

ЗОННАЯ СТРУКТУРА НИТРАТА НАТРИЯ

© А.Б.Гордиенко, Ю.Н.Журавлев, А.С.Поплавной

Кемеровский государственный университет,
650043 Кемерово, Россия
(Поступило в Редакцию 1 августа 1995 г.
В окончательной редакции 9 ноября 1995 г.)

Нитрат натрия принадлежит к классу ионно-молекулярных кристаллов, обладающих в силу наличия комплексного аниона рядом отличительных физико-химических свойств, которые делают их объектом широкого круга исследований как чисто научного, так и прикладного характера [1]. NaNO_3 кристаллизуется в решетку типа кальцита с двумя формульными единицами в элементарной ячейке и группой симметрии D_{3d}^6 [2]. Результаты исследований фотоэлектронных [3], оптических [4] и фотоэмиссионных [5] свойств этого соединения свидетельствуют о сложном и интересном характере строения его электронного энергетического спектра. Если данные фотоэлектронной спектроскопии (ФЭС) укладываются в теоретическое рассмотрение в рамках многочисленных квантово-химических расчетов нитрит-иона [6], то оптические и фотоэмиссионные измерения удалось непротиворечиво объяснить только с помощью зонных расчетов, выполненных методом эмпирического псевдопотенциала [7].

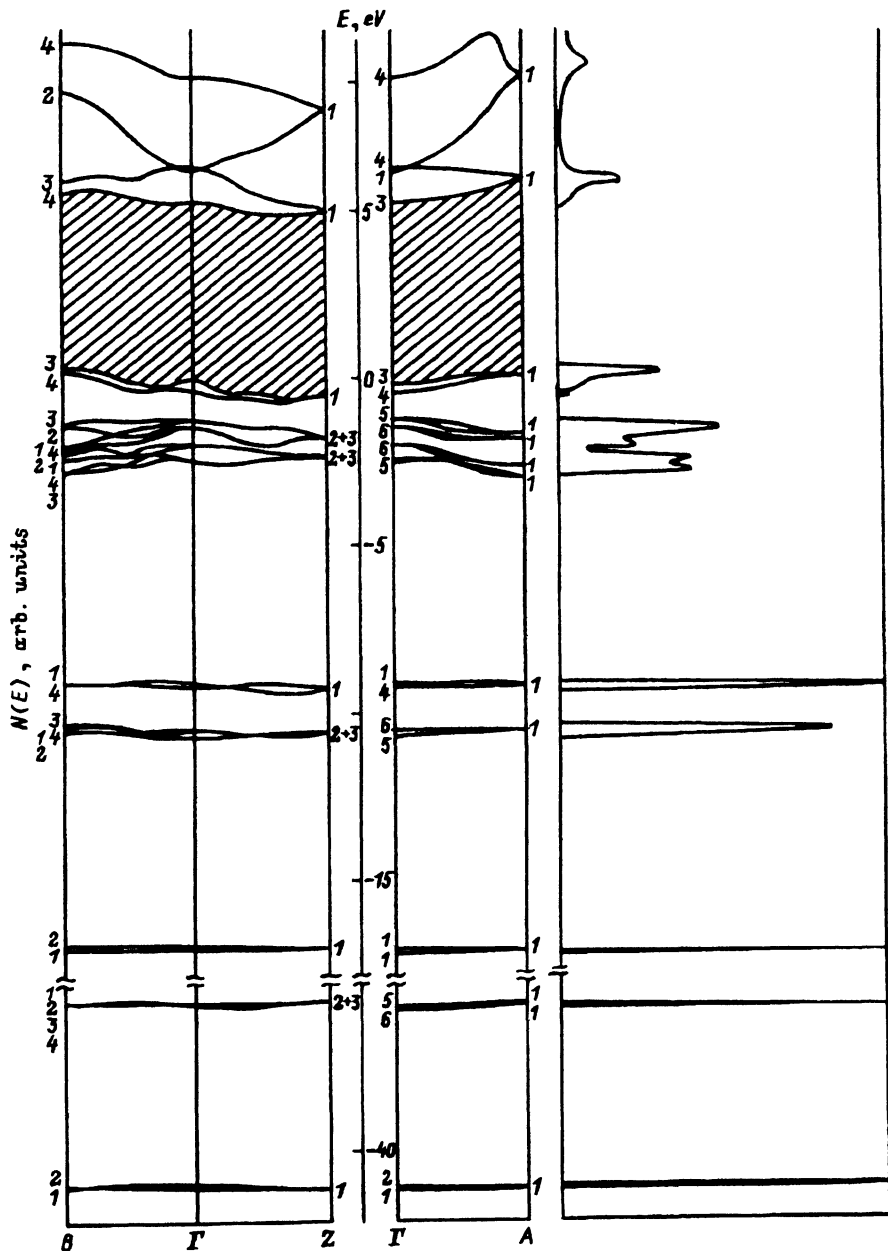
В настоящей работе приводятся результаты впервые выполненных самосогласованных вычислений зонного спектра и плотности состояний в рамках теории функционала плотности и с использованием метода псевдопотенциалов [8]. Использовался смешанный базис, состоящий из плоских волн и локализованных на атомах азота, кислорода s -, p - и на атомах натрия s -гауссовых орбиталей. Плотность электронных состояний $N(E)$ вычислялась по методу фурье-интерполирования [9].

Зонная структура и плотность состояний NaNO_3 приведены на рисунке. Нуль энергии совмещен с последним заполненным состоянием симметрии V_4 . Обозначения симметричных точек и нумерация неприводимых представлений выбраны согласно [10].

Валентная зона нитрата натрия представляет собой чередование узких, малодисперсных связок зон, разделенных широкими запрещенными участками энергий. Порядок следования зон и соответствующих молекулярных орбиталей (МО) NO_3^- совпадают. Исключение составляют зоны, происходящие из МО симметрии $1a_2''$ и $3e'$. Энергетические положения соответствующих этим зонам максимумов $N(E)$ и энергии МО различаются. Верхняя валентная зона распадается на две подзоны. Вышележащая подзона, возникающая из последней заполненной МО $1a_2'$, отделена от связки зон, соответствующих состояниям $4e'$ и $2e''$ нитрат-иона. При этом вклад p -функций кислорода в последнюю заполненную кристаллическую орбиталь является определяющим, что соответствует данным РФЭС [3]. Структура $N(E)$ с тремя пиками в этой области энергий подтверждается фотоэлектронными спектрами

как газообразных [11], так и кристаллических [7] нитратов щелочных металлов.

Зона проводимости имеет сложный характер. Нижняя слабодисперсная связка зон образована в большей степени состояниями, локализованными на анионе. Ей соответствует максимум в $N(E)$ при 5.8 eV. Вторая связка зон, напротив, обладает значительной дисперсией, обусловлена в основном s -состояниями катиона и имеет максимум в $N(E)$



Зонная структура и плотность состояний нитрата натрия.

при 9.2 eV. Между двумя максимумами плотности состояний имеется провал. Таким образом, судя по природе состояний и структуре $N(E)$, можно говорить о существовании двух зон незаполненных состояний. Их наличие обуславливает сложную структуру оптических и фотоэмиссионных спектров NaNO_3 . Полоса поглощения в области энергий 6.0–6.5 eV, названная в [4] S_1 , обусловлена переходами из верхней валентной зоны в первую незапятанную зону. Абсолютные нулевые наклоны зон имеют место в точках Γ и V зоны Бриллюэна. Переходы между состояниями этой симметрии с учетом правил отбора позволяют объяснить ярко выраженную XY -поляризационную зависимость полосы S_1 ($Z \parallel C_3$). Область спектра поглощения, начиная с 9 eV, и максимумом на 10.2 eV (S_2) связаны с возбуждением электронов во вторую, катионную, зону проводимости. Как это следует из правил отбора, такие переходы имеют преимущественно z -поляризацию, что проявляется в эксперименте. Анионный характер первой незапятанной зоны обуславливает малую подвижность носителей заряда. Это проявляется в том, что величина квантового выхода в полосе S_1 спектра фотоэмиссии на два порядка меньше, чем в области с энергией возбуждающих квантов $h\nu > 9$ eV.

Установленные особенности зонной структуры нитрата натрия (узкие, слабодисперсные валентные зоны и наличие двух зон проводимости разной природы) являются общей чертой, присущей и другим ионно-молекулярным кристаллам [12,13].

Работа выполнена при поддержке гранта N JEG100 Международного научного фонда и российского правительства.

Список литературы

- [1] Захаров Ю.А., Невоструев В.А., Рябых С.М., Сафонов Ю.Н. Химия высоких энергий **19**, 5, 398 (1985).
- [2] Gottlieher S., Knochel C.D. *Kristallographic* **148**, 1, 101 (1978).
- [3] Kosuch N., Tegeler E., Wiech G., Faessler A. J. *Electron. Spectr. and Related Phen.* **13**, 1, 263 (1978).
- [4] Jamashita H., Kato R. *J. Phys. Soc. Jap.* **29**, 6, 1557 (1970).
- [5] Дзюбенко Ф.А., Колесников Л.В. В сб: Спектроскопия конденсированных сред. Кемерово (1981). С. 189.
- [6] Коновалов Ф.А., Соломник В.Г. *ЖФХ* **57**, 3, 636 (1983).
- [7] Дзюбенко Ф.А., Журавлев Ю.Н., Колесников Л.В., Поплавной А.С. *ЖПС* **49**, 2, 337 (1988).
- [8] Bachelet G.V., Hamann D.R., Shluter M. *Phys. Rev.* **B26**, 8, 4199 (1982).
- [9] Золотарев М.Л., Поплавной А.С. *Изв. вузов. Физика*, 5, 83 (1983).
- [10] Ковалев О.В. Неприводимые и индуцированные представления и копредставления федоровских групп. М. (1986). 386 с.
- [11] Considine M., Connor J.A., Hiller I.H. *Inorg. Chem.* **16**, 6 (1977).
- [12] Журавлев Ю.Н., Поплавной А.С., Чернов В.Р. *Изв. вузов. Физика*, 2, 116 (1992).
- [13] Гордиенко А.Б., Журавлев Ю.Н., Поплавной А.С. *ФТТ* **34**, 1, 323 (1992).