

МОДЕЛЬ ИОННО-ВСТРОЕННОГО СТЕХИОМЕТРИЧЕСКОГО КЛАСТЕРА ДЛЯ РАСЧЕТА ЭЛЕКТРОННОГО СТРОЕНИЯ ИОННЫХ КРИСТАЛЛОВ

© Н.Г.Лебедев, А.О.Литинский

Волгоградский государственный университет,
 400000 Волгоград, Россия
 (Поступило в Редакцию 9 июля 1995 г.
 В окончательной редакции 3 октября 1995 г.)

Развиваемый нами метод [1] ионно-встроенного стехиометрического кластера (ИВСК) применен для расчета электронного строения ионных кристаллов, таких как галогениды щелочных металлов (ГШМ), оксиды и сульфиды щелочно-земельных металлов (ШЗМ). Матричные элементы оператора Хартри-Фока-Рутана для ИВСК в приближении MNDO [2] в общепринятых обозначениях имеют вид [1]

$$\begin{aligned}
 F_{rq}^{AA} = & \delta_{rq} U_{rr} + \sum_{r',q'}^{(A)} P_{r'q'} \left[(rq|r'q') - \frac{1}{2}(rr'|qq') \right] + \\
 & + \sum_{B(\neq A)}^{(I)} \left[\sum_{t,p}^{(B)} P_{tp}(rq|tp) - Z_B(rq|s_B s_B) \right] + \\
 & + \delta_{\mu\nu} \left[\sum_{B(\neq A)}^{(I)} \frac{q_B}{R_{AB}} + \frac{q_A}{k_A} \sum_{C=1}^{k_A} \frac{1}{R_{AC}^0} \left(1.89 - \frac{1}{k_C} \right) \right], \quad (1)
 \end{aligned}$$

$$F_{rt}^{AB} = \beta_{rt}^{AB} - \frac{1}{2} \sum_q^{(A)} \sum_p^{(B)} P_{qp}(rq|tp), \quad (2)$$

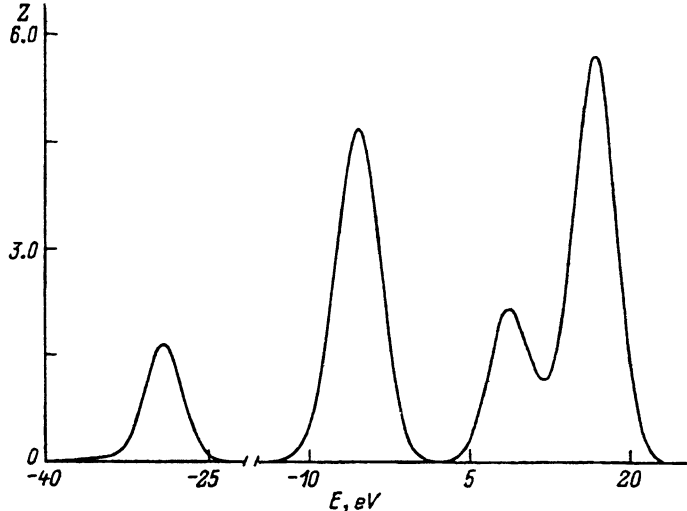
где r, r' и q, q' — атомные орбитали (АО) на атоме А; t, p — АО на атоме В; k_A — координационное число атома А; k_C — координационное число атома С, ближайшего соседа А; R_{AC}^0 — расстояние до ближайшего соседа атома А.

Кристаллы ГШМ — теоретически и экспериментально наиболее хорошо изученные соединения [3], поэтому на них удобно провести апробацию развиваемого подхода. Для кластерных расчетов целесообразно использовать ИВСК в форме куба A_4B_4 , размер которого позволяет включить в координационную сферу (область I) вокруг каждого атома как первый (вариант а), так и вторых соседей (вариант b). Результаты расчета методом ИВСК с использованием экспериментальной геометрии (см. таблицу) позволяет сделать следующие выводы: уровни энергии молекулярных орбиталей (МО) группируются в зоны,

отражающие общие закономерности энергетических зон ГШМ; дно зоны проводимости составлено преимущественно из вакантных атомных *s*-орбиталей щелочного металла; верхняя валентная зона (ВЗ) образована почти исключительно из заполненных *p*-состояний галогена; нижележащая ВЗ образована из *s*-состояний аниона. Ширины *p*-зон $\Delta E_v^{(p)}$ превосходят ширину нижней ВЗ, однако по сравнению с шириной запрещенной щели величины $\Delta E_v^{(p)}$ невелики, что отвечает общим представлениям о характере зон в ионных кристаллах. Величины энергий запрещенной щели ΔE_g ГШМ удовлетворительно отражают тенденции уменьшения ΔE_g^{ex} с увеличением порядкового номера галогенов в ряду F, Cl, Br, I [3]. Что касается ширины верхней ВЗ $\Delta E_v^{(p)}$, то надежные экспериментальные данные для рассматриваемых типов кристаллов отсутствует. Согласно нашим расчетам, имеет место тенденция уменьшения $\Delta E_v^{(p)}$ в кристаллах ГШМ с ростом порядкового номера анионов. Уменьшение $\Delta E_v^{(p)}$ получено также при переходе от Li к Na для всех галогенидов этих металлов. При увеличении числа со-

Характеристики энергетических зон (eV) галогенидов лития и натрия, оксидов и сульфидов кальция и магния

Кристалл	Вариант	ΔE_g	ΔE_v^s	ΔE_v^p	ΔE_v^{s+p}
LiF	<i>a</i>	7.4	7.1	2.0	34.80
	<i>b</i>	11.0	6.9	1.5	34.04
LiCl	<i>a</i>	5.4	1.0	3.0	13.43
	<i>b</i>	8.1	0.6	3.4	12.38
LiBr	<i>a</i>	4.7	0.5	3.6	14.25
	<i>b</i>	6.3	0.3	3.0	13.46
LiI	<i>a</i>	4.1	1.8	3.2	17.41
	<i>b</i>	6.0	1.2	2.6	15.94
NaF	<i>a</i>	5.2	5.1	1.4	32.45
	<i>b</i>	10.4	4.7	1.1	31.21
NaCl	<i>a</i>	4.2	0.7	1.1	13.26
	<i>b</i>	7.4	0.4	2.7	12.00
NaBr	<i>a</i>	3.3	0.3	3.7	14.51
	<i>b</i>	5.7	0.2	2.8	13.31
NaI	<i>a</i>	2.6	1.0	3.4	17.30
	<i>b</i>	5.0	0.8	2.3	15.56
CaO	<i>a</i>	—	4.7	2.7	30.3
	<i>b</i>	6.0	4.6	3.5	29.0
MgO	<i>a</i>	—	5.6	2.8	31.6
	<i>b</i>	6.7	5.8	4.2	30.8
CaS	<i>a</i>	0.7	4.1	2.5	14.8
	<i>b</i>	5.2	3.0	4.2	12.6
MgS	<i>a</i>	1.2	5.1	5.4	17.3
	<i>b</i>	5.3	3.2	4.8	13.1



Плотность электронных состояний кристалла Z оксида магния по результатам расчета ИВСК Mg_4O_4 .
 E — энергия состояния.

седей в области I ширина s - и p -ВЗ уменьшаются, ΔE_g увеличиваются, что соответствует случаю более ионных кристаллов.

Результаты расчета оксидов MgO , CaO и сульфидов MgS , CaS методом ИВСК в экспериментальной геометрии (см. таблицу) показывают, что уровни энергии МО группируются в зоны, нижняя ВЗ отвечает преимущественно валентным $2s$ - и $3s$ -состояниям кислорода и серы соответственно, верхней ВЗ соответствуют МО, преимущественный вклад в которые вносят валентные $2p$ - и $3p$ -орбитали ионов O и S соответственно. По данным расчетов энергетической структуры оксидов и сульфидов ШЗМ прослеживается закономерность: величины валентной и запрещенной зон для соединений с Mg меньше, чем для соединений с Ca. Таким образом, в ряду оксидов и сульфидов имеет место рост $\Delta E_v^{(s)}$, $\Delta E_v^{(p)}$ и ΔE_g с увеличением порядкового номера металла (Mg, Ca), что, по-видимому, является общей закономерностью.

Эффективные заряды на атомах (1.5e для CaO и 1.4e для MgO) подтверждают предположение о том, что в твердых телах кислород не существует в виде двухзарядного иона $[3]$ (число электронов, локализованных на кислороде, составляет девять, десятый электрон делокализован). То же можно сказать об S^{2-} (в CaS $q(S) = -1.4e$, а в MgS $q(S) = -1.3e$). Учет вторых соседей в области I дает те же особенности изменения зонной структуры, что и для ГШМ-кристаллов.

На рисунке показана плотность электронных состояний, полученная в методе ИВСК для MgO . На графике четко прослеживаются s - и p -зоны кислорода, запрещенная зона и зона проводимости. Кривая качественно отражает реальное расположение энергетических зон в ионных кристаллах.

В заключение отметим, что в целом модель ИВСК позволяет получать данные, сравнимые с результатами зонных расчетов и удовле-

творительно согласующиеся с экспериментом [3]. Это подтверждает адекватность расчетной схемы ИВСК для совершенных ионных кристаллов и позволит в дальнейшем использовать метод для изучения влияния поверхностных и точечных дефектов на физические характеристики ГШМ, оксидов и сульфидов ШЗМ.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 93-03-5901).

Список литературы

- [1] Литинский А.О., Лебедев Н.Г. ЖФХ 69, 1, 134 (1995).
- [2] Dewar M.J.S., Thiel W. J. Amer. Chem. Soc. 99, 4899 (1977).
- [3] Эварестов Р.А., Котомин Е.А., Ермошкин А.Н. Молекулярные модели точечных дефектов в широкощелевых твердых телах. Рига (1983). 287 с.

Физика твердого тела, том 38, № 3, 1996
Solid State Physics, vol. 38, N 3, 1996

АНТИФЕРРОМАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС В СИСТЕМЕ С ЧЕТЫРЕХСПИНОВЫМ ОБМЕННЫМ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕМ

© Б.В.Федосеев

Красноярский государственный университет,
 660036 Красноярск, Россия
 (Поступило в Редакцию 13 апреля 1995 г.
 В окончательной редакции 9 октября 1995 г.)

Четырехспиновое взаимодействие [1] все чаще привлекается для интерпретации результатов экспериментальных исследований магнетиков. Так, в работах [2-4] объяснение свойств спектра спиновых волн легкоплоскостного антиферромагнетика Vi_2CuO_4 было проведено на основании учета четырехспинового взаимодействия, что позволило описать анизотропию тетрагональной симметрии и появление щели в нижней ветви спектра. В [5] был исследован резонанс в базисной плоскости Vi_2CuO_4 , что дало новые данные для исследования магнитной структуры и магнитных взаимодействий на основе единого спин-волнового подхода. Большой интерес к оксокупратам (Nd_2CuO_4 , Eu_2CuO_4 , ...) и интенсивное исследование их магнитных свойств [6,7] сделали рассмотрение резонанса в подобных системах актуальным.

Гамильтониан системы запишем в следующем виде:

$$H = \sum_{(f,m)} \left\{ J_{f,m}^{\perp} (S_f^x S_m^x + S_f^y S_m^y) + J_{f,m}^{\parallel} S_f^z S_m^z \right\} - \sum_i \left\{ h_x S_i^x + h_y S_i^y \right\} - \frac{1}{4} \sum_{(f,m,f',m')} K_{f,m,f',m'} \left\{ S_f^x S_m^x S_{f'}^x S_{m'}^x + S_f^y S_m^y S_{f'}^y S_{m'}^y \right\}, \quad (1)$$