

УДК 539.2

©1994

РАСЧЕТ ДЕФОРМАЦИИ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ В ОКРЕСТНОСТИ F -ЦЕНТРА В КРИСТАЛЛЕ NaCl МЕТОДОМ МОЛЕКУЛЯРНОЙ СТАТИКИ

А.Б.Соболев, А.Н.Вараксин

Расчитаны смещения ближайших к F -центру ионов трех координационных сфер в кристалле NaCl для основного и возбужденного состояния. Использовался метод молекулярной статики для учета поляризации и релаксации решетки в сочетании с подходом Гоурари и Адриана для описания волновой функции F -центра. Метод молекулярной статики модифицирован для учета взаимодействия протяженного состояния дефекта с полем точечной решетки. Показана существенная роль релаксации ионов второй и третьей сфер около дефекта для описания оптических характеристик поглощения и эмиссии F -центра.

F -центр является простейшим дефектом в ионных кристаллах и занимает центральное место в исследованиях несовершенных кристаллов. Модель F -центра в виде одного электрона, захваченного анионной вакансией, в поле точечной решетки позволяет качественно описать свойства F -центра в согласии с оптическими экспериментами [1], но количественное описание связано, по-видимому, с улучшением описания волновой функции дефекта и величин деформации решетки в его окрестности.

Пионерской работой в этом направлении была работа Гоурари и Адриана [2], использовавших пробные, центрированные на вакансии вариационные волновые функции различных типов. Параметры волновой функции определялись исходя из вариационного принципа для полной энергии. В дальнейшем учитывались поправки, вызванные смещениями ионов ближайших соседей вакансии. Величины смещений, полученные в [2] для F -центра в кристалле NaCl, составили $\xi_1 = -0.0058$ в единицах межионного расстояния a , имеющего для кристалла NaCl значение $a = 5.31$ а.е. Дальнейшее развитие вариационного подхода связано с ортогонализацией волновой функции дефекта к основным волновым функциям ближайших соседей. Оно было осуществлено в работах [3-5]. Полученные при этом смещения ионов ближайших соседей дефекта составили $\xi_1 = +0.004$ [5]. Введение псевдопотенциала для ортогонализации волновой функции дефекта к волновой функции ионных остовов ближайших соседей и учет размеров ионов были осуществлены в [6] и применялись впоследствии в [7,8]. Полученные величины смещений составили $\xi_1 = -0.007$ [6], -0.030 [7], -0.029 [8].

Расчеты методом функций Грина и кластерными методами в контексте поставленной в работе задачи мы не рассматриваем; их обзор можно найти, например, в [9].

Детальный анализ подходов к расчету релаксаций в окрестности F -центра в щелочно-галогидных кристаллах (ШГК) был дан в [10] на примере расчетов кристаллов LiF , LiCl , LiBr , LiI . Для описания волновой функции дефекта использовались функции типа I (водородоподобные) из работы [2]. Для определения смещений ионов на первой координационной сфере дефекта аналогично [5,6] записывалось уравнение баланса сил, позволяющее определить зависимость смещений ионов ближайших соседей ξ_1 от величины заряда дефекта q , находящегося за пределами первой координационной сферы

$$q = \int_a^{\infty} R^2 r^2 dr, \quad (1)$$

где R — радиальная часть волновой функции дефекта.

В работе [10] впервые было указано, что в [2,5,6] величина вариационного параметра λ (размытие волновой функции дефекта) оптимизируется при фиксированных смещениях ξ_m , что неверно, так как сами величины ξ_m зависят от этого вариационного параметра. Общий вывод для всех ШГК заключается в том, что смещения ближайших соседей F -центра должны быть невелики, что резко противоречит выводам работ [7,8,11–13].

Таким образом, краткий анализ квантовохимических работ по расчету релаксаций в окрестности F -центра показывает, что до настоящего времени не существует однозначного вывода о характере деформации в окрестности дефекта и даже о знаке возможных смещений. В то же время хорошо развитый метод молекулярной статистики [14] позволяет надежно определять как энергии образования точечных дефектов, так и величины релаксации решетки в области дефекта. Имеются соответствующие программы для ЭВМ, разработанные как в России [15,16] — MOLSTAT, так и за рубежом [17] — HADES. Однако применение метода молекулярной статистики в сочетании с неэмпирическим методом Хартри–Фока к расчету основного и релаксированного возбужденного состояния F -центра в NaF дало оценки смещений для основного состояния $\xi_1 = -0.050$ [11], что превышает даже полученные в [7,8]. В то же время из анализа работ [11–13] неясно, каким образом в методе молекулярной статистики описывалось взаимодействие заряда дефекта с поляризующейся точечной решеткой, которое может носить определяющий характер при расчетах величин релаксации решетки. В данной работе мы использовали подход Гоурари и Адриана для описания основного и возбужденного состояния F -центра и метод молекулярной статистики (модифицированный для учета описания неточности состояния дефекта) для расчета энергий и релаксации решетки в окрестности данного дефекта.

1. Теория

Аналогия с атомом водорода, удобная для классификации состояний электрона F -центра [1], позволяет обозначать их через $1s, 2s, 2p \dots$. Обозначения $1s, 2s, 2p \dots$ будем относить к конфигурации решетки, отвечающей основному состоянию F -центра, а обозначения $1s^*, 2s^*, 2p^*$ — к конфигурации решетки, отвечающей наинижнему релаксированному возбужденному состоянию (РВС).

Следуя [2], используем водородоподобные волновые функции вида

$$\Psi = N(f|\theta, \varphi)R(f|r), \quad (2)$$

где для описания основного состояния $f = 1s$

$$N(1s|\theta, \varphi) = \left(\frac{1}{4\pi}\right)^{1/2},$$

$$R(1s|r) = 2 \left(\frac{\lambda}{a}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{\lambda r}{a}\right), \quad (3)$$

а N и R , соответствующие возбужденному состоянию $2p$, имеют вид

$$N(2p|\theta, \varphi) = \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/2} \cos \theta,$$

$$R(2p|r) = \left(\frac{2}{\sqrt{3}}\right) \left(\frac{\lambda'}{a}\right)^{5/2} \exp\left(-\frac{\lambda' r}{a}\right). \quad (4)$$

В формулах (2)-(4) a — межионное расстояние, а λ и λ' являются вариационными параметрами, минимизирующими функционал

$$E_f = \int \Psi^* \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V^l(r) \right] \Psi d\tau, \quad (5)$$

где $V^l(r)$ — кулоновский потенциал, создаваемый ионами точечной решетки в точке r . В явном виде выражения для E_f приведены в [2].

Разобьем выражение для E на два слагаемых

$$E_f = E_f^d + E_f^{dl}, \quad (6)$$

где первое слагаемое представляет собой кинетическую энергию электрона F -центра, а второе слагаемое — энергию взаимодействия электронной плотности дефекта с ионами точечной решетки. Для основного и возбужденного состояний кинетическая энергия имеет вид

$$E_{1s}^d(\lambda) = \lambda^2/2a^2,$$

$$E_{2p}^d(\lambda') = \lambda'^2/2a^2. \quad (7)$$

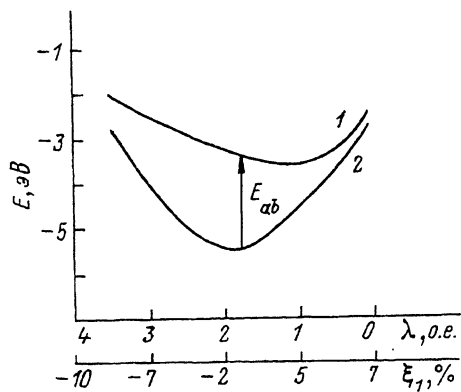


Рис. 1. Зависимость энергии E_{2p} (1) и E_{1s} (2) от вариационного параметра λ для основного состояния F -центра в кристалле NaCl.

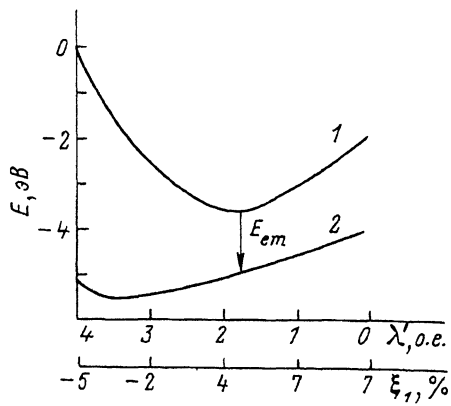


Рис. 2. Зависимость энергии E_{2p} (1) и E_{1s} (2) от вариационного параметра λ' для релаксированного возбужденного состояния F -центра в кристалле NaCl.

Энергия взаимодействия дефекта с решеткой может быть записана в виде

$$E_f^{dl} = \sum_l q_i^s V_f^d(r_i^s, \lambda) + q_i^c V_f^d(r_i^c, \lambda), \quad (8)$$

где q_i^c , q_i^s — заряды ядер и оболочек ионов решетки в представлении оболочечной модели (shell model); $V_f^d(r)$ — кулоновский потенциал, создаваемый дефектом в точке r .

Для основного состояния с волновой функцией (3) он имеет вид

$$V_{1s}^d(r, \lambda) = \frac{e}{r} \left\{ 1 - \left[1 + \lambda \frac{r}{a} \right] e^{-(2\lambda \frac{r}{a})} \right\}, \quad (9)$$

а для возбужденного с волновой функцией (4)

$$V_{1s}^d(r, \lambda') = \frac{e}{r} \left\{ 1 - \left[1 + \frac{3}{2} \lambda \frac{r}{a} + \lambda^2 \left(\frac{r}{a} \right)^2 + \frac{1}{3} \lambda^3 \left(\frac{r}{a} \right)^3 \right] e^{-(2\lambda \frac{r}{a})} \right\}, \quad (10)$$

где e — заряд электрона.

Тогда полная энергия кристалла с дефектом в основном состоянии $1s$ и возбужденном состоянии $2p$ будет иметь вид

$$E_{1s}(\lambda) = E_{1s}^d(\lambda) + E_{1s}^{dl}(\lambda, \xi) + E_{1s}^{\text{def}}(\lambda, \xi), \quad (11)$$

$$E_{2p}(\lambda') = E_{2p}^d(\lambda') + E_{2p}^{dl}(\lambda', \xi') + E_{2p}^{\text{def}}(\lambda', \xi'), \quad (12)$$

где ξ , ξ' — смещения ионов кристаллической решетки соответствующие заданной величине λ (λ'); e_f^{def} — энергия деформации кристалла дефектом (включает в себя энергию поляризации кристалла и изменение короткодействующей части энергии).

Энергии и релаксации ионов ближайших к вакансии трех координационных сфер для основного состояния $1s, 2p$ F -центра в NaCl .
 Энергии даны в эВ, релаксация — в единицах a . Знак «плюс» у ξ_m соответствует релаксации ионов от вакансии (наружу), знак «минус» — релаксации ионов к вакансии (внутри)

λ	E_{1s}	λ'	E_{2p}	ξ_1	ξ_2	ξ_3	q_{1s}
	—	—	—	-0.120	-0.030	-0.001	0.000
13.95	86.32	2.75	-2.07	-0.120	-0.030	-0.001	0.000
6.98	14.89	2.79	-2.07	-0.119	-0.027	-0.001	0.000
4.65	1.70	2.70	-2.16	-0.113	-0.025	-0.001	0.005
3.49	-2.73	2.66	-2.47	-0.092	-0.021	-0.001	0.030
2.79	-4.51	2.58	-2.80	-0.065	-0.017	-0.001	0.084
2.33	-5.21	2.45	-3.07	-0.039	-0.013	-0.002	0.157
1.99	-5.43	2.36	-3.24	-0.018	-0.010	-0.002	0.240
1.87*	-5.45	2.35	-3.31	-0.009	-0.010	-0.003	0.278
1.74	-5.43	2.25	-3.36	-0.001	-0.010	-0.003	0.323
1.40	-5.18	2.08	-3.47	-0.028	-0.011	-0.003	0.472
0.93	-4.49	1.74	-3.51	0.049	-0.011	-0.003	0.714
0.70	-4.04	1.50	-3.47	0.058	-0.025	0.006	0.834
0.47	-3.50	1.33	-3.41	0.065	-0.031	0.013	0.932
0.35	-3.16	1.22	-3.37	0.067	-0.033	0.013	0.996

* Минимум полной энергии E_{1s} для основного $1s$ состояния F -центра.

2. Результаты и обсуждение

Результаты расчетов зависимости полной энергии F -центра и релаксации решетки для основного и возбужденного состояний от параметра λ приведены в табл. 1,2 и на рис. 1,2 (табл. 1 и рис. 1 — основное состояние, табл. 2 и рис. 2 — релаксированное возбужденное состояние). Для удобства на рис. 1,2 введена дополнительная горизонтальная ось, на которой указаны смещения ξ_1 ионов первой координационной сферы. Столбец 2 в табл. 1 и кривая 1 на рис. 1 показывают зависимость величины E_{1s} (11) от вариационного параметра λ . Расчеты E_{1s}^{def} с потенциалами парного взаимодействия Сангстера-Атвуда [18] и минимизация E_{1s} (11) по смещениям ξ при заданном λ осуществлялись градиентным методом в рамках подхода молекулярной статистики по программе MOLSTAT [15,16], а оптимальная величина λ_{opt} определялась из положения минимума на нижней кривой рис. 1.

Расчет энергии поглощения F -центра основывается на принципе Франка-Кондона, в соответствии с которым переход из основного состояния в возбужденное будет происходить при сохранении решеточной конфигурации основного состояния. При этом выражение для полной энергии возбужденного состояния (12) должно быть модифицировано следующим образом:

$$E_{2p} = E_{2p}^d(\lambda') + E_{2p}^{dl}(\lambda', \xi(\lambda_{\text{opt}})) + E_{2p}^{\text{def}}(\lambda', \xi(\lambda_{\text{opt}})), \quad (13)$$

Энергии и релаксации ионов ближайших трех координационных сфер к вакансии для релаксированного $1s^*, 2p^*$ возбужденного состояния F -центра

λ^*	E_{2p^*}	λ'^*	E_{1s^*}	ξ_1	ξ_2	ξ_3	q_{2p^*}
	—	—	—				
13.95	86.32	2.18	-4.92	-0.120	-0.027	-0.001	0.000
6.98	14.91	2.15	-4.96	-0.115	-0.026	-0.001	0.002
4.65	2.00	2.08	-5.22	-0.081	-0.019	-0.001	0.046
3.49	-1.85	1.94	-5.42	-0.032	-0.011	-0.002	0.175
2.79	-3.07	1.74	-5.36	0.005	-0.008	-0.004	0.345
2.33	-3.43	1.68	-5.25	0.028	-0.009	-0.005	0.504
1.99	-3.51	1.62	-5.13	0.043	-0.012	-0.005	0.632
1.86*	-3.52	1.64	-5.19	0.048	-0.014	-0.004	0.683
1.74	-3.51	1.62	-5.13	0.052	-0.016	-0.004	0.727
1.40	-3.46	1.53	-4.90	0.061	-0.023	0.001	0.849
0.93	-3.29	1.41	-4.56	0.067	-0.032	0.012	0.959
0.70	-3.08	1.39	-4.43	0.068	-0.034	0.017	0.986
0.47	-2.73	1.38	-4.35	0.068	-0.035	0.021	0.997
0.35	-2.46	1.37	-4.34	0.068	-0.036	0.021	0.999

* Минимум полной энергии E_{2p^*} релаксационного возбужденного состояния F -центра.

т.е. минимум по λ' должен определяться при фиксированных значениях смещений $\xi(\lambda_{opt})$, дающих минимум полной энергии основного состояния E_{1s} .¹ Для получения данных о положении возбужденного состояния относительно основного (столбец 4 в табл. 1 и кривая 2 на рис. 1) проводилась серия расчетов по формуле (13) для определения минимума E_{2p} по λ' при фиксированных $\xi(\lambda_{opt})$.

Таблица 3

Энергии основного и возбужденного состояний F -центра в NaCl (поглощение) и релаксации ионов ближайших соседей

Параметр	Наст. раб.	[2]	[5]	[6]	[7]	[8]
λ_{opt}	1.87	1.92	—	—	2.07	—
E_{1s} , эВ	-5.44	-5.82	-5.77	-6.16	-5.59	—
λ_{opt}	2.35	2.40	—	—	2.74	—
E_{2p} , эВ	-3.31	-3.62	-3.03	-3.43	-2.84	—
E_{ab} , эВ	2.14	2.20	2,74	2.73	2.75	2.75
ξ_1	-0.009	-0.006	+0.004	-0.007	-0.030	-0.029

¹ Точнее, ионная конфигурация решетки соответствует состоянию $1s$, а электронная — состоянию $2p$. Расчет проведен нами в рамках оболочечной модели иона; подстройка электронной подсистемы под состояние $2p(\lambda')$ при состоянии ионной подсистемы $1s(\lambda_{opt})$ приводило к очень малому изменению энергии системы (не более 0.02-0.05 эВ).

Абсолютные значения энергий состояний $E_{1s}(\lambda_{opt})$ и $E_{2p}(\lambda'_{opt}, \xi(\lambda_{opt}))$ и их разность

$$E_{ab} = E_{2p} - E_{1s} = 2.14 \text{ эВ}, \quad (14)$$

сопоставляемая с экспериментальной оценкой энергии F -полосы в кристалле NaCl, равной 2.77 эВ [19], приведены в табл. 3.

Полученное значение энергии поглощения 2.14 эВ хорошо согласуется с данными 2.20 эВ Гоурари и Адриана [2]. Данные [5-8], полученные методом псевдопотенциала, значительно лучше согласуются с экспериментом, однако в этих работах использовался эмпирический подгоночный параметр для псевдопотенциала, равный 0.53, происхождение которого трудно объяснимо. Отличие рассчитанных нами и экспериментальных энергий поглощения следует объяснить упрощенным видом волновых функций, используемых для описания как основного, так и возбужденного состояний.

Проанализируем подробнее релаксацию ионов в окрестности дефекта в основном состоянии. Первая строка табл. 1 соответствует расчету, при котором весь электронный заряд помещается в центр вакансии (точечный заряд). Значительные величины релаксации внутри порядка 10% позволяют объяснить данные работы [11], в которой для F -центра в NaF получены смещения внутри порядка 5%. Оптимальные величины $\lambda_{opt} = 1.87$ и $\lambda'_{opt} = 2.35$ хорошо согласуются с данными работы [2] $\lambda_{opt} = 1.92$ и $\lambda'_{opt} = 2.40$ соответственно.

Характер полученных релаксаций удобно обсуждать в сопоставлении с электронным зарядом q_{1s} (1). Когда электронный заряд расположен в основном в пределах первой координационной сферы (большие λ), он создает притягивающий потенциал для положительных ионов ближайших соседей вакансии, что и порождает релаксацию ионов ближайших соседей в направлении к вакансии. Переход к малым λ , связанный с переносом заряда за границу первой координационной сферы, меняет характер релаксаций в направлении от вакансии. Интересен характер релаксаций для ионов второй координационной сферы вакансии. При больших λ они отрицательны, в области оптимального значения λ_{opt} для основного состояния $1s$ они принимают минимальные по абсолютной величине значения и при дальнейшем уменьшении вновь увеличиваются. Их вклад в энергию не является малым в силу большого числа этих ионов (12 ионов).

Аналогично случаю поглощения для эмиссии мы рассматриваем релаксированное возбужденное состояние (РВС) $2p^*$, энергия которого определяется формулой (12), и состояние $1s^*$ с ионной конфигурацией $2p^*$, энергия которого имеет вид

$$E_{1s^*} = E_{1s^*}^d(\lambda) + E_{1s^*}^{dl}(\lambda, \xi'(\lambda'_{opt})) + E_{1s^*}^{def}(\lambda, \xi'(\lambda'_{opt})), \quad (15)$$

где ξ'_m — смещения, определяемые λ'_{opt} . При этом, очевидно, используется предположение [5], что время жизни возбужденного состояния велико по сравнению с временем решеточной релаксации. Сравнение данных табл. 1 и 2 показывает, что релаксация ионов ближайших соседей сильно отличается в основном и РВС, что связано с большой делокализацией РВС.

$$E_{lm} = E_{2p^*} - E_{1s^-}. \quad (16)$$

Полученное в работе значение $E_{lm} = 1.67$ эВ лишь качественно согласуется с экспериментальным значением $E_{lm}^{\text{эксп}} = 0.98$ эВ [19]. Это отличие не может быть объяснено неучетом релаксаций ионов, более далеких, чем третья координационная сфера вакансии. Для проверки этого предположения мы проводили расчеты, аналогичные представленным в табл. 2, с включением в релаксированную область 32 и 100 ионов. Полученное значение отличалось от представленного на величину менее 0.02 эВ.

Однако в данной работе мы рассматривали в РВС только симметричное искажение решетки. Учет эффекта Яна-Теллера в РВС может приводить к расщеплению $2p$ состояния и различным смещениям для окружающих F -центр ионов в направлениях \perp и \parallel оси симметрии ВФ состояния $2p^*$. Учет этого фактора должен уменьшать расчетное значение E_{lm} .

Таким образом, основные результаты работы сводятся к следующему.

1. Метод молекулярной статистики обобщен на случай описания взаимодействия протяженного дефекта с ионами кристаллической решетки.

2. В сочетании подхода Гоурари и Адриана для описания волновой функции дефекта с методом молекулярной статистики определения решеточной релаксации около дефекта рассчитаны энергии поглощения, эмиссии и величины деформации решетки для F -центра в кристалле NaCl. В частности, показано, что в основном состоянии величина релаксации ионов, окружающих дефект, близка к нулю.

3. Показано, что прогресс в области более точного описания оптических характеристик F -центра в NaCl должен быть связан с более корректным описанием волновой функции дефекта, что может быть осуществлено, например, методами квантовой химии.

Список литературы

- [1] Стоунхэм А.М. Теория дефектов в твердых телах. Т. 2. М.: Мир, 1978. 578 с.
- [2] Gourary B.S., Adrian F.J. // Phys. Rev. 1975. V. 105. N 4. P. 1180-1192.
- [3] Wood R.F., Joy H.W. // Phys. Rev. 1964. V. 136. N 2A. P. A451-A461.
- [4] Opik U., Wood R.F. // Phys. Rev. 1969. V. 179. N 3. P. 772-782.
- [5] Wood R.F., Opik U. // Phys. Rev. 1969. V. 179. N 3. P. 783-796.
- [6] Bartran R.H., Stoneham A.M., Gash P.U. // Phys. Rev. 1968. V. 178. P. 1014-1024.
- [7] Doshy F. // Phys. Stat. Sol. (b). 1979. V. 93. P. 325-335.
- [8] Ong C.K., Vail J.M. // Phys. Rev. B. 1977. V. 15. N 8. P. 3898-3905.
- [9] Эварестов Р.А., Котомин Е.А., Ермошкин А.Н. Молекулярные модели точечных дефектов в широкощелевых твердых телах. Рига: Зинатне, 1983. 287 с.
- [10] Mejila C.R. // Cryst. Latt. Def. and Amorf. Mater. 1986. V. 13. P. 137-147.
- [11] Vail J.M. // J. Phys. Chem. Solids. 1990. V. 51. N 7. P. 589-607.
- [12] Vail J.M., Pandey R., Harker A.H. // Cryst. Latt. Def. and Amorf. Mater. 1987. V. 15. P. 13-17.
- [13] Vail J.M., Woodward C. // J. Phys. C. 1988. V. 21. P. 3901-3907.
- [14] Computer simulation of solids. Lect. Notes Phys. 1982. V. 166. 320 p.
- [15] Колмогоров Ю.Н., Вараскин А.Н. // ЖСХ. 1991. Т. 32. № 4. С. 162-165.
- [16] Gavartin J.L., Catlow C.R.A., Shluger A.L., Varaskin A.N., Kolmogorov Yu.N. // Modelling Simul. Mater. Sci. Eng. 1992. V. 1. N 1. P. 29-38.

- [17] Norgest M.J. Harwell report AERE-7650. 1974. 49 p.
- [18] Sangster M.J.L., Atwood R.M. // J. Phys. C. 1978. V. 11. N 8. P. 1541-1555.
- [19] Парфианович И.А., Пензина Э.Э. Электронные центры окраски в ионных кристаллах. Иркутск, 1977. 280 с.

Уральский политехнический институт
Екатеринбург

Поступило в Редакцию
10 июня 1993 г.

