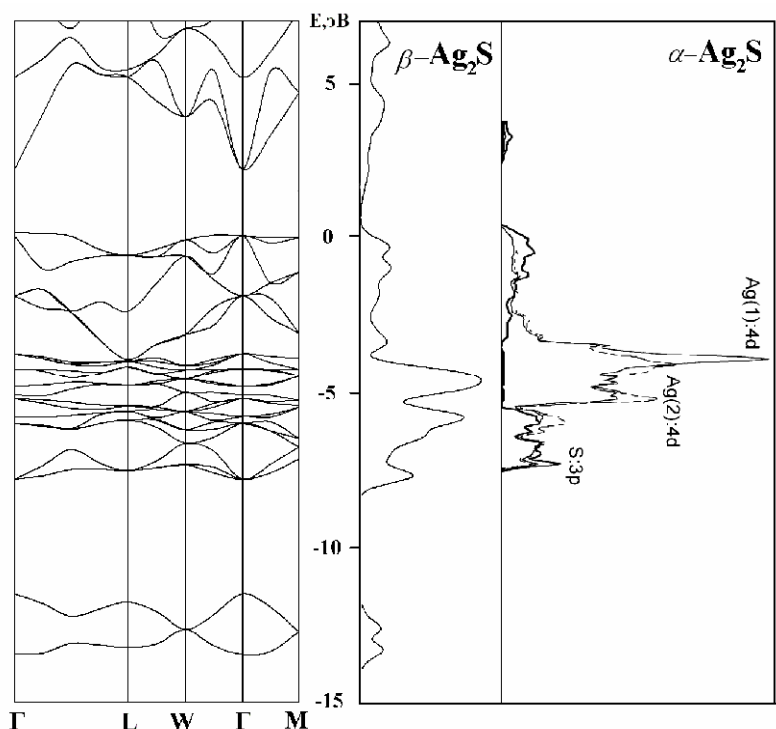


## ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА $Ag_2S$

Фёдоров Д.Г.

Кемеровский государственный университет, Красная, 6, Кемерово, Россия, 650043

Известно, что сульфид серебра  $Ag_2S$  подвергается структурному фазовому переходу. При комнатной температуре  $Ag_2S$  имеет моноклинную структуру с пространственной группой  $C_{2h}^5$  ( $\alpha - Ag_2S$ ) [1]. Параметры кристаллической решетки сульфида серебра имеют следующие значения:  $a=4.2310 \text{ \AA}$ ,  $b=9.5260 \text{ \AA}$ ,  $c=6.9300 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 125.48^\circ$ , число формульных единиц  $Z=3$ . В данном соединении  $\alpha - Ag_2S$  атомы серы образуют одну подрешетку, а атомы серебра две с неэквивалентными расстояниями  $Ag1-S=2.4749 \text{ \AA}$ ,  $Ag2-S=2.5474$ . При температуре выше 453 К  $Ag_2S$  переходит в кубическую структуру ( $\beta - Ag_2S$ ) [2]. В этой модели кристаллическая решетка  $\beta - Ag_2S$  имеет разупорядоченную структуру, где атомы



серебра располагаются между промежутками решетки серы [3]. Параметры решетки равны  $a=4.9100 \text{ \AA}$ ,  $Z=2$ . В структуре  $\beta - Ag_2S$  атомы серебра и серы образуют по одной подрешетке со следующими расстояниями:  $Ag-S=2.1261 \text{ \AA}$ .

**Рис. 1.** Зонная структура и плотность состояний  $Ag_2S$ .

Расчет зонной структуры выполнен в рамках теории функционала локальной электронной плотности методом псевдопотенциала в базисе численных атомных  $sp^3d^5$  псевдоорбиталей [4].

Зонная структура и плотность состояний  $N(E)$

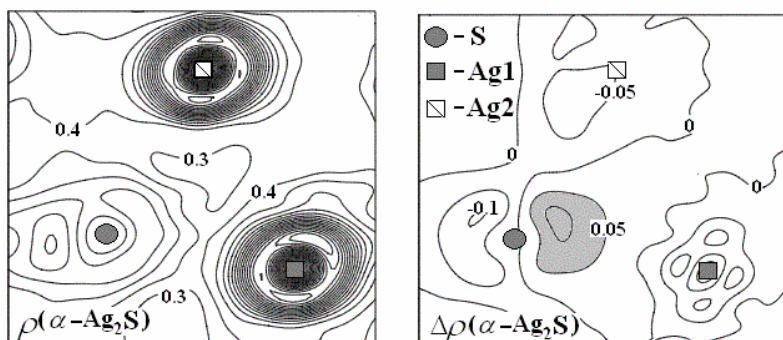
кристалла  $\beta - Ag_2S$  представлена на рис. 1 слева, а справа приведена рассчитанная  $N(E)$   $\alpha - Ag_2S$  опубликованная в работе [5]. За нуль энергии принято последнее заполненное состояние. Точки зоны Бриллюэна имеют следующие координаты в единицах векторов обратной решетки:  $\Gamma(0,0,0)$ ,  $M(0,0,1/2)$ ,  $W(1/2,1/2,0)$ ,  $L(1/2,1/2,1/2)$ .

Анализ зонного спектра и плотности состояний  $\beta - Ag_2S$  позволяет выделить в валентной зоне две связки зон. Ширина всей валентной зоны составляет 13.66 эВ. Самая нижняя связка имеет ширину 1.51 эВ, она сформирована из s-состояний атомов серы. Вторая валентная связка  $\beta - Ag_2S$  сульфида серебра имеет ширину 7.95 эВ. В ней можно выделить две подзоны. В нижней валентной подзоне можно выделить два наибольших максимума в формировании которых участвуют d-состояния серебра. В верхнюю валентную подзону основной вклад вносят p-состояния серы.

Для более корректного определения характера химической связи и для лучшего описания межатомного взаимодействия обратимся к картам подрешеточной и валентной

электронных плотностей предложенных в работах [6, 7]. Разностная плотность определяется вычитанием из валентной кристаллической валентных подрешеточных плотностей. В подрешетку входят атомы, связанные между собой элементами пространственной группы симметрии кристалла. В силу нормировки плотностей карты разностной плотности показывают области «натекания» и «вытекания» электронного заряда в разностной плотности. Закрашенные области обозначают области натекания заряда.

На рис. 2 представлены карты валентной кристаллической и разностной плотности моноклинной структуры сульфида серебра. В валентной кристаллической плотности

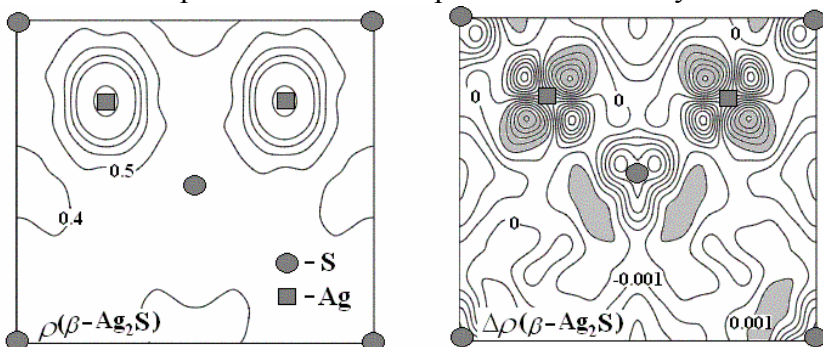


максимум  $\rho(\vec{r})$  наблюдается на местах расположения атомов серебра.

**Рис. 2** Валентная кристаллическая электронная плотность и разностная плотность моноклинной структуры  $Ag_2S$

Минимум электронной плотности приходится на позициях между  $Ag-S$ . В разностной плотности заряд натекает на линию связи  $Ag-S$ . Отток заряда происходит из области расположения атомов серебра. Таким образом, в этом соединении преобладает преимущественно ковалентная связь.

Для кубической структуры сульфида серебра валентная кристаллическая и разностная плотности представлены на рис. 3. Максимум валентной электронной плотности в



приходится на позиции серебра.

**Рис. 3** Валентная кристаллическая электронная плотность и разностная плотность кубической структуры  $Ag_2S$

Минимум электронной плотности находится в области между атомами серы. Как видно из карты разностной плотности незначительное натекание заряда наблюдается на небольшом расстоянии от атомов серы. С расположения самих атомов серы заряд уходит. На позиции атома серебра заряд натекает в  $\sigma$  область, а вытекает из  $\pi$  области. Механизм образования связи состоит из перераспределения заряда между  $\sigma$  и  $\pi$  орбиталями серебра.

#### Список литературы:

1. R. Sadanaga, S. Sueno, Mineral. J. Jpn, **5**, 124 (1967).
2. A.J. Frueh, Z. Kristallogr. **110**, 136 (1958).
3. P. Rahlfs, Z. Phys. Chem., В **31**, 157 (1935).
4. Журавлев Ю.Н., Басалаев Ю.М., Поплавной А.С. Известия вузов. Физика, **3**, 96 (2000).
5. S. Kashida, N. Watanabe, T. Hasegawa, H. Iida, M. Mori, S. Savrasov. Solid State Ionics, **158**, 167 (2003).
6. Ю.Н. Журавлев, А.С. Поплавной. ФТТ **43**, 11, 1984 (2001).
7. Ю.Н. Журавлев, А.С. Поплавной. Кристаллография **47**, 5, 810 (2002).