

Локальная структура, динамика кристаллической решетки щелочно-галоидных кристаллов с анионной вакансией

© А.В. Ларин, А.Н. Кислов*, 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, ank@dpt.ustu.ru

Исследованы локальная структура и колебания в области анионной вакансии на основе парных межсионных потенциалов в рамках модели оболочек для кристаллов Me^+Cl^- ($Me^+ = Rb^+, K^+, Na^+$). Парные потенциалы были получены расчетом из первых принципов различных кластеров методом Хартри–Фока–Рутаана, в котором одноэлектронные состояния построены в виде молекулярных орбиталей как линейных комбинаций атомных (МО ЛКАО). Расчеты проводились с использованием программного комплекса GAMESS (US). В расчетах учтены корреляционные поправки. Адекватность параметров модели проверена сравнением рассчитанных и экспериментальных структурных и динамических свойств идеальных щелочно-галоидных кристаллов.

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

PACS: 31.15.Ag, 72.80.Sk, 61.72.Bb, 63.20.Pw

1. Введение

Активированные кристаллические матрицы хлоридов щелочных металлов применяются в качестве люминофоров и радиолюминесцентных излучателей, рабочего вещества для термолюминесцентной и термоэкоэмиссионной дозиметрии, оптических сред для записи и хранения информации, токового и импульсного сцинтилляционных детекторов различных видов излучений (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 процессах, связанных с дефектами. 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-галоидных соединений, вызванных заряженным дефектом, приходится учитывать значительное количество окружающих дефект ионов. Это приводит к существенным вычислительным трудностям, поскольку из-за ионного характера связи в этих соединениях необходимо рассматривать деформацию решетки около дефекта.

Традиционный подход с использованием модели оболочек в рамках парных взаимодействий [2,3] показал

свою эффективность как при описании структуры и динамики решетки чистых кристаллов, так и при описании влияния дефектов и примесей [4].

К настоящему моменту параметры парных потенциалов определены для множества соединений, однако практически все они были получены из экспериментальных данных [5–7]. Эмпирические параметры наряду со многими достоинствами обладают серьезными 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. 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 являются получение неэмпирических параметров парных межсионных потенциалов для кристаллов ряда хлоридов щелочных металлов Me^+Cl^- ($Me^+ = Rb^+, K^+, Na^+$) и использование этих потенциалов для описания структуры и динамики решетки идеальных и дефектных кристаллов.

2. Модель для расчета энергии ионных кристаллов, параметры модели

Для расчета структуры и динамики решетки ионного дефектного кристалла мы воспользовались оболочечной моделью в приближении парных межсионных потенциалов. При таком подходе энергия взаимодействия U_{km}

пары ионов определяется выражением

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

где X и Y — 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, $\phi(r)$ — потенциал парного короткодействующего взаимодействия.

Параметры парных модельных потенциалов были получены на основе квантово-химических расчетов полной энергии кластеров, составленных из ионов, входящих в кристалл. В неэмпирических расчетах полной энергии кластеров мы ограничились нерелятивистской энергией электронной подсистемы и электростатической энергией взаимодействия ядер ионов. Расчет энергии основного состояния был выполнен ограниченным методом Хартри–Фока–Рутаана [8]. Согласно этому методу, одноэлектронные состояния строятся в виде молекулярных орбиталей, как линейных комбинаций атомных (МО ЛКАО). Корреляционные поправки рассчитывались по теории возмущений в рамках метода Моллера–Плесета [9,10].

Для аппроксимации расчетов из первых принципов нами использовался следующий вид близкодействующего взаимодействия:

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

Здесь первое слагаемое определяет обменное отталкивающее взаимодействие между двумя ионами, второе слагаемое определяет взаимодействие Ван-дер-Ваальса.

Полный заряд любого иона в ионных кристаллах, равный сумме заряда остова и электронной оболочки, является хорошо определенной величиной и в настоящей работе принимается равным своему номинальному значению. Таким образом, требовалось определить только заряд оболочки. Для определения заряда оболочки нами предложен метод пробных зарядов. Более детальное описание теоретической основы модели и используемых методов расчета можно найти в работе [11].

3. Результаты и обсуждение

3.1. Результаты расчета параметров модели. Для определения параметров парных потенциалов короткодействующего взаимодействия ионов $\text{Cl}^- - \text{Cl}^-$ рассчитывалась энергия основного состояния кластера $[\text{Cl}_2]^{2-}$, образованного из пары ионов Cl^- , при различных расстояниях между ядрами. Совокупность параметров определялась методом наименьших квадратов из

Таблица 1. Параметры короткодействующей части потенциалов межсионного взаимодействия, заряды оболочек Y , постоянные упругости K в кристаллах $\text{Me}^+ \text{Cl}^-$ ($\text{Me}^+ = \text{Rb}^+, \text{K}^+, \text{Na}^+$)

Взаимодействующие ионы	C_{km}^1 , eV	D_{km}^1 , Å	C_{km}^2 , eV	D_{km}^2 , Å	λ_{ij} , eV/Å ⁶
$\text{Rb}^+ - \text{Cl}^-$	2389.70	0.322	4874.26	0.282	—
$\text{K}^+ - \text{Cl}^-$	1412.35	0.311	5240.53	0.280	—
$\text{Na}^+ - \text{Cl}^-$	333.44	0.312	1912.63	0.300	—
$\text{Cl}^- - \text{Cl}^-$	6747.14	0.306	94.72	0.498	378.469

Ион	$Y, e^- $	$K, \text{eV}/\text{Å}^2$
Cl^-	−5.00	190.2
Rb^+	−5.54	352.8
K^+	−4.082	305.8
Na^+	−1.926	422.1

условия наилучшего совпадения численно рассчитанной энергии и модельного выражения для нее. Расчеты проводились для 200 различных расстояний $\text{Cl}^- - \text{Cl}^-$ в диапазоне от 3 до 15 атомных единиц.

Потенциал короткодействующего взаимодействия ионов $\text{Me}^+ - \text{Cl}^-$ определялся на основе расчетов энергии симметричного кластера $[\text{MeCl}_2]^{-1}$.

Найденные параметры межсионных потенциалов, значения зарядов оболочек и постоянные упругости для кристаллов $\text{Me}^+ \text{Cl}^-$ ($\text{Me}^+ = \text{Rb}^+, \text{K}^+, \text{Na}^+$) сгруппированы в табл. 1.

3.2. Расчет свойств кристаллов $\text{Me}^+ \text{Cl}^-$ ($\text{Me}^+ = \text{Rb}^+, \text{K}^+, \text{Na}^+$) с идеальной и дефектной решеткой. С целью проверки потенциалов межсионных взаимодействий были проведены вычисления различных физических величин для идеальных кристаллов $\text{Me}^+ \text{Cl}^-$ ($\text{Me}^+ = \text{Rb}^+, \text{K}^+, \text{Na}^+$). Результаты расчетов постоянной решетки a , упругих постоянных C_{11} , C_{12} , C_{44} , частот $\nu_{\text{TO}}(\Gamma)$ и $\nu_{\text{LO}}(\Gamma)$ при условии равновесия кристаллической решетки представлены в табл. 2. Там же приведены экспериментальные данные. Видно, что в целом удовлетворительно описываются почти все физические величины.

В настоящей работе для описания статической деформации решетки около анионных вакансий и поляризации дальних от анионных вакансий областей кристалла использовался метод молекулярной статики [15].

Данные расчетов о локальной перестройке анионными вакансиями кристаллической решетки изучаемых кристаллов в области первых трех координационных сфер (КС), энергии образования ΔE_d вакансий приведены в табл. 3. Из этой таблицы видно, какие энергетические затраты требуются 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

Таблица 2. Физические характеристики идеальных кристаллов Me^+Cl^- ($\text{Me}^+ = \text{Rb}^+, \text{K}^+, \text{Na}^+$)

Величина	RbCl		KCl		NaCl	
	Расчет	Эксперимент	Расчет	Эксперимент	Расчет	Эксперимент
$a, \text{Å}$	6.549	6.60 [12]	6.219	6.29 [12]	5.704	5.64 [12]
C_{11}, GPa	43.06	42.97 [13]	53.67	39.81 [14]	64.44	57.33 [13]
C_{12}, GPa	6.18	6.49 [13]	7.73	6.10 [14]	12.08	11.23 [13]
C_{44}, GPa	6.18	4.93 [13]	7.73	6.32 [14]	12.08	13.31 [13]
$\nu_{\text{TO}}(\Gamma), \text{THz}$	3.5	3.7 [12]	4.5	4.3 [12]	5.3	4.9 [12]
$\nu_{\text{LO}}(\Gamma), \text{THz}$	5.8	5.2 [12]	7.2	6.4 [12]	9.0	7.9 [12]

Таблица 3. Энергия образования анионной вакансии и величины смещений ионов около нее в кристаллах Me^+Cl^- ($\text{Me}^+ = \text{Rb}^+, \text{K}^+, \text{Na}^+$)

RbCl			KCl			NaCl		
$\Delta E_d, \text{eV}$	Ион (номер КС)	Сдвиг, Å	$\Delta E_d, \text{eV}$	Ион (номер КС)	Сдвиг, Å	$\Delta E_d, \text{eV}$	Ион (номер КС)	Сдвиг, Å
4.74	$\text{Rb}^+(1)$	0.240	5.08	$\text{K}^+(1)$	0.236	5.52	$\text{Na}^+(1)$	0.238
	$\text{Cl}^-(2)$	-0.098		$\text{Cl}^-(2)$	-0.095		$\text{Cl}^-(2)$	-0.100
	$\text{Rb}^+(3)$	0.039		$\text{K}^+(3)$	0.038		$\text{Na}^+(3)$	0.032

Примечание. Знак „-“ перед величинами смещений означает смещение к вакансии.

соседи, как и первые, также удаляются от вакансии. Для разных кристаллов различаются только величины смещений. Расчеты показывают, что характер смещений ионов, расположенных за пределами третьих соседей, — осциллирующий и слабо затухающий. Всего в дефектной области было учтено ~ 1000 ионов.

Анализ влияния анионных вакансий на колебательный спектр кристаллов MeCl ($\text{Me} = \text{Rb}, \text{K}, \text{Na}$) был проведен на основе расчетов рекурсивным методом [16,17] симметризованных локализованных плотностей колебательных состояний (СЛПКС) в идеальных кристаллах и кристаллах с вакансиями.

При расчете СЛПКС рекурсивным методом начальными векторами были выбраны симметризованные смещения ионов, принадлежащие первым двум КС, окружающим ион Cl^- , на месте которого затем создавалась анионная вакансия.

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 (КРС) присутствуют только A_{1g} -, E_g - и T_{2g} -колебания. Следовательно, для интерпретации экспериментальных данных, которые могут быть получены методами ИК- и КРС-спектроскопии, необходима информация о плотностях колебательных состояний для симметрии T_{1u} , а также об усредненных по всевозможным комбинациям для симметрий A_{1g} , E_g и T_{2g} . В связи с этим именно такие СЛПКС представляли для нас наибольший интерес.

Результаты расчетов частот для перечисленных выше типов симметрии представлены в табл. 4.

На рис. 1, *b* для примера приведены СЛПКС, спроектированные на совокупность A_{1g} -, E_g и T_{2g} -смещений ионов двух первых КС относительно иона Cl^- в идеальном RbCl и относительно анионной вакансии в дефектном RbCl; на рис. 1, *a* показаны соответствующие локальные плотности для T_{1u} -колебаний. Видно, что при образовании анионной вакансии происходит перераспределение колебательной плотности. Вакансия индуцирует три локализованных колебания, имеющих симметрию A_{1g} (3, 6, 7), четыре — симметрию E_g (1, 4, 5, 7), одно — симметрию T_{2g} (2), 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 5.1 THz (рис. 1, *b*) обусловлен двумя колебаниями, одно из

Таблица 4. Частоты дефектных колебаний (в THz), индуцируемые вакансиями в системах Me^+Cl^- ($\text{Me}^+ = \text{Rb}^+, \text{K}^+, \text{Na}^+$)

Симметрия колебания	RbCl	KCl	NaCl
A_{1g}	1.6, 4.0, 5.1	2.3, 3.2, 5.3, 5.8	3.0, 3.8, 7.4, 8.1
E_g	1.4, 3.1, 3.8, 5.1	1.8, 6.3	2.5, 3.3, 7.7
T_{2g}	1.5	1.7, 4.6	2.5, 4.8
T_{1u}	3.8, 5.3	5.1, 6.4	4.8, 7.3, 7.8

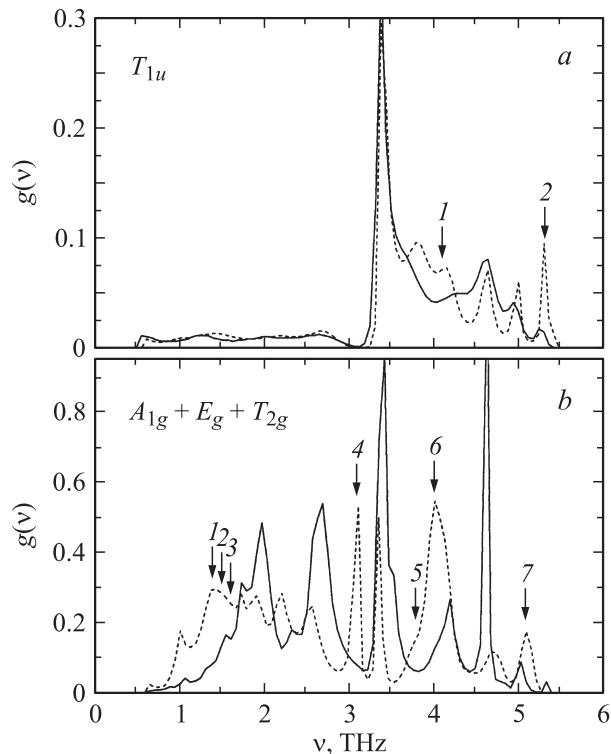


Рис. 1. Спроектированные локальные плотности колебательных состояний кристалла RbCl, активные в ИК- (*a*) и рамановских (*b*) спектрах. Сплошная линия — расчет для идеального кристалла, штриховая — для дефектного.

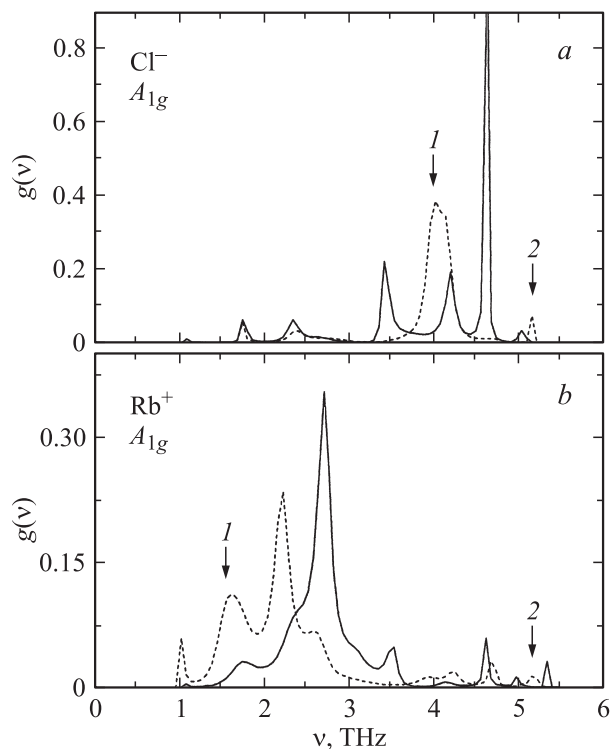


Рис. 2. Спроектированные полностью симметричные локальные плотности колебательных состояний кристалла RbCl, связанных с ионами Cl^- (*a*) и Rb^+ (*b*). Сплошная линия — расчет для идеального кристалла, штриховая — для дефектного.

которых имеет симметрию E_g (таб. 4), другое — симметрию A_{1g} . Согласно расчетам, в фононном спектре кристалла RbCl имеется щель между акустической и оптической областями. Дефектное колебание симметрии E_g с частотой 3.1 THz является щелевым.

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

Резонансные A_{1g} -колебания с частотами 1.6 и 5.1 THz индуцируются на ближайших к вакансии ионах Rb^+ (рис. 2, *b*). При возникновении анионной вакансии происходит смещение „эффективной“ частоты моды A_{1g} в низкочастотную область. Уменьшение частоты „дышащей“ моды A_{1g} обусловлено ослаблением соответствующего эффективного силового взаимодействия для ионов Rb^+ . Еще два резонансных A_{1g} -колебания, расположенные в оптической области и имеющие частоты 4.0 и 5.1 THz, связаны с движением ионов Cl^- второй КС (рис. 2, *a*).

При образовании анионной вакансии подобный характер изменения СЛПКС симметрии A_{1g} имеют NaCl и KCl.

4. Заключение

Предложенный метод определения параметров оболочечной модели и приближения парных межйонных потенциалов из *ab initio* расчета электронной структуры кластера с прямым учетом корреляционных эффектов показал возможность его применения и устойчивость для расчета структуры и динамики решетки идеальных ионных кристаллов и 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] В.И. Кочубей. Формирование и свойства центров люминесценции в щелочно-галогидных кристаллах. Физматлит, М. (2006).
- [2] B.G. Diel, A.W. Overhauser. Phys. Rev. **112**, 90 (1958).
- [3] C.R.A. Catlow, W.C. Mackrodt, M. Dixon. Computer simulation of solids. Springer-Verlag, Berlin (1982). 320 p.
- [4] J. Corish, C.R.A. Catlow, P.W.M. Jacobs, S.H. Ong. Phys. Rev. B **25**, 6425 (1982).
- [5] V.N. Popov. J. Phys.: Cond. Matter **7**, 1625 (1995).
- [6] C.R.A. Catlow, K.M. Diller, M.J. Norgett. J. Phys. C.: Solid State Phys. **10**, 1395 (1977).

- [7] M.J.L. Sangster, R.M. Atwood. *J. Phys. C.: Solid State Phys.* **11**, 1541 (1978).
- [8] M.W. Schmidt, K.K. Baldridge, 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).
- [9] J.A. Pople, J.S. Binkley, R. Seeger. *Int. Quant. Chem. S* **10**, 1 (1976).
- [10] C.M. Aikens, M.S. Gordon. *J. Phys. Chem. A* **108**, 3103 (2004).
- [11] А.Н. Кислов, А.В. Ларин, А.Е. Никифоров, С.Э. Попов. *ФТТ* **49**, 1378 (2007).
- [12] Ч. Киттель. *Введение в физику твердого тела*. Наука, М. (1978).
- [13] J.T. Lewis, A. Lehoczky, C.V. Briscoe. *Phys. Rev.* **161**, 877 (1967).
- [14] P.B. Ghate. *Phys. Rev.* **139**, 1666 (1965).
- [15] D.D. Richardson. *Comp. Phys. Commun.* **28**, 75 (1982).
- [16] C. Herscovici, M. Fibish. *J. Phys. C.: Solid State Phys.* **13**, 1635 (1980).
- [17] V.G. Mazurenko, A.B. Sobolev, A.N. Kislov, K.N. Korzov, V.V. Kulyashov, V.S. Kortov. *Physica B* **368**, 287 (2005).