

УДК 539.194.143

© 1991

НЕЭМПИРИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ ГРАДИЕНТА ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ НА ЯДРАХ Al В КОРУНДЕ

Л. С. Вортилова, Б. Ф. Щёголев, Л. В. Дмитриева

Проведен неэмпирический расчет электронного строения кластера AlO_6^{3-} само-согласованным методом Хартри—Фока—Рутаана с использованием структурных данных для корунда. Результаты расчета показали достаточно высокую точность (80 %) «кластерного приближения» для оценки градиента электрического поля (ГЭП) на ядре Al, что объясняется, во-первых, определяющим вкладом в ГЭП ближайшего окружения (вклад остальной решетки мал), а во-вторых, тем, что в кластерную часть ГЭП наибольший вклад вносит электронная плотность внутренней части алюмоокислородного октаэдра.

Для однозначной интерпретации данных, полученных резонансными методами (ЯМР, ЯКР, ЭПР, γ -резонанс и др.), часто требуется знание тензоров градиентов электрического поля (ГЭП) в узлах кристаллической решетки. Кроме того, методы ядерного резонанса позволяют уточнять значения квадрупольных моментов ядер, если известна величина ГЭП в позиции исследуемого ядра. Имеющиеся методы расчета ab initio электронной структуры [кристаллов [1, 2] могут дать компоненты $V_{\alpha\beta} = -\partial^2 V / \partial x_\alpha \partial x_\beta$ с высокой точностью. Однако для структур с большим числом атомов в элементарной ячейке такой расчет требует значительных затрат машинного времени. С другой стороны, использование упрощенных моделей типа точечных ионов приводит к необходимости введения большого числа модельных параметров (ионные заряды, поляризуемости, экранирующие множители) и предполагает пренебрежение ковалентной составляющей химической связи в кристалле.

Цель данного сообщения состояла в проверке применимости «кластерного подхода» для оценки главной компоненты тензора ГЭП $q = V_{zz}$ на ядрах Al в корунде ($\alpha-Al_2O_3$). При этом проводился неэмпирический расчет вклада в ГЭП от алюмоокислородного октаэдра q_c , который моделировался кластером AlO_6^{3-} .

Полная величина ГЭП может быть представлена в виде

$$q = q_c + q' = q_{cn} + q_{ce} + q',$$

где q_{cn} , q_{ce} — соответственно ядерный и электронный вклады в кластере; q' — вклад в ГЭП от остальной части кристалла. Кластерный вклад в ГЭП определяется выражением

$$q_c = q_{cn} + q_{ce} = e \left[Z_0 \sum_{i=1}^6 \frac{3 \cos^2 \theta_i - 1}{R_i^3} - \int \frac{3 \cos^2 \theta - 1}{r^3} n(r) d^3r \right],$$

где $Z_0 e$ — заряд ядра кислорода; R_i — радиусы-векторы кислородного кластера; θ_i — угол между R_i и осью C_3 ; $n(r)$ — полная электронная плотность кластера, причем начало координат выбрано на ядре алюминия.

Электронное строение кластера AlO_6^{9-} рассчитывалось самосогласованным методом Хартри—Фока—Рутаана (МО ЛКАО ССП) с использованием структурных данных для корунда [3] по программе TEXAS Пулаи [4] для двух различных базисов: I базис — валентно-расщепленный 3—3—21G [5] на Al и 4—21G [6] на O; II базис — двухэкспоненциальный базис Худзинаги—Даннинга [7]. Основное отличие базиса II от I состоит в лучшем описании одноэлектронных энергий (волновых функций), в первую очередь 1s- и 2p-атомных орбиталей (АО) кислорода, а также 1s-, 2s- и 2p-АО алюминия.

При расчете q' остальная часть кристалла моделировалась решеткой из точечных зарядов: $3e$ и $-2e$ в катионных и анионных узлах соответственно. Решеточные суммы вычислялись методом Эвальда по программе М. Б. Смирнова, описанной в [8].

Таблица 1

Экспериментальное и рассчитанное значения величины V_{zz} на ядре Al в $\alpha-Al_2O_3$

| V_{zz} , ат. ед. | Экспер. [9] | Наст. раб. | | [10] | [11] | [12] | [13] | [14] |
|--------------------|-------------|------------|----------|--------|--------|--------|--------|--------|
| | | базис I | базис II | | | | | |
| | 0.0673 | 0.0477 | 0.0597 | 0.0414 | 0.0255 | 0.0607 | 0.0694 | 0.0623 |

Результаты расчета q для двух базисов приведены в табл. 1. Для сравнения там же даны «экспериментальное» значение ГЭП, найденное из квадрупольных расщеплений спектров ЯМР ядер ^{27}Al в корунде [9], а также результаты расчетов другими методами: [10] — в модели точечных зарядов; [11, 12] — в модели точечных мультиполей; [13] — полуэмпирический расчет, включающий в себя учет искажения электронной оболочки иона Al^{3+} вследствие перекрывания с электронными оболочками ионов кислорода в октаэдре; [14] — неэмпирический расчет в приближении локальной плотности методом $MP-X_\alpha$ для кластера Al_2O_6 .

Полученный нами результат демонстрирует чувствительность рассчитываемой величины ГЭП к выбору базисных функций и позволяет отдать предпочтение базису II для проведения дальнейших расчетов.

В табл. 2 приведены значения кластерных и решеточного вкладов в ГЭП (q' , q_{en} , q_{ee}), а также разложение¹ величины q_{ee} на вклады от отдельных групп молекулярных орбиталей (МО) кластера AlO_6^{9-} , выраженное в процентах от общего электронного вклада.

Анализ данных табл. 2 показывает, что основные 1s- и 2s-АО алюминия не вносят вклад в ГЭП, тогда как вклад 2p-АО Al, равный 8%, сравним по величине с вкладом шести 1s-АО кислорода. Значителен вклад группы МО, состоящей в основном из 2s-АО кислорода. Наиболее важной оказывается роль МО, образованных следующими атомными состояниями:

Таблица 2

Парциальные вклады в ГЭП на ядре Al в $\alpha-Al_2O_3$

| q' | q_{en} | q_{ee} | Разложение q_{ee} по МО, % | | | | | |
|---------|----------|----------|------------------------------|---------|------|------|-----------------------------|------|
| | | | 1s-, 2s-Al | 2p-Al * | 1s-O | 2s-O | 2s-, 2p-O + + 3s-, 3p-Al | 2p-O |
| ат. ед. | | | | | | | | |
| 0.0009 | -0.0468 | 0.1056 | 0 | 8 | 10 | 28 | 47 | 7 |

* Для МО этой группы наблюдается компенсация больших по величине вкладов в ГЭП.

¹ При анализе разложения ГЭП по вкладам МО, рассчитанных по программе MONSTER GAUSS-81, использовали атомный состав МО.

2s-, 2p-АО кислорода и 3s-, 3p-АО алюминия. Вклад же не участвующих в связях 2p-АО кислорода сравнительно мал — около 7 %.

Таким образом, результаты расчета показывают достаточно высокую точность кластерного приближения, что объясняется, во-первых, определяющим вкладом в ГЭП ближайшего окружения (вклад остальной решетки мал) и, во-вторых, тем, что в кластерную часть ГЭП наибольший вклад вносят связи Al—O, т. е. электронная плотность внутренней части октаэдра. Поскольку роль внешних 2p-орбиталей кислорода незначительна, то мало и изменение ГЭП, связанное с отличием электронной плотности в алюмокислородном октаэдре в кристалле от электронной плотности в кластере AlO_6^{9-} .

Вывод о важной роли орбиталей связей в формировании ГЭП в октаэдре можно проверить, заменив центральный атом Al на атом B (ионный радиус B^{3+} примерно в 2 раза меньше ионного радиуса Al^{3+} при координационном числе 6) и оставив при этом неизменными положения атомов кислорода. Расчет такого кластера BO_6^{9-} был проведен по программе MONSTER GAUSS-81. Из табл. 3 следует, что электронный вклад в ГЭП q_{ce} падает в ~2 раза при замене Al на B в основном за счет той группы MO, которые содержат преимущественно связывающие АО 2s-, 2p-кислорода и бора. Кроме того, уменьшается вклад 2s-АО кислорода, которые в BO_6^{9-} практически не искажаются вследствие полного отсутствия перекрывания 2s-АО кислорода с 2p-АО бора. Что касается 1s-АО кислорода, то их роль аналогична роли точечных зарядов $-2e$ в формировании ГЭП на ядрах центральных атомов в обоих кластерах.

Таблица 3

Сравнение вкладов в электронную часть ГЭП на ядрах Al и B в кластерах AlO_6^{9-} и BO_6^{9-}

| Основные АО, входящие в MO | Кластер | |
|-------------------------------|--------------|-------------|
| | AlO_6^{9-} | BO_6^{9-} |
| 1s-O | 0.0117 | 0.0117 |
| 2s-O | 0.0289 | 0.0123 |
| 2p-Al | 0.0090 | — |
| 2p-O | 0.0060 | 0.0027 |
| Связыв. орбитали | 0.050 | 0.0253 |
| q_{ce} , ат. ед. | 0.1056 | 0.0520 |

Отметим чувствительность электронной структуры описанного здесь кластера AlO_6^{9-} к внешнему электрическому полю. При наложении постоянного поля $E=0.05$ ат. ед. вдоль оси C_3 кластера электронная составляющая ГЭП увеличивается более чем в 1.5 раза, что приводит к росту полного градиента на ядре алюминия примерно в 2 раза: $q_c=0.1212$ ат. ед.

Таким образом, проведенные расчеты показывают достаточно высокую эффективность кластерного метода для вычисления ГЭП в кристаллах, содержащих алюмокислородные октаэдры.

Авторы благодарны О. Е. Квятковскому за помощь в обсуждении результатов расчетов и Ю. В. Пузанову за помощь в освоении и использовании программы MONSTER GAUSS-81.

Список литературы

- [1] Pisani C., Dovesi R., Roetti C. *Hartree-Fock Ab initio Treatment of Crystalline Solids. Lecture Notes in Chemistry*. V. 48. Berlin: Springer Verlag, 1988. 193 p.
- [2] Jones R. O., Gunkarsson O. // *Rev. Mod. Phys.* 1981. V. 61. B 2. P. 689—746.
- [3] Newham R. E., de Haan Y. M. // *Z. Kristallogr.* 1962. V. 117. P. 235—237.
- [4] Pulay P. // *Theor. Chim. Acta.* 1979. V. 50. N 3. P. 299—312.
- [5] Gordon M. S., Binkley J. S., Pople I. A. et al. // *J. Amer. Chem. Soc.* 1982. V. 104. P. 2797—2803.

- [6] Pulay P., Fogarasi G., Pang F., Boggs I. E. // J. Amer. Chem. Soc. 1979. V. 101. P. 2550—2560.
- [7] Dunning T. H. // J. Chem. Phys. 1970. V. 53. N 7. P. 2823—2833; Dunning T. H., Hay P. I. // Methods of electronic Structure theory. Plenum Publishing. Corp., 1977. 240 p.; Huzinaga S. // J. Chem. Phys. 1965. V. 42. N 4. P. 1293—1302.
- [8] Лазарев А. Н., Миргородский А. П., Смирнов М. Б. Колебательные спектры и динамика ионно-ковалентных кристаллов. Л., 1985. 120 с.
- [9] Pound R. V. // Phys. Rev. 1950. V. 79. P. 685—702.
- [10] Berson R. // J. Chem. Phys. 1958. V. 29. P. 326—333.
- [11] Artman I. O., Murphy I. C. // Phys. Rev. 1964. V. 135. P. A1622—A1639.
- [12] Hafner S., Raymond M. // J. Chem. Phys. 1968. V. 49. P. 3570—3579.
- [13] Sharma R. R. // Phys. Rev. Lett. 1970. V. 25. P. 1622—1623.
- [14] Bagel S. // J. Phys. C: Solid St. Phys. 1985. V. 18. P. 3673—3685.

Институт химии силикатов

им. И. В. Гребенщикова АН СССР
Ленинград

Поступило в Редакцию
10 декабря 1990 г.