

## Электронное строение кристаллических сульфитов

© Ю.Н. Журавлев, Л.В. Журавлева, А.С. Поплавной

Кемеровский государственный университет,

650043 Кемерово, Россия

E-mail: zhur@phys.kemsu.ru

(Поступила в Редакцию 15 апреля 2002 г.)

На основе теории функционала локальной плотности вычислены зонные спектры, плотности состояний, распределение валентных и разностных плотностей для кристаллов  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  и  $\text{K}_2\text{SO}_3$  с гексагональной решеткой. Край поглощения этих кристаллов оказывается непрямым. Установлен парциальный состав связей валентных зон. Показано, что поляризующее действие катионов на анионы существенно зависит от симметрии и числа подрешеток металла.

Работа поддержана программой „Университеты России“ (грант № УР.01.01.47).

Распределение валентной электронной плотности в оксианионных кристаллах имеет достаточно сложный характер. В частности, проведенные исследования деформационной плотности карбонатов магния и кальция [1], нитрида натрия [2], перхлората калия [3] и целого ряда других соединений обнаруживают ее максимумы не только на линии связи А–О в комплексном анионе  $\text{AO}_n^{m-}$ , но и за ядрами атомов кислорода. Появление этих концевых максимумов, симметрично расположенных относительно линии А–О, обусловлено, как показано на примере  $\text{NO}_2^-$  в [4], перераспределением электронного заряда при взаимодействии атомов азота и кислорода. В [3] установлено, что эти два максимума в  $\text{KClO}_4$  имеют различные численные значения, тогда как в  $\text{MgCO}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$  их величины равны [1]. Поэтому представляет интерес установить роль металла в их формировании.

Выполненные нами в [5,6] расчеты разностной плотности, получаемой как результат вычитания из валентной кристаллической плотности валентных же плотностей составляющих кристалл подрешеток, показали ее качественное совпадение с экспериментальной деформационной плотностью. В настоящей работе метод подрешеток применяется для анализа характера межрешеточного электронного переноса в сульфитах натрия и калия. Выбор этих объектов обусловлен тем, что в отличие от [5,6] решетки  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  и  $\text{K}_2\text{SO}_3$  состоят из подрешеток кислорода, серы и трех неэквивалентных подрешеток атомов металла. Сульфиты натрия и калия имеют гексагональную структуру с параметрами, определенными соответственно в [7,8].

Теоретические исследования электронного строения кристаллических сульфитов щелочных металлов ранее не проводились. Поэтому нами в рамках теории функционала локальной электронной плотности методом псевдопотенциала в базисе численных  $s^1p^3d^5$  атомных псевдоорбиталей по программе [9] выполнен расчет зонного спектра  $E(\mathbf{k})$ , плотности электронных состояний  $N(E)$ , распределения валентного заряда  $\rho(\mathbf{r})$  и разностной плотности  $\Delta\rho(\mathbf{r})$  в различных кристаллографических плоскостях  $\text{M}_2\text{SO}_3$  (M: Na, K).

На рис. 1 представлен зонный спектр  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  и плотность электронных состояний  $\text{M}_2\text{SO}_3$ . За нуль энергии принято последнее заполненное состояние. Обозначение точек зоны Бриллюэна ведется в соответствии с [10]. На рис. 1 опущены две нижние слабо дисперсные связи зон, которым в  $N(E)$   $\text{Na}_2\text{SO}_3$  отвечают пики при  $-27.3$  и  $-24.5$  eV, а в  $\text{K}_2\text{SO}_3$  — при  $-27.9$  и  $-25.3$  eV.

Зонный спектр  $\text{K}_2\text{SO}_3$  качественно подобен  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ , что объясняется в основном анионной природой валентных состояний этих соединений. Положение центров тяжести энергетических зон находится в удовлетворительном соответствии с энергиями молекулярных орбиталей иона  $\text{SO}_3^{2-}$ . Верхняя часть валентной зоны разбивается на две подзоны, что является характерным для большинства оксианионных кристаллов [11]. Самая верхняя подзона построена преимущественно из  $p_{xy}$  и  $p_z$  ( $z||C_3$ ) орбиталей кислорода, тогда как нижняя — из  $p_{xy}$  орбиталей кислорода и серы. Вершина валентной зоны реализуется в точке  $\Gamma$  ( $\mathbf{k} = 0$ ), а дно зоны проводимости — в точке А зоны Бриллюэна, таким

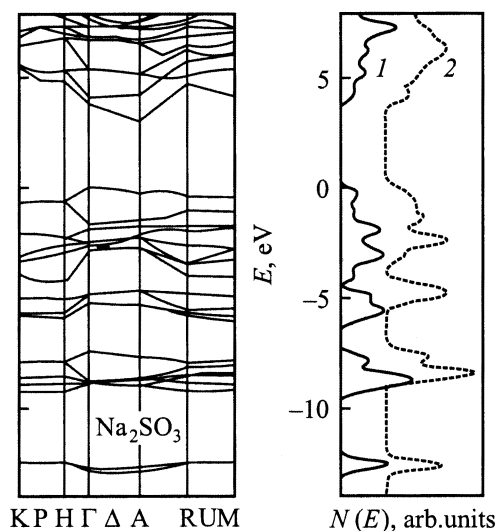


Рис. 1. Зонный спектр  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  и плотность состояний  $N(E)$   $\text{Na}_2\text{SO}_3$  (1) и  $\text{K}_2\text{SO}_3$  (2).

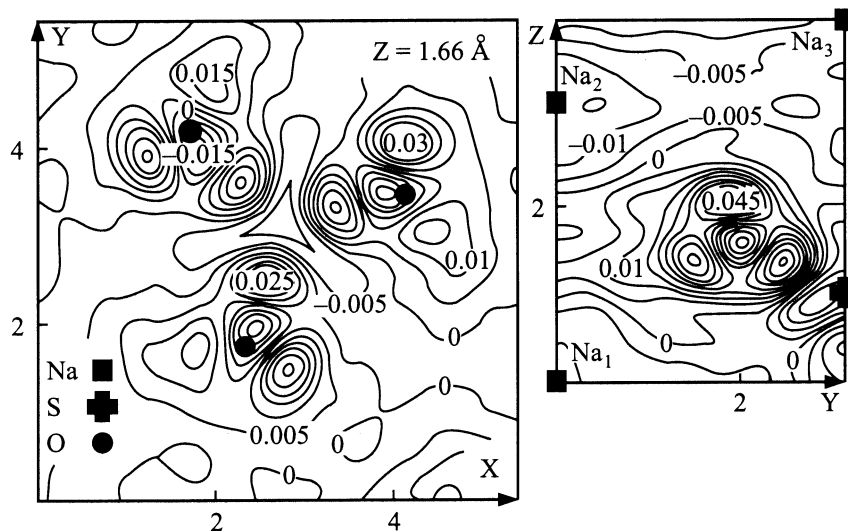


Рис. 2. Распределение разностной плотности в  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ .

образом, край поглощения в  $\text{M}_2\text{SO}_3$  не прямой. Ширина запрещенной зоны  $E_g$ , по нашим данным, составляет в  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  и  $\text{K}_2\text{SO}_3$  соответственно 3.1 и 3.3 eV. Здесь следует заметить, что исследуемое приближение локальной плотности всегда приводит к заниженным значениям  $E_g$ .

Перейдем к рассмотрению пространственного распределения электронного заряда. Валентный заряд в основном сосредоточен на анионе и атомах кислорода в частности. Имеются контуры плотности  $\rho(\mathbf{r})$ , охватывающие как атомы аниона, так и анионы в целом, в результате чего образуется слоистая структура из анионов и катионов.

На рис. 2 представлено распределение разностной плотности  $\Delta\rho(\mathbf{r})$   $\text{Na}_2\text{SO}_3$ , которая характеризует перенос заряда между подрешетками. Слева на этом рисунке приведена кислородная плоскость  $XY$ , а справа — плоскость  $YZ$ , в которой расположены атомы металла и серы. Атом кислорода располагается на удалении в  $0.33 \text{ \AA}$  от нее. Расстояния на рис. 2 указаны в  $\text{Å}$ , а  $\Delta\rho(\mathbf{r})$  в  $e \text{ \AA}^{-3}$ , где  $e$  — заряд электрона. Линии уровня  $\Delta\rho(\mathbf{r})$  проведены через равные промежутки в  $0.05 e \text{ \AA}^{-3}$ . Разностная плотность в обеих плоскостях отрицательна на позициях ядер атомов и вблизи металла. Она положительна с максимумом  $0.045 e \text{ \AA}^{-3}$  для плоскости  $YZ$  в области между атомом серы и кислорода, а также за ядрами кислорода. Концевые за атомами кислорода максимумы  $\Delta\rho(\mathbf{r})$  имеют различные значения: максимальное в  $0.045 e \text{ \AA}^{-3}$  приходится в плоскости  $YZ$  на тот, который ближе всего находится к атомам  $\text{Na}_2$  и  $\text{Na}_3$ . Расстояние от этих атомов до атома кислорода составляет соответственно 2.33 и 2.45  $\text{Å}$ . Длина же связи  $\text{Na}_1\text{-O}$  равна 2.47  $\text{Å}$ . Приведенное на рис. 2 распределение  $\Delta\rho(\mathbf{r})$  принципиально отличается как от экспериментально наблюдаемой деформационной плотности [1], так и теоретически рассчитанной [6] для  $\text{MgCO}_3$ , где концевые максимумы являются симметричными по форме и равными по величине. Таким образом,

деформация электронной плотности аниона обусловлена различным поляризующим действием неэквивалентных по кристаллографическому положению атомов натрия.

Замена катиона при переходе к  $\text{K}_2\text{SO}_3$  сопровождается поворотом аниона относительно оси  $C_3$ , так что теперь атом кислорода оказывается в плоскости  $YZ$ , расстояние  $\text{K}_1\text{-O}$  становится короче, чем  $\text{K}_3\text{-O}$ . Это находит свое отражение в распределении разностной плотности  $\text{K}_2\text{SO}_3$ , карта которой в плоскости  $YZ$  представлена на рис. 3. Положительные значения разностной плотности в концевых максимумах по-прежнему различаются и равны  $0.08$  и  $0.06 e \text{ \AA}^{-3}$ , тогда как максимальное значение  $\Delta\rho(\mathbf{r})$  на линии  $\text{S-O}$  составляет  $0.03 e \text{ \AA}^{-3}$ . При этом оно проистекает из меньшего по величине концевой максимума так, как это экспериментально обнаружено в [2].

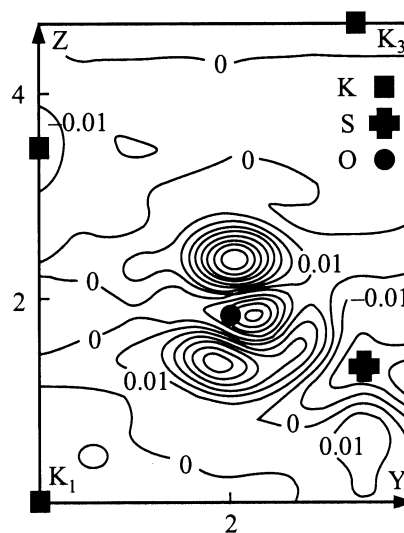


Рис. 3. Распределение разностной плотности в  $\text{K}_2\text{SO}_3$ .

Таким образом, проведенные исследования позволили сделать следующие выводы. В результате взаимодействия подрешеток электронный заряд перераспределяется с атомов серы на середину линии S–O, обеспечивая ковалентную составляющую химической связи внутри аниона, а также с атомов металла на анион, что приводит к появлению ионной связи между ними. Неэквивалентные катионы оказывают различное поляризующее действие на анион, что проявляется в перераспределении заряда во внешней за ядрами кислорода области. При этом концевые максимумы имеют различные значения, что обуславливает изменение характера химической активности. Величина избыточного заряда на связи S–O оказывается также зависимой от катиона, что может приводить к различной стабильности аниона.

## Список литературы

- [1] E.N. Maslen, V.A. Streltsov, N.R. Streltsova, N. Ishizawa. *Acta Cryst.* **B51**, 925 (1995).
- [2] T. Gonda, M. Ichikawa, T. Gustafsson, I. Olovsson. *Acta Cryst.* **B51**, 929 (2000).
- [3] J.W. Bats, H. Fuess. *Acta Cryst.* **B38**, 2116 (1982).
- [4] T. Kikkawa, S. Ohba, Y. Saito, S. Kamata, S. Iwata. *Acta Cryst.* **B34**, 82 (1987).
- [5] Ю.Н. Журавлев, А.С. Поплавной. *ЖСХ* **42**, 5, 860 (2001).
- [6] Ю.Н. Журавлев, А.С. Поплавной. *ФГТ* **43**, 11, 1984 (2001).
- [7] L.O. Larsson, P. Kierkegard. *Acta Chem. Scand.* **23**, 2253 (1969).
- [8] L. Andersen, D. Stroemberg. *Acta Chem. Scand.* **40**, 479 (1986).
- [9] Ю.Н. Журавлев, Ю.М. Басалаев, А.С. Поплавной. *Изв. вузов. Физика* **3**, 96 (2000).
- [10] О.В. Ковалев. *Неприводимые и индуцированные представления и копредставления федоровских групп.* Наука, М. (1986). 368 с.
- [11] Ю.Н. Журавлев, А.С. Поплавной. *Изв. вузов. Физика* **4**, 53 (2001).