

УДК 539.2

©1994

МЕТОД ВНЕДРЕННОГО КЛАСТЕРА ДЛЯ РАСЧЕТА ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ ТОЧЕЧНЫХ ДЕФЕКТОВ В ИОННЫХ КРИСТАЛЛАХ: F-ЦЕНТР В КРИСТАЛЛЕ NaCl

А.Б.Соболев

Описан метод расчета электронной структуры точечных дефектов в ионных кристаллах, основанный на синтезе подходов кластерного метода рассеянных волн с учетом самосогласованной схемы учета коррекции самовзаимодействия и метода молекулярной статики, модифицированного для учета взаимодействия «распределенный дефект-точечная решетка». На примере расчетов электронного строения F -центра в NaCl показана работоспособность метода в определении параметров электронного спектра точечных дефектов в диэлектриках и величин деформации кристаллической решетки точечными дефектами.

F -центр в щелочно-галогенидных кристаллах (ШГК) является наиболее простым и изученным собственным дефектом [1]. С точки зрения теоретических методов, интерес к изучению F -центра связан с необходимостью корректного описания как волновой функции дефекта, так и смещений окружающих вакансию ионов с учетом поляризации дальних относительно дефекта областей кристалла. Метод функций Грина [2], обеспечивающий нужную теоретическую строгость рассмотрения поставленной задачи, не позволяет, однако, напрямую учитывать релаксации. Кроме того, существующие программные реализации допускают включение в расчет лишь ближайших соседей (БС) дефекта [3]. В то же время, поскольку протяженность волновой функции (ВФ) даже основного состояния F -центра велика, область квантовохимического моделирования должна включать в себя достаточно большое число ионов.

Комплексу этих требований в настоящее время удовлетворяют, по-видимому, только методы, основанные на синтезе кластерных подходов, и метод молекулярной статики (ММС), для которого в англоязычной литературе принят термин «метод Мотта-Литтлтона» [4]. Для кластерных моделей (КМ), основанных на приближении Хартри-Фока (ХФ), этот подход развит в работах [5-8], а для методов, базирующихся на приближении функционала локальной плотности (ФЛП), — в работах [9,10]. В то же время, несмотря на неоднократное применение таких подходов к расчету F -центров в ШГК и простейших оксидах, ряд проблем теории остается до настоящего времени открытым. Первая из них касается особенностей согласования между КМ и ММС.

С точки зрения КМ, в многоцентровой кластерной системе корректного определения заряда иона дать, по-видимому, нельзя [11]. Для методов, основанных на приближении ФЛП, он, как правило, определяется интегрированием по той или иной области пространства кластера (элементарной ячейки), а в методах, базирующихся на ХФ приближении, получается анализом заселенностей соответствующих орбиталей (например, по Малликену).

С другой стороны, базовым постулатом ММС является понятие заряда ядра и оболочки, совпадающее с определением заряда иона исходя из его формальной валентности в кристалле [4]. При этом потенциал короткодействия в схеме МС описывает изменение кинетической и обменно-корреляционной энергий оболочек ионов при изменении расстояния между ними [12], но при неизменных зарядах взаимодействующих ионов. Если при этом допустить перераспределение электронной плотности, что составляет существенную черту любой КМ, то для каждого зарядового распределения необходимо вновь параметризовать короткодействующий потенциал, что фактически эквивалентно неэмпирической оптимизации геометрии. Если мы хотим остаться в рамках простых схем, то должны оставить принятое в ММС формальное определение заряда ионов и для КМ, но тогда неясно, по какому параметру должны быть согласованы модели ММС и КМ. В [8] согласование моделей велось по мультипольным моментам, а в [9,10] оно фактически отсутствовало.

Вторая проблема относится к описанию в терминах ММС взаимодействия распределенного основного и возбужденного состояний F-центра с точечной решеткой. В работах [5-10] способы ее решения не обсуждаются, а авторами [9-10], в частности, заряд дефекта распределялся по БС вакансиям достаточно произвольным образом. В то же время, как показано в [13], способ описания этого взаимодействия существенно определяет характер релаксаций ионов в ближней от дефекта области.

Третья проблема присуща только работам [9,10] и связана с тем, что кластерный метод рассеянных волн (РВ) основан на локальном приближении к обменно-корреляционному потенциалу. Поскольку в диэлектриках состояния ВЗ и состояния F-центра преимущественно имеют локализованный характер, величина ошибки в оценке параметров одноэлектронного спектра, вносимая ФЛП, может быть значительной [14]. Учет коррекции самовзаимодействия (СВК), использованный в [9,10], осуществлялся в первом порядке теории возмущений и был несамосогласованным.

1. Согласование метода рассеянных волн и метода молекулярной статики

Общие идеи синтеза КМ и ММС подробно изложены в работах [5-10], и мы остановимся только на оригинальных моментах. В данной работе мы использовали следующую расчетную схему. Пусть ВФ F-центра имеет водородоподобный характер в соответствии с [15]. При этом сферически симметричная часть электронной плотности, соответствующая основному состоянию a_{1g} и первому возбужденному со-

стоянию t_{1u} F-центра¹, описывается формулами

$$\rho_{a1g}(r_0, \lambda) = \frac{1}{\pi} \left(\frac{\lambda}{a} \right)^3 \exp \left(-2\lambda \frac{r_0}{a} \right), \quad (1)$$

$$\rho_{t_{1u}}(r_0, \lambda') = \frac{1}{3\pi} \left(\frac{\lambda'}{a} \right)^5 r_0^2 \exp \left(-2\lambda' \frac{r_0}{a} \right), \quad (2)$$

где a — расстояние анион-катион, составляющее для кристалла NaCl $a = 2.79 \text{ \AA}$; λ и λ' — вариационные параметры [15].

В работе [13] нами было показано, каким образом, основываясь на аппроксимации электронной плотности для F-центра в виде (1), (2), можно определить вклад в полную энергию кристалла в терминах ММС, связанный с взаимодействием «распределенный дефект-точечная решетка».

Конкретные расчеты методом молекулярной статики проводились по программе MOLSTAT, разработанной Вараксиным и Колмогоровым [16,17] и модифицированной для F-подобных дефектов в [13]. Потенциалы выбирались в соответствии с [18]. Расчет методом МС позволяет рассчитать величины возможных смещений ξ_α , обусловленных наличием дефекта, а с их учетом — вклады в кулоновский потенциал кластера от точечной поляризуемой решетки. В полученной геометрии с фиксированными потенциальными вкладами от остатка кристалла проводится самосогласованный квантовохимический расчет, дающий электронный спектр и соответствующие волновые функции. Для того чтобы перейти от МТ-представления электронной плотности, принятому в методе РВ, к виду (1), (2), в качестве первого шага мы использовали процедуру альфа-разложения Левдина [19]

$$\rho^{\text{MT}}(r_0) = \sum_{\alpha} \frac{1}{2R_{\alpha_0 r_0}} \int_{|R_{\alpha_0 - r_0}|}^{|R_{\alpha_0 + r_0}|} r' \rho_{\alpha}^{\text{MT}}(r') dr', \quad (3)$$

где индекс α нумерует позиции ионов в кластере, а индекс 0 — позицию вакансии. Эта процедура позволяет перейти от многоцентрового представления плотности к одноцентровому. Полученная численная функция методом наименьших квадратов аппроксимировалась к виду (1) или (2) в зависимости от того, какое состояние (основное или релаксированное возбужденное состояние — РВС) рассматривалось в данный момент. Такая процедура позволяет определить параметры λ и λ' , входящие в формулы (1), (2), и тем самым перейти к расчету методом МС, что и замыкает цикл согласования моделей.

Описанная процедура оказывается сходящейся, и по достижению самосогласования мы имеем одноэлектронный спектр, полученный в рамках КМ, и решеточную геометрию, полученную методом МС, согласованные между собой. Параметром согласования выступает электронная плотность дефекта, приведенная к водородоподобному виду (1), (2).

¹ Обозначения соответствуют неприводимым представлениям точечной группы симметрии рассчитываемых кластеров O_h .

2. Построение кулоновской части одноэлектронного потенциала для кластера, внедренного в решетку точечных зарядов

В кластерных расчетах мы всегда имеем дискретный одноэлектронный спектр и соответствующие волновые функции, $\{\varepsilon_i, \Psi(\varepsilon_i, \mathbf{r})\}$, удовлетворяющие квазимолекулярному граничному условию $|\Psi(\varepsilon_i, \mathbf{r})| \rightarrow 0$ при $\mathbf{r} \rightarrow 0$. В приближении «замороженного остова», при котором электронная плотность, соответствующая остовным состояниям ионов кристалла, не меняется в процессе самосогласования, одноэлектронные состояния кластера, моделирующего дефект, можно разбить на две группы: энергии ε_i^d и волновые функции $\Psi^d(\varepsilon_i, \mathbf{r})$ дефекта и энергии ε_i^l и волновые функции $\Psi^l(\varepsilon_i, \mathbf{r})$, соответствующие валентной зоне (ВЗ) идеального кристалла. При этом электронная плотность

$$\rho^t(\mathbf{r}) = \sum_i n_i |\Psi(\varepsilon_i, \mathbf{r})|^2$$

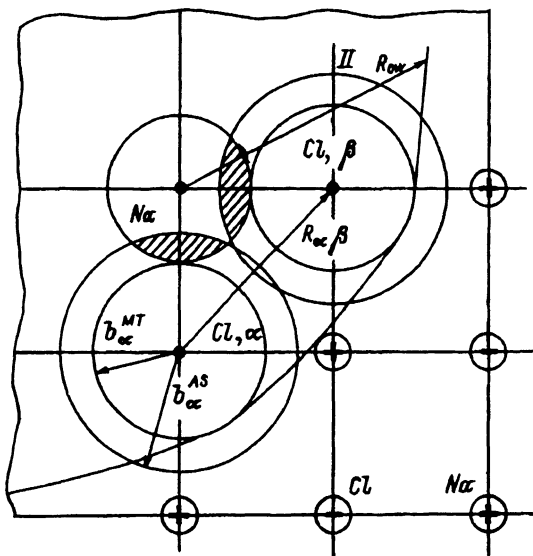
может быть представлена в виде

$$\rho^t(\mathbf{r}) = \rho^d(\mathbf{r}) + \rho^l(\mathbf{r}), \quad (4)$$

где $\rho^l(\mathbf{r})$ соответствует кристаллу, а $\rho^d(\mathbf{r})$ — дефекту.

Парциальный анализ результатов расчетов идеальных ШГК [20–22] показывает, что состояния ВЗ порождаются на 95% состояниями анионов и хорошо локализованы в окрестности ионных остовов. При этом очевидно, что усреднение электронной плотности по межсферной области, принятое в моделях, основанных на «muffin-tin» (МТ)-приближении, выглядит менее физично, чем, например, ее сферически-симметричная аппроксимация в окрестности аниона. Отметим также, что МТ-приближения к электронной плотности и потенциалу противоречат друг другу [23,24], т.е. МТ-форма плотности в методах, основанных на технике многократного рассеяния, порождает не МТ-потенциал, который дополнительно приводится к МТ-форме, а МТ-потенциал, который можно получить, не используя МТ-форму электронной плотности. Указанные модельные соображения позволяют строить $\rho^l(\mathbf{r})$ следующим образом.

Рассмотрим геометрическое разделение пространства кластера (см. рисунок). В работе [22] предложен способ парциального разбиения межсферной электронной плотности по базисам, центрированным в позициях анионов. При этом в соответствии с рисунком радиусы $b_\alpha^{\text{МТ}}$ заменяются радиусами $b_\alpha^{\text{АС}}$ «атомных» сфер, которые содержат электронный заряд, соответствующий формальной валентности иона в кристалле. Отметим, что указанное приближение близко по форме к приближению атомной сферы (АСА), введенному Андерсоном, но не идентично ему, так как в данном случае, в частности, отсутствует приближение нулевой кинетической энергии [25]. При этом радиус $b_\alpha^{\text{АС}}$ является итерационно зависящей величиной и меняется в процессе квантовохимического расчета.



Геометрическое разбиение пространства кластера в предложенной модели.

Как видно из рисунка, «атомные» сферы могут перекрываться, однако, поскольку они используются только для построения электронной плотности окружающих вакансию анионов, в то время как для потенциала сохраняется стандартное МТ-приближение, ошибка, вносимая этим приближением, невелика. В работе [22], в частности, показано, что расчеты, выполненные с использованием данного приближения, дают удовлетворительные результаты в оценке параметров электронного спектра ШГК.

Итак, мы имеем два зарядовых распределения в кристалле. Первое — электронная плотность в пределах «атомных» сфер (АС), содержащих электронный заряд, соответствующий формальному заряду, и положительно заряженные ядра. В целом распределение АС представляет собой распределение точечных ионов. Потенциал, создаваемый последним распределением внутри МТ-сферы, легко может быть получен в виде (в Ry)

$$V_{\alpha} = V_{\alpha}^{MAD} + \frac{2}{r} \int_0^r \sigma_{\alpha}(r') dr' + 2 \int_r^{b_{\alpha}^{MT}} \frac{\sigma_{\alpha}(r')}{r'} dr' + 2 \int_{b_{\alpha}^{MT}}^{b_{\alpha}^{AS}} \frac{\sigma_{\alpha}(r')}{r'} dr', \quad (5)$$

где

$$\sigma_{\alpha}(r) = 4\pi r^2 \rho(r),$$

а величина V_{α}^{MAD} , представляющая собой вклад от бесконечного распределения АС по кристаллу, равна в неискаженной решетке потенциалу Маделунга, а в решетке с дефектом может быть легко рассчитана методом МС. Вклад в кулоновский потенциал межсферной области кластера от данного зарядового распределения будет связан с усреднением последнего слагаемого в формуле (5) по объему шарового слоя

от b_{α}^{MT} до b_{α}^{AS} . Для удобства согласования с вычислительной схемой метода молекулярной статики при расчете вкладов V_{α}^{MAD} в позицию вакансии помещается дополнительный точечный заряд, равный по величине и противоположный по знаку заряду вакансии: в случае F-центра в NaCl его значение равно -1.

Второе зарядовое распределение — электронная плотность дефекта, приведенная к МТ-виду $\rho_{\text{MT}}^d(\mathbf{r})$. Кулоновская часть потенциала при этом строится по стандартной схеме [26] с учетом компенсации введенного в методе молекулярной статики дополнительного заряда.

3. Учет коррекции самовзаимодействия

Как известно, локальное приближение к функционалу плотности приводит к нарушению компенсации взаимодействия электрона с собственным зарядовым распределением [14], что вызывает необходимость «коррекции самовзаимодействия» (СВК), осуществляемой введением соответствующих слагаемых в одноэлектронный потенциал. В рамках приближения «атомной» сферы в методе РВ методика учета СВК для состояний, моделирующих валентную зону идеального кристалла, предложена в [22]. Однако эффект СВК будет значительно и для F-центра, для которого неприменимость ФЛП-подхода наиболее очевидна. В описании ФЛП электрон F-центра движется в поле нейтрального зарядового распределения, в то время как, с точки зрения водородоподобной модели, он должен взаимодействовать только с эффективным положительным зарядом вакансии. При этом фиктивное взаимодействие F-электрона с собственной плотностью заряда, присутствующее в ФЛП, будет носить, по-видимому, определяющий характер.

Наиболее простая схема учета СВК предложена Педью и Зангером [27] для атомов и в данном случае будет иметь вид

$$V_0^{\text{SIC}}(\mathbf{r}) = V_0^{\text{LDF}}(\rho_{\text{MT}}^t(\mathbf{r})) - [V_0^{\text{LDE}}(\rho_{\text{MT}}^d(\mathbf{r})) + V_c^{\text{LDE}}(\rho^d(\mathbf{r}))], \quad (6)$$

где $V_c(\rho)$ — кулоновский потенциал, имеющий МТ-форму, а $V_0(\rho)$ — обменно-корреляционный потенциал, для которого в данном случае использовалась интерполяционная схема [28]. В то же время, основываясь на аналогии с атомом водорода, можно предложить следующую схему учета СВК, использованную нами ранее для расчета спектров кросс-люминесценции в [29]. Идея заключается в исключении на этапе построения потенциала для дефекта обменного и кулоновского взаимодействия электрона дефекта с собственной плотностью заряда. Таким образом, потенциал для дефекта строится в виде

$$\begin{aligned} V_t^{\text{SIC}}(\mathbf{r}) &= V_c + V_0 = V_t(\rho^t - \rho^d) + V_0(\rho^t - \rho^d) = \\ &= V_c(\rho^t) + V_0(\rho^t), \end{aligned} \quad (7)$$

где $V_c(\rho^t)$ строится по формуле (5), а $V_0(\rho^t)$ имеет локальную форму [28].

4. Параметры расчета

F-центр в квантовохимическом рассмотрении моделировался кластерами, включающими в себя в первом случае три координационных сферы в окрестности вакансии V: $[V Na_{14} Cl_{12}]$, а во втором случае — шесть координационных сфер: $[V Na_{38} Cl_{42}]$. Расчеты проводились самосогласованно в спин-поляризованном варианте метода РВ с использованием приближения «замороженного остова». В самосогласование включались как одноэлектронные состояния F-центра a_{1g} и t_{1u} , так и состояния кластера, моделирующие валентную зону кристалла NaCl (гибридизованные $3p$ -состояния Cl). Т.е. для кластера $[V Na_{14} Cl_{12}]$ в самосогласовании участвовало 16 состояний, заселенных 73 электронами, а для кластера $[V Na_{38} Cl_{42}]$ — 53 состояния с 253 электронами. Радиусы МТ-сфер составляли $b_{Na}^{MT} = 1.06$ и $b_{Cl}^{MT} = 1.73$ Å, а радиус внешней сферы R_W выбирался из условия касания МТ-сфер периферийных ионов кластера. В парциально-волновом разложении учитывались вклады

$$l_{Na} \leq 1, \quad l_{Cl}(l_V) \leq 1, \quad l_W \leq 5.$$

5. Результаты расчета

Результаты расчетов представлены в табл. 1–4. В верхней части табл. 2,3 приведены данные по распределению изотропной части спиновой плотности F-центра в NaCl по окружающим вакансию ионам, полученные расчетным путем в сравнении с экспериментальными данными, которые цитируются по [30]. Изотропная часть спиновой плотности отражает пространственное распределение ВФ дефекта и является тем самым удобным тестовым параметром для анализа влияния различных приближений. Энергия поглощения E_{ab} , вычисленная как разность соответствующих одноэлектронных энергий вакантного t_{1u} и заполненного a_{1g} состояний, приведена в нижней части табл. 2,3.

Таблица 1

Величины потенциальных вкладов V_{α}^{MAD} и смещений ξ_{α} , рассчитанных методом молекулярной статистики для основного и РВС F-центра в NaCl. Смещения даны в долях от расстояния «анион-катион», равного для кристалла NaCl $a = 2.79$ Å *

Тип иона (номер координационной сферы)	Основное состояние		РВС	
	V_D^{MAD} , Ry	ξ_{α}	V_{α}^{MAD} , Ry	ξ_{α}
V	-0.601310	-	-0.456234	-
Na(I)	+0.687310	+0.001	+0.730963	+0.068
Cl(II)	-0.650255	-0.011	-0.621932	-0.018
Na(III)	+0.666292	-0.004	+0.681850	-0.005
Cl(IV)	-0.661745	+0.001	-0.666298	+0.001
Na(V)	+0.659393	0.0	+0.661044	0.0
Cl(VI)	-0.660400	0.0	-0.660400	0.0

* Самосогласованные значения вариационных параметров равны для основного состояния $\lambda = 1.60$ и для РВС $\lambda' = 1.63$.

Параметры электронного строения F-центра в NaCl по данным расчетов кластера [V Na₁₄Cl₁₂] в различных приближениях*

Тип иона (номер координационной сферы)	A	B	C	D	E	F
	Спиновая плотность — в единицах 10 ⁻² а.е. ⁻³					
1	2	3	4	5	6	7
V	0.488	0.618	0.974	0.944	0.767	0.667
Na(I)	6.585	6.417	2.679	2.738	4.629	4.936
Cl(II)	5.080	4.991	1.548	2.079	2.897	3.063
Na(III)	0.121	0.080	0.005	0.006	0.025	0.031

Параметры одноэлектронного спектра						
E_{ab} , eV	3.81	4.05	3.47	3.25	3.60	3.34
ΔE , eV	5.34	5.01	6.89	6.50	6.51	6.42

* Приведенные в табл. 2, 3 варианты расчетов соответствуют следующим приближениям: А — модель внедренного кластера (muffin-tin), схема внедрения Шермета-Педрины (ВК) [32]; В — модель АС — ФЛП; С — модель АС — ФЛП — СВК (по схеме Педью-Зангера); D — модель АС — ФЛП — СВК (по схеме Педью-Зангера) с учетом релаксации решетки; E — модель АС — ФЛП — предложенная схема учета СВК; F — модель АСА — ФЛП — предложенная схема учета СВК с учетом релаксации решетки; G — метод модельного эмпирического псевдопотенциала [30]; E_{ab} — энергия поглощения; ΔE — положение основного состояния дефекта относительно ВЗ идеального кристалла NaCl.

В методе РВ изотропная часть спиновой плотности может быть записана как [31]

$$|\Psi_s(0)|^2 = \frac{1}{4\pi} \sum_{lm} [C_{lm}^\alpha R_l^\alpha(0)]^2, \quad (8)$$

где C_{lm}^α — коэффициенты разложения ВФ в α -й МТ-сфере, а $R_l^\alpha(r)$ — радиальная часть ВФ для орбитали дефекта a_{1g} . Сопоставление данных табл. 2 и 3 показывает, что использование малых кластеров завышает результаты по всем моделям как в оценке спиновой плотности, так и энергии поглощения E_{ab} для F-центра. Этот факт можно понять, если вычислить заряд, который находится за пределами кластера при описывании электронной плотности основного a_{1g} и вакантного t_{1u} состояний F-центра, исходя из соотношений (1), (2) при самосогласованных значениях параметров λ и λ' .

Полученные значения составляют для кластера [V Na₁₄Cl₁₂] $q_{a_{1g}} = 0.015$, $q_{t_{1u}} = 0.106$, а для кластера [V Na₃₈Cl₄₂] $q_{a_{1g}} = 0.001$ и $q_{t_{1u}} = 0.011$, откуда видно, что погрешность описания состояний F-центров в ШГК кластерами небольшого размера достаточно велика. Во втором столбце табл. 2, 3 приведены данные, полученные в ФЛП-подходе в модели внедренного кластера (ВК). Полученные результаты, начиная с третьей координационной сферы вакансии, значительно превышают экспериментальные значения, что, по-видимому, объясняется особенностями способа внедрения в модели Шермета-Педрины [32]. Схема ВК

в [31] параметризуется по расчету фрагмента идеального кристалла из условия совпадения кулоновского потенциала кластера, построенного в рамках «зонного» (кристаллический кластер-КК) и «молекулярного» подходов. При этом при переходе к расчетам дефекта за счет изменения объема усреднения (в методе КК-элементарная ячейка, а в ВК — кластер) межферная электронная плотность может сильно меняться, что в свою очередь приводит к изменению обменного потенциала в области II кластера и делокализации ВФ дефекта. Расчет в модели АС по способу введения, учитывающей ионный характер химической связи кристалла при сохранении приближения ФЛП, приводит к большей локализации состояния F-центра относительно позиции вакансии при одновременном уменьшении величины спиновой плотности на вторых и третьих соседях вакансии. Относительно хорошее согласие наблюдается в величине спиновой плотности на 3-6 соседях дефекта, полученных в разных моделях. Этот факт может быть объяснен в общей теории функционала плотности [14], если предположить, что главная погрешность СВК связана с взаимодействием электрона дефекта со своей плотностью заряда, а не с зарядовой плотностью БС. Тогда в пределе низкой электронной плотности энергии кулоновского и обменного взаимодействий сравнимы по величине и противоположны по знаку [14]. Для областей с высокой плотностью заряда — первых и вторых соседей вакансии — такой компенсации не происходит и полученные в разных моделях результаты значительно отличаются. В частности, значение спиновой плотности, полученное при учете СВК по Педью-Зангеру, занижено по сравнению с экспериментальным, причем включение в расчет релаксации (табл. 2, столбец 4) не улучшает согласия с экспериментом. Причиной этого расхождения, по-видимому, является неортогональность ВФ основного состояния дефекта a_{1g} и состояний ВЗ, возникающая в силу того, что в модели Педью-Зангера они вычисляются в разных потенциалах. Значения изотропной части спиновой плотности (табл. 3, столбец 7), полученные в предложенной модели, удовлетворительно согласуются с экспериментальными данными, во всяком случае на уровне результатов, полученных методом модельного эмпирического псевдопотенциала [30].

Расчет методом РВ позволяет в принципе определить положение основного состояния дефекта относительно зон идеального кристалла ΔE (табл. 2,3). С точки зрения расчета, оказывается, что вакантное состояние t_{1u} лежит в зоне проводимости. Полученный результат следует понимать, по-видимому, лишь в качественном смысле, поскольку он сильно зависит от схемы используемого метода учета СВК.

Энергия излучения F-центра в NaCl рассчитывалась в релаксированном возбужденном состоянии (РВС), для чего один электрон помещался на орбиталь t_{1u} , а орбиталь a_{1g} при этом становилась вакантной. Схема согласования КМ и ММС оставалась такой же, как и для основного состояния при соответствующей замене аппроксимационной формулы (1) для электронной плотности на (2).

Полученные величины релаксации ξ_α для основного состояния и РВС приведены в табл. 1. Значение энергии E_{lm} для кластера $[V Na_{14} Cl_{12}]$ составило $E_{lm} = 2.51$ eV, а для кластера $[V Na_{38} Cl_{42}]$ $E_{lm} = 1.69$ eV. Таким образом, стоков сдвиг составил в первом случае 0.83 eV, а во втором — 1.39 eV в сравнении с экспериментальным

Параметры электронного строения F-центра в NaCl по данным расчетов кластера $[V Na_{38}Cl_{42}]$ в различных приближениях

Тип иона	A	B	C	D	E	F	G	H
	Спиновая плотность — в единицах 10^{-2} а.е. $^{-3}$							
1	2	3	4	5	6	7	8	9
V	0.414	0.915	0.992	0.941	0.837	0.782	—	—
Na(I)	5.565	3.279	2.737	3.021	4.398	5.011	5.047	5.284
Cl(II)	6.371	1.941	1.647	2.386	2.566	3.105	3.593	2.858
Na(III)	0.399	0.022	0.011	0.033	0.038	0.062	0.160	0.029
Cl(IV)	1.317	0.075	0.048	0.117	0.126	0.221	0.319	0.105
Na(V)	0.575	0.076	0.077	0.102	0.083	0.111	0.040	0.052
Cl(VI)	0.823	0.068	0.068	0.098	0.078	0.101	0.076	0.057

Параметры одноэлектронного спектра

E_{ab} , eV	2.41	3.30	4.12	3.92	3.45	3.08	—	2.77
ΔE , eV	5.67	4.30	6.68	7.16	6.01	6.24	—	—

значением 1.79 eV [33]. В то же время абсолютное значение величины энергии излучения $E_{lm} = 1.69$ eV находится в неудовлетворительном согласии с экспериментом $E_{lm} = 0.98$ eV [32], что свойственно и вариационному подходу [13]. Возможные причины такого расхождения обсуждены в [13].

В данной работе значение вариационного параметра λ' для PBC оказалось равным 1.63 (табл. 1) по сравнению с величиной $\lambda'^* = 1.86$, полученной в рамках вариационного подхода [13]. Отметим, что величина λ' значительно отличается для нерелаксированного ($\lambda' = 2.35$; табл. 1 работы [13]) и релаксированного возбужденных состояний, что объясняется электронной и ионной релаксацией при переходе электрона с a_{1g} - на t_{1u} -орбиталь.

Подчеркнем, что степень близости параметров λ и λ' не означает близости пространственной диффузности состояний a_{1g} и t_{1u} в силу их различной аналитической зависимости от $\lambda(\lambda')$ (1), (2), что подтверждается анализом распределения парциального заряда (табл. 4). Отметим хорошее согласие в оценке смещений ионов решетки в окрестности дефекта, полученное в данной работе (табл. 1) и в работе [13]. Этот факт является весьма удивительным, поскольку в данной работе ВФ дефекта является результатом расчета в рамках квантовохимического метода РВ и в отличие от вариационного подхода [13] на нее не налагается ограничений, связанных с априорно заданным видом.

Результаты, полученные в данной работе, показывают, что неэмпирический расчет методом РВ, дающий более точное описание волновой функции F-центра, приводит к оценкам смещений ионов в окрестности дефекта, близким к полученным в рамках объединенного вариационного метода Гоурари-Адриана и метода молекулярной статистики [13]. На примере расчетов электронного строения F-центра в NaCl показана эффективность предложенного варианта сочетания кластерного мето-

Распределение парциального заряда для волновой функции заполненного a_{1g} и вакантного t_{1u} состояний F-центра в NaCl по данным кластерных расчетов

Тип иона	[V Na ₁₄ Cl ₁₂]		[V Na ₃₈ Cl ₄₂]	
	a_{1g}	t_{1u}	a_{1g}	t_{1u}
V	0.621	0.156	0.614	0.085
Na(I)	0.042	0.080	0.041	0.037
Cl(II)	0.099	0.264	0.094	0.181
Na(III)	0.001	0.001	0.001	0.012
Cl(IV)	—	—	0.002	0.044
Na(V)	—	—	0.002	0.040
Cl(VI)	—	—	0.002	0.086
Область II	0.238	0.498	0.243	0.501

да рассеянных волн и метода молекулярной статики в исследовании электронного строения точечных дефектов в ионных кристаллах.

В заключение автор выносит благодарность А.Н. Вараксину за помощь в работе и плодотворные дискуссии.

Список литературы

- [1] Стоунхэм А.М. Теория дефектов в твердых телах. Т. 2. М.: Мир, 1978. 578 с.
- [2] Закис Ю.Р., Канторович Л.Н., Котомин Е.А. и др. Модели процессов в широкощелевых твердых телах с дефектами. Рига: Зинатне, 1991. 382 с.
- [3] Klein B.M., Pickett W.E., Boer L.L., Zeller R. // Phys. Rev. B. 1987. V. 35. N. 11. P. 5802–5815.
- [4] Computer simulation of solids. Lect. Notes Phys. 1982. V. 166. 320 p.
- [5] Kung A.Y.S., Kunz A.B., Vail J.M. // Phys. Rev. B. 1982. V. 26. N 6. P. 3352–3359.
- [6] Vail J.M., Pandey R., Harker A.H. // Cryst. Latt. Def. and Amorf. Mater. 1987. V. 15. P. 13–17.
- [7] Vail J.M. // J.Phys. Chem. Solids. 1990. V. 51. N 7. P. 589–607.
- [8] Vail J.M., Harker A.H., Harding J.H., Saul P. // J. Phys. C: Solid State Phys. 1984. V. 17. P. 3401–3414.
- [9] Безель А.В. Электронная структура оксидов и щелочногалоидных кристаллов. Сб.научн. трудов. Свердловск, 1989. С. 42–66.
- [10] Безель А.В., Лобач В.А. // ФТТ. 1989. Т. 31. № 5. С. 294–297.
- [11] Эварестов Р.А., Котомин Е.А., Ермошкин А.Н. Молекулярные модели точечных дефектов в широкощелевых твердых телах. Рига: Зинатне, 1983. 287 с.
- [12] Gordon R.G., Kim Y.S. // J. Chem. Phys. 1972. V. 56. N 6. P. 3122–3133.
- [13] Соболев А.Б., Вараксин А.Н. // ФТТ. 1994. Т. 36. № 2. С. 275–283.
- [14] Теория неоднородного электронного газа / Под. ред. С. Лундквиста: Пер. с англ. М., 1987. 407 с.
- [15] Gourary B.S., Adrian F.J. // Phys. Rev. 1957. V. 105. N 4. P. 1180–1192.
- [16] Колмогоров Ю.Н., Вараксин А.Н. // ЖСК. 1991. Т. 32. № 4. С. 162–165.
- [17] Gavartin J.L., 'Catlow C.R.A., Shluger A.L., Varaksin A.N., Kolmogorov Yu.N. // Modelling Simul. Mater. Sci. Eng. 1992. V. 1. N. 1. P. 29–38.
- [18] Sangster M.J.L., Atwood R.M. // J.Phys. C: Solid State Phys. 1978. V. 11. N 8, P. 1541–1555.
- [19] Вычислительные методы в теории твердого тела: Пер. с англ. М.: Мир, 1975. 400 с.
- [20] Li J., Krieger J.B., Norman M.R. et al. // Phys. Rev. B. 1991. V. 44. N 19. P. 10437–10443.
- [21] Erwin S.C., Lin C.C. // J. Phys. C.: Solid State Phys. 1988. V. 21. N 23. P. 4285–4309.
- [22] Соболев А.Б. // ФТТ. 1993. Т. 35. № 9. С. 2509–2518.

- [23] Ястребов П.И., Кацнельсон А.А. Основы одноэлектронной теории твердого тела. М.: Наука, 1981. 319 с.
- [24] Oliveira L.E., Oliveira P.M., Maffeo B. // Phys. Stat. Sol. (b). 1978. V. 87. P. 25-30.
- [25] Skriver H.L. The LMTO method. Springer-Verlag: Berlin, 1984. 406 p.
- [26] Johnson K.H. // Adv. Quant. Chem. 1973. V. 7. P. 143-185.
- [27] Perdew J.P., Zunger M.R. // Phys. Rev. B. 1981. V. 23. N 10. P. 5048-5079.
- [28] Vosko S.H., Wilk L., Nusair M. // Can. J. Phys. 1980. V. 58. N 8. P. 1200-1211.
- [29] Бикметов И.Ф., Соболев А.Б., Валбис Я.А. // ФТТ. 1991. Т. 33. № 10. С. 3039-3047.
- [30] Zwicker R.D. // Phys. Rev. B. 1978. V. 18. N 4. P. 2004-2010.
- [31] Tang Kai, Galais J.-L., Hassib A. // J. Chem. Solids. 1979. V. 40. P. 803-808.
- [32] Chermette M., Pedrini C. // J. Chem. Phys. 1981. V. 75. N 4. P. 1869-1875.
- [33] Парфианович И.А., Пензина Э.Э. Электронные центры окраски в ионных кристаллах. Иркутск. 1977. 280 с.

Уральский государственный
технический университет
Екатеринбург

Поступило в Редакцию
28 сентября 1993 г.
В окончательной редакции
14 января 1994 г.