

# *Ab initio* расчет структуры и динамики идеальных и дефектных кристаллов типа $MeF$ ( $Me = Rb, K, Na$ )

© А.Н. Кислов\*, А.В. Ларин, А.Е. Никифоров, С.Э. Попов

Уральский государственный университет,  
620083 Екатеринбург, Россия

\*Уральский государственный технический университет (УПИ),  
620002 Екатеринбург, Россия

E-mail: alex.larin@usu.ru

(Поступила в Редакцию 7 августа 2006 г.

В окончательной редакции 31 октября 2006 г.)

На основе *ab initio* расчетов различных кластеров методом Хартри-Фока-Рутаана, в котором одно-электронные состояния построены в виде молекулярных орбиталей как линейная комбинация атомных, определены параметры парных потенциалов  $F^-F^-$ ,  $Me^+F^-$  ( $Me = Rb, K, Na$ ).

Неэмпирические потенциалы использованы для расчета структуры и динамики идеальных и дефектных щелочно-галогидных кристаллов. С помощью рекурсивного метода исследовано влияние анионной вакансии на динамику решетки. Оказалось, что для адекватного описания дефектного кристалла требуется учесть дефектную область  $\sim 1000$  ионов.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты № 04-02-96078, 04-02-16204).

PACS: 31.15.Ar, 61.72.Bb, 63.20.Pw

## 1. Введение

Интерес к кристаллам фторидов щелочных металлов вызван широкими возможностями их применения в технике. Так, кристаллическая матрица фторидов щелочных металлов, активированная ураном и соактиваторами (типа  $Cu$ ,  $Zn$ ,  $Ti$ ,  $Pb$  и др.), применяется в качестве люминофора и радиолумinesцентного излучателя, рабочего вещества для термолумinesцентной и термоэкозэмиссионной дозиметрии, оптической среды для записи и хранения информации, токового и импульсного сцинтилляционного детектора различного вида излучения (рентгеновского, альфа-, бета-, гамма-, нейтронного излучения и нейтрино) [1]. Кроме того, простая кристаллическая структура позволяет использовать их как удобные объекты для проверки различных теоретических моделей.

Присутствующие в этих кристаллах точечные дефекты даже с небольшой концентрацией вызывают существенные эффекты, например, в динамике решетки, которые проявляются в различных связанных с дефектами процессах. Поэтому при изучении этих процессов необходима информация о влиянии дефектов на структурные и динамические характеристики кристаллической решетки, которую во многих случаях позволяет получить только компьютерное моделирование.

При численных расчетах изменений структуры и динамики решетки щелочно-галогидных соединений, вызванных заряженным дефектом, приходится учитывать значительное количество окружающих дефект ионов. Это приводит к существенным трудностям в вычислениях, поскольку из-за ионного характера связи в этих соеди-

нениях необходимо рассматривать деформацию решетки около дефекта, имеющую большой размер.

Электронное строение щелочно-галогидных соединений является крайне простым вследствие того, что каждый ион имеет полностью заполненную оболочку, а возбужденные состояния кристалла, связанные в первую очередь с переносом заряда, находятся высоко по энергии. Тем не менее большие размеры дефектных областей в рассматриваемых соединениях делают применение неэмпирических методов расчета полной энергии численно весьма неэффективными. Так, например, в работе [2] ионный кластер, необходимый для воспроизведения локального потенциала в месте положения примеси, настолько велик, что не позволяет авторам учесть смещения ядер ионов от изменения положения примеси.

Традиционный подход с использованием модели оболочек в рамках парных взаимодействий [3,4] показал свою эффективность как при описании структуры и динамики решетки чистых кристаллов, так и при описании влияния дефектов и примесей [5]. Такое приближение помимо физической ясности и простоты позволяет с большой точностью описывать дальнедействующие электростатические вклады и дальнедействующую электростатическую экранировку.

К настоящему моменту параметры парных потенциалов определены для множества соединений, однако, практически все они были получены из экспериментальных данных [6–8]. Эмпирические параметры наряду с массой достоинств обладают существенными недостатками. Так, важный для описания свойств ионных кристаллов расчет электронной поляризуемости, с точки зрения микроскопической теории, существенным

образом зависит от количества учитываемых в расчете электронных состояний. Также не для всех пар ионов имеется необходимый набор экспериментальных данных. Кроме того, неизвестно, допустимо ли параметры парных потенциалов, полученных по кристаллу одной структуры, переносить на кристаллы другой структуры, и много других существенных вопросов, на которые эмпирический подход не может дать ясного ответа. Поэтому мы считаем наиболее оправданным подход, при котором производится подробный, учитывающий наибольшее количество эффектов, неэмпирический расчет электронной структуры простых кластеров, составленных из ионов исследуемого кристалла.

Целью настоящей работы является получение неэмпирических параметров парных межйонных потенциалов для кристаллов ряда фторидов щелочных металлов и использованием этих потенциалов для описания структуры и динамики решетки идеальных и дефектных кристаллов.

## 2. Модель для расчета энергии ионных кристаллов

Как отмечалось во Введении, строгий расчет структуры и динамики решетки ионного дефектного кристалла любым неэмпирическим методом в настоящее время невозможен. Поэтому для их расчета мы воспользовались оболочечной моделью в приближении парных межйонных потенциалов. При таком подходе энергия взаимодействия  $U_{km}$  пары ионов определяется выражением

$$U_{km} = \frac{X_k X_m}{r} + \frac{Y_k X_m}{|\mathbf{r}_{km} + \mathbf{l}_k|} + \frac{X_k Y_m}{|\mathbf{r}_{km} - \mathbf{l}_m|} + \frac{Y_k X_m}{|\mathbf{r}_{km} + \mathbf{l}_k - \mathbf{l}_m|} + \frac{1}{2} (K_k \mathbf{l}_k^2 + K_m \mathbf{l}_m^2) + \varphi(r), \quad (1)$$

где  $X$  и  $Y$  — это заряды остова и электронной оболочки,  $K$  — константа упругости между остовом и оболочкой,  $r = |\mathbf{r}_{km}|$  — расстояние между остовами пары ионов,  $\mathbf{l}_k$  — смещение оболочки относительно своего остова,  $\varphi(r)$  — потенциал парного короткодействующего взаимодействия.

Параметры парных модельных потенциалов были получены на основе квантово-химических расчетов полной энергии кластеров, составленных из ионов, входящих в кристалл. Поскольку прямое выделение параметров потенциалов из результатов *ab initio* расчетов проблематично, их находили из условия наилучшего воспроизведения модельными потенциалами рассчитанной полной энергии кластера за вычетом энергии электростатического взаимодействия ионов и электронных оболочек, а также энергии поляризуемости отдельных ионов.

В неэмпирических расчетах полной энергии кластеров мы ограничились нерелятивистской энергией электронной подсистемы и электростатической энергией взаимодействия ядер ионов. Наиболее точным методом

расчета энергии основного состояния кластера можно считать многоэлектронный метод конфигурационного взаимодействия. Поскольку в рассматриваемых соединениях ионы имеют полностью заполненные электронные оболочки, расчет энергии основного состояния был выполнен ограниченным методом Хартри–Фока–Рутаана (RHF). Согласно этому методу одноэлектронные состояния строятся в виде молекулярных орбиталей как линейная комбинация атомных.

Конфигурационное взаимодействие, столь важное при описании межйонных взаимодействий, рассчитывалось по теории возмущений в рамках метода Моллера–Плесета (MP2) [9,10]. Применение MP2-подхода оправдано, во-первых, с физической точки зрения, поскольку ионы, входящие в соединения RbF, KF и NaF обладают полностью заполненной оболочкой, а сами соединения имеют большую запрещенную зону. Во-вторых, MP2-метод является численно эффективным, что позволяет учитывать примешивание к основному состоянию множества электронных конфигураций.

2.1. Выбор аналитической формы близкодействующего потенциала. Одна из основных проблем построения модели оболочек (1) заключается в выборе аналитического вида выражения для короткодействующего взаимодействия  $\varphi(r)$ . Выбор функциональной формы близкодействия должен быть физически обоснован (в противном случае может оказаться невозможной интерпретация микроскопических механизмов, приводящих к появлению тех или иных макроскопических свойств кристаллов).

Нами использовался следующий вид близкодействующего взаимодействия

$$\varphi(r) = \sum_{i=1}^n C_{km}^{(i)} \exp\left(-\frac{1}{D_{km}^{(i)}}\right) - \lambda_{km}/r^6. \quad (2)$$

Здесь первое слагаемое, записанное в виде суммы  $n$  экспонент, определяет обменное отталкивающее взаимодействие между двумя ионами и представляет собой разложение короткодействующих квантово-механических вкладов по базису экспоненциальных функций, второе слагаемое определяет взаимодействие Ван-дер-Ваальса. Очевидно, что чем шире базис, т.е. чем больше число членов суммы, тем точнее учитывается близкодействующее взаимодействие. Увеличение числа параметров модели не усложняет квантово-механические расчеты, кроме того, эти расчеты обеспечивают достаточный объем данных для надежного определения параметров.

2.2. *Ab initio* определение зарядов оболочек и поляризуемости ионов. Полный заряд любого иона в ионных кристаллах, равный сумме заряда остова и электронной оболочки, является хорошо определенной величиной и в настоящей работе принимается равным его номинальному значению. Таким образом, требовалось определить только заряд оболочки. Отметим, что необходимость введения заряда оболочки как

самостоятельной величины вытекает из вида электростатического взаимодействия (1), в котором оболочка входит как отдельный точечный заряд. Для определения заряда оболочки нами предложен метод пробных зарядов.

Как известно, в результате действия однородного электрического поля на свободном ионе за счет смещения электронных оболочек относительно ядра наводится дипольный момент. Хотя в создании дипольного момента иона принимают участие все его электроны, разные электронные оболочки дают неоднородный вклад в суммарный дипольный момент. Ранее в работах [11,12] этот аспект не учитывался, так как считалось, что все  $p$ -электроны вносят одинаковый вклад в поляризуемость иона  $F^-$ , а заряд его оболочки принимался равным  $Y = -6$ . Однако если приложить к иону внешнее однородное электростатическое поле, то его симметрия понизится и вклады  $p$ -электронов в дипольный момент иона  $F^-$  не будут одинаковыми. Следовательно, заряд оболочки иона фтора по абсолютной величине должен быть меньше шести.

### 3. Результаты и обсуждение

3.1. Расчет параметров модели. На первом этапе вычислений были найдены значения поляризуемостей  $\alpha$  свободных ионов и эффективные заряды их электронных оболочек  $Y$ , которые определяют константы взаимодействия  $K$  остовов и оболочек ионов

$$K = \frac{Y^2}{\alpha}. \quad (3)$$

Выполнив RHF-методом квантово-механический расчет величины дипольного момента  $\mathbf{p} = \alpha\mathbf{E}$ , наведенного однородным внешним электрическим полем  $\mathbf{E}$ , мы получили значения линейной поляризуемости  $\alpha$  (в общем случае это тензор второго ранга). Другой подход, позволяющий определить значение линейной поляризуемости  $\alpha$ , состоит в вычислении энергии взаимодействия наведенного диполя с внешним электрическим полем  $U = -\mathbf{p} \cdot \mathbf{E}$ . Оба подхода реализованы в программном пакете PC GAMESS (US) — комплексе квантово-механических программ [13,14]. Необходимо заметить, что оба подхода к расчету значений  $\alpha$  дают одинаковые результаты, что может свидетельствовать о корректности вычислений.

Для вычисления эффективного заряда оболочки  $Y$  применялся метод пробных зарядов, который заключается в следующем: два точечных заряда  $q$  располагаются

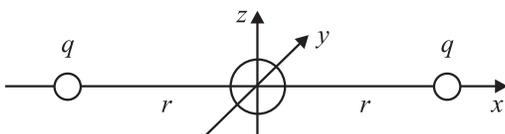


Рис. 1. Схема расположения иона и точечных зарядов  $q$ .

Таблица 1. Параметры короткодействующей части потенциалов межйонного взаимодействия, заряды оболочек  $Y$ , постоянные упругости  $K$  в кристаллах  $MeF$  ( $M = Rb, K, Na$ )

Взаимодействующие ионы	$C_{km}^1, \text{eV}$	$D_{km}^1, \text{\AA}$	$C_{km}^2, \text{eV}$	$D_{km}^2, \text{\AA}$	$\lambda_{ij}, \text{eV/\AA}$
$Rb^+ - F^-$	255.93	0.333	1988.38	0.295	—
$K^+ - F^-$	261.63	0.301	2484.44	0.277	—
$Na^+ - F^-$	888.46	0.272	528.73	0.275	—
$F^- - F^-$	222.92	0.249	2937.89	0.247	34.394

Ион	$Y,  e^- $	$K, \text{eV/\AA}^2$
$F^-$	-1.920	62.1
$Rb^+$	-5.187	309.1
$K^+$	-4.097	307.9
$Na^+$	-1.913	416.6

на одной прямой с ионом, симметрично относительно него на расстоянии  $r$  (рис. 1).

Расчет компонент тензора  $\alpha_{\beta\gamma}$ , как и в предыдущем случае, выполнялся из первых принципов. Рассчитывая значения поляризуемости на фиксированной сетке значений  $r$  и  $q$ , получали совокупность точек, определяющих зависимость  $\alpha_{\beta\beta}(r, q)$ . Для поляризуемости  $\alpha_{\beta\beta}(r, q)$  в модели оболочек имеем

$$\alpha_{zz}(r, q) = Y^2 / \left( \frac{Y^2}{\alpha_0} + 4 \frac{qY}{r^3} \right),$$

$$\alpha_{zz}(r, q) = \alpha_{yy}(r, q) = Y^2 / \left( \frac{Y^2}{\alpha_0} - 2 \frac{qY}{r^3} \right). \quad (4)$$

где  $\alpha_0$  — это поляризуемость иона в отсутствие внешних зарядов.

Ограничившись рассмотрением одной из компонент  $\alpha_{\beta\beta}(r, q)$  в модели оболочек, мы определили значения  $Y$ , оптимально воспроизводящие рассчитанную эмпирически поляризуемость  $\alpha_{\beta\beta}(r, q)$ .

Для определения параметров парных потенциалов короткодействующего взаимодействия ионов  $F^- - F^-$  рассчитывалась энергия основного состояния кластера  $[F_2]^{2-}$ , образованного из пары ионов  $F^-$ , при различных расстояниях между ядрами. Совокупность параметров определялась методом наименьших квадратов из условия наилучшего совпадения численно рассчитанной энергии и модельного выражения для нее. Расчеты проводились для 200 различных расстояний  $F^- - F^-$  в диапазоне от 3 до 15 атомных единиц.

Потенциал короткодействующего взаимодействия ионов  $Me^+ - F^-$  определялся на основе расчетов энергии симметричного кластера  $[MeF_2]^{-1}$ . Параметры парных взаимодействий также определялись методом наименьших квадратов из условия наилучшего совпадения численно рассчитанной энергии и модельного выражения для нее. Отметим, что расчет подобных кластеров

Таблица 2. Физические характеристики идеальных кристаллов  $MeF$  ( $Me = Rb, K, Na$ )

Величина	RbF		KF		NaF	
	Расчет	Эксперимент	Расчет	Эксперимент	Расчет	Эксперимент
$a, \text{Å}$	5.76	5.60 [18]	5.46	5.34 [18]	4.82	4.63 [18]
$C_{11}, \text{GPa}$	51.87	65.27 [19]	67.03	75.70 [20]	98.00	109.5 [20]
$C_{12}, \text{GPa}$	11.03	12.55 [19]	13.53	13.5 [20]	22.23	22.90 [18]
$C_{44}, \text{GPa}$	11.03	9.520 [19]	13.53	13.36 [20]	22.23	28.99 [18]
$\epsilon^0$	6.53		5.87	5.46 [21]	6.37	5.10 [21]
$\epsilon^\infty$	1.67	1.9 [18]	1.61	1.5 [18]	1.51	1.739 [22]
$\nu_{TO}(\Gamma), \text{cm}^{-1}$	142	154 [18]	175	191 [18]	217	239 [18]
$\nu_{LO}(\Gamma), \text{cm}^{-1}$	281	286 [18]	339	323 [18]	445	413 [18]

( $[MeF_4]^{-3}$ ,  $[MeF_6]^{-5}$ ) дает результаты, близкие к тем, которые получены из расчета тройки ионов  $[MeF_2]^{-1}$ .

Все расчеты были выполнены с использованием следующих наборов гауссовых атомных базисных функций: для атомов фтора — *cc-pVQZ* [15], для атомов металлов — *Sadlej pVTZ* [16,17].

Найденные параметры межйонных потенциалов, значения зарядов оболочек и постоянные упругости остов оболочка для кристаллов  $MeF$  ( $Me = Rb, K, Na$ ) сгруппированы в табл. 1.

3.2. Расчет свойств кристаллов  $MeF$  ( $Me = Rb, K, Na$ ) с идеальной решеткой. С целью проверки потенциалов межйонных взаимодействий были проведены вычисления различных физических величин кристаллов  $MeF$  ( $Me = Rb, K, Na$ ). Результаты расчетов постоянной решетки  $a$ , упругих постоянных  $C_{11}$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{44}$ , высокочастотной  $\epsilon^\infty$  и низкочастотной  $\epsilon^0$  диэлектрических постоянных при условии равновесия кристаллической решетки представлены в табл. 2. Там же приведены экспериментальные данные. Метод расчета статической и высокочастотной диэлектрической проницаемостей в модели оболочек приводится в [23]. Видно, что в целом почти все физические величины

описываются удовлетворительно. В табл. 2 также приведены рассчитанные значения частот  $\nu_{TO}(\Gamma)$  и  $\nu_{LO}(\Gamma)$  соответственно поперечного и продольного оптических колебаний в сравнении с экспериментальными данными. Из табл. 2 следует, что рассчитанное и экспериментально наблюдаемое *LO-TO*-расщепление активного в ИК-поглощении трехкратно вырожденного дипольного оптического колебания, которое вызвано взаимодействием с длинноволновым кулоновским полем, удовлетворяют известному соотношению Лиддена–Сакса–Теллера:  $(\nu_{LO}(\Gamma)/\nu_{TO}(\Gamma))^2 = \epsilon^0/\epsilon^\infty$ .

Правомочность использования при изучении динамики решетки кристаллов  $MeF$  ( $Me = Rb, K, Na$ ) представленных в табл. 1 параметров потенциалов межйонных взаимодействий подтверждается также удовлетворительным количественным согласием рассчитанных на их основе дисперсионных кривых с экспериментальными данными по когерентному неупругому рассеянию нейтронов [24,25]. В качестве примера на рис. 2, *a* показаны дисперсионные кривые  $\nu(\mathbf{q})$  для трех высокосимметричных направлений [100] ( $\Delta$ ), [110] ( $\Sigma$ ) и [111] ( $\Lambda$ ) зоны Бриллюэна кристалла RbF в сравнении с данными эксперимента [26]. Несколько отличные от экспериментальных данных значения имеет только поперечная оптическая ветвь.

3.3. Атомная структура и динамика решетки около анионных вакансий в кристаллах  $MeF$  ( $Me = Rb, K, Na$ ). В настоящей работе для описания статической деформации решетки около анионных вакансий и поляризации, дальних от анионных вакансий областей кристалла использовался метод молекулярной статики [27]. В нем поиск равновесной конфигурации путем минимизации энергии кристалла по координатам ионов осуществляется матричным способом (метод Ньютона–Рафсона). Также в статье [27] описывается метод расчета кулоновского вклада в энергию и динамическую матрицу.

Данные расчетов о локальной перестройке анионными вакансиями кристаллической решетки изучаемых кристаллов в области первых трех координационных сфер (КС), энергии образования  $\Delta E_d$  вакансий приведены в

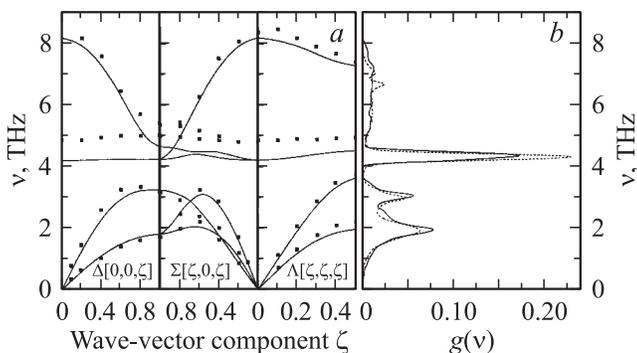


Рис. 2. а) Дисперсионные зависимости кристалла RbF. б) Расчет полной плотности колебательных состояний идеального кристалла RbF. Сплошная линия — суммирование по векторам зоны Бриллюэна, пунктир — расчет рекурсивным методом.

**Таблица 3.** Энергия образования анионной вакансии и величины смещений ионов около нее в кристаллах  $MeF$  ( $Me = Rb, K, Na$ )

RbF			KF			NaF		
$\Delta E_d$ , eV	Ион (№ КС)	Сдвиг, Å	$\Delta E_d$ , eV	Ион (№ КС)	Сдвиг, Å	$\Delta E_d$ , eV	Ион (№ КС)	Сдвиг, Å
4.960	$Rb^+(1)$	0.228	5.392	$K^+(1)$	0.223	6.077	$Na^+(1)$	0.220
	$F^-(2)$	-0.100		$F^-(2)$	-0.096		$F^-(2)$	-0.097
	$Rb^+(3)$	0.017		$K^+(3)$	0.016		$Na^+(3)$	0.009

Примечание. Знак минус перед величинами смещений означает смещение к вакансии.

табл. 3. Из этой таблицы видно, какие энергетические затраты требуется для того, чтобы образовалась анионная вакансия. Характер смещений ионов в областях, ближайших к положительно заряженной анионной вакансии, следующий. Сдвиги первых соседей направлены от вакансии, а вторых соседей — к ней. Третьи соседи, как и первые, также удаляются от вакансии. Для разных кристаллов отличаются только величины смещений. Расчеты показывают, что характер смещений ионов, расположенных за пределами третьих соседей, осциллирующий и слабо затухающий. Такое поведение искажения решетки свидетельствует о сильном ее возмущении, которое не локализовано в малой области.

Анализ влияния анионных вакансий на колебательный спектр кристаллов  $MeF$  ( $Me = Rb, K, Na$ ) был проведен на основе расчетов рекурсивным методом [28,29] симметризованных локализованных плотностей колебательных состояний (СЛПКС) в идеальных кристаллах и кристаллах с вакансиями.

Для проверки возможностей рекурсивного метода при численных расчетах динамики решетки систем, в которых необходимо явно учитывать кулоновское дальнедействующее взаимодействие, были рассчитаны полные плотности состояний (ППС) фононов идеальных кристаллов. Эти расчеты сравнивались с более точным расчетом ППС фононов, который выполнялся путем суммирования по 4028 векторам  $1/8$  части первой зоны Бриллюэна.

Расчеты ППС фононов рекурсивным методом проводились с использованием кластера, содержащего 1000 ионов. Результаты расчетов для кристалла RbF показаны на рис. 2, *b*. Здесь же для сравнения представлены ППС фононов, которые получены суммированием по векторам зоны Бриллюэна. Анализ результатов свидетельствует о достаточно корректном учете кулоновского дальнедействующего взаимодействия при выбранном размере кластера. Полученные данные для идеальных кристаллов  $MeF$  ( $Me = Rb, K, Na$ ) говорят об адекватном описании решеточных колебаний и позволяют перейти к изучению колебательных спектров этих кристаллов при наличии в них анионных вакансий.

При расчете СЛПКС рекурсивным методом начальными векторами были выбраны симметризованные смещения ионов, принадлежащие первым двум КС, окру-

жающим ион  $F^-$ , на месте которого затем создавалась анионная вакансия. Центр такой области характеризуется точечной группой симметрии  $O_h$ . Из теоретико-группового анализа следует, что для 18 ионов данной области (в центре этой области отсутствует ион  $F^-$ ) колебательное представление  $\Pi(54 \times 54)$  разбивается на неприводимые представления точечной группы  $O_h$  следующим образом (обозначения Маллика):

$$\begin{aligned} \Pi(54 \times 54) = & 2A_{1g} + A_{2g} + 3E_g + 3T_{1g} + 3T_{2g} \\ & + A_{2u} + E_u + 5T_{1u} + 3T_{2u}. \end{aligned} \quad (5)$$

Используя в качестве начального вектора базисный вектор неприводимого представления, рассчитанного стандартными методами теории групп, мы вычисляли для соответствующего типа симметрии СЛПКС идеальных кристаллов и кристаллов с анионными вакансиями.

В спектрах ИК-поглощения первого порядка кристаллов с дефектами, позиционная симметрия которых описывается группой  $O_h$ , активными, согласно теории групп, являются колебания с симметрией  $T_{1u}$ . В свою очередь, в спектрах комбинационного рассеяния света присутствуют только  $A_{1g}$ -,  $E_g$ - и  $T_{2g}$ -колебания. Следовательно, для интерпретации экспериментальных данных, которые могут быть получены методами ИК- и рамановской спектроскопии, необходима информация о плотностях колебательных состояний для симметрии  $T_{1u}$  и усредненные по всевозможным комбинациям симметрий  $A_{1g}$ ,  $E_g$  и  $T_{2g}$ . В связи с этим именно такие СЛПКС представляли для нас наибольший интерес.

После выполнения расчетов СЛПКС для идеальных и дефектных кристаллов с использованием всей совокупности координат симметрии  $A_{1g}$ ,  $E_g$ ,  $T_{2g}$  и  $T_{1u}$  были определены значения частот локализованных колебаний, индуцируемых вакансиями в системах  $MeF$  ( $Me = Rb, K, Na$ ). Результаты расчетов частот для перечисленных выше типов симметрии представлены в табл. 4.

На рис. 3, *a* для примера приведены СЛПКС, спроектированные на совокупность  $A_{1g}$ -,  $E_g$ - и  $T_{2g}$ -смещений ионов двух первых КС относительно иона  $F^-$  в идеальном RbF и относительно анионной вакансии в дефектном RbF, а на рис. 3, *b* показаны соответствующие локальные плотности для  $T_{1u}$ -колебаний. Видно, что при образовании анионной вакансии происходит

**Таблица 4.** Частоты дефектных колебаний, индуцированных вакансиями в системах  $MeF$  ( $Me = Rb, K, Na$ )

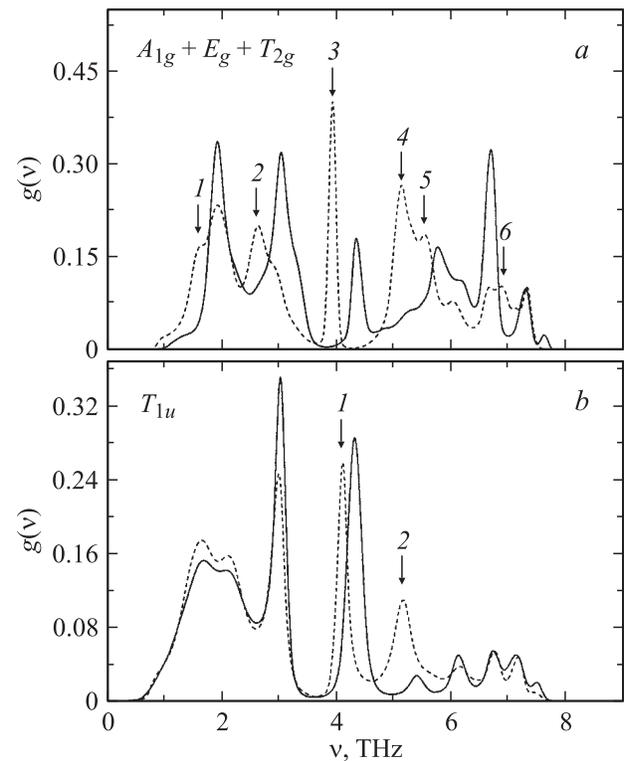
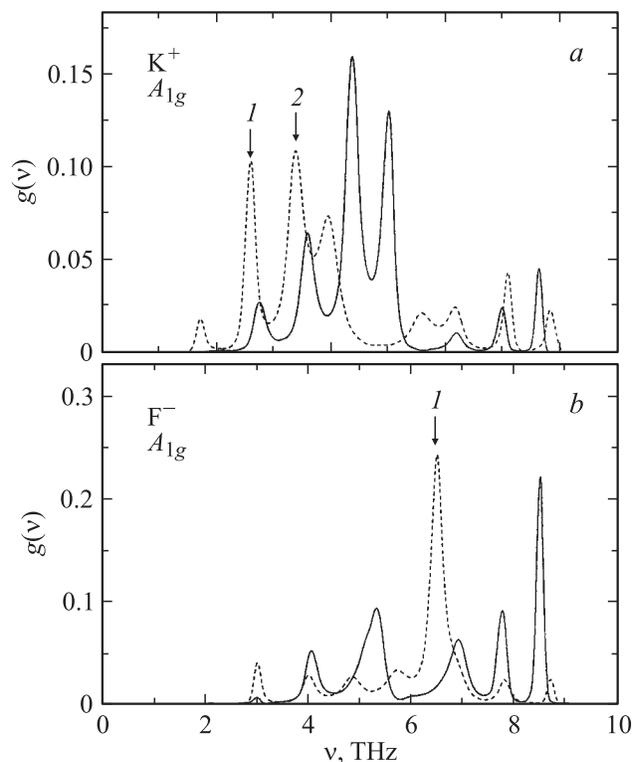
Кристалл	Симметрия колебания	Расчет, THz
RbF	$A_{1g}$	2.6, 5.1, 5.5
	$E_g$	1.6, 3.9, 6.9
	$T_{2g}$	3.9
	$T_{1u}$	4.1, 5.2
KF	$A_{1g}$	2.9, 3.8, 6.6
	$E_g$	2.3, 4.6, 8.0, 9.3
	$T_{2g}$	2.3, 4.6
	$T_{1u}$	6.3, 6.8
NaF	$A_{1g}$	4.0, 5.3, 8.1, 9.3, 10.1
	$E_g$	5.3
	$T_{2g}$	3.0, 4.0
	$T_{1u}$	8.9, 9.0, 9.9

перераспределение колебательной плотности. Вакансия индуцирует три локализованных колебания, имеющих симметрию  $A_{1g}$  (2, 4, 5), три — симметрию  $E_g$  (1, 2, 6) и одно — симметрию  $T_{2g}$  (3), которые проявляются в СЛПКС симметрии ( $A_{1g} + E_g + T_{2g}$ ). Кроме того, с анионной вакансией связаны два локализованных колебания с симметрией  $T_{1u}$ , которые наблюдаются в СЛПКС симметрии  $T_{1u}$ .

Отметим, что пик СЛПКС на частоте 3.9 THz (рис. 3, *a*) обусловлен двумя колебаниями, одно из которых имеет симметрию  $E_g$  (табл. 4), другое — симметрию  $T_{2g}$ . Согласно расчетам, в фоновом спектре кристалла RbF имеется щель между акустической и оптической областями, ограниченная значениями 3.7 и 4.1 THz (рис. 2, *b*). Поэтому дефектные колебания с частотой 3.9 THz являются щелевыми (они находятся в запрещенной области). К щелевому колебанию можно также отнести  $T_{1u}$ -колебание (рис. 3, *b*) с частотой 4.1 THz (табл. 4).

Используемый в работе рекурсивный метод позволяет провести анализ вклада в локализованные колебания колебательного движения ионов определенного вида. Покажем это на примере дефектных полносимметричных  $A_{1g}$ -колебаний, возникающих при создании анионных вакансий в кристалле KF. Согласно проведенным расчетам, в этом кристалле появляются три резонансных колебания с симметрией  $A_{1g}$  (табл. 4).

Два резонансных  $A_{1g}$ -колебания с частотами 2.9 и 3.8 THz, расположенные в акустической зоне, индуцируются на ближайших к вакансии ионах  $K^+$  (рис. 4, *a*). При возникновении анионной вакансии происходит смещение „эффективной“ частоты моды  $A_{1g}$  в низкочастотную область. Уменьшение частоты „дыхательной“ моды  $A_{1g}$  обусловлено ослаблением соответствующего эффективного силового взаимодействия для ионов  $K^+$ . Третье резонансное  $A_{1g}$ -колебание, расположенное в

**Рис. 3.** Спроектированные локальные плотности колебательных состояний кристалла RbF, активные в рамановских (*a*) и ИК- (*b*) спектрах. Сплошная линия — расчет для идеального кристалла, штриховая — для дефектного кристалла.**Рис. 4.** Спроектированные локальные плотности полносимметричных колебательных состояний кристалла KF, связанных с ионами  $K^+$  (*a*) и  $F^-$  (*b*). Сплошная линия — расчет для идеального кристалла, штриховая — для дефектного кристалла.

оптической области и имеющее частоту 6.6 THz, связано с движением ионов  $F^-$  второй КС (рис. 4, b).

При образовании анионной вакансии подобный характер изменения СЛПКС симметрии  $A_{1g}$  имеют NaF и RbF.

#### 4. Заключение

Предложенный метод определения параметров оболочечной модели и приближения парных межйонных потенциалов из *ab initio* методов расчета электронной структуры кластера с прямым учетом корреляционных эффектов показал свою применимость и устойчивость как для расчета структуры и динамики решетки идеальных ионных кристаллов, так и для ионных кристаллов, содержащих точечные заряженные дефекты.

Построенная схема определения параметров является универсальной и пригодна для использования в расчете свойств более сложных кристаллов.

#### Список литературы

- [1] Т.С. Королева, Б.В. Шульгин, А.Н. Черепанов, Ch. Pedrini, P. Moretty. Пробл. спектроскопии и спектрометрии **15**, 122 (2003).
- [2] О.Е. Квятковский. ФТТ **44**, 1087 (2002).
- [3] B.G. Dick, A.W. Overhauser. Phys. Rev. **112**, 90 (1958).
- [4] C.R.A. Catlow, W.C. Mackrodt, M. Dixon. Computer simulation of solids (Berlin 1982). 320 p.
- [5] J. Corish, C.R.A. Catlow, P.W.M. Jacobs, S.H. Ong. Phys. Rev. B **25**, 6425 (1982).
- [6] V.N. Popov. J. Phys.: Cond. Matter **7**, 1625 (1995).
- [7] C.R.A. Catlow, K.M. Diller, M.J. Norgett. J. Phys. C: Solid State Phys. **10**, 1395 (1977).
- [8] M.J.L. Sangster, R.M. Atwood. J. Phys. C: Solid State Phys. **11**, 1541 (1978).
- [9] J.A. Pople, J.S. Binkley, R. Seeger. Int. J. Quantum Chem. A **10**, 1 (1976).
- [10] C.M. Aikens, M.S. Gordon. J. Phys. Chem. A **108**, 3103 (2004).
- [11] С.Ю. Шашкин, В.Г. Мазуренко, А.Е. Никифоров. ФТТ **29**, 1576 (1987).
- [12] А.Е. Никифоров, С.Ю. Шашкин. ФТТ **37**, 1325 (1995).
- [13] А.А. Granovsky.  
<http://classic.chem.msu.su/gran/gamess/index.html>
- [14] M.W. Schmidt, K.K. Baldrige, J.A. Boatz, S.T. Elbert, M.S. Gordon, J.J. Jensen, S. Koseki, N. Matsunaga, K.A. Nguyen, S. Su, T.L. Windus, M. Dupuis, J.A. Montgomery. J. Comp. Chem. **14**, 1347 (1993).
- [15] T.H. Dunning, jr. J. Chem. Phys. **90**, 1007 (1989).
- [16] A.J. Sadlej. Collec. Czech. Chem. Commun. **53**, 1995 (1988).
- [17] A.J. Sadlej, M. Urdan. J. Mol. Struct. (THEOCHEM) **234**, 147 (1991).
- [18] Ч. Киттель. Введение в физику твердого тела. Наука, М. (1978).
- [19] C.R. Cleavelin, D.O. Pederson, B.J. Marshall. Phys. Rev. B **5**, 3193 (1972).
- [20] J.T. Lewis, A. Lehoczky, C.V. Briscoe. Phys. Rev. **161**, 877 (1967).
- [21] S. Haushaul. Z. Naturforsch. **129**, 445 (1957).
- [22] J.R. Tessman, A.H. Kahn, W. Shockley. Phys. Rev. **92**, 890 (1953).
- [23] R.A. Cowley. Proc. Roy. Soc. **268**, 121 (1962).
- [24] W.J.L. Buyers. Phys. Rev. **153**, 923 (1967).
- [25] W. Buhner. Phys. Stat. Sol. (b) **41**, 789 (1970).
- [26] G. Rauno, L. Almqvist. Phys. Stat. Sol. **33**, 209 (1969).
- [27] D.D. Richardson. Comp. Phys. Commun. **28**, 75 (1982).
- [28] C. Herscovici, M. Fibish. J. Phys. C: Solid State Phys. **13**, 1635 (1980).
- [29] V.G. Mazurenko, A.B. Sobolev, A.N. Kislov, K.N. Korzov, V.V. Kulyashov, V.S. Kortov. Physica B **368**, 287 (2005).