

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 (М) и кислорода (О) (табл. 1). Например, в Na_2SO_4 содержатся по две неэквивалентные подрешетки натрия и кислорода, так что разница расстояний (R) до центрального атома (А) 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	$R_{\text{A-O}}$	—	1,2514	—	—	1,4685	1,4488
		—	—	—	—	1,4786	1,4300
		—	—	—	—	1,4693	1,4367
	$R_{\text{A-M}}$	—	2,9910	—	—	1,4713	—
		—	—	—	—	2,9431	3,2225
		—	—	—	—	2,9271	—
Na	$R_{\text{A-O}}$	1,2554	1,2675	1,5047	1,4848	1,4821	1,4322
		—	—	—	—	1,4656	1,4372
		—	—	—	—	1,4656	1,4372
	$R_{\text{A-M}}$	2,5703	3,2470	3,3281	3,3524	3,5751	3,2330
		—	—	3,7438	—	—	—
		—	—	3,0504	—	—	3,0484
K	$R_{\text{A-O}}$	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
	$R_{\text{A-M}}$	2,8831	3,2630	3,6465	3,5729	3,0833	3,5784
		—	—	4,0652	3,6213	—	—
		—	—	3,4220	—	3,2146	—

Оптимизированные структурно-энергетические параметры анионов

Анион	NO_2^-, C_{2v}	NO_3^-, D_{3h}	SO_3^{2-}, C_{3v}	ClO_3^-, C_{3v}	SO_4^{2-}, T_d	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 NaClO_3 переоценка постоянной решетки Δa 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 ΔQ 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 (ΔQ), определенный как разница между Малликеновской заселенностью электронных оболочек и зарядом ядра. Так, для Na_2SO_4 различия в избыточных зарядах неэквивалентных атомов натрия (ΔQ_{M}) и кислорода (ΔQ_{O}) составляют $0,033|e|$, а заряд центрального атома серы (ΔQ_{A}) равен $+1,625|e|$. В Li_2SO_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 KNO_2 разница избыточных зарядов неэквивалентных атомов кислорода имеет наименьшее значение $\sim 10^{-4}|e|$, тогда как в K_2SO_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 ₂	NO ₃	SO ₃	ClO ₃	SO ₄	ClO ₄
Li	ΔQ_M	—	+0,547	—	—	+0,609 +0,614	+0,647
	ΔQ_A	—	+0,575	—	—	+1,751	+1,876
	ΔQ_O	—	-0,374	—	—	-0,734 -0,749 -0,757 -0,736	-0,646 -0,630 -0,617
Na	ΔQ_M	+0,748	+0,760	+0,753 +0,730 +0,764	+0,771	+0,769 +0,802	+0,814
	ΔQ_A	+0,228	+0,529	+1,122	+1,430	+1,625	+1,805
	ΔQ_O	-0,488	-0,430	-0,876	-0,734	-0,815 -0,782	-0,659 -0,650
K	ΔQ_M	+0,789	+0,800	+0,778 +0,769 +0,791	+0,796	+0,819 +0,798	+0,835
	ΔQ_A	+0,203	+0,516	+1,069	+1,409	+1,673	+1,784
	ΔQ_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

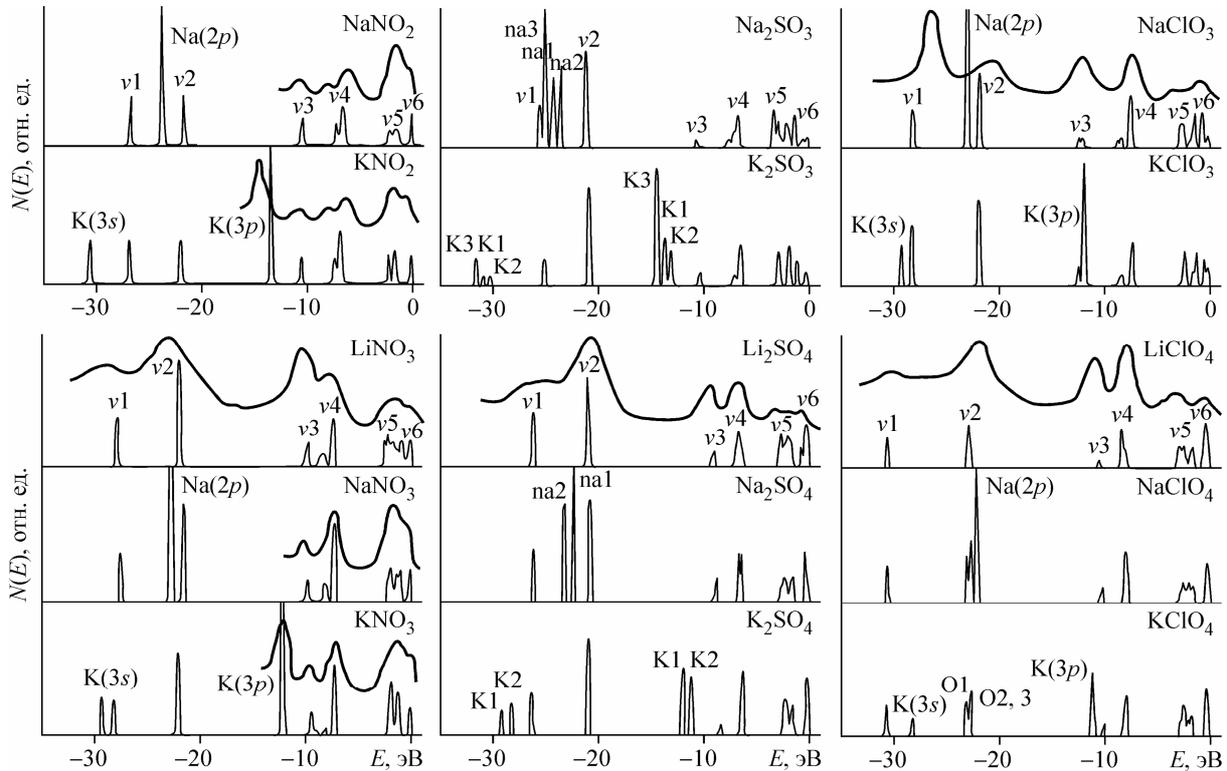
Для центрального атома аниона в анионных рядах с увеличением ионного радиуса катиона избыточный заряд ΔQ_A всюду (за исключением SO₄) уменьшается, тогда как с увеличением числа атомов кислорода в катионных рядах он увеличивается. В ряду каждого аниона избыточный заряд кислорода увеличивается с увеличением 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÷+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(2*p*), а 3*s*- и 3*p*- калия — K(3*s*) и K(3*p*) соответственно. Остовные 1*s*-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 NaNO_2 нижние валентные состояния, отвечающие полосе $v1$, имеют парциальный вклад кислорода (Q_O) $0,589|e|$ и $0,813|e|$ азота (Q_A). Полосе $v2$ 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 $v3$ и $v4$ формируется p -состояниями кислорода и азота, парциальные вклады которых равны $0,678$, $0,613|e|$ и $1,811$, $2,309|e|$ соответственно. Полоса $N(E)$ $v4$ расщеплена, и два максимума отстоят на $0,7$ эВ, что проявляется в спектре УФЭС [7]. Верхняя валентная область $v5$, $v6$ 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 $v1$ — $v6$ практически не отличаются от соответствующих в 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, $v3$ и $v4$, однако расщепление последней является малозаметным.

В нитратах, в отличие от нитритов, парциальный вклад кислорода для верхней полосы $v6$ является преобладающим, а заряд центрального атома перераспределяется между нижними полосами $v1$ — $v5$. В NaNO_3 $\text{Na}(2p)$ -состояния имеют энергию -23 эВ, а в 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 Na_2SO_3 для нижнего валентного состояния ν_1 вклад кислорода равен $0,392|e|$ и серы $0,566|e|$. ν_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 $	ν_1	ν_2	ν_3	ν_4	ν_5	ν_6	
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	
NO_3	Li		0,572	0,866	0,655	1,780	1,984	0,600	
		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	
			0,929	0,904	1,585	0,872	0,163	0,000	
SO_3	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	
	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	
			0,667	0,439	0,837	2,022	0,358	0,544	
ClO_3	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	
			0,954	0,658	0,894	2,291	0,358	0,397	
	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	
			0,958	0,702	1,011	2,213	0,347	0,356	
SO_4	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	
			0,702	0,760	0,421	1,634	0,712	0,016	
			0,329	1,282	0,365	1,049	2,278	1,430	
			0,297	1,319	0,370	0,997	2,147	1,618	
	Li		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
		K		0,325	1,249	0,364	1,085	2,077	1,655
			Q_A	0,704	0,776	0,386	1,630	0,712	0,006
ClO_4	K	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	
			0,325	1,286	0,348	1,048	2,273	1,461	
			0,961	1,277	0,369	1,753	0,745	0,014	
			0,242	1,199	0,442	0,963	2,521	1,280	
			0,272	1,163	0,382	1,062	2,153	1,599	
	Li		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
		K		0,254	1,147	0,404	1,044	2,310	1,464
			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 Na_2SO_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 Li_2SO_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 Li_2SO_4 . В Na_2SO_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 KClO_4 неэквивалентность атомов кислорода приводит к расщеплению полосы $\nu 2$, так что энергетический интервал между максимумами $N(E)$ $O1$ и $O2,3$ 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. Preobrajzski 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
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.