

УДК 539.2 : 548

© 1992

## РАСЧЕТ РЕЗОНАНСНЫХ КОЛЕБАНИЙ ПРИМЕСИ $\text{Ag}^+$ В КРИСТАЛЛЕ $\text{NaCl}$

*А. Н. Кислов, В. Г. Мазуренко*

В модели оболочек рекурсивным методом проведены расчеты симметризованной локальной плотности состояний различных типов симметрии в идеальном кристалле  $\text{NaCl}$  и в кристалле с примесью  $\text{Ag}^+$ . Для описания взаимодействий примеси  $\text{Ag}^+$  с ионами кристалла-матрицы использованы параметры, полученные из квантово-механического расчета. Выделены частоты резонансных колебаний, индуцируемых примесью. Результаты расчетов хорошо согласуются с экспериментом.

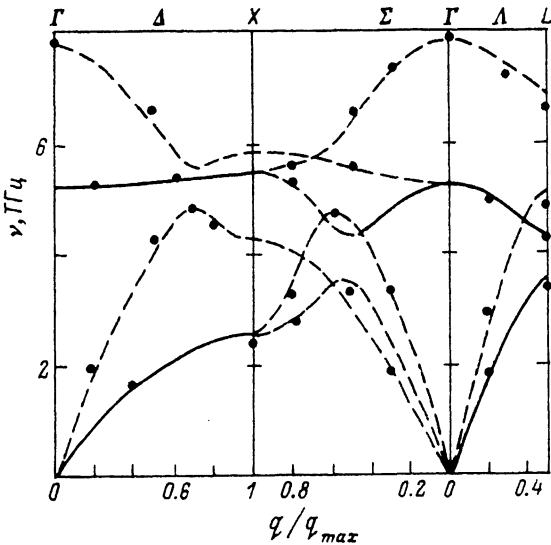
В работе [1] мы сообщали о результатах расчетов рекурсивным методом в оболочечной модели шелевых колебаний, наведенных примесью  $\text{Cl}^-$  и  $F$ -центром в кристалле  $\text{KI}$ . В плане дальнейшего изучения возможностей рекурсивного метода в схеме модели оболочек представляет интерес расчет резонансных колебаний, индуцируемых дефектами в ионных кристаллах. В качестве объекта расчетов был выбран кристалл  $\text{NaCl}$  с примесью  $\text{Ag}^+$ , поскольку для этой системы имеется обширная экспериментальная информация о частотах резонансных колебаний [2-4].

Для описания взаимодействий в кристалле-матрице использовали полуэмпирические параметры межионных потенциалов, полученные в работе [5]. Рассчитанные нами на основе этих параметров дисперсионные кривые кристалла  $\text{NaCl}$  приведены на рисунке. Хорошее совпадение расчетных кривых с экспериментальными значениями частот [6] говорит о корректности используемых потенциалов. Параметры потенциала взаимодействия примеси  $\text{Ag}^+$  с ионами основной решетки представлены в работе [7]. Здесь же даны параметры модели оболочек для иона серебра: заряд оболочки и постоянная связи остов-оболочка. Кроме того в работе [7] приведены величины искажений решетки около примеси  $\text{Ag}^+$ , вычисленные с помощью программы HADES. Отметим, что эти потенциалы использовались для исследования диффузионных характеристик ионов  $\text{Ag}^+$  в кристалле  $\text{NaCl}$  [7].

Для расчета частот резонансных колебаний, индуцируемых примесью, использовали рекурсивный метод. Алгоритм расчета и необходимые формулы представлены в работах [1, 8]. Как отмечалось в работе [1], в модели оболочек в рамках рекурсивного метода возможности отечественных ЭВМ ограничивают размер рассматриваемого кластера 200—250 ионами. В настоящей работе использовали кластер из 150 ионов. Отметим, что увеличение размеров кластера до 200—250 ионов не сказывалось на результатах расчетов значений частот резонансных колебаний.

В работах [2-4] экспериментальные значения частот соотнесены по типам симметрии. Поэтому и расчет необходимо проводить с учетом позиционной симметрии дефекта. Основная формула рекурсивного метода имеет вид

$$|n+1\rangle = D|n\rangle - a_n|n\rangle - b_{n-1}|n-1\rangle, \quad (1)$$



Дисперсионные кривые для кристалла NaCl.

Линии — расчет в оболочечной модели, точки — эксперимент [6].

где  $D$  — динамическая матрица кластера в модели оболочек размерности  $3N \cdot 3N$  ( $N$  — число ионов в кластере). Совокупность векторов  $|n\rangle$  образует ортогональный базис, в котором матрица  $D$  имеет трехдиагональную форму. Коэффициенты  $\{a_n, b_n\}$  дают возможность вычислить ЛПС в позиции данного иона в заданном направлении по известным формулам (см., например, [8]). Для выделения частот дефектных колебаний по типам симметрии в качестве начального выбирается вектор  $|0\Gamma\rangle$ , преобразующийся по данному неприводимому представлению (НП) точечной группы позиционной симметрии дефекта. Тогда все остальные векторы  $|n\Gamma\rangle$ , получаемые из формулы (1), будут преобразовываться по этому же НП [9]. Рассчитанные при этом коэффициенты  $\{a_n, b_n\}$  позволяют вычислить спроектированные симметризованные плотности состояний (СЛПС) фононов данного типа симметрии. По этой схеме мы проводили расчеты СЛПС типа  $\Gamma$  для идеального  $g_\Gamma^0$  и дефектного  $g_\Gamma$  кристаллов. Максимумы в приращении СЛПС ( $\Delta g_\Gamma = g_\Gamma - g_\Gamma^0$ ), не совпадающие с особенностями СЛПС идеального кристалла, связывались с резонансными колебаниями, индуцируемыми примесью.

В настоящей работе проводили расчеты СЛПС, спроектированные на область из первых двух координационных сфер около примеси. Эта область включает 19 ионов, и, следовательно, разложение колебательного представления по НП представлениям точечной группы позиционной симметрии  $O_h$  имеет вид

$$\Gamma = 2a_{1g} + 3E_g + 3T_{1g} + 3T_{2g} + A_{1u} + A_{2u} + E_u + 6T_{1u} + 3T_{2u}. \quad (2)$$

Наибольший интерес представляет расчет частот резонансных колебаний с симметрией  $A_{1g}, E_g, T_{2g}, T_{1u}$ , активных в спектрах КРС или ИК. Рассчитанные по описанной выше методике частоты резонансных колебаний, индуцируемых примесью  $Ag^+$ , для этих типов симметрии представлены в таблице.

Для всех типов симметрии наблюдается хорошее количественное согласие рассчитанных частот с экспериментальными значениями в области выше 2 ТГц. Наши расчеты не дают низкочастотных резонансных колебаний. Это, вероятно, связано с тем, что использование кластеров малых размеров приводит к плохому описанию низкочастотной части спектра [1]. Для оптической части спектра

## Тип симметрии

A <sub>1g</sub>		E <sub>g</sub>		T <sub>2g</sub>		T <sub>1u</sub>	
наш расчет	эксперимент [4]	наш расчет	эксперимент [4]	наш расчет	эксперимент [4]	наш расчет	эксперимент [4]
3.25	3.13	—	1.88	2.88	3.13	—	1.59
—	3.67	2.64	2.99	3.42	3.39	2.20	—
4.10	4.29	3.15	3.10	3.78	3.64	2.90	—
4.64	4.94	—	3.33	4.20	3.92	3.68	3.61
5.30	5.37	3.80	3.59	4.48	4.27	3.75	3.93
5.68	5.51	4.50	4.29	—	4.68	4.70	4.65
5.80	5.64	4.95	4.77	—	4.91	5.40	—
—	—	5.28	5.49	5.20	5.35	—	—
		—	5.62	—	5.51		
				5.62	5.64		

также наблюдается расхождение в количестве расчетных и экспериментально наблюдаемых резонансных колебаний. Это может быть связано с тем, что часть наблюдаемых колебаний связана не с ионами Ag<sup>+</sup>, а с другими дефектами.

Настоящий расчет можно назвать неэмпирическим в том плане, что не использовались никакие подгоночные параметры для описания межионных взаимодействий. Актуальным является вопрос использования этих параметров для дефектной структуры. Одним из серьезных тестов адекватности модельных потенциалов является расчет на их основе щелевых и резонансных колебаний. Хорошее совпадение рассчитанных и экспериментальных частот резонансных колебаний, индуцируемых примесью Ag<sup>+</sup> в NaCl, свидетельствует об адекватности межионных потенциалов реальным взаимодействиям в кристалле.

## Список литературы

- [1] Мазуренко В. Г., Кислов А. Н. // ФТТ. 1991. Т. 33. № 11. С. 3443—3445.
- [2] Kaiser R., Moller W. // Phys. Lett. 1969. V. 28. N 9. P. 619—620.
- [3] Moller W., Kaiser R. // Zeit. Natur. 1970. V. 25a. N 7. P. 1024—1029.
- [4] Montgomery G. P., Miles J., Klein V., Ganguly B. N., Wood R. F. // Phys. Rev. B. 1972. V. 6. N 10. P. 4047—4060.
- [5] Catlow C. R. A., Diller K. M., Norgett M. J. // J. Phys. C. 1977. V. 10. N 9. P. 1395—1412.
- [6] Raunio G., Almqvist L., Stedman R. // Phys. Rev. 1969. V. 178. N 3. P. 1496—1501.
- [7] Meng J., Pandey R., Vail J. M., Kunz A. B. // J. Phys.: Condens Matter. 1989. V. 1. N 35. P. 6049—6058.
- [8] Мазуренко В. Г., Кортов В. С. // ФТТ. 1991. Т. 33. № 8. С. 2468—2470.
- [9] Bylander D. M., Rehr J. J. // J. Phys. C. 1980. V. 13. N 22. P. 4154—4174.

Уральский политехнический институт  
им. С. М. Кирова  
Екатеринбург

Поступило в Редакцию  
4 июня 1992 г.