

Научная статья

1.3.8. Физика конденсированного состояния (физико-математические науки)

УДК 539.2

doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2026.01.006

ИССЛЕДОВАНИЕ ХАЛЬКОГЕННОЙ СВЯЗИ В СТРУКТУРЕ СЕЛЕНИТА НАТРИЯ Na_2SeO_3

Евфраксия Сейрановна Оганесян^{1†}, Ольга Андреевна Маслова²,
Сергей Александрович Безносюк³

^{1,2,3}Алтайский государственный университет, пр. Ленина, 61, 656049, Барнаул, Россия

¹oganesyan@mail.asu.ru, <https://orcid.org/0009-0009-6644-8477>

²maslova@chem.asu.ru, <https://orcid.org/0000-0003-3862-3687>

³bsa1953@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-4945-7197>

Аннотация. В статье представлено исследование нековалентных халькогенных связей $\text{Se}\cdots\text{O}$ в кристаллической структуре селенита натрия (Na_2SeO_3). Впервые синтезированный в 1889 году и исследованный с точки зрения кристаллической структуры лишь в начале 2000-х, селенит натрия до настоящего времени не подвергался детальному изучению нековалентных халькогенных связей. Проведен квантово-химический расчет (DFT с периодическими граничными условиями) кристалла селенита натрия по данным рентгеноструктурного анализа. Топологический анализ электронной плотности выявил три критические точки, соответствующие халькогенным взаимодействиям. В исследовании проанализированы геометрические параметры контактов $\text{Se}\cdots\text{O}$, характерные для халькогенных связей, и показано, что такие взаимодействия действительно присутствуют в структуре селенита натрия. Значения плотности полной электронной энергии N_b в критической точке слабо положительны, что говорит о нековалентном характере взаимодействия. Для подтверждения фильности участников взаимодействия проведен анализ сечения одноэлектронного потенциала (ОЕР). На сечении ОЕР связевой путь между атомами селена и кислорода проходит через поделенную пару атома селена, и неподеленную пару атома кислорода. Атом селена выступает в качестве электрофила, а кислород в качестве нуклеофила.

Ключевые слова: селенит натрия, халькогенные взаимодействия, нековалентные взаимодействия, теория функционала плотности, топологический анализ электронной плотности, одноэлектронный потенциал, компьютерное моделирование.

Благодарности: Финансирование поездки осуществлено по итогам конкурса "Академическая мобильность" из средств Эндаумент-фонда АлтГУ.

Для цитирования: Оганесян Е.С., Маслова О.А., Безносюк С.А. Исследование халькогенной связи в структуре селенита натрия Na_2SeO_3 // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2026. Т. 23, № 1. С. 60-65. doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2026.01.006.

Original article

INVESTIGATION OF CHALCOGEN BONDING IN THE STRUCTURE OF SODIUM SELENITE Na_2SeO_3 Evfpraksiia S. Oganessian^{1†}, Olga A. Maslova², Sergey A. Beznosyuk³^{1,2,3}Altai State University, Lenina av., 61, 656049, Barnaul, Russia¹oganesyan@mail.asu.ru, <https://orcid.org/0009-0009-6644-8477>²maslova@chem.asu.ru, <https://orcid.org/0000-0003-3862-3687>³bsa1953@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-4945-7197>

Abstract. The article presents a study of non-covalent chalcogen bonds $\text{Se}\cdots\text{O}$ in the crystal structure of sodium selenite (Na_2SeO_3). First synthesized in 1889 and studied in terms of its crystal structure only in the early 2000s, sodium selenite has not yet undergone detailed investigation of non-covalent chalcogen bonds. A quantum chemical calculation (DFT with periodic boundary conditions) of the sodium selenite crystal was performed using X-ray diffraction data. Topological analysis of the electron density revealed three critical points corresponding to chalcogen interactions. The study analyzed the geometric parameters of $\text{Se}\cdots\text{O}$ contacts, characteristic of chalcogen bonds, and showed that such interactions are indeed present in the structure of sodium selenite. The values of the total electron energy density H_b at the critical point are weakly positive, indicating the non-covalent nature of the interaction. To confirm the philicity of the interacting partners, an analysis of the one-electron potential (OEP) section was performed. On the OEP section, the bonding path between the selenium and oxygen atoms passes through the lone pair of the selenium atom and the lone pair of the oxygen atoms. The selenium atom acts as an electrophile, and the oxygen atom acts as a nucleophile.

Keywords: sodium selenite, chalcogen bonding, noncovalent interactions, density functional theory, topological analysis of electron density, one-electron potential, computational modeling.

Acknowledgements: Funding for the trip was secured through the "Academic Mobility" competition, utilizing funds from the Altai State University Endowment Fund.

For citation: Oganessian E.S., Maslova, O.A., Beznosyuk, S.A. (2026). Investigation of chalcogen bonding in the structure of sodium selenite Na_2SeO_3 . *Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedeniya (Basic Problems of Material Science (BPMS))*, 23(1), 60-65. (In Russ.). doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2026.01.006.

Введение

Селенит натрия Na_2SeO_3 впервые был получен в 1889 году ирландскими химиками сэром Чарльзом А. Кэмероном и Джоном Макалланом [1]. Только в начале 2000-х годов Матиас Викадер детально исследовал структуру этого соединения. В работе [2] были получены параметры кристаллической решетки, длины связи между атомами, был проведен рентгеноструктурный анализ бесцветных кристаллов селенита натрия.

В 2010 году команда исследователей: Диана Барраса-Хименес, Мануэль Альберто Флорес-Идальго и другие, методом теории функционала плотности провела расчет молекулярной и кристаллической структуры селенита натрия [3]. Определили потенциал ионизации, электронное сродство, электроотрицательность, электрофильный индекс. Представленные в работе [3] результаты теоретического исследования селенита натрия не дали ответа о реализа-

ции в структуре селенита натрия халькогенных взаимодействий.

Таким образом, структура селенита натрия ранее не подвергалась детальному анализу с точки зрения наличия в ней халькогенной связи. Вместе с тем получение ответа на вопрос о наличии нековалентных взаимодействий в структуре Na_2SeO_3 позволит получить новые данные о природе и роли этих взаимодействий в формировании структурной устойчивости кристалла. В настоящей работе проведено квантово-химическое исследование халькогенных взаимодействий в структуре селенита натрия.

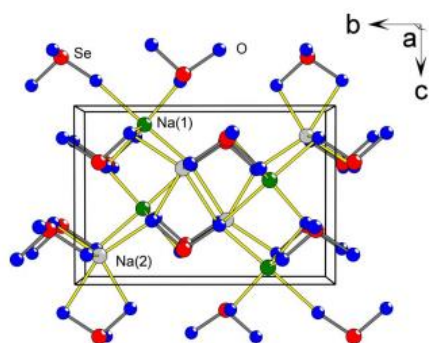


Рисунок 1. Структура селенита натрия: атомы Na обозначены серым и зеленым цветом, атомы Se – красным, атомы O – синим [2].

Figure 1. The structure of sodium selenite is represented with Na atoms in gray and green, Se atoms in red, and O atoms in blue [2].

На рисунке 1 представлен фрагмент исследуемой структуры, атомы Na обозначены серым и зеленым цветом, атомы Se – красным, атомы O – синим. Атом Na(1), выделенный зеленым цветом, окружен четырьмя монодентатными и одним хелатирующим селенит-ионом. К атому Na(2), выделенный серым цветом, присоединены две хелатирующие и две монодентатные группы SeO_3^{2-} [2].

Каждый селенитный анион образует 3 контакта $\text{Se} \cdots \text{O}$, в которых селен выступает в качестве электрофила. Данный тип связи $\text{Se} \cdots \text{O}$ относится к σ -дырочным взаимодействиям, а конкретно к халькогенным связям [4] по определению ИЮПАК.

Халькогенная связь (ХС) — это суммарное взаимодействие притяжения между электрофильной областью, связанной с атомом халькогена в молекулярном объекте, и нуклеофильной областью в другом или том же молекулярном объекте. В качестве признаков наличия халькогенной связи $\text{R}-\text{Ch} \cdots \text{A}$ можно выделить следующие пункты:

- межатомное расстояние между донорным атомом ХС (Ch) и нуклеофильным центром в акцепторе А, как правило, меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов и больше суммы ковалентных радиусов;
- акцептор ХС (А) стремится приблизиться к донорному атому Ch вдоль одной из σ -ковалентных связей Ch с R, напротив этой связи;
- когда нуклеофильная часть представляет собой орбиталь с неподеленной электронной парой или π -область акцептора А, донор ХС

имеет тенденцию приближаться к А соответственно вдоль оси неподеленной электронной пары или перпендикулярно плоскости π -связи;

- анализ топологии электронной плотности показывает связевый путь и критическую точку нековалентной связи между Ch и А.

Таблица 1. Геометрические параметры контакта $\text{O}-\text{Se} \cdots \text{O}-\text{Se}$

Table 1. Geometric parameters of the $\text{O}-\text{Se} \cdots \text{O}-\text{Se}$ contact

Контакт	$d(\text{Se} \cdots \text{O})$, Å	$\angle(\text{O}-\text{Se} \cdots \text{O})$, °	$\angle(\text{Se} \cdots \text{O}-\text{Se})$, °
O3-Se1 \cdots O3-Se1	3,247(4)	168,33 (19)	168,33 (19)
O1-Se1 \cdots O2-Se1	3,108(4)	163,09 (15)	163.,(2)
O2-Se1 \cdots O3-Se1	3,094(4)	170,01 (15)	101,59 (15)

Геометрические параметры контакта $\text{O}-\text{Se} \cdots \text{O}-\text{Se}$: длина связи d , Å и угол взаимодействия \angle , представленные в таблице 1, были взяты из данных рентгеноструктурного анализа [2].

Методика исследования

Для подтверждения наличия халькогенных взаимодействий, их нековалентную природу, а также фильность участников в настоящей работе был проведен квантово-химический расчет методом теории функционала плотности [5] (выбран функционал PBE-D3, базисный набор DZVP) с периодическими граничными условиями в программном пакете CP2K [6]. Далее, полученная с помощью волновой функции электронная плотность в критической точке связи (КТС) (3;-1) была подвергнута топологическому анализу с применением программного пакета Multiwfn [7].

Критическая точка (3,-1) – критическая точка связи находится всегда между двумя ядерными точками, то есть между двумя атомами, между которыми есть связь.

Результаты и их обсуждение

Проведенный анализ показал наличие трех КТС $\text{Se} \cdots \text{O}$, которые соответствуют трем

приведенным в таблице 1 халькогенным связям в составе структуры кристалла: $O3-Se1 \cdots O3-Se1$, $O1-Se1 \cdots O2-Se1$, $O2-Se1 \cdots O3-Se1$.

Рассчитанные параметры КТС для трех халькогенных связей $Se \cdots O$ приведены в таблице 2.

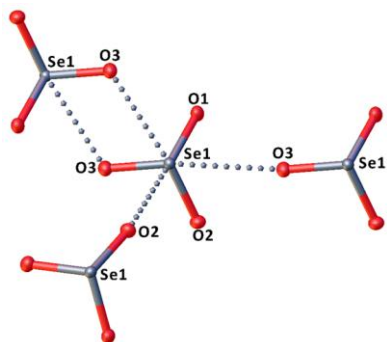


Рисунок 2. Халькогенные связи в составе структуры кристалла Na_2SeO_3 : $O3-Se1 \cdots O3-Se1$, $O1-Se1 \cdots O2-Se1$, $O2-Se1 \cdots O3-Se1$.

Figure 2. Chalcogen bonds in the crystal structure of Na_2SeO_3 : $O3-Se1 \cdots O3-Se1$, $O1-Se1 \cdots O2-Se1$, $O2-Se1 \cdots O3-Se1$.

Таблица 2. Результаты топологического анализа селенита натрия

Table 2. Topological analysis results of sodium selenite.

Контакт	$\text{sign}(\lambda_2)\rho(r)$	$\nabla^2\rho$	$V(r)$	$G(r)$	H_b
$O3-Se1 \cdots O3-Se1$	-0,010	0,025	-0,002	0,004	0,002
$O1-Se1 \cdots O2-Se1$	-0,011	0,040	-0,007	0,008	0,001
$O2-Se1 \cdots O3-Se1$	-0,012	0,042	-0,007	0,009	0,002

Значимыми характеристиками отнесения исследуемых межатомных контактов к тому или иному типу взаимодействия являются локальные параметры концентрации электронов в критической точке связевого пути: электронная плотность со знаком λ_2 $\text{sign}(\lambda_2)\rho(r)$ в эл/Бор³, лапласиан электронной плотности $\nabla^2\rho$ в эл/Бор⁵, плотность энергии H_b , плотность потенциальной энергии $V(r)$ и плотность кинетической энергии $G(r)$ в Хартри/Бор³.

Полученные результаты, представленные в таблице 2, показывают, что низкие отрицательные значения $\text{sign}(\lambda_2)\rho$ в этих КТ: -0,010, -0,011, -0,012 указывают на наличие взаимодействия притяжения между ядрами вдоль связевого пути.

Лапласиан электронной плотности $\nabla^2\rho$ при нековалентных взаимодействиях принимает малые положительные значения: 0,025, 0,040, 0,042; что указывает на малую кривизну распределения электронной плотности в критической точке.

Плотность потенциальной энергии $V(r)$ в КТ принимает отрицательные значения: -0,002, -0,007, -0,007; но имеет относительно небольшую абсолютную величину.

По данным таблицы 2, значения плотности полной электронной энергии H_b (0.001–0.002 Хартри/Бор³) в критической точке слабо положительны, что говорит о нековалентном характере взаимодействия.

Для подтверждения фильности участников взаимодействия проведен анализ сечения одноэлектронного потенциала (ОЕП) [8,9]. На рисунке 2 приведены результаты топологического анализа халькогенной связи в структуре селенита натрия.

На рисунке 2 цветовая шкала внизу рисунка от черного к красному показывает изменение областей отрицательного лапласиана электронной плотности и значений локальной кинетической энергии электронов [10,11]. На представленном сечении ядерные точки обозначены коричневым цветом, точки связи синим цветом, связевые пути синим цветом, межатомные границы белым. Красным и оранжевым цветом

выделена область нахождения поделенных и неподеленных электронных пар.

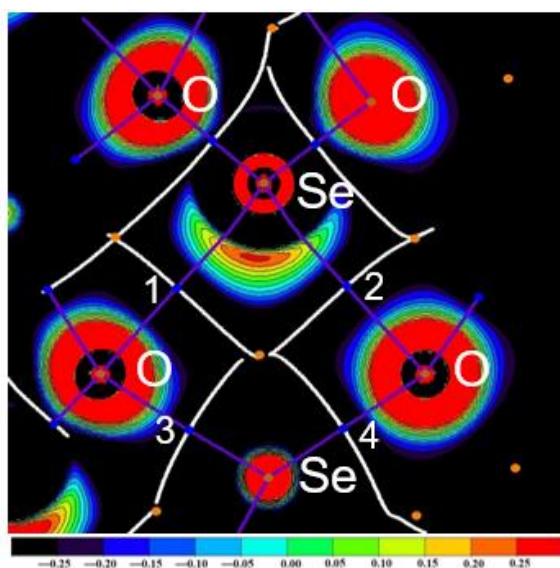


Рисунок 3. Сечение одноэлектронного потенциала с наложением результатов топологического анализа электронной плотности для взаимодействий $\text{Se} \cdots \text{O}$

Figure 3. Cross-section of the one-electron potential, overlaid with the results of a topological analysis of electron density for $\text{Se} \cdots \text{O}$ interactions.

Наличие связевых путей $\text{Se} \cdots \text{O}$, представленных на рисунке 2, подтверждает наличие связи между этими атомами. Связевые пути проходят между атомами нековалентно связанных селена и кислорода (КТ 1 и 2) и ковалентно связанных (КТ 3 и 4).

На сечении ОЕР связевой путь между атомами селена и кислорода проходит через поделенную пару атома селена, и неподеленную пару атома кислорода. То есть атом селена – электрофил, а атом кислорода – нуклеофил (по определению ИЮПАК).

Заключение

В данной работе было проведено исследование халькогенных взаимодействий $\text{Se} \cdots \text{O}$ в кристаллической структуре селенита натрия Na_2SeO_3 с использованием квантово-химических методов DFT и топологического анализа электронной плотности. Полученные результаты подтверждают наличие слабых, но значимых нековалентных халькогенных связей. Они расширяют представления о межатомных взаимодействиях в данном типе соединений. Геометрические параметры и характеристики

электронной плотности соответствуют критериям халькогенной связи по ИЮПАК.

Кристаллическая структура селенита натрия Na_2SeO_3 устойчива благодаря не только ионно-ковалентным, но и слабым халькогенным связям. Поэтому перспективным для материаловедения является дальнейшее исследование селенитов металлов.

Список литературы

1. American Chemical Society, Sodium selenite: офиц. сайт. – URL: <https://www.acs.org/molecule-of-the-week/archive/s/sodium-selenite.html> (дата обращения 15.10.2025)
2. Mathias S. Wickleder Sodium selenite, Na_2SeO_3 //Acta Cryst. – 2002. – Т. 58. – С. 103-104.
3. Barraza-Jiménez D, Flores-Hidalgo MA, Galvan DH, Sánchez E, Glossman-Mitnik D. Computational characterization of sodium selenite using density functional theory. //J Mol Model. – 2011. – Т. 17. – № 4. – С. 701-708.
4. Aakeroy C.B. et al.: Definition of the chalcogen bond (IUPAC Recommendations 2019). //Pure Appl. Chem. – 2019. – Т. 91. – № 11. – С. 1889-1892.
5. V. Blum, et al. Ab initio molecular simulations with numeric atom-centered orbitals. //Comput. Phys. Commun. – 2009. – Т. 180. – С. 2175-2196.
6. CP2K: офиц. сайт. – URL: <https://www.cp2k.org/> (дата обращения 16.10.2025)
7. Tian Lu, Feiwu Chen. Multiwfn: A multi-functional wavefunction analyzer. //Computational Chemistry. – 2012. – Т. 35. – № 5. – С. 580-592.
8. Geoffrey H. The exact one-electron model of molecular structure. //International Journal of Quantum Chemistry. – 1986. – Т. 29. – С. 197-204.
9. Grimme S. Continuous symmetry measures for electronic wavefunctions. //Chemical Physics Letters. – 1998. – Т. 297. – С. 15-22.
10. Geoffrey H. The exact one-electron model of molecular structure. //Quantum Chemistry. – 1986. – Т. 29. – № 2. – С. 197-204.
11. Wai-To Chan, I. P. Hamilton. Valence shell structures in the distributions of the Laplacian of the electron density and the one-electron potential for diatomic molecules. //Journal of Chemical Physics. – 1998. – Т. 108. – № 8. – С. 2473-2485.

Информация об авторах

Е. С. Оганесян – аспирант 3 курса обучения, преподаватель кафедры физической и неорганической химии Алтайского государственного университета.

О. А. Маслова – кандидат физико-математических наук, доцент кафедры физической и неорганической химии Алтайского государственного университета.

С. А. Безносюк – доктор физико-математических наук, профессор, заведующий кафедрой физической и неорганической химии Алтайского государственного университета.

References

1. American Chemical Society, Sodium selenite. – URL: <https://www.acs.org/molecule-of-the-week/archive/s/sodium-selenite.html> (date of access 15.10.2025)
2. Mathias S. (2002). Wickleder Sodium selenite, Na_2SeO_3 . Acta Cryst. 58, 103-104.
3. Barraza-Jiménez D, Flores-Hidalgo MA, Galvan DH, Sánchez E, Glossman-Mitnik D. (2011). Computational characterization of sodium selenite using density functional theory. J Mol Model. 17(4), 701-708.
4. Aakeroy C.B. et al.: (2019). Definition of the chalcogen bond (IUPAC Recommendations 2019). Pure Appl. Chem. 91(11), 1889-1892.
5. V. Blum, et al. (2009). Ab initio molecular simulations with numeric atom-centered orbitals. Comput. Phys. Commun. 180, 2175-2196.

6. CP2K: official website.– URL: <https://www.cp2k.org/> (date of access 16.10.2025)
7. Tian Lu, Feiwu Chen. (2012). Multiwfn: A multifunctional wavefunction analyzer. Computational Chemistry. 35(5), 580-592.
8. Geoffrey Hunter (1986). The exact one-electron model of molecular structure. International Journal of Quantum Chemistry. 29, C. 197-204.
9. Grimme S. (1998). Continuous symmetry measures for electronic wavefunctions. Chemical Physics Letters. 297, 15-22.
10. Geoffrey H. (1986). The exact one-electron model of molecular structure. Quantum Chemistry. 29(2), 197-204.
11. Wai-To Chan, I. P. Hamilton. (1998). Valence shell structures in the distributions of the Laplacian of the electron density and the one-electron potential for diatomic molecules. Journal of Chemical Physics. 108(8), 2473-2485.

Information about the authors

E. S. Oganesyana – 3th-year student of the postgraduate Department of Physical and Inorganic Chemistry of Altai State University.

Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor of the Department of Physical and Inorganic Chemistry of Altai State University.

O. A. Maslova – Candidate of Physico-Mathematical Sciences, Associate Professor of the Department of Physical and Inorganic Chemistry of Altai State University.

S. A. Beznosyuk – Doctor of Physico-Mathematical Sciences, Professor, Head of the Department of Physical and Inorganic Chemistry of Altai State University.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.
The authors declare that there is no conflict of interest.

Статья поступила в редакцию 21.11.2025; одобрена после рецензирования 23.02.2026; принята к публикации 02.03.2026.

The article was received by the editorial board on 21 Nov. 2025; approved after reviewing 23 Feb. 2026; accepted for publication 02 Mar. 2026.