

УДК: 537.32

ISSN 1729-4428 (Print)
ISSN 2309-8589 (Online)

О.М. Маник, Д.Є. Рибчаков, В.В. Лисько, В.В.Разіньков

Теоретичні моделі хімічного зв'язку в розплавах термоелектричних матеріалів на основі Bi-Sb-Se-Te

Інститут термоелектрики НАН і МОН України, Чернівці, Україна, o.manyk@chnu.edu.ua

Розроблено комплексний підхід для побудови теоретичних моделей упорядкованих сплавів четвертих систем термоелектричних матеріалів. Проведено розрахунки ефективних зарядів, ефективних радіусів, перерозподілу електронної густини, енергії дисоціації нееквівалентних гібридних орбіталей (НГО) в системі Bi-Sb-Se-Te в залежності від міжатомних віддалей, типу кристалічної структури та хімічного зв'язку. Отримані результати можуть бути використані при розробці технології одержання нових термоелектричних матеріалів на основі Bi-Sb-Se-Te.

Ключові слова: теоретичні моделі, діаграми станів, фазові переходи, хімічний зв'язок, нееквівалентні гібридні орбіталі, ефективні радіуси, енергія дисоціації.

Подано до редакції 14.03.2025; прийнято до друку 21.10.2025.

Вступ

Проблема рідкого стану – одна з найважливіших у матеріалознавстві [1-2]. З нею пов'язані такі технологічні процеси як плавлення і кристалізація. Теоретичні пояснення що використовувалися при аналізі цих процесів – напівфеноменологічні і базуються на методі аналогій. Різні теорії будувалися так, щоб підігнати явища що спостерігаються до певної інтерпретаційної моделі. Це привело до того, що на сьогодні немає завершеної мікроскопічної теорії неупорядкованих систем. Формування такої теорії виявило потребу в розширенні емпіричної бази існуючих теоретичних розробок.

Однак, слід відзначити, що лише узагальнення експериментальних даних, ще не дає значень параметрів фазових переходів багатокомпонентних систем. Необхідні нетрадиційні методи і підходи, які би різносторонньо характеризували термодинамічні, статистичні, квантові закономірності процесів плавлення та кристалізації таких систем як єдиного цілого.

Необхідність проведення таких досліджень зумовлена ще й тим, що багатокомпонентні системи складні, нелінійні, а відомі теоретичні підходи,

розроблені для простих (одно та двокомпонентних) систем уже не виявляють умов появи потрібних властивостей і зміни їх в потрібному напрямку. Тут вже порушується питання про співвідношення фізики та хімії в технологічних дослідженнях. Виникнення квантової хімії змінило традиційні уявлення про співвідношення цих двох наукових дисциплін. Таке об'єднання стало можливим завдяки міждисциплінарному синтезу. Основою такого синтезу є об'єднання електронної, коливної та конфігураційної складової енергії молекули, як єдиного цілого, як загальної міри різних видів взаємодії [3]. Це дало можливість провести розрахунки процесів упорядкування в сплавах багатокомпонентних систем статистичними методами; закономірностей формування ближнього порядку хімічного зв'язку в розплавах квантово хімічними методами; перерозподілу електронної густини та енергії дисоціації нееквівалентних хімічних зв'язків в потрібних системах методами мікроскопічної теорії з використанням розв'язків обернених задач та молекулярних моделей [4-5].

При цьому змінилась вихідна модель квантової механіки (модель атома водню на модель молекули водню) і вже в основі теорії не одноцентрова а

двоцентрова задача. У зв'язку з цим квантову хімію часто називають теорією хімічного зв'язку. Тепер уже квантова хімія пояснює і передбачає різноманітні властивості кристалів на основі електронної структури молекул.

Дана робота присвячена комплексному розрахунку параметрів хімічного зв'язку четвірних розплавів Bi-Sb-Se-Te з використанням розв'язків обернених задач та молекулярних моделей.

I. Теоретичні моделі хімічного зв'язку упорядковуваних сплавів Bi-Sb-Se-Te.

При побудові теоретичних моделей четвірних систем насамперед необхідно було узагальнити результати теоретичних досліджень як окремих вихідних компонентів Bi; Sb; Se; Te; так і подвійних і потрійних сплавів на їх основі. Для цього необхідно було отримати залежності числа електронів n на зовнішній оболонці атома від радіуса фермі r_F статистичними методами а емпіричну інформацію про властивості атомів та іонних радіусів об'єднати на основі кристалохімічного підходу [4-5].

Аналіз такого розгляду показав, що функції в які входять радіуси Фермі $r_F = f(n)$ і рівняння в які входять іонні радіуси R_{un} визначають електронні конфігурації взаємодіючих атомів в залежності від міжатомних відстаней і числа утворюваних ними зв'язків. Це дало підстави вважати r_F і R_{un} тотожними і позначати символом R_u – електронні іонні радіуси.

Наступний етап пошуку залежності R_u від n пов'язаний з використанням емпіричних критеріїв електронегативності та поляризованості що дали можливість виявити взаємозв'язок $\lg \alpha = \frac{\Delta \log R_u}{\Delta n}$, де α – кут нахилу прямих в координатах $\log R_u = f(n)$.

Добре узгодження дослідних даних про фізико-хімічні властивості атомів та їх іонів з величинами R_u та $\lg \alpha$ дає залежність [5-6]:

$$\log R_{UA}^{+x} = \log R_{UA}^{(0)} - x \lg \alpha, \quad (1)$$

де $R_{UA}^{(0)}$ – радіуси атомів А в незбудженому стані, а x – валентність.

Незважаючи на недосконалість емпіричних критеріїв з теоретичної точки зору – їх позитивна роль не викликає сумнівів. Узагальнення дослідних даних шляхом їх квантової інтерпретації може дати важливу інформацію про природу міжатомної взаємодії. Наявність такої інформації дозволяє провести побудову реологічних моделей на стиках різних розділів фізики, хімії, математики та інших наук. Такі моделі відображають незворотні процеси; аномалію в'язкості; залишкові деформації при екструзії; формування хімічного зв'язку в твердих розчинах при перитектичних реакціях. Крім того, також розглядають зв'язок між напруженнями та деформаціями і їх змінами в часі опосередковано, через інші параметри складних систем.

Вказані переваги таких багаточинних моделей

можуть бути з успіхом використані при розв'язуванні технологічних задач. Так, наприклад, використання іонних радіусів для описання процесів утворення хімічного зв'язку шляхом перебудови валентних оболонок дало можливість записати рівняння (1) у вигляді [4-5]:

$$\log R_{UA}^{+x} = \log R_{UA}^{(0)} - x \lg \alpha_A, \quad (2)$$

$$\log R_{UB}^{-x} = \log R_{UB}^{(0)} + x \lg \alpha_B, \quad (3)$$

$$d_1 = R_{UA}^{+x} + R_{UB}^{-x}, \quad (4)$$

де d_1 – між'ядерна відстань А-В, що дорівнює сумі іонних радіусів.

Система (2)-(4) розглядає геометричні умови контакту сферичних електронних хмаринки з різним рівнем густини на межі. З позиції кристало-хімічного підходу наявність d_{min} і значень ефективних зарядів для $d_1 > d_{min}$ обґрунтовується збільшенням між'ядерної відстані при змінній іонності та ковалентності між одними і тими ж параметрами.

Основним недоліком такого підходу є те, що в багатьох випадках між'ядерні відстані (А-В) менші від значень d_{min} і розраховувати заряд іонів по такій схемі неможливо. Необхідні додаткові умови щоб систему (2)-(4) записати з позицій кристалохімічного підходу перевести на мову квантової хімії. Для цього необхідно врахувати, що при утворенні хімічного зв'язку сферична симетрія електронної густини вихідних компонентів порушується переходом електронів на інші напрямки міжатомної взаємодії і цей зв'язок стає донорним. Це виконується при умові, якщо вилучення ($+\Delta e$), чи локалізація ($-\Delta e$) електронів на даному напрямку хімічного зв'язку однаково змінюють значення зарядів, що має дана пара при $d_1 = d_{min}$, тобто $Z_{e\phi}A(B) = Z_{min}A(B) + (\frac{\Delta e}{2})$. Таким чином отримуємо нову систему рівнянь.

$$d_1 = R_{UA}^{ZA} + R_{UB}^{ZB}, \quad (5)$$

$$\log R_{UA}^{ZA} = \log R_{UA}^{(0)} - (Z_{min}A + \frac{\Delta e}{2}) \lg \alpha_A, \quad (6)$$

$$\log R_{UB}^{ZB} = \log R_{UB}^{(0)} - (Z_{min}B + \frac{\Delta e}{2}) \lg \alpha_B, \quad (7)$$

Заміна x в рівняннях (2), (3) на $(Z_{min} + \frac{\Delta e}{2})$ змінює фізичний зміст системи (2)-(4): якщо функція $d_1 = f(Z_{e\phi})$ згідно (2)-(4) розраховується в наближенні ($Z_A = -Z_B$) і коректна з квантової точки зору при $d_1 = d_{min}$, то цього достатньо, щоб система (5)-(7) розв'язувалась при відомому d_1 . Таким чином, було отримано можливість знайти залежність параметрів хімічного зв'язку від міжатомних відстаней, знайти умови формування донорних та акцепторних ефектів шляхом перерозподілу електронної густини для кожної групи хімічних зв'язків. Крім того врахування квантової інтерпретації дозволило отримати аналітичний вираз для енергії дисоціації хімічного зв'язку у вигляді:

$$D_{A-B}^{(i)} = \left(\frac{c_1(R_{UA}^{(0)} + R_{UB}^{(0)})}{\text{tg } \alpha_A + \text{tg } \alpha_B} \right) \left(\frac{c_2 d_i}{d_i^2 - R_{UA} R_{UB}} - \frac{1}{d_i} \right), \quad (8)$$

де $R_{UA(B)}^{(0)}$, $\text{tg } \alpha_{A(B)}$ – коефіцієнти рівняння (2)-(4) для атомів A і B; R_{UA} і R_{UB} – ефективні радіуси іонів у зв'язках (A-B) довжиною d_i ; i – кількість нееквівалентних гібридних орбіталей ϕ_i кожної групи хімічних зв'язків (A-B); C_1 – коефіцієнт, що відображає взаємозв'язок розмірних параметрів міжатомної взаємодії (вимірюється в електрон вольтах); C_2 – коефіцієнт залежний від кристалічної структури та хімічного зв'язку і вибирається безрозмірним.

Слід також відзначити, що величина коефіцієнта C_1 в усіх процесах – постійна, що стосується коефіцієнта C_2 , то він може уточнюватись по мірі подальшого врахування додаткових факторів, що формують структуру матеріалу. В даній роботі коефіцієнти C_1 і C_2 в першому наближенні були вибрані рівні одиниці. Результати розрахунків параметрів хімічного зв'язку проведених в даній роботі представлені в таблицях 1-11.

Ефективні заряди (Δq_i), ефективні радіуси $R_{\text{ш}}^{(0)}$ і енергії дисоціації для найближчих сусідів на різних міжатомних віддалях d_i ($1 \leq i \leq 9$) структурних модифікацій вісмуту, селену, сурми, та телуру приведені в таблицях 2-5.

Таблиця 1.

Коефіцієнти рівнянь (1-4) вихідних компонентів

Z	Елементи	$R_U^{(0)}(A^0)$	$\text{tg } \alpha$
83	Bi	1,63	0,068
52	Te	1,57	0,076
51	Sb	1,45	0,074
34	Se	1,35	0,088

Як слідує з результатів приведених в таблицях (2)-(5) з ростом міжатомних відстаней енергія дисоціації відповідних хімічних зв'язків зменшується, а перерозподіл електронної густини Δq_i змінює знак по різному так для зв'язку Bi-Bi знак змінюється в інтервалі $3.2 \leq d_i \leq 3.3$; для зв'язку Te-Te – в інтервалі $3.1 \leq d_i \leq 3.2$; для зв'язку Sb-Sb – в інтервалі $2.9 \leq d_i \leq 3$; для зв'язку Se-Se – в інтервалі $2.7 \leq d_i \leq 2.8$;

Це означає що за певних умов ці зв'язки можуть бути як донорними так і акцепторними, що в свою чергу підтверджує експериментально встановлений факт що ці елементи можуть мати різні ступені окислення і можуть проявляти електронні властивості в розплавах [1-2].

Що стосується вказаних вище параметрів для сполук Bi-Sb; Bi-Se; Te-Se; Sb-Se; Sb-Te; Bi-Te; то вони приведені в таблицях 6-11.

Таблиця 2.

Ефективні радіуси R_i , ефективні заряди Δq_i , і енергія дисоціації на міжатомних віддалях d_i Bi-Bi.

Параметри	Φ_1	Φ_2	Φ_3	Φ_4	Φ_5	Φ_6	Φ_7	Φ_8	Φ_9
$d_i(A^0)$	2.7	2.8	2.9	3.0	3.1	3.2	3.3	3.4	3.5
$R_{UBi}(A^0)$	1.35	1.4	1.45	1.5	1.55	1.6	1.65	1.7	1.75
Δq	1.2037	0.9715	0.7473	0.531	0.321	0.12	-0.078	-0.0269	-0.442
$D(\phi_i)(\text{ev})$	2.96	2.854	2.755	2.663	2.578	2.497	2.421	2.35	2.283

Таблиця 3.

Ефективні радіуси R_i , ефективні заряди Δq_i , і енергія дисоціації на міжатомних віддалях d_i Se-Se.

Параметри	Φ_1	Φ_2	Φ_3	Φ_4	Φ_5	Φ_6	Φ_7	Φ_8	Φ_9
$d_i(A^0)$	2.7	2.8	2.9	3.0	3.1	3.2	3.3	3.4	3.5
$R_{USe}(A^0)$	1.35	1.4	1.45	1.5	1.55	1.6	1.65	1.7	1.75
Δq	0	-0.1795	-0.353	-0.52	-0.68	-0.84	-0.99	-1.14	-1.28
$D(\phi_i)(\text{ev})$	1.894	1.827	1.763	1.705	1.65	1.598	1.55	1.504	1.461

Таблиця 4.

Ефективні радіуси R_i , ефективні заряди Δq_i , і енергія дисоціації на міжатомних віддалях d_i Sb-Sb.

Параметри	Φ_1	Φ_2	Φ_3	Φ_4	Φ_5	Φ_6	Φ_7	Φ_8	Φ_9
$d_i(A^0)$	2.7	2.8	2.9	3.0	3.1	3.2	3.3	3.4	3.5
$R_{USb}(A^0)$	1.35	1.4	1.45	1.5	1.55	1.6	1.65	1.7	1.75
Δq	0.42	0.206	0	-0.2	-0.391	-0.578	-0.758	-0.934	-1.1
$D(\phi_i)(\text{ev})$	2.42	2.333	2.252	2.177	2.107	2.041	1.98	1.921	1.87

Таблиця 5.

Ефективні радіуси R_i , ефективні заряди Δq_i , і енергія дисоціації на міжатомних віддалях d_i Te-Te.

Параметри	Φ_1	Φ_2	Φ_3	Φ_4	Φ_5	Φ_6	Φ_7	Φ_8	Φ_9
$d_i(A^0)$	2.7	2.8	2.9	3.0	3.1	3.2	3.3	3.4	3.5
$R_{UTe}(A^0)$	1.35	1.4	1.45	1.5	1.55	1.6	1.65	1.7	1.75
Δq	0.863	0.655	0.454	0.261	0.073	-0.108	-0.284	-0.455	-0.62
$D(\phi_i)(\text{ev})$	2.551	2.46	2.374	2.295	2.221	2.152	2.087	2.025	1.968

Таблиця 6.

Ефективні радіуси R_i , заряди Δq_i , і енергія дисоціації в залежності від міжатомних віддалей d_i Bi-Sb.

Параметри	Φ_1	Φ_2	Φ_3	Φ_4	Φ_5	Φ_6	Φ_7	Φ_8	Φ_9
$d_i(A^0)$	2.7	2.8	2.9	3.0	3.1	3.2	3.3	3.4	3.5
$R_{ij}^{Bi}(A^0)$	1.435	1.485	1.54	1.59	1.64	1.69	1.74	1.79	1.84
$R_{ij}^{Sb}(A^0)$	1.265	1.315	1.36	1.41	1.46	1.51	1.56	1.61	1.66
$\Delta q(\Phi_i)$	0.8	0.58	0.37	0.15	-0.05	-0.25	-0.4	-0.6	-0.8
$D(\Phi_i)(ev)$	2.664	2.569	2.48	2.4	2.322	2.25	2.182	2.119	2.06

Таблиця 7.

Ефективні радіуси R_i , заряди Δq_i , і енергія дисоціації в залежності від міжатомних віддалей d_i Bi-Se.

Параметри	Φ_1	Φ_2	Φ_3	Φ_4	Φ_5	Φ_6	Φ_7	Φ_8	Φ_9
$d_i(A^0)$	2.7	2.8	2.9	3.0	3.1	3.2	3.3	3.4	3.5
$R_{ij}^{Bi}(A^0)$	1.495	1.545	1.59	1.65	1.69	1.74	1.78	1.83	1.88
$R_{ij}^{Se}(A^0)$	1.205	1.255	1.31	1.35	1.41	1.46	1.52	1.57	1.62
$\Delta q(\Phi_i)$	0.55	0.35	0.15	-0.08	-0.22	-0.4	-0.57	-0.75	-0.9
$D(\Phi_i)(ev)$	2.322	2.242	2.168	2.094	2.031	1.97	1.914	1.858	1.806

Таблиця 8.

Ефективні радіуси R_i , заряди Δq_i , і енергія дисоціації в залежності від міжатомних віддалей d_i Te-Se.

Параметри	Φ_1	Φ_2	Φ_3	Φ_4	Φ_5	Φ_6	Φ_7	Φ_8	Φ_9
$d_i(A^0)$	2.7	2.8	2.9	3.0	3.1	3.2	3.3	3.4	3.5
$R_{ij}^{Te}(A^0)$	1.46	1.51	1.56	1.61	1.66	1.71	1.76	1.8	1.85
$R_{ij}^{Se}(A^0)$	1.24	1.29	1.34	1.39	1.44	1.49	1.54	1.6	1.65
$\Delta q(\Phi_i)$	0.4	0.2	0.05	-0.15	-0.32	-0.5	-0.67	-0.84	-0.98
$D(\Phi_i)(ev)$	2.179	2.102	2.03	1.964	1.902	1.843	1.788	1.738	1.687

Таблиця 9.

Ефективні радіуси R_i , заряди Δq_i , і енергія дисоціації в залежності від міжатомних віддалей d_i Sb-Se.

Параметри	Φ_1	Φ_2	Φ_3	Φ_4	Φ_5	Φ_6	Φ_7	Φ_8	Φ_9
$d_i(A^0)$	2.7	2.8	2.9	3.0	3.1	3.2	3.3	3.4	3.5
$R_{ij}^{Sb}(A^0)$	1.404	1.45	1.5	1.545	1.591	1.638	1.684	1.732	1.779
$R_{ij}^{Se}(A^0)$	1.296	1.35	1.4	1.455	1.509	1.562	1.616	1.668	1.721
$\Delta q(\Phi_i)$	0.2	0	-0.2	-0.37	-0.55	-0.72	-0.89	-1.04	-1.2
$D(\Phi_i)(ev)$	2.13	2.054	1.983	1.918	1.852	1.8	1.745	1.694	1.646

Таблиця 10.

Ефективні радіуси R_i , заряди Δq_i , і енергія дисоціації в залежності від міжатомних віддалей d_i Sb-Te.

Параметри	Φ_1	Φ_2	Φ_3	Φ_4	Φ_5	Φ_6	Φ_7	Φ_8	Φ_9
$d_i(A^0)$	2.7	2.8	2.9	3.0	3.1	3.2	3.3	3.4	3.5
$R_{ij}^{Sb}(A^0)$	1.3	1.345	1.392	1.44	1.49	1.535	1.58	1.63	1.68
$R_{ij}^{Te}(A^0)$	1.4	1.455	1.508	1.56	1.61	1.665	1.72	1.77	1.82
$\Delta q(\Phi_i)$	0.63	0.435	0.23	0.0045	-0.16	-0.35	-0.52	-0.69	-0.86
$D(\Phi_i)(ev)$	2.481	2.392	2.308	2.232	2.161	2.093	2.029	1.97	1.913

Таблиця 11.

Ефективні радіуси R_i , заряди Δq_i , і енергія дисоціації в залежності від міжатомних віддалей d_i Bi-Te.

Параметри	Φ_1	Φ_2	Φ_3	Φ_4	Φ_5	Φ_6	Φ_7	Φ_8	Φ_9
$d_i(A^0)$	2.7	2.8	2.9	3.0	3.1	3.2	3.3	3.4	3.5
$R_{ij}^{Bi}(A^0)$	1.39	1.438	1.48	1.535	1.58	1.63	1.68	1.728	1.77
$R_{ij}^{Te}(A^0)$	1.31	1.362	1.42	1.465	1.52	1.57	1.62	1.672	1.73
$\Delta q(\Phi_i)$	1	0.8	0.6	0.4	0.2	0	-0.2	-0.36	-0.54
$D(\Phi_i)(ev)$	2.74	2.643	2.552	2.467	2.388	2.314	2.262	2.178	2.116

Що стосується сполук Bi-Te: Bi-Se; Bi-Sb; Sb-Te; Sb-Se; Te-Se; то з ростом міжатомних віддалей в них також відбувається перерозподіл електронної густини і можуть проявлятися електронні властивості в розплавах як металізуючі рідини та напівпровідники з одно та двобічним розшаруванням [1-2].

Отримані результати розрахунків ефективних зарядів ефективних радіусів, енергій дисоціації добре узгоджуються з результатами термічного перегрупування атомів при формуванні ближнього порядку хімічного зв'язку в системах Bi-Te: Bi-Se; Bi-Sb; Sb-Te; Sb-Se; Te-Se; [3]

Висновки

Застосування комплексного підходу до технологічних задач дало можливість побудувати теоретичні моделі, що об'єднують узагальнену експериментальну інформацію і теоретичні підходи і описати процеси формування міжатомної взаємодії з позиції хімічного зв'язку.

Новим в роботі було те, що вперше четвірні системи було розглянуто в комплексі наявних експериментальних та теоретичних досліджень

вихідних компонентів, бінарних сполук і сплавів на їх основі з використанням методів триангуляції, молекулярних моделей та обернених задач.

Приведені результати можуть бути використані при розробці технологічних режимів отримання нових термоелектричних матеріалів на основі четвірних систем Bi-Sb-Se-Te; розширюють технологічні можливості при розгляді фазових перетворень на які впливають такі фактори як руйнування існуючих хімічних зв'язків та утворення нових; дають можливість проводити розрахунки впливу складу вихідних компонентів на утворення зародків нової фази; впливу розподілу фазових складових на фізичні властивості отримуваних матеріалів.

Маник О.М. – к.т.н., доцент кафедри термоелектрики та медичної фізики;

Рибчаків Д.Є. – аспірант;

Лисько В.В. – к.т.н., директор Інституту термоелектрики;

Разінков В.В. – к.т.н., старший науковий співробітник, заступник директора Інституту термоелектрики.

- [1] D.P. Belotskij, O.N. Manik, *On the relationship between thermoelectric materials melts properties and structures and the state diagrams. 1. J. Thermoelectricity*, 1, 21 (1996).
- [2] D.P. Belotskij, O.N. Manik, *On the relationship of electronic properties and structures of melts to the diagrams of state in the thermoelectric material. 2. Phase changes and electronic properties of melts*, J. Thermoelectricity, 2, 23 (1996).
- [3] O.M. Manyk, *Multi-factor approach in theoretical materials science*. Ukraine, Chernivtsi: Prut Publ.- 432 (1999).
- [4] O.M. Manyk, T.O. Manyk, V.R. Bilynskiy-Slotylo, *Theoretical models of ordered alloys of ternary systems of thermoelectric materials. 2. Chemical bond and state diagrams of Bi-Pb-Te*. J. Thermoelectricity, 4, 13 (2021); <https://doi.org/10.63527/1607-8829-2021-4-13-28>.
- [5] O.M. Manyk, T.O. Manyk, V.R. Bilynskiy-Slotylo, *Theoretical models of ordered alloys of thermoelectric materials based on Bi-Sb-Te*. J. Thermoelectricity, 4, 16 (2023); <https://doi.org/10.63527/1607-8829-2023-4-5-16>.

O.M. Manyk, D.E. Rybchakov, V.V. Lysko, V.V. Razinkov

Theoretical models of chemical bonding in melts of Bi-Sb-Se-Te based thermoelectric materials

Institute of Thermoelectricity of the NAS and MES of Ukraine, Chernivtsi, Ukraine, o.manyk@chnu.edu.ua

A comprehensive approach has been developed for building theoretical models of ordered alloys of quaternary systems of thermoelectric materials. Calculations of effective charges, effective radii, redistribution of electron density, dissociation energy of nonequivalent hybrid orbitals (NHO) in the Bi-Sb-Se-Te system were carried out depending on the interatomic distances, type of crystal structure, and chemical bond. The results obtained can be used in the development of technology for obtaining new Bi-Sb-Se-Te based thermoelectric materials.

Keywords: theoretical models, state diagrams, phase transitions, chemical bond, nonequivalent hybrid orbitals, effective radii, dissociation energy.