

# 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  $\sim 400$  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  $\mu$ ,

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  $\text{NaClO}_4$  и  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ( $D_{2h}^{17}$ ,  $Z = 2$ ) 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  $\text{ \AA}$ .

## 3. Зонная структура и природа электронных состояний

На рис. 1 приведены зонные структуры  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{NaClO}_3$  и  $\text{NaClO}_4$  — 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 незаполненные 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 —

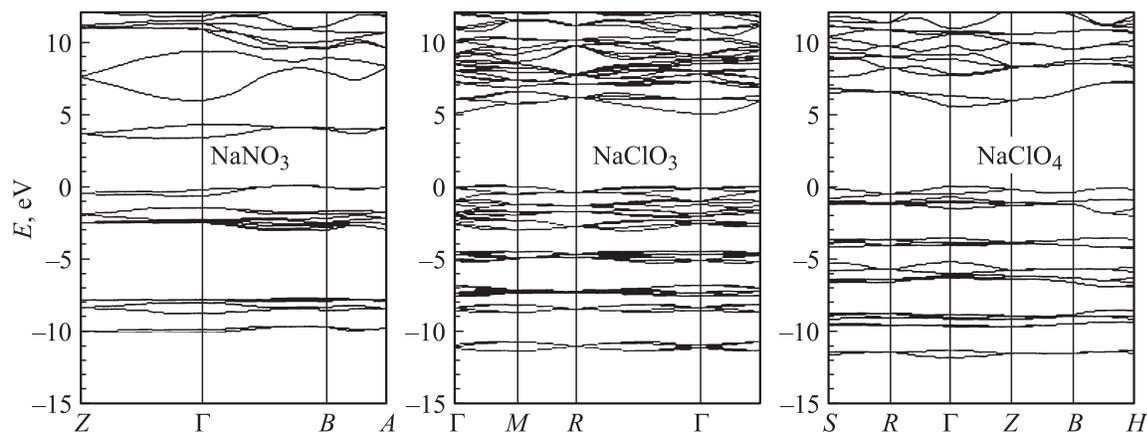


Рис. 1. Зонная структура нитрата, хлората и перхлората натрия.

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  $\alpha$  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  $\text{NaNO}_2$  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  $\pi$ -орбиталями.

Таблица 1. Параметры энергетических зон оксианионных кристаллов

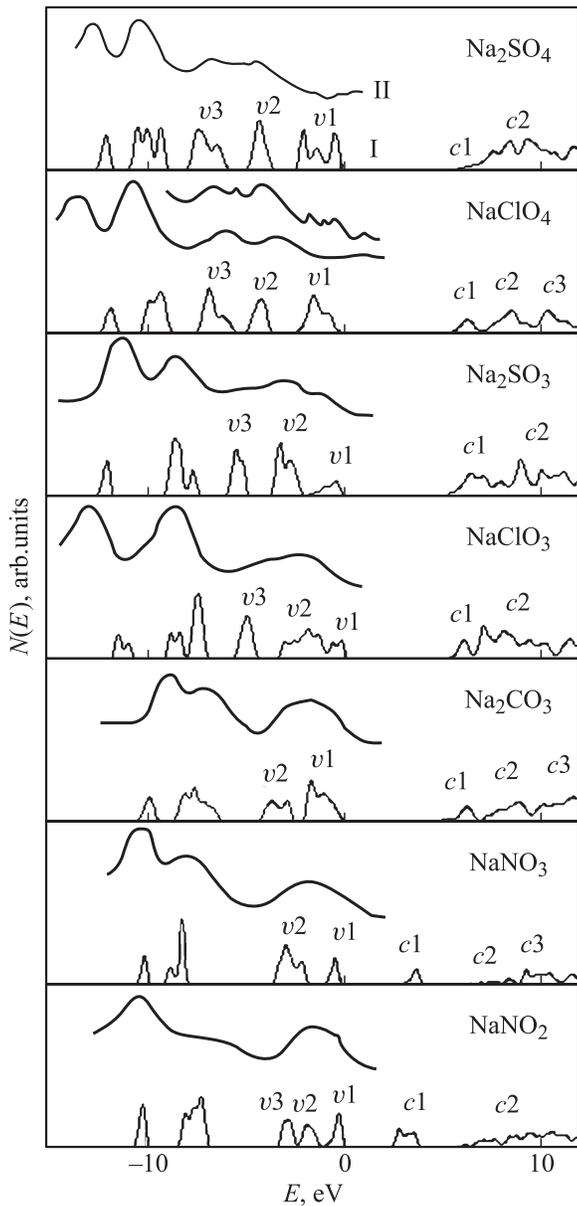
Кристалл	$E_v$ , eV	$k_v$	$k_c$	Ширины зон, eV			
				$E_{v2}$	$E_{v1}$	$E_g$	$E_{c1}$
$\text{NaNO}_2$	26.40	$W$	$W$	0.90	1.11	2.50	1.04
$\text{NaNO}_3$	27.10	$B$	$\Gamma$	1.70	0.65	3.30	0.94
$\text{Na}_2\text{CO}_3$	26.20	$\Gamma$	$\Gamma$	1.53	1.86	3.50	2.90
$\text{NaClO}_3$	26.40	$M$	$\Gamma$	2.00	1.10	5.00	1.49
$\text{Na}_2\text{SO}_3$	26.20	$A$	$K$	1.40	1.84	5.30	2.50
$\text{NaClO}_4$	29.20	$\Gamma$	$\Gamma$	0.80	2.00	5.50	2.00
$\text{Na}_2\text{SO}_4$	25.10	$\Gamma$	$\Gamma$	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  $\Gamma$  (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  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ . В  $\text{NaNO}_3$  группа  $v1$  шириной 0.65 eV образована двумя зонами, и в  $N(E)$  ей отвечает максимум при  $-0.3$  eV, тогда как в  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  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  $\pi$ -орбиталей атомов кислорода.

Нижние незаанятые состояния в  $\text{NaNO}_3$  приходятся на точку  $\Gamma$ , 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  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  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.



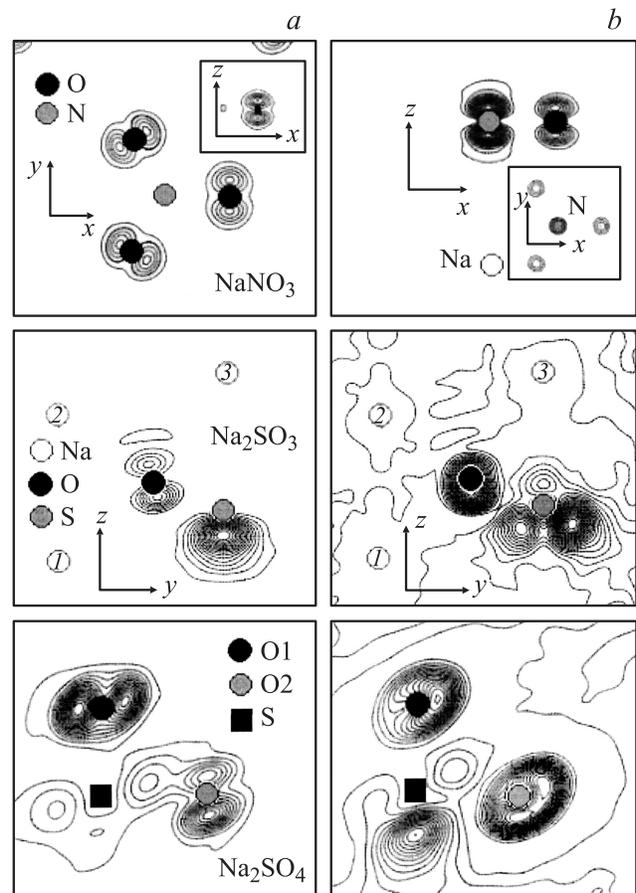
**Рис. 2.** Плотности электронных состояний  $N(E)$  (I) и фотоэлектронные спектры [10,11] (II) оксианионных соединений натрия.

В  $\text{NaClO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  верхние валентные области формируются из  $3e$ ,  $4e$ ,  $1a_2$ ,  $4a_1$  МО  $\text{ClO}_3^-$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$ . Для  $\text{NaClO}_3$  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  $\pi$ -орбиталей кислорода. В  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  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  $\text{NaClO}_3$  выделяется группа из четырех

зон  $c1$ , которой отвечает максимум  $N(E)$  при 6.1 eV. КО этой области формируются из  $\pi$ -орбиталей кислорода и  $s$ - $p$ -гибридизованных АО хлора. Роль металла не проявляется, тогда как в  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  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  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ . Для обоих кристаллов верхняя валентная область  $v1$  состоит из шести зон. В  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  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  $\pi$ -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  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  и  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , а также  $v2$  в  $\text{NaNO}_3$  (a) и гипотетическая плотность от состояний нижних незанятых зон  $c1$  (b) оксианионных соединений натрия.

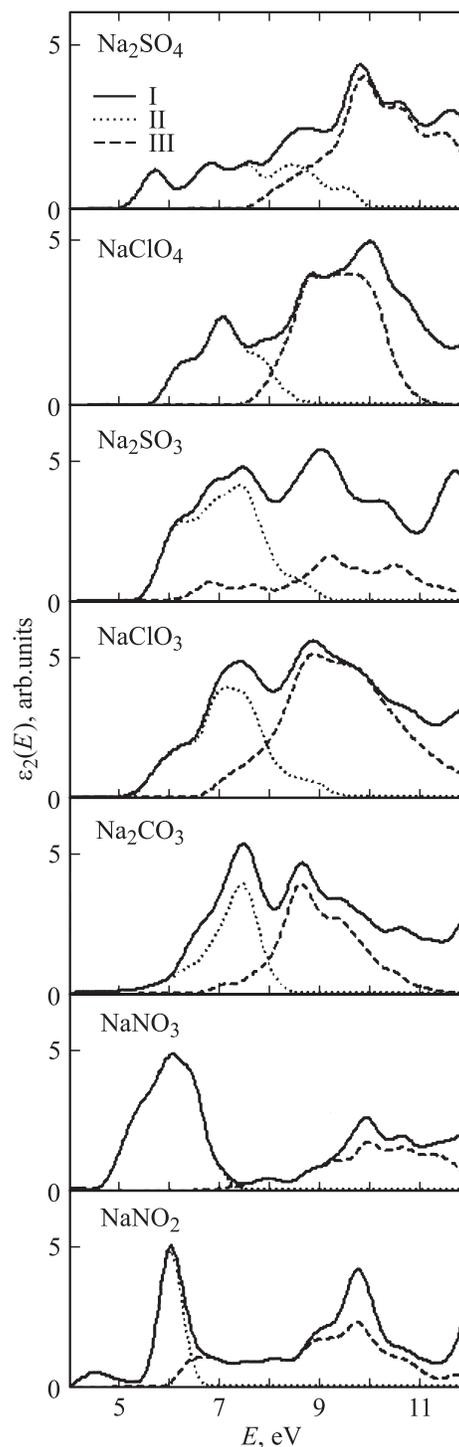
В  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  обособленной анионной зоны не наблюдается. Это обстоятельство связано с тем, что  $s$ -состояния подрешеток натрия участвуют в ее образовании уже с самого нижнего участка энергетического спектра. При этом вклад атомов O2 теперь превышает вклад O1, а вклад серы сопоставим с ними. В  $\text{NaClO}_4$  нижняя занятая зона образована преимущественно  $\sigma$ -состояниями атомов O2 и в меньшей степени  $\pi$ -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  $\text{NaNO}_2$ ;  $\nu 1, 2$  — для  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{NaClO}_3$ ;  $\nu 1$  — для остальных) в нижнюю ( $c1$ ) и верхнюю ( $c2$ ) незанятые группы зон (рис. 4).

В  $\text{NaNO}_2$  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  $\epsilon_0$ , 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  $\text{NaNO}_3$  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	$E_g^a, \text{eV}$	$E_g^c, \text{eV}$	$\epsilon_0$	$n_0$
$\text{NaNO}_2$	4.0	6.0	2.83	1.68
$\text{NaNO}_3$	4.5	9.1	2.74	1.66
$\text{Na}_2\text{CO}_3$	4.9	7.0	3.86	1.97
$\text{NaClO}_3$	5.3	6.7	3.57	1.89
$\text{Na}_2\text{SO}_3$	5.5	7.0	3.95	1.99
$\text{NaClO}_4$	5.6	7.5	3.54	1.88
$\text{Na}_2\text{SO}_4$	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  $\varepsilon_2(E)$   $\text{Na}_2\text{CO}_3$  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  $\varepsilon_2(E)$   $\text{NaClO}_3$  и  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  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  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  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  $\text{NaClO}_4$  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  $\varepsilon_2(E)$   $\text{Na}_2\text{SO}_4$  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

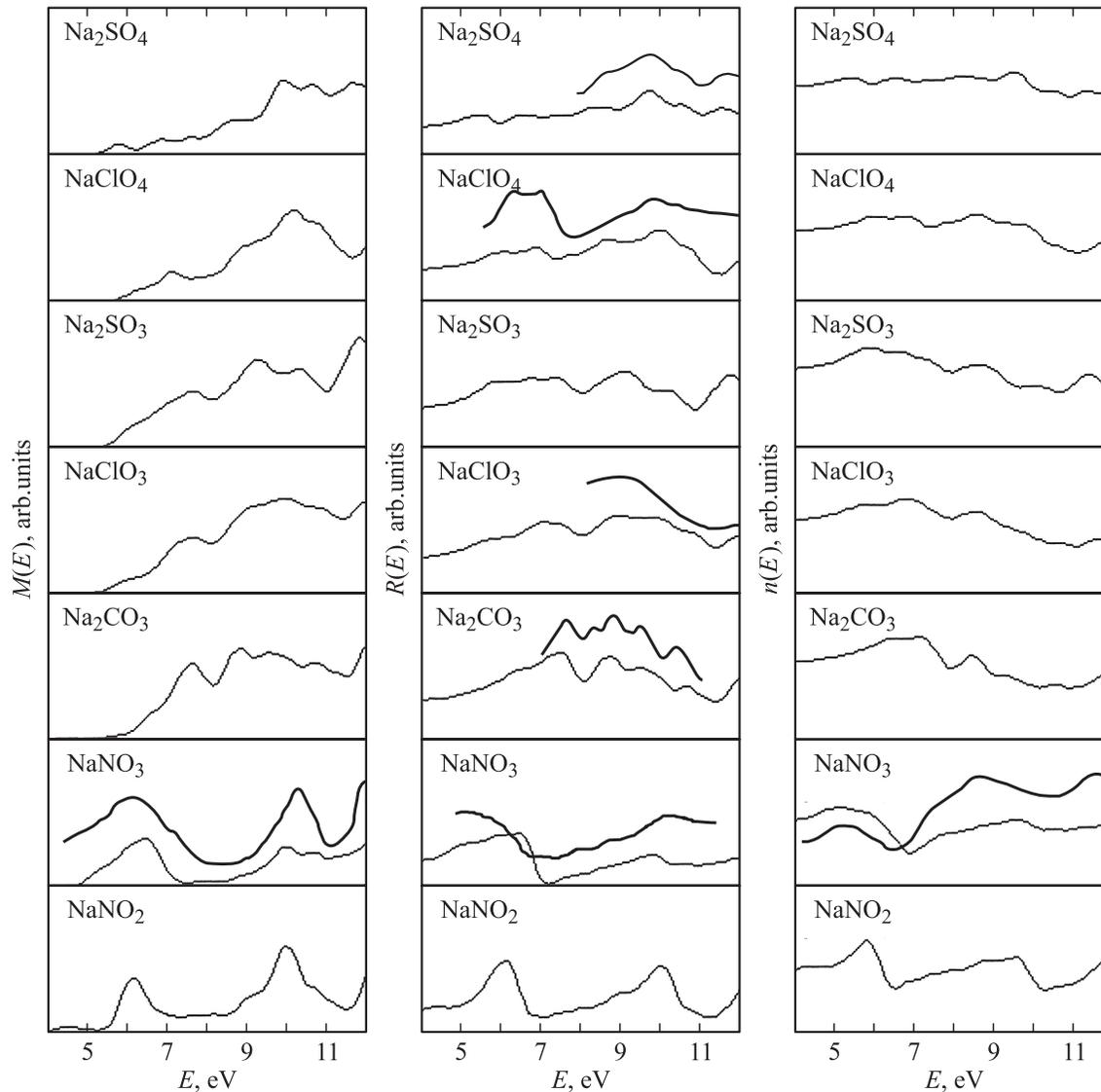
На рис. 5 приведены экспериментальные и расчетные спектры поглощения  $M(E)$  и отражения  $R(E)$ , основные особенности которых совпадают с максимумами  $\varepsilon_2(E)$ , а также показатели преломления  $n(E)$ , положения полос которого совпадают с  $\varepsilon_1(E)$ .

В спектре поглощения  $\text{NaNO}_2$  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  $\text{NaClO}_3$  приходится на энергии 7.6, 9.9 (7.6, 9.2 в  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ), 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  $\text{NaNO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ , где заметна роль  $p$ -состояний цен-

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

Нижняя незанятая зона в  $\text{NaNO}_2$ ,  $\text{NaNO}_3$  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  $\text{NaClO}_4$  и  $\text{NaSO}_4$  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. Dharmaprasad. *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).