

УДК 544.144:544.225.2

**КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПАЙЕРЛСОВСКОГО СОСТОЯНИЯ  
КВАЗИОДНОМЕРНЫХ СУЛЬФИДОВ ВАНАДИЯ И НИОБИЯ****М.Н. Козлова<sup>1</sup>, А.Н. Еняшин<sup>2</sup>, В.Е. Фёдоров<sup>1,3</sup>**<sup>1</sup>*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия*

E-mail: fed@niic.nsc.ru

<sup>2</sup>*Институт химии твердого тела УрО РАН, Екатеринбург, Россия*<sup>3</sup>*Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, Россия**Статья поступила 17 мая 2016 г.*

С использованием метода функционала электронной плотности проведены расчеты электронного строения и оптимизированы параметры решетки для ряда квазиодномерных соединений — известных  $VS_4$ ,  $NbCl_4$ ,  $NbS_3$  и гипотетических  $NbS_4$  и  $VS_3$ . Сравнительный анализ природы химического связывания и распределения электронной плотности во всех соединениях приоткрывает возможные причины неустойчивости соединений  $NbS_4$  и  $VS_3$ .

DOI: 10.15372/JSC20160803

**Ключевые слова:** сульфид ванадия, сульфид ниобия, хлорид ниобия, электронная структура, метод функционала электронной плотности.

**ВВЕДЕНИЕ**

Соединения с низкоразмерным характером структуры являются предметом устойчивого внимания на протяжении нескольких десятилетий. Повышенный интерес к подобным материалам появился в связи с идеями Литтла о перспективности поиска высокотемпературных сверхпроводников среди соединений цепочечного типа [ 1, 2 ]. Большой вклад в развитие квазиодномерных неорганических материалов был сделан исследованиями трихалькогенидов переходных металлов  $MQ_3$  ( $M = Ti, Zr, Hf, Nb, Ta$ ;  $Q = S, Se$ ) [ 2—7 ]. Хотя трихалькогениды не продемонстрировали ожидаемой высокотемпературной сверхпроводимости, они проявили ряд других замечательных свойств, таких как пайерлсовские переходы типа металл—диэлектрик, волны зарядовой плотности, неомическую проводимость и др. [ 3—7 ].

На примере серии соединений металл-цепочечного типа было показано, что если ионы металла находятся в  $d^1$ -электронной конфигурации, то в таких системах возникает пайерлсовская неустойчивость, приводящая к переходам металл—диэлектрик. Чаще всего в структуре таких соединений образуются биядерные кластеры  $M-M$ , и полупроводниковые свойства соединений объясняются локализацией свободных  $d^1$ -электронов ионов металла в этих кластерах. Такие металл-цепочечные соединения, как  $VS_4$ ,  $NbS_3$ ,  $\alpha-NbCl_4$  и др., являются типичными представителями соединений подобного типа (рис. 1). Атомы металлов во всех этих соединениях находятся в степени окисления  $4+$  ( $d^1$ ); это кажется очевидным в случае тетрахлорида ниобия, а в сульфидах ванадия и ниобия данное электронное состояние металлов обусловлено наличием дисульфидных лигандов  $S_2^{2-}$ :  $V^{4+}(S_2^{2-})_2$  и  $Nb^{4+}(S_2)^2S^{2-}$ . В кристаллической структуре этих соединений координация лигандов вокруг атомов металла различная: тетрагонально-антиприз-

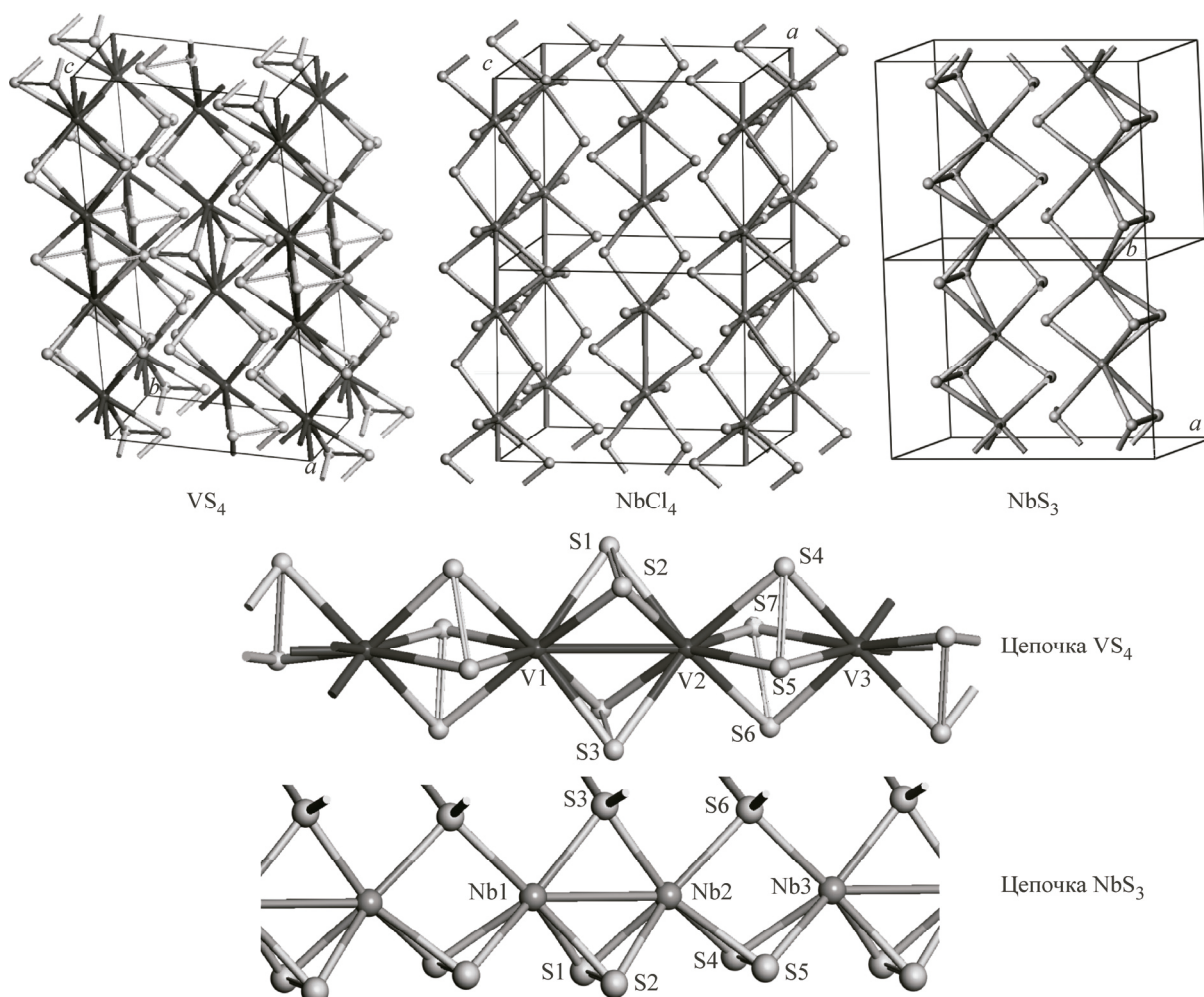


Рис. 1. Фрагменты кристаллической структуры известных квазиодномерных соединений с пайерлсовской неустойчивостью —  $VS_4$  со структурой патронита,  $\alpha-NbCl_4$ ,  $NbS_3$ .

Ниже изображены изолированные молекулярные цепочки  $VS_4$  и  $NbS_3$  в составе соответствующих кристаллов

матическая в  $VS_4$ , тригонально-призматическая в  $NbS_3$  и октаэдрическая в  $\alpha-NbCl_4$ . Во всех соединениях металлические цепочки представлены альтернантными расстояниями между атомами металла: 2,85/3,19, 3,04/3,69 и 3,03/3,79 Å в  $VS_4$ ,  $NbS_3$  и  $\alpha-NbCl_4$  соответственно [ 3 ]. Короткие расстояния между атомами металлов указывают на образование двухэлектронных двухцентровых  $d^1-d^1$ -связей. Металл—металл взаимодействия играют большую роль и определяют многие электронные свойства материалов. Таким образом, представляет интерес исследовать особенности электронного строения данных родственных соединений с целью получения количественных характеристик образующихся в них связей металл—металл.

В данной работе мы приводим результаты квантово-химического исследования электронной структуры как известных соединений — тетрасульфида ванадия  $VS_4$ , трисульфида ниобия  $NbS_3$  и родственного им тетрахлорида  $\alpha-NbCl_4$ , а также их гипотетических аналогов — тетрасульфида ниобия  $NbS_4$  и трисульфида ванадия  $VS_3$ , которые до настоящего времени не синтезированы, несмотря на известную аналогию в свойствах элементов, принадлежащих одной и той же группе, каковыми являются ванадий и ниобий. Сравнительный анализ электронной структуры и природы химического связывания всех соединений позволяет сделать вывод о возможной причине структурной неустойчивости соединений  $NbS_4$  и  $VS_3$ .

## МОДЕЛИ И МЕТОД РАСЧЕТА

Все квантово-химические расчеты параметров кристаллической решетки и электронного строения цепочечных соединений  $VS_4$  и  $NbS_4$  со структурой патронита,  $NbS_3$  и  $VS_3$  с триклинной структурой и  $\alpha-NbCl_4$  проводили в рамках теории функционала электронной плотности (DFT) [ 8 ] с использованием периодических условий, как имплементировано в программном продукте SIESTA 2.0 [ 9 ]. Обменно-корреляционный потенциал описывался в приближении обобщенного градиента (GGA) по схеме Педью—Бурке—Эрнцерхофа (PBE) [ 10 ]. Влияние остовных электронов описывалось с использованием метода эффективного остовного псевдопотенциала типа Трулье—Мартинса. В качестве валентных электронных оболочек атомов принимались  $3d^3 4s^2 4p^0$  для V,  $4d^3 5s^2 5p^0$  для Nb,  $3s^2 3p^4 3d^0$  для S,  $3s^2 3p^5 3d^0$  для Cl. Радиусы псевдопотенциалов в а.е.д. соответствовали 2,34 для  $V3d$  и  $V4s$ , 2,50 для  $V4p$ , 2,52 для  $Nb4d$  и  $Nb5s$ , 2,75 для  $Nb5p$ , 1,69 для всех состояний S и 1,75 для всех состояний Cl. В расчетах использовали базис эффективных двухэкспонентных псевдоорбиталей с введением поляризационных функций (дабл-дзета базис). Набор  $k$ -точек генерировали по методу Монкхорста—Пака с радиусом обрезания  $15 \text{ \AA}^{-1}$  [ 11 ]. Сетку для численного интегрирования в реальном пространстве строили с обрезанием по энергии 300 Ry. Все расчеты, если специально не оговорено, проводили с одновременной релаксацией параметров решетки и атомных позиций с критериями сходимости, соответствующими максимальной погрешности 0,1 ГПа для каждого компонента тензора напряжений Коши и максимальной погрешности сил на атомах 0,05 эВ/Å.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Параметры кристаллической решетки соединений  $MX_4$ , наблюдаемые после полной оптимизации геометрии с использованием *ab initio* расчетов, находятся в удовлетворительном согласии с экспериментальными данными для известных структур патронита  $VS_4$  (пространственная группа  $C12/c1$ ) и  $\alpha-NbCl_4$  (пространственная группа  $C12/m1$ ) [ 12, 13 ]. А именно, параметры решетки для  $VS_4$  составили:  $a = 6,650$ ,  $b = 10,127$ ,  $c = 12,058 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 100,03^\circ$ , а для  $NbCl_4$  —  $a = 7,912$ ,  $b = 6,795$ ,  $c = 8,291 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 92,23^\circ$ . Кристаллическая решетка гипотетического соединения  $NbS_4$  со структурой патронита демонстрировала в процессе оптимизации существенные искажения с потерей симметрии ячейки и разрывом связи S—S в ряде дисульфидных лигандов. Достичь сходимости величин сил на атомах и величин полной энергии кристалла не удалось. Все эти факторы свидетельствуют о структурной неустойчивости  $NbS_4$  со структурой патронита. Для более детального анализа причин этого явления нами была проведена оптимизация атомных координат в ячейке  $NbS_4$  с сохранением ее углов и отношений параметров решетки как в аналоге — устойчивом  $VS_4$ . Для этого случая был найден минимум полной энергии, соответствующий параметрам решетки  $a$ ,  $b$  и  $c$ , увеличенным на 3,25 % по сравнению с таковыми для  $VS_4$ .

Во всех соединениях обнаруживается альтернантность в распределении расчетных расстояний металл—металл внутри одномерных молекулярных цепочек (см. рис. 1), свидетельствующая о кластеризации и образовании димеров из атомов металлов в структуре (см. таблицу). Так, в  $VS_4$  и  $NbCl_4$  наблюдается чередование межатомных расстояний между атомами металлов как 2,77/3,26 и 3,01/3,78 Å соответственно, что достаточно близко к вышеупомянутым экспериментальным значениям.

Рассчитанные плотности электронных состояний для всех соединений представлены на рис. 2. Для начала рассмотрим более подробно электронное строение тетрасульфида ванадия (см. рис. 2, 1).  $VS_4$  является немагнитным полупроводником с рассчитанной шириной запрещенной щели  $E_g$  0,90 эВ. Данное значение может быть принято как нижняя оценка, поскольку большинство методов DFT имеют тенденцию к занижению величины запрещенной щели. Широкая валентная полоса образована преимущественно смешанными  $S3p$ - и  $V3d$ -состояниями. При этом в ней достаточно четко выделяются четыре зоны, которые соответствуют разным типам химических связей в соединении. Потолок валентной полосы ниже уровня Ферми и дно зоны проводимости представлены доминирующими  $V3d$ -состояниями, при этом узкая зона от

Длины связей и величины заселенностей перекрытия кристаллических орбиталей (ЗПКО) в тетра- и трисульфидах ванадия и ниобия

Связь	Длина, Å	ЗПКО, е	Связь	Длина, Å	ЗПКО, е
VS <sub>4</sub>			NbS <sub>4</sub>		
V1—V2	2,769	0,028	Nb1—Nb2	2,943	0,068
V2—V3	3,260	0,007	Nb2—Nb3	3,282	-0,003
S1—S2	2,110	0,350	S1—S2	2,131	0,341
S2—S3	3,343	0,004	S2—S3	3,591	0,003
S4—S5	2,094	0,369	S4—S5	2,130	0,351
S5—S6	3,167	0,005	S5—S6	3,433	0,002
S4—S7	3,187	0,005	S4—S7	3,460	0,002
V1—S1	2,410	0,174	Nb1—S1	2,547	0,203
VS <sub>3</sub>			NbS <sub>3</sub>		
V1—V2	2,948	0,031	Nb1—Nb2	3,083	0,075
V2—V3	3,623	-0,001	Nb2—Nb3	3,769	-0,004
S1—S2	2,070	0,367	S1—S2	2,087	0,364
S4—S5	2,046	0,390	S4—S5	2,077	0,375
V1—S1	2,427	0,155	Nb1—S1	2,556	0,184
V1—S3	2,386	0,205	Nb1—S3	2,534	0,227
V2—S4	2,510	0,135	Nb2—S4	2,620	0,169
V2—S6	2,468	0,186	Nb2—S6	2,604	0,204

Примечание. Индексы атомов соответствуют таковым для молекулярных цепочек соответствующих структурных типов на рис. 1.

-0,5 до -1 эВ обусловлена перекрытием  $V3d$ -орбиталей с образованием ковалентного V—V связывания (между атомами V1 и V2, см. таблицу). Зона от -1 до -3 эВ представлена перекрывающимися  $S3p$ - и  $V3d$ -состояниями, ответственными за образование связей V—S. Две нижележащие зоны -3...-4,5 и -4,5...-7 эВ представлены доминирующими  $S3p$ -состояниями, которые ответственны за образование двух типов ковалентных связей S—S — вокруг кластеров V—V и соединяющие эти кластеры (димеры S1—S2 и S4—S5 соответственно, см. таблицу).

Все перечисленные типы химических связей в VS<sub>4</sub> могут быть также наглядно продемонстрированы с помощью карты распределения электронной плотности в плоскости одной из молекулярных цепочек в составе кристалла (см. рис. 2, 1). Обнаруживаются явная направленность и альтернантность в распределении плотности заряда между атомами V внутри цепочки VS<sub>4</sub> — попарные увеличение и уменьшение электронной плотности, а также увеличение электронной плотности вблизи атомов серы.

Согласно нашим расчетам (рис. 3), верхняя заполненная и нижняя свободные кристаллические орбитали (НОСО и LUCO) соединения VS<sub>4</sub> представляют собой преимущественно  $V3d_z^2$ -орбитали (вклады ~50 и ~67 % соответственно) с примесью  $V3d_{xy}$ - и  $V3d_{xz}$ -орбиталей (вклады ~6,5 и ~6,0 % в НОСО, ~2,9 и ~4,4 % в LUCO соответственно). Лепестки волновых функций, центрированных на разных атомах V в димере V—V, для НОСО имеют одинаковые знаки, т.е. орбиталь является связывающей. Напротив, волновые функции LUCO на тех же атомах имеют разные знаки, и орбиталь проявляет разрыхляющий характер. Появление электрона на LUCO, например, в результате фотоиндуцированного возбуждения, можно рассматривать как разрушение V—V связывания, что, с одной стороны, не может способствовать устойчивости решетки, но с другой — представляется интересным аспектом для более глубокого изучения VS<sub>4</sub> как фотокатализатора. В рамках теории молекулярных (кристаллических) орбиталей энергия, равная по порядку величине  $E_g$ , будет близка величине энергии разрыва связи V—V в димерах V<sub>2</sub>.

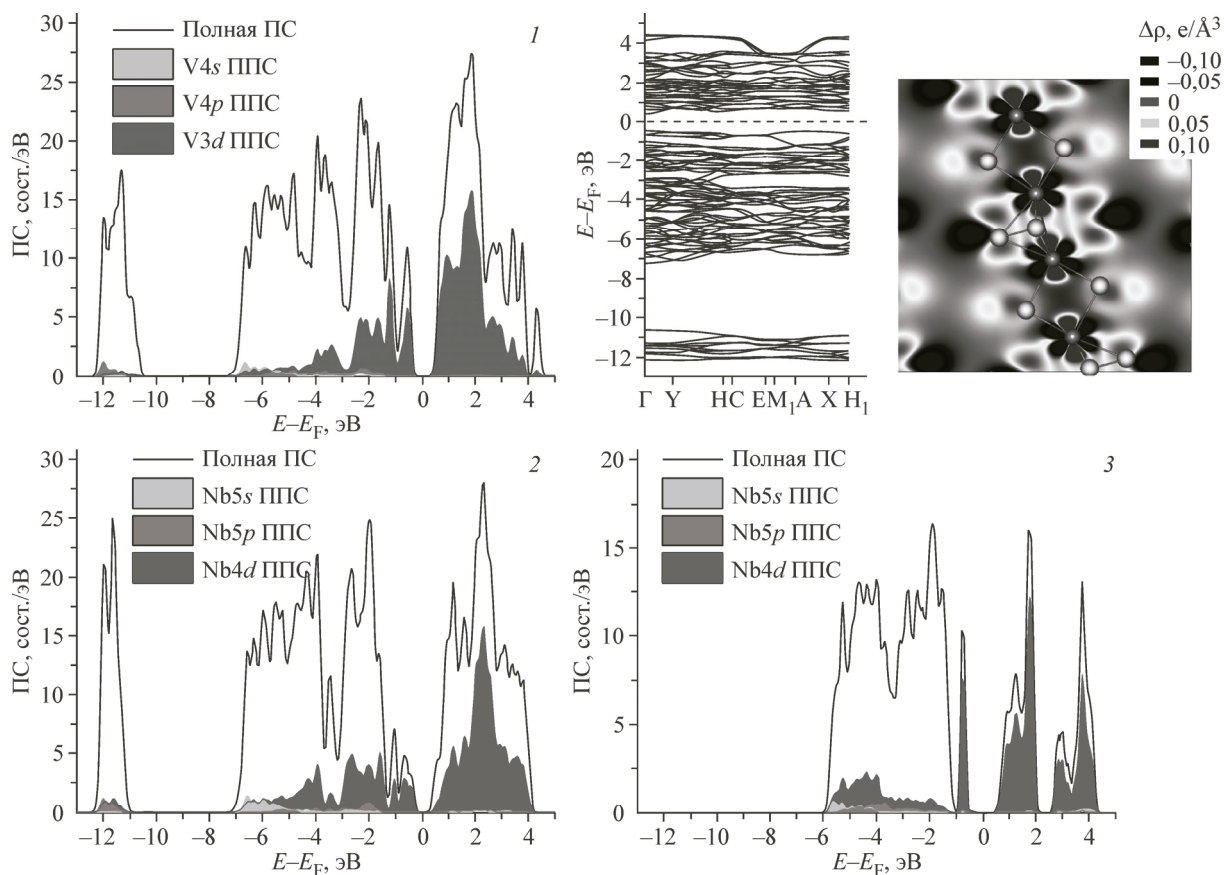


Рис. 2. Полные и парциальные плотности состояний для соединений VS<sub>4</sub> (1), NbS<sub>4</sub> (2) со структурой патронита, α-NbCl<sub>4</sub> (3).

Для VS<sub>4</sub> приведены также соответствующая зонная структура и карта перераспределения электронной плотности при образовании химических связей в VS<sub>4</sub> в плоскости (010), проходящей через ряд из атомов V в одной из цепочек VS<sub>4</sub> (на рисунке наложен фрагмент VS<sub>4</sub> с атомами над плоскостью, атомы под плоскостью не показаны). DFT GGA расчеты

Можно отметить, что известные экспериментальные и теоретические данные по энергии одинарной связи М—М в биядерных металлокластерных комплексах металлов пятой группы лежат в интервале энергий 25—35 ккал/моль, что близко к полученной нами ранее величине  $E_g$  (около 1 эВ или 23 ккал) [ 14, 15 ].

Несмотря на химическую аналогию ванадия и ниобия, соединение NbS<sub>4</sub> до сих пор не получено. Наши расчеты показывают, что NbS<sub>4</sub> со структурой патронита мог бы быть немагнитным полупроводником с несколько меньшей шириной запрещенной щели  $E_g$  около 0,82 эВ (см. рис. 2, 2). Общая картина плотности электронных состояний NbS<sub>4</sub> похожа на таковую для VS<sub>4</sub>. Вместе с тем наблюдается и ряд отличий, которые могут объяснить его структурную неустойчивость. Широкая валентная полоса от -0,4 до -7 эВ также образована преимущественно смешанными S3p- и Nb4d-состояниями. Потолок валентной полосы представлен размытой зоной Nb4d-состояний с энергиями -0,4...-1,5 эВ. Остальная часть валентной полосы отчетливо делится только на две зоны, отвечающие S3p—Nb4d перекрыванию в интервале -1,5...-3 эВ и образованию связей Nb—S, а также S3p-состояниями, доминирующими от -4 до -9 эВ, которые ответственны за формирование ковалентных связей в димерах S<sub>2</sub>. Дно полосы свободных состояний в отличие от VS<sub>4</sub> представлено S3p-состояниями, что также демонстрируется непосредственной визуализацией прифермиевских орбиталей (см. рис. 3).

В целом, общая картина плотности состояний свидетельствует о более слабом перекрывании S3p-орбиталей в димерах S<sub>2</sub> в структуре NbS<sub>4</sub> и меньшем переносе заряда с атомов металла

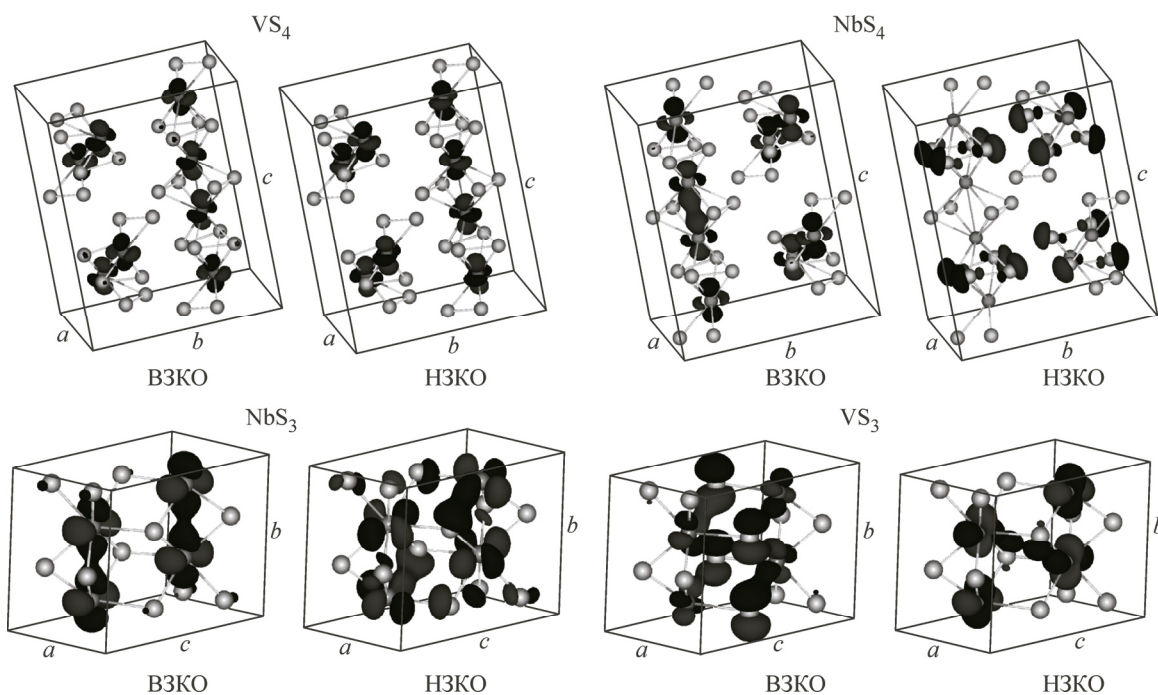


Рис. 3. Вещественные части волновых функций для верхней заполненной (НОСО) и нижней свободной кристаллических орбиталей (ЛУСО), визуализированных в  $\Gamma$ -точке, для кристаллов тетра- и трисульфидов ванадия и ниобия.

Показаны изоповерхности  $0,045 \text{ e}/\text{\AA}$ . DFT GGA расчеты

на атомы серы в сравнении с  $\text{VS}_4$ . Действительно, эффективные заряды ионов Nb и V в этих двух родственных соединениях, оцененные по схеме Малликена, составляют  $0,56+$  и  $0,84+$  соответственно. Кроме того, рассчитанные величины заселенности перекрывания кристаллических орбиталей (ЗПКО) как косвенной характеристики прочности связей свидетельствуют о неравномерном их изменении (см. таблицу). В случае  $\text{NbS}_4$  ЗПКО Nb—Nb и Nb—S заметно выше, чем V—V и S—S в  $\text{VS}_4$ , в то время как ЗПКО для связей S—S становится даже несколько меньше. Вероятно, совокупность этих двух электронных факторов и обуславливает структурную неустойчивость структуры патронита для  $\text{NbS}_4$  по сравнению с  $\text{VS}_4$ , несмотря на довольно близкие величины рассчитанных параметров их решеток.

Очевидно, структурная устойчивость соединения, обладающего Nb—Nb связыванием, может быть повышена за счет более эффективного переноса заряда с атомов Nb на атомы лиганда. Примером такого соединения является известный  $\alpha\text{-NbCl}_4$  (см. рис. 1), в котором эффективный перенос заряда достигается за счет более высокой электроотрицательности Cl по сравнению с S и отсутствием в необходимости ковалентного связывания между лигандами. Рассчитанная электронная плотность состояний этого соединения приведена на рис. 2, 3. Несмотря на структурные отличия тетрахлорида ниобия с рассмотренными тетрасульфидами, его электронное строение проявляет известную аналогию с ними.  $\alpha\text{-NbCl}_4$  является полупроводником с шириной запрещенной щели  $1,72 \text{ эВ}$ , что почти в 2 раза выше, чем у рассмотренных тетрасульфидов. Полоса свободных состояний, включая дно, образована преимущественно Nb $4d$ -состояниями, в то время как широкая валентная полоса образована преимущественно Cl $3p$ -состояниями. При этом потолок валентной полосы представлен сильнолокализованным пиком Nb $4d$ -состояний, ответственным за образование ковалентного Nb—Nb перекрывания с величиной ЗПКО  $0,102 \text{ e}$ .

Стерически более благоприятное перекрывание орбиталей металла и лиганда может также обеспечивать более высокую структурную устойчивость квазиодномерных соединений. Примером этого служит трисульфид  $\text{NbS}_3$  (пространственная группа  $P-1$ ), решетка которого помимо дисульфидных лигандов содержит атомы S с координационным числом 4, не участвующие

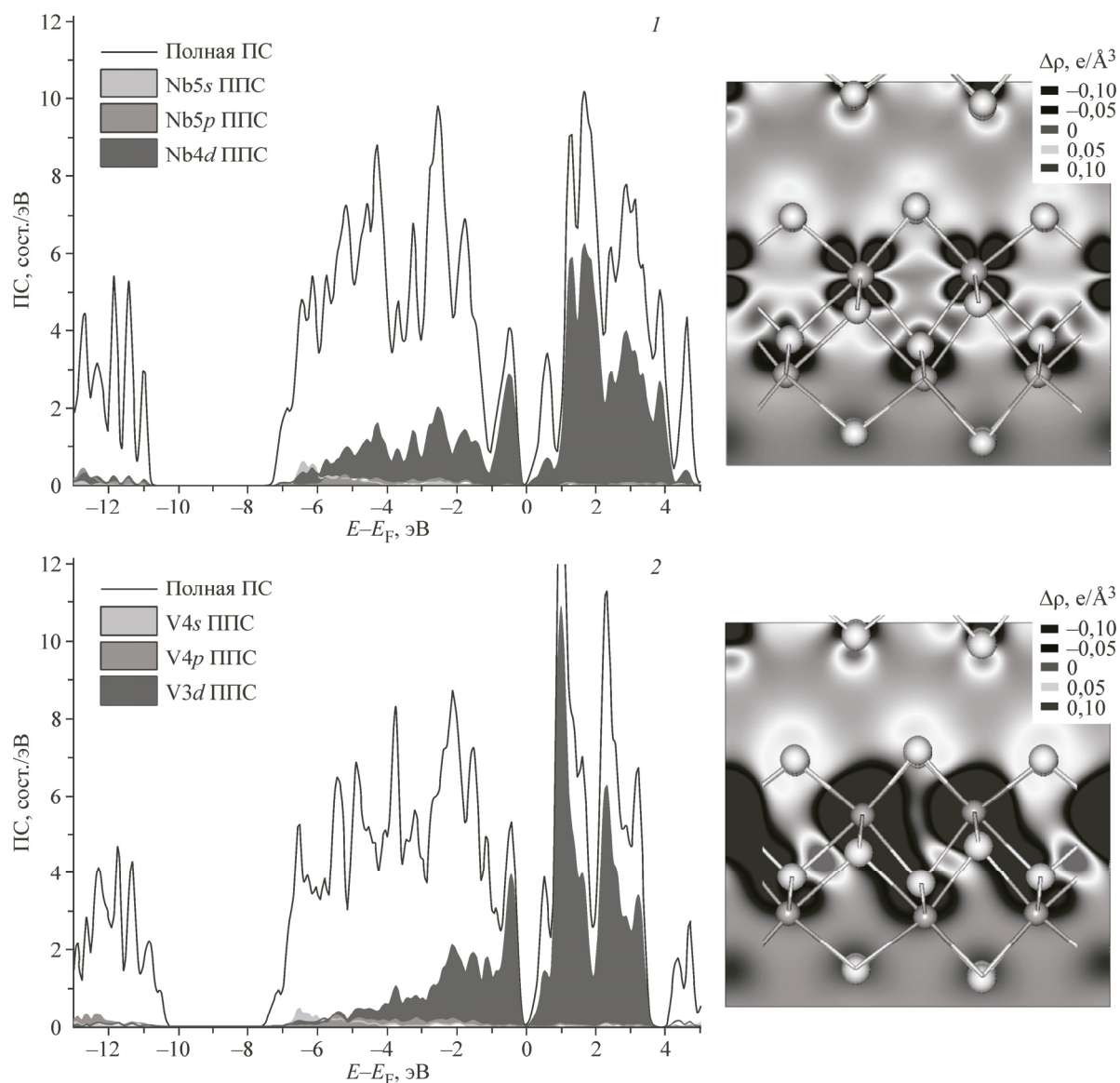


Рис. 4. Полные и парциальные плотности состояний для соединений NbS<sub>3</sub> (1) и VS<sub>3</sub> (2).

Рядом приведены соответствующие карты перераспределения электронной плотности при образовании химических связей в плоскости (100), проходящей через ряд из атомов металла и середину дисульфидного лиганда в одной из молекулярных цепочек (на рисунке наложены фрагменты кристаллов). DFT GGA расчеты

в образовании ковалентных S—S связей (атомы S3 и S6, см. рис. 1). Оптимизированные нами параметры решетки этого соединения  $a = 5,004$ ,  $b = 6,849$ ,  $c = 9,195$  Å,  $\beta = 96,58^\circ$  обнаруживаются в хорошем согласии с экспериментальными данными [ 16 ].

Рассчитанная плотность электронных состояний NbS<sub>3</sub> представлена на рис. 4, 1. Соединение является полупроводником с рассчитанной шириной запрещенной щели  $E_g$  0,39 эВ. Аналогично неустойчивому NbS<sub>4</sub> широкая валентная полоса NbS<sub>3</sub> образована преимущественно смешанными S3p- и Nb3d-состояниями, ее потолок представлен узкой зоной Nb3d-состояний (~64 % Nb4d<sub>z<sup>2</sup></sub>, см. рис. 3), а дно зоны проводимости образуется преимущественно свободными S3p-состояниями дисульфидных лигандов. Заполненные S3p-состояния атомов S с координационным числом 4 делокализованы по валентной полосе с максимумом при -2,5 эВ ниже уровня Ферми. Их формальный заряд составляет -0,29 е, что сравнимо с зарядом -0,28 е для всего дисульфидного лиганда. Таким образом, заряд атомов Nb +0,57 в NbS<sub>3</sub> сравним с таковым

в  $\text{NbS}_4$ , однако в случае  $\text{NbS}_3$  достигается стерически более эффективное перекрывание орбиталей между Nb и тетракоординированным атомом S (см. таблицу, связь Nb1—S3), что стабилизирует остов молекулярной цепочки  $\text{NbS}_3$  в целом. Несколько более высокая ЗПКО достигается и для Nb—Nb связывания.

Полная оптимизация геометрии родственного трисульфида ниобия гипотетического соединения  $\text{VS}_3$  не демонстрирует существенных искажений структуры или образования оборванных связей, как в случае гипотетического  $\text{NbS}_4$ . Параметры решетки составили  $a = 4,881$ ,  $b = 6,569$ ,  $c = 8,903$  Å,  $\beta = 97,02^\circ$ . Общая картина плотности электронных состояний (см. рис. 4, 2) также не выявляет существенных различий с таковой для  $\text{NbS}_3$ , кроме несколько более высокой локализации  $d$ -состояний металла в зоне проводимости и более тесного соседства потолка валентной полосы  $V3d$  с полосой занятых  $S3p$ -состояний. Соединение  $\text{VS}_3$  со структурой  $\text{NbS}_3$  могло бы быть полупроводником с шириной запрещенной щели 0,52 эВ. Однако, несмотря на всю схожесть в картине плотности состояний, анализ кристаллических орбиталей выявляет иной характер в их распределении и участии в образовании химического связывания, причем сильное перекрывание  $V3d$ — $S3p$ -орбиталей носит уже негативный характер.

Оказывается, что часть перекрывания орбиталей, составляющих валентную полосу  $\text{VS}_3$ , носит разрыхляющий характер, а часть связывающих орбиталей располагается в свободной полосе. В качестве примера приведем только вид верхней заполненной кристаллической орбитали, представленной в отличие от  $\text{VS}_4$  или  $\text{NbS}_3$  преимущественно сильным связывающим перекрыванием  $V3d$ - и  $S3p$ -орбиталей атомов S с координационным числом 4 (см. рис. 3). При этом симметрия этой кристаллической орбитали оказывается такова, что перекрывание между  $V3d$ -орбиталями соседних атомов (~15 %  $V3d_{xy}$ , ~11 %  $V3d_z^2$ ) обязательно носит разрыхляющий характер. Нарушение в распределении связывающих и разрыхляющих орбиталей носит глобальный характер: некоторые из заполненных кристаллических орбиталей (например, ВЗКО-4) демонстрируют разрыхляющий характер не только  $V3d$ — $V3d$ -, но и  $S3p$ — $S3p$ -перекрываний в дисульфидных лигандах. В отличие от  $\text{NbS}_3$  сильное перекрывание  $V3d$ - и  $S3p$ -орбиталей и наличие более высоких атомных зарядов на атомах в  $\text{VS}_3$  (в среднем +0,81 е для V, -0,40 е для S и -0,41 е для лиганда  $S_2$ ) приводит к иному перераспределению электронной плотности с дефицитом в области связей металл—металл (см. рис. 4). Такая картина химической связи не может способствовать устойчивости соединения  $\text{VS}_3$  с решеткой  $\text{NbS}_3$ .

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе в рамках метода функционала электронной плотности проведены расчеты параметров решетки, зонной структуры и ряда характеристик химической связи для квазиодномерных соединений с пайерлсовским искажением их молекулярных цепочек — известных структур  $\text{VS}_4$ ,  $\text{NbS}_3$  и  $\alpha\text{-NbCl}_4$ , а также гипотетических  $\text{NbS}_4$  со структурой патронита и  $\text{VS}_3$  со структурой  $\text{NbS}_3$ . Все соединения оказываются полупроводниками, в которых прифермиевский край валентной полосы образован преимущественным вкладом  $d$ -состояний металла, отвечающих за формирование соответствующих  $d^1$ — $d^1$ -связей. Сравнительный анализ электронной структуры всех соединений позволяет сделать вывод о роли гибридизации состояний металл—сера и величине переноса заряда с металла на дисульфидные лиганды в устойчивости соединений. Неустойчивость структуры патронита на основе  $\text{NbS}_4$  объясняется более слабой гибридизацией  $\text{Nb}4d$ - и  $S3p$ -орбиталей и менее выраженным переносом заряда с атомов металла на атомы лигандов по сравнению с  $\text{VS}_4$  и  $\text{NbCl}_4$ . Дестабилизация кристаллической решетки  $\text{VS}_3$  объясняется излишне доминирующим перекрыванием  $V3d$ - и  $S3p$ -орбиталей, приводящим к антисвязывающему характеру перекрываний заполненных  $V3d$ -состояний.

М.Н. Козлова и В.Е. Федоров благодарят за поддержку Российский научный фонд (проект 14-13-00674).

Работа А.Н. Еняшина поддержана бюджетным проектом УрО РАН 15-9-3-34.



## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Little W.A.* // *Rev. Mod. Phys.* – 1964. – **36**. – P. 264.
2. *Little W.A.* // *Phys. Rev. A.* – 1964. – **134**. – P. 1416.
3. *Федоров В.Е.* Халькогениды переходных тугоплавких металлов. Квазиодномерные соединения. – Новосибирск: Наука, 1988.
4. *Srivastava S.K., Avasthi B.N.* // *J. Mater. Sci.* – 1992. – **27**. – P. 3693.
5. *Monceau P.* // *Adv. Phys.* – 1992. – **61**. – P. 325.
6. *Покровский В.Я., Зыбцев С.Г., Никитин М.В., Горлова И.Г., Насретдинова В.Ф., Зайцев-Зотов С.В.* // *Успехи физ. наук.* – 2013. – **183**. – С. 33 – 54.
7. *Pokrovskii V.Y., Zybtev S.G., Nikitin M.V., Gorlova I.G., Nasretdinova V.F., Zaitsev-Zotov S.V.* // *Phys.-Usp.* – 2013. – **56**. – P. 29.
8. *Hohenberg P., Kohn W.* // *Phys. Rev. B.* – 1964. – **136**. – P. 864.
9. *Soler J.M., Artacho E., Gale J.D., Garcia A., Junquera J., Ordejon P., Sanchez-Portal D.* // *J. Phys. Condensed Matter.* – 2002. – **14**. – P. 2745.
10. *Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M.* // *Phys. Rev. Lett.* – 1996. – **77**. – P. 3865.
11. *Moreno J., Soler J.M.* // *Phys. Rev. B.* – 1992. – **45**. – P. 13891.
12. *Allmann R., Baumann I., Kutoglu A., Rosch H., Hellner E.* // *Naturwissenschaften.* – 1964. – **51**. – P. 263.
13. *Taylor D.R., Calabrese J.C., Larsen E.M.* // *Inorg. Chem.* – 1977. – **16**. – P. 721.
14. *Костикова Г.П., Корольков Д.В.* // *Успехи химии.* – 1985. – **54**. – С. 591 – 618.
15. *Kostikova G.P., Korol'kov D.V.* // *Russ. Chem. Rev.* – 1985. – **54**, N 4. – P. 344 – 360.
16. *Rijnsdorp J., Jellinek F.* // *J. Solid State Chem.* – 1978. – **25**. – P. 325.