

УДК 538.911:538.915

**СТРУКТУРА И ЭЛЕКТРОННЫЕ СВОЙСТВА НИТРАТОВ МАГНИЯ И КАЛЬЦИЯ И ИХ КРИСТАЛЛОГИДРАТОВ ИЗ ПЕРВЫХ ПРИНЦИПОВ****Ю.Н. Журавлёв, Д.В. Корабельников***Кемеровский государственный университет, Россия*

E-mail: zhur@kemsu.ru

*Статья поступила 27 июня 2016 г.*

В рамках теории функционала плотности гибридным функционалом в базе локализованных атомных орбиталей с помощью программного кода CRYSTAL14 проведено исследование кристаллической структуры и электронных свойств нитратов магния, кальция, гексагидрата нитрата магния и тетрагидрата нитрата кальция. Вычислены параметры атомной структуры, атомные заряды, заселенности связей, энергетическое и пространственное распределение электронов. Показана преимущественно электростатическая природа взаимодействия нитрогрупп и молекул воды. В спектре плотности состояний кристаллогидратов по сравнению с нитратами имеются дополнительные полосы, обусловленные наличием воды. В спектрах незанятых состояний наблюдается разрыв: ширина анионной запрещенной зоны ~6,5 эВ, а катионной ~8,8 эВ.

DOI: 10.15372/JSC20170401

**Ключевые слова:** гексагидрат, тетрагидрат, нитрат, магний, кальций, кристаллическая структура, упругие постоянные, химическая связь, заряд, плотность электронных состояний.

**ВВЕДЕНИЕ**

Нитрат магния ( $Mg(NO_3)_2$ , MN) представляет собой бесцветный гигроскопичный кристалл, который используется в пиротехнике, в производстве концентрированной азотной кислоты, а также для облегчения нанесения покрытий и зернение в производстве нитрата аммония. В воздухе он быстро образует гексагидрат нитрата магния ( $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ , MNH), встречающийся в природе в виде минерального нитромагнезита. Недавно были синтезированы с помощью золь-гель метода [ 1 ] композитные твердые электролиты в системе  $(1-x)Mg(NO_3)_2 - xAl_2O_3$  с  $x = 0,0—0,5$ . Структурный анализ композитных образцов показал превращение кристаллического гексагидрата нитрата магния в аморфные нитрат и оксид магния [ 2 ]. При комнатной температуре из-за присутствия MgO композиционные образцы с  $x = 0,1$  и  $0,2$  проявляли высокую ионную проводимость, и это открытие предлагает привлекательное будущее композитным электролитам на основе магния для создания аккумуляторных батарей.

Нитрат кальция ( $Ca(NO_3)_2$ , CN) также сильно гигроскопичен, поэтому его хранят без доступа влаги. CN в основном используется в качестве компонента при производстве удобрений, но есть и другие приложения, например во взрывчатых веществах и пиротехнике, где он дает пламя красного цвета. Обычно встречается в виде тетрагидрата нитрата кальция ( $Ca(NO_3)_2 \times 4H_2O$ , CNH). В настоящее время активно изучается триглицинат нитрата кальция — полуорганический нелинейный оптический кристалл (NLO) [ 3 ]. Кристаллы NLO сохраняют достоин-

ства органических и неорганических материалов, такие как гибкость органических и хорошую твердость неорганических материалов.

Нитраты щелочноземельных металлов при нагревании разлагаются на соответствующие твердые (s) оксиды, газообразные (g) двуокись азота и кислород:



Для нитрата кальция, например, требуется 369 кДж/моль. Кристаллический  $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  также при нагревании разлагается [ 4 ]:



Термодинамические свойства нитратов можно найти в справочнике [ 5 ], кристаллогидратов в [ 6 ], а параметры разложения в [ 7, 8 ].

Безводные нитраты имеют кубическую структуру с пространственной группой симметрии  $Pa\bar{3}$  и четырьмя формульными единицами  $Z$  в элементарной ячейке. Постоянная решетки в нитрате магния  $a = 7,48 \text{ \AA}$ , нитрате кальция —  $7,6 \text{ \AA}$  [ 9 ]. Гексагидрат нитрата магния имеет моноклинную структуру с пространственной группой  $P2_1/c$  и  $Z = 2$  [ 10, 11 ], тогда как в ячейке тетрагидрата нитрата кальция содержатся четыре формульные единицы [ 12 ]. Кристаллическую структуру MNH уточняли в [ 13 ], где исследования были проведены с помощью терагерцовой спектроскопии и твердотельного моделирования методами теории функционала плотности с включением полуэмпирических дисперсионных поправок. Было показано, что, несмотря на то, что дисперсионные силы, безусловно, присутствуют в MNH, электростатические силы явно преобладают в межмолекулярных взаимодействиях и регулируют его кристаллическую структуру и динамику.

Электронные свойства нитратов магния и кальция ранее экспериментальными и теоретическими методами детально не исследовались. Традиционными являются методы ИК и КР спектроскопии, и соответствующие данные можно найти в [ 14, 15 ]. В работе [ 15 ] методами спонтанной КР спектроскопии на примере  $M(NO_3)_2 \cdot nH_2O$  ( $M = Mg, Ca$ ;  $n = 4, 6$ ) исследовались изменения в структуре и симметрии полиатомного иона и кристаллической решетки от числа молекул воды в элементарной ячейке. Электронные свойства нитратов щелочных металлов изучались нами ранее теоретическими методами [ 16, 17 ]. Отмечено, что для их зонной структуры характерно наличие практически плоских валентных зон и незанятых зон локализованных анионных возбуждений. Эти анионные зоны молекулярного характера отделены энергетическим промежутком от последующих незанятых зон. Из первых принципов было установлено, что имеет место ковалентная связь внутри нитрат-анионов и ионная связь между катионами и анионами.

В настоящей работе методами теории функционала плотности из первых принципов исследуется кристаллическая структура, распределение электронного заряда, энергетический электронный спектр и плотность состояний для нитратов магния и кальция и их кристаллогидратов.

#### МЕТОД РАСЧЕТА

Для теоретического исследования нитратов щелочноземельных металлов и их кристаллогидратов с их комплексным характером химической связи целесообразно использовать классический метод Хартри—Фока (HF) и методы теории функционала плотности (DFT), которые хорошо сочетаются в пакете прикладных программ CRYSTAL14 [ 18 ]. В качестве базиса используются наборы локализованных функций гауссова типа (GTF), а обменно-корреляционный DFT функционал в обобщенно-градиентном приближении выбирается в PBE форме [ 19 ]. Гибридная версия PBE обменно-корреляционного функционала с 25%-й гибридизацией HF обмена известна как PBE0 функционал [ 20 ], который и применялся в настоящих расчетах. Сходимость по энергии при самосогласовании была установлена на значение  $10^{-9}$  ат. ед. энергии (1 ат. ед. = 27,21 эВ) для всех процедур, в том числе оптимизации геометрии. Обратное пространство дискретизируется с использованием Monkhorst—Pack сетки с 64 независимыми  $k$ -точками в неприводимой части зоны Бриллюэна. Полную оптимизацию геометрии кристаллической решетки

ки, вычисление упругих постоянных проводили с помощью стандартных процедур пакета CRYSTAL14 с параметрами по умолчанию. Пороги контроля точности кулоновской и HF обменной серии установлены как 7, 7, 7, 7, 30 [18].

Выбор базисного набора важен, поскольку его неполнота может привести к известной ошибке суперпозиции базисных наборов. В настоящих расчетах были использованы базисные наборы для атомов азота, кислорода, магния и кальция [21]. Для азота, кислорода и магния это полноэлектронный набор, кальция — RSC псевдопотенциальный. Для атома кислорода  $(1s)^2$  остовная и  $(2sp)^6$  валентная оболочки описываются 6 и 3 GTF соответственно, две виртуальные  $(sp)^0$  и две  $(d)^0$ , каждая по одной GTF. Для атома азота включены 3 виртуальные оболочки и общее число GTF равно 12, атома магния — 22 и кальция — 16. Для атома водорода применен трехоболочечный набор с  $(sp)^0$  и  $(d)^0$  диффузными орбиталями [22].

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Определение кристаллической структуры соединений — начальный этап исследования их физических свойств первопринципными методами. Зачастую параметры структуры: постоянные решетки, межатомные расстояния, — являются единственными, надежно и с достаточно высокой точностью определенными экспериментально. Полная оптимизация геометрии позволяет установить корректность и точность используемого теоретического подхода.

Надежные экспериментальные данные по структуре нитратов магния и кальция отсутствуют. Это связано с тем, что при обычных условиях они существуют в виде кристаллогидратов. В табл. 1 приведены первопринципные расчеты параметров их структуры: постоянные решетки и координаты атомов в элементарной ячейке.

На рис. 1 приведена элементарная ячейка нитратов магния и кальция. Каждый атом кальция в CN окружен 12 атомами кислорода: по 6 на расстояниях 2,5445 и 2,8515 Å.

Таким образом, имеет место бидентатный тип соединения атома металла М с нитрогруппой  $\text{NO}_3^-$ . Расстояние между атомами М и  $\text{NO}_3^-$  составляет 3,0939 Å, а между двумя нитрогруппами 4,0838 Å. В самом нитрат-ионе длины связей N—O и O—O равны 1,2414 и 2,1502 Å соответственно.

Структура кристаллогидратов значительно сложнее (рис. 2). В табл. 2 приведены экспериментальные и теоретические значения параметров элементарной ячейки MNH и CNH. В работе [11] параметры кристаллической решетки MNH измерены при 173 К, а в [13] — 97 К. Теоретическому расчету отвечает температура 0 К.

В структуре MNH каждый атом магния окружен шестью атомами кислорода, но в отличие от нитрата они принадлежат не нитрат-иону, а молекулам воды и отстоят попарно на расстояниях 2,0645 (молекула I), 2,0652 (II), 2,0742 Å (III), углы в молекулах воды I—III равны 108,29, 108,95 и 106,49° соответственно, а длины связей O—H в них изменяются в интервале от 0,9629

Т а б л и ц а 1

*Предсказанные параметры кристаллической структуры: период решетки  $a$  и позиции атомов в элементарной ячейке  $x/a$ ,  $y/a$ ,  $z/a$  нитратов магния и кальция*

| Кристалл   | $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ | $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ |
|------------|----------------------------|----------------------------|
| $a$ , Å    | 7,1797                     | 7,5766                     |
| N: $x=y=z$ | 0,3616                     | 0,3382                     |
| O: $x$     | 0,2912                     | 0,2572                     |
| $y$        | 0,2893                     | 0,2861                     |
| $z$        | -0,4980                    | 0,4708                     |

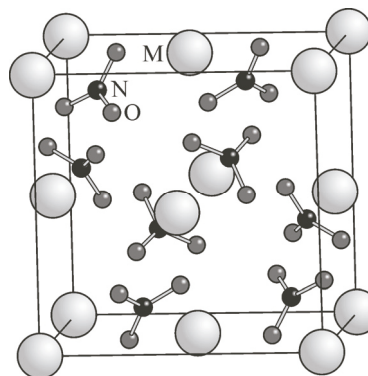


Рис. 1. Элементарная ячейка нитратов  $\text{M}(\text{NO}_3)_2$  (M = Mg, Ca)

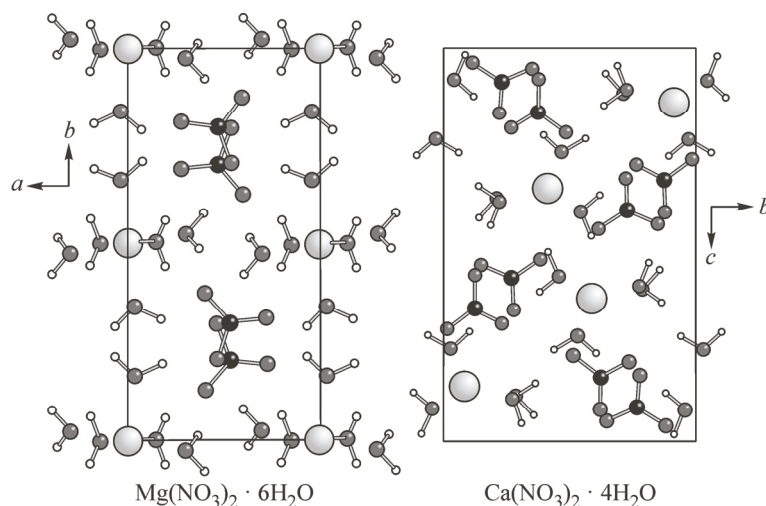


Рис. 2. Структура гидратов нитратов магния и кальция

Т а б л и ц а 2

Рассчитанные и экспериментальные значения параметров элементарной ячейки MNH и CNH

| Кристалл   | Метод        | $a$ , Å | $b$ , Å | $c$ , Å | $\beta$ , град. | $V$ , Å <sup>3</sup> |
|--|--------------|---------|---------|---------|-----------------|----------------------|
| $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | Эксп. [ 11 ] | 6,190   | 12,614  | 6,56    | 93,72           | 511,129              |
|  | Эксп. [ 13 ] | 6,2323  | 12,5320 | 6,5010  | 93,913          | 506,59               |
|  | Расчет       | 6,2047  | 12,2774 | 6,5799  | 95,876          | 498,611              |
| $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ | Эксп. [ 12 ] | 6,2786  | 9,1551  | 14,8999 | 106,22          | 822,4                |
|  | Расчет       | 6,0832  | 9,2457  | 14,9020 | 106,746         | 802,593              |

до 0,9748 Å. Эти значения превышают экспериментальные: 0,7683÷0,8468 Å. Полученные в [ 14 ] с помощью ВЗЛУР функционала O—H расстояния 0,9745÷0,9826 Å также выше измеренных. В нитрат-ионе атомы кислорода O располагаются на расстояниях 1,2379 (O1), 1,2437 (O2), 1,2468 Å (O3), экспериментальные значения: 1,2439, 1,2533, 1,2538 Å [ 13 ]. Минимальный угол между атомами кислорода и азота равен 119,43°, а кратчайшие расстояния между атомом кислорода (O3) нитрогруппы и водорода 1,7736 (HI) и 1,7945 Å (HII).

В CNH каждый атом кальция также окружен шестью атомами кислорода, из которых четыре относятся к молекулам воды, а два — к нитрогруппам. Две молекулы воды располагаются на расстояниях 2,3709 (I) и 2,3929 Å (II), а две другие на 2,4532 (III) и 2,4874 Å (IV). В отличие от MNH, нитрогруппы здесь занимают неэквивалентные кристаллографические положения и табл. 3 иллюстрирует межатомные расстояния в них. Длины связей O—H 0,9665 и 0,9681 Å в молекуле воды (I), 0,9619 и 0,9724 Å (II), 0,9657 и 0,9805 Å (III) и 0,9743 и 0,9829 Å (IV).

Т а б л и ц а 3

Межатомные расстояния  $l$  в тетрагидрате нитрата кальция

| $\text{NO}_3$ (1) | $l$ , Å | $\text{NO}_3$ (2) | $l$ , Å | $\text{NO}_3$ (1) | $l$ , Å | $\text{NO}_3$ (2) | $l$ , Å |
|-------------------|---------|-------------------|---------|-------------------|---------|-------------------|---------|
| N1—O11            | 1,2188  | N2—O21            | 1,2354  | O13—O11           | 2,1593  | O23—O21           | 2,1437  |
| N1—O12            | 1,2512  | N2—O22            | 1,2363  | O13—O12           | 2,1394  | O23—O22           | 2,1620  |
| N1—O13            | 1,2617  | N2—O23            | 1,2590  | O12—O22           | 2,1630  | O21—O22           | 2,1555  |
| O13—Ca            | 2,4513  | O23—Ca            | 2,5667  | O13—H(IV)         | 1,7141  | O21—H(I)          | 1,8967  |
| O23—Ca            | 2,6299  |                   | 2,5874  | O12—H(II)         | 1,8416  | O22—H(IV)         | 1,9074  |

Проведенная оптимизация геометрии кристаллической решетки в полной мере не доказывает существование кристалла. В этой процедуре используется полная энергия и ее первые производные. Механическая стабильность решетки обеспечивается особыми условиями, которым должны удовлетворять упругие постоянные, вычисляемые как вторая производная от энергии по соответствующим деформациям. Такая процедура реализована в программном коде CRYSTAL14.

Упругие постоянные  $C_{ij}$  в обозначениях Фойгта приведены в табл. 4.

Как следует из табл. 4, условия механической стабильности для кубических кристаллов  $C_{11} > 0$ ,  $C_{44} > 0$ ,  $C_{11} > C_{12}$ ,  $C_{11} + 2C_{12} > 0$  в нитратах выполняются. Следует отметить, что упругий фактор анизотропии, который определяется как  $A = ((2C_{44} + C_{12})/C_{11}) - 1$  для нитрата кальция, в отличие от магния, отрицателен, несмотря на схожесть их структур.

Микроскопические характеристики (пространственное распределение заряда и энергетический спектр электронов) определяют многие физико-химические свойства кристаллов. Распределение зарядов отвечает за химическую связь и, следовательно, за химические превращения веществ при внешних воздействиях. Энергетическое распределение — за физические свойства, например оптические.

На рис. 3 приведено распределение в нитрате кальция электронной плотности  $\rho$  и деформационной плотности  $\Delta\rho$ , которая получается вычитанием из  $\rho$  плотности свободных, невзаимодействующих атомов. Деформационная плотность лучшим образом раскрывает механизмы образования химической связи. Сплошные линии в  $\Delta\rho$  означают положительные значения равной плотности, пунктирные — отрицательные. Первые указывают на области натекания заряда, вторые — вытекания, обусловленного взаимодействием атомов в кристалле. Имеются общие линии равной плотности  $\rho$ , охватывающие атомы нитрогруппы и атомы металла, что является следствием перекрывания их электронных облаков.

Интегральной характеристикой распределения заряда является заселенность электронных оболочек атома  $P_A$  и заселенность перекрывания электронных оболочек соседних атомов  $P_{A-B}$ .

Разность между зарядом ядра  $Z_A$  и  $P_A$  есть эффективный заряд атома  $Z^*$ , который измеряется в единицах заряда электрона по модулю  $|e|$ , а  $P_{A-B}$  — в единицах заряда электрона  $e$  и характеризует силу химического связывания атомов А и В. Так, в нитрате кальция эффективный заряд атома металла 1,54  $|e|$ , атома азота 0,93 и кислорода  $-0,567 |e|$ . В нитрате магния  $Z^*$  металла 1,484, азота 0,911 и кислорода  $-0,551 |e|$ . Заселенность перекрывания электронных облаков атомов азота и кислорода  $P_{N-O}$  в CN составляет 0,295  $|e|$  против 0,288  $|e|$  в MN. Такие значения характерны для ковалентного типа химической связи. Наоборот, величина перекрывания атомов металла и ближайших атомов кислорода равна всего 0,027  $|e|$  в CN и 0,033  $|e|$  в MN, при том что расстояния Mg—O несколько больше, чем Ca—O.

Т а б л и ц а 4

Упругие постоянные  $C_{ij}$  для нитратов магния и кальция

| Кристалл                          | $C_{11}$ , ГПа | $C_{12}$ , ГПа | $C_{44}$ , ГПа |
|-----------------------------------|----------------|----------------|----------------|
| Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> | 81,86          | 66,09          | 17,53          |
| Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> | 41,81          | 25,24          | 6,72           |

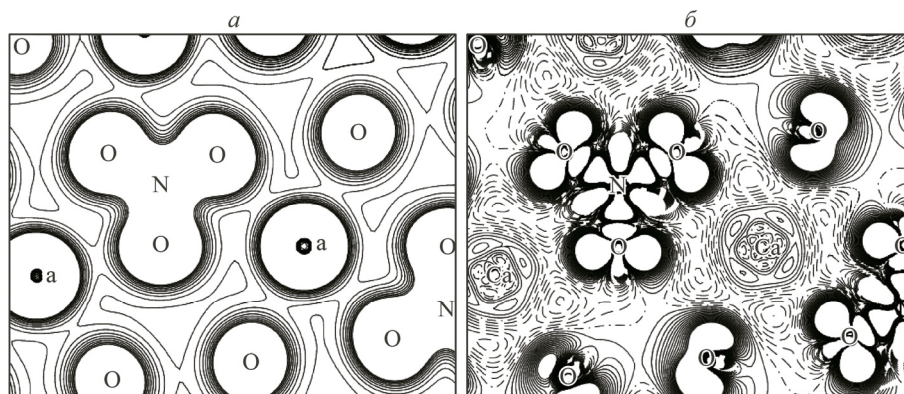


Рис. 3. Распределение электронной плотности (а) и деформационной плотности (б) в нитрате кальция

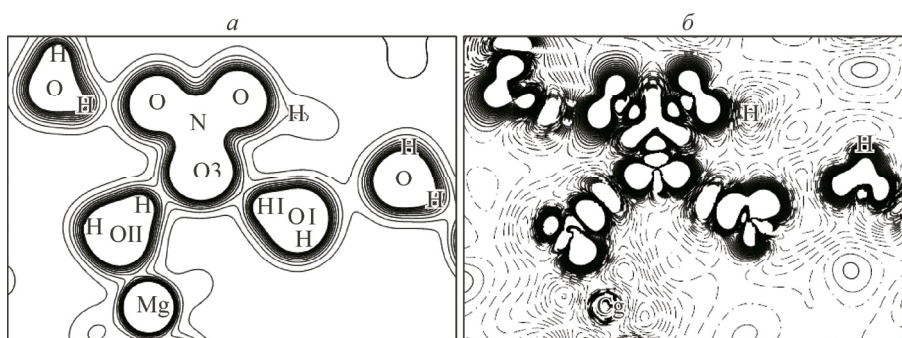


Рис. 4. Распределение электронной плотности (а) и деформационной плотности (б) в гексагидрате нитрата магния

На карте деформационной плотности видно, что заряд вытекает из областей, расположенных вдоль линии N—O за атомами кислорода (антисвязывающие области) и натекает на линию N—O (связывающие области). При этом на линии связи образуются максимумы  $\Delta\rho$ , что является характерным признаком ковалентной связи. Отрицательные области  $\Delta\rho$  имеются вблизи атома азота, и они ориентированы в направлении линии N—Ca. Характерная область положительных значений  $\Delta\rho$  в виде тора располагается за ядрами атомов кислорода.

В гексагидрате нитрата магния распределение заряда вблизи нитрат-иона принципиально не меняется (рис. 4). Заряд атома азота составляет 0,883  $|e|$ , что меньше, чем в нитрате магния. Заряды атомов кислорода в нитрогруппе различные, в порядке возрастания длины связи N—O они принимают значения  $-0,54$ ,  $-0,537$ ,  $-0,542$   $|e|$ . Заселенности перекрытия связи N—O также различные: 0,325, 0,285, 0,274  $|e|$ . Заряды атомов кислорода в молекулах воды уменьшаются по мере удаления от магния:  $-0,766$ ,  $-0,758$ ,  $-0,744$   $|e|$ . Такой же порядок имеет и заселенность перекрытия на линии Mg—O: 0,052, 0,039, 0,039  $|e|$ .

Заряд самого атома магния равен 1,632  $|e|$ , и это значительно больше, чем в нитрате. Заряд нитрат-иона равен  $-0,736$   $|e|$ , а суммарный заряд атомов в молекулах воды I—III практически близок к нулю и равен  $-0,032$ ,  $-0,024$ ,  $-0,024$   $|e|$  соответственно. Распределение электронной плотности на молекуле воды имеет грушевидный вид со смещением в сторону водорода ближайшего к атому O3 нитрогруппы, и соответствующие расстояния O3—H1 равны 1,774 и O3—HII 1,854 Å. При этом расстояние OI—H1 равно 0,975 Å, что больше, чем для второго атома водорода (0,972 Å). Соответственно, заселенность перекрытия меньше: 0,282, 0,290  $|e|$ . То же наблюдается и в молекуле воды II. Заряд атома O3 уменьшился по сравнению с MN за счет перекрытия электронных облаков с атомами водорода:  $P_{O3-H1} = 0,04$   $|e|$ ,  $P_{O3-HII} = 0,035$   $|e|$ , что, в свою очередь, привело к разным зарядам атомов H1 (0,365  $|e|$ ) и HII (0,369  $|e|$ ). Таким образом, в MNH взаимодействие нитрогрупп с водой имеет электростатический характер.

В CNH заряд атома кальция равен 1,458  $|e|$ . В отличие от MNH он окружен четырьмя молекулами воды, в которых заряды атомов кислорода для первой пары молекул равны  $-0,705$   $|e|$ , для второй пары  $-0,72$  и  $-0,726$   $|e|$ , а заселенности перекрытия электронных оболочек атомов Ca и O в порядке возрастания межатомных расстояний 0,048, 0,035, 0,038 и 0,047  $|e|$ . Суммарный заряд молекул воды I—IV равен 0,014, 0,017, 0,025, 0,028  $|e|$  соответственно, и он возрастает по мере удаления молекулы от металла. Заряд атомов азота в первой нитрогруппе равен 0,872 и второй 0,875  $|e|$ , а заряды атомов кислорода O11—O13 соответственно  $-0,501$ ,  $-0,56$ ,  $-0,593$   $|e|$ , O21—O23:  $-0,514$ ,  $-0,525$ ,  $-0,597$   $|e|$ . В целом, нитрогруппы имеют отрицательный заряд, а связь между ними и катионом металла носит ионный характер. Для самой короткой связи N1—O11 заселенность перекрытия составляет 0,362  $|e|$  и далее убывает с расстоянием как 0,273, 0,264  $|e|$ . Во второй нитрогруппе соответственно 0,305, 0,304, 0,295  $|e|$ . Наблюдается также перекрытие электронных оболочек атома O13 и атома HIV с заселенностью 0,039  $|e|$  и атома O12 с HII с заселенностью 0,036  $|e|$ . Механизм взаимодействия нитрогрупп с молекулами воды аналогичен MNH.

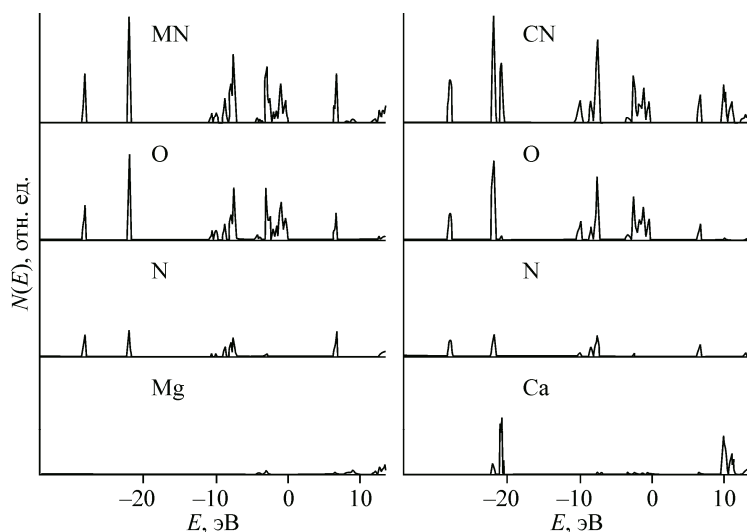


Рис. 5. Энергетическое распределение плотности электронных состояний  $N(E)$  в нитратах магния, кальция (MN, CN): полной (сверху) и парциальной от атомов кислорода, азота, магния и кальция

Рассмотрим теперь энергетическое распределение электронов в нитратах. Самые нижние, остовные состояния в CN  $1s$ -состояния кислорода ( $O_{1s}$ ) с энергией  $-529$  эВ ( $-528,7$  эВ в MN) и  $N_{1s}$   $-404,6$  эВ ( $-404,1$  эВ). В гексагидрате нитрата магния атомы кислорода в нитрогруппе находятся в разных зарядовых состояниях, что приводит к расщеплению  $O_{1s}$  уровней:  $-531,16$ ,  $-531,15$ ,  $-531,07$  эВ. Для атомов кислорода из молекул воды также будут наблюдаться три линии:  $-530,17$ ,  $-530,16$ ,  $-530,14$  эВ. Линия  $N_{1s}$  также сместится по отношению к нитратной и ее значение  $-406,82$  эВ. В CaNH две неэквивалентные нитрогруппы, поэтому будет шесть неэквивалентных значений  $O_{1s}$  энергий, и они будут находиться в интервале от  $-530,65$  до  $-530,11$  эВ, тогда как для воды от  $529,83$  до  $529,5$  эВ. Также будут и две остовные линии азота:  $-406,24$  и  $-406,10$  эВ.

Энергетический спектр электронов в валентной области нитратов представляет собой чередование узких разрешенных и широких запрещенных зон. На рис. 5 приведены спектры плотности электронных состояний MN, CN и парциальные вклады от состояний атомов кислорода, азота, магния и кальция. Энергия верхних занятых состояний положена равной нулю. Самая нижняя полоса  $N(E)$  CN в области  $-27,9$  эВ имеет ширину всего  $0,12$  эВ и образована  $s$ -гибридными состояниями кислорода (60 % вклада) и азота. В образовании следующей полосы принимает участие помимо  $s$ -состояния кислорода (75 %) и азота еще и  $p$ -состояние кальция (5 %). Двум этим группам энергетических зон отвечают состояния электронов, которые пространственно обеспечивают перекрывание оболочек атомов азота и кислорода, и для них  $P_{N-O}$  равно  $0,251 |e|$ . Полоса при  $-20,5$  эВ обусловлена  $p$ -состояниями кальция, и в MN она, естественно, отсутствует. Области энергетического спектра в интервале  $-9,6$  ÷  $-6,9$  эВ отвечают гибридованные  $p$ -состояния кислорода и азота, причем кристаллические орбитали нижней являются несвязывающими по отношению к связи N—O (заселенность перекрывания  $-0,083 |e|$ ), а верхняя — связывающая ( $0,079 |e|$ ). Верхняя валентная зона в нитрате кальция имеет ширину  $3,26$  эВ ( $4,33$  эВ в MN), образована преимущественно  $p$ -состояниями кислорода, волновые функции которых ориентированы перпендикулярно линии связи N—O. В плотности состояний ей отвечает несколько максимумов. Самые нижние состояния отвечают за связь Ca—O ( $P_{Ca-O} = 0,019 |e|$ ), средняя область — за связь N—O ( $0,037 |e|$ ) и антисвязь O—O ( $-0,053 |e|$ ).

Самая верхняя валентная область отделена запрещенным участком энергий в  $0,08$  эВ от предыдущих, и ее кристаллические орбитали являются исключительно антисвязывающими. Вершина валентной зоны приходится на точку  $\Gamma$  (центр зоны Бриллюэна). В зоне незанятых

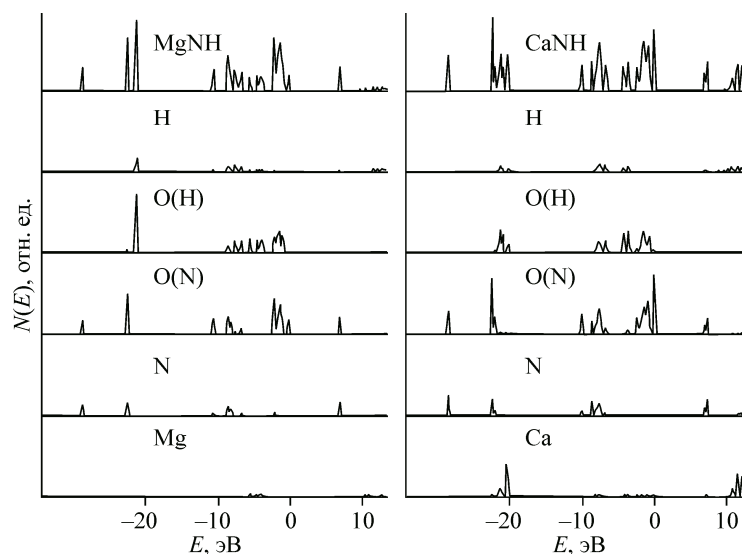


Рис. 6. Распределение плотности энергетических состояний  $N(E)$  в  $\text{MgNH}$  и  $\text{CaNH}$ : полной (сверху) и парциальной от атомов водорода, кислорода из молекул воды  $\text{O(H)}$ , кислорода из нитрогруппы  $\text{O(N)}$ , азота, магния и кальция

состояний имеется разрыв в спектре энергий. Нижняя незанятая зона, ширина которой составляет 0,33 эВ, образована на 40 % из  $p$ -состояний азота и 57 %  $p$ -состояний кислорода. Это так называемая анионная зона проводимости, существование которой ранее было обнаружено в других оксианионных кристаллах [23]. Ширина анионной запрещенной зоны  $E_g^a$  в нитрате кальция составляет 6,68 эВ. В нитрате магния незанятая зона расщепляется на две подзоны, запрещенная щель между ними составляет 0,05 эВ. Ширина первой анионной зоны составляет 6,42 эВ и второй 6,70 эВ. Непрерывная зона проводимости располагается выше локализованной анионной и ее дно образовано  $s$ -состояниями катиона. Ширина катионной зоны проводимости составляет 9,92 эВ (7,77 эВ в MN).

На рис. 6 приведено энергетическое распределение полной и парциальной (учитывает вклад атомов одного сорта) плотности электронных состояний  $N(E)$  в гексагидрате нитрата магния и тетрагидрате нитрата кальция. Здесь  $\text{O(N)}$  обозначает вклад от атомов кислорода нитрогруппы, а  $\text{O(H)}$  — атомов кислорода из молекул воды.

Две нижние полосы в области  $-28,8$  и  $-23,3$  эВ для MNH образованы  $s$ -состояниями азота и кислорода нитрогрупп, и они на 80 % обеспечивают химическую связь  $\text{N—O}$  в нитрогруппе. В этой же энергетической области находятся  $s$ -гибридизованные состояния атомов кислорода и водорода, которые на 40 % обеспечивают связь в молекуле воды. Далее следуют две зоны  $p$ -гибридных состояний кислорода и азота, в которых нижняя является антисвязывающей, а верхняя связывающей по отношению к  $\text{N—O}$ . На эту же энергетическую область накладываются состояния кислорода и водорода из молекул воды, но они образуют две отдельные полосы, из которых нижняя как раз отвечает за связь  $\text{O—H}$  ( $P_{\text{O—H}} = 0,119 |e|$ ), а вторая, более широкая в  $N(E)$  — за  $\text{Mg—O}$  ( $P_{\text{O—H}} = 0,015 |e|$ ). В верхней валентной области выделяются две полосы: нижняя шириной 1,66 и верхняя 0,24 эВ. Определяющий вклад в их формирование вносят атомы кислорода. Отделенную запрещенным участком в 0,44 эВ верхнюю валентную зону, как и в нитратах, образуют  $p$ -состояния кислорода из нитрогрупп.

Ширина анионной запрещенной зоны равна 6,55 эВ. Нижняя незанятая зона анионной природы имеет ширину 0,21 эВ. Она, как и в MN, CN формируется  $p$ -состояниями азота и  $p$ -состояниями кислорода. Далее следует непрерывная зона незанятых состояний с минимумом в точке Г. В отличие от валентных зон она является дисперсной, поэтому в плотности состояний ее вклад



незначителен. Нижняя ее часть на 80 % формируется состояниями водорода, а также магния и азота, поэтому ее следует именовать катионной. Ширина катионной запрещенной зоны составляет 8,33 эВ.

В тетрагидрате нитрата кальция число нижних валентных полос  $N(E)$  увеличивается из-за присутствия в этой области  $p$ -состояний кальция, которые слабо гибридизуются с  $s$ -состоянием кислорода. В средней части валентной зоны присутствуют  $p$ -гибридизованные состояния азота и кислорода как от нитрогрупп, так и воды. Особый интерес представляет устройство верхних валентных и нижних незанятых энергетических зон. Нижняя ее часть шириной 2,1 эВ, как и в MNH, построена из  $p$ -состояний кислорода нитрогрупп и воды. Далее на расстоянии 0,3 эВ располагается вторая подзона шириной всего 0,07 эВ, образованная  $p$ -состояниями кислорода второй нитрогруппы, и на удалении 0,05 эВ самая верхняя валентная подзона шириной всего 0,1 эВ, образованная  $p$ -состояниями атомов кислорода, но уже из первой нитрогруппы.

Нижняя незанятая зона отстоит от верхней валентной на расстоянии 6,53 эВ, имеет ширину 0,25 эВ и образована преимущественно  $p$ -состояниями азота и кислорода второй нитрогруппы. Выше по энергии на 0,09 эВ отстоит вторая незанятая зона, которая имеет ширину 0,14 эВ и образована преимущественно  $p$ -состояниями азота и кислорода первой нитрогруппы. Собственно непрерывная зона проводимости образована на 80 % состояниями водорода, 15 % металла и небольшим вкладом азота. Ширина запрещенной катионной зоны 8,35 эВ. Таким образом, в тетрагидриде нитрата кальция при возбуждении с энергией 6,5 эВ (627 кДж) должен наблюдаться электронный перенос между молекулярными анионами с образованием неустойчивых радикалов  $\text{NO}_3^0$  и  $\text{NO}_3^{2-}$  с последующим их распадом до нитрита и пероксинитрита [ 24 ].

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В рамках теории функционала плотности гибридным функционалом PBE0 выполнено исследование кристаллической структуры и электронных свойств нитратов магния и кальция, гексагидрата нитрата магния и тетрагидрата нитрата кальция. Для нитратов впервые из первых принципов определены постоянные кубической решетки и позиции атомов в элементарной ячейке. Для кристаллогидратов отклонение рассчитанных параметров моноклинной решетки от экспериментальных не превышает 2 %. В структуре гексагидрата, в отличие от нитрата магния, каждый атом металла окружен шестью атомами кислорода из трех неэквивалентных в кристаллографическом отношении молекул воды, тогда как в тетрагидрате четырьмя атомами кислорода из молекул воды и двумя атомами кислорода из двух неэквивалентных нитрогрупп. Такое кристаллическое строение находит свое отражение в электронных свойствах. Рассчитанный по схеме Малликена эффективный заряд магния в нитрате в единицах заряда электрона равен +1,48 и в гексагидрате он увеличивается до +1,54 за счет того, что заряд каждой молекулы воды в среднем равен -0,02. В тетрагидрате заряд кальция равен 1,46, что на 0,07 меньше, чем в нитрате. Средний заряд каждой из четырех молекул воды положительный и равен примерно 0,02. Заряд нитрогруппы в нитрате магния равен -0,74, нитрате кальция -0,77, и в кристаллогидратах он практически не изменяется. В энергетическом спектре электронов в кристаллогидратах появляются дополнительные по отношению к нитратам зоны, образованные кислородными состояниями молекул воды. Структура спектра плотности электронных состояний верхней валентной области в гексагидрате и тетрагидрате различается, несмотря на то, что в том и другом случае она имеет кислородную природу. В спектре незаполненных состояний имеется разрыв с обособлением анионной зоны, отстоящей на 6,5 эВ от верхней валентной. Ширина катионной запрещенной зоны в нитратах магния и кальция составляет 7,8 и 9,9 эВ соответственно, а в их кристаллогидратах 8,3 эВ.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках контракта № 15.3487.2017.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Sulaiman M., Dzulkarnain N.A., Rahman A. et al.* // *Solid State Sci.* – **14**. – 2012. – P. 127.
2. *Sulaiman M., Rahman A., Mohamed N.* // *Int. J. Electrochem. Sci.* – **8**. – 2013. – P. 6647.
3. *Peter M., Ramasamy P.* // *Adv. Mater. Lett.* – **7**. – 2016. – P. 83.
4. *Morales A., Lopez T., Gomez R.* // *J. Solid State Chem.* – **115**. – 1995. – P. 411.
5. *Patnaik P.* *Handbook of inorganic chemicals.* – McGraw-Hill Companies, 2003.
6. *Sadovska G., Honcova P., Pilar R. et al.* // *J. Therm. Anal. Calorim.* – **124**. – 2016. – P. 539.
7. *Stren K.H.* // *J. Phys. Chem. Ref. Data.* – **1**. – 1972. – P. 747.
8. *Brockner W., Ehrhardt C., Gjikaj M.* // *Therm. Acta.* – **456**. – 2007. – P. 64.
9. *Wyckoff R.W.G.* *Structure of Crystals.* – New York: Chemical Catalog Company INC, 1931.
10. *Braibanti A., Tiripicchio A., Lanfredi A.M. et al.* // *Acta Cryst. B.* – **35**. – 1979. – P. 354.
11. *Schefer J., Grube M.* // *Mater. Res. Bullet.* – **30**. – 1995. – P. 1235.
12. *Leclaire A., Monier J.* // *Acta Cryst. B.* – **33**. – 1977. – P. 1861.
13. *Witko E.M., Buchanan W.D., Korter T.M.* // *Inorg. Chim. Acta.* – **389**. – 2012. – P. 176.
14. *Miller F.A., Wilkins C.H.* // *Analyt. Chem.* – **24**. – 1952. – P. 1253.
15. *Kondilenko I.I., Korotkov P.A., Golubeva N.G.* // *Zhurnal Prikladnoi Spektroskopii.* – **20**. – 1974. – P. 1028.
16. *Журавлёв Ю.Н., Поплавной А.С.* // *Журн. структур. химии.* – 2003. – **44**, № 2. – С. 216.
17. *Журавлёв Ю.Н., Корабельников Д.В.* // *Журн. структур. химии.* – 2009. – **50**, № 6. – С. 1070.
18. *Dovesi R., Saunders V.R., Roetti C. et al.* *CRYSTAL14 User's Manual.* – Torino: University of Torino, 2014.
19. *Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M.* // *Phys. Rev. Lett.* – 1996. – **77**. – P. 3865.
20. *Adamo C., Barone V.* // *J. Chem. Phys.* – 1999. – **110**. – P. 6158.
21. *Heyd J., Peralta J.E., Scuseria G.E.* // *J. Chem. Phys.* – 2005. – **123**. – P. 174101.
22. *Gatti C., Saunders V.R., Roetti C.* // *J. Chem. Phys.* – 1994. – **101**. – P. 10686.
23. *Zhuravlev Yu.N., Poplavnoi A.S.* // *Rus. Phys. J.* – 2001. – **44**. – P. 391.
24. *Дягилева Е.П., Миклин М.Б., Ананьев В.А.* // *Ползун. Вестник.* – 2014. – № 3. – С. 58.