

Природа электронных состояний и оптические функции оксианионных соединений натрия

© Ю.Н. Журавлев, Д.В. Корабельников

Кемеровский государственный университет,
Кемерово, Россия

E-mail: zhur@kemsu.ru

(Поступила в Редакцию 26 февраля 2008 г.)

В локальном приближении теории функционала плотности с использованием Troullier and Martins (TM) псевдопотенциалов в базе численных псевдоатомных орбиталей выполнены вычисления зонной структуры, плотности состояний, распределений парциальной электронной плотности и оптических функций: диэлектрической проницаемости, показателя преломления, коэффициентов отражения и поглощения нитрита, нитрата, карбоната, хлората, сульфита, перхлората и сульфата натрия. Установлена природа верхних валентных и нижних незанятых зон и показано, что особенности оптических функций в интервале энергий до 8 eV обусловлены возбуждением электронов в локализованную анионную зону проводимости, при $E > 8$ eV — в зоны анион-катионных состояний. Результаты сопоставляются с экспериментальными фотоэлектронными спектрами и спектрами отражения, поглощения.

PACS: 71.20.-b, 78.20.Ci

1. Введение

Оксианионные кристаллы — нитриты, нитраты, карбонаты, хлораты, перхлораты, сульфиты, сульфаты — обладают разнообразными физическими и физико-химическими свойствами, что определяет широкий круг их практического применения. Они используются в качестве минерального сырья, конструкционных и технологических материалов, компонент разнообразных составов, в том числе тепло- и энергоаккумулирующих. Нитраты, хлораты, перхлораты применяются в качестве окислителей в твердотопливных установках, горючих смесях, сульфаты — в твердых электролитах и разнообразных датчиках.

Оптические свойства оксианионных кристаллов изучены недостаточно, несмотря на то что некоторые из них [1,2] являются перспективными нелинейными материалами. Спектры поглощения в области вакуумного ультрафиолета для всего ряда нитратов и нитритов получены в [3]. Позднее спектры отражения, поглощения и квантового выхода фотоэмиссии в интервале энергий 5–12 eV для рядов нитратов, хлоратов и перхлоратов были измерены и приведены в [4]. Отражение и фотоэмиссия отдельных нитратов и хлоратов щелочных металлов в области 10–30 eV исследовались в [5]. Спектры поглощения чистых и допированных нитратов щелочных металлов для интервала энергий 3.8–5.6 eV измерены в [6]. Систематические исследования спектров отражения, поглощения поликристаллических нитратов, карбонатов, сульфатов выполнены в [7–9].

В большинстве работ оптические спектры оксианионных кристаллов объясняются на основе рассчитанных энергий молекулярных орбиталей (МО) анионов AO_n^{m-} ($A = C, N, S, Cl; n = 2, 3, 4; m = 1, 2$). Несмотря на то что энергии МО хорошо согласуются с фотоэлектронными спектрами кристаллических соединений [10,11],

зонные расчеты являются более достоверными и оптимальными, поскольку могут быть использованы не только для интерпретации, но и для прямых вычислений оптических функций.

Зонная структура и поляризованные спектры отражения $NaNO_2$ вычислены в [12]; сопоставление с экспериментальными спектрами показывает хорошее совпадение. Плотность электронных состояний $NaNO_2$ и $NaNO_3$ методом Хартри–Фока рассчитана в [13]. Полученные данные хорошо согласуются с рентгеновскими фотоэлектронными спектрами [14]. На основе теории функционала локальной электронной плотности и метода псевдопотенциала в [15] анализируются рентгеновское поглощение и Оже-спектры $NaNO_3$. Зонная структура сульфита натрия рассчитывалась нами ранее в [16], а мнимая часть диэлектрической проницаемости нитратов в — [17,18].

Вычисления зонной структуры некоторых оксианионных кристаллов указывают на то, что валентная область энергетического спектра образована состояниями комплексного аниона. Положения центров тяжести полос плотности состояний в целом согласуются с энергиями МО, но различаются в ряду соединений одного аниона и заметным образом в ряду катиона. Это обстоятельство вызвано тем, что кристаллическая симметрия аниона ниже, чем свободного, а межатомные расстояния меньше. Кроме того, неэквивалентные в кристаллографическом отношении атомы катиона и аниона находятся в разных зарядовых состояниях [16]. Таким образом, строение и природа электронных состояний верхних валентных и нижних незанятых зон, а следовательно, и их оптические свойства являются специфическими для каждого кристалла. В настоящей работе методами зонной теории вычисляются энергетические спектры, плотности состояний и оптические функции Na_mAO_n , которые затем анализируются с учетом природы электронных состояний

и сопоставляются с известными экспериментальными данными.

2. Метод расчета

Вычисление зонной структуры кристаллов проводилось в рамках теории функционала локальной электронной плотности с использованием нелокальных Troullier and Martins (TM) псевдопотенциалов [19] и слэйт-ровского обменного потенциала с корреляционной поправкой [20]. В качестве базисных функций применялись численные sp^3d^5 -атомные псевдоорбитали, полученные решением уравнения Шрёдингера с теми же псевдопотенциалами, а числа заполнения варьировались таким образом, чтобы получить известную из эксперимента диаграмму заполненных и свободных энергетических уровней атома. Детали численной реализации метода можно найти в [21]. Для удобства вычисления матриц интегралов перекрытия и псевдогамильтониана атомные псевдоорбитали разлагались в ряд из расчета ~ 400 плоских волн на атом.

Электронная плотность рассчитывалась методом специальных точек и восстанавливалась из Фурье-компонент, вычисленных на плоских волнах с максимальной длиной, в 1.5 раза превышающей длины векторов, используемых в разложении базисных функций. Для расчета плотности состояний и оптических функций применялась интерполяционная схема симметризованных рядов Фурье [21]. Коэффициенты интерполяции определялись из решения системы алгебраических уравнений для $E_n(\mathbf{k})$, для чего набор специальных точек дополнялся точками высокой симметрии и нулевого наклона. Для установления природы электронных состояний использовались карты парциальной электронной плотности от отдельных групп зон.

Мнимая часть комплексной диэлектрической проницаемости вычисляется в атомной системе единиц по формуле

$$\varepsilon_2(E) = \frac{1}{\pi E^2} \sum_{c,v} \int_{\Omega} |\mathbf{e} \cdot \mathbf{M}_{cv}(\mathbf{k})|^2 \delta(E_c(\mathbf{k}) - E_v(\mathbf{k}) - E) d\mathbf{k}. \quad (1)$$

Суммирование проводится по всем валентным зонам (v) и зонам проводимости (c), \mathbf{e} — вектор поляризации излучения, $\Omega = (2\pi)^3/V$ — объем зоны Бриллюэна (ЗБ), а матричный элемент оператора импульса в локализованном базисе определяется как

$$\mathbf{M}_{cv}(\mathbf{k}) = V \sum_{\mu,\mu'} (C_{\mu'}^c(\mathbf{k}))^* C_{\mu}^v(\mathbf{k}) \times \sum_{\mathbf{G}} \phi_{\mu'}^*(\mathbf{k} + \mathbf{G}) \phi_{\mu}(\mathbf{k} + \mathbf{G}) \cdot (\mathbf{k} + \mathbf{G}), \quad (2)$$

где $C_{\mu}^v(\mathbf{k})$ — коэффициенты разложения кристаллических орбиталей (КО) по блоховским суммам атомных псевдоорбиталей (АО) атома i с квантовыми числами μ ,

определяемым Фурье-компонентами $\phi_{i\mu}$ на плоских волнах $\mathbf{k} + \mathbf{G}$ в точке ЗБ \mathbf{k} . Действительная часть комплексной проницаемости $\varepsilon_1(E)$ вычисляется по соотношениям Крамерса–Кронига. Показатель преломления $n(E)$, коэффициенты отражения $R(E)$ и поглощения $M(E)$ можно вычислить по формулам

$$n(E) = \sqrt{\frac{(\varepsilon_1^2(E) + \varepsilon_2^2(E))^{1/2} + \varepsilon_1(E)}{2}},$$

$$R(E) = \left| \frac{(1 - \sqrt{\varepsilon(E)})}{(1 + \sqrt{\varepsilon(E)})} \right|^2, \quad M(E) = \frac{\varepsilon_2(E) \cdot E}{n(E) \cdot c}. \quad (3)$$

Интегралы по ЗБ вычисляются с помощью 24^3 -точечной схемы кубатур Гаусса.

Использовались экспериментальные кристаллографические данные. Карбонат натрия относится к моноклинной сингонии с пространственной группой симметрии C_{2h}^3 и числом формульных единиц $Z = 2$ [22]. В структуре выделяются три подрешетки из атомов натрия и две неэквивалентные кислородные подрешетки с расстояниями $C-O1 = 1.257 \text{ \AA}$ и $C-O2 = 1.277 \text{ \AA}$. Также две подрешетки кислорода имеют изоструктурные NaClO_4 и Na_2SO_4 (D_{2h}^{17} , $Z = 2$) с расстояниями соответственно $Cl-O1 = 1.432 \text{ \AA}$ и $Cl-O2 = 1.437 \text{ \AA}$ [23]; $S-O1 = 1.466 \text{ \AA}$ и $S-O2 = 1.482 \text{ \AA}$ [24]. В отличие от перхлората в сульфате также две металлические подрешетки. В хлорате натрия (T^4 , $Z = 4$) расстояние $Cl-O = 1.485 \text{ \AA}$ [25] и одна металлическая подрешетка, тогда как в сульфите (C_{3i}^1 , $Z = 2$, $S-O = 1.505 \text{ \AA}$ [26]) — три. Наконец, нитрит натрия — орторомбический (C_{2v}^{20} , $Z = 1$ [27]), а нитрат — ромбоэдрический (D_{3d}^6 , $Z = 2$ [28]) с длинами связей $N-O$ соответственно 1.255, 1.268 \AA .

3. Зонная структура и природа электронных состояний

На рис. 1 приведены зонные структуры NaNO_3 , NaClO_3 и NaClO_4 — типичных представителей классов плоских, пирамидальных и тетраэдрических анионов. За нуль энергии принято последнее заполненное состояние, обозначение симметричных точек ведется согласно [29]. На рис. 1 опущены нижние валентные зоны, располагающиеся в области от -20 до -30 eV.

На рис. 2 приведены спектры плотности состояний $N(E)$ всех соединений, совмещенные с фотоэлектронными спектрами [10,11]. Для удобства обозначений энергетически обособленные группы валентных зон нумеруются, начиная с верхней: $v1$, $v2$, $v3$, а незаполненных зон — начиная с нижней: $c1$, $c2$, $c3$.

В табл. 1 суммируются некоторые количественные характеристики энергетического спектра электронов. Приняты следующие обозначения: E_v — полная ширина валентной зоны; \mathbf{k}_v — точка ЗБ —

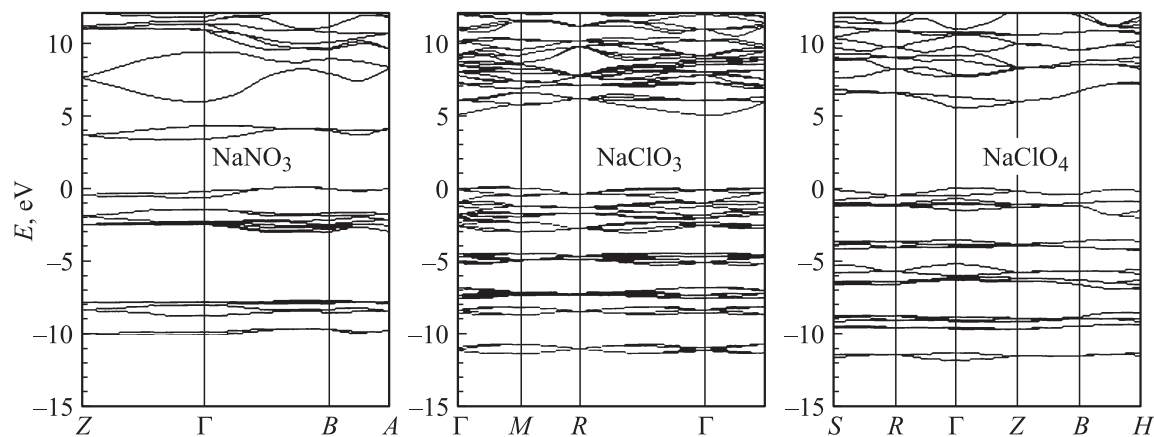


Рис. 1. Зонная структура нитрата, хлората и перхлората натрия.

максимум валентной зоны, k_c — дно нижней незаанятой зоны; E_{v1} , E_{v2} — ширины верхних валентных зон, E_g — запрещенной зоны, E_{c1} — нижней незаанятой зоны. Экстремумы зон в единицах основных векторов обратной решетки имеют следующие координаты: $\Gamma(0, 0, 0)$, $W(1/2, 1/2, 1/2)$, $B(0, 1/2, 1/2)$, $M(1/2, 1/2, 0)$, $K(1/3, 1/3, 0)$, $A(0, 0, 1/2)$. Заметим, что известная DFT–LDA-проблема заниженной E_g решалась в соответствии с рекомендациями [30] с помощью увеличения значения параметра α обменного потенциала.

Зонные спектры всех исследуемых соединений характерны для ионно-молекулярных кристаллов с комплексным характером химической связи: ионной для аниона и катиона и ковалентной внутри аниона [31]. Валентные зоны имеют слабую дисперсию и образуют энергетически обособленные группы, которым в $N(E)$ соответствуют отдельные полосы с выраженными максимумами. Так, в NaNO_2 максимумы полос $N(E)$ приходятся на энергии -0.2 , -1.9 и -2.8 eV, что хорошо согласуется как с данными расчетов [12], так и с экспериментальными спектрами [10]. Области $v1$ отвечают КО, образованные из p_z -орбиталей азота и кислорода, тогда как КО $v2$ и $v3$ формируются исключительно из p_{yz} - и p_x -АО кислорода. Ось z здесь и в дальнейшем направлена вдоль выделенной оси симметрии. Таким образом, эти КО являются типичными π -орбиталями.

Таблица 1. Параметры энергетических зон оксианионных кристаллов

Кристалл	E_v, eV	k_v	k_c	Ширины зон, eV			
				E_{v2}	E_{v1}	E_g	E_{c1}
NaNO_2	26.40	W	W	0.90	1.11	2.50	1.04
NaNO_3	27.10	B	Γ	1.70	0.65	3.30	0.94
Na_2CO_3	26.20	Γ	Γ	1.53	1.86	3.50	2.90
NaClO_3	26.40	M	Γ	2.00	1.10	5.00	1.49
Na_2SO_3	26.20	A	K	1.40	1.84	5.30	2.50
NaClO_4	29.20	Γ	Γ	0.80	2.00	5.50	2.00
Na_2SO_4	25.10	Γ	Γ	1.10	2.00	5.10	2.70

Дно зоны проводимости, как и вершина валентной зоны, приходится на точку W , ширина запрещенной зоны равна 2.5 eV. Самая нижняя незаанятая зона шириной 1 eV отделена от других зон запрещенным интервалом в 2.3 eV. Ее КО сформирована из p_x -орбиталей кислорода и азота, тогда как вторая зона проводимости, дно которой приходится на точку Γ (5.8 eV), образована p -состояниями аниона с участием s -состояний натрия.

В нитрате и карбонате натрия верхние валентные состояния формируются из $3e'$, $1e''$, $1a'_2$ МО NO_3^- , CO_3^{2-} . В NaNO_3 группа $v1$ шириной 0.65 eV образована двумя зонами, и в $N(E)$ ей отвечает максимум при -0.3 eV, тогда как в Na_2CO_3 эта группа образована шестью зонами с максимумом при -1.6 eV. В нитрате КО группы $v1$ построены только из p_{xy} -орбиталей кислорода, а группы $v2$ — из p_{xy} -, p_z -орбиталей кислорода (рис. 3). В карбонате натрия КО группы $v2$ также образованы из p -орбиталей кислорода, а группы $v1$ — из p_z -, p_x -орбиталей. В том и другом соединении самая верхняя валентная КО представляет собой совокупность π -орбиталей атомов кислорода.

Нижние незаанятые состояния в NaNO_3 приходятся на точку Γ , и они имеют энергии для $c1$ и $c2$ соответственно 3.3 и 5.9 eV, а ширина запрещенного интервала между ними равна 1.66 eV. КО $c1$ построены из p_z -орбиталей азота и кислорода, тогда как орбитали группы $c2$ — из p_z -АО азота и p_x -орбиталей кислорода; s -состояния натрия вносят заметный вклад только в формирование $c3$.

В Na_2CO_3 нижняя незаанятая группа зон также отделена от последующих, но энергетический зазор составляет всего 0.4 eV. Дно второй зоны проводимости приходится на точку B , и его энергия равна 6.8 eV. Первая незаанятая зона образована из p_{yz} -состояний атомов кислорода с преобладающим вкладом $O2$ и из p_x -орбиталей углерода с участием s -состояний натрия. В образовании КО зон $c2$ принимают участие p_{yz} -орбитали кислорода, p_x -орбитали кислорода и азота, а также s -состояния натрия.

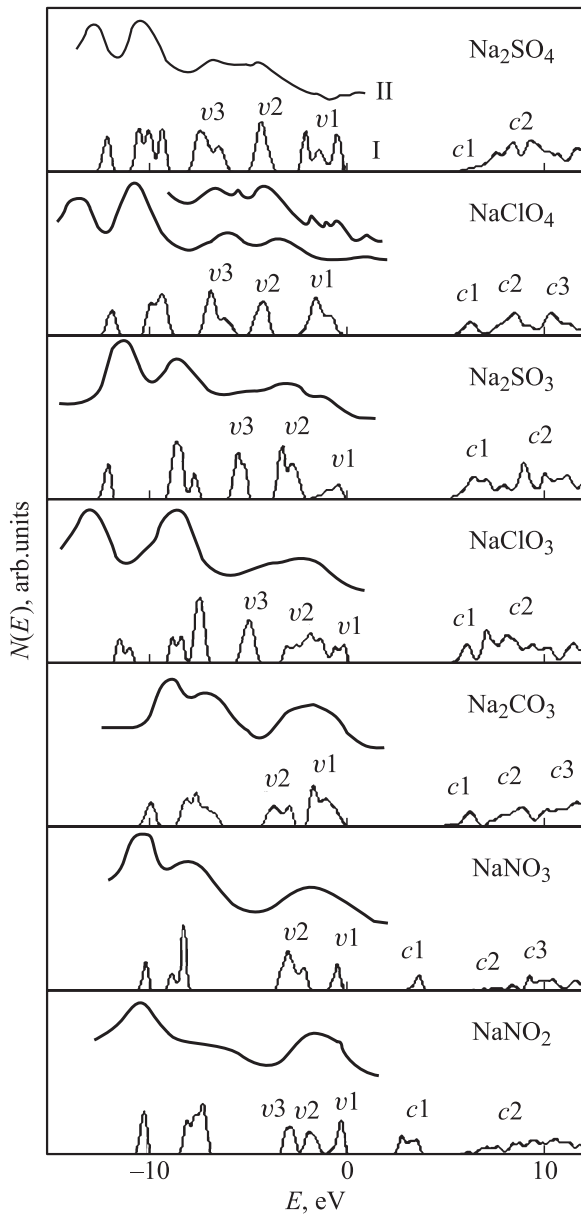


Рис. 2. Плотности электронных состояний $N(E)$ (I) и фотоэлектронные спектры [10,11] (II) оксианионных соединений натрия.

В NaClO_3 , Na_2SO_3 верхние валентные области формируются из $3e$, $4e$, $1a_2$, $4a_1$ МО ClO_3^- , SO_3^{2-} . Для NaClO_3 верхняя валентная зона распадается на две области, состоящие из 16 и 8 зон каждая. При этом в ее верхней части можно выделить группу $v1$ из четырех зон с максимумом в $N(E)$ при -0.1 eV, КО которых построены из π -орбиталей кислорода. В Na_2SO_3 верхняя валентная область $v1$ образована двумя зонами, кристаллические орбитали которых состоят из p_{xy} -, p_z -АО кислорода (рис. 3). Зонам $v2$ отвечают КО, составленные из p_{xz} - и p_{yz} -орбиталей кислорода.

Строение незанятых зон в этих соединениях также различается. В NaClO_3 выделяется группа из четырех

зон $c1$, которой отвечает максимум $N(E)$ при 6.1 eV. КО этой области формируются из π -орбиталей кислорода и s - p -гибридизованных АО хлора. Роль металла не проявляется, тогда как в Na_2SO_3 она велика даже в области низких энергий. Распределение гипотетической плотности указывает на наличие общих контурных линий между атомами металла и кислорода, что свидетельствует о возможности электронного переноса между ними.

В перхлорате и сульфате натрия верхние валентные состояния формируются из $1e$, $5t_2$, $1t_1$, МО ClO_4^- , SO_4^{2-} . Для обоих кристаллов верхняя валентная область $v1$ состоит из шести зон. В Na_2SO_4 распределение частичной плотности (рис. 3) таково, что имеются общие контуры как между атомами O1, так и между O2, но для O2 натекание заряда приходится в связывающую область. КО группы $v2$ составлены из π -орбиталей кислорода, причем вклад атомов O1, так же как и для орбиталей группы $v1$, является преобладающим. Строение кристаллических орбиталей в перхлорате подобно таковому в сульфате, но разница во вкладах неэквивалентных атомов значительно меньше.

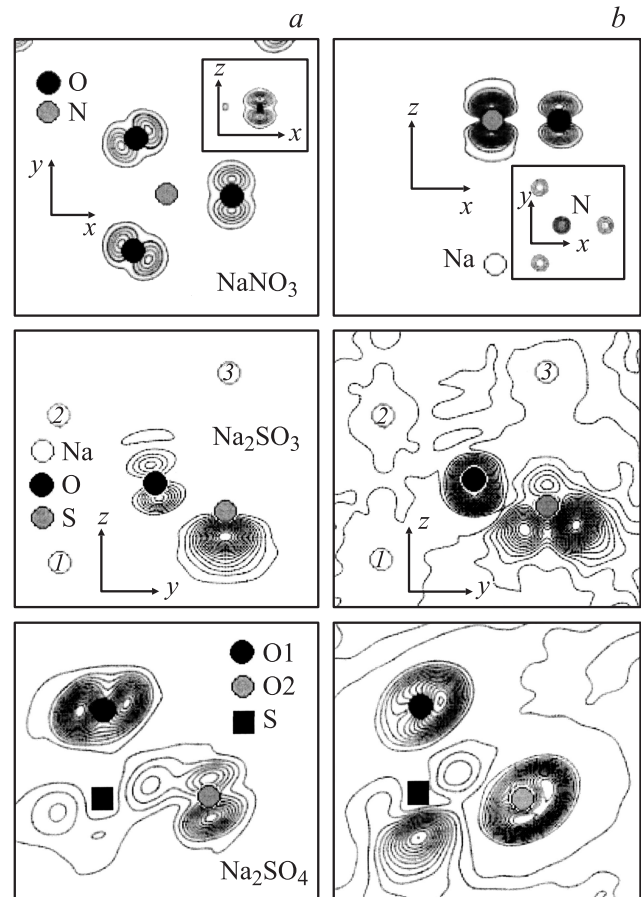


Рис. 3. Парциальная электронная плотность от состояний верхних валентных зон $v1$ в Na_2SO_3 и Na_2SO_4 , а также $v2$ в NaNO_3 (a) и гипотетическая плотность от состояний нижних незанятых зон $c1$ (b) оксианионных соединений натрия.

В Na_2SO_4 обособленной анионной зоны не наблюдается. Это обстоятельство связано с тем, что s -состояния подрешеток натрия участвуют в ее образовании уже с самого нижнего участка энергетического спектра. При этом вклад атомов O2 теперь превышает вклад O1, а вклад серы сопоставим с ними. В NaClO_4 нижняя занятая зона образована преимущественно σ -состояниями атомов O2 и в меньшей степени π -состояниями O1. Вклад состояний хлора увеличивается для второй занятой зоны, в которой также проявляются s -состояния натрия.

4. Мнимая часть комплексной диэлектрической проницаемости

Анализ оптических функций следует начать с мнимой части $\epsilon_2(E)$, которая рассчитывалась по формуле (1). Наглядным отображением роли, которую играет в оптике природа электронных состояний, является вычисление парциальных вкладов в $\epsilon_2(E)$ от переходов из верхних валентных ($\nu 1, 3$ — для NaNO_2 ; $\nu 1, 2$ — для NaNO_3 , NaClO_3 ; $\nu 1$ — для остальных) в нижнюю ($c1$) и верхнюю ($c2$) незанятые группы зон (рис. 4).

В NaNO_2 полоса с максимумом при 4.5 eV целиком обусловлена переходами из валентной зоны $\nu 2$ в нижнюю незанятую зону $c1$. Ее низкая интенсивность объясняется малыми значениями матричного элемента, так как имеют место переходы из p_{yz} -состояний кислорода в p_x -состояния атомов аниона. Наоборот, интенсивная полоса при 6.0 eV вызвана переходами из $\nu 3$ (p_x -орбитали кислорода) в $c1$. За оптическую ширину анионной запрещенной зоны E_g^a следует принять величину 4.0 eV. Область энергетического спектра от 6.5 до 8.5 eV обусловлена переходами из $\nu 1$ во вторую зону проводимости. Оптическая ширина катионной запрещенной зоны E_g^c равна 6.0 eV (табл. 2). Здесь приведены значения ϵ_0 , а также величины n_0 — диэлектрические проницаемости при $\omega \rightarrow 0$. Интенсивный максимум при 9.7 eV обусловлен наложением переходов $\nu 1 \rightarrow c2$ (6.5–11.1 eV), $\nu 2 \rightarrow c2$ (8.1–11.2 eV).

В NaNO_3 максимум энергетических переходов $\nu 1 \rightarrow c1$ приходится на 4.1 eV. Однако в спектре $\epsilon_2(E)$ они не проявляются, так как занятые и свободные

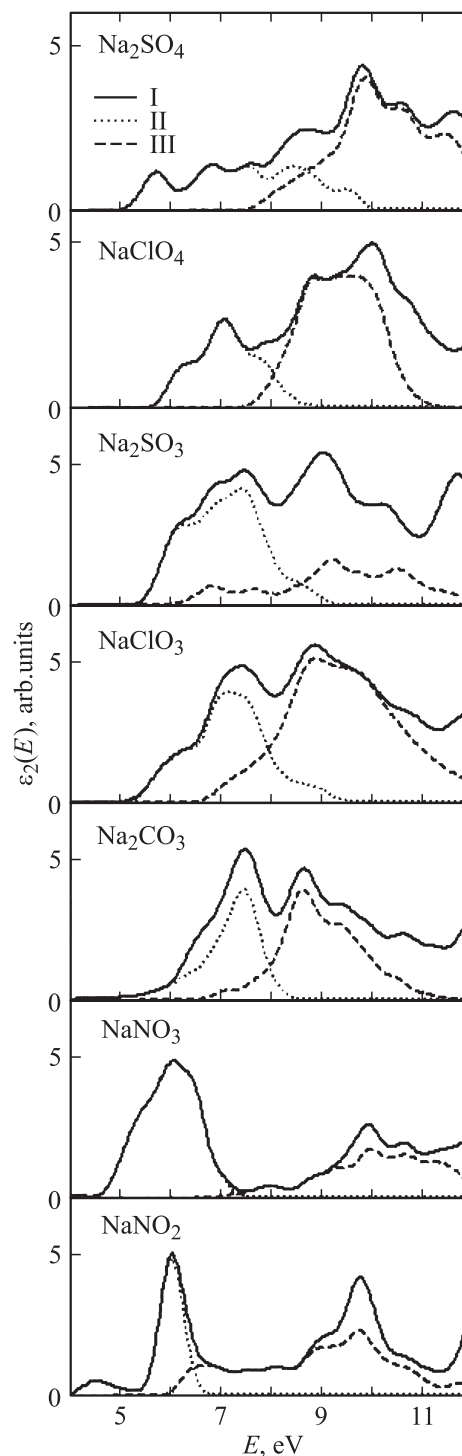


Рис. 4. Энергетическая зависимость мнимой части комплексной диэлектрической проницаемости $\epsilon_2(E)$ (I) и зависимости, рассчитанные для переходов из верхних валентных зон в нижнюю $c1$ (II) и следующую $c2$ (III) группы зон проводимости оксианионных соединений натрия.

Таблица 2. Параметры оптических спектров оксианионных солей натрия

Кристалл	E_g^a, eV	E_g^c, eV	ϵ_0	n_0
NaNO_2	4.0	6.0	2.83	1.68
NaNO_3	4.5	9.1	2.74	1.66
Na_2CO_3	4.9	7.0	3.86	1.97
NaClO_3	5.3	6.7	3.57	1.89
Na_2SO_3	5.5	7.0	3.95	1.99
NaClO_4	5.6	7.5	3.54	1.88
Na_2SO_4	5.2	7.5	3.25	1.80

КО образованы p -орбиталями, которые ориентированы перпендикулярно друг другу. Ноборот, переходы из $\nu 2$ в $c1$ сопровождаются большими значениями матричного элемента и интенсивным максимумом $\epsilon_2(E)$. Как следует

из анализа волновых функций, в области энергий 5–7 eV имеют место переходы с переносом заряда от кислорода к азоту. Максимум полосы приходится на энергию 6.0 eV с особенностями при 5.2 и 6.5 eV. Она имеет ярко выраженную x -поляризационную зависимость. Далее в спектре $\varepsilon_2(E)$ следует провал и небольшие особенности при 8.0, 8.8 eV (x -поляризация), которые связаны с переходами $v_2 \rightarrow c_2$. На эту же область приходится переходы $v_1 \rightarrow c_2$, которые вместе с $v_1 \rightarrow c_3$, $v_2 \rightarrow c_2$ формируют максимум при 9.9 eV и особенность на 10.6 eV (x -поляризация). Следующий максимум $\varepsilon_2(E)$ при 12.1 eV обусловлен переходами из v_2 в c_3 , и эта полоса имеет помимо x - такую же по интенсивности z -поляризационную составляющую. В области энергий выше 12 eV наблюдаются полосы с максимумами при 13.8 (z -поляризация), 16.5, 17.4 (x -поляризация) и 21.8 eV.

В спектре $\varepsilon_2(E)$ Na_2CO_3 выделяются три полосы с максимумами при 7.5, 8.6 и 12.1 eV. Первый обусловлен переходами из v_1 в c_1 с небольшим вкладом $v_2 \rightarrow c_1$, второй — $v_1 \rightarrow c_2$, третий — $v_1 \rightarrow c_3$, $v_2 \rightarrow c_2$. Также имеются особенности с энергиями 6.5, 9.3, 10.6 eV. Таким образом, несмотря на сходную структуру энергетических спектров анионов, спектры $\varepsilon_2(E)$ для нитрата и карбоната различаются.

Спектры $\varepsilon_2(E)$ NaClO_3 и Na_2SO_3 имеют качественно подобный вид. Выделяются особенность на 6.2 eV и две полосы с максимумами при 7.4 и 8.9 eV. В хлорате особенность при 6.2 eV обусловлена переходами из самой верхней зоны v_1 в неза занятые зоны c_1 , первая полоса — $v_2 \rightarrow c_1$, вторая — $v_2 \rightarrow c_2$. В ту и другую полосу вносят вклад и переходы из $v_1 \rightarrow c_2$. За ширину анион-катионной запрещенной зоны следует принять минимальный межзонный переход в точке M с энергией 6.8 eV. В Na_2SO_3 особенность на 6.2 eV обусловлена переходами из v_1 в нижнюю неза занятую зону c_1 , а максимум при 7.4 eV формируется за счет перехода $v_1 \rightarrow c_1$ с участием $v_1 \rightarrow c_2$. Далее в спектре $\varepsilon_2(E)$ следует полоса с максимумом при 8.9 eV, обусловленная переходами $v_2 \rightarrow c_1$. На эту область энергий приходится также переходы $v_1 \rightarrow c_2$, $v_2 \rightarrow c_2$, которые вместе с $v_3 \rightarrow c_1$ формируют полосу с максимумом при 11.6 eV.

В NaClO_4 первая полоса с максимумом при 7.0 eV отвечает переходам из v_1 в нижнюю неза занятую зону. Особенность на 8.8 eV второй полосы обусловлена исключительно переходами $v_1 \rightarrow c_2$, а максимум при 10.0 eV — также участием $v_1 \rightarrow c_3$, $v_2 \rightarrow c_1$. Начало полос $v_1 \rightarrow c_1$ и $v_1 \rightarrow c_2$ приходится соответственно на энергии 5.6 и 7.5 eV, которые можно принять за оптические ширины E_g^a и E_g^c запрещенных зон.

Спектр $\varepsilon_2(E)$ Na_2SO_4 в сравнении с другими кристаллами смещен в сторону меньших энергий. Максимумы полос при 5.7, 6.8 eV и 7.6, 8.6 eV обусловлены переходами из верхней валентной зоны в нижнюю неза занятую зону. Переходы $v_1 \rightarrow c_2$ формируют максимумы $\varepsilon_2(E)$ на 9.8 eV, особенности на 10.5 и максимум 11.6 eV.

Таким образом, в перхлорате и сульфате переходы из валентной зоны в зоны проводимости сопровождаются переносом заряда как от кислорода к центральному атому A и между неэквивалентными кислородами, так и между анионом и катионом.

5. Оптические функции и сопоставление с экспериментом

На рис. 5 приведены экспериментальные и расчетные спектры поглощения $M(E)$ и отражения $R(E)$, основные особенности которых совпадают с максимумами $\varepsilon_2(E)$, а также показатели преломления $n(E)$, положения полос которого совпадают с $\varepsilon_1(E)$.

В спектре поглощения NaNO_2 наблюдаются особенности при 3.5 и 4.2 eV, а также полосы с максимумами при 6.1, 9.6 и 11.0 eV [3], которые удовлетворительно совпадают с расчетными значениями [12]. Согласно нашим данным, в $M(E)$ имеются три полосы с максимумами при 6.2, 9.9 и 12.3 eV. В том же энергетическом интервале проявляются полосы и в спектре $R(E)$. Некоторые отличия от значений $\varepsilon_2(E)$ обусловлены тем, что максимумы $\varepsilon_1(E)$ приходится на энергии 5.7, 8.7, 9.4 и 11.8 eV, которые в свою очередь проявляются в $n(E)$.

Аналогичная картина имеет место и для нитрата натрия, в котором положения максимумов $M(E)$ на 6.3, 10.0 и 12.1 eV удовлетворительно согласуются с экспериментальными значениями: 6.0, 10.3 и 12.0 eV [7]. По данным [7] первая полоса не меняет своего положения в ряду нитратов, тогда как две другие с увеличением атомного номера катиона смещаются в сторону меньших энергий. Таким образом, первая обусловлена анионными возбуждениями, а вторая и третья — анион-катионными. В спектре отражения $R(E)$ в области энергий 4–20 eV наблюдаются полосы с максимумами при 6.0, 9.8, 12.0, 13.9, 17.6 и 22.0 eV, которые удовлетворительно согласуются с данными [5,7]. Приведенные в [7] спектры преломления имеют максимумы при 5.2, 8.7, 11.6 eV, что также качественно согласуется с расчетными значениями $n(E)$: 5.0, 9.5, 11.8 eV.

В спектре отражения порошка карбоната натрия [8] обнаружены максимумы при энергиях 6.2, 7.75, 8.7, 9.55 и 10.5 eV, которые незначительно меняются в ряду катиона. В теоретическом спектре $R(E)$ выделяются особенности с максимумами при 6.3, 7.5, 8.7, 9.5 и 10.7 eV. Эти же особенности проявляются и в спектре поглощения. В высокоэнергетической области также наблюдаются полосы $M(E)$ с максимумами при 12.5, 16.2, 17.3 и 19.2 eV.

Спектры $R(E)$ и $M(E)$ хлората и сульфата натрия качественно подобны. Максимумы поглощения в NaClO_3 приходится на энергии 7.6, 9.9 (7.6, 9.2 в Na_2SO_3), 12.0 (11.8) и 13.5 eV; максимумы отражения — на 7.1, 9.0 (7.3, 9.1), 11.9 (11.8), 13.4 eV. Подобное строение имеет и спектр отражения $\alpha\text{-LiIO}_3$ [32]. В отличие

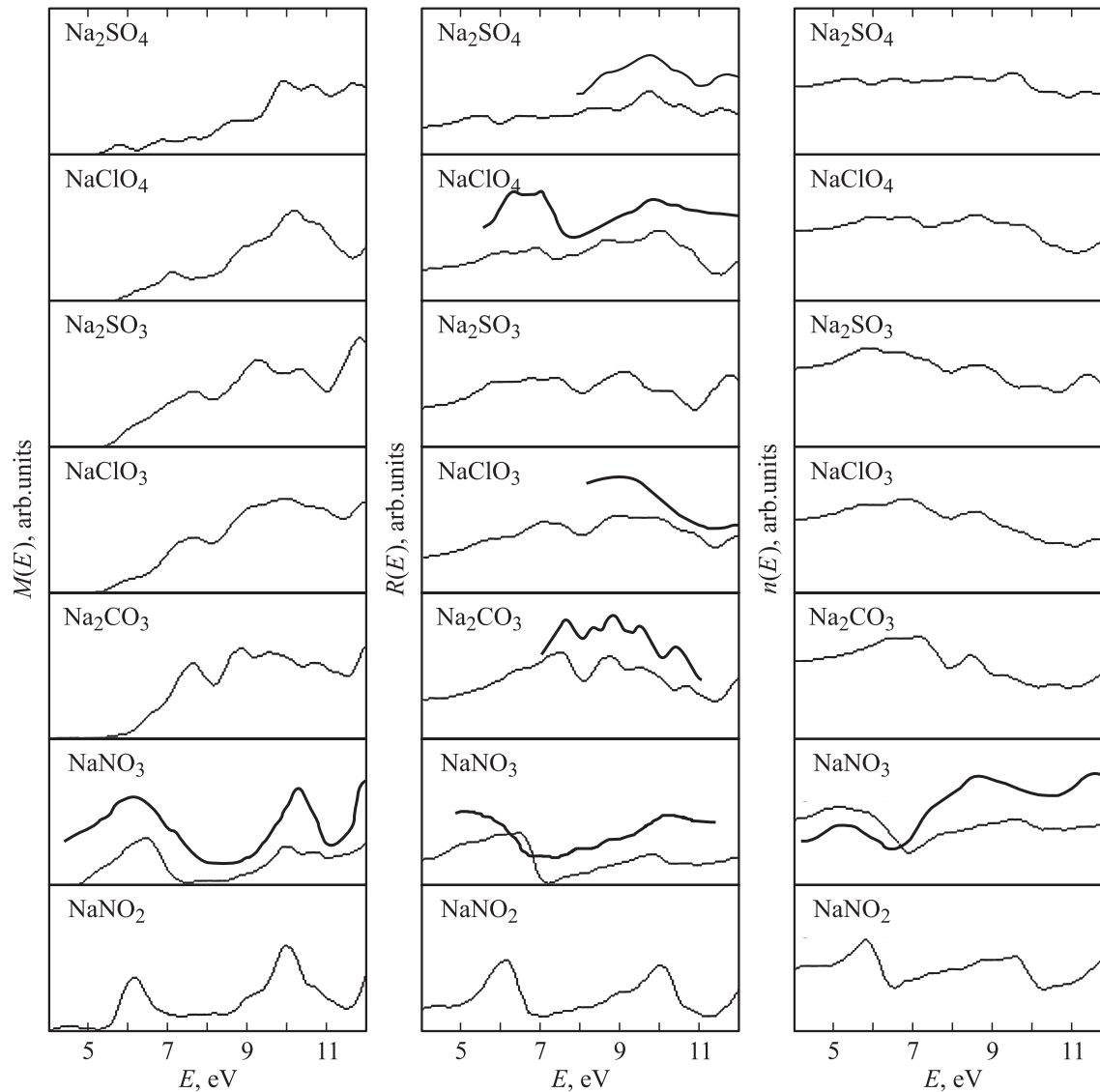


Рис. 5. Коэффициент поглощения $M(E)$, отражения $R(E)$, показатель преломления $n(E)$ и экспериментальные спектры [4,5,7–9] (жирные линии) оксианионных соединений натрия.

от нитрита, нитрата в карбонате, хлорате, сульфите первая полоса смещена в сторону больших энергий и провал между ней и второй значительно меньше по интенсивности.

В перхлорате натрия в $M(E)$ первая полоса имеет максимум при 7.1 eV, вторая — при 10.1, третья — при 12.9 eV. Близкие значения приходятся и на максимумы $R(E)$. Спектры поглощения и отражения сульфата натрия отличаются от перхлората. Это прежде всего касается низкоэнергетической области. В экспериментальном спектре поглощения порошка установлены следующие максимумы полос: 6.0, 6.8, 9.8, 10.5 eV [9] (на рис. 5 приведена только та часть спектра, которая относится собственно к кристаллу). Расчетные значения $M(E)$ 5.7 (5.5 в $R(E)$), 6.8 (6.6), 9.9 (9.8), 10.6 (10.5), 11.6 (11.5), 12.7 (12.6) eV хорошо согласуются с

выводом [9] о совпадении энергетического положения экспериментальных полос поглощения и зеркального отражения.

6. Заключение

В рамках теории функционала локальной электронной плотности с использованием ТМ-псевдопотенциалов в базисе разложенных по плоским волнам атомных псевдоорбиталей и интерполяционной схемы симметризованных рядов Фурье вычислены зонная структура и оптические функции оксианионных солей натрия.

В валентной области с энергиями выше -5 eV выделяются две группы зон, из которых верхняя образована p -состояниями кислорода во всех соединениях, кроме NaNO_2 , Na_2SO_3 , где заметна роль p -состояний цен-

трального атома аниона А. Кристаллические орбитали верхней зоны образованы в этих соединениях из σ -орбиталей кислорода, тогда как в остальных исследованных кристаллах — из π -орбиталей.

Нижняя незанятая зона в NaNO_2 , NaNO_3 отделена запрещенным участком от последующих зон, и она образована из p -состояний аниона. В других кристаллах зона анионных возбужденных состояний либо вплотную примыкает, либо накладывается на следующие зоны, образованные из анионных и катионных состояний. Для карбоната, сульфита, сульфата — кристаллов с более чем одной неэквивалентной катионной подрешеткой — s -состояния натрия принимают участие с небольшим весом в образовании нижней незанятой зоны. В кристаллах NaClO_4 и NaSO_4 с двумя подрешетками кислорода вклады неэквивалентных атомов меняются для зон проводимости по сравнению с валентными на противоположные, что обуславливает возможность электронного переноса между ними.

Особенности спектров мнимой части комплексной диэлектрической проницаемости $\varepsilon_2(E)$ в области до 8 eV определяются переходами из верхней валентной зоны в нижнюю незанятую зону и, таким образом, имеют анионный характер. Для энергий выше 8 eV наблюдаются переходы из верхней валентной зоны в катионную зону проводимости. В нитрите и нитрате натрия основную роль играют нижние валентные зоны, и максимумы полос анион-анионных и анион-катионных возбуждений разделены большим энергетическим интервалом. В сульфате натрия низкоэнергетическая область не имеет выраженной структуры ввиду особого характера поляризации и состава волновых функций валентных и незанятых состояний.

Расчитанные спектральные зависимости коэффициентов поглощения и отражения отображают основные особенности зависимости $\varepsilon_2(E)$. Области максимального поглощения и отражения во всех кристаллах имеют близкие энергетические характеристики. Максимумы энергетического распределения показателя преломления практически совпадают с положениями центров тяжести полос действительной части комплексной диэлектрической проницаемости.

Список литературы

- [1] P. Franz, P. Egger, I. Hulliger, J. Findeisen, A.A. Kaminskii, H.J. Eichler. *Phys. Status Solidi B* **210**, R 7 (1998).
- [2] N.M. Bhat, S.M. Dharmaprasadh. *J. Cryst. Growth* **235**, 511 (2002).
- [3] H. Yamashita, R. Kato. *J. Phys. Soc. Jpn.* **26**, 1561 (1969).
- [4] Ф.А. Дзюбенко. Автореф. канд. дис. КемГУ, Кемерово (1986). 24 с.
- [5] Е.А. Vorob'eva, A.V. Kozhevnikov, N.A. Timchenko, A.A. Shevtsov. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. A* **282**, 615 (1989).
- [6] V. Anan'ev, M. Miklin. *Opt. Mater.* **14**, 303 (2000).
- [7] В.Г. Шолох, Н.И. Алешкевич, Г.Ф. Добрянский, Е.Ф. Титков. *ЖПС* **39**, 4, 595 (1983).
- [8] В.Г. Шолох. *ЖПС* **50**, 5, 760 (1989).
- [9] В.Г. Шолох, А.И. Комяк, Н.И. Алешкевич. *ЖПС* **42**, 3, 400 (1985).
- [10] A. Calabrese, R. Hayes. *J. Electron. Spectr. Related Phen.* **6**, 1, 1 (1975).
- [11] J.A. Connor, L.H. Hiller, V.R. Saunders, M. Barber. *Mol. Phys.* **23**, 1, 81 (1972).
- [12] P. Ravindran, A. Delin, B. Johansson, O. Erikson, J.M. Wills. *Phys. Rev. B* **59**, 3, 1767 (1999).
- [13] M.I. McCarthy, K.A. Peterson, W.P. Hess. *J. Phys. Chem.* **100**, 6708 (1996).
- [14] C. Baudis, L. Scudiero, S. Langford. *Surf. Sci.* **422**, 418 (1999).
- [15] A.B. Preobrajenski, A.S. Vinogradov, S.L. Molodtsov, S.K. Krasnikov, T. Chasse, R. Szargan, C. Laubschat. *Phys. Rev. B* **65**, 20, 5116 (2002).
- [16] Ю.Н. Журавлёв, Л.В. Журавлёва, А.С. Поплавной. *ФТТ* **45**, 3, 413 (2003).
- [17] Ю.Н. Журавлев, Н.Г. Кравченко, А.С. Поплавной, Ф.А. Дзюбенко. *Опт. и спектр.* **92**, 2, 214 (2002).
- [18] Ю.Н. Журавлев, Ю.М. Басалаев, А.С. Поплавной. *Изв. вузов. Физика* **3**, 96 (2000).
- [19] N. Troullier, J.L. Martins. *Phys. Rev. B* **43**, 3, 1993 (1991).
- [20] J.P. Perdew, A. Zunger. *Phys. Rev. B* **23**, 5048 (1981).
- [21] М.Л. Золотарев, А.С. Поплавной. *Изв. вузов. Физика* **6**, 83 (1983).
- [22] M. Dustek, G. Chapuis, M. Meyer, V. Petricek. *Acta Cryst. B* **59**, 337 (2003).
- [23] R. Wartchow, H.J. Berthold. *Z. Krist.* **147**, 307 (1978).
- [24] B.K. Choi, H.K. Lee, Y.M. Kim. *Solid State Ionics* **113–115**, 493 (1998).
- [25] S.C. Abrahams, J.L. Bernstein. *Acta Cryst. B* **33**, 3601 (1977).
- [26] L.O. Larsson, P. Kierkegaard. *Acta Chem. Scand.* **23**, 2253 (1969).
- [27] T. Gohda, M. Ichikawa, T. Gustafsson, I. Olovsson. *Acta Cryst. B* **56**, 11 (2000).
- [28] M. Ahtee, M. Nurmela, P. Suortti, M.J. Jaedvimen. *Appl. Cryst.* **22**, 261 (1989).
- [29] О.В. Ковалев. Неприводимые и индуцированные представления и копредставления федоровских групп. Наука, М. (1986). 368 с.
- [30] I.N. Yakovkin, P.A. Dowben. *Surf. Rev. Lett.* **14**, 3, 481 (2007).
- [31] Ю.Н. Журавленв, А.С. Поплавной. *ФТТ* **43**, 11, 1984 (2001).
- [32] M. Kitaura, N. Fujita, M. Itoh, H. Nakagawa. *Phys. Rev. B* **73**, 115 110 (2006).