

ЭЛЕКТРОННО-ЭНЕРГЕТИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ НИТРАТОВ. ОБЗОР
М. Б. Миклин

ELECTRON ENERGY STRUCTURE OF CRYSTALLINE ALKALI NITRATES. A REVIEW
M. B. Miklin

Работа выполнена при поддержке государственного задания № 2014/64.

Обзор посвящен оптическим свойствам кристаллических нитратов щелочных металлов в ультрафиолетовом диапазоне. Рассмотрена симметрия электронных переходов и их отнесение к полосам поглощения в спектрах нитратов. Представлена энергетическая диаграмма электронных уровней в кристаллическом нитрате натрия.

The optical properties of crystalline alkali nitrates in the ultraviolet range are discussed. The symmetry of the electronic transitions and their assignment to the absorption bands is considered in the spectra of alkali nitrates. The energy diagram of the electronic levels is presented for the sodium nitrate crystal.

Ключевые слова: нитрат, оптический спектр, электронный переход.

Keywords: alkali nitrates, optical spectrum, electronic transition.

Введение

Изучение механизмов твердофазного разложения различных веществ и материалов, в том числе при воздействии света и ионизирующего излучения, является одним из важных направлений развития физической химии. Для объяснения процессов фоторазложения ионно-молекулярных кристаллов, таких как нитраты металлов, необходимо учитывать их особенности, такие как структура энергетических зон. Проблема идентификации и путей релаксации электронных возбуждений является также актуальной фундаментальной проблемой химии высоких энергий.

Для рассмотрения химических процессов происходящих при фотолизе кристаллических нитратов, необходимо знать какие электронно-возбужденные состояния могут генерироваться при воздействии ультрафиолетового света. Природа возникающих электронных возбуждений определяется энергетической структурой занятых и свободных состояний, а также энергией воздействующего излучения.

В представленном обзоре рассматриваются свойства нитрат-иона связанные с электронно-энергетической структурой кристаллических нитратов щелочных металлов.

Молекулярные орбитали NO₃⁻

Впервые молекулярные орбитали свободных молекул АВ₃, в том числе нитрат-иона, были рассмотрены в работе Уолша [1]. Согласно корреляционной диаграмме «свободный» нитрат-ион является плоским и относится к точечной группе D_{3h}. Качественное рассмотрение образования молекулярных орбиталей в нитрат-ионе [1] показывает следующий порядок заполнения их валентными электронами (без учета 1s электронов):

$$(a_1')^2(e')^4(a_1'')^2(e'')^4(a_2'')^2(e'')^4(a_2')^2(a_2'')^0(a_1')^0.$$

Квантово-химические расчеты [2 – 4] и экспериментальные данные по фотоэлектронной [5; 6] и рентгеноэлектронной [7] спектроскопии в целом подтверждают указанный порядок заполнения, за исключением взаимного расположения верхних занятых орбиталей (e')⁴(e'')⁴. Этот вопрос остается спорным.

В таблице 1 приведены характеристики высших занятых молекулярных орбиталей (ВЗМО) и низших свободных молекулярных орбиталей (НСМО) нитрат-иона, которые принимают участие в оптических переходах с энергией ниже 7 – 8 эВ. Как видно, ВЗМО в ионе нитрата состоят в основном из атомных орбиталей кислорода и являются несвязывающими по отношению к N-O связи.

Таблица 1

Характеристики ВЗМО и НСМО нитрат-иона

МО	Состав МО, % [8]					Характеристика связывания [1]	
	АО азота		групповые АО кислорода			N-O связь	O-O связь
	2s	2p	2s	2pσ	2pπ		
(5a ₁) ⁰	35,71	-	12,63	51,66	-	Разрыхляет	Связывает
(2a ₂ '') ⁰	-	53,87	-	-	46,13	Разрыхляет	Связывает
(1a ₂ ') ²	-	-	-	100	-	Не связывает	Слабо разрыхляет
(1e'') ⁴	-	-	-	-	100	Не связывает	Разрыхляет
(4e') ⁴	-	4.,	-	95,50	-	Не связывает	Слабо разрыхляет

Спектры оптического поглощения

Кристаллические нитраты проявляют в спектрах оптического поглощения несколько полос, максимумы которых расположены в области: 3,5 эВ [9; 10], 4 эВ [11; 12], 6 – 7 эВ [12 – 14]. Полоса с максимумом при 3,5 эВ и высокоэнергетическая компонента в области поглощения при 6 – 7 эВ экспериментально обнаружены только в кристаллических нитратах.

В таблице 2 приведены результаты квантово-химических расчетов электронных возбуждений иона нитрата [15 – 1 = 8].

Поглощение иона нитрата в области 4 эВ может быть обусловлено возбуждением пяти состояний: ${}^1A''_1$, ${}^1E''$, ${}^3E'$. Электрические дипольные переходы в

состояния ${}^1A''_1$, ${}^1E''$ запрещены по симметрии, переходы в состояния ${}^3A''_1$, ${}^3E''$ – запрещены по симметрии и мультиплетности, а переход в состояние ${}^3E'$ разрешен по симметрии, но запрещен по мультиплетности. Исследование [19] положения максимума и интенсивности поглощения иона нитрата в зависимости от растворителя указывает, что снятие запрета обязано образованию водородных связей, причем наличие гипсохромного сдвига максимума при увеличении кислотности свидетельствует о возбуждении π или σ -электронов. Таким образом, полоса при 4 эВ не связана с переходом в состояние ${}^3E'$.

Таблица 2

Энергии (эВ) и интенсивности электронных переходов в нитрат-ионе. Расчет

Возбужденный терм. Тип перехода	Метод расчета			
	PPP [15]	CNDO/s – CI [16]	CNDO/s – CI [17]	CAS SCF [18]
${}^1A''_1$ ($n - \pi^*$)	4,95	3,62	4,49	4,585
${}^1E''$ ($\sigma - \pi^*$)	4,86	4,54	5,41	6,441 (0,009) ^b
${}^1E'$ ($\pi - \pi^*$)	6,22 (0,34) ^a	6,42 (0,19) ^a	6,62 (0,31) ^a	6,944 (1,081) ^b
$2 {}^1E'$ ($\sigma - \sigma^*$)		13,8		
${}^3A''_1$ ($n - \pi^*$)	4,95	3,62	4,49	4,489
${}^3E''$ ($\sigma - \pi^*$)	4,85	4,54	5,41	6,404
$1 {}^3E'$ ($\pi - \pi^*$)	4,40	3,61	4,83	5,288

Примечание: а – в скобках сила осциллятора; б – в скобках дипольный момент перехода.

В спектрах кристаллических нитратов, измеренных при низких температурах ($\leq 77^0$ K), проявляется колебательная структура, которой предшествуют два три вибронных максимума с интервалами 600, 800 и 1300 см^{-1} [11; 20]. Можно предположить вибронный механизм снятия запрета.

Экспериментальное наблюдение расщепления полосы при 4 эВ [11; 21] и доказательство ее дублетной структуры на основе анализа анизотропии оптических спектров нитратов натрия и калия [22], указывает на возможное наличие двух переходов в этой области спектра: ${}^1A''_1 \leftarrow A'_1$; ${}^1E'' \leftarrow A'_1$.

Введение ионов таллия в матрицу нитратов натрия и калия приводит к существенному усилению поглощения в коротковолновой области спектра ($\lambda < 260$ нм) [22]. В работе сделан вывод о том, что увеличение поглощения связано с усилением синглет-триплетного перехода в состояние ${}^3E'$, что объясняется присутствием примесного иона таллия, обладающим большой константой спин-орбитального взаимодействия (эффект «тяжелого» атома). Максимум полосы, обусловленной переходом ${}^3E' \leftarrow A'_1$, расположен при $\sim 5,0$ эВ.

Поглощение при 6 – 7 эВ в растворах и кристаллах интенсивное и соответствует разрешенному переходу. Согласно теоретическим расчетам [15–18] в этой области спектра разрешенным является единственный переход симметрии ${}^1E'(\pi\pi^*) \leftarrow A'_1$. В кристаллах эта полоса обладает дублетной структурой [13], причем компоненты одинаково поляризованы. При увеличении температуры высокоэнергетическая компонента проявляет "красный" сдвиг, тогда как положение максимума второй остается практически неизменным.

Аналогичный сдвиг наблюдается с ростом атомного номера катиона. В работах [23; 24] показано, что в области 6 – 7 эВ наблюдается фотоэмиссия электронов с малой интенсивностью. В работе [25] рассмотрен переход с возбуждением электрона на вторую свободную молекулярную орбиталь нитрат-иона $5a_1'$ (σ^*). По мнению автора, уровень $E'(\sigma\sigma^*)$ в кристаллах расщеплен в зону, названную в работе анионной зоной проводимости. Теоретические расчеты зонной структуры кристаллических нитратов [26; 27] показывают, что первая зона проводимости имеет преимущественно анионный характер. Ширина этой зоны в LiNO_3 составляет до ~ 5 эВ в центре зоны Бриллюэна, однако согласно расчету плотности состояний, эффективно работает участок шириной 0,8 эВ [27]. Анализ дальней тонкой структуры рентгеновских спектров поглощения NaNO_3 [28] показал, что ширина этой зоны составляет ~ 1 эВ.

Электронные переходы

Положение и интенсивность низкоэнергетической компоненты дублета хорошо совпадает с результатами теоретических расчетов [16; 17] для перехода ${}^1E'(\pi\pi^*) \leftarrow A'_1$. Таким образом, дублетный спектр в области 6 – 7 эВ, следует отнести к двум внутримолекулярным переходам: низкоэнергетическая компонента – ${}^1E'(\pi\pi^*) \leftarrow A'_1$ и высокоэнергетическая – ${}^1E'(\sigma\sigma^*) \leftarrow A'_1$.

Таким образом, можно провести следующее отнесение полос поглощения в кристаллических нитратах щелочных металлов:

$$h\nu_{\max} = 3,5 \text{ эВ} \lambda(\max) \approx 350 \text{ нм} \quad {}^1A''_1 \leftarrow A'_1$$

$$h\nu_{\max} = 4,0 \text{ эВ} \lambda(\max) \approx 300 \text{ нм} \quad {}^1A''_1 \leftarrow A'_1$$

и ${}^1E'' \leftarrow A'_1$
 $h\nu_{\max} = 5,0 \text{ эВ} \quad \lambda(\max) \approx 240 \text{ нм} \quad {}^3E' \leftarrow A'_1$
 $h\nu_{\max} = 6,0 - 6,2 \text{ эВ} \quad \lambda(\max) \approx 210 \text{ нм} \quad {}^1E' \leftarrow A'_1$
 $h\nu_{\max} = 6,5 \text{ эВ} \quad \lambda(\max) \approx 190 \text{ нм} \quad {}^2E'(n\sigma^*) \leftarrow A'_1$

При энергиях выше 7,5 эВ наблюдается резкий рост интенсивности в ВУФ спектрах отражения и фотоэмиссии, а также фотопроводимости нитратов натрия и калия [23; 24]. Эта область спектра соответствует переходу электрона от аниона к катиону. Дистанция от валентной зоны до зоны проводимости, обладающей преимущественно катионным характером, уменьшается в ряду нитратов щелочных металлов от Na (8,2 эВ) к Cs (7,0 эВ) [23; 24].

Теоретические расчеты (см. [29] и ссылки в ней) методом псевдопотенциала в сочетании с теорией функционала электронной плотности в локальном приближении дали следующие результаты.

Верхняя валентная область кристаллических нитратов имеет практически чисто кислородный характер и её кристаллические орбитали построены из орбиталей кислорода (молекулярные орбитали e', e'', a_2'). Ширина верхней валентной зоны нитратов около 4 эВ.

Нижняя незанятая зона построена преимущественно из состояний анионной природы. Ее кристаллические орбитали в большей мере состоят из π -орбиталей атома азота и π -орбиталей атома кислорода. Вершина валентной зоны в нитратах, за исключением KNO_3 , приходится на боковую точку зоны Бриллюэна. Дно зоны проводимости для KNO_3 реализуется в боковой точке, а для $\text{LiNO}_3, \text{NaNO}_3$ в ее центре. Запрещенная зона в пределах точности расчета во всех соединениях является непрямой.

Вычисленные оптические функции и комбинированная плотность состояний нитратов щелочных металлов находятся в удовлетворительном согласии с имеющимися экспериментальными спектрами отражения и квантового выхода фотоэмиссии электронов и показывают выделение двух: низкоэнергетической и высокоэнергетической областей, имеющих разную природу. Полоса при 5÷7 эВ интерпретируется как внутрианионное возбуждение, а полоса при 9 – 10 эВ имеет анион-катионную природу.

На рис. 1 представлена энергетическая диаграмма уровней в кристаллическом нитрате натрия, составленная на основе опубликованных экспериментальных и расчетных данных. Ранее подобные диаграммы были представлены для нитрата калия [25; 30], однако для их построения не было достаточного количества экспериментальных данных.

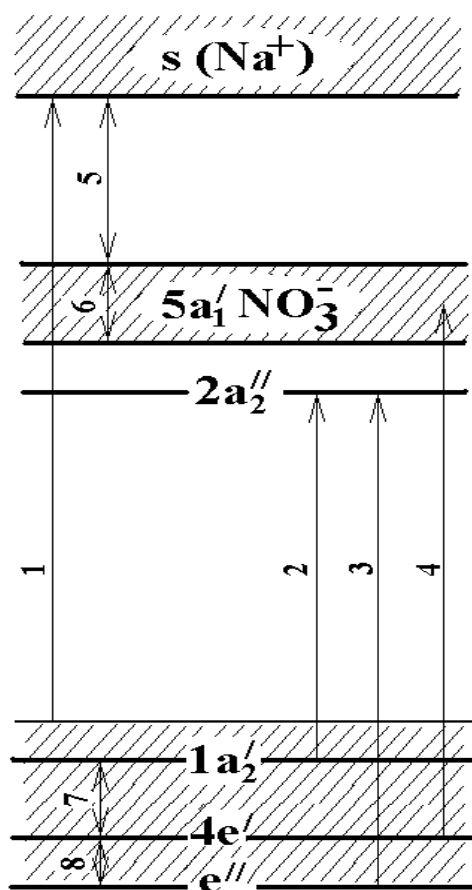


Рис. 1. Схема энергетических уровней в кристаллах NaNO_3 . Экспериментальные данные: 1 – начало роста фотоэмиссии, 7,5 эВ [23; 24]; 2 – переход в состояние ${}^1A_1''(n - \pi^*)$ и/или ${}^1E''(\sigma - \pi^*)$, 4,3 эВ [11; 12]; 3 – переход в состояние ${}^1E'(\pi - \pi^*)$, 6,0 эВ [12; 13]; 4 – переход в состояние ${}^2E'(\sigma - \sigma^*)$, 6,4 эВ [13]; 5 – дистанция между двумя свободными зонами, 2 эВ [28]; 6 – ширина первой свободной зоны, 1 эВ [28]. Расчетные данные: 7 и 8 – дистанция между уровнями, 1,0 и 0,6 эВ [3], соответственно

Анализ представленных таблиц и диаграммы позволяет сделать некоторые выводы, касающиеся релаксации электронно-возбужденных состояний в нитрате натрия:

– образование пероксонитрита возможно только из состояний ${}^1E'$ и ${}^2E'$, так как только в этом случае в возбужденном состоянии реализуется связывание по линии кислород-кислород;

– после релаксации электронных возбуждений в нижнее возбужденное состояние остающейся энергии (~ 4.5 эВ) недостаточно для эффективного образования пероксонитрита и нитрита;

– релаксация электрона из второй свободной зоны в первую с одновременным возбуждением электрона из валентной зоны в первую свободную (как предложено в [30]) возможна только для нетермализованного носителя;

– такая же релаксация электрона может сопровождаться одновременным возбуждением состояний ${}^{1,3}A''_1$ или ${}^{1,3}E''$.

Литература

- Walsh A. D. The Electronic Orbitals, Shapes and Spectra of Polyatomic Molecules. Part V Tetratomic, Non-hydride Molecules, AB₃. // J. Chem. Soc. 1953. P. 2301 – 2306.
- Долин С. П., Дяткина М. Е. Электронное строение окислов и оксианионов непереходных элементов. Ч. III. BO₃³⁻, CO₃²⁻, NO₃⁻ // Журнал структурной химии. 1972. Т. 13. № 5. С. 966 – 967.
- Гуцев Г. Л., Болдырев А. И. ДВМ-Х_α расчеты электронного строения комплексных анионов MX_{k+1} // Журнал неорганической химии. 1981. Т. 26. № 9. С. 2353 – 2357.
- Коновалов С. П., Соломоник В. Г. Теоретические исследования электронной структуры, геометрического строения, силовых полей и колебательных спектров свободных ионов BO₂⁻, NO₃⁻ и CO₃²⁻ // Журнал физической химии. 1983. Т. 57. № 3. С. 636 – 639.
- Дзюбенко Ф. А., Колесников Л. В. Оптические и фотоэмиссионные спектры нитратов щелочных металлов // В кн.: Спектроскопия конденсированных сред. Кемерово, 1981. С. 189 – 200.
- Bowling A. P., Sherrod R. E., Bloor J. E., Allen J. D., Schweitzer G. K. He(I) Photoelectron Spectra of Gaseous Alkali Nitrates // Inorganic Chemistry. 1978. V. 17. № 12. P. 3418 – 3421.
- Kosuch N., Tegeler E., Wiech G., Faessler A. X-ray spectroscopic studies of the electronic structure of the oxyanions NO₂⁻, NO₃⁻ and CO₃²⁻ // J. Electron spectroscopy and related phenomena. 1978. V. 13. № 4. P. 263 – 272.
- Шаповал В. И., Лавриненко-Омецинская Е. Д., Соловьев В. В. Квантовохимическое изучение влияния катионов на электронное строение и энергетические характеристики анионов CO₃⁻ и NO₃⁻ // Укр. хим. журн. 1983. Т. 49. № 7. С. 704 – 709.
- Sayre E. V. Absorption Spectra at 4K of Single Crystals of Normal and Isotopically Substituted Sodium and Potassium Nitrates // J. Chem. Phys. 1959. V. 31. № 1. P. 73 – 80.
- Hochstrasser R. M., Klimcak C. M. Stark effect study of the singlet-triplet absorption of the nitrate ion in NaNO₃ // J. Chem. Phys. 1978. V. 69. № 6. P. 2580 – 2584.
- Kamada M., Kato R. Temperature Dependence of UV Absorptions in KNO₃ and NaNO₃ // J. Phys. Soc. Japan. 1973. V. 35. № 6. P. 1561.
- Шолох В. Г., Алешкевич Н. И., Добржанский Г. Ф., Титков Е. Ф. Спектры отражения и оптические свойства нитратов щелочных металлов в области 3 – 23 эВ. // Журнал прикладной спектроскопии. 1983. Т. 39. № 4. С. 595 – 598.
- Jamashita H., Kato R. Vacuum Ultraviolet Absorption in Alkali-Nitrites and Alkali-Nitrates // J. Phys. Soc. Japan. 1970. V. 29. № 6. P. 1557 – 1561.
- Шолох В. Г., Комяк А. И., Алешкевич Н. И., Титков Е. Ф. Электронные спектры нитратов некоторых металлов в области вакуумного ультрафиолета // Журнал прикладной спектроскопии. 1985. Т. 42. № 4. С. 599 – 603.
- McEwen K. L. Electronic Structure and Spectra of some Nitrogen-Oxygen Compounds // J. Chem. Phys. 1961. V. 34. № 2. P. 547 – 555.
- Maria H. J., McDonald J. R., McGlynn S. P. Electronic Absorption Spectrum of Nitrate Ion and Boron Trigalides // J. Am. Chem. Soc. 1973. V. 95. № 4. P. 1050 – 1056.
- Harris L. E. The Lower Electronic States of Nitrite and Nitrate Ion, Nitromethane, Nitramide, Nitric Acid, and Nitrate Esters // J. Chem. Phys. 1973. V. 58. № 12. P. 5615 – 5626.
- McCarthy M. I., Peterson K. A., Hess W. P. Electronic structure of sodium nitrate: Investigation of laser desorption mechanisms // J. Phys. Chem. 1996. V. 100. № 16. P. 6708 – 6714.
- Meyerstein D., Treinin A. Absorption Spectra of NO₃⁻ in Solution // J. Chem. Soc. Farad. Trans. 1961. V. 57. № 12. P. 2104 – 2112.
- Кизель В. А., Бурков В. И. Гиротропия кристаллов. М.: Наука, 1980. 302 с.
- Kawashima R., Katsuki K., Suzuki K. Temperature dependence of optical absorption near the structural phase transition of potassium nitrate // Phys. Stat. Sol.(b). 1985. V. 129. № 2. P. 697 – 705.
- Anan'ev V., Miklin M. The optical properties of alkali nitrates single crystals // Optical materials. 2000. V. 14. № 4. P. 303 – 311.
- Дзюбенко Ф. И. Исследование электронно-энергетических состояний нитратов, хлоратов и перхлоратов щелочных металлов: дис. ... канд. физ.-мат. наук. Защищена: 19.05.1986 в КемГУ (Кемерово). Утверждена ВАК СССР: 02.11.1986.
- Журавлев Ю. Н., Кравченко Н. Г., Поплавной А. С., Дзюбенко Ф. А. Оптические и фотоэмиссионные свойства нитратов щелочных металлов // Оптика и спектроскопия. 2002. Т. 92. № 2. С. 185 – 188.
- Невоструев В. А. Особенности зонной структуры и превращений низкоэнергетических возбуждений в ионных кристаллах с комплексным анионом // Изв. АН Латв. ССР. 1987. № 5. С. 81 – 88.
- Журавлев Ю. Н., Поплавной А. С. Электронная структура ромбоэдрических оксианионных кристаллов // Изв. вузов. Физика. 2001. № 4. С. 51 – 54.
- Журавлев Ю. Н., Поплавной А. С. Зонная структура и плотность состояний LiNO₃ и MgCO₃ // Известия вузов. Физика. 1989. № 1. С. 106 – 108.
- Vinogradov A. S., Akimov V. N. X-Ray Absorption Study of the Planar Anion NO₃⁻ Effect on the Conduction Band Electronic Structure of NaNO₃ Crystal // Phys. Low-Dim. Struct. 1994. № 4/5. P. 63 – 68.

29. Журавлев Ю. Н., Поплавной А. С. Электронное строение оксианионных кристаллов. Томск: Изд-во ТГПУ, 2008. 196 с.

30. Anan'ev V., Seliverstov M. Transformation of nitrate ion into peroxide under irradiation // Ceramics-Silikaty. 2005. V. 49. № 1. P. 68 – 72.

Информация об авторе:

Миклин Михаил Борисович – кандидат химических наук, старший научный сотрудник кафедры физической химии КемГУ, miklin@kemsu.ru.

Mikhail B. Miklin – Candidate of Chemistry, Senior Research Associate at the Department of Physical Chemistry, Kemerovo State University.

Статья поступила в редколлегию 28 июля 2014 г.