

УДК 548.31;538.915

**ПРИРОДА ЭЛЕКТРОННЫХ СОСТОЯНИЙ И ФОТОЭЛЕКТРОННЫЕ СПЕКТРЫ  
ОКСИАНИОННЫХ КРИСТАЛЛОВ**

© 2009 Ю.Н. Журавлёв\*, Д.В. Корабельников

*Кемеровский государственный университет**Статья поступила 29 января 2009 г.*

С помощью пакета CRYSTAL06 методом B3LYP в локализованном базисе атомных орбиталей для нитритов, нитратов, хлоратов, перхлоратов, сульфитов, сульфатов лития, натрия, калия вычислены плотность состояний, атомные заряды и их парциальные составляющие. Установлено хорошее соответствие рассчитанной плотности состояний  $N(E)$  и экспериментальных ФЭС. Показано, что неэквивалентные в кристаллографическом отношении атомы металлов и кислорода находятся в разном зарядовом состоянии, и это приводит к расщеплению полос  $N(E)$ .

**Ключевые слова:** нитриты, нитраты, сульфиты, сульфаты, хлораты, перхлораты, плотность состояний, Малликеновская заселенность, зарядовое состояние, парциальный заряд, фотоэлектронный спектр.

**ВВЕДЕНИЕ**

Рассматриваемые в данной работе ряды оксианионных кристаллов — нитриты, нитраты, хлораты, перхлораты, сульфиты, сульфаты щелочных металлов — обладают разнообразными физико-химическими свойствами и используются в качестве источников кислорода в твердотопливных установках, компонентов горючих и взрывчатых смесей, технологических материалов в энергетических установках. Известно [1], что нитриты и нитраты относят к ионно-молекулярным материалам, которые проявляют свойства как ионных, так и молекулярных кристаллов. В энергетическом спектре электронов это проявляется в наличии отдельных практически плоских валентных зон и незанятых зон локализованных анионных возбуждений. В [2] нами показано, что молекулярные свойства характерны и для остальных оксианионов.

Электронное строение оксианионных кристаллов изучали как экспериментальными, так и теоретическими методами. Первое систематическое исследование методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) энергий ионизации сульфат-, хлорат-, перхлорат- и карбонат-ионов выполнено в [3]. Энергии связи валентных электронов в перечисленных выше оксианионных солях лития, изученные методами РФЭС, описаны в [4, 5]. РФЭС и ультрафиолетовая фотоэлектронная спектроскопия (УФЭС) также применялись для определения продуктов твердофазного разложения хлората, сульфата, нитрита и нитрата натрия [6, 7]. Исследование нитрита и нитрата калия методом УФЭС описано в [8]. Результаты измерений анализировали на основе квантово-химических расчетов соответствующих анионов, и сложилось мнение о том, что электронные состояния, формирующие валентную область, определяются ими.

Изучение природы электронных состояний отдельных оксианионных кристаллов вели методами зонной теории, либо вычислением парциальных плотностей состояний [9—11], либо парциальных электронных плотностей [12—14]. При этом количественные результаты по определению как парциальных, так полных зарядовых состояний атомов в кристаллах отсутству-

---

\* E-mail: zhur@kemsu.ru

ют. Поэтому в настоящей работе описано количественное исследование природы электронных состояний, участвующих в образовании всей валентной зоны и отдельных ее подзон, и на этой основе дается интерпретация имеющихся фотоэлектронных спектров.

### МЕТОД РАСЧЕТА

Кристаллическая структура оксианионных кристаллов отличается большим разнообразием как по типам решеток, так и по числу формульных единиц ( $Z$ ). К низкосимметричному, моноклинному типу относятся  $KNO_2$ ,  $Li_2SO_4$  ( $Z = 4$ ),  $KClO_3$  ( $Z = 2$ ). Большинство кристаллов имеет орторомбическую структуру с простой ( $KNO_3$ ,  $LiClO_4$ ,  $KClO_4$ ,  $K_2SO_4$  ( $Z = 4$ )), гранецентрированной ( $NaClO_4$ ,  $Na_2SO_4$  ( $Z = 2$ )) и объемно-центрированной ( $NaNO_2$ ) типами решетки. Нитраты лития и натрия ( $Z = 2$ ) относятся к ромбоэдрической,  $Na_2SO_3$ ,  $K_2SO_3$  ( $Z = 2$ ) — гексагональной и  $NaClO_3$  ( $Z = 4$ ) — кубической сингониям.

Для оксианионных кристаллов характерно наличие в решетке неэквивалентных в кристаллографическом отношении атомов металла ( $M$ ) и кислорода ( $O$ ) (табл. 1). Например, в  $Na_2SO_4$  содержатся по две неэквивалентные подрешетки натрия и кислорода, так что разница расстояний ( $R$ ) до центрального атома ( $A$ ) серы в них составляет 0,5267 и 0,0165 Å соответственно. Атом натрия первой подрешетки окружен четырьмя атомами серы, находящимися на расстоянии 3,5751 Å, и двумя — на расстоянии 3,5844 Å. Атом натрия второй подрешетки имеет в ближайшем окружении один атом серы на расстоянии 3,0484 и два атома на 3,1581 Å. Аналогично, атом кислорода из первой подрешетки окружен двумя атомами натрия на расстоянии 2,4217 и одним на 2,4962 Å, тогда как для второй подрешетки — по одному атому натрия на расстояниях 2,3469 и 2,3478 Å. Очевидно, что эти структурные особенности должны найти отражение в зарядовых состояниях неэквивалентных атомов.

Расчеты электронной структуры рассматриваемых кристаллов выполнены с помощью пакета CRYSTAL06 [15]. В вычислениях использовали базис линейных комбинаций атомных орбиталей (ЛКАО): для центральных атомов и атома кислорода стандартный 6-21G [15], а для металлов Li — 6-11G, Na — 8-511G, K — 86-511G [16]. Существуют разные методы расчета,

Т а б л и ц а 1

Расстояния до центральных атомов для неэквивалентных атомов металла и кислорода

$R, \text{Å}$		$NO_2$	$NO_3$	$SO_3$	$ClO_3$	$SO_4$	$ClO_4$
Li	$R_{A-O}$	—	1,2514	—	—	1,4685	1,4488
		—	—	—	—	1,4786	1,4300
		—	—	—	—	1,4693	1,4367
	$R_{A-M}$	—	2,9910	—	—	1,4713	—
		—	—	—	—	2,9431	3,2225
		—	—	—	—	2,9271	—
Na	$R_{A-O}$	1,2554	1,2675	1,5047	1,4848	1,4821	1,4322
		—	—	—	—	1,4656	1,4372
		—	—	—	—	1,4656	1,4372
	$R_{A-M}$	2,5703	3,2470	3,3281	3,3524	3,5751	3,2330
		—	—	3,7438	—	—	—
		—	—	3,0504	—	—	3,0484
K	$R_{A-O}$	1,2501	1,2414	1,5147	1,4798	1,4727	1,4227
		1,2563	1,2465	—	1,4774	1,4675	1,4306
		—	—	—	—	1,4703	1,4444
	$R_{A-M}$	2,8831	3,2630	3,6465	3,5729	3,0833	3,5784
		—	—	4,0652	3,6213	3,2146	—
		—	—	3,4220	—	—	—

Оптимизированные структурно-энергетические параметры анионов

Анион	$\text{NO}_2^-, C_{2v}$	$\text{NO}_3^-, D_{3h}$	$\text{SO}_3^{2-}, C_{3v}$	$\text{ClO}_3^-, C_{3v}$	$\text{SO}_4^{2-}, T_d$	$\text{ClO}_4^-, T_d$
$R_{\text{A-O}}, \text{Å}$	1,2829	1,2701	1,5567	1,5238	1,5154	1,4895
$R_{\text{O-O}}, \text{Å}$	2,1753	2,1999	2,5144	2,4683	2,4747	2,4323
$\Delta Q_{\text{A}},  e $	+0,094	+0,455	+0,753	+1,213	+1,382	+1,649
$\Delta Q_{\text{O}},  e $	-0,547	-0,485	-0,918	-0,738	-0,845	-0,662
$E, \text{ат. ед.}$	-204,6921	-279,7533	-622,9618	-684,9409	-698,0608	-759,8813

которые различаются в учете обменных и корреляционных эффектов. Так, метод Хартри—Фока (HF) точно описывает обменные эффекты, но пренебрегает корреляционными. Теория функционала плотности (DFT), кроме того, учитывает и корреляционные эффекты, однако даже градиентные приближения (GGA) [17] не позволяют точно учесть обменную энергию. Сравнительно недавно появились так называемые гибридные методы, в том числе B3LYP [18], где часть обменной энергии учитывается по методу Хартри—Фока (20%), а корреляционная — с помощью DFT.

Для всех кристаллических структур указанными выше методами проведена оптимизация геометрии. Так, для  $\text{NaClO}_3$  переоценка постоянной решетки  $\Delta a$  составляет для методов PWGGA, B3LYP и HF 10,2, 9,6 и 11,6% соответственно. Установлено, что по всему ряду кристаллов наиболее оптимальным является метод B3LYP. С его помощью мы надеемся получить удовлетворительное описание как остовных, так и валентных состояний. В дальнейшем в расчетах всюду использованы экспериментальные кристаллографические данные.

Для иллюстрации точности применяемого метода B3LYP в табл. 2 приведены оптимизированные структурно-энергетические параметры анионов:  $R$  — расстояния между атомами, их заряды  $\Delta Q$  и полная энергия  $E$ .

Равновесные длины связей ( $R_{\text{A-O}}$ ) нитрит- и нитрат-ионов составляют 1,2829 и 1,2701 Å соответственно, что согласуется с оптимизированными значениями 1,2691 и 1,2606 Å в [10]. Полученная нами энергия сродства к электрону нитрат-иона в 3,592 эВ близка к экспериментальному значению 3,937 эВ [19]. Близкие к экспериментальным получены нами ее значения и для хлорат-иона 4,327 эВ (4,25 эВ [20]), перхлорат-иона 5,687 эВ (5,25 эВ [20]).

Плотность состояний рассчитывали по схеме специальных точек Монкхорста—Пака  $8*8*8$ , а заряды — по схеме Малликена.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 3 приведен в единицах  $|e|$  ( $e$  — заряд электрона) избыточный заряд атомов ( $\Delta Q$ ), определенный как разница между Малликеновской заселенностью электронных оболочек и зарядом ядра. Так, для  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  различия в избыточных зарядах неэквивалентных атомов натрия ( $\Delta Q_{\text{M}}$ ) и кислорода ( $\Delta Q_{\text{O}}$ ) составляют  $0,033|e|$ , а заряд центрального атома серы ( $\Delta Q_{\text{A}}$ ) равен  $+1,625|e|$ . В  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  заряд центрального атома серы  $+1,751|e|$  близок к измеренному экспериментально  $+1,73|e|$  [21]. Также близкие к экспериментальным значениям ( $\Delta Q_{\text{N}} = +0,639$ ,  $\Delta Q_{\text{O}} = -0,546|e|$  [1]) имеют заряды азота и кислорода в нитратах натрия и калия. Для  $\text{KNO}_2$  разница избыточных зарядов неэквивалентных атомов кислорода имеет наименьшее значение  $\sim 10^{-4}|e|$ , тогда как в  $\text{K}_2\text{SO}_4$  она максимальна и составляет  $0,036|e|$ . В анионных рядах в зависимости от катиона различия избыточных зарядов кислорода увеличиваются, за исключением перхлоратов.

Избыточный заряд металла в ряду каждого аниона увеличивается с уменьшением потенциала ионизации. В ряду каждого металла его заряд возрастает с увеличением числа атомов кислорода, т.е. при переходе от плоских анионов ( $\text{NO}_2^-, \text{NO}_3^-$ ) к тетраэдрическим ( $\text{SO}_4^{2-}, \text{ClO}_4^-$ ).

Т а б л и ц а 3

## Избыточные заряды атомов в оксианионных кристаллах

$\Delta Q,  e $		NO <sub>2</sub>	NO <sub>3</sub>	SO <sub>3</sub>	ClO <sub>3</sub>	SO <sub>4</sub>	ClO <sub>4</sub>
Li	$\Delta Q_M$	—	+0,547	—	—	+0,609 +0,614	+0,647
	$\Delta Q_A$	—	+0,575	—	—	+1,751	+1,876
	$\Delta Q_O$	—	-0,374	—	—	-0,734 -0,749 -0,757 -0,736	-0,646 -0,630 -0,617
Na	$\Delta Q_M$	+0,748	+0,760	+0,753 +0,730 +0,764	+0,771	+0,769 +0,802	+0,814
	$\Delta Q_A$	+0,228	+0,529	+1,122	+1,430	+1,625	+1,805
	$\Delta Q_O$	-0,488	-0,430	-0,876	-0,734	-0,815 -0,782	-0,659 -0,650
K	$\Delta Q_M$	+0,789	+0,800	+0,778 +0,769 +0,791	+0,796	+0,819 +0,798	+0,835
	$\Delta Q_A$	+0,203	+0,516	+1,069	+1,409	+1,673	+1,784
	$\Delta Q_O$	-0,496 -0,496	-0,437 -0,440	-0,878	-0,739 -0,733	-0,837 -0,801 -0,826	-0,649 -0,647 -0,661

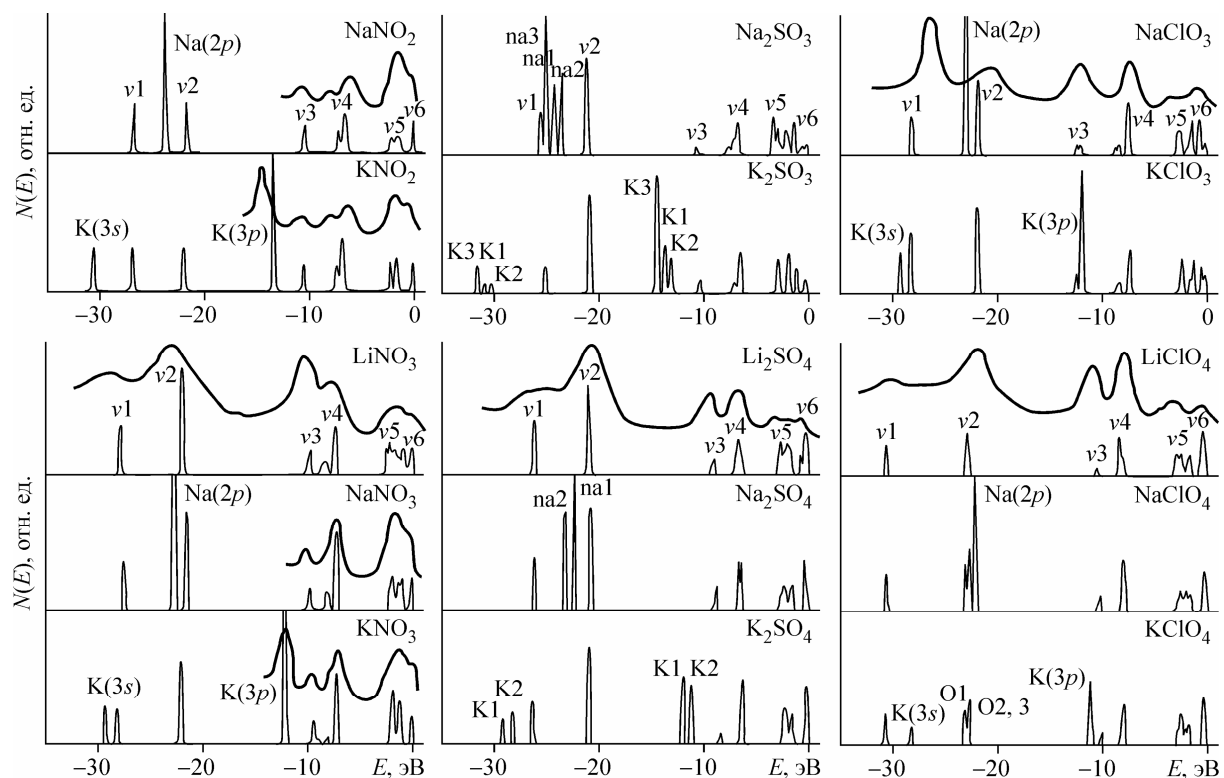
Для центрального атома аниона в анионных рядах с увеличением ионного радиуса катиона избыточный заряд  $\Delta Q_A$  всюду (за исключением SO<sub>4</sub>) уменьшается, тогда как с увеличением числа атомов кислорода в катионных рядах он увеличивается. В ряду каждого аниона избыточный заряд кислорода увеличивается с увеличением ионного радиуса катиона. В ряду каждого катиона заряд кислорода для атома А тем больше, чем меньше атомов О в анионе, и для изоэлектронных анионов для серы больше, чем для азота или хлора.

Итак, в ряду с одним катионом наиболее существенно изменяется заряд центрального атома, в меньшей степени — заряд кислорода и практически неизменным остается заряд самого катиона. Таким образом, имеет место хорошее соответствие зарядов на атомах аниона (см. табл. 2) и атомах в кристалле (см. табл. 3).

Известно, что остовные электроны практически не участвуют в образовании химической связи. Смещения энергий состояний остова для неэквивалентных атомов кислорода составляет не более 0,1 эВ, поэтому мы ограничились только валентными состояниями в области  $-30 \div +0$  эВ. Здесь и далее за нуль энергии принято последнее заполненное состояние. На рисунке приведены плотности состояний  $N(E)$  исследуемых соединений. Обозначение полос для валентных областей  $\nu 1$ — $\nu 6$  ведется в сторону уменьшения энергии связи.  $p$ -Состояния натрия обозначены как Na( $2p$ ), а  $3s$ - и  $3p$ - калия — K( $3s$ ) и K( $3p$ ) соответственно. Остовные  $1s$ -состояния лития приходятся на  $-45,2$ ,  $-44,7$  и  $-44,5$  эВ для нитрата, перхлората и сульфата соответственно. Здесь же приведены экспериментальные РФЭС и УФЭС [5—8].

Полная заселенность равна сумме заселенностей всех оболочек и соответственно числу электронов в атоме. Интеграл по зоне Бриллюэна от всех валентных состояний равен числу валентных электронов в элементарной ячейке. Соответственно интеграл по отдельной зоне — ее заселенности. Таким образом, мы можем определить долю электронов в каждой группе зон,

принадлежащих определенному атому — назовем ее парциальным зарядом атома ( $Q$ ). В табл. 4



Плотность электронных состояний  $N(E)$  и фотоэлектронные спектры [ 5—8 ] (выделено жирным) окси-анионных кристаллов

приведены такие парциальные заряды в расчете на один атом для всех валентных зон в окси-анионных кристаллах. Заряды на атомах металлов не указаны в силу их малости.

В  $\text{NaNO}_2$  нижние валентные состояния, отвечающие полосе  $v_1$ , имеют парциальный вклад кислорода ( $Q_O$ )  $0,589|e|$  и  $0,813|e|$  азота ( $Q_A$ ). Полосе  $v_2$  соответствуют парциальные заряды  $Q_O = 0,839|e|$  и  $Q_A = 0,292|e|$ . Между ними расположена полоса  $\text{Na}(2p)$ -состояний, и вклад атомов натрия в нее составляет  $5,96|e|$ . Средняя часть валентной зоны  $v_3$  и  $v_4$  формируется  $p$ -состояниями кислорода и азота, парциальные вклады которых равны  $0,678$ ,  $0,613|e|$  и  $1,811$ ,  $2,309|e|$  соответственно. Полоса  $N(E)$   $v_4$  расщеплена, и два максимума отстоят на  $0,7$  эВ, что проявляется в спектре УФЭС [ 7 ]. Верхняя валентная область  $v_5$ ,  $v_6$  образована  $2p$ -состояниями аниона, так что парциальный вклад кислорода в нижнюю равен  $1,93|e|$ , и он является определяющим, тогда как в верхней он сопоставим с вкладом азота. Это обстоятельство отличает нитриты от всех остальных соединений.

В нитрите калия парциальные вклады атомов азота и кислорода в образование полос  $v_1$ — $v_6$  практически не отличаются от соответствующих в  $\text{NaNO}_2$ . Энергии  $\text{K}(3s)$ -,  $\text{K}(3p)$ -состояний равны  $-31$ ,  $-13,5$  эВ, и в УФЭС [ 8 ] в области  $-15$  эВ имеется интенсивная полоса, которая, однако, смещена в сторону больших энергий связи по сравнению с расчетным максимумом  $N(E)$ . Так же как и для нитрита натрия, имеются две полосы,  $v_3$  и  $v_4$ , однако расщепление последней является малозаметным.

В нитратах, в отличие от нитритов, парциальный вклад кислорода для верхней полосы  $v_6$  является преобладающим, а заряд центрального атома перераспределяется между нижними полосами  $v_1$ — $v_5$ . В  $\text{NaNO}_3$   $\text{Na}(2p)$ -состояния имеют энергию  $-23$  эВ, а в  $\text{KNO}_3$   $\text{K}(3s)$ - и  $\text{K}(3p)$ -состояния  $-29,5$  и  $-12,5$  эВ соответственно. Рассчитанные полосы  $N(E)$  для всех нитратов хорошо совпадают с измеренными РФЭС [ 5 ] и УФЭС [ 7, 8 ].

В  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  для нижнего валентного состояния  $\nu_1$  вклад кислорода равен  $0,392|e|$  и серы  $0,566|e|$ .  $\nu_1$  вплотную примыкает к полосам  $2p$ -состояний натрия, причем каждому неэквива-

Т а б л и ц а 4

Парциальные заряды атомов для отдельных участков валентной зоны оксианионных кристаллов

Кристалл		$Q,  e $	$\nu_1$	$\nu_2$	$\nu_3$	$\nu_4$	$\nu_5$	$\nu_6$	
$\text{NO}_2$	Na	$Q_A$	0,813	0,292	0,613	2,309	0,052	0,683	
		$Q_O$	0,589	0,839	0,678	1,811	1,930	0,625	
	K	$Q_A$	0,817	0,301	0,588	2,331	0,038	0,683	
		$Q_O$	0,607	0,825	0,666	1,796	1,903	0,653	
				0,572	0,866	0,655	1,780	1,984	0,600
	$\text{NO}_3$	Li	$Q_A$	0,922	0,860	0,378	2,080	0,175	0,008
$Q_O$			0,361	1,045	0,517	1,268	2,533	0,651	
Na		$Q_A$	0,930	0,821	0,379	2,162	0,148	0,003	
		$Q_O$	0,356	1,011	0,530	1,259	2,576	0,657	
K		$Q_A$	0,929	0,904	1,585	0,872	0,163	0,000	
		$Q_O$	0,366	1,016	0,779	1,040	2,551	0,653	
			0,347	1,036	0,769	1,021	2,565	0,669	
$\text{SO}_3$	Na	$Q_A$	0,566	0,427	0,812	1,998	0,383	0,597	
		$Q_O$	0,392	1,172	0,384	1,293	2,466	1,100	
	K	$Q_A$	0,667	0,439	0,837	2,022	0,358	0,544	
		$Q_O$	0,441	1,175	0,349	1,275	2,468	1,121	
	$\text{ClO}_3$	Na	$Q_A$	0,954	0,658	0,894	2,291	0,358	0,397
			$Q_O$	0,348	1,080	0,365	1,219	2,509	1,185
K		$Q_A$	0,958	0,702	1,011	2,213	0,347	0,356	
		$Q_O$	0,340	1,099	0,354	1,231	2,460	1,256	
				0,351	1,095	0,348	1,242	2,525	1,174
$\text{SO}_4$		Li	$Q_A$	0,702	0,760	0,421	1,634	0,712	0,016
	$Q_O$		0,329	1,282	0,365	1,049	2,278	1,430	
				0,297	1,319	0,370	0,997	2,147	1,618
				0,342	1,279	0,377	1,059	2,279	1,421
				0,316	1,295	0,377	1,040	2,330	1,378
	Na	$Q_A$	0,721	0,800	0,427	1,636	0,759	0,009	
$Q_O$		0,309	1,280	0,400	1,044	2,447	1,305		
			0,325	1,249	0,364	1,085	2,077	1,655	
K	$Q_A$	0,704	0,776	0,386	1,630	0,712	0,006		
	$Q_O$	0,322	1,292	0,369	1,034	2,321	1,418		
			0,300	1,300	0,358	1,038	2,138	1,601	
$\text{ClO}_4$	Li	$Q_A$	0,961	1,277	0,369	1,753	0,745	0,014	
		$Q_O$	0,242	1,199	0,442	0,963	2,521	1,280	
				0,272	1,163	0,382	1,062	2,153	1,599
				0,252	1,176	0,375	1,044	2,311	1,460
	Na	$Q_A$	0,968	1,268	0,373	1,758	0,777	0,004	
		$Q_O$	0,262	1,135	0,400	1,058	2,252	1,520	
			0,254	1,147	0,404	1,044	2,310	1,464	
K	$Q_A$	0,969	1,311	0,314	1,759	0,771	0,004		
	$Q_O$	0,282	1,145	0,350	1,086	2,253	1,460		

		0,264	1,160	0,327	1,070	2,240	1,518
		0,242	1,187	0,340	1,007	2,300	1,500

лентному атому отвечает свой максимум  $N(E)$ . Отсутствие экспериментальных спектров, однако, не позволяет проверить этот факт. Следующей полосе  $\nu_2$  соответствуют парциальные заряды  $Q_O = 1,172|e|$  и  $Q_S = 0,427|e|$ . Средняя часть валентной зоны  $\nu_3$ ,  $\nu_4$  формируется  $p$ -состояниями атомов аниона, и парциальные вклады кислорода, серы составляют  $0,384$ ,  $1,293|e|$  и  $0,812$ ,  $1,998|e|$  соответственно. Наконец, в верхней валентной области  $\nu_5$  парциальный заряд кислорода равен  $2,466|e|$ , тогда как в  $\nu_6$  он сопоставим с вкладом атомов серы. В сульфите калия парциальные вклады атомов азота и кислорода практически не отличаются от соответствующих в  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ . В области  $-32 \div -30$ ;  $-15 \div -13$  эВ располагаются  $K(3s)$ - и  $K(3p)$ -состояния калия, которые энергетически обособлены для каждого неэквивалентного атома.

В хлоратах щелочных металлов, в отличие от сульфитов, металлы занимают эквивалентные кристаллографические положения, поэтому в спектре  $N(E)$  не наблюдается появление дополнительных полос. Полоса  $\text{Na}(2p)$ -состояний  $N(E)$  смещена в сторону больших энергий относительно РФЭС [6].

В  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  нижние валентные состояния  $\nu_1$  и  $\nu_2$  образованы  $s$ -состояниями кислорода и серы, парциальные вклады которых приведены в табл. 4. Средняя часть валентной зоны формируется  $p$ -состояниями атомов аниона, так что парциальный вклад атома серы (в расчете на один атом) превышает вклад каждого из неэквивалентных атомов кислорода. Верхняя валентная область  $\nu_5$  образована  $p$ -состояниями кислорода с небольшим вкладом состояний серы, а  $\nu_6$  формируется исключительно кислородом.

В сульфатах натрия и калия парциальные вклады атомов серы и кислорода для полос  $\nu_1$ — $\nu_6$  практически не отличаются от  $\text{Li}_2\text{SO}_4$ . В  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $2p$ -состояниям неэквивалентных атомов натрия отвечают две полосы с максимумами при  $-22$  и  $-23$  эВ. В сульфате калия  $K(3s)$ - и  $K(3p)$ -состояния располагаются в областях  $-30 \div -28$  и  $-13 \div -11$  эВ соответственно и для каждого неэквивалентного атома имеется свой максимум  $N(E)$ . В отличие от сульфатов для перхлоратов натрия, калия  $\text{Na}(2p)$ -состояниям отвечает энергия  $-22$  эВ, а  $K(3s)$  и  $K(3p)$  приходятся на  $-28,5$  и  $-11$  эВ соответственно. Однако в  $\text{KClO}_4$  неэквивалентность атомов кислорода приводит к расщеплению полосы  $\nu_2$ , так что энергетический интервал между максимумами  $N(E)$   $O_1$  и  $O_2$ ,3 составляет  $0,5$  эВ.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Гибридным методом B3LYP в базе линейных комбинаций атомных орбиталей с помощью пакета CRYSTAL06 [15] вычислены плотность состояний, полные атомные заряды и их парциальные составляющие для нитритов, нитратов, хлоратов, перхлоратов, сульфитов, сульфатов лития, натрия, калия.

В ряду каждого катиона наиболее существенно изменяется заряд центрального атома, в меньшей степени — заряд кислорода, и практически неизменным остается заряд самого катиона. В анионных рядах избыточный заряд центрального атома аниона с увеличением ионного радиуса катиона уменьшается, тогда как с увеличением числа атомов кислорода в катионных рядах он увеличивается. В ряду каждого аниона избыточный заряд кислорода увеличивается с ростом ионного радиуса катиона. В ряду каждого катиона заряд кислорода для атома центрального атома тем больше, чем меньше атомов кислорода в анионе.

В валентной области энергетического спектра электронов имеются отдельные полосы либо анионной, либо катионной природы. Из шести полос, которые проявляются в плотности состояний  $N(E)$  и ФЭС, две нижние образуются из  $s$ -состояний атомов аниона и на них накладываются узкие зоны  $K(3s)$ -,  $\text{Na}(2p)$ -состояний. Парциальный вклад центрального атома аниона (в расчете на один атом) преобладает в нижней, а атома кислорода — в верхней из них. В средней части  $N(E)$  и ФЭС доминируют две полосы  $p$ -состояний атомов аниона и узкие  $K(3p)$ -зоны с интенсивным максимумом в фотоэлектронном спектре. В структуре  $N(E)$  и ФЭС верхней части валентной зоны выделяются две полосы, причем парциальный вклад  $p$ -состояний атомов

кислорода в нижнюю является определяющим, а в верхнюю (кроме нитритов) — подавляющим. Кислородная природа верхней валентной зоны наиболее ярко проявляется для нитратов, сульфатов и перхлоратов.

Кристаллографическая неэквивалентность атомов металла проявляется в том, что в плотности состояний появляются отдельные полосы. Неэквивалентные атомы кислорода вносят различный вклад в образование энергетических зон, и это проявляется в расщеплении полос  $N(E)$  и появлении дополнительных максимумов.

Работа поддержана проектом N 2.1.1/1230 АВЦП "Развитие научного потенциала высшей школы (2009—2010 годы)".

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Jackson R.A., Mort K.A. // *Comp. Mater. Sci.* – 2000. – **17**. – P. 230 – 233.
2. Журавлев Ю.Н., Корабельников Д.В. // *ФТТ*. – 2009. – **51**, № 1. – С. 65 – 72.
3. Connor J.A., Hillier I.H., Saunders V.R. // *Mol. Phys.* – 1972. – **23**, N 1. – P. 81 – 90.
4. Нефедов В.Н., Буслаев Ю.А. и др. // *Изв. АН СССР. Сер. физ.* – 1974. – **38**, № 9. – С. 448 – 460.
5. Calabrese A., Hayes R. // *J. Electron. Spectr. Relat. Phen.* – 1975. – **1**, N 1. – P. 1 – 16.
6. Sasaki T., Williams R.S., Wong J.S. et al. // *J. Chem. Phys.* – 1979. – **71**. – P. 4601 – 4610.
7. Bandis C., Scudiero L., Langford S.C., Dickinson J.T. // *Surf. Sci.* – 1999. – **422**. – P. 413 – 419.
8. Considine M., Connor J.A., Hillier I.H. // *Inorg. Chem.* – 1977. – **16**. – P. 1392.
9. Ravindran P., Delin A., Johansson B. et al. // *Phys. Rev. B.* – 1999. – **59**, N 3. – P. 1776 – 1785.
10. McCarthy M.I., Peterson K.A., Hess W.P. // *J. Phys. Chem.* – 1996. – **100**. – P. 6708 – 6714.
11. Preobrajenski A.B., Vinogradov A.S., Molodtsov S.L. et al. // *Phys. Rev. B.* – 2002. – **65**. – P. 1 – 10.
12. Журавлев Ю.Н., Поплавной А.С. // *Журн. структур. химии*. – 2001. – **42**, № 6. – С. 1056 – 1063.
13. Журавлев Ю.Н., Поплавной А.С. // Там же. – 2003. – **44**, № 2. – С. 216 – 222.
14. Журавлев Ю.Н., Федоров И.А. // Там же. – 2006. – **47**, № 2. – С. 215 – 219.
15. Dovesi R., Saunders V.R., Roetti C. et al. *CRYSTAL06 User's Manual*. – Torino: University of Torino, 2006. – P. 258.
16. Интернет-ресурс [http://crystal.unito.it/Basis\\_Sets/ptable.html](http://crystal.unito.it/Basis_Sets/ptable.html)
17. Perdew J.P., Chevary J.A. et al. // *Phys. Rev. B.* – 1992. – **46**. – P. 6671.
18. Becke A.D. // *J. Chem. Phys.* – 1993. – **98**. – P. 5648.
19. Weaver A., Arnold D.W. et al. // *Ibid.* – 1991. – **94**. – P. 1740.
20. Wang X.-B., Wang L.-Sh. // *Ibid.* – 2000. – **113**, N 24. – P. 10928.
21. Karppinen M., Kvick A., Abrahams S.C. et al. // *Ibid.* – 1986. – **85**, N 9. – P. 5221 – 5227.