и второго типа у ромбоэдрического Se также аналогичны соответствующим вкладам в тригональном Se. Парциальные вклады валентных s - и p -электронов в распределение зарядовой плотности в областях ВСР в ромбоэдрическом Se показаны на рис. 2.

Плоскость рис. 2 совпадает с базовой плоскостью (a, b) элементарной ячейки ромбоэдрического Se в гексагональных осях. В этой плоскости расположены шесть ВСР первого типа. Они обеспечивают связь между атомами Se в шестизвен-

Таблица 2. Характеристики ВСПs в кристаллах тригональных Te и Se, а также ромбоэдрических Se и S

Вещество, простр. группа	Тип позиции	N ВСПs	$d, \text{Å}$	$ \lambda_{1,2} /\lambda_3$	$\nabla^2 \rho_b, \text{e}/\text{Å}^5$	$\rho_b, \text{e}/\text{Å}^3$	η	$s, \%$	$p_1, \%$	$p_u, \%$	$f, \%$	μ
Te, тригональный $P3_121$ или $P3_221$	3b	2	2.835	0.58	-0.32	0.44	0.67	34	66		3.0	0.69
	6c	4	3.495	0.24	0.63	0.14	0.24	20	80			
Se, тригональный $P3_121$ или $P3_221$	3b	2	2.373	0.82	-1.72	0.69	0.74	41	46	13	1.5	0.87
	6c	4	3.436	0.19	0.74	0.09	0.10	16	44	40		
Se, ромбоэдрический $R\bar{3}$	6f	2	2.356	0.87	-2.00	0.72	0.74	41	49	10	0.9	0.95
	6f	2	3.414	0.18	0.76	0.10	0.10	17	50	33		
	3e	1	3.466	0.15	0.64	0.07	0.06	20	64	16		
	6f	2	3.964	0.14	0.35	0.04	0.03	10	39	51		
S, ромбоэдрический $R\bar{3}$	6f	2	2.057	2.20	-8.30	1.17	0.89	50	40	10	0.7	0.97
	6f	2	3.501	0.14	0.61	0.06	0.05	16	51	33		
	3d	1	3.749	0.10	0.53	0.05	0.04	12	38	50		
	3e	1	3.526	0.14	0.52	0.04	0.03	18	65	17		
	6f	2	3.850	0.13	0.37	0.03	0.03	11	35	54		

Таблица 3. Усредненные характеристики ВСПs для кристаллов моноклинного α -Se и орторомбической α -S

Вещество, простр. группа	Тип позиции	$d, \text{Å}$	$ \lambda_{1,2} /\lambda_3$	$\nabla^2 \rho_b, \text{e}/\text{Å}^5$	$\rho_b, \text{e}/\text{Å}^3$	η	$f, \%$	μ	N_{at}
α -Se, моноклинный $P12_1/n1$	4e	2.34	0.91	-2.27	0.75	0.70	0.6	0.98	$N_{\text{Se}1} = 8$
	4e	3.63	0.16	0.56	0.06	0.06			$N_{\text{Se}2} = 7$
	2d	3.83	0.16	0.46	0.05	0.05			$N_{\text{Se}3} = 7$
	4e	3.87	0.13	0.42	0.04	0.04			$N_{\text{Se}4} = 8$
	2c	4.27	0.11	0.21	0.02	0.02			$N_{\text{Se}5} = 8$
	2b	4.27	0.07	0.17	0.01	0.01			$N_{\text{Se}6} = 6$
	4e	4.49	0.06	0.17	0.01	0.01			$N_{\text{Se}7} = 9$ $N_{\text{Se}8} = 8$
α -S, орторомбическая $Fddd$	16g	2.04	3.62	-8.39	1.16	0.81	0.3	0.99	$N_{\text{S}1} = 7$
	32h	2.05	3.43	-8.25	1.16	0.81			$N_{\text{S}2} = 9$
	16f	3.38	0.16	0.69	0.06	0.05			$N_{\text{S}3} = 8$
	16e	3.41	0.16	0.65	0.06	0.04			$N_{\text{S}4} = 9$
	32h	3.71	0.14	0.42	0.04	0.02			
	16f	3.77	0.14	0.36	0.03	0.02			
	32h	3.86	0.14	0.33	0.03	0.02			
	16c	4.03	0.13	0.27	0.02	0.02			
	16g	4.12	0.12	0.22	0.02	0.01			
	16d	4.38	0.09	0.11	0.01	0.01			

ном кольце. Три из этих шести атомов Se с координатами (0.042, 0.202, 0.120), (-0.202, -0.160, 0.120), (0.160, -0.042, 0.120) находятся выше базовой плоскости, а остальные три атома кольца Se с координатами (-0.042, -0.202, -0.120), (0.202, 0.160, -0.120), (-0.160, 0.042, -0.120) расположены ниже базовой плоскости [25]. Кроме атомов Se, образующих центральное кольцо, в плоскости рис. 2 видны еще шесть других атомов Se, которые принадлежат соседним шестизвенным кольцам. Три из них расположены выше базовой плоскости и имеют координаты (0.625, 0.131, 0.213), (0.869, 0.494, 0.213), (0.506, 0.375, 0.213). Остальные три

атома находятся ниже базовой плоскости и имеют координаты (0.375, 0.869, -0.213), (0.131, 0.506, -0.213), (0.494, 0.625, -0.213). ВСПs второго типа, обеспечивающие связи между шестизвенными кольцами в ромбоэдрическом Se, расположены в плоскостях, отстоящих от базовой плоскости на $pm0.059c$. Они располагаются между атомами Se центрального кольца и атомами Se соседних колец, находящихся в плоскостях с координатой z , равной $\pm 0.213c$. ВСПs третьего типа расположены в базовой плоскости между атомами Se, локализованными в плоскостях, отстоящих от базовой плоскости на $\pm 0.213c$. Окрестности ВСПs первого, второго и тре-

Таблица 4. Характеристики ВСПs в ромбоэдрическом Se

Параметры решетки	E_{xc}	$a, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	Тип позиции	$d, \text{Å}$	$ \lambda_{1,2} /\lambda_3$	$\nabla^2\rho_b, \text{e}/\text{Å}^5$	$\rho_b, \text{e}/\text{Å}^3$	$f, \%$	μ
Экспериментальные	PBE	11.362	4.429	6f	2.356	0.56	-0.50	0.68	1.4	0.94
				6f	3.414	0.18	0.68			
				3e	3.466	0.16	0.60			
				6f	3.964	0.14	0.33			
	rev-vdW-DF2	11.362	4.429	6f	2.356	0.56	-0.46	0.68	1.5	0.94
				6f	3.414	0.18	0.69			
				3e	3.466	0.16	0.61			
				6f	3.964	0.14	0.33			
Оптимизированные	PBE	11.429	4.709	6f	2.398	0.54	-0.27	0.63	1.2	0.96
				6f	3.471	0.18	0.62			
				3e	3.546	0.16	0.53			
				6f	4.152	0.13	0.24			
	rev-vdW-DF2	11.472	4.497	6f	2.381	0.54	-0.31	0.65	1.4	0.94
				6f	3.450	0.18	0.65			
				3e	3.505	0.16	0.57			
				6f	4.019	0.14	0.30			

того типов отчетливо видны на рис. 2. ВСПs четвертого типа для ромбоэдрического Se с минимальным значением $\rho_b = 0.035 \text{ e}/\text{Å}^3$ не попадают в плоскость рис. 2.

Характеристики ВСПs в кристаллах моноклинного α -Se и орторомбической α -S, усредненные по группам ВСПs с одинаковой симметрией позиций в кристалле и близкими межатомными расстояниями, представлены в табл. 3. Вклады валентных s - и p -электронов в плотность заряда ρ_b в ВСПs не представлены в табл. 3 вследствие схожести с соответствующими вкладами для ромбоэдрических Se и S в табл. 2.

Следует отметить, что в кристаллах моноклинного α -Se имеется восемь типов позиций для атомов Se [27], а в орторомбической α -S — четыре типа позиций для атомов S [28]. В последнем столбце табл. 3 приведены числа N_{at} ВСПs для каждой позиции неэквивалентных атомов в элементарной ячейке кристалла. Всего в кристаллах α -Se и α -S программа CRITIC2 нашла 32 и 18 типов ВСПs, соответственно. Часть из этих типов ВСПs, имеющих одинаковую симметрию и близкие параметры, мы объединили в группы по типу симметрии.

Из табл. 2 и 3 следует, что в тригональных Te и Se имеется два типа ВСПs с существенно отличающимися бадеровскими характеристиками, в то время как в молекулярных кристаллах аллотропных модификаций Se и S с менее симметричной кристаллической структурой имеется значительно большее количество типов ВСПs. Существенно также, что в менее симметричных аллотропных модификациях Se и S N_{at} больше чем число валентных s - и p -электронов в атомах. Аналогичная особенность была ранее найдена в халькогенидах висмута и сурьмы с низкой симметрией кристаллической структуры [51].

3.3. Оценка влияния сил Ван-дер-Ваальса на характеристики ВСПs в ромбоэдрическом Se

Для выявления влияния сил Ван-дер-Ваальса на распределение зарядовой плотности в ромбоэдрическом Se были проведены расчеты электронной зонной структуры с использованием программного пакета WIEN2k и рекомендованного в [34] обменно-корреляционного функционала rev-vdW-DF2 [33]. Для сравнения обменно-корреляционный функционал PBE [30] был также использован в расчетах. Для полноты картины расчеты электронной зонной структуры были выполнены дважды — с экспериментальными значениями параметров решетки [25] и с оптимизированными параметрами решетки, полученными с помощью процедуры, имеющейся в пакете компьютерных программ WIEN2k. В соответствии со статьей Хамады [33], усовершенствованный обменный функционал Беке B86R (B86 — исходный обменный функционал Беке [52]) был выбран в качестве обменной энергии E_x , а короткодействующие LDA-корреляции — в качестве корреляционной энергии. Силы Ван-дер-Ваальса были описаны в [33] с помощью нелокального дальнедействующего корреляционного функционала vdW-DF2 [53]. Распределения зарядовой плотности в ромбоэдрическом Se, полученные после расчетов электронной зонной структуры, были проанализированы с помощью программы CRITIC2 [35]. Характеристики ВСПs в ромбоэдрическом Se представлены в табл. 4. В частности, в табл. 4 приведены: типы обменно-корреляционных функционалов, использованные в расчетах, параметры решетки (экспериментальные или оптимизированные), позиции высокой симметрии, занимаемые ВСПs в кристаллической решетке, межатомные

расстояния d между связанными атомами, рассчитанные бадеровские характеристики ВСР (отношение главных значений матрицы Гессе $|\lambda_{1,2}|/\lambda_3$, значение лапласиана $\nabla^2\rho_b$, плотность заряда в ВСР ρ_b), пологость f и молекулярность μ .

Сравнение бадеровских параметров ВСР для ромбоэдрического Se, приведенных в табл. 2 и 4, показывает, что выбор вида обменно-корреляционного функционала для расчетов электронной структуры оказывает заметное влияние лишь на значение Лапласиана зарядовой плотности $\nabla^2\rho_b$ для ВСР первого типа, в то время как два других бадеровских параметра (отношение главных собственных значений матрицы Гессе $|\lambda_{1,2}|/\lambda_3$ и зарядовая плотность ρ_b), определяющие тип химической связи в кристаллах, для ВСР всех типов изменяются незначительно, в том числе, при учете сил Ван-дер-Ваальса. Тем самым, можно сделать вывод о том, что учет сил Ван-дер-Ваальса не меняет типы химической связи в ромбоэдрическом Se, также как и в тригональном Se [19]. Этот вывод совпадает с замечанием, сделанным в [20]: „Нелокальный vdW-потенциал оказывает лишь очень малое влияние на зарядовую плотность и электронную структуру и, вследствие этого, существенен только для вычисления сил“.

4. Обсуждение

Для классификации типов химической связи в молекулярных кристаллах халькогенов проанализируем данные, представленные в табл. 2, 3 и на рис. 2, принимая во внимание особенности в распределении зарядовой плотности в веществах, исследованных нами в статьях [18,19,51,54,55].

Ромбоэдрические Se и S имеют большее количество типов ВСР по сравнению с тригональными Se и Te, характеризуются более высокими значениями чисел ВСР, приходящихся на атом, N_{at} , и молекулярности μ , а также меньшей пологостью распределения зарядовой плотности f . Бадеровские параметры ВСР, значения ELF $\eta(\mathbf{r}_b)$ и картина распределения зарядовой плотности в областях ВСР в ромбоэдрическом Se, представленная на рис. 2, указывают на схожесть характеристик первых двух типов ВСР в ромбоэдрическом и тригональном Se. Третий и четвертый типы ВСР в ромбоэдрическом Se, которые обеспечивают связь между шестизвенными кольцами атомов, имеют значительно меньшие значения ρ_b , чем два первых типа ВСР, а также почти нулевые значения $\eta(\mathbf{r}_b)$. Принимая во внимание тот факт, что N_{at} в ромбоэдрическом Se больше числа валентных электронов в атоме Se, можно предположить, что в ромбоэдрическом Se существует еще один тип химической связи, характеризующийся возможностью флуктуаций зарядовой плотности. В качестве примера такого механизма химической связи можно указать на недавно предложенный механизм, предусматривающий флуктуации зарядовой плотности, так называемый, „charge-shift

bonding“ [56,57]. Тем самым, в ромбоэдрическом Se сосуществуют три типа химической связи: ковалентный (ВСР первого типа), полуметаллический (ВСР второго типа) и флуктуационный (ВСР третьего и четвертого типов). Аналогичная классификация типов ВСР может быть применена к моноклинному α -Se, структурными единицами в котором являются восьмизвенные кольца атомов Se.

Расчеты электронной зонной структуры ромбоэдрической S были выполнены в работе [58] с помощью самосогласованного метода расширенной комбинации присоединенных плоских волн (ELAPW) и обменно-корреляционного потенциала LDA. Вследствие этого картина DOS для ромбоэдрической S в [58] находится лишь в качественном согласии с данными для ромбоэдрической S, представленными на рис. 1. Например, энергетическая щель в [58] имеет примерно на 30% меньшее значение по сравнению с полученным в настоящей работе, что является хорошо известным недостатком LDA. Аналогичное уменьшенное на 30% по сравнению с экспериментальным и найденным нами значение энергетической щели в орторомбической α -S было получено в работе [12] при расчете электронной структуры методом полной комбинации присоединенных плоских волн FLAPW и использовании обменно-корреляционного функционала PBE.

У серы известно большое количество аллотропных модификаций — полимерных цепочек и молекулярных кристаллов, состоящих из колец с числом звеньев от 6 до 20 [59]. Все молекулярные кристаллы имеют низкую симметрию: ромбоэдрическую, орторомбическую, моноклинную, триклинную [59]. Как следует из проведенного нами анализа (см. табл. 2 и 3), распределение зарядовой плотности в кристаллах халькогенов с низкой симметрией характеризуется числом ВСР на атом, превосходящим число валентных электронов в атоме, что может приводить к флуктуациям зарядовой плотности. С другой стороны, степень ковалентности ВСР первого типа в ромбоэдрической и орторомбической S значительно выше, чем в тригональном, ромбоэдрическом и моноклинном Se. Особое внимание привлекают очень большие значения $\nabla^2\rho_b$, ρ_b и $\eta(\mathbf{r}_b)$ в ВСР, которые соединяют атомы в шести- и восьмизвенных кольцах молекулярных кристаллов серы. В то же время параметры остальных типов ВСР в ромбоэдрической и орторомбической сере, обеспечивающих связи между соседними кольцами, имеют меньшие значения по сравнению с соответствующими параметрами аллотропных модификаций Se. Высказанное выше предположение о сосуществовании трех типов химической связи в ромбоэдрическом и моноклинном Se может также быть применено и к ромбоэдрической и орторомбической сере.

Наш анализ особенностей распределения зарядовой плотности в молекулярных кристаллах Se и S не обнаружил наличия внутри колец атомов никаких других

BCPs, кроме BCPs первого типа, что согласуется с результатами квантовохимических расчетов для больших колец атомов Se и S [60], а также с экспериментальными исследованиями распределения зарядовой плотности в орторомбической α -S, выполненными методами рентгеновского и нейтронного рассеяния [59].

Отметим, что недавние исследования высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП) методом резонансного неупругого рассеяния рентгеновского излучения (RIXS) [61] выявили наличие динамических короткодействующих флуктуаций зарядовой плотности с характерной энергией порядка нескольких meV практически у всех семейств ВТСП. Возможной причиной возникновения подобных флуктуаций зарядовой плотности может служить найденная нами ранее у халькогенидов висмута и сурьмы [51], а также у необычных (включая ВТСП) сверхпроводников [55] особенность природы химической связи — суммарное число BCPs, приходящихся на атом, превышает число валентных электронов в атоме. Поскольку данная особенность обнаружена нами и у химической связи в молекулярных кристаллах халькогенов, было бы желательным провести их исследование методом RIXS с целью экспериментального поиска наличия у них флуктуаций зарядовой плотности.

5. Выводы

Анализ распределения зарядовой плотности в ромбоэдрических Se и S, моноклинном α -Se и орторомбической α -S показал, что валентные s - и низколежащие по энергии p_I -электроны вносят практически равный вклад в зарядовую плотность BCPs, связывающих ближайшие соседние атомы, в то время как низколежащие p_I - и вышележащие p_{II} -электроны обеспечивают связь между кольцами атомов Se и S в молекулярных кристаллах. Помимо ковалентного и полуметаллического типов химической связи, реализующихся в тригональных Se и Te, в молекулярных кристаллах халькогенов, по-видимому, существует также третий тип химической связи, который характеризуется возможностью флуктуаций зарядовой плотности. Силы Ван-дер-Ваальса в молекулярных кристаллах халькогенов вносят вклад в равновесные значения параметров кристаллических решеток, но слабо влияют на параметры BCPs, определяющих тип химической связи.

Финансирование работы

Работа была выполнена с использованием оборудования центра коллективного пользования „Комплекс моделирования и обработки данных исследовательских установок мега-класса“ НИЦ „Курчатовский институт“, <http://ckp.nrcki.ru/>.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Application of Chalcogenides: S, Se, and Te / Ed. G.K. Ahluwalia. Springer International Publishing, Cham (2017).
- [2] M. Hirayama, R. Okugawa, S. Ishibashi, S. Murakami, T. Miyake. Phys. Rev. Lett. **114**, 206401 (2015).
- [3] M. Sakano, M. Hirayama, T. Takahashi, S. Akebi, M. Nakayama, K. Kuroda, K. Taguchi, T. Yoshikawa, K. Miyamoto, T. Okuda, K. Ono, H. Kumigashira, T. Ideue, Y. Iwasa, N. Mitsuishi, K. Ishizaka, S. Shin, T. Miyake, S. Murakami, T. Sasagawa, T. Kondo. Phys. Rev. Lett. **124**, 136404 (2020).
- [4] S.S. Tsirkin, I. Souza, D. Vanderbilt. Phys. Rev. B **96**, 045102 (2017).
- [5] Y.-H. Chan, B. Kilic, M.M. Hirschmann, C.-K. Chiu, L.M. Schoop, D.G. Joshi, A.P. Schnyder. Phys. Rev. Mater. **3**, 124204 (2019).
- [6] K. Nakayama, M. Kuno, K. Yamauchi, S. Souma, K. Sugawara, T. Oguchi, T. Sato, T. Takahashi. Phys. Rev. B **95**, 125204 (2017).
- [7] G. Gatti, D. Gosálbez-Martínez, S.S. Tsirkin, M. Fanciulli, M. Puppini, S. Polishchuk, S. Moser, L. Testa, E. Martino, S. Roth, Ph. Bugnon, L. Moreschini, A. Bostwick, C. Jozwiak, E. Rotenberg, G. Di Santo, L. Petaccia, I. Vobornik, J. Fujii, J. Wong, D. Jariwala, H.-A. Atwater, H.M. Rønnow, M. Chergui, O.V. Yazyev, M. Grioni, A. Crepaldi. Phys. Rev. Lett. **125**, 216402 (2020).
- [8] International Tables for Crystallography. Volume A. Space group symmetry / Ed. Th. Hahn. Springer, Dordrecht (2005).
- [9] P. Cherin, P. Unger. Acta Crystallogr. **23**, 670 (1967).
- [10] P. Cherin, P. Unger. Inorg. Chem. **6**, 1589 (1967).
- [11] L. Yang, Z.-G. Chen, M.S. Dargusch, J. Zou. Adv. Energy Mater. **8**, 1701797 (2018).
- [12] H. Momida, T. Yamashita, T. Oguchi. J. Phys. Soc. Jpn **83**, 124713 (2014).
- [13] E. Mooser, W.P. Pearson. Can. J. Phys. **34**, 1369 (1956).
- [14] M. Kastner. Phys. Rev. Lett. **28**, 355 (1972).
- [15] G. Lucovsky, R.M. White. Phys. Rev. B **8**, 660 (1973).
- [16] L. Pauling. The nature of the Chemical bond. Cornell Univ. Press, Itaca, N.Y. (1960).
- [17] J.D. Joannopoulos, M. Shlüter, M.L. Cohen. Phys. Rev. B **11**, 2186 (1975).
- [18] В.Г. Орлов, Г.С. Сергеев. ФТТ **59**, 1278 (2017).
- [19] V.G. Orlov, G.S. Sergeev. AIP Adv. **12**, 055110 (2022).
- [20] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, R. Laskowski, F. Tran, L.D. Marks. WIEN2k, An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for calculating Crystal Properties. Vienna University of Technology, Vienna (2018). ISBN 3-9501031-1-2.
- [21] P. Blaha, K. Schwarz, F. Tran, R. Laskowski, G.K.H. Madsen, L.D. Marks. J. Chem. Phys. **152**, 074101 (2020).
- [22] F. Tran, P. Blaha. Phys. Rev. Lett. **102**, 226401 (2009).
- [23] W. Han, P. Huang, L. Li, F. Wang, P. Luo, K. Liu, X. Zhou, H. Li, X. Zhang, Y. Cui, T. Zhai. Nature Commun. **10**, 4728 (2019).
- [24] Ch. Tan, X. Cao, X.-J. Wu, Q. He, J. Yang, X. Zhang, J. Chen, W. Zhao, Sh. Han, G.-H. Nam, M. Sindoro, H. Zhang. Chem. Rev. **117**, 6225 (2017).
- [25] Y. Miyamoto. Jap. J. Appl. Phys. **19**, 1813 (1980).
- [26] J. Donohue, A. Caron, E. Goldish. J. Am. Chem. Soc. **83**, 3748 (1961).
- [27] P. Cherin, P. Unger. Acta Crystallogr. B **28**, 313 (1972).

- [28] A.S. Cooper. *Acta Crystallogr.* **15**, 578 (1962).
- [29] H. Dixit, R. Saniz, S. Cottenier, D. Lamoen, B. Partoens. *J. Phys. Condens. Matter* **24**, 205503 (2012).
- [30] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof. *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
- [31] J.P. Perdew, K. Schmidt. *AIP Conf. Proc.* **577**, 1 (2001).
- [32] J.P. Perdew, A. Ruzsinszky, J. Tao, V.N. Staroverov, G. Scuseria, G.I. Csonka. *J. Chem. Phys.* **123**, 062201 (2005).
- [33] I. Hamada. *Phys. Rev. B* **89**, 121103(R) (2014).
- [34] F. Tran, L. Kalantari, B. Traore, X. Rocquefelte, P. Blaha. *Phys. Rev. Mater.* **3**, 063602 (2019).
- [35] A. Otero-de-la-Roza, E.R. Johnson, V. Luaña. *Comput. Phys. Commun.* **185**, 1007 (2014).
- [36] F.W. Bader. *Atoms in Molecules: A Quantum Theory*. International Series of Monographs on Chemistry 22. Oxford Science Publications, Oxford (1990).
- [37] C. Gatti. *Z. Kristallogr. Cryst. Mater.* **220**, 399 (2005).
- [38] *The Quantum Theory of Atoms in Molecules. From Solid State to DNA and Drug Design* / Ed. C.F. Matta, R.J. Boyd. Wiley-VCH, Weinheim (2007).
- [39] P. Mori-Sánchez, A.M. Pendás, V. Luaña. *J. Am. Chem. Soc.* **124**, 14721 (2002).
- [40] W.R. Salaneck, C.B. Duke, A. Paton, C. Griffiths, R.C. Keezer. *Phys. Rev. B* **15**, 1100 (1977).
- [41] T. Takahashi, K. Murano, K. Nagata, Y. Miyamoto. *Phys. Rev. B* **28**, 4893 (1983).
- [42] W.R. Salaneck, N.O. Lipari, A. Paton, R. Zallen, K.S. Liang. *Phys. Rev. B* **12**, 1493 (1975).
- [43] M. Schlüter, J.D. Joannopoulos, M.L. Cohen, L. Ley, S.P. Kowalczyk, R.A. Pollak, D.A. Shirley. *Solid State Commun.* **15**, 1007 (1974).
- [44] M. Taniguchi, M. Tamura, Y. Hari, H. Sato, M. Nakatake, H. Namatame, S.Hosokawa, Y. Ueda. *J. Phys. Condens. Matter.* **6**, 5181 (1994).
- [45] V.B. Anzin, M.I. Eremets, Yu.V. Kosichkin, A.I. Nadez-dinskii, A.M. Shirokov. *Phys. Status Solidi A* **42**, 385 (1977).
- [46] M. Taniguchi. *J. Alloys Compd.* **286**, 114 (1999).
- [47] K. Nagata, Y. Miyamoto, H. Nishimura, H. Suzuki, S. Yamasaki. *Jpn. J. Appl. Phys.* **24**, L858 (1985).
- [48] H. Luo, S. Degreniers, Y.K. Vohra, A.L. Ruoff. *Phys. Rev. Lett.* **67**, 2998 (1991).
- [49] R.F.W. Bader, W.H. Henneker, P. Cade. *J. Chem. Phys.* **46**, 3341 (1967).
- [50] A.D. Becke, K.A. Edgecombe. *J. Chem. Phys.* **92**, 5397 (1990).
- [51] V.G. Orlov, G.S. Sergeev, E.A. Kravchenko. *J. Magn. Magn. Mater.* **475**, 627 (2019).
- [52] A.D. Becke. *J. Chem. Phys.* **85**, 7184 (1986).
- [53] K. Lee, É.D. Murray, L. Kong, B.I. Lundqvist, D.C. Langreth. *Phys. Rev. B* **82**, 081101(R) (2010).
- [54] V.G. Orlov, G.S. Sergeev. *Solid State Commun.* **258**, 7 (2017).
- [55] V.G. Orlov, G.S. Sergeev. *Physica B* **536**, 839 (2018).
- [56] S. Shaik, D. Danovich, W. Wu, P.C. Hiberty. *Nature Chem.* **1**, 443 (2009).
- [57] S. Shaik, D. Danovich, J.M. Galbraith, B. Braïda, W. Wu, P.C. Hiberty. *Angew. Chem. Int. Ed.* **59**, 984 (2020).
- [58] O.V. Krasovska, B. Winkler, E.E. Krasovskii, V.N. Antonov, B.Yu. Yavorsky. *J. Phys. Condens. Matter* **10**, 4093 (1998).
- [59] R. Stendel, B. Eckert. In: *Elemental sulfur and sulfur-rich compounds I. Topics in Current Chemistry V. 230* / Ed. R. Stendel. Springer, Berlin, Heidelberg (2003). <https://doi.org/10.1007/b12110>
- [60] R. Gleiter, G. Haberhauer, F. Rominger. *Eur. J. Inorg. Chem.* **34**, 3846 (2019).
- [61] R. Arpaia, S. Caprara, R. Fumagalli, G. De Vecchi, Y.Y. Peng, E. Andersson, D. Betto, G.M. De Luca, N.B. Brookes, F. Lombardi, M. Salluzzo, L. Braicovich, C. Di Castro, M. Grilli, G. Ghiringhelli. *Science* **365**, 906 (2019).

Редактор Е.Ю. Флегонтова