

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ТОМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

А.В. Нявро

**ЭВОЛЮЦИЯ
ЭЛЕКТРОННЫХ СОСТОЯНИЙ:
АТОМ – МОЛЕКУЛА – КЛАСТЕР – КРИСТАЛЛ**

Томск
Издательский Дом Томского государственного университета
2013

УДК 539.2: 538.915

ББК 22.344

Н99

Нявро А.В.

Н99 Эволюция электронных состояний: атом – молекула – кластер – кристалл. – Томск : Издательский Дом Томского государственного университета, 2013. – 268 с.

ISBN 978-5-9462-1428-5

В настоящей книге описаны два подхода, которые позволяют проводить исследования электронных состояний сложных систем: атомно-молекулярных комплексов, кластеров и кристаллов. Это метод рассеянных волн и метод модельного псевдопотенциала. В основе обоих подходов лежит решение атомной задачи – расчет электронных плотностей атомов и ионов и спектров возбужденных состояний ионов, что позволяет построить фундаментальную теорию для исследования электронных состояний, которая, в принципе, не требует каких-либо подгоночных параметров. Вместе с тем параметры псевдопотенциала можно использовать как подгоночные для наилучшего согласия теоретически рассчитанных спектров с экспериментально наблюдаемыми энергиями переходов.

Для студентов старших курсов, аспирантов и молодых научных сотрудников, специализирующихся на исследованиях электронных состояний и физико-химических свойств сложных соединений.

УДК 539.2: 538.915

ББК 22.344

Рецензенты:

доктор физико-математических наук, профессор *В.Я. Артюхов*,
доктор физико-математических наук, доцент *С.Н. Гриняев*

*Монография подготовлена с использованием средств гранта
Президента Российской Федерации для государственной поддержки
ведущих научных школ № НШ-4297.2010.2*

ISBN 978-5-9462-1428-5

© Нявро А.В., 2013

© Томский государственный университет, 2013

ПРЕДИСЛОВИЕ

О том, что все тела состоят из атомов, человечество знает еще со времен Демокрита. И на протяжении последующих двух с половиной тысячелетий представление об атомах как об элементарных кирпичиках, из которых состоят все предметы видимого мира, постепенно развивалось. В самом начале прошлого века (в 1906 г.) Д.И. Менделеевым, была создана Периодическая система элементов. Затем в течение XX столетия произошло несколько скачков в постижении строения атомов и использовании их свойств.

Первый скачок можно связать со становлением квантовой механики. Д. Хартри, которого с полным основанием можно назвать одним из основателей квантовой теории, насчитывает семь этапов развития теории атомов, которые завершились созданием квантовой механики. Первый этап – открытие Томсоном электрона в 1897 г. Второй этап – открытие Резерфордом атомного ядра. Третий шаг – гипотеза Бора о стационарных состояниях квантовой системы. Четвертый – гипотеза Бора о том, что электрон в стационарном состоянии находится в поле ядра и в поле остальных электронов. Пятый этап связан с открытием Уленбеком и Гаудсмитом спина электрона. Шестой этап – принцип запрета, сформулированный Паули. И заключительный шаг на этом пути – формулировка основного уравнения квантовой механики – уравнения Шрёдингера.

Следующий скачок в постижении свойств атомов можно связать с развитием ядерной физики, с использованием энергии атомного ядра.

Еще один крупный шаг в познании свойств атомов – создание лазеров и развитие лазерных технологий.

И, наконец, прогресс в использовании свойств атомов (конец XX столетия) привел к появлению нанотехнологий. Были разработаны физико-химические основы технологий, которые позволяют осуществлять поатомное конструирование нанообъектов. Это способствовало созданию наноразмерных объектов в твердотельных матрицах, затем появилась возможность применения полученных достижений в технике, химии, биологии и медицине.

Таким образом, в течение прошлого века были созданы предпосылки для интенсивного развития нанотехнологий, а в полной мере возникающие возможности должны быть реализованы в нынешнем, XXI в. Здесь пока много вопросов: каковы свойства новых соединений, как создать соединения с заданными свойствами и как направленно изменять их; как добиться устойчивости получаемого эффекта и устойчивости самих соединений.

Для понимания сути происходящих в таких системах процессов необходимо развитие адекватных теоретических методов исследования сложных многоатомных систем. В данной книге рассматриваются подходы, которые мы закладываем в качестве основы для исследования таких сложных соединений. Будем надеяться, дальнейшее развитие и усовершенствование этих подходов поможет найти ответы на вызовы, которые ставят перед нами современные технологии, а также разобраться в тех сложных процессах, которые и формируют уникальные свойства наносистем.

Считаю своим долгом поблагодарить всех коллег, с которыми довелось работать, а также соавторов проведенных исследований. Хочется выразить особую благодарность В.М. Зеличенко, который привлек мое внимание к изучению атомов. Это позволило не только разобраться в строении атомов, но и использовать их для конструирования молекул, кластеров и кристаллов. Большое спасибо коллегам из лаборатории теоретической физики Сибирского физико-технического института и всем бывшим сотрудникам, общение с которыми позволило выработать широту научного мировоззрения.

Не могу не вспомнить с чувством признательности тех, кого уже нет с нами: моего первого научного руководителя Е.И. Чеглокова, В.С. Демиденко и В.И. Симакова, с которым была развернута работа по исследованию наноструктур; заведующего лабораторией СФТИ В.А. Чалдышева, Ю.С. Макушкина

Наконец, благодарю заведующего кафедрой оптики и спектроскопии В.Н. Черепанова, без всесторонней поддержки которого эта книга не была бы написана.

ВВЕДЕНИЕ

Развитие спектроскопии позволяет получить много новых важных сведений о веществе, без которых невозможен дальнейший прогресс во многих областях физики, химии, астрономии, микроэлектроники. Экспериментальные и теоретические методы исследования спектров являются наиболее эффективными при изучении строения атомов, молекул, их комплексов, а также процессов их взаимодействий. Важно отметить, что спектральные методы эксперимента, как правило, обладают высокой точностью и позволяют получить достоверную информацию о свойствах исследуемых объектов, не разрушая их структуры.

Теоретические методы изучения многоатомных систем, в свою очередь, позволяют создать основу для проведения исследований и в ряде смежных областей теории атомов, молекул и кристаллов. В частности, представляется перспективным применение теоретических методов для исследования физических свойств наноструктур, поскольку нанотехнологии [1–4] обещают в перспективе создание многих новых материалов, обладающих уникальными свойствами, и привлекают к себе пристальное внимание. В последнее время интенсивно развиваются различные экспериментальные методики по созданию наноструктурных материалов и исследованию их свойств. Бурно идет и процесс развития теоретических методов описания наносистем. Нам представляется, что здесь предпочтение следует отдавать сочетанию неэмпирических и полуэмпирических методов, так как сложность наносистем затрудняет интерпретацию экспериментальных данных в рамках какого-либо одного подхода. Расчеты «из первых принципов» позволяют получить теоретические оценки основных параметров и использовать их в полуэмпирических вариантах, обеспечивая высокую скорость расчета физических характеристик исследуемых сложных систем. Эта задача требует развития теоретических методов, которые могли бы адекватно описывать многоатомные системы и проследить эволюцию электронных состояний исследуемого объекта начиная от атома и кончая кристаллом.

Основной целью настоящей книги является развитие теоретических методов, которые позволяют с единой позиции последовательно исследовать электронную структуру и физические свойства (электрические и магнитные моменты, распределение электронной плотности, энергии связи и т.д.) сложных систем: атом – молекула – кластер – наноструктура – кристалл.

Первая глава посвящена описанию метода Хартри – Фока. Метод Хартри – Фока является фундаментом наших последующих теоретических построений. Для проведения теоретических расчетов нужно иметь волновые функции атомов, которые используются в качестве базиса для исследований по многим направлениям.

Для решения многих из перечисленных ниже задач удобно использовать математический аппарат, разработанный в теории свободных атомов и ионов. Волновые функции атомов нужны также для решения многих задач спектроскопии твердого тела и теории конденсированного состояния. Выделим некоторые из них.

Для расчета потенциала молекул, кластеров и кристаллов в нулевом приближении требуются атомные плотности электронов. Наиболее естественный подход – рассчитать их в том же приближении, которое используется в кластерной задаче. Для этого необходима разработка специальных программ численного решения уравнений Хартри – Фока с локальными вариантами обмена. Этот подход и реализован нами на первом этапе: решаются уравнения Хартри – Фока с локальным обменом. Волновые функции и плотности электронов, полученные при этом, используются в качестве базиса для построения кулоновского и обменного потенциалов молекул, кластеров и кристаллов.

Теоретические исследования электронной структуры и физических свойств твердых тел методами присоединенных плоских волн (ППВ), методом функции Грина (ФГ), линеаризованными методами требуют для построения кристаллического потенциала в нулевом приближении использования атомных потенциалов.

Исследование магнитных свойств кристаллов; эффектов обмена и сверхобмена [5], которые определяются локализованными d - и f -электронами, также удобно проводить, используя атомный базис.

В полупроводниковых соединениях большую роль играют эффекты ковалентности, которые приводят к пространственной неоднородности распределения электронов в межатомной области. Одним из

наиболее эффективных рабочих методов исследования электронных свойств таких соединений является метод псевдопотенциала. Эмпирические псевдопотенциалы позволяют добиться хорошего качества расчета зонного спектра, однако наличие большого числа подгрупповых параметров, которые привязываются по экспериментальным данным для исследуемого соединения, позволяют получить псевдопотенциал и провести исследование спектра только для данного соединения. В этом методе нет возможности из кристаллического псевдопотенциала выделить псевдопотенциал иона с тем, чтобы его можно было использовать в других соединениях. Это сильно сужает область применимости эмпирических псевдопотенциалов.

Наиболее плодотворным в рамках метода псевдопотенциала является подход, основанный на работах В. Хейне, И. Абаренкова [6] и некоторых других авторов, – метод модельного псевдопотенциала. Псевдопотенциал представляется в виде некоторой функции с параметрами, определяемыми путем подгонки под известные экспериментальные значения энергии переходов либо по другим экспериментальным данным. Решение задачи о спектре псевдоатома – атома с модельным псевдопотенциалом – позволяет подобрать параметры псевдопотенциала так, чтобы уровни энергии псевдоатома соответствовали уровням изолированного атома. Построенные таким образом псевдопотенциалы – которые в определенном смысле являются псевдопотенциалами «из первых принципов» – позволяют проводить исследования электронных свойств сложных кристаллов. Наконец, на основе псевдоатома как некоторого структурного элемента кристалла можно построить удобный базис для изучения свойств кристаллов, обусловленных дефектами, примесями, эффектами разупорядочивания.

Таким образом, расчет волновых функций атома представляет первый этап в разработке теоретических методов исследования электронной структуры молекул, кластеров, наноструктур и кристаллов, так как базис волновых функций атома (псевдоатома) позволяет естественным образом описать многие физические процессы в кластерах и твердых телах.

Основными приближениями современной теории атомов являются одноэлектронное приближение и приближение сферической симметрии. Они позволяют выразить операторы физических величин через неприводимые тензоры и использовать для вычисления их матричных

элементов математический аппарат углового количества движения, а также методы генеалогических коэффициентов и неприводимых тензорных операторов, составленных из единичных тензоров [7–11].

Для решения задач теории атома необходимо сочетание математического аппарата метода неприводимых тензорных операторов и численных методов расчета волновых функций. Это позволяет проводить не только фундаментальные, но и прикладные исследования, а также изучать физические процессы при возбуждении электронов с разных оболочек атомов и в более сложных системах.

Наилучшими функциями в рамках одноэлектронного приближения являются функции, получаемые при решении уравнения Хартри – Фока. Существуют два основных подхода, которые позволяют решить эту задачу. Один из них связан с использованием базисного набора функций (экспонент слэтеровского или гауссовского типов, обобщенных водородоподобных функций и т.д.), в котором вычисляются матричные элементы гамильтониана. Задача решения уравнений при этом сводится к алгебраической задаче на определение собственных векторов и собственных значения матрицы гамильтониана. Эта задача дополняется итерационной процедурой для вычисления оптимальных значений показателей экспонент и линейных коэффициентов разложения волновых функций. Этот подход известен как метод Рутана [12].

Так как для получения достаточной точности требуется большое число базисных функций, особенно для средних и тяжелых атомов, то сложность такого рода расчетов требует использования современных высокоскоростных ЭВМ с большим объемом памяти. Кроме того, возникает проблема полноты базисного набора функций и контроля точности вычислений. Поэтому раньше такие расчеты проводились, как правило, для легких и средних атомов и ионов [13–19]. И только в настоящее время в связи с появлением мощных компьютеров появилась возможность производить расчеты любых атомов методом Рутана с использованием аналитических орбиталей. Для вычисления волновых функций легких атомов и ионов нами также был использован базис аналитических водородоподобных орбиталей [18, 19].

Другой подход к решению уравнений Хартри – Фока основан на использовании численных методов. Для решения системы уравнений используются конечно-разностные схемы [20]. Этот подход также удобен и универсален и позволяет получить решение уравнений

Хартри – Фока для любых атомов Периодической системы Д.И. Менделеева.

Разработке эффективных алгоритмов и программ хартри-фовских расчетов было посвящено немало усилий различных ученых [21–24].

Так как одной из целей наших исследований является изучение свойств атомов в молекулах и кристаллах, мы использовали приближенные варианты обменного потенциала. Наиболее простым и вместе с тем удачным приближением для обмена является локальный обменный потенциал, предложенный Слэтером [25]. Преимущества и недостатки локальной аппроксимации обмена хорошо известны. Было предпринято много попыток улучшить первоначальный вариант обменного потенциала Слэтера, и в настоящее время предложено немало вариантов локальных обменно-корреляционных потенциалов [26–34]. Не все они дают преимущества при решении конкретных физических задач и не всегда приводят к улучшению результатов. Поэтому вопрос о выборе локального варианта обмена остается актуальным до сих пор и требует специального рассмотрения.

В теоретических исследованиях электронных состояний молекул, кластеров и наноструктур проблема выбора локальных вариантов обменно-корреляционных потенциалов имеет большое значение. Вообще говоря, а priori нельзя отдать предпочтение какой-либо модели. Рассмотрение этой проблемы на примере атомов, сопоставление локальных и «точных» вариантов обменных потенциалов позволяет сделать определенное теоретическое обоснование выбора локального варианта обмена, пригодного для исследования электронных свойств молекул, кластеров и наноструктур, а также оценить степень учета корреляционных эффектов в приближенных локальных моделях обменно-корреляционных потенциалов.

В связи с этим нами и было проведено подробное рассмотрение метода Хартри – Фока и некоторых вариантов обменно-корреляционных потенциалов, используемых нами в дальнейшем.

Во второй главе мы рассматриваем применение метода Хартри – Фока к решению задач теории атома.

В базисе аналитических водородоподобных орбиталей был проведен расчет высоковозбужденных состояний легких атомов, который получил неплохое согласие с экспериментом, это свидетельствует о

том, что качество полученных таким способом волновых функций является удовлетворительным.

Для решения уравнений Хартри – Фока с локальными вариантами обмена в НХФ- и ОХФ-приближениях нами разработаны алгоритмы и программы численного решения системы уравнений, что позволяет проводить самосогласованный расчет для любого атома, положительного или отрицательного иона Периодической системы Д.И. Менделеева. Мы провели расчеты атомных волновых функций для всех элементов Периодической системы начиная с водорода ($Z = 1$) и кончая менделеевием ($Z = 101$). На основе результатов расчета сформирована база данных [35], которая используется в молекулярно-кластерных расчетах и в расчетах наноструктур и кристаллов.

Детальное рассмотрение некоторых локальных вариантов обмена мы провели на примере атома Li . Это позволяет оценить точность используемых в дальнейшем волновых функций, выбрать вариант обмена для решения конкретных задач. Рассмотрение проведено нами как в обычном варианте метода Хартри – Фока – «ограниченном» приближении (ОХФ-метод), так и в расширенном по спине методе – «неограниченном» приближении Хартри – Фока (НХФ-метод).

Литий с тремя электронами – сравнительно простая система, что делает его удобным «пробным камнем» для разработки и опробования теоретических моделей, которые могут быть применены к другим многоэлектронным системам. Вместе с тем литий может служить и простым примером атома с незаполненной (открытой) оболочкой $2s$ -электронов. Для атомов с открытыми оболочками обменные потенциалы для электронов с разными проекциями спинов различны, что приводит к эффекту спиновой поляризации. Эффекты спиновой поляризации важны не только для атомных, но и для молекулярных систем, для объяснения особенностей зонных спектров и магнитных свойств магнитных полупроводников [36, 37] и металлов [38]. Рассмотрение некоторых вопросов, связанных с проявлением эффекта спиновой поляризации, мы провели для атома лития на основе метода НХФ с локальным обменом [18, 39, 40].

Кроме того, проведено изучение эффекта спиновой поляризации на положение термов открытой оболочки иона Fe^{3+} . Атомы и ионы железа входят как примеси в состав многих природных соединений и

органических молекул. В частности, молекулы тетрафенилпротеина, в центре которых могут помещаться ионы железа, входят в состав крови. Переходы между уровнями оболочки $3d^5$ могут наблюдаться в тех случаях, когда есть сильное взаимодействие примесного иона с окружением соседними атомами. В кристаллах запрет на дипольные переходы внутри одной оболочки снимается нечетной компонентой кристаллического поля.

Третья глава посвящена разработке методики расчета электронных спектров молекул, кластеров и наноструктур. Эта методика может служить основой и для описания свойств твердых тел в молекулярно-кластерном приближении. Необходимость такого описания возникает в связи с исследованием примесных состояний в кристаллах. Как правило, в этом случае химическая связь примесного иона осуществляется с ближайшими соседями примеси, а деформация в строении кристалла и изменение структуры по сравнению с идеальной решеткой наблюдаются на расстоянии нескольких координационных сфер. Рассмотрение этой задачи в молекулярно-кластерном приближении позволяет проследить за всеми эффектами, которые возникают при взаимодействии примеси с окружающими ионами.

В обычных вариантах квантовохимических методов расчета электронной структуры молекул, основанных на методе Рутана [41], используются базисные наборы разных типов. При этом приходится рассчитывать большое количество многоцентровых интегралов, что приводит к значительным вычислительным трудностям. Метод рассеянных волн, предложенный Слэтером и Джонсоном [42–44], позволяет избежать проблем, связанных с вычислением многоцентровых интегралов, что существенно ускоряет расчеты.

Нами разработаны алгоритмы расчета молекул, кластеров и наноструктур по методу рассеянных волн.

В третьей главе мы рассматриваем применение метода рассеянных волн к молекулам, состоящим из легких атомов LiH , Li_2 . Здесь есть свои вопросы, которые требуют специального рассмотрения. Один из них: насколько хорошо работают модели обменно-корреляционных потенциалов, разработанные для многоэлектронных систем, в системах, состоящих из малого числа электронов? Расчеты электронных спектров ферромагнитного ОЦК-железа, проведенные нами ранее,

позволили выбрать обменно-корреляционный потенциал Гуннарсона – Лундквиста как хорошо работающий в расчетах магнитных соединений. Этот потенциал хорошо показал себя и в расчете кластеров, включающих переходные элементы.

Мы уделили особое внимание изучению систем с малым числом электронов: надо проверить, насколько хорошо применим здесь обмен Гуннарсона – Лундквиста для того, чтобы в дальнейшем иметь основание в рамках развиваемого подхода проводить исследование соединений, которые включают легкие атомы: водород и атомы второго периода – литий, бериллий и т.д.

Другой вопрос связан с исследованием функции дипольного момента молекул. Мы рассмотрели в качестве исходного объекта молекулу LiH с тем, чтобы перейти в дальнейшем к исследованию функции дипольного момента более сложных молекул и многоатомных молекулярных кластеров.

Знание функции дипольного момента необходимо при расчетах интенсивностей спектральных линий переходов, вероятностей переходов в молекулах, коэффициентов Эйнштейна и вычислениях с их помощью излучательной и поглощательной способностей газов в различных термодинамических условиях.

Концепция функции дипольного момента для многоатомных молекул возникает, когда используется адиабатическое приближение. В этом приближении функция дипольного момента для данного электронного состояния определяется как оператор дипольного момента, усредненный по всем электронным координатам. Вследствие этого дипольный момент молекулы становится функцией межъядерных расстояний.

Развиваемый в данной главе метод позволяет провести расчеты функций дипольного момента молекул в области малых межъядерных расстояний «из первых принципов», не используя подгоночные параметры. Таким образом, данный метод является важным дополнением к существующим теоретическим методам расчета функций дипольного момента, которые позволяют проводить расчеты в окрестности равновесного положения ядер молекул и на больших межъядерных расстояниях. Появляющиеся при этом возможности существенно облегчают решение задачи построения полной функции дипольного момента, являющейся более важной характеристикой молекулы, чем, например, постоянный

дипольный момент в точке R_e или функции дипольного момента в некотором заданном межъядерном интервале. Отметим, что развитый метод может быть применен и при расчетах функций моментов электронных переходов, поляризуемостей, квадрупольных и других высших моментов молекул на малых межъядерных расстояниях с последующим их использованием при построении этих функций для произвольных R .

Важная характеристика электронной системы – полная энергия. Расчет полной энергии молекулы или кластера и составляющих их атомов в одних приближениях относительно обмена и корреляции позволяет получить корректную оценку энергии связи. Нами рассчитана энергия связи молекулы Li_2 на основе функционала электронной плотности. В этом подходе получается и завышенное значение энергии связи. Более точный расчет энергии связи молекул и кластеров можно провести, используя уравнение состояния для электронного газа. Используя соотношения, аналогичные тем, которые используются в теории твердого тела, мы получили уравнения состояния для молекул и кластеров. Значения энергии связи и равновесные расстояния, рассчитанные для молекул (димеров) титана и хрома, хорошо согласуются с экспериментальными данными.

Углеродные соединения дают большое число различных модификаций в неживой природе [2] и могут найти интереснейшие приложения в современных технологиях. Мы начали исследования некоторых аллотропных модификаций углерода: алмаза, нанотрубок, графена. Эта работа будет продолжена как в направлении изучения свойств углеродных структур, так и при взаимодействии углеродных структур с другими компонентами в составе композитных материалов.

Проведен также анализ изменения плотности электронных состояний в связи с ростом размеров системы «атом – молекула – кластер – нанокластер – кристалл», состоящей из лития.

Преимущество развиваемого подхода по сравнению с зонными теориями заключается в том, что не требуется условие периодичности в расположении атомов, как это необходимо в зонной теории твердого тела. Поэтому мы можем моделировать системы с неравновесным и неравномерным распределением атомов. В качестве примера таких систем служит исследование поверхности кремния с дефектами – дислокациями разных типов, приведенное в конце данной главы.

В четвертой главе настоящей книги рассмотрены системы, где определяющую роль играют d -электроны. Проведено исследование спектра и некоторых характеристик атома Fe , и атомный базис использован для описания магнитных свойств ферромагнитного ОЦК-железа, обусловленных влиянием локализованных d -электронов. Спин-поляризованный расчет атома железа позволил определить конфигурацию, описывающую состояние атома Fe в ОЦК-железе.

Выбор нулевого приближения имеет большое значение в теоретическом исследовании свойств магнитных кристаллов: как следует из результатов расчетов ферромагнитного железа, проведенных разными авторами [45–51], сходимость процедуры самосогласования может зависеть от выбора нулевого приближения, используемого для построения кристаллического потенциала.

Наши расчеты позволяют выбрать оптимальное нулевое приближение для потенциала ферромагнитного кристалла и получить удовлетворительные значения таких характеристик, как плотность состояний, магнитный момент, сечения поверхности Ферми. Они хорошо согласуются и с результатами других авторов, и с экспериментом.

Далее в данной главе рассмотрены электронная структура и магнитные свойства нанотрубки $Fe_{32}Si_5$. В настоящее время кремний является одним из основных материалов микроэлектроники. Однако наноструктурные объекты, формируемые из одного кремния, не стабильны (в отличие от углеродных). Чтобы придать им стабильность, производится легирование таких структур атомами переходных элементов. Анализ межатомного взаимодействия и магнетизма таких объектов полезен для исследования физики малых частиц. Вместе с тем нанотрубки, состоящие из атомов переходных элементов с внедренными атомами кремния, способны обеспечивать хороший контакт с устройствами микроэлектроники, что позволяет найти им практическое применение.

Исследован также вопрос о связи структуры соединений интерметаллидов переходных элементов группы железа состава AB с электронными свойствами: хорошо известно, что среди интерметаллидов состава AB со структурой $B2$ склонность к хрупкости различна. Так, если $NiTi$ высокопластичен, то $FeTi$ хрупок. Природа такого различия не имеет всестороннего объяснения, хотя оба сплава интересны для практического применения. К примеру, интерметаллид $FeTi$ перспек-

тивен как аккумулятор водорода, а $NiTi$ используется из-за замечательных физико-механических свойств, благодаря мартенситному переходу типа $B2 \rightarrow B19$. Исследование электронной структуры кластеров интерметаллидов $NiTi$ и $FeTi$ в разных структурах и кластеров границ зерен позволяет выяснить причину различия их механических свойств.

В конце данной главы мы рассматриваем изменение свойств нанокластеров в зависимости от числа d -электронов. Интенсивное развитие нанотехнологий привело к необходимости экспериментального и теоретического исследования того, как взаимосвязаны структура и свойства наночастиц, содержащих малое количество атомов. Непрерывное совершенствование необходимых для этого методов позволяет существенно дополнить и уточнить научные положения, сформулированные в прошлые годы, и выявить физико-химические свойства, перспективные для применения наночастиц на практике.

В **пятой главе** рассмотрена задача о спектре псевдоатома – атома с модельным псевдопотенциалом. Метод модельного псевдопотенциала, основанный на работе В. Хейне и И. Абаренкова [6], получил дальнейшее развитие в работах многих других авторов. Однако модельные псевдопотенциалы, использованные ранее, позволяют проводить лишь качественный анализ зонной структуры, а точность расчетов бывает неудовлетворительной. Модель псевдопотенциала, предложенная в работе В.А. Чалдышева, С.Н. Гриняева, С.Г. Катаева [52], позволяет устранить этот недостаток и обеспечить хорошую точность расчета спектров.

Как обычно, кристаллический потенциал в модели представлен в виде суммы модельных псевдопотенциалов отдельных ионов, которые экранируются валентными электронами [52]. Модельный псевдопотенциал иона в прямом пространстве представляет квадратичную функцию от r , которая зависит от двух параметров. Они могут быть определены, например, по экспериментальным данным по межзонным переходам. Однако экспериментальные данные по электронным спектрам кристаллов не всегда надежны. Здесь есть проблемы, связанные с тем, что трудно получить достаточно чистые образцы. Другие трудности возникают из-за того, что не всегда возможна однозначная интерпретация экспериментальных кривых на языке электронных переходов и т.д. Поэтому для определения параметров мо-

дельных псевдопотенциалов [52, 53], как и в методе Хейне – Абаренкова, мы использовали данные по спектрам ионов. Для большинства ионов периодической системы они надежно определены экспериментально. Недостающие данные по спектрам тяжелых ионов мы определяем, проводя расчеты возбужденных состояний ионов на основе разработанных нами программ. Далее, решая задачу о спектре псевдоатома – атома с модельным псевдопотенциалом, мы подбираем параметры модельных псевдопотенциалов таким образом, чтобы уровни энергии псевдоатома соответствовали уровням энергии свободного атома. Для построения кристаллического потенциала в таком подходе не используется информация о свойствах кристалла, и в этом смысле можно считать, что он построен «из первых принципов». В результате такой подход позволяет получить удобные переносимые модельные псевдопотенциалы, пригодные для изучения электронных свойств полупроводниковых соединений типов A_4 , A_3B_5 , A_2B_6 , а также диэлектриков. Кроме того, на основе этой модели можно исследовать твердые растворы, эффекты разупорядочения и т.д.

Нами проведено исследование спектров псевдоионов для многих элементов I–VII групп периодической системы. Из условия совпадения спектров псевдоионов со спектрами изолированных ионов определены параметры модельного псевдопотенциала примерно тридцати элементов. Исследования проводились для элементов с валентными s -, p - и d - электронами. Наличие d -электронов учитывалось путем введения нелокальной добавки в псевдопотенциал. Полученные таким образом псевдопотенциалы позволяют проводить изучение электронной структуры кристаллов с разными типами химической связи.

В данной главе нами также проведено исследование систем с незаполненными $4f$ -электронами: рассмотрена задача о спектре примесных ионов неодима в кристалле типа силленита – $Bi_{12}SiO_{20}$.

Для развития лазерной техники и технологии большое значение приобрели задачи изучения локальных свойств кристаллов, обусловленных нарушениями их периодической структуры. К числу таких нарушений относятся примесные центры (квантовые точки), образованные при легировании кристаллов переходными или редкоземельными элементами.

Среди многих проблем, возникающих при изучении примесных ионов, наиболее важными являются задачи поиска новых эффективных лазерных материалов, новых рабочих схем и принципов возбуждения кристаллических оптических квантовых генераторов, способов возбуждения стимулированного излучения и т.д. [54].

Изучение примесных атомов дает возможность получать данные о валентности и локальной симметрии кристалла, позволяет судить о магнитных, термодинамических свойствах твердых тел, а также изучать обменные и сверхобменные эффекты, сверхтонкие взаимодействия.

Для решения проблем микро- и оптоэлектроники требуются большие усилия в исследованиях физических свойств сложных полупроводниковых соединений. Кристаллы типа силленита имеют сложную структуру – в элементарной ячейке содержится 66 атомов. Благодаря этому они обладают интересным сочетанием пьезоэлектрических, электрооптических, магнитооптических и других свойств, что стимулирует их изучение и использование в качестве активных и пассивных устройств квантовой электроники и оптоэлектроники.

Одним из способов направленного изменения физических свойств кристаллов является легирование их примесями переходных и редкоземельных элементов. Экспериментальные исследования по изучению спектрально-люминесцентных свойств кристаллов типа силленита $Bi_{12}SiO_{20}$ и германата $Bi_{12}GeO_{20}$, легированных примесями редкоземельных элементов, проводилось в работах [55–59], в которых было выявлено наличие двух типов примесных центров, образованных при легировании примесями ионов Nd^{3+} . Эти центры были обозначены как центры типов I и II.

Нами проведено теоретическое рассмотрение задачи о спектре примесных ионов для обоих типов примесных центров [60]. Изучено расщепление уровней в кристаллических полях разной симметрии, определены параметры кристаллического поля для примесных центров типа I и II. Для оценки некоторых параметров ионов и тенденции изменения параметров проводились расчеты ионов редкоземельных элементов и ионов переходных элементов группы железа, палладия и платины.

На основе проведенных расчетов и анализа экспериментальных данных предложена микроскопическая модель примесных центров, которая позволяет объяснить особенности образования и спектраль-

но-люминесцентные свойства примесных ионов неодима типов I и II в кристаллах силленита.

Таким образом, в качестве первого этапа исследования сложных систем нами решается задача об электронных спектрах различных соединений. Анализ спектров помогает получить много информации о поведении и физических свойствах исследуемых соединений. Эта информация дополняется той, которую дают волновые функции: распределение электронной плотности, энергии связи, дипольные моменты и т.д. Далее на этой основе можно будет перейти к анализу интенсивностей переходов, заселенностей уровней и других физических характеристик изучаемых систем.

В целом отметим, что в книге рассматриваются научные задачи, заключающиеся в разработке численных методов в спектроскопии атомов и атомных конденсатов, позволяющих в рамках единого подхода проводить систематическое исследование электронных состояний, а также физических и химических характеристик атомов, молекул, кластеров, наноструктур и кристаллов, имеющих в своем составе атомы с валентными s -, p -, d - и f -электронами.

1. МЕТОД ХАРТРИ – ФОКА В ТЕОРИИ АТОМА И ЛОКАЛЬНЫЕ АППРОКСИМАЦИИ ОБМЕННОГО ПОТЕНЦИАЛА

1.1. Полная энергия атомов

Наиболее распространенным методом описания атомов является метод Хартри – Фока. В его основе лежит предположение о центрально-симметричном поле, что позволяет представить одноэлектронную волновую функцию в виде произведения радиальной, угловой и спиновых частей, а полную волновую функцию атома – в виде детерминанта.

На этом построена фундаментальная теория атома [7–11], позволяющая проводить классификацию состояний для различных атомных конфигураций, строить полные волновые функции с необходимыми свойствами симметрии, вычислять средние значения физических величин. Уравнения для одноэлектронных функций находятся из минимума полной энергии системы. При этом предполагается, что в пределах одной оболочки все электроны описываются одинаковой волновой функцией. Такой подход в современной теории атома получил название ограниченного метода Хартри – Фока (ОХФ-метод).

Одна из основных характеристик электронной системы – полная энергия, и рассмотрение проблем теории атома обычно начинается с построения функционала полной энергии [10]. Мы выделим следующие аспекты, которые представляют практический интерес в связи с постановкой задачи вычисления полной энергии атома.

1. Вычисление полной энергии позволяет сделать вывод об относительном расположении атомных термов.

2. Разность полной энергии атома в основном и возбужденных состояниях позволяет вычислить энергию перехода с учетом эффектов релаксации остова. Аналогично этому разность полной энергии атома и иона позволяет получить хорошие значения потенциалов ионизации из различных состояний.

3. Вычисление полной энергии в тех или иных приближениях позволяет не только контролировать точность проводимых расчетов, но и оценивать эффективность используемых теоретических моделей. Так, корреляционная поправка к энергии определяется как разность между точным значением полной энергии (экспериментальное значение за вычетом релятивистских и радиационных поправок) и значением, полученным в приближении Хартри – Фока:

$$\begin{aligned} E_{corr} &= E - E_{HF}, \\ E &= E_{exp} - E_{rel} - E_{rad}. \end{aligned} \tag{1.1.1}$$

Теоретические методы исследования атомных спектров, развиваемые в последнее время, связаны с выходом за рамки приближения Хартри – Фока. Развитие этих методов стимулируется современной экспериментальной техникой, которая позволяет производить измерения с большой точностью. Перспективными направлениями здесь являются обобщенные одноэлектронные методы, методы наложения конфигураций и многоконфигурационное приближение.

Наряду с этими традиционными методами исследования свойств атомов мы развиваем и метод модельного псевдопотенциала, который в принципе (как мы предполагаем) позволяет в расчете спектров атомно-молекулярных систем достичь точности, сравнимой со спектроскопической.

Задача теории состоит в том, чтобы рассчитываемые характеристики, с одной стороны, хорошо согласовывались с данными прецизионных измерений, с другой – стимулировали проведение экспериментов для тех значений параметров, которые не были изучены ранее.

4. В теоретических исследованиях электронных свойств молекул, кластеров и наноструктур большую роль играет проблема выбора локальных вариантов обменно-корреляционных потенциалов. Ей посвящено большое число работ [27–34], однако в настоящее время она не решена, так как точный вид обменно-корреляционных потенциалов неизвестен, а в приближенных моделях используются либо подгоночные параметры, либо градиентное разложение плотности электронов в ряд. Поскольку сходимость такого разложения для случая неоднородной плотности электронов может вызывать сомнения, возникает необходимость дополнительного обоснования используемых моделей

обменно-корреляционных потенциалов. Сопоставление приближенных и «точных» расчетов полной энергии и других физических характеристик атомов в приближении Хартри – Фока с локальными и точными вариантами обменного потенциала позволяет сделать определенное теоретическое обоснование выбора локальных моделей обменно-корреляционных потенциалов.

Для оценки энергии связи молекул, кластеров и наноструктур нужны значения полной энергии, рассчитанные в одинаковых приближениях относительно обмена и корреляции как разность между полной энергией молекулы или кластера и полной энергией составляющих их атомов (символ t – сокращение от английского *total* – полный):

$$E^{ca} = E_t^{cl} - \sum_i E_{t,i}^{at}. \quad (1.1.2)$$

Эта задача нужна для исследования прочности рассматриваемых соединений и для анализа условий, при которых они будут устойчивыми. Развиваемый подход позволяет проводить такие исследования.

1.2. Вариационный принцип в квантовой механике

Как известно, все состояния квантово-механической системы, ее физические свойства и эволюцию можно определить, решая уравнение Шрёдингера. Стационарное уравнение Шрёдингера для многоэлектронного атома записывается в виде

$$\hat{H}\Psi(x_1, x_2, \dots, x_N) = E\Psi(x_1, x_2, \dots, x_N), \quad (1.2.1)$$

где N – число электронов в атоме.

Под аргументами x_i у волновой функции мы будем понимать совокупность пространственных и спиновой переменных.

В нерелятивистском приближении, используя атомную систему единиц ($\hbar = e = m = 1$), оператор Гамильтона представим в виде

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \frac{Z}{r_i} \right) + \sum_{i \neq j=1}^N \frac{1}{|r_i - r_j|}. \quad (1.2.2)$$

Здесь $-\frac{1}{2}\nabla_i^2$ – оператор кинетической энергии i -го электрона; $-\frac{Z}{r_i}$ –

оператор электростатического взаимодействия i -го электрона с ядром.

Последний член в (1.2.2) – оператор кулоновского взаимодействия электронов между собой.

В квантовой механике формулируется вариационный принцип, согласно которому решение уравнения Шрёдингера эквивалентно отысканию экстремума функционала

$$E = \frac{\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \quad (1.2.3)$$

на поверхности $E(\Psi)$.

Иными словами, решение уравнения Шрёдингера $\hat{H}\Psi = E\Psi$ можно свести к решению вариационного уравнения Эйлера для отыскания экстремума функционала полной энергии (1.2.3)

$$\delta E(\Psi) = 0.$$

Тогда отыскание основного состояния системы сводится к процедуре минимизации среднего значения полной энергии системы

$$E_0 = \min \frac{\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle}. \quad (1.2.4)$$

К такой же процедуре минимизации сводится и задача поиска возбужденных состояний системы. Для этого требуется ограничить класс пробных функций возбужденных состояний условиями ортогональности к волновым функциям нижележащих состояний

$$\langle \Psi | \Psi_k \rangle = 0, k = 0, 1, 2, n-1 \quad (1.2.5)$$

для всех Ψ_k , для которых $E_k < E_n$. Таким способом последовательно могут быть найдены волновые функции и энергии основного состояния, первого возбужденного состояния, второго возбужденного и так далее [61, 62].

1.3. Однодетерминантное представление волновой функции

Основная идея метода Хартри – Фока основывается на предположении, которое высказывалось Нильсом Бором еще на начальном этапе развития квантовой механики: систему взаимодействующих электронов можно свести к системе невзаимодействующих, каждый из которых находится в некотором эффективном поле, создаваемом всеми остальными электронами. Д. Хартри схематично представил электростатическое взаимодействие электронов в следующем виде [20]:

$$\sum_{ij=1}^N \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \rightarrow \sum_{i=1}^N U_i^{\text{эфф}}(\vec{r}_i). \quad (1.3.1)$$

В результате такой замены можно разделить переменные в уравнении Шрёдингера и представить многоэлектронную волновую функцию системы N электронов в виде произведения одноэлектронных волновых функций:

$$\Psi(x_1, x_2, \dots, x_N) = \psi_1(x_1)\psi_2(x_2) \cdots \psi_N(x_N), \quad (1.3.2)$$

где N – число электронов в системе.

Следующий шаг к выводу уравнений для поиска одноэлектронных функций удастся сделать, если учесть принцип тождественности микрочастиц: в системе одинаковых микрочастиц из-за их неразличимости полная волновая функция может быть либо симметричной, либо антисимметричной относительно перестановки любых пар частиц. Одинаковыми частицами считаются такие, которые обладают одинаковой массой (m), зарядом (e) и спином (s). Симметричность или антисимметричность волновой функции зависит только от сорта частиц и не меняется со временем. Электроны подчиняются статистике Ферми – Дирака, и их полная волновая функция должна быть антисимметричной относительно перестановки любых пар частиц системы.

Чтобы построить антисимметричную волновую функцию, введем оператор антисимметризации

$$\hat{A} = \frac{1}{N!} \sum_p (-1)^p \hat{P}, \quad (1.3.3)$$

который обладает свойствами идемпотентности

$$\widehat{A}^2 = \widehat{A} \quad (1.3.4)$$

и эрмитовости

$$\widehat{A}^+ = \widehat{A}.$$

В (1.3.3) \widehat{P} – оператор перестановки электронов x_1, x_2, \dots, x_N . Суммирование в формуле (1.3.3) производится по всем $N!$ перестановкам. Знак плюс или минус, с которым данная перестановка входит в сумму, зависит от четности или нечетности перестановки.

Применяя оператор \widehat{A} к произведению одноэлектронных функций в (1.3.2), получаем

$$\begin{aligned} \widehat{A}\psi_1(x_1)\psi_2(x_2)\cdots\psi_N(x_N) = \\ \frac{1}{N!} \begin{vmatrix} \psi_1(x_1) & \psi_1(x_2) & \cdots & \psi_1(x_N) \\ \psi_2(x_1) & \psi_2(x_2) & \cdots & \psi_2(x_N) \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ \psi_N(x_1) & \psi_N(x_2) & \cdots & \psi_N(x_N) \end{vmatrix}. \end{aligned} \quad (1.3.5)$$

Определитель вида (1.3.5) описывает распределение электронов по занятым состояниям, или, другими словами, основную конфигурацию рассматриваемой системы – атома. Так как в нерелятивистском приближении в гамильтониане нет членов, зависящих от спиновых переменных, одноэлектронную волновую функцию можно представить в виде произведения пространственной и спиновой функций

$$\psi_i(x) = \varphi(\vec{r})\eta(s_z). \quad (1.3.6)$$

Здесь $\eta(s_z)$ – спиновая функция, которую для простоты запишем в виде

$$\eta(s_z) = \alpha(s_z) = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \text{ для } s_z = +\frac{1}{2}, \quad (1.3.7)$$

$$\eta(s_z) = \beta(s_z) = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \text{ для } s_z = -\frac{1}{2}.$$

Вопрос о построении волновой функции с правильными свойствами симметрии как собственной функции оператора квадрата углового момента \widehat{L}^2 и его проекции на ось z – \widehat{L}_z , квадрата полного спина \widehat{S}^2 и проекции полного спина \widehat{S}_z довольно сложен [11, 62, 63], и мы в рамках данной книги не будем его затрагивать. Ограничимся только замечанием, что в общем случае правильная волновая функция представляется линейной комбинацией детерминантов. Поскольку основная наша задача связана с исследованием сложных систем – молекул, кластеров и наночастиц, мы будем использовать самые простые модели, и для наших целей достаточно ограничиться одноконфигурационным, или, другими словами, однодетерминантным приближением.

1.4. Полная энергия атома и уравнения Хартри – Фока

Итак, волновую функцию системы N электронов представим в виде одного детерминанта

$$\Phi(x_1, x_2, \dots, x_N) = \sqrt{N!} \widehat{A} \psi_1(x_1) \psi_2(x_2) \dots \psi_N(x_N). \quad (1.4.1)$$

На одноэлектронные волновые функции $\psi_i(x_i), i=1, \dots, N$ накладываются только условия их линейной независимости и ортонормированности. Последнее условие никак не сужает класс базисных функций, поскольку легко показать, что переход в N -мерном гильбертовом пространстве от базисных функций $\psi_i(x_i)$ к другим базисным функциям $\psi'_i(x_i)$ с помощью некоторого линейного преобразования

$$\psi'_i(x_k) = \sum_j V_{ij} \psi_j(x_k) \quad (1.4.2)$$

приводит к тому, что полная волновая функция $\Phi'(x_1, x_2, \dots, x_N)$ будет отличаться от функции $\Phi(x_1, x_2, \dots, x_N)$ на множитель, который является детерминантом матрицы преобразования, то есть будет отличаться от исходной функции только нормировкой. Поэтому мы можем пользоваться для расчетов только ортонормированным базисом вида (1.4.1). В обобщенных вариантах теории используются и неортгональные орбитали, что, однако, сильно усложняет все выкладки.

Таким образом, наилучшую функцию вида (1.4.1) будем искать на основе вариационного принципа (1.2.4) из условия минимума полной энергии системы в состоянии, описываемом волновой функцией $\Phi(x_1, x_2, \dots, x_N)$. На одноэлектронные функции $\psi_i(x_i)$ накладываем условия ортонормированности

$$\langle \psi_i | \psi_j \rangle = \delta_{ij}, \quad i, j = 1, 2, \dots, N, \quad (1.4.3)$$

которые, как было сказано выше, не ограничивают задачу. При выполнении этих условий функция $\Phi(x_1, x_2, \dots, x_N)$ будет нормирована на единицу. Тогда среднее значение энергии системы будет иметь вид

$$E = \langle \Phi | \hat{H} | \Phi \rangle. \quad (1.4.4)$$

Условие минимума полной энергии системы при соблюдении ортогональности одноэлектронных функций записывается в виде

$$\delta \left\{ \langle \Phi | \hat{H} | \Phi \rangle - \sum_{i,j=1}^N \lambda_{ij} \langle \psi_i | \psi_j \rangle \right\} = 0, \quad (1.4.5)$$

где λ_{ij} – вариационные множители Лагранжа, обеспечивающие выполнение условий (1.4.3). Прежде всего отметим, что матрица множителей Лагранжа – эрмитова:

$$\lambda_{ij} = \lambda_{ji}^*. \quad (1.4.6)$$

Далее, для вычисления среднего значения полной энергии E имеем

$$E = \langle \Phi | \hat{H} | \Phi \rangle = N! \langle \hat{A} \psi_1(x_1) \psi_2(x_2) \dots \psi_N(x_N) | \hat{H} | \hat{A} \psi_1(x_1) \psi_2(x_2) \dots \psi_N(x_N) \rangle. \quad (1.4.7)$$

Используя формулу (1.3.3) для оператора антисимметризации \hat{A} и его свойство коммутирования с оператором \hat{H} , получаем

$$E = \left\langle \psi_1(x_1) \psi_2(x_2) \dots \psi_N(x_N) \left| \sum_{i=1}^N \hat{h}_i + \sum_{i \neq j=1}^N \hat{g}_{ij} \right. \right. \\ \left. \left. \sum_p (-1)^p P \psi_1(x_1) \psi_2(x_2) \dots \psi_N(x_N) \right\rangle, \quad (1.4.8)$$

где

$$h_i = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \frac{Z}{\tilde{r}_i} \text{ — одноэлектронные операторы,} \quad (1.4.9)$$

$$g_{ij} = \frac{1}{|\tilde{r}_i - \tilde{r}_j|} \text{ — операторы кулоновского взаимодействия электронов.} \quad (1.4.10)$$

Условия ортогональности (1.4.3) существенно упрощают вычисление интегралов в (1.4.8). Интегрирование аддитивного члена в формуле (1.4.3) дает ненулевой результат только в том случае, когда \hat{P} — тождественная перестановка. Бинарный член в (1.4.3) приводит к ненулевому результату в двух случаях:

- а) когда имеют место тождественные перестановки;
- б) в случае, когда перестановка \hat{P}_{ij} обменивает переменные x_i и x_j .

С учетом того, что под знаком интеграла переменную интегрирования можно заменить, получаем

$$\begin{aligned} E = & \sum_{i=1}^N \langle \psi_i(x_1) | h_i | \psi_i(x_1) \rangle + \\ & + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N \left(\langle \psi_i(x_1) \psi_j(x_2) | g_{12} | \psi_i(x_1) \psi_j(x_2) \rangle \right. \\ & \left. - \langle \psi_i(x_1) \psi_j(x_2) | g_{12} | \psi_j(x_1) \psi_i(x_2) \rangle \right). \end{aligned} \quad (1.4.11)$$

Введем более компактные обозначения

$$\langle \psi_i(x_1) | h_i | \psi_i(x_1) \rangle = \langle i | h_i | i \rangle, \quad (1.4.12)$$

$$\langle \psi_i(x_1) \psi_j(x_2) | g_{12} | \psi_i(x_1) \psi_j(x_2) \rangle = \langle ij | g_{12} | ij \rangle \quad (1.4.13)$$

и, соответственно,

$$\langle \psi_i(x_1) \psi_j(x_2) | g_{12} | \psi_j(x_1) \psi_i(x_2) \rangle = \langle ij | g_{12} | ji \rangle. \quad (1.4.14)$$

Тогда получаем

$$E = \sum_{i=1}^N \langle i | h_i | i \rangle + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N \left(\langle ij | g_{12} | ij \rangle - \langle ij | g_{12} | ji \rangle \right). \quad (1.4.15)$$

Варьирование этого выражения позволяет получить уравнения для одноэлектронных функций

$$\delta \left\{ \sum_{i=1}^N \langle i | h_i | i \rangle + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N (\langle ij | g_{12} | ij \rangle - \langle ij | g_{12} | ji \rangle) - \sum_{ij=1}^N \lambda_{ij} \langle i | j \rangle \right\} = 0. \quad (1.4.16)$$

Здесь используется обозначение

$$\langle i | j \rangle = \langle \psi_i(x_1) | \psi_j(x_1) \rangle. \quad (1.4.17)$$

Приравнявая к нулю коэффициенты при варьируемых функциях $\delta \psi_i^*(x_1), i = 1, 2, \dots, N$, получаем систему уравнений для одноэлектронных функций

$$\begin{aligned} h_i \psi_i(x_1) + \sum_{j \neq i}^N (\langle \psi_j(x_2) | g_{12} | \psi_j(x_2) \rangle \psi_i(x_1) - \\ - \langle \psi_j(x_2) | g_{12} | \psi_i(x_2) \rangle \psi_i(x_1)) = \sum_{ij=1}^N \lambda_{ij} \psi_j(x_1), \end{aligned} \quad (1.4.18)$$

где $i = 1, 2, \dots, N$.

Сделаем еще один шаг для упрощения уравнений – перейдем к базису, в котором матрица множителей λ_{ij} диагональна. Сделать это можно с помощью некоторого унитарного преобразования, приводящего матрицу λ_{ij} к диагональному виду. Обозначим через U унитарную матрицу такого преобразования

$$U^+ = U^{-1}. \quad (1.4.19)$$

Тогда получим

$$U^+ \Lambda U = E, \quad (1.4.20)$$

где E – диагональная матрица, и ее матричные элементы имеют вид

$$\varepsilon_{ij} = \varepsilon_i \delta_{ij}.$$

При этом волновые функции будут преобразовываться по формулам, известным из линейной алгебры:

$$\Psi' = \Psi U, \psi'_i = \sum_{j=1}^N U_{ij} \psi_j. \quad (1.4.21)$$

Легко показать, что из-за унитарности преобразования (1.4.19) вид уравнений (1.4.18) в новом базисе не изменится, и в новом базисе ψ'_i они имеют тот же вид, что и в старом базисе из функций ψ_i . Тогда, опуская штрихи, можем записать

$$\begin{aligned} h_1 \psi_i(x_1) + \sum_{j \neq i}^N \left(\langle \psi_j(x_2) | g_{12} | \psi_j(x_2) \rangle \psi_i(x_1) - \right. \\ \left. - \langle \psi_j(x_2) | g_{12} | \psi_i(x_2) \rangle \psi_i(x_1) \right) = \varepsilon_i \psi_i(x_1). \end{aligned} \quad (1.4.22)$$

Вводя оператор Фока соотношением

$$\begin{aligned} \widehat{F} \psi_i(x_1) + \sum_{j \neq i}^N \left(\langle \psi_j(x_2) | g_{12} | \psi_j(x_2) \rangle \psi_i(x_1) - \right. \\ \left. - \langle \psi_j(x_2) | g_{12} | \psi_i(x_2) \rangle \psi_i(x_1) \right), \end{aligned} \quad (1.4.23)$$

приходим к задаче на собственные значения оператора Фока, которая записывается в виде

$$\widehat{F} \psi_i = \varepsilon_i \psi_i, i = 1, 2, \dots, N. \quad (1.4.24)$$

Система уравнений (1.4.22–1.4.24) представляет собой систему нелинейных интегродифференциальных уравнений. Это и есть система уравнений Хартри – Фока. В.А. Фок [64] при выводе уравнений наряду с использованием идеи Н. Бора и Д. Хартри о среднем поле наложил на волновую функцию дополнительное условие: волновая функция электронов должна быть антисимметрична относительно перестановки любых пар частиц (согласно принципу тождественности микрочастиц). Для получения антисимметричной функции им был использован оператор антисимметризации вида (1.2.8). Представление волновой функции в виде детерминанта было позднее предложено Д. Слэтером.

Отметим важное обстоятельство: при решении системы уравнений Хартри – Фока получаются волновые функции, которые являются наилучшими в рамках одноэлектронного приближения.

Обсудим смысл двухчастичных операторов в уравнениях Хартри – Фока. Первый член в сумме формулы (1.4.22) – это кулоновский потенциал, действующий на i -й электрон и создаваемый всеми остальными электронами. Его действие на волновую функцию $\Psi_i(x_1)$ можно представить в виде

$$\widehat{V}_C(\bar{r}_1)\Psi_i(x_1) = \sum_{j \neq i}^N \int_0^\infty \frac{dx_2 |\Psi_j(x_2)|^2}{|\bar{r}_1 - \bar{r}_2|} \Psi_i(x_1). \quad (1.4.25)$$

Под интегрированием dx_2 в формуле (1.4.25) подразумевается суммирование по спиновым переменным и интегрирование по пространственным координатам. Второй член в сумме (1.4.22) – обменный потенциал.

$$\widehat{V}_X(\bar{r}_1)\Psi_i(x_1) = \sum_{j \neq i}^N \int_0^\infty \frac{dx_2 \Psi_j^*(x_2)\Psi_i(x_2)}{|\bar{r}_1 - \bar{r}_2|} \Psi_j(x_1). \quad (1.4.26)$$

Он возникает из-за антисимметричности волновой функции и не имеет классического аналога. Подробнее его мы будем обсуждать позже. Исходя из формул (1.4.25–1.4.26), мы можем сказать, что эффективный потенциал $\widehat{U}(\bar{r}_1)$, впервые введенный интуитивно Д. Хартри (1.3.1), представляет собой сумму кулоновского и обменного членов:

$$\begin{aligned} \widehat{U}(\bar{r}_1)\Psi_i(x_1) &= \sum_{j \neq i}^N \int_0^\infty \frac{dx_2 |\Psi_j(x_2)|^2}{|\bar{r}_1 - \bar{r}_2|} \Psi_i(x_1) \\ &\quad - \sum_{j \neq i}^N \int_0^\infty \frac{dx_2 \Psi_j^*(x_2)\Psi_i(x_2)}{|\bar{r}_1 - \bar{r}_2|} \Psi_j(x_1). \end{aligned} \quad (1.4.27)$$

Настоящий вариант системы уравнений Хартри – Фока (1.4.22, 1.4.24), записанный в компактном виде, можно считать каноническим. Его можно применять как для атомов, так и для молекул и кластеров, если ввести в гамильтониан взаимодействие электронов с ядрами и ядер между собой. Вопрос о том, какие варианты уравнений Хартри – Фока мы будем использовать в дальнейшем, рассмотрим в следующих разделах.

1.5. Ограниченный и неограниченный методы Хартри – Фока

При выводе уравнений Хартри – Фока на одноэлектронные волновые функции не накладывалось никаких дополнительных ограничений, кроме условия ортонормированности. Кроме того, полная функция системы должна быть антисимметричной функцией для электронов, подчиняющихся статистике Ферми – Дирака. Поэтому систему уравнений (1.4.22) принято называть системой уравнений «неограниченного» метода Хартри – Фока.

Любое дополнительное условие приводит к некоторому ограничению на вид волновых функций. В частности, «ограниченный» вариант метода Хартри – Фока получаем, накладывая на полную волновую функцию условие двукратной занятости одноэлектронных орбиталей, то есть электроны с разными проекциями спина должны иметь одну и ту же пространственную орбиталь. Под орбиталью здесь мы понимаем одноэлектронную волновую функцию $\varphi_i(\vec{r})$, зависящую от пространственных переменных. В случаях, когда она домножается на спиновую функцию, получаем спин-орбиталь. Будем предполагать, что первые n орбиталей заняты двукратно

$$\varphi_{i\alpha}(\vec{r}) = \varphi_{i\beta}(\vec{r}) = \varphi_i(\vec{r}), i = 1, 2, \dots, n, \quad (1.5.1)$$

а оставшиеся $N - 2n$ орбиталей заняты однократно, имея спиновую функцию, соответствующую проекции спина «вверх»:

$$\psi_{i+n}(x) = \varphi_{i+n}(\vec{r})\alpha. \quad (1.5.2)$$

Детерминант, построенный на таких одноэлектронных функциях (спин-орбиталях), имеет вид

$$\hat{A}\varphi_1(r)\alpha\varphi_1(r)\beta\varphi_2(r)\alpha\varphi_2(r)\beta\varphi_n(r)\alpha\varphi_n(r)\beta\varphi_{n+1}(r)\alpha\varphi_N(r)\alpha. \quad (1.5.3)$$

Можно показать, что он будет собственной функцией оператора \hat{S}^2 , соответствующей собственному значению $\frac{N}{2} + S^2 - n = S(S + 1)$. Таким образом, при дополнительных условиях (1.5.1) двукратной за-

занятости $n = \frac{N}{2} - S$ пространственных орбиталей и однократной занятости S оставшихся (1.5.2) однодетерминантная многоэлектронная функция (1.5.3) соответствует точному значению операторов \widehat{S}^2 и \widehat{S}_z , т.е. является собственной функцией этих операторов, или, другими словами, описывает чистое спиновое состояние:

$$\begin{aligned} & {}^{2S+1}\Phi(x_1, x_2, \dots, x_N) = \\ & \sqrt{N!} \widehat{A} \varphi_1(r) \alpha \varphi_1(r) \beta \varphi_2(r) \alpha \varphi_2(r) \beta \dots \\ & \varphi_n(r) \alpha \varphi_n(r) \beta \varphi_{n+1}(r) \alpha \dots \varphi_{n+2S}(r) \alpha. \end{aligned} \quad (1.5.4)$$

Поскольку такая однодетерминантная волновая функция удовлетворяет всем необходимым свойствам симметрии и соответствует каноническим уравнениям Хартри – Фока, можно положить, что полная энергия атома, рассчитанная с помощью такой функции, и есть хартри-фоковская энергия. Любое уточнение волновой функции, выходящее за рамки ограниченного приближения Хартри – Фока будет понижать полную энергию, то есть согласно (1.1.1) будет приводить к учету корреляции.

В частности, это имеет место и при использовании «неограниченного» приближения Хартри – Фока. Отказ от двукратной занятости пространственных орбиталей приводит к тому, что только в двух случаях однодетерминантная функция будет собственной функцией операторов \widehat{S}^2 и \widehat{S}_z для синглетного состояния, когда все уровни попарно заняты ($S = 0$), т.е. когда волновая функция имеет вид

$$\begin{aligned} {}^1\Phi(x_1, x_2, \dots, x_N) = \sqrt{N!} \widehat{A} \varphi_1(\bar{r}) \alpha \varphi_1(\bar{r}) \beta \varphi_2(\bar{r}) \alpha \varphi_2(\bar{r}) \beta \dots \\ \varphi_n(\bar{r}) \alpha \varphi_n(\bar{r}) \beta. \end{aligned} \quad (1.5.5)$$

И для второго случая, когда все электроны параллельны (состояние максимальной мультиплетности $S = S_z = \frac{N}{2}$). В последнем случае одноэлектронные функции имеют вид

$$\psi_i(x) = \varphi_i(\bar{r}) \alpha. \quad (1.5.6)$$

В остальных случаях для построения волновой функции, обладающей правильными свойствами симметрии, необходимо использовать некоторую линейную комбинацию детерминантов. Однако мы пока будем ограничиваться рамками однодетерминантного приближения, чтобы развиваемые подходы могли быть применены к сложным системам – молекулам и кластерам.

Таким образом, и для замкнутых, и для открытых оболочек атома ограниченное приближение Хартри – Фока может использоваться для расчета полной энергии $E_t^{X\Phi}$, от значения которой будет отсчитываться энергия корреляции.

1.6. Теорема Купменса

Для того чтобы выяснить физический смысл одноэлектронных параметров энергии ε_i , выполним следующие операции: умножим уравнение для i -й функции (1.4.22) слева на $\psi_i^*(x)$ и проинтегрируем по объему. В результате получим

$$\varepsilon_i = \langle i|h_1|i\rangle + \sum_{j=1}^N (\langle ij|g_{12}|ij\rangle - \langle ij|g_{12}|ji\rangle). \quad (1.6.1)$$

Полная энергия атома согласно (1.4.22) будет иметь вид

$$E_t^{X\Phi} = \sum_{i=1}^N \langle i|h_1|i\rangle + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N (\langle ij|g_{12}|ij\rangle - \langle ij|g_{12}|ji\rangle). \quad (1.6.2)$$

В этой формуле можно опустить ограничение на суммирование $i \neq j$, так как член, описывающий «самодействие» электронов $\langle ii|g_{12}|ii\rangle$, входит в оба члена суммы (1.6.2) и сокращается. Выделим в этом выражении электрон, находящийся в некотором состоянии k . Тогда получим

$$E_t^{X\Phi} = \sum_{i \neq k=1}^N \langle i|h_1|i\rangle + \frac{1}{2} \sum_{\substack{i \neq k \\ j \neq k}}^N (\langle ij|g_{12}|ij\rangle - \langle ij|g_{12}|ji\rangle) + \langle k|h_1|k\rangle + \frac{1}{2} \sum_{i \neq k}^N (\langle ik|g_{12}|ik\rangle - \langle ik|g_{12}|ki\rangle) + \frac{1}{2} \sum_{j \neq k}^N (\langle kj|g_{12}|kj\rangle - \langle kj|g_{12}|jk\rangle). \quad (1.6.3)$$

Воспользовавшись симметрией матричных элементов

$$\langle ij | g_{12} | ij \rangle = \langle ji | g_{12} | ji \rangle, \langle ij | g_{12} | ji \rangle = \langle ji | g_{12} | ij \rangle,$$

получаем

$$E_i^{X\Phi} = \sum_{i \neq k=1}^{N-1} \langle i | h_1 | i \rangle + \frac{1}{2} \sum_{\substack{i \neq k \\ j \neq k}}^{N-1} (\langle ij | g_{12} | ij \rangle - \langle ij | g_{12} | ji \rangle) + \langle k | h_1 | k \rangle + \varepsilon_k. \quad (1.6.4)$$

В результате приходим к формуле:

$$E_i^{X\Phi}(N) = E_i^{X\Phi}(N-1) + \varepsilon_k. \quad (1.6.5)$$

Это и есть утверждение теоремы Купменса: одноэлектронный параметр энергии ε_k в уравнении Хартри – Фока – это потенциал ионизации электрона из этого состояния, взятый с обратным знаком $\varepsilon_k = -I_k$. При этом предполагается, что состояния электрона не меняются в процессе ионизации – то есть используется «замороженный» остов атома. Вообще говоря, это приближение должно оправдываться тем лучше, чем больше электронов в атоме. Однако расчеты показывают, что и для атомов с небольшим числом электронов оно неплохо работает.

1.7. Кулоновский и обменный потенциалы в уравнениях Хартри – Фока

Приступим теперь к подробному обсуждению кулоновского и обменного потенциалов. При этом учтем, что в силу ортонормированности спиновых функций релятивистские эффекты не учитываются. Для кулоновского потенциала получаем:

$$\widehat{V}_C(\vec{r}_1)\varphi_i(\vec{r}_1) = \sum_{j=1}^N \int_0^\infty \frac{d\vec{r}_2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} |\varphi_j(\vec{r}_2)|^2. \quad (1.7.1)$$

Введем в рассмотрение плотность электронов:

$$\begin{aligned} \rho(\vec{r}) &= \sum_{i=1}^N |\varphi_i(\vec{r})|^2 = \sum_{i\sigma} |\varphi_{i\sigma}(\vec{r})|^2 = \sum_{i\uparrow} |\varphi_{i\uparrow}(\vec{r})|^2 + \sum_{i\downarrow} |\varphi_{i\downarrow}(\vec{r})|^2 \\ &= \rho^\uparrow(\vec{r}) + \rho^\downarrow(\vec{r}). \end{aligned} \quad (1.7.2)$$

Тогда формула для кулоновского потенциала записывается в компактном виде:

$$\widehat{V}_C(\vec{r}_1)\varphi_i(\vec{r}_1) = \int_0^\infty \frac{d\vec{r}_2 \rho(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|}. \quad (1.7.3)$$

Что касается обменного потенциала, то здесь ситуация гораздо сложнее: он приобретает явную зависимость от спина, и наибольшую трудность вызывает нелокальность обменного потенциала, что не позволяет его записать непосредственно через плотность электронов. Для этого приходится использовать некоторые дополнительные преобразования

$$\widehat{V}_X^\sigma(\vec{r}_1)\varphi_i(\vec{r}_1) = \sum_{j \neq i}^N \delta_{\sigma_j \sigma} \int_0^\infty \frac{d\vec{r}_2 \varphi_j^*(\vec{r}_2)\varphi_i(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \varphi_j(\vec{r}_1), \quad (1.7.4)$$

где $\sigma = \alpha, \beta$.

Д.Ж. Слэтер предложил устранить проблему, связанную с нелокальностью обменного потенциала, умножив и поделив подынтегральное выражение на множитель $\varphi_i^*(\vec{r}_1)\varphi_i(\vec{r}_1)$ [65]. Это позволяет ввести нелокальную обменную зарядовую плотность, которая зависит от состояния i -го электрона

$$\rho_i^\sigma(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \sum_j^N \delta_{\sigma_j \sigma} \frac{\varphi_i^*(\vec{r}_1)\varphi_j^*(\vec{r}_2)\varphi_j(\vec{r}_1)\varphi_i(\vec{r}_2)}{\varphi_i^*(\vec{r}_1)\varphi_i(\vec{r}_1)}. \quad (1.7.5)$$

Тогда действие обменного потенциала на функцию $\varphi_i(\vec{r}_1)$ можно записать в виде

$$\widehat{V}_{Xi}^\sigma(\vec{r}_1)\varphi_i(\vec{r}_1) = \sum_{j\sigma}^N \int_0^\infty \frac{d\vec{r}_2 \rho_i^\sigma(\vec{r}_1, \vec{r}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \varphi_i(\vec{r}_1), \quad (1.7.6)$$

то есть представить формально в локальном виде. Это пока не упрощает уравнение, но позволяет произвести определенную интерпретацию обменного потенциала и выявить его физический смысл. Из формулы (1.7.6) следует, что $\bar{V}_x^\sigma(r_1)$ представляет потенциал, создаваемый в точке \bar{r}_1 распределением заряда $\rho_i(\bar{r}_1, \bar{r}_2)$, сосредоточенным в точке \bar{r}_2 [66]. Учитывая ортогональность одноэлектронных орбиталей ϕ_i и ϕ_j , получаем

$$\int_0^\infty d\bar{r}_2 \rho_i^\sigma(\bar{r}_1, \bar{r}_2) = 1. \quad (1.7.7)$$

Это означает, что (1.7.6) представляет потенциал, создаваемый в точке \bar{r}_1 из-за отсутствия одного электрона, имеющего тот же спин, что имеет электрон в рассматриваемом состоянии $\phi_i(\bar{r}_1)$. При этом, учитывая, что $\rho_i^\sigma(\bar{r}_1, \bar{r}_2)$ при $\bar{r}_2 \rightarrow \bar{r}_1$ определяет полную плотность всех электронов, имеющих тот же спин, что и i -й электрон, получаем, что из ближайшего окружения данного i -го электрона «выдавливаются» все электроны, имеющие тот же спин. И суммарная плотность этих удаленных электронов равна единице. Таким образом, эту ситуацию можно представить как возникновение вблизи данного i -го электрона некоей «дырки», которую называют «фермиевской дыркой». Возникновение этой дырки обусловлено принципом Паули.

Математическим выражением принципа Паули служит требование антисимметричности волновой функции, которая представлена в виде детерминанта. Фермиевская дырка связана с данным электроном, который находится в i -м состоянии, и движется вместе с ним. Радиус обменной дырки меньше радиуса атома. Это легко показать из следующих соображений. Пусть обменная плотность равномерно распределена с плотностью ρ_c в сфере радиуса R с центром, который совпадает с положением i -го электрона. Тогда внутри сферы $\rho_i(\bar{r}_1, \bar{r}_2) = \rho_c$, а вне ее $\rho_i(\bar{r}_1, \bar{r}_2) = 0$. Из условия, что заряд обменной дырки равен единице, получаем $\frac{4}{3}\pi R^3 \rho_c = 1$, что дает $R = \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/3} \rho_c^{-1/3}$.

Так как в атоме много электронов, а обменная дырка определяется зарядом одного электрона, получаем, что радиус обменной дырки много меньше размеров атома $R \ll R_A$.

Возникает необходимость избавиться от недостатка обменного потенциала, связанного с нелокальностью: $\widehat{V}_{X_i}^\sigma(\bar{r}_1)$, воздействуя на функцию $\varphi_i(\bar{r}_1)$, переводит ее под интеграл, а функцию $\varphi_j(\bar{r}_1)$ выносит из подынтегрального выражения. При этом обменный интеграл зависит от i -го состояния, на которое воздействует потенциал $\widehat{V}_{X_i}^\sigma(\bar{r}_1)$, т.е. он различается для каждого электронного состояния. В качестве первого шага на пути избавления от этого недостатка Д. Слэтер предложил усреднить обменный потенциал. Для этого продelaем следующую операцию: просуммируем обменные потенциалы $\widehat{V}_{X_i}^\sigma(\bar{r}_1)$ по всем состояниям и учтем, что вероятность нахождения электрона со спином «вверх» в i -м состоянии в точке \bar{r}_1 определяется формулой

$$\frac{\varphi_{i\uparrow}^*(\bar{r}_1)\varphi_{i\uparrow}(\bar{r}_1)}{\sum_{k\uparrow} \varphi_{k\uparrow}^*(\bar{r}_1)\varphi_{k\uparrow}(\bar{r}_1)}. \quad (1.7.8)$$

Аналогичное выражение можно записать и для спина «вниз». В общем случае имеем

$$V_X(\bar{r}_1) = \frac{\sum_{i\sigma}^N \int_0^\infty d\bar{r}_2 \varphi_{i\sigma}^*(\bar{r}_1)\varphi_{j\sigma}^*(\bar{r}_2)g_{12}\varphi_{j\sigma}(\bar{r}_1)\varphi_{i\sigma}(\bar{r}_2)}{\sum_{k\sigma=1}^N \varphi_{k\sigma}^*(\bar{r}_1)\varphi_{k\sigma}(\bar{r}_1)}. \quad (1.7.9)$$

Эту формулу для дальнейшего разделим на две части – для спинов «вверх»:

$$V_X^\uparrow(\bar{r}_1) = \frac{\sum_{i\uparrow j\uparrow}^N \int_0^\infty d\bar{r}_2 \varphi_{i\uparrow}^*(\bar{r}_1)\varphi_{j\uparrow}^*(\bar{r}_2)g_{12}\varphi_{j\uparrow}(\bar{r}_1)\varphi_{i\uparrow}(\bar{r}_2)}{\sum_{k\uparrow} \varphi_{k\uparrow}^*(\bar{r}_1)\varphi_{k\uparrow}(\bar{r}_1)} \quad (1.7.10)$$

и «ВНИЗ»:

$$V_X^\downarrow(\bar{r}_1) = \frac{\sum_{i\downarrow j\downarrow} \int_0^\infty d\bar{r}_2 \Phi_{i\downarrow}^*(\bar{r}_1) \Phi_{j\downarrow}^*(\bar{r}_2) g_{12} \Phi_{j\downarrow}(\bar{r}_1) \Phi_{i\downarrow}(\bar{r}_2)}{\sum_{k\downarrow} \Phi_{k\downarrow}^*(\bar{r}_1) \Phi_{k\downarrow}(\bar{r}_1)}, \quad (1.7.11)$$

что позволяет представить полную энергию в методе Хартри – Фока в виде

$$E_i^{\chi\Phi} = \sum_{i=1}^N \int d\bar{r}_1 \Phi_i^*(\bar{r}_1) h_i \Phi_i(\bar{r}_1) + \frac{1}{2} \int_0^\infty d\bar{r}_1 d\bar{r}_2 \rho(\bar{r}_1) g_{12} \rho(\bar{r}_2) - \frac{1}{2} \int_0^\infty d\bar{r}_1 \left(\rho^\uparrow(\bar{r}_1) V_X^\uparrow(\bar{r}_1) + \rho^\downarrow(\bar{r}_1) V_X^\downarrow(\bar{r}_1) \right). \quad (1.7.12)$$

Это выражение для полной энергии и будет использовано нами в дальнейшем.

1.8. Гиперхартри-фоковское приближение

Поскольку основное направление наших исследований связано с изучением поведения атомов в молекулах, кластерах и кристаллах, в данной книге мы рассматриваем модели, которые пригодны для решения задачи расчета электронных спектров не только атомов, но и гораздо более сложных систем. Под этим углом зрения мы и рассматриваем теорию атома. В связи с этим в атомах с незаполненными оболочками нас будет интересовать не только структура термов, но и положение уровня энергии, который получается в результате усреднения по всем состояниям, которые могут реализоваться в открытой оболочке. Для решения такой задачи удобно использовать дробные числа заполнения электронов открытых оболочек. А метод, с помощью которого реализована данная идея, был назван Дж. Слэтером гиперхартри-фоковским методом [38], суть его заключается в следующем.

Для атомов с частично заполненными оболочками электроны могут по-разному распределяться в оболочках, образуя вырожденные

конфигурации. Под оболочкой обычно понимаются электроны, которые имеют одинаковую совокупность квантовых чисел $\{nl\}$. В полностью заполненной i -й оболочке может поместиться $q_{i0} = 2(2l + 1)$ электронов. В случае, когда оболочка заполнена не полностью, число электронов в ней будет $q_i < q_{i0}$. Тогда число возможных детерминантов, построенных для данной незаполненной оболочки, будет определяться числом сочетаний с q_{i0} по q_i

$$C_{q_{i0}}^{q_i} = \frac{q_{i0}!}{q_i!(q_{i0} - q_i)!}, \quad (1.8.1)$$

так как числа заполнения q_i открытых оболочек предполагаются целыми.

В одноэлектронном приближении все уровни, соответствующие этим конфигурациям, должны считаться вырожденными. Однако после усреднения полной энергии по всем возможным конфигурациям возникают дробные числа заполнения незаполненных оболочек:

$$n_{ik} = \frac{q_i}{q_{i0}}. \quad (1.8.2)$$

Здесь дополнительный индекс k введен для нумерации состояний ψ_{ik} в открытой оболочке: $k = 1, 2, \dots, q_{i0}$. Вычисление компонент полной энергии по волновым функциям ψ_{ik} приводит к следующим результатам. Выражение для матричных элементов одноэлектронного оператора принимает вид

$$\sum_{ik} \frac{q_i}{q_{i0}} \langle \psi_{ik} | h_1 | \psi_{ik} \rangle. \quad (1.8.3)$$

А матричные элементы оператора кулоновского взаимодействия электронов запишутся в виде

$$\frac{1}{2} \int_0^\infty d\bar{r}_1 d\bar{r}_2 \rho(\bar{r}_1) g_{12} \rho(\bar{r}_2) = \frac{1}{2} \sum_{ik,jl} \frac{q_i q_j}{q_{i0} q_{j0}} \langle ik, jl | g_{12} | ik, jl \rangle. \quad (1.8.4)$$

Таким образом, матричные элементы одноэлектронного оператора и оператора кулоновского взаимодействия не изменяются, за исключением того, что появляются дробные числа заполнения незаполненных оболочек. А вот вклад обменного потенциала в полную энергию видоизменяется и принимает вид

$$\begin{aligned}
 & \frac{1}{2} \int d\vec{r}_i \left(\rho^\uparrow(\vec{r}_i) V_X^\uparrow(\vec{r}_i) + \rho^\downarrow(\vec{r}_i) V_X^\downarrow(\vec{r}_i) \right) = \\
 & = \frac{1}{2} \sum_i q_i \left\{ \frac{q_{i0} - q_i}{q_{i0}} \frac{\sum_{kl} \langle ik, il | g_{12} | ik, il \rangle}{q_{i0}(q_{j0} - 1)} + (q_i - 1) \frac{\sum_{kl} \langle ik, il | g_{12} | il, ik \rangle}{q_{i0}(q_{j0} - 1)} \right. \\
 & \quad \left. + \sum_{j \neq i} q_i \frac{\sum_{kl} \langle ik, il | g_{12} | jl, ik \rangle}{q_{i0} q_{j0}} \right\}. \quad (1.8.5)
 \end{aligned}$$

Систему уравнений Хартри – Фока для этого случая можно получить, как и ранее, проводя варьирование полной энергии, что приводит к уравнениям

$$\left(-\frac{1}{2} \Delta - \frac{Z}{r} + V_C(\vec{r}) - V_{Xik}(\vec{r}) \right) \psi_{ik}(\vec{r}) = \varepsilon_i \psi_{ik}(\vec{r}). \quad (1.8.6)$$

В формуле (1.8.6) потенциал обменного взаимодействия задается в виде суммы трех членов

$$\begin{aligned}
 V_{Xik}^{\Gamma X \Phi}(\vec{r}) & = \frac{q_{i0} - q_i}{q_{i0}(q_{i0} - 1)} \sum_l \int d\vec{r}' \psi_{il}^*(\vec{r}') g_{rr'} \psi_{il}(\vec{r}') \psi_{ik}(\vec{r}) + \\
 & \frac{q_i - 1}{q_{i0} - 1} \sum_l \int d\vec{r}' \psi_{il}^*(\vec{r}') g_{rr'} \psi_{il}(\vec{r}') \psi_{ik}(\vec{r}) + \\
 & \sum_{j \neq i} \frac{q_i}{q_{i0}} \sum_l \int d\vec{r}' \psi_{jl}^*(\vec{r}') g_{rr'} \psi_{ik}(\vec{r}') \psi_{jl}(\vec{r}). \quad (1.8.7)
 \end{aligned}$$

Систему уравнений (1.8.6) Дж. Слэтер назвал уравнениями гиперхартри-фокового метода (ГХФ-метода). Он показал также, что при

таким способом вывода уравнений для одноэлектронных параметров энергии выполняется теорема Купменса:

$$\varepsilon_i^{\text{ГХФ}} = E_i^{\text{ГХФ}}(q_i) - E_i^{\text{ГХФ}}(q_i - 1). \quad (1.8.8)$$

Таким образом, несмотря на усложнение уравнений, смысл одноэлектронных параметров не изменился. И это позволяет производить оценку сдвигов уровней в молекулах и кластерах по отношению к соответствующим уровням атома. Кроме того, рассматриваемый метод дает возможность изучать зависимость полной энергии от дробных чисел заполнения оболочек [67]. Особенно интересны и важны исследования такого рода для атомов, помещенных в кластеры и кристаллы, и мы будем их проводить в дальнейшем.

1.9. Локальные аппроксимации обменного потенциала

В данном разделе мы рассмотрим те модели обменно-корреляционных потенциалов, которые были использованы нами ранее и будут использоваться в дальнейшем при исследовании атомов, молекул, кластеров и кристаллов.

1.9.1. Локальный обменный потенциал Слэтера

Статистический подход к описанию атомов начал применяться в 30-е гг. прошлого века (метод Томаса – Ферми – Дирака). В этом подходе электроны рассматриваются как газ, распределенный с некоторой плотностью в атоме. Уравнения ТФД оказываются полезными для качественного описания многих свойств атомов. Однако наиболее удачная попытка применения статистического подхода связана с аппроксимацией нелокального обменного потенциала локальными аналогами, и она была впервые проделана Дж. Слэтером [25]. Он исходил из уравнений Хартри – Фока и задачу упрощения обменного потенциала решил в три этапа: сначала была предложена формула для усредненного обменного потенциала (1.7.9); затем было проведено вычисление обменного потенциала для модельной задачи в простей-

шей модели – электроны атома были представлены в виде свободного электронного газа, заключенного в некотором объеме, равном объему атома; на третьем этапе было сделано предположение, что для случая реального атома с неоднородной плотностью электронов функциональная зависимость обменного потенциала от плотности электронов имеет тот же вид, что и для однородного электронного газа. Таким путем он получил формулу для локального обменного потенциала [25]. Для случая, когда не учитывается эффект спиновой поляризации, модель Слэтера приводит к формуле

$$V_{XS}(\bar{r}) = 3 \left(\frac{3}{8\pi} \rho(\bar{r}) \right)^{1/3}. \quad (1.9.1)$$

А в случае учета зависимости от спина имеем

$$V_{XS}^{\sigma}(\bar{r}) = 3 \left(\frac{3}{4\pi} \rho^{\sigma}(\bar{r}) \right)^{1/3}, \quad (1.9.2)$$

так как здесь приближенно $\rho^{\sigma}(\bar{r}) = \frac{1}{2} \rho(\bar{r})$.

Систему уравнений Хартри – Фока с локальным обменным потенциалом $V_{XS}(\bar{r})$

$$\left(-\frac{1}{2} \Delta - \frac{Z}{\bar{r}} + V_C(\bar{r}) - V_{XS}(\bar{r}) \right) \varphi_i(\bar{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\bar{r}), i = 1, 2, \dots, N \quad (1.9.3)$$

мы будем в дальнейшем называть уравнениями Хартри – Фока – Слэтера. В принципе, и при использовании других вариантов обмена и корреляции уравнения можно относить к уравнениям метода Хартри – Фока – Слэтера в знак признания заслуги Дж. Слэтера в обосновании локальной аппроксимации обменного потенциала.

1.9.2. Обменный потенциал Гашипара – Кона – Шэма

Другой подход к выводу приближенного варианта обменного потенциала основан на использовании теоремы Ноэнберга и Кона [68],

которая утверждает: полную энергию квазиоднородной системы взаимодействующих электронов, которая находится во внешнем поле $V(\bar{r})$, можно представить в виде функционала, зависящего от плотности электронов:

$$E[\rho] = \int d\bar{r} V(\bar{r})\rho(\bar{r}) + F[\rho], \quad (1.9.4)$$

где $F[\rho]$ – функционал, не зависящий от внешнего поля $v(\bar{r})$.

Минимальное значение полной энергии $E[\rho]$ соответствует точной функции $\rho(\bar{r})$ для основного состояния системы.

Полная энергия представляет, как обычно, сумму трех вкладов: вклад от кинетической энергии, кулоновская и обменная энергии. Используя для электронной плотности формулу (1.7.2), получаем:

$$E[\rho] = T[\rho] + \int d\bar{r} V(\bar{r})\rho(\bar{r}) + \frac{1}{2} \int \frac{d\bar{r}d\bar{r}'\rho(\bar{r})\rho(\bar{r}')}{|\bar{r} - \bar{r}'|} - E_x(\bar{r}). \quad (1.9.5)$$

В полной энергии (1.9.5) $T[\rho]$ – функционал кинетической энергии. Точный вид его неизвестен, его можно моделировать различным образом. При этом делается дополнительное допущение, что вариационная производная от кинетической энергии дает оператор Лапласа:

$$\frac{\delta T[\rho]}{\delta \rho} = -\frac{1}{2} \Delta. \quad (1.9.6)$$

Варьирование функционала полной энергии (1.9.5) приводит к уравнениям для одноэлектронных функций $\phi_i(\bar{r}_i)$, которые можно записать в виде

$$\left(-\frac{1}{2} \Delta + V(\bar{r}) + V_c(\bar{r}) - V_x(\bar{r}) \right) \phi_i(\bar{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\bar{r}), i = 1, 2, \dots, N, \quad (1.9.7)$$

где $V_x(\bar{r})$ – вариационная производная:

$$V_x(\bar{r}) = \frac{\delta E_x[\rho]}{\delta \rho}. \quad (1.9.8)$$

В условии теоремы Ноэнберга и Кона предполагается, что система электронов представляет собой электронный газ (или электронную жидкость) с мало изменяющейся электронной плотностью. Тогда можно записать:

$$V_X(\bar{r}) \cong \frac{1}{2} \int d\bar{r} \rho(\bar{r}) \varepsilon_X(\rho(\bar{r})). \quad (1.9.9)$$

Здесь $\varepsilon_X(\rho(\bar{r}))$ – обменная энергия, приходящаяся на один электрон в электронном газе. Из (1.9.9) получаем:

$$V_X(\bar{r}) = \frac{1}{2} \frac{\delta(\rho \varepsilon_X[\rho])}{\delta \rho} = \frac{1}{2} \left(\varepsilon_X[\rho] + \rho \frac{\delta \varepsilon_X[\rho]}{\delta \rho} \right). \quad (1.9.10)$$

Заменяя $\varepsilon_X[\rho]$ его статистическим приближением согласно (1.9.1), Р. Гашпар, У. Кон и Л. Шэм [69, 70] независимо пришли к следующему варианту обменного потенциала

$$V_{XGKS}(\bar{r}) = 2 \left(\frac{3}{8\pi} \rho(\bar{r}) \right)^{1/3} = \frac{2}{3} V_{XS}(\bar{r}). \quad (1.9.11)$$

Обсудим данный вариант обменного потенциала подробнее. Во-первых, отметим, что Слэтер получил свой потенциал, усредняя газ свободных электронов по объему сферы в пространстве импульсов для занятых состояний, для которых волновые векторы k принимают значения, меньшие, чем значения импульса на уровне Ферми $k \leq k_F$. Обменный потенциал V_{XGKS} можно получить, проводя усреднение по всем состояниям на поверхности Ферми для случая, когда волновой вектор $k = k_F$. Еще важно отметить: разные результаты для обменного потенциала получаются при разных способах вычисления: либо при усреднении и аппроксимации обменного потенциала непосредственно в уравнениях Хартри – Фока, как это делал Слэтер, либо в результате вычисления полной энергии в методе функционала электронной плотности по Гашпару – Кону – Шэму, т.е. эти операции приводят к разным результатам – они не коммутируют друг с другом.

Отметим также, что обменный потенциал Гашпара – Кона – Шэма V_{XGKS} более слабый, чем потенциал Слэтера, и это приводит к интересным физическим последствиям. Обменный потенциал Слэтера и его разновидность – потенциал Германа – Скиллмена [71] приводят к более глубоким уровням энергии, чем потенциал Гашпара – Кона – Шэма. Это связано с тем обстоятельством, что обменный потенциал входит в полную энергию с отрицательным знаком, то есть имеет тот же знак, что и потенциал взаимодействия электрона с ядром, и увеличение обменного потенциала приводит к понижению как полной энергии, так и одноэлектронных уровней энергии. При этом электроны как бы сильнее притягиваются к ядру и оказываются более локализованными, чем в случае, когда используется вариант обмена V_{XGKS} . И расчеты, проведенные разными авторами, показали, что волновые функции и электронные плотности, полученные при использовании V_{XGKS} , приводят к лучшему согласию с экспериментом при расчете физических свойств твердых тел, чем функции, полученные методом Хартри – Фока со слэтеровским обменным потенциалом. В отличие от функций, полученных со слэтеровским обменом, они менее локализованы и более пригодны для описания химической связи.

Отметим и еще одно важное обстоятельство. Обменный потенциал V_{XGKS} , представляя две трети от слэтеровского обменного потенциала, приводит к более высокому значению полной энергии (или к меньшему значению по абсолютной величине, так как полная энергия отрицательна). Поэтому этот вариант обменного потенциала может служить в приближенных расчетах аналогом ограниченного приближения Хартри – Фока. Хотя локальная аппроксимация обменного потенциала сама по себе учитывает некоторую долю корреляции, тем не менее, разумно отсчет корреляционных поправок вести от значения, получаемого с потенциалом V_{XGKS} . Таким образом, все уточненные варианты обменного потенциала, включая и обменный потенциал Слэтера, приводят к некоторому эффективному учету электронной корреляции и поэтому называются обменно-корреляционными потенциалами. По этой причине в литературе все поправки к локальному потенциалу V_{XGKS} записываются либо с помощью некоторого коэффициента α при этом потенциале, либо в виде некоторой функции

$F(r)$, которая зависит от плотности электронов и в конечном итоге от r . В литературе на английском языке приближение, которое приводит к обменному потенциалу V_{XGKS} , часто именуется приближением локальной плотности (LDA – local density approximation).

Корреляционные поправки как к энергии, так и к волновым функциям связаны с выходом за рамки метода Хартри – Фока: кулоновский потенциал не позволяет электронам сойтись достаточно близко, а в методе Хартри – Фока это не учитывается, так как электроны с противоположными спинами как бы не чувствуют взаимное отталкивание, находясь в среднем эффективном поле. Кулоновское взаимодействие должно приводить к дополнительному расталкиванию электронов с противоположными спинами, то есть к появлению некоей так называемой корреляционной дырки. Она не так сильно выражена, как обменная дырка, так как представление о среднем поле, в котором движется электрон, в методе Хартри – Фока, как показала практика расчетов, оказалось оправданным. И корреляционная поправка к энергии гораздо (на порядки) слабее обменной энергии, тем не менее, она может приводить к интересным физическим эффектам (в частности, интересно провести исследование роли корреляции в эффектах магнетизма). Поэтому далее мы обсудим модели обменно-корреляционных потенциалов, которые позволяют отдельно учитывать эффекты обмена и корреляции. При этом отметим, что учет корреляции означает, что от одноэлектронной теории мы приходим к многоэлектронной, так как все корреляционные поправки приводят к выходу за рамки метода Хартри – Фока.

1.9.3. Обменный потенциал Х α Слэттера

После опубликования работ Слэттера, Гашпара и Кона, Шэма было проведено большое число расчетов различных характеристик кристаллов с разными вариантами обменных потенциалов. В результате чего выяснилось, что в одних случаях лучшие результаты получаются с обменным потенциалом Слэттера, в других – с обменным потенциалом Гашпара – Кона – Шэма. Это натолкнуло на идею включения в обменный потенциал некоторого подгоночного параметра, изменяя

который, можно получить наилучший вариант обмена. Такой вариант обменного потенциала Слэтер назвал $X\alpha$ -обменом.

$$V_{X\alpha}(\bar{r}) = 3\alpha \left(\frac{3}{8\pi} \rho(\bar{r}) \right)^{1/3}. \quad (1.9.12)$$

Подробно вопросы, связанные с использованием потенциала $X\alpha$, обсуждаются в работе Дж. Слэтера [38], мы остановимся лишь на основных моментах. Во-первых, из каких соображений следует выбирать множитель α ? Если использовать его как подгоночный параметр, с помощью которого рассчитываемые характеристики подгоняются под экспериментальные данные, то метод сразу теряет статус первопринципного. Поэтому были предложены несколько вариантов теоретического определения параметра α . Два из них мы рассмотрим.

Как было показано авторами [72, 73], при использовании локальных аппроксимаций обменного потенциала приближенно выполняется теорема вириала, которая утверждает, что кинетическая энергия квантово-механической системы равна полной энергии, взятой с обратным знаком:

$$E_{kin} = -E_t. \quad (1.9.13)$$

Поэтому возникла идея определять параметр α из расчета полной энергии и из требования точного выполнения теоремы вириала. Такой параметр получил название α_{vt} .

Другой способ определения параметра α опять-таки основан на расчете полной энергии, но этот параметр подбирается таким образом, чтобы величина полной энергии, рассчитанная с потенциалом $V_{X\alpha}$ совпала со значением полной энергии, полученной в методе Хартри – Фока с корректным (полным) учетом обмена. Это можно записать в виде соотношения $E_t^{X\alpha} = E_t^{X\Phi}$, где для $E_t^{X\alpha}$ используется формула

$$E_t^{X\alpha} = \sum_{i=1}^N \int d\bar{r}_i \phi_i^*(\bar{r}_i) h_i \phi_i(\bar{r}_i) + \frac{1}{2} \int_0^\infty d\bar{r}_1 d\bar{r}_2 \rho(\bar{r}_1) g_{12} \rho(\bar{r}_2) + \frac{1}{2} \int d\bar{r} \left[\rho^\uparrow(\bar{r}) U_{X\alpha}^\uparrow(\bar{r}) + \rho^\downarrow(\bar{r}) U_{X\alpha}^\downarrow(\bar{r}) \right]. \quad (1.9.14)$$

Здесь $U_{X\alpha}^{\uparrow}(\bar{r})$ выбирается таким образом, чтобы при варьировании этого потенциала получался обменный потенциал $V_{X\alpha}^{\sigma}(\bar{r})$. Это означает, что $U_{X\alpha}^{\sigma}(\bar{r})$ должен иметь множитель

$$U_{X\alpha}^{\sigma}(\bar{r}) = \frac{3}{2}\alpha V_{XS}(\bar{r}) = \frac{9}{2}\alpha \left(\frac{3}{4\pi} \rho^{\sigma}(\bar{r}) \right)^{1/3}. \quad (1.9.15)$$

Так как $E_i^{X\alpha}$ линейно зависит от параметра α , то для нее нельзя найти минимум. Однако можно подгонять значение $E_i^{X\alpha}$ под некоторое заранее известное значение. В качестве такого значения можно использовать $E_i^{X\Phi}$. И таким способом определенный параметр α называется α_{HF} . С параметрами α_{vt} и α_{HF} был произведен расчет атомов периодической системы [73] от водорода до ниобия. Оказалось, что эти параметры близки между собой и уменьшаются от значения, близкого к единице, для легких атомов до значения, близкого к величине $\frac{2}{3}$ при $Z \approx 40$ и далее. Мы в своих расчетах используем, как правило, параметр α_{HF} .

Остановимся еще не одном вопросе, который требует дополнительного рассмотрения: как в методе $X\alpha$ следует трактовать одно-электронные параметры $\varepsilon_i^{X\alpha}$. Дело в том, что упрощение обменного потенциала приводит к нарушению баланса между кулоновским и обменным членом в уравнениях Хартри – Фока, и это необходимо учесть.

Для правильной трактовки этого вопроса рассмотрим уравнения ХФС в применении к обмену $X\alpha$ и полную энергию в этом приближении.

$$\left(-\frac{1}{2}\Delta - \frac{Z}{\bar{r}} + V_C(\bar{r}) - V_{X\alpha}(\bar{r}) \right) \varphi_i(\bar{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\bar{r}), i = 1, 2, \dots, N. \quad (1.9.16)$$

Умножая уравнение для функции под номером i на $\varphi_i^*(\bar{r})$ и интегрируя по \bar{r} , получаем

$$\begin{aligned} \varepsilon_i^{X\alpha} = & \int_0^\infty d\bar{r}_1 \varphi_i^*(\bar{r}_1) h_1 \varphi_i(\bar{r}_1) + \int_0^\infty d\bar{r}_1 d\bar{r}_2 g_{12} \rho(\bar{r}_2) \varphi_k^*(\bar{r}_1) \varphi_k(\bar{r}_1) - \\ & - \int_0^\infty d\bar{r}_1 V_{X\alpha}(\bar{r}_1) \varphi_k^*(\bar{r}_1) \varphi_k(\bar{r}_1). \end{aligned} \quad (1.9.17)$$

С другой стороны, используя идею гиперхартри-фоковского метода (метода ГХФ) о том, что полная энергия является непрерывной функцией от чисел заполнения одноэлектронных состояний, $0 \leq n_i \leq 1$, можно вычислить производную от полной энергии по числам заполнения n_i : $\frac{\partial E_t^{X\alpha}}{\partial n_i}$. Такой расчет был проведен Слэтером, и с учетом формул (1.9.14 – 1.9.15) он дает

$$\varepsilon_i^{X\alpha} = \frac{\partial E_t^{X\alpha}}{\partial n_i}. \quad (1.9.18)$$

А это приводит к тому, что при удалении электрона из некоторого k -го состояния мы получаем:

$$\begin{aligned} E_t^{X\alpha}(n_k) - E_t^{X\alpha}(n_k - 1) = & \int_0^\infty d\bar{r}_1 \varphi_k^*(\bar{r}_1) h_1 \varphi_k(\bar{r}_1) \\ & + \int_0^\infty d\bar{r}_1 d\bar{r}_2 g_{12} \rho(\bar{r}_2) \varphi_k^*(\bar{r}_1) \varphi_k(\bar{r}_1) \\ & - \int_0^\infty d\bar{r}_1 V_{X\alpha}(\bar{r}_1) \varphi_k^*(\bar{r}_1) \varphi_k(\bar{r}_1). \end{aligned} \quad (1.9.19)$$

Это означает, что

$$E_t^{X\alpha}(n_k) - E_t^{X\alpha}(n_k - 1) = \varepsilon_k^{X\alpha} - \frac{1}{2} \int_0^\infty d\bar{r}_1 V_{X\alpha}(\bar{r}_1) \varphi_k^*(\bar{r}_1) \varphi_k(\bar{r}_1). \quad (1.9.20)$$

Таким образом, одноэлектронные параметры энергии в уравнениях Хартри – Фока – Слэтера с обменным нциалом $V_{X\alpha}$ не являются по-

тенциалами ионизации. Теорема Купменса здесь не выполняется. Точно так же обстоит дело и с другими вариантами обменно-корреляционных потенциалов: одноэлектронные параметры лишь качественно можно сопоставлять с экспериментальными уровнями энергии. Для того чтобы проводить корректное сравнение с экспериментально определенными уровнями энергии, Слэтер предложил концепцию так называемого *переходного* состояния. Суть этой концепции заключается в следующем. Раскладывая полную энергию электрона в ряд по числам заполнения, Слэтер показал, что потенциал ионизации электрона из i -го уровня (когда электрон удаляется на бесконечность) с хорошей точностью получается, если производная от полной энергии вычисляется при использовании эффективных чисел заполнения, когда половина электрона удалена из рассматриваемого i -го состояния. Таким образом, в отличие от стандартного способа разложения, расчет производится следующим образом:

$$I_i = E^{X\alpha} \left(n_i - \frac{1}{2} \right) = \frac{\partial E^{X\alpha}}{\partial \tilde{n}_i} \cong -\varepsilon_i(\tilde{n}_i), \quad (1.9.21)$$

где $\tilde{n}_i = n_i - \frac{1}{2}$. Формула (1.9.21) справедлива с точностью до членов

третьего порядка малости $\frac{\partial^3 E}{\partial \tilde{n}_i^3}$. Итак, потенциал ионизации с i -го

уровня, когда электрон удаляется на бесконечность, можно получить, проводя самосогласованный расчет – решая систему уравнений ХФС, в котором из i -го состояния удалена половина электрона.

А процесс перехода электрона из основного состояния в одно из возбужденных можно описать таким образом: половина электрона находится в исходном состоянии, а половина – переместилась в возбужденное состояние. Пусть основное состояние будет i -м, а возбужденное – j -м. Тогда

$$I_{ij} = \frac{\partial E^{X\alpha}}{\partial \tilde{n}_j} - \frac{\partial E^{X\alpha}}{\partial \tilde{n}_i} = \varepsilon_j(\tilde{n}_i, \tilde{n}_j) - \varepsilon_i(\tilde{n}_i, \tilde{n}_j). \quad (1.9.22)$$

+ поправки третьего порядка

Это означает, что разность полных энергий атома, когда электрон перешел из i -го состояния в j -е, с точностью до членов третьего порядка малости совпадает с разностью одноэлектронных параметров $\epsilon_j - \epsilon_i$, когда расчет в методе $X\alpha$ производится таким образом, что половина электрона перемещена с i -го уровня на j -й.

Так коротко можно охарактеризовать суть концепции *переходного* состояния Слэтера.

1.9.4. Обменно-корреляционные потенциалы Вигнера, Гелл-Мана – Бракнера, Хедина, Лундквиста

В последующие годы после появления потенциалов V_{XS} , V_{XGKS} , $V_{X\alpha}$ появились большое количество работ, в которых предлагались различные модели обменно-корреляционных потенциалов. Не имея возможности произвести обзор всех работ этого направления, остановимся только на работах наиболее известных авторов. Учет корреляции в рамках статистической теории имеет давнюю историю, поэтому кратко отметим работы Ю. Вигнера [74] и М. Гелл-Мана и К. Бракнера [75]. В данном разделе мы также отметим работы видных представителей шведской школы исследователей проблемы обмена и корреляции – Л. Хедина, Б. Лундквиста [76, 77].

Вигнер рассмотрел предельные случаи малой и большой плотности и провел интерполяцию между ними. Выражение для корреляционного вклада в полную энергию, полученное им, имеет вид

$$E_{XC}[\rho] = \frac{1}{2} \int d\vec{r} \rho \left[-\frac{0.916}{r_s} - \frac{0.88}{(r_s + 7.8)} \right]. \quad (1.9.23)$$

В качестве параметра теории в формуле (1.9.23) используется эффективный радиус электрона, введенный Ф. Зейтцем. Он связан с плотностью электронов соотношением

$$r_s = \left(\frac{3}{4\pi} \frac{1}{\rho(r)} \right)^{1/3}. \quad (1.9.24)$$

Гелл-Маном и Бракнером [75] расчеты проводились в приближении высокой плотности электронов, и результат записывается в виде

$$E_{XC}[\rho] = \frac{1}{2} \int d\vec{r} \rho \left[-\frac{0.916}{r_s} + 0.062 \ln r_s - 0.096 \right]. \quad (1.9.25)$$

Обменно-корреляционный потенциал, в соответствии с теоремой Ноэнберга и Кона, должен иметь вид:

$$V_{XC}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{XC}[\rho]}{\delta \rho} = \varepsilon_{XC}[\rho] + \rho \frac{\delta \varepsilon_{XC}[\rho]}{\delta \rho}, \quad (1.9.26)$$

где ε_{XC} представляет собой обменно-корреляционную энергию, приходящуюся на один электрон. Поскольку корреляционные поправки существенно меньше по величине, чем обменные, то $V_{XC}(\vec{r})$ можно представить в виде суммы

$$V_{XC}(\vec{r}) = V_{XGKS}(\vec{r}) + \mu(r_s), \quad (1.9.27)$$

где $\mu(r_s)$ – некоторая малая добавка к обменному потенциалу. В формулах (1.9.23, 1.9.25) первый член приводит к потенциалу V_{XGKS} , а следующие – дают малые поправки. Окончательно корреляционная поправка Вигнера приводит к результату

$$\mu_W(r_s) = -\frac{1.173(r_s + 5.85)}{(r_s + 7.8)^2}. \quad (1.9.28)$$

А поправка Гелл-Мана – Бракнера – к формуле

$$\mu_{GB}(r_s) = 0.062 \ln(r_s) - 0.117. \quad (1.9.29)$$

В работах Хедина и Лундквиста были предложены обменно-корреляционные потенциалы, в которых поправки за счет корреляции можно представить в виде

$$\mu_{HL}(r_s) = -c^p \ln \left(1 + \frac{r^p}{r_s} \right). \quad (1.9.30)$$

Параметры, входящие в эту формулу, были взяты Хедином и Лундквистом из работы [78]: $c^p = 0.0385$, $r^p = 24.3$.

Формулы для корреляционных поправок к потенциалу можно представить в виде множителя перед обменно-корреляционным потенциалом Слэтера или Гашпара – Кона – Шэма:

$$V_{XC}(\bar{r}) = \alpha(r_s)V_{XGKS} = \frac{2}{3}V_{XS}. \quad (1.9.31)$$

Тогда имеем

$$\alpha_w(r_s) = \frac{2}{3} + \frac{0.6403r_s(r_s + 5.85)}{(r_s + 7.8)^2}, \quad (1.9.32)$$

$$\alpha_{GB}(r_s) = \frac{2}{3} + 0.5465r_s(0.117 - 0.062 \ln r_s), \quad (1.9.33)$$

$$\alpha_{HL}(r_s) = \frac{2}{3} + 0.0211r_s \ln \left(1 + \frac{24.3}{r_s} \right). \quad (1.9.34)$$

Поправка Хедина – Лундквиста при расчете корреляционной энергии приводит к результатам, которые более близки к результатам модели Вигнера по сравнению с моделью Гелл-Мана – Бракнера, так как формула Гелл-Мана – Бракнера была получена в пределе высокой плотности электронов.

Корреляционные поправки к энергии, полученные в этих моделях (1.9.32 – 1.9.34), могут быть использованы в качестве исходного приближения в более сложных вариантах теории – обобщенном градиентном приближении и так далее.

1.9.5. Обменно-корреляционный потенциал Гуннарсона – Лундквиста

В фундаментальной работе О. Гуннарсона и Б. Лундквиста [79] было сделано обобщение метода Ноэнберга и Кона путем включения в гамильтониан члена, зависящего от температуры, и разработан

формализм функционала спиновой плотности (SDF – spin density functional). Этот подход позволяет производить исследование систем, в которых проявляется эффект спиновой поляризации: когда в электронной системе имеются нескомпенсированные спины, это приводит к эффекту спиновой поляризации – происходит перераспределение электронов с разными проекциями спинов на выделенную ось, что обуславливает проявление явлений магнетизма. В рамках этого подхода был обоснован метод локальной спиновой плотности: когда распределение плотности электронов близко к однородному, т.е. квази-однородно. Метод локальной спиновой плотности (ЛСП) в литературе на английском языке именуется LSD – local spin density. Другое название метода, которое часто встречается в литературе – приближение локальной плотности (метод LDA, который мы упоминали ранее). Для нас обменно-корреляционный потенциал Гуннарсона и Лундквиста представляет особый интерес, так как он позволяет проводить исследования эффектов магнетизма в атомах, молекулах, кластерах и кристаллах, что является одним из основных направлений наших исследований.

В предельном случае абсолютного нуля температуры и для бесконечно малого внешнего магнитного поля (играющего роль лишь для задания направления квантования по оси z) уравнения ГЛ в приближении ЛСП приобретают вид

$$\left(-\frac{1}{2}\Delta + V^\sigma(\vec{r}) - V_{xc}^\sigma(\vec{r}) \right) \psi_{i\sigma}(\vec{r}) = \epsilon_{i\sigma} \psi_{i\sigma}(\vec{r}), i = 1, 2, \dots, N_\sigma, \quad (1.9.35)$$

где $V^\sigma(\vec{r})$ – сумма кулоновского потенциала электронов и потенциала, зависящего от внешнего поля $V_{int}^\sigma(\vec{r})$, который образован зарядом ядра и слабым магнитным полем, которое задает направление квантования по оси z .

$$V^\sigma(\vec{r}) = V_{int}^\sigma(\vec{r}) + V_c(\vec{r}).$$

Член $V_{xc}^\sigma(\vec{r})$ в уравнениях (1.9.3) – обменно-корреляционный потенциал, который в методе ЛСП рассчитывается, как обычно, с помощью функциональной производной

$$V_{XC}^{\sigma}(\bar{r}) \cong \frac{\delta(\rho(\bar{r})\varepsilon_{XC}[\rho(\bar{r}), \zeta(\bar{r})])}{\delta\rho_{\sigma}} = \mu_{XC}^{\sigma}(\bar{r}), \quad (1.9.36)$$

где $\varepsilon_{XC}[\rho(\bar{r}), \zeta(\bar{r})]$ – обменно-корреляционная энергия, которая приходится на одну частицу в спин-поляризованном электронном газе.

А функция $\zeta(\bar{r})$

$$\zeta(\bar{r}) = \frac{\rho^{\uparrow}(\bar{r}) - \rho^{\downarrow}(\bar{r})}{\rho(\bar{r})} - \quad (1.9.37)$$

некоторая безразмерная функция, которая характеризует количество нескомпенсированных спинов системы (в данном случае – атома). В формулах (1.9.36 – 1.9.37) $\rho^{\sigma}(\bar{r})$ – плотность электронов с данным направлением спина:

$$\rho^{\sigma}(\bar{r}) = \sum_{i\sigma=1}^{N_{\sigma}} n_{i\sigma} |\varphi_{i\sigma}(\bar{r})|^2, \quad (1.9.38)$$

где $\sigma = \alpha, \beta$. При этом предполагается, что часть электронов может иметь нецелые числа заполнения оболочек $0 \leq n_{i\sigma} \leq 1$.

Таким образом, в уравнениях (1.9.35) мы получаем две системы одноэлектронных состояний, которые различаются проекцией спина на ось z .

Достоинства приближения ЛСП были объяснены Гуннарсоном и Лундквистом [79]: обменно-корреляционная энергия представляет собой электростатическое взаимодействие каждого из электронов, распределенных в точке \bar{r} с плотностью $\rho(\bar{r})$ с дырками, находящимися в точках \bar{r}' с плотностью $\rho_{XC}(\bar{r}, \bar{r}') = \rho_X + \rho_C$. При этом обменно-корреляционная энергия принимает вид (в атомных единицах):

$$E_{XC}[\rho] = \frac{1}{2} \int d\bar{r} \rho(r) \int d\bar{r}' \rho_{XC}(\bar{r}, \bar{r}') / r'. \quad (1.9.39)$$

В этой работе было также показано, что только сферически симметричная часть этого взаимодействия делает вклад в (1.9.39), так как

различные отклонения от такой формы компенсируются и мало влияют на результат. Расчет корреляционных поправок в модели ЛСРП привел Гуннарсона и Лундквиста к следующему результату [79]:

$$V_{XGL}^{\sigma} = V_{XGKS}(\bar{r}) \left(\beta \pm \frac{1}{3} \frac{\delta \zeta}{(1 \pm \gamma \zeta)} \right). \quad (1.9.40)$$

Знаки (\pm) в формуле (1.9.40) соответствуют проекциям спина $\sigma = \alpha, \beta$. Все параметры в формуле (1.9.40) рассчитаны теоретическим путем и определяются следующими выражениями:

$$\begin{aligned} \zeta(\bar{r}) &= \frac{\rho^{\uparrow}(\bar{r}) - \rho^{\downarrow}(\bar{r})}{\rho(\bar{r})}, \\ \gamma &= 0.297, \\ \beta &= 1 + 0.0545r_s \ln \left(1 + \frac{11.4}{r_s} \right), \\ \delta &= 1 - 0.036r_s + \frac{1.36r_s}{1 + 10r_s}, \\ r_s &= \left(\frac{3}{4\pi} \frac{1}{\rho(r)} \right)^{1/3}. \end{aligned} \quad (1.9.41)$$

Обменно-корреляционный потенциал Гуннарсона и Лундквиста первоначально был использован нами в расчетах ферромагнитного ОЦК-железа и хорошо зарекомендовал себя при описании магнитных свойств кристалла железа. После этого мы использовали этот вариант потенциала как базовый и в других расчетах – молекулярных систем и кластеров.

1.9.6. Обобщенное градиентное приближение для обменно-корреляционного потенциала

Функционал плотности в теории Кона – Шэма позволяет получить энергию основного состояния в зависимости от спиновых плотностей

$\rho^\uparrow(r)$ и $\rho^\downarrow(r)$ для многоэлектронной системы, если известен функционал обменно-корреляционной энергии $E_{xc}[\rho^\uparrow, \rho^\downarrow]$. В исследованиях физических свойств твердых тел приближение локальной спиновой плотности (LSD) приводит к неплохим результатам. Вклад в полную энергию от обмена и корреляции в этом приближении можно представить в виде:

$$E_{xc}^{LSD}[\rho^\uparrow, \rho^\downarrow] = \frac{1}{2} \int d\bar{r} \rho \varepsilon_{xc}(\rho^\uparrow, \rho^\downarrow), \quad (1.9.42)$$

где $\varepsilon_{xc}(\rho^\uparrow, \rho^\downarrow)$ – обменно-корреляционная энергия, приходящаяся на одну частицу электронного газа, распределенного однородно со спиновой плотностью $\rho^\uparrow(r)$, $\rho^\downarrow(r)$ и полной плотностью $\rho = \rho^\uparrow + \rho^\downarrow$. Выражение (1.9.42) справедливо, когда спиновая плотность изменяется медленно.

Отметим, что существенной особенностью развиваемой модели является то, что эффекты обмена и корреляции в ней можно разделить, используя условия нормировки (1.7.7) для плотности электронов. Полную спиновую плотность электронов представим в виде:

$$\rho_{xc}^\sigma(\bar{r}) = \rho_x^\sigma(\bar{r}) + \rho_c^\sigma(\bar{r}). \quad (1.9.43)$$

Тогда условие нормировки для обменной плотности электронов запишется через интеграл:

$$\int_0^\infty d\bar{r}_2 \rho_x^\sigma(\bar{r}_1, \bar{r}_2) = 1, \quad (1.9.44)$$

а для корреляционной поправки имеем соответственно:

$$\int_0^\infty d\bar{r}_2 \rho_c^\sigma(\bar{r}_1, \bar{r}_2) = 0. \quad (1.9.45)$$

Одно из направлений улучшения приближения локальной спиновой плотности представлено в работах Дж. Пердью с соавт. Этим авторам принадлежит, по-видимому, наибольшее число публикаций из всей имеющейся литературы по данной теме. В настоящем разделе мы коснемся первого варианта их теоретической конструкции – учета

зависимости обменно-корреляционного потенциала от градиента электронной плотности. Этот шаг на пути применения градиентного разложения электронной плотности получил название обобщенного градиентного приближения (GGA – general gradient approximation). Следующий шаг в этом направлении – метаградиентное приближение (MGGA – meta general gradient approximation). Его мы рассмотрим в следующем разделе.

Обменно-корреляционная энергия в обобщенном градиентном приближении может быть представлена выражением:

$$E_{XC}^{GGA}[\rho^\uparrow, \rho^\downarrow] = \int d\vec{r} f(\rho^\uparrow, \rho^\downarrow, \nabla\rho^\uparrow, \nabla\rho^\downarrow). \quad (1.9.46)$$

В первой такой модели, предложенной Дж. Пердью и Ю. Вонгом [80], обменно-корреляционная энергия записывается через интеграл

$$E_X^{GGA}[\rho] = \int d\vec{r} \rho \varepsilon_X^{unif}(\rho) F_X(s), \quad (1.9.47)$$

где $\varepsilon_X^{unif}(\rho)$ – обменная энергия, приходящаяся на один электрон в однородном электронном газе. Ее можно представить с помощью формул

$$\varepsilon_X^{unif}(\rho) = -3k_F / 4\pi, \quad (1.9.48)$$

$$k_F = (3\pi^2\rho)^{1/3}, \quad (1.9.49)$$

которые приводят к потенциалу V_{XGKS} . В формуле (1.9.47) $F_X(s)$ – функция от приведенного градиента

$$s = |\nabla\rho| / (2k_F\rho). \quad (1.9.50)$$

В более поздних публикациях Пердью и Вонгом была проведена параметризация функционала $F_X(s)$, улучшившая точность метода [81]. Окончательный вариант модель приобрела в статьях [82, 83]. В работе [82] Дж. Пердью, К. Бурке и М. Эрнцерхофом (PBE) было представлено упрощенное обобщенное градиентное приближение для обмена и корреляции, в котором все параметры являются теоретически определенными константами. Отметим предельные соотношения, которым должен удовлетворять обменный потенциал:

1. Обменная энергия должна быть масштабирована в соответствии с соотношением [84]:

$$E_X^{GGA}[\rho^\uparrow, \rho^\downarrow] = \frac{1}{2} E_X^{GGA}[2\rho^\uparrow] + \frac{1}{2} E_X^{GGA}[2\rho^\downarrow]. \quad (1.9.51)$$

При этом, в частности, при отсутствии спиновой поляризации

$$E_X^{GGA}[\rho] = E_X^{GGA}\left[\frac{\rho}{2}, \frac{\rho}{2}\right]. \quad (1.9.52)$$

2. В том случае, когда электроны не поляризованы по спину ($\zeta = 0$) и градиент плотности стремится к нулю ($s \rightarrow 0$), должен существовать предельный переход от обобщенного градиентного приближения к приближению однородного электронного газа (метод ГКШ). Тогда

$$E_X^{GGA}[\rho] = \int d\bar{r} \rho \varepsilon_X^{unif}(\rho) F_X(s),$$

и в этом пределе $F_X(0) = 1$.

3. Для линейного отклика неполяризованного по спину однородного электронного газа, т.е. для малых вариаций плотности относительно однородного распределения, метод ЛСП дает хорошую аппроксимацию обменно-корреляционной энергии [85], а градиентное разложение – не дает [86]. Чтобы получить требуемый отклик, при $s \rightarrow 0$ должно выполняться соотношение

$$F_X(s) = 1 + \mu s^2, \quad (1.9.53)$$

где $\mu \cong 0.21951$.

4. Для обменной энергии должно выполняться ограничение Либа – Оксфорда [81, 87]:

$$E_X^{GGA}[\rho^\uparrow, \rho^\downarrow] \geq E_{XC}^{GGA}[\rho^\uparrow, \rho^\downarrow] \geq 1.679 \int d\bar{r} \rho^{4/3}, \quad (1.9.54)$$

которое приводит к условию, что $F_X(s) \leq 1.804$.

Всем вышеперечисленным требованиям можно удовлетворить, если представить функцию $F_X(s)$ в виде:

$$F_X^{PBE}(s) = 1 + k - k / (1 + \mu s^2 / k), \quad (1.9.55)$$

где $\mu = 0.21951$ и $k = 0.804$.

Корреляционная поправка к энергии в модели, предлагаемой Пердью – Бурке – Эрнцехофом, может быть представлена следующим интегралом:

$$E_C^{PBE}[\rho^\uparrow, \rho^\downarrow] = \int d\vec{r} \rho \{ \varepsilon_C^{unif}(r_s, \zeta) + H^{PBE}(r_s, \zeta, t) \}, \quad (1.9.56)$$

где $\varepsilon_C^{unif}(r_s, \zeta)$ – корреляционная энергия для однородного электронного газа, $H^{PBE}(r_s, \zeta, t)$ – дополнительный вклад в корреляционную энергию в обобщенном градиентном приближении, который задается следующими выражениями:

$$H^{PBE} = \gamma \Phi^3 \ln \left\{ 1 + \frac{\beta}{\gamma} t^2 \left[\frac{1 + At^2}{1 + At^2 + A^2 t^4} \right] \right\}, \quad (1.9.57)$$

$$A = \frac{\beta}{\gamma} [\exp \{ -\varepsilon_C^{unif} / \gamma \Phi^3 \} - 1]^{-1}, \quad (1.9.58)$$

$$r_s = (3 / 4\pi\rho)^{1/3},$$

$$\zeta = (\rho^\uparrow - \rho^\downarrow) / \rho.$$

Здесь ζ – относительная спиновая поляризация;

$$t = |\nabla\rho| / (2k_s \Phi\rho) - \quad (1.9.59)$$

градиент плотности, приведенный к безразмерному виду;

$$\Phi = \frac{1}{2} [(1 + \zeta)^{2/3} + (1 - \zeta)^{2/3}] - \quad (1.9.60)$$

масштабирующая функция для учета спиновой поляризации;

$$k_s = (4k_F / \pi)^{1/2} - \quad (1.9.61)$$

экранированный волновой вектор Томаса – Ферми, а константы γ и β имеют значения:

$$\gamma = (1 - \ln 2) / \pi^2 = 0.031091, \quad \beta = 0.066725.$$

Приведенные градиенты s и t показывают, как быстро изменяется плотность $\rho(\bar{r})$ как функция локальной длины волны Ферми $2p/k_F$ и локальной длины волны экранирования Томаса – Ферми $1/k_s$.

Выражение для H^{PBE} было получено с использованием асимптотических пределов:

а) предел высокой плотности электронов (градиент меняется слабо: $t \rightarrow 0, r_s \rightarrow 0$):

$$H^{PBE} \rightarrow \beta \Phi^3 t^2; \quad (1.9.62)$$

б) предел быстро изменяющегося градиента ($t \rightarrow \infty$), при котором эта корреляционная поправка обращается в нуль, и

$$H^{PBE} \rightarrow -\varepsilon_C^{unif}; \quad (1.9.63)$$

в) в пределе высокой плотности $\gamma \rightarrow \infty$ при однородном масштабировании плотности электронов $\rho_\gamma^\sigma(r) = \gamma^3 \rho^\sigma(\gamma r)$ должно выполняться соотношение [75, 88]:

$$E_C^{PBE}[\rho^\uparrow, \rho^\downarrow] \rightarrow \gamma \Phi \ln t^2 = \text{const}. \quad (1.9.64)$$

Формулы для H^{PBE} (1.9.57 – 1.9.58) удовлетворяют этим требованиям. Кроме того, для корреляционной энергии должно выполняться условие $E_C \leq 0$, так как учет корреляции должен приводить к понижению полной энергии.

Теперь рассмотрим вопрос, что необходимо для расчета корреляционной энергии ε_C^{unif} для случая однородной плотности электронов. В принципе, такой расчет можно проводить с помощью моделей Вигнера или Хедина – Лундквиста (1.9.28, 1.9.30). Однако в работах

[89, 90], выполненных в последующие годы, были усовершенствованы методы расчета корреляционной поправки к полной энергии, и мы им следуем.

Параметризация корреляционной энергии. В работе [89] С. Воско, Л. Вилк, М. Нуссар провели детальные исследования зависимости $\varepsilon_C^{RPA}(r_s, \zeta)$ от ζ , которую они оценили численно, рассчитывая интегралы в приближении случайных фаз (RPA – random phase approximation). На основе этих расчетов они сделали вывод, что интерполяционная формула для учета зависимости от спина имеет вид:

$$\varepsilon_C(r_s, \zeta) = \varepsilon_C(r_s, 0) + \alpha_C(r_s) \frac{f(\zeta)}{f''(0)} (1 - \zeta^4) + [\varepsilon_C(r_s, 1) - \varepsilon_C(r_s, 0)] f(\zeta) \zeta^4, \quad (1.9.65)$$

где

$$f(\zeta) = \frac{[(1 + \zeta)^{4/3} + (1 - \zeta)^{4/3} - 2]}{(2^{4/3} - 2)}. \quad (1.9.66)$$

При этом $f(0) = 0$, $f(1) = 1$, и $f''(0) = 1.709921$.

Учтем также, что для корреляционной энергии $\varepsilon_C(r_s, \zeta)$ как функции от параметров r_s и ζ имеют место три асимптотических разложения.

1. Предельное соотношение при малых значениях параметра ζ :

$$\varepsilon_C(r_s, \zeta) = \varepsilon_C(r_s, 0) + \frac{1}{2} \alpha_C(r_s) \zeta^2 + \dots \quad (1.9.67)$$

2. При малых значениях r_s – предел для случае высокой плотности электронов

$$\varepsilon_C(r_s, \zeta) = c_0(\zeta) \ln r_s - c_1(\zeta) + c_2(\zeta) r_s \ln r_s - c_3(\zeta) r_s + \dots \quad (1.9.68)$$

3. Предел при больших значениях r_s – для случая низкой плотности электронов

$$\varepsilon_C(r_s, \zeta) = \frac{-d_0(\zeta)}{r_s^p} + \frac{d_1(\zeta)}{r_s^{2p-1/2}} + \dots \quad (1.9.69)$$

Вместо довольно сложного аналитического вида формул для $\varepsilon_c(r_s, 1)$, $\varepsilon_c(r_s, 0)$ и $\alpha_c(r_c)$, представленных в [89], в работе [90] предложена более простая параметризация:

$$G(r_s, A, \alpha_1, \beta_1, \beta_2, \beta_3, \beta_4, p) = -2A(1 + \alpha_1 r_s) \times \ln \left[1 + \frac{1}{2A(\beta_1 r_s^{1/2} + \beta_2 r_s + \beta_3 r_s^{3/2} + \beta_4 r_s^{p+1})} \right]. \quad (1.9.70)$$

Параметры A , β_1, β_2 выбирались так, чтобы соответствовать результатам, полученным для случая высокой плотности электронов. Для этого случая c_0, c_1 известны:

$$\begin{aligned} A &= c_0, \\ \beta_1 &= \frac{1}{2c_0} \exp(-c_1 / 2c_0), \\ \beta_2 &= 2A\beta_1^2, \\ c_2 &= A\alpha_1, \\ c_3 &= -2A \left[\alpha_1 \ln(2A\beta_1) - \left(\frac{\beta_2}{\beta_1} \right)^2 + \frac{\beta_3}{\beta_1} \right]. \end{aligned} \quad (1.9.71)$$

Параметр $p = 1$ соответствует пределу, полученному в случае низкой плотности электронов, для которой

$$\begin{aligned} d_0 &= \alpha_1 / \beta_4, \\ d_1 &= \alpha_1 \beta_3 / \beta_4^2. \end{aligned} \quad (1.9.72)$$

Параметры $\alpha_1, \beta_3, \beta_4$ определялись методом наименьших квадратов таким образом, чтобы дать наилучшую аппроксимацию численных данных для значений $r_s = 2, 5, 10, 20, 50, 100$.

В рамках ПСФ точно определены значения $\varepsilon_c(r_s, 0), \varepsilon_c(r_s, 1), -\alpha_c(r_s)$ из расчетов Воско, Вилко и Нуссара [89]. Таким образом, значения $\alpha_1, \beta_3, \beta_4$ (табл. 1.1) подбираются из минимума

среднеквадратичного отклонения для суммы: $\sum_{r_s} |G(r_s, \dots) - \alpha(r_s)|^2$.

При этом погрешность для диапазона значений r_s в пределах $0.5 < r_s < 100$ составляет 0.2 mRy (в миллиардбергах, которые определяются соотношением 2000 mRy = 1 а.е.).

Т а б л и ц а 1.1

Параметры корреляционной энергии $\varepsilon_c(r_s, \zeta)$ для предельных случаев: $\zeta = 0$ (отсутствует спиновая поляризация электронов) и $\zeta = 1$ (все электроны поляризованы по спину)

	$\varepsilon_c^{RPA}(r_s, 0)$	$\varepsilon_c^{RPA}(r_s, 1)$	$-\alpha_c^{RPA}(r_s)$	$\varepsilon_c(r_s, 0)$	$\varepsilon_c(r_s, 1)$	$-\alpha_c(r_s)$
$*p$	0.75	0.75	1.00	1.00	1.00	1.00
$*A = c_0$	0.031091	0.015545	0.016887	0.031091	0.015545	0.016887
α_1	0.082477	0.035374	0.028829	0.21370	0.20548	0.11125
β_2	5.1486	6.4869	10.357	7.5957	14.1189	10.357
β_2	1.6483	1.3083	3.6231	3.5876	6.1977	3.6231
β_3	0.23647	0.15180	0.47990	1.6382	3.3662	0.88026
β_4	0.20614	0.082349	0.12279	0.49294	0.62517	0.49671
$*c_1$	0.070823	0.049778	0.0035475	0.046644	0.0025599	0.035475
c_2	0.00256	0.00055	0.00049	0.0664	0.00319	0.00188
c_3	0.00936	0.00230	0.00359	0.01043	0.00384	0.00521
d_0	0.4001	0.4296	0.2348	0.4335	0.3287	0.2240
d_1	0.4590	0.7918	0.9177	1.4408	1.7697	0.3969

В табл. 1.1 вариант, помеченный символами *RPA*, соответствует расчету работы [89] в приближении случайных фаз. Параметры, не имеющие этих символов, определены с помощью разложений (1.9.67–1.9.69). Звездочками помечены точные значения, не участвующие в подгонке.

Корреляционный потенциал. Корреляционный потенциал для электронов со спином σ в соответствии с парадигмой Гуннарсона – Лундквиста имеет вид:

$$\begin{aligned}\mu_C^\sigma(r_s, \zeta) &= \partial(\rho[r_s, \zeta]\varepsilon_C(r_s, \zeta)) / \partial \rho^\sigma \\ &= \varepsilon_C(r_s, \zeta) - \frac{r_s}{3} \frac{\partial \varepsilon_C(r_s, \zeta)}{\partial r_s} - (\zeta - \operatorname{sgn} \sigma) \frac{\partial \varepsilon_C(r_s, \zeta)}{\partial \zeta},\end{aligned}\quad (1.9.72)$$

где $\operatorname{sgn} \sigma = +1$ для $\sigma = \uparrow$ и $\operatorname{sgn} \sigma = -1$ для $\sigma = \downarrow$.

Из формул (1.9.65 – 1.9.66) получаем:

$$\begin{aligned}\frac{\partial \varepsilon_C(r_s, \zeta)}{\partial r_s} &= \frac{\partial \varepsilon_C(r_s, 0)}{\partial r_s} [1 - f(\zeta)\zeta^4] + \frac{\partial \varepsilon_C(r_s, 1)}{\partial r_s} f(\zeta)\zeta^4 \\ &\quad + \frac{d\alpha_C(r_s)}{dr_s} \frac{f(\zeta)}{f''(0)} (1 - \zeta^4)\end{aligned}\quad (1.9.73)$$

и

$$\begin{aligned}\frac{\partial \varepsilon_C(r_s, \zeta)}{\partial \zeta} &= 4\zeta f(\zeta) \left[\varepsilon_C(r_s, 1) - \varepsilon_C(r_s, 0) - \frac{\alpha_C(r_s)}{f''(0)} \right] + \\ &\quad + f'(\zeta) \left[\zeta^4 \varepsilon_C(r_s, 1) - \zeta^4 \varepsilon_C(r_s, 0) + (1 - \zeta^4) \frac{\alpha_C(r_s)}{f''(0)} \right],\end{aligned}\quad (1.9.74)$$

где

$$f'(\zeta) = \frac{4}{3} \frac{[(1 + \zeta)^{1/3} - (1 - \zeta)^{1/3}]}{(2^{4/3} - 2)}.\quad (1.9.75)$$

Использование (1.9.70) для вычисления производных $\partial \varepsilon_C(r_s, 0) / \partial r_s$, $\partial \varepsilon_C(r_s, 1) / \partial r_s$ и $-d\alpha_C(r_s) / dr_s$ приводит к результату

$$\frac{\partial G}{\partial r_s} = -2A\alpha_1 \ln(1 + 1/Q_1) - \frac{Q_0 Q_1'}{Q_1^2 + Q_1},\quad (1.9.76)$$

где

$$\begin{aligned}Q_0 &= -2A(1 + \alpha_1 r_s), \\ Q_1 &= 2A(\beta_1 r_s^{1/2} + \beta_2 r_s + \beta_3 r_s^{3/2} + \beta_4 r_s^{p+1}), \\ Q_1' &= A \left[\beta_1 r_s^{-1/2} + 2\beta_2 + 3\beta_3 r_s^{1/2} + 2(p+1)\beta_4 r_s^p \right].\end{aligned}\quad (1.9.77)$$

Благодаря такой удачной аппроксимации, вычисление корреляционной энергии и корреляционного потенциала действительно упрощается по сравнению с работой [89].

1.9.7. Метаградиентное приближение для обменно-корреляционного потенциала

В метаградиентном приближении (MGGA – meta general gradient approximation) по сравнению с ОГП в обменно-корреляционную энергию дополнительно к градиенту плотности включаются члены с кинетической энергией τ_{\uparrow} , τ_{\downarrow} и члены второго порядка разложения по градиенту электронной плотности (лапласианы плотности) $\nabla^2 \rho^{\uparrow}$ и $\nabla^2 \rho^{\downarrow}$. Таким образом, обменно-корреляционную энергию можно представить в виде [91, 92]:

$$E_{XC}^{MGGA}[\rho^{\uparrow}, \rho^{\downarrow}] = \int d^3r f(\rho^{\uparrow}, \rho^{\downarrow}, \nabla \rho^{\uparrow}, \nabla \rho^{\downarrow}, \tau_{\uparrow}, \tau_{\downarrow}), \quad (1.9.78)$$

где, как и ранее, $\rho(r) = \rho^{\uparrow}(r) + \rho^{\downarrow}(r)$ – полная плотность, а

$$\tau_{\sigma}(r) = \sum_i^k \frac{1}{2} |\nabla \psi_{i\sigma}(r)|^2 - \quad (1.9.79)$$

это плотность кинетической энергии заполненной орбитали $\psi_{i\sigma}(r)$, рассчитанная в приближении Гашпара – Кона – Шэма.

Обменная часть энергии в этом приближении может быть записана в виде:

$$E_X^{MGGA}[\rho] = \int dr \rho \varepsilon_X^{unif} F_X(p, z), \quad (1.9.80)$$

где $\varepsilon_X^{unif}(\rho)$ – обменная энергия, приходящаяся на один электрон в приближении Гашпара – Кона – Шэма. Множитель $F_X(p, z)$ – это функция от двух безразмерных параметров: p – квадрата градиента приведенной плотности [91] –

$$p = |\nabla\rho|^2 / [4(3\pi^2)^{2/3} \rho^{8/3}] = s^2 \quad (1.9.81)$$

и $z = \tau^W / \tau \leq 1$ – параметра, который характеризует отношение τ^W к τ , где

$$\tau = \sum_{\sigma} \tau_{\sigma}, \quad (1.9.82)$$

а τ^W имеет вид

$$\tau^W = \frac{1}{8} \frac{|\nabla\rho|^2}{\rho}. \quad (1.9.83)$$

Формула (1.9.83) – это кинетическая энергия электронного газа в приближении К. Вейцекера [94]. Кинетическая энергия обладает двумя фундаментальными свойствами:

1. Для одноэлектронных орбиталей $\tau_{\sigma}(\vec{r}) = \tau_{\sigma}^W(\vec{r})$, где $\tau_{\sigma}^W(\vec{r})$ определяется формулой Вейцекера (1.9.83).

2. В случае, когда электроны не поляризованы по спину ($\rho^{\uparrow}(r) = \rho^{\downarrow}(r)$), для τ имеет место разложение (GEA – gradient expansion approximation) [95]:

$$\tau^{GEA} = \tau^{unif} + \frac{1}{72} \frac{|\nabla\rho|^2}{\rho} + \frac{1}{6} \nabla^2 \rho + O(\nabla^4) \dots \quad (1.9.84)$$

Здесь

$$\tau^{unif} = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} \rho^{5/3} - \quad (1.9.85)$$

кинетическая энергия однородного электронного газа.

Конструируемая функция $F_x(p, z)$ должна соответствовать предельным асимптотическим свойствам для одно- и двухэлектронных орбиталей, которые играют важную роль в квантовой химии – такие орбитали осуществляют химическую связь. В этом пределе $z=1$. С другой стороны, для слабо меняющейся плотности

$$z = \frac{5p}{3} + O(\nabla^4). \quad (1.9.86)$$

Однако в случае, когда мы имеем дело с одно-двухэлектронными плотностями (когда $z = 1$), эти плотности меняются сильно, даже если p мало. Поэтому множитель $F_X(p, z)$ для обмена в метаградиентном приближении должен удовлетворять следующим требованиям.

1. Формулу (1.9.80) с точностью до членов четвертого порядка малости относительно разложения по градиенту плотности можно аппроксимировать определенным образом. В частности, для медленно меняющейся плотности, согласно работе [96]:

$$F_X = 1 + \frac{10}{81}p + \frac{146}{2025}q^2 - \frac{73}{405}qp + Dp^2 + O(\nabla^6), \quad (1.9.87)$$

где

$$q = \nabla^2 \rho / [4(3\pi^2)^{2/3} \rho^{5/3}] - \quad (1.9.88)$$

приведенный оператор Лапласа, а параметр D в первой работе по метаградиентному приближению [91] выбирался как эмпирический и был равен $D = 0.113$. В дальнейшем, в уточненном варианте теории он был приравнен нулю. Разложение в ряд Тейлора относительно градиента функции $F_X(p, z)$ должно соответствовать второму порядку разложения (1.9.84) для кинетической энергии.

2. Корректное описание одно- и двухэлектронных плотностей требуется в квантовой химии. Однако, так как в приближенном метаградиентном описании трудно добиться соответствия приближенных плотностей точным одно- и двухэлектронным плотностям, на метаградиентный обменный потенциал было наложено условие, чтобы интеграл от него был равен точному значению для обменного потенциала основного состояния (-0.3125 а.е.) атома водорода. Более важное условие, налагаемое на обменный потенциал, заключается в том, чтобы обменный потенциал был конечен на ядре для двухэлектронной плотности. Это означает, что $F_X(p = s^2, z = 1)$ должен быть независим от s вблизи ядра (где $s \approx 0.4$). Таким образом, должно выполняться соотношение

$$\left. \frac{\partial F_x}{\partial s} \right|_{s=0.4, z=1} = 0. \quad (1.9.89)$$

Это условие корректно, так как для атомов и молекул приведенный градиент имеет значение примерно ~ 0.4 вблизи ядра. В данной области плотность s -электронов преобладает (другие электроны отталкиваются центробежным членом), и это приводит к тому, что выполняется условие $z \approx 1$.

3. Как в обобщенном градиентном приближении (ОГП), так и в МГП множитель F_x можно представить в виде:

$$F_x = 1 + k - k / (1 + x / k). \quad (1.9.90)$$

Функция $F_x(p, z)$ должна удовлетворять всем тем предельным условиям, которым удовлетворяет функция $F_x(p, z)$ в методе ОГП. В частности, при $p \rightarrow \infty$ должно выполняться соотношение

$$F_x \cong 1 + k - k^2 / (\mu p).$$

Тест для комплексов с водородными связями показывает, что это требование удовлетворяется [97].

4. Как для метода ОГП, так и для методе МГП должно выполняться ограничение Либа – Оксфорда [81, 87]:

$$E_x^{GGA}[\rho^\uparrow, \rho^\downarrow] \geq E_{XC}^{GGA}[\rho^\uparrow, \rho^\downarrow] \geq 1.679 \int d\vec{r} \rho^{4/3}. \quad (1.9.91)$$

Последние два условия приводят к тому, что в формуле (1.9.90) $k = 0.804$ и функция $x(p, z) \geq 0$, а $x \rightarrow \mu p$ при $p \rightarrow \infty$. Таким образом, функция $F_x(p, z)$ как функция от p и q в метаградиентном приближении должна удовлетворять разложению (1.9.87). Однако q расходится вблизи ядер (1.9.88) в пределе слабо меняющейся плотности. Чтобы устранить эту проблему, в работе [91] был предложен новый параметр:

$$\tilde{q} = \frac{9}{20}(\alpha - 1) + \frac{2p}{3}, \quad (1.9.92)$$

который обладает желаемыми свойствами: он конечен на ядре и стремится к приведенному лапласиану q в пределе мало изменяющейся плотности, как (1.9.90). В формуле

$$\alpha = \frac{\tau - \tau^W}{\tau^{unif}} = \frac{5p}{3}(z^{-1} - 1) \geq 0, \quad (1.9.93)$$

переменная α равна нулю для одно- и двухэлектронных плотностей (когда $\tau = \tau^W$) и стремится к единице для слабо изменяющейся плотности ($\tau \approx \tau^{unif}$ и $\tau \ll \tau^{unif}$). Однако α может быть бóльшей в некоторых случаях, например в межоболочечной области, а также способна расходиться в пределе при $r \rightarrow \infty$ в области экспоненциального хвоста многоэлектронного атома, где знаменатель формулы (1.9.93) стремится к нулю быстрее, чем числитель. В основном F_X работы [91] удовлетворяет требованию ограничение Либа – Оксфорда, и выполняется условие $F_X \leq 1.804$. Однако в действительности существуют случаи, когда p мало и α велико, что делает \tilde{q} большим. Тогда $F_X \rightarrow 1.804$, а $F_{Xc} > 1.804$. Чтобы устранить этот недостаток, был введен дополнительный параметр в \tilde{q} :

$$\tilde{q}_b = (9/20) \frac{(\alpha - 1)}{[1 + b\alpha(\alpha - 1)]^{1/2}} + 2p/3. \quad (1.9.94)$$

При $\alpha \rightarrow \infty$ предел \tilde{q}_b равен

$$\tilde{q}_b = \frac{9}{20\sqrt{b}} + \frac{2p}{3} \quad (1.9.95)$$

и не расходится, в отличие от \tilde{q} . Параметр b может определяться неоднозначно, и его выбор был сделан из эстетических соображений таким, чтобы функция F_X не уменьшалась как функция от s при заданном α . Это привело к значению $b = 0.40$. Кроме этого, должны выполняться и некоторые другие асимптотические соотношения [92]. Чтобы удовлетворить всем условиям, для $x(p, z)$ была сконструирована формула, имеющая следующий вид [92]:

$$x = \left\{ \left[\frac{10}{81} + c \frac{z^2}{(1+z^2)^2} \right] p + \frac{146}{2025} \tilde{q}_b^2 - \frac{73}{405} \tilde{q}_b \sqrt{\frac{1}{2} \left(\frac{3}{5} z \right)^2 + \frac{1}{2} p^2} + \frac{1}{k} \left(\frac{10}{81} \right)^2 p^2 + 2\sqrt{e} \frac{10}{81} \left(\frac{3}{5} z \right)^2 + e\mu p^3 \right\} / (1 + \sqrt{e} p)^2, \quad (1.9.96)$$

где константы имеют следующие значения: $c = 1.590896$ и $e = 1.537$.

Начальный вариант корреляционной поправки к энергии в МГП запишем в виде

$$E_C^{PKZB}[\rho^\uparrow, \rho^\downarrow] = \int d\vec{r} \rho \left\{ \varepsilon_C^{GGA}(\rho^\uparrow, \rho^\downarrow, \nabla \rho^\uparrow, \nabla \rho^\downarrow) \left[1 + C(\zeta, \xi) \left(\frac{\sum_\sigma \tau_\sigma^W}{\sum_\sigma \tau_\sigma} \right)^2 \right] - (1 + C(\zeta, \xi)) \sum_\sigma \left(\frac{\tau_\sigma^W}{\tau_\sigma} \right)^2 \rho^\sigma \varepsilon_C^{GGA}(\rho^\sigma, 0, \rho^\sigma, 0) \right\}, \quad (1.9.97)$$

где *PKZB* – Perdew, Kurth, Zupan, Blana (указание на авторов работы [91]).

Для любого значения коэффициента $C(\zeta, \xi)$, для которого выполняются условия $\tau = \tau^W$ и $\zeta \equiv (\rho^\uparrow - \rho^\downarrow) / \rho = \pm 1$, функция E_C^{PKZB} для одноэлектронной плотности в выражении (1.9.97) обращается в нуль. В данном случае

$$C(\zeta, \xi) = \frac{C(\zeta, 0)}{\{1 + \xi^2 [(1 + \zeta)^{-4/3} + (1 - \zeta)^{-4/3}] / 2\}^4}, \quad (1.9.98)$$

где

$$C(\zeta, 0) = 0.53 + 0.87\zeta^2 + 0.50\zeta^4 + 2.26\zeta^6 \quad (1.9.99)$$

и ξ – приведенный градиент, вычисляемый от относительной спиновой поляризации

$$\xi = |\nabla \zeta| / 2(3\pi^2 \rho)^{1/3}. \quad (1.9.100)$$

Скорректированные формулы при более последовательном учете некоторых предельных случаев имеют вид [93]:

$$E_C^{MGGA}[\rho^\uparrow, \rho^\downarrow] = \int d\bar{r} \rho \varepsilon_C^{\text{revPKZB}} \left[1 + d \varepsilon_C^{\text{revPKZB}} \left(\frac{\tau^W}{\tau} \right)^3 \right]. \quad (1.9.101)$$

Здесь параметр d имеет значение $d = 2.8$ в обратных атомных единицах (а.е.⁻¹),

$$\begin{aligned} \varepsilon_C^{\text{revPKZB}} = \varepsilon_C^{\text{PBE}}(\rho^\uparrow, \rho^\downarrow, \nabla \rho^\uparrow, \nabla \rho^\downarrow) & \left[1 + C(\zeta, \xi) \left(\frac{\tau^W}{\tau} \right)^2 \right] \\ & - [1 + C(\zeta, \xi)] \left(\frac{\tau^W}{\tau} \right)^2 \sum_\sigma \frac{\rho^\sigma}{\rho} \tilde{\varepsilon}_C, \end{aligned} \quad (1.9.102)$$

$$\tilde{\varepsilon}_C = \max \left[\varepsilon_C^{\text{PBE}}(\rho^\sigma, 0, \nabla \rho^\sigma, 0), \varepsilon_C^{\text{PBE}}(\rho^\uparrow, \rho^\downarrow, \nabla \rho^\uparrow, \nabla \rho^\downarrow) \right]. \quad (1.9.103)$$

Последнее условие (1.9.102) на $\tilde{\varepsilon}_C$ накладывается для того, чтобы для всех реальных плотностей корреляционная энергия была отрицательна, т.е. всегда должно выполняться условие $E_C \leq 0$.

Отметим достоинства данного метаградиентного приближения. Во-первых, здесь не используются эмпирические подгоночные параметры. Это позволяет использовать данную модель для широкого круга задач. Корректно описанный переход к случаю мало меняющейся плотности позволяет применить данную модель для задач физики конденсированного состояния. Другой предельный переход к одно- и двухэлектронным плотностям позволяет исследовать квантово-химические системы, где важную роль играют водородные связи. В дальнейшем авторы [93] предполагали провести учет следующих порядков разложения по градиенту плотности (гиперградиентное приближение), что должно позволить последовательно перейти к рассмотрению систем с сильно неоднородным распределением электронной плотности. Далее на этом пути можно надеяться достичь уровня, когда можно будет исследовать ван-дер-ваальсовские комплексы, которые связаны слабыми дисперсионными силами. В последние годы проводятся работы по многим обозначенным направлениям [29–34, 98–106]. Поскольку у нас есть интерес к исследованию

самых различных соединений, которые обладают вышеуказанными свойствами, мы будем следовать работам данного направления, при необходимости модифицировать предложенные обменно-корреляционные потенциалы и применять их в своих исследованиях.

К недостаткам рассмотренной модели MGGA следует отнести громоздкость выражения для обменно-корреляционного потенциала. Вместе с тем отметим, что для современных ЭВМ эта трудность не является существенной помехой. В настоящее время мы реализовали использование обобщенного градиентного приближения и мета-градиентного приближения в виде соответствующих модулей в атомных и молекулярно-кластерных расчетах.

В последнее время предложено и много других методов учета обмена и корреляции в сочетании с функционалом электронной плотности, обсудим их по мере адаптации для применения в наших исследованиях.

2. ПРИМЕНЕНИЕ ОГРАНИЧЕННОГО И НЕОГРАНИЧЕННОГО МЕТОДА ХАРТРИ – ФОКА К РАСЧЕТУ СВОЙСТВ АТОМОВ

В данной главе мы рассмотрим применение метода Хартри – Фока к расчету свойств атомов. Нами выбраны два метода вычисления волновых функций атомов: использование аналитических орбиталей слэтеровского типа с последующей минимизацией функционала полной энергии относительно линейных коэффициентов разложения волновой функции и экспоненциальных параметров и метод численного решения системы уравнений Хартри – Фока с локальными аппроксимациями обменно-корреляционных потенциалов.

Применение этих методов позволяет решать широкий круг задач в теоретических исследованиях различных атомных свойств. Тем самым заложен фундамент для развития теории атома в разных направлениях. Первый метод может быть применен к исследованию эффектов обмена, корреляции многоэлектронных атомов с корректным учетом обменного потенциала, а также высоковозбужденных состояний атомов, автоионизационных состояний, релятивистских поправок и других характеристик атомов и ионов.

Второй метод позволяет изучать приближенные модели обменно-корреляционных потенциалов и оценивать их эффективность в сопоставлении с моделями, в которых учитывается обменный потенциал и корреляция более корректно. Это позволяет дать определенное теоретическое обоснование используемым приближенным моделям. Эта задача важна в связи с дальнейшим применением приближенных моделей к исследованию свойств атомно-молекулярных систем, кластеров и наноструктур.

2.1. Автоионизационные состояния легких атомов

Сначала мы рассмотрим применение одноэлектронного приближения к расчету высоковозбужденных (автоионизационных) состоя-

ний легких атомов. Полная энергия атомов вычисляется в базисе аналитических водородоподобных орбиталей вида [18]

$$R_{nl}(r) = R_l(r) = C_l \sum_{p=1}^{N_l} a_p^i r^{l_p} \exp(-b_p^i). \quad (2.1.1)$$

Матричные элементы компонент полной энергии в этом базисе – оператора кинетической энергии электронов, оператора взаимодействия электронов с ядром и оператора электростатического взаимодействия электронов – приведены в прил. I. Расчеты проводились путем прямой минимизации полной энергии согласно вариационному принципу (1.2.4–1.2.5).

В расчетах возбужденных состояний атомов важную роль играют условия ортогональности полной волновой функции к волновым функциям нижележащих состояний, имеющих ту же симметрию. В тех случаях, когда эти условия не удовлетворяются автоматически, они должны включаться в вариационную процедуру в качестве дополнительных условий. Пренебрежение дополнительными условиями ортогональности в расчетах, основанных на принципе минимума полной энергии, приводит к заниженным результатам по энергии, т.е. к эффекту «проваливания терма» [19].

Вид и число дополнительных условий, которые необходимо учесть в расчете, зависят от структуры нижележащего спектра. Нами рассмотрены конфигурации $1s2s^2$ и $2s^2$ для атомов Li , He и отрицательных ионов He^- и H^- соответственно. Все расчеты проведены в одноконфигурационном приближении в базисе аналитических орбиталей вида (2.1.1). Расчеты показывают, что терм $1s2s^2 \ ^2S$ в ионе He^- является нижним дискретным уровнем данной симметрии [107]. Таким образом, волновая функция терма $1s2s^2$, $\Phi_\epsilon(1s2s^2)$ в ионе He^- должна удовлетворять условию

$$S_{\epsilon\epsilon} = \langle \Phi_\epsilon(1s^2\epsilon s) | \Phi_\epsilon(1s2s^2) \rangle = 0, \quad (2.1.2)$$

где $\Phi_e(1s^2\epsilon s)$ – волновая функция конфигурации $1s^2\epsilon s$ непрерывного спектра. В то же время для атома Li кроме условия (2.1.2) должны выполняться и условия

$$S_{ne} = \langle \Phi_n(1s^2ns) | \Phi_e(1s2s^2) \rangle = 0, \quad (2.1.3)$$

где $\Phi_n(1s^2ns)$ – волновая функция для дискретных уровней конфигураций $1s^2ns$, $n = 2, 3, \dots$.

Интеграл перекрывания (2.1.2) имеет вид

$$S_{ee} \approx \langle \bar{\varphi}_{1s} | \xi_{2s} \rangle [\langle \bar{\varphi}_{1s} | \xi_{1s} \rangle \langle \varphi_{\epsilon s} | \xi_{2s} \rangle - \langle \varphi_{\epsilon s} | \xi_{1s} \rangle \langle \bar{\varphi}_{1s} | \xi_{2s} \rangle], \quad (2.1.4)$$

где $\bar{\varphi}_{1s}$, $\varphi_{\epsilon s}$ – одноэлектронные волновые функции конфигураций $1s^2\epsilon s$; ξ_{1s} и ξ_{2s} – одноэлектронные волновые функции конфигурации $1s2s^2$.

В атоме Li функция $\bar{\varphi}_{1s}$ соответствует основному состоянию иона Li^+ , в ионе He^- – основному состоянию атома He . Условие

$$\langle \bar{\varphi}_{1s} | \xi_{2s} \rangle = 0 \quad (2.1.5)$$

приводит к обращению в нуль интеграла S_{ee} , тем самым выполняются необходимые условия ортогональности для расчета $1s2s^2$ конфигурации в ионе He^- . Учитывая, что уже при $n = 3$ волновая функция φ_{1s} конфигураций $1s^2ns$ практически не отличается от функции $\bar{\varphi}_{1s}$, можно заключить, что при условии (2.1.5) максимальным образом удовлетворяются условия ортогональности (2.1.3) и (2.1.4) волновой функции $\Phi_e(1s2s^2)$ к полным волновым функциям как дискретного, так и непрерывного спектра. В табл. 2.1 приведены результаты вариационных расчетов конфигурации $1s2s^2$ для He^- и Li , выполненных как с условием (2.1.5), так и при отказе от условий ортогональности для полных волновых функций. Одноэлектронные орбитали внутри конфигурации $1s2s^2$ не предполагались ортогональными. Из таблицы следует, что отказ от условий ортогональности приводит к сильному

«проваливанию» уровней энергии как в атоме Li , так и в ионе He^- (энергия оказывается близкой к энергии основного состояния). Учет условий ортогональности полной волновой функции $1s2s^2$ терма к состояниям непрерывного спектра $1s^2\varepsilon s$ дает возможность получать в рамках одноконфигурационного приближения хорошие результаты как для полных энергий, так и для положения уровней.

Таблица 2.1

Полная энергия и положение уровней для конфигурации $1s2s^2$ в Li и He^- и конфигурации $2s^2$ в He и H^- , а.е.

Атом	Состояние	Условия ортогональности	-E, а.е.	Положение уровня, эв	
				ΔE	$\Delta E_{\text{эксп.}}$
Li	$1s2s^2$	$\langle \bar{\varphi}_{1s} \xi_{2s} \rangle = 0$	5.3466	56.40	56.35 [108]
He^-	$1s2s^2$	$\langle \bar{\varphi}_{1s} \xi_{2s} \rangle = 0$	2.1574	18.78	19.35 [109]
Li	$1s2s^2$	Без дополнительных условий	7.3151		
He^-	$1s2s^2$		2.7298		
He	$2s^2$	$\langle \bar{\Psi}_{1s} \chi_{2s} \rangle = 0$	0.7195	57.31	57.82 [110]
H^-	$2s^2$	$\langle \bar{\Psi}_{1s} \chi_{2s} \rangle = 0$	0.1120	10.57	9.59

Следует отметить, что положение уровня в атоме Li рассматривается над основным состоянием $1s^22s$, а в He^- – над основным $1s^2$ -состоянием атома He . Хорошее согласие положения уровня $1s2s^2$ в атоме Li с экспериментальным значением говорит о том, что волновые функции вида (2.1.1) позволяют получить неплохие значения полной энергии, а эффекты корреляции, не учитываемые в одноэлектронном приближении, в данной системе не имеют большого значения. Для двухэлектронного атома He и отрицательного иона H^- волновую функцию возбужденной конфигурации $2s^2$ обозначим через χ_{2s} . Здесь условие ортогональности с хорошей точностью выполняется при наложении условия

$$\langle \bar{\Psi}_{1s} | \chi_{2s} \rangle = 0, \quad (2.1.6)$$

где $\bar{\Psi}_{1s}$ – волновая функция соответствующего иона. И это условие является физически оправданным для расчета $2s^2$ уровня как в атоме гелия, так и в отрицательном ионе водорода.

В настоящем рассмотрении предполагалось, что в конфигурациях $1s^2\epsilon s$ и $1s\epsilon s$ одноэлектронные функции $\bar{\varphi}_{1s}$ и $\bar{\Psi}_{1s}$ являются одноэлектронными функциями соответствующих ионов, т.е. использовалось приближение «замороженного ионного остова». Одноэлектронные функции $\varphi_{\epsilon s}$ в явном виде не входят в изучаемые условия ортогональности. Однако для исследования процесса распада автоионизационного состояния их необходимо вычислять. Это можно сделать используя аналитическое представление [111] либо численное решение.

Отметим и еще один важный результат, нужный для дальнейшего: волновые функции, полученные в виде (2.1.1), дают хорошие значения полной энергии, следовательно, являются довольно точными. Это позволяет использовать их для сопоставления с приближенными функциями, полученными при решении уравнений Хартри – Фока с локальными аппроксимациями обмена.

2.2. Уравнения Хартри – Фока для атомов с локальным обменом в ОХФ- и НХФ-приближениях

Наиболее просто метод ОХФ реализуется для атомов с полностью заполненными оболочками. В этом случае полная волновая функция может быть представлена в виде одного слэтеровского детерминанта, составленного из одноэлектронных функций. При этом все пространственные состояния, характеризующиеся квантовыми числами n, l, m (главное квантовое число, орбитальное, магнитное) оказываются «двукратно занятыми» электронами, имеющими противоположные проекции спина. В этом смысле отличительной чертой метода ОХФ, как отмечалось в гл. 1, является предположение о двукратной занятости пространственных состояний.

С математической точки зрения ограничения, лежащие в основе ОХФ-метода, не являются обязательными. Оставаясь в рамках одно-

электронного подхода на этапе моделирования полной волновой функции, можно предположить, что каждому электрону в системе соответствует своя координатная волновая функция. Это приводит к формулировке, в зависимости от дальнейших предположений, обобщенного одноэлектронного описания (см., например, обзор [112] по этой проблеме).

Казалось бы, обобщенное одноэлектронное приближение позволяет точно описывать физические свойства многоэлектронных систем. Однако все известные обобщения метода Хартри – Фока при последовательной реализации оказываются чрезвычайно сложными, приводят к громоздким и труднообозримым конечным уравнениям, решение которых трудно получить даже с помощью современных ЭВМ.

Основные трудности обобщенного одноэлектронного подхода связаны с необходимостью удовлетворить необходимым требованиям симметрии для полной волновой функции системы. Так, для атома в случае LS -связи она должна быть собственной функцией операторов \hat{L}^2 , \hat{L}_z , \hat{S}^2 , \hat{S}_z . Сложность математической структуры обобщенного одноэлектронного подхода связана с решением именно этого вопроса. Даже в случае замкнутых оболочек, когда полные орбитальный момент и спин системы равны нулю, волновая функция, в отличие от ОХФ метода, выражается уже в виде суммы слэтеровских детерминантов и возникает необходимость использовать неортогональные одноэлектронные радиальные волновые функции для одноэлектронных состояний [14].

Тем не менее, идеи обобщенного одноэлектронного подхода оказываются полезными для описания и для понимания некоторых физических явлений. Среди них важное место занимает эффект спиновой поляризации остова [38]. Физический смысл этого явления заключается в том, что в атомах с отличным от нуля полным спином электроны внутренних оболочек, спин которых скомпенсирован, по-разному взаимодействуют в силу наличия обменных взаимодействий с электронами открытых оболочек, имеющих разные проекции спина. Это означает, что на электроны внутренних оболочек, имеющих одинаковые квантовые числа n , l , m , но разные спины, действуют разные потенциалы. Для s -оболочек, в частности, спиновая поляризация остова

приводит к отличной от нуля спиновой плотности на ядре и определяет контактную часть сверхтонкого взаимодействия.

Таким образом, эффект спиновой поляризации остова является одним из проявлений эффектов корреляции, и его описание связано с выходом за рамки приближения Хартри – Фока. Для учета спиновой поляризации в рамках обобщенного одноэлектронного подхода можно сформулировать упрощенный вариант – неограниченное приближение Хартри – Фока. В этом приближении сохраняются основные черты обобщенного одноэлектронного подхода, т.е. предполагается, что каждому электрону соответствует своя координатная волновая функция, однако при построении полной волновой функции не производится симметризация по спину, так что полная волновая функция атома не является собственной функцией оператора \hat{S}^2 , хотя может быть собственной функцией операторов \hat{L}^2 , \hat{L}_z , \hat{S}_z . Такой подход существенно упрощает математическую сторону дела. В результате для атомов с незаполненной оболочкой волновая функция задается в виде одного слэтеровского детерминанта:

$$\begin{aligned} & \tilde{A} \phi_{1\alpha}(r) \alpha \phi_{1\beta}(r) \beta \phi_{2\alpha}(r) \alpha \phi_{2\beta}(r) \beta \cdots \\ & \phi_{n\alpha}(r) \alpha \phi_{n\beta}(r) \beta \phi_{n+1\alpha}(r) \alpha \cdots \phi_{N\alpha}(r) \alpha. \end{aligned} \quad (2.2.1)$$

Кроме того, мы используем еще одно упрощение уравнений Хартри – Фока – локальные аппроксимации обменно-корреляционного потенциала, которые обсуждались в гл. 1.

Систему уравнений Хартри – Фока с локальными вариантами обменного и корреляционных потенциалов (уравнения Хартри – Фока – Слэтера, ХФС) для неограниченного по спину варианта (метод НХФ) можно записать в виде:

$$\left[-\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} - \frac{2Z}{r} + V_C(r) - V_X^\sigma(r) \right] P_{nl\sigma}(r) = \varepsilon_{nl\sigma} P_{nl\sigma}(r). \quad (2.2.2)$$

Число уравнений в системе (2.2.2) равно числу учитываемых под-оболочек рассматриваемого атома, т.е. числу учитываемых наборов квантовых состояний с числами $\{nl\sigma\}$.

Далее в системе уравнений (2.2.2) Z – заряд ядра; $P_{nl\sigma}(r)$ – радиальные волновые функции, описывающие состояния электронов, находящихся на подоболочке с квантовыми числами $\{nl\sigma\}$, где σ задает проекцию спина на ось z .

Радиальные функции $P_{nl\sigma}(r)$ связаны с обычными радиальными функциями $R_{nl\sigma}(r)$ соотношением

$$P_{nl\sigma}(r) = rR_{nl\sigma}(r)$$

и вводятся для упрощения уравнений. Следующие члены в системе уравнений (2.2.2): $V_C(r)$ – потенциал кулоновского взаимодействия электронов

$$V_C(r) = 2 \left[\frac{1}{r} \int_0^r dr' \rho(r') + \int_r^\infty \frac{dr'}{r'} \rho(r') \right]; \quad (2.2.3)$$

$V_X(r)$ – потенциал обменного взаимодействия электронов. В методе X_α его можно представить в виде

$$V_{X\alpha}^\sigma = 6\alpha \left(\frac{3}{4\pi} \rho^\sigma(\bar{r}) \right)^{1/3} \quad (2.2.4)$$

В формулах (2.2.3, 2.2.4) $\rho(r)$ и $\rho^\sigma(r)$ – полная и спиновая плотность электронов, которые можно записать как

$$\rho(r) = \frac{1}{4\pi} \sum_{i\sigma} \bar{n}_{i\sigma} |R_{i\sigma}(r)|^2, \quad (2.2.5)$$

$$\rho^\sigma(r) = \frac{1}{4\pi} \sum_i \bar{n}_{i\sigma} |R_{i\sigma}(r)|^2. \quad (2.2.6)$$

Здесь $\bar{n}_{i\sigma}$ – числа заполнения подоболочек с разными проекциями спина. Соответственно полная плотность электронов

$$\rho(r) = \rho^\uparrow(r) + \rho^\downarrow(r). \quad (2.2.7)$$

Для решения системы уравнений (2.2.2) в применении к много-электронным атомам необходимо использовать численные методы. Нами разработана программа численного решения системы уравнений (2.2.2). Решение находится методом самосогласования. Расчет может быть проведен для любого атома периодической системы как в ОХФ-, так и в НХФ-приближении.

2.3. Расчет атомов периодической системы в ОХФ-приближении

Нами были использованы следующие модели обменно-корреляционного потенциала.

1. *Обменный потенциал Слэтера с поправкой Латтера (обмен Германа – Скиллмена)* [25, 71]. Поправка Латтера введена в потенциал потому, что слэтеровский обменный потенциал преувеличивает роль обмена на больших расстояниях от ядра. Поэтому в работе [114] было предложено на расстояниях от ядра, больших, чем некоторое значение r_0 , заменить полный потенциал атома его асимптотическим значением:

$$V_{xhs} = \begin{cases} \frac{-2Z}{r} + 2V_c(r) - 2V_{xs}(r), & r \leq r_0, \\ -\frac{2(Z - N + 1)}{r}, & r > r_0. \end{cases} \quad (2.3.1)$$

2. *Обменный потенциал Слэтера* [26]:

$$V_{xs} = 3 \left(\frac{3}{8\pi} \rho(\bar{r}) \right)^{1/3}. \quad (2.3.2)$$

3. *Обменный потенциал Гашипара – Кона – Шэма* [69, 70]:

$$V_{xgks} = 2 \left(\frac{3}{8\pi} \rho(\bar{r}) \right)^{1/3} = \frac{2}{3} V_{xs}. \quad (2.3.3)$$

4. *Обменный потенциал* $V_{X\alpha}$ с параметром $\alpha = \alpha_{HF}$, определенным по полной энергии атома Li в приближении Хартри – Фока [73]:

$$V_{X\alpha} = \alpha V_{XS} = 3\alpha \left(\frac{3}{8\pi} \rho(\bar{r}) \right)^{1/3}. \quad (2.3.4)$$

5. *Обменный потенциал Гуннарсона – Лундквиста* (с учетом спиновой поляризации) [79]:

$$V_{XGL}^{\sigma} = 2 \left(\frac{3}{8\pi} \rho(\bar{r}) \right)^{1/3} \left(\beta \pm \frac{1}{3} \frac{\delta\zeta}{1 \pm \gamma\zeta} \right), \quad (2.3.5)$$

где знаки (\pm) в формуле (2.3.5) соответствуют проекциям спина

$$\sigma = \pm 1/2,$$

$$\gamma = 0,297,$$

$$\beta = 1 + 0,0545r_s \ln \left(1 + \frac{11,4}{r_s} \right),$$

$$\delta = 1 - 0,036r_s + \frac{1,36r_s}{1 + 10r_s},$$

$$r_s = \left(\frac{3}{4\pi} \frac{1}{\rho(r)} \right)^{1/3},$$

$$\zeta = \frac{\rho^{\uparrow}(r) - \rho^{\downarrow}(r)}{\rho(r)}.$$

6. *Обменный потенциал Недина – Лундквиста* [76, 77]:

$$V_{XHL} = \alpha(r_s) V_{XS}, \quad (2.3.6)$$

где

$$\alpha^{HL}(r_s) = \frac{2}{3} + 0,0211r_s \ln \left(1 + \frac{24,3}{r_s} \right).$$

Таблица 2.2

Уровни энергии атомов второго периода Периодической системы Д.И. Менделеева, Ру

Атом	nI	Расчет с V_{XIS}	Расчет с V_{XS}	Расчет с V_{XGKS}	Расчет с V_{Xa}	Расчет с V_{XGL}	Расчет с V_{XHL}	Литературные данные
Li	1 0	4,3978	4,3645	3,6410	3,8823	4,1628	3,7578	3,7571 [115] 4,96 [21]
	2 0	0,4038	0,2564	0,1580	0,1896	0,2830	0,2173	0,2110 [115] 0,393 [21]
Be	1 0	8,6978	8,5871	7,5855	7,8828	8,2709	7,7111	7,7128 [115] 9,46 [21]
	2 0	0,6011	0,5130	0,3400	0,3895	0,5226	0,4182	0,4114 [115] 0,619 [21]
B	1 0	14,3725	14,2409	13,0041	13,3613	13,8178	13,1261	13,1286 [115] 15,4 [21]
	2 0	0,9239	0,8386	0,6107	0,6735	0,8300	0,6958	0,6894 [115] 0,989 [21]
C	2 1	0,4898	0,3867	0,2000	0,2503	0,3917	0,2797	0,2732 [115] 0,620 [21]
	1 0	21,3792	21,2406	19,7676	20,1681	20,7129	19,8925	19,8954 [115] 22,6 [21] ^a
C	2 0	1,2895	1,2023	0,9147	0,9893	1,1736	1,0079	1,0016 [115] 1,41 [21] ^a
	2 1	0,6605	0,5586	0,3158	0,3777	0,5459	0,4047	0,3983 [115] 0,867 [22] ^a
N	1 0	29,7374	29,5953	27,8907	28,3184	28,9662	28,0200	28,0235 [115] 31,3 [22] ^a
	2 0	1,6960	1,6068	1,2575	1,3412	1,5567	1,3581	1,3523 [115] 1,89 [21] ^a
2 1	0,8446	0,7421	0,4419	0,5127	0,7102	0,5387	0,5325 [115] 1,14 [21] ^a	

Окончание табл. 2.2

Атом	n l	Расчет с V_{MIS}	Расчет с V_{XS}	Расчет с V_{XGKS}	Расчет с $V_{\chi\alpha}$	Расчет с V_{XGL}	Расчет с V_{XHL}	Литературные данные
O	1 0	39,4562	39,3119	37,3809	37,8233	38,5834	37,5128	37,5164 [115] 41,3 [21] ^a
	2 0	2,1443	2,0532	1,6411	1,7314	1,9804	1,7480	1,7426 [115] 2,49 [21] ^a
	2 1	1,0412	0,9377	0,5790	0,6564	0,8852	0,6824	0,6767 [115] 1,26 [21] ^a
F	1 0	50,5401	50,3941	48,2390	48,6874	49,5681	48,3744	48,3781 [115] 52,8 [21] ^a
	2 0	2,6349	2,5420	2,0658	2,1606	2,4456	2,1786	2,1737 [115] 3,15 [21] ^a
	2 1	1,2502	1,1454	0,7270	0,8092	1,0712	0,8364	0,8312 [115] 1,46 [21] ^a
Ne	1 0	62,9913	62,8438	60,4708	60,9176	61,9206	60,6071	60,6117 [115] 65,5 [21] ^a
	2 0	3,1680	3,0734	2,5341	2,6301	2,9521	2,6501	2,6456 [115] 3,86 [21] ^a
	2 1	1,4712	1,3652	0,8881	0,9717	1,2682	1,0009	0,9960 [115] 1,70 [21] ^a

^a Приведены энергии основного термина атомов.

Таблица 2.3

Уровни энергии атомов первого переходного ряда, Ru

Атом	n l	Расчет с V_{HIS}	Расчет с V_{XS}	Расчет с V_{XGKS}	Расчет с V_{Xca}	Расчет с V_{XGL}	Расчет с V_{XHL}	[115]
Sc	1 0	326,3062	326,2444	320,2030	321,1296	323,6860	320,3528	320,3828
	2 0	35,9755	35,9146	34,2922	34,5362	35,3123	34,4099	34,4128
	2 1	30,1325	30,0716	28,3564	28,6139	29,4283	28,4762	28,4801
	3 0	4,4319	4,3732	3,8824	3,9527	4,2581	3,9803	3,9766
	3 1	2,8842	2,8262	2,3737	2,4381	2,7267	2,4702	2,4662
	3 2	0,5316	0,4779	0,1799	0,2198	0,4378	0,2674	0,2620
	4 0	0,4311	0,3741	0,2512	0,2686	0,3976	0,3197	0,3128
	4 1	360,7768	360,7148	354,3770	355,3218	358,0254	354,5273	354,5532
Ti	2 0	40,5248	40,4653	38,7946	39,0387	39,8390	38,9107	38,9158
	2 1	34,2839	34,2241	32,4454	32,7050	33,5506	32,5641	32,5706
	3 0	4,9829	4,9242	4,4214	4,4913	4,8031	4,5197	4,5160
	3 1	3,2777	3,2194	2,7526	2,8172	3,1133	2,8498	2,8458
	3 2	0,6294	0,5748	0,2550	0,2972	0,5270	0,3453	0,3400
	4 0	0,4582	0,3990	0,2703	0,2882	0,4218	0,3411	0,3342
	4 1	396,9621	396,8850	390,2816	391,2437	394,0759	390,4326	390,448
	4 2	45,2936	45,2296	43,5121	43,7579	44,5818	43,6283	43,6306
V	2 1	38,6511	38,5859	36,7483	37,0111	37,8856	36,8670	36,8702
	3 0	5,5387	5,4790	4,9580	5,0286	5,3506	5,0575	5,0538
	3 1	3,6722	3,6129	3,1263	3,1920	3,4989	3,2249	3,2210
	3 2	0,7198	0,6639	0,3214	0,3658	0,6083	0,4144	0,4092
	4 0	0,4824	0,4210	0,2862	0,3044	0,4427	0,3588	0,3518
	4 1	434,8630	434,7901	427,8932	428,8572	431,8410	428,0451	427,7622
	2 0	50,2871	50,2239	48,4493	48,6933	49,5477	48,5661	48,2268
	2 1	43,2388	43,1747	41,2668	41,5291	42,4398	41,3864	41,0524
Cr	3 0	6,1044	6,0438	5,5007	5,5715	5,9063	5,6020	5,2980
	3 1	4,0721	4,0119	3,5023	3,5684	3,8886	3,6028	3,3084

Продолжение табл. 2.3

Атом	n l	Расчет с V_{XHS}	Расчет с V_{XS}	Расчет с V_{XGKS}	Расчет с V_{Xca}	Расчет с V_{XGL}	Расчет с V_{XHL}	[115]
Cr	3 2	0,8054	0,7482	0,3829	0,4285	0,6842	0,4781	0,2362
	4 0	0,5047	0,4410	0,3003	0,3186	0,4617	0,3747	0,3008
	1 0	474,4851	474,4107	467,2260	468,2147	471,3472	467,3782	467,3938
	2 0	55,5099	55,4457	53,6143	53,8622	54,7473	53,7312	53,7332
Mn	2 1	48,0521	47,9869	46,0098	46,2774	47,2254	46,1295	46,1324
	3 0	6,6822	6,6204	6,0542	6,1268	6,4737	6,1568	6,1532
	3 1	4,4795	4,4180	3,8846	3,9529	4,2854	3,9866	3,9828
	3 2	0,8874	0,8286	0,4406	0,4885	0,7560	0,5380	0,5332
	4 0	0,5258	0,4598	0,3133	0,3322	0,4791	0,3892	0,3822
	1 0	515,8267	515,7377	508,2820	509,2817	512,5620	508,4353	508,451
	2 0	60,9635	60,8951	59,0107	59,2589	60,1750	59,1280	59,1296
	2 1	53,0919	53,0215	50,9803	51,2496	52,2341	51,1008	51,1034
Fe	3 0	7,2736	7,2105	6,6208	6,6942	7,0543	6,7249	6,7212
	3 1	4,8955	4,8327	4,2753	4,3445	4,6904	4,3789	4,3750
	3 2	0,9662	0,9062	0,4956	0,5451	0,8248	0,5949	0,5900
	4 0	0,5458	0,4778	0,3257	0,3447	0,4957	0,4029	0,3958
	1 0	558,8932	558,8172	551,0588	552,0706	555,4992	551,2177	551,2332
	2 0	66,6508	66,5854	64,6388	64,8880	65,8360	64,7576	64,7594
	2 1	58,3611	58,2948	56,1791	56,4506	57,4720	56,3013	56,304
	3 0	7,8797	7,8157	7,2013	7,2757	7,6497	7,3070	7,3036
Co	3 1	5,3211	5,2570	4,6749	4,7452	5,1051	4,7801	4,7764
	3 2	1,0425	0,9810	0,5482	0,5989	0,8914	0,6492	0,6446
	4 0	0,5650	0,4946	0,3375	0,3566	0,5115	0,4159	0,4088

Окончание табл. 2.3

Атом	n1	Расчет с V_{XHS}	Расчет с V_{XS}	Расчет с V_{XGKS}	Расчет с V_{Xa}	Расчет с V_{XGL}	Расчет с V_{XHL}	[115]
Ni	1 0	603,6868	603,6179	595,5734	596,5870	600,1631	595,7247	595,7416
	2 0	72,5738	72,5093	70,5046	70,7527	71,7315	70,6225	70,6242
	2 1	63,8623	63,7974	61,6127	61,8832	62,9408	61,7332	61,736
	3 0	8,5017	8,4366	7,7976	7,8728	8,2604	7,9049	7,9014
	3 1	5,7573	5,6923	5,0851	5,1564	5,5299	5,1919	5,1882
	3 2	1,1166	1,0537	0,5990	0,6510	0,9555	0,7019	0,6972
	4 0	0,5836	0,5110	0,3489	0,3681	0,5268	0,4285	0,4214
Cu	1 0	649,6782	649,6065		645,9017	646,0644		641,577
	2 0	78,1606	78,0885		77,2116	77,3370		76,2826
	2 1	69,0273	68,9552		68,9915	68,9534		66,9624
	3 0	8,6386	8,5667		8,3053	8,5668		8,1148
	3 1	5,7126	5,6412		5,3953	5,6412		5,2184
	3 2	0,7466	0,6775		0,4997	0,6120		0,4044
	4 0	0,5097	0,4002		0,3422	0,4284		0,3440
Zn	1 0	698,4423	698,3745	689,7710	690,7963	694,6556	689,9200	689,9394
	2 0	85,1261	85,0601	82,9422	83,1900	84,2284	83,0599	83,0626
	2 1	75,5576	75,4916	73,1732	73,4447	74,5709	73,2934	73,2974
	3 0	9,7948	9,7270	9,0398	9,1162	9,5308	9,1489	9,1460
	3 1	6,6624	6,5948	5,9390	6,0117	6,4122	6,0477	6,0446
	3 2	1,2597	1,1938	0,6964	0,7503	1,0788	0,8018	0,7978
	4 0	0,6192	0,5424	0,3707	0,3900	0,5559	0,4523	0,4454

Таблица 2.4

Среднее значение $\langle r^2 \rangle$ для валентных электронов в атомах, а.е.

Атом	$\langle r^2 \rangle$	[116]
1	2	3
<i>Li</i>	16.74 15.26 20.52 18.41 15.81 18.33	17.74
<i>Be</i>	8.28 6.98 8.71 8.12 7.34 8.24	8.426
<i>B</i>	6.71 5.24 7.53 6.67 5.64 6.78	6.146
<i>C</i>	3.96 3.36 4.50 4.11 3.62 4.22	3.890
<i>N</i>	2.66 2.36 3.04 2.83 2.54 2.91	2.707
<i>O</i>	1.93 1.76 2.20 2.08 1.89 2.13	2.001
<i>F</i>	1.47 1.37 1.68	1.544

Окончание табл. 2.4

1	2	3
<i>F</i>	1.60 1.46 1.64	
<i>Ne</i>	1.17 1.10 1.33 1.28 1.17 1.30	1.228
<i>Sc</i>	16.21 13.82 16.75 16.25 14.30 15.78	18.07

Для интегрирования дифференциального уравнения (2.2.2) использован метод Нумерова, так как он экономичен и не требует для реализации большого объема вычислений.

В рамках изложенного выше метода Хартри – Фока с локальными аппроксимациями обмена (2.3.1–2.3.6) проведены расчеты уровней энергии и волновых функций для основного состояния атомов Периодической системы до $Z = 101$. На данном этапе не были учтены мультипольные члены разложения потенциала, эффекты спиновой поляризации и релятивистские эффекты. Таким образом, не учитывалось расщепление уровней основной конфигурации атомов на термы и тонкая структура.

В табл. 2.3 и 2.4 приведены результаты расчетов уровней энергии атомов второго периода (*Li – Ne*) и первого переходного ряда (*Sc – Zn*). Сравнительный анализ полученных результатов с литературными данными (табл. 2.3) показывает, что уровни энергии, рассчитанные с локальным потенциалом (2.3.1), лучше согласуются с результатами расчетов в методе Хартри – Фока с полным обменным потенциалом [21]. Отметим, что уровни энергии, рассчитанные с локальным потенциалом (2.3.6), практически совпадают с данными работы [115], полученными в рамках этой же модели (см. табл. 2.3 и 2.4), что свидетельствует о хорошем качестве разработанной программы расчетов.

Представляет также интерес исследование влияния вида локального обменного потенциала на атомные волновые функции.

Таблица 2.5

Квадрупольные моменты $Q_{zz}(L, M_L = L)$ атомов в основном состоянии, а.е.

Атом	Квадрупольный момент [*]	Литературные данные
<i>C</i>	-0.751 -0.672 -0.792 -0.792 -0.844 -0.822	-0,71 [117]
<i>O</i>	0.386 0.352 0.386 0.386 0.377 0.426	0,501 [117]
<i>F</i>	-0.294 -0.273 -0.294 -0.294 -0.292 -0.327	-0,363 [117]
<i>Si</i>	-1.795 -1.528 -1.795 -1.795 -1.625 -1.876	-1,648 [117]
<i>S</i>	0.951 0.879 0.951 0.951 0.930 1.036	1,126 [117]
<i>Cl</i>	-0.751 -0.707 -0.751 -0.751 -0.746 -0.822	-0,851 [117]
<i>Br</i>	-0.963 -0.909 -0.963 -0.963 -0.955 -0.956	-1,093 [118]

* В строках колонки последовательно приведены квадрупольные моменты атомов для обменных потенциалов (1) – (6) соответственно.

В табл. 2.5 приведены значения величин $\langle r^2 \rangle$ для атомов второго периода и первого переходного $\langle r^2 \rangle$ ряда Периодической системы. Из этой таблицы видно, что значения $\langle r^2 \rangle$, рассчитанные со всеми вариантами обмена, близки между собой и хорошо согласуются с данными хартри-фоковских расчетов [21]. Этот же вывод следует из анализа расчетов квадрупольных моментов атомов, приведенных в табл. 2.6.

2.4. Изучение эффектов обмена на атоме *Li*

В данной главе мы проведем исследование обменно-корреляционных потенциалов на примере атома *Li*. Атом *Li* представляет собой сравнительно простую систему, что делает его удобным объектом для разработки теоретических методов, позволяющих трактовать эффекты обмена, корреляции, тонких и сверхтонких взаимодействий, спектров возбужденных и автоионизационных состояний [15–17, 119–124]. Несмотря на простоту трехэлектронной системы, рассмотрение лития и литиеподобных ионов позволяет получить ответы и на некоторые принципиальные вопросы – о применимости тех или иных приближений, о точности и адекватности используемых моделей. Литий может служить и простым примером атома с незаполненной (открытой) оболочкой *2s*-электронов, и применение неограниченного метода Хартри – Фока здесь вполне оправданно.

В теоретическом исследовании электронных спектров молекул, кластеров и кристаллов проблема выбора локального варианта обменно-корреляционного потенциала имеет большое значение, и ей посвящено большое число работ. По-видимому, нельзя предложить некий априорный критерий «правильности» обменного потенциала. Поэтому важную роль играет сравнение результатов расчета различных физических характеристик одного объекта, полученных с разными вариантами обмена, сравнение с данными, полученными другими методами и с экспериментом.

По волновым функциям, полученным при решении уравнений (2.3.6), рассчитаны некоторые одноэлектронные характеристики ато-

ма: одноэлектронные параметры энергии $\varepsilon_{nl\sigma}$, средние значения од-
ноэлектронных интегралов $\langle r^k \rangle$, при $k = -2, -1, 1, 2$

$$\langle r^k \rangle = \langle i | r^k | i \rangle. \quad (2.4.1)$$

В табл. 2.6 приведены результаты расчета некоторых атомных па-
раметров – матричных элементов одноэлектронных матричных эле-
ментов: оператора кинетической энергии электрона

$$E_i^k = \langle i | -\frac{1}{2} \Delta | i \rangle, \quad (2.4.2)$$

оператора потенциальной энергии электрона в поле ядра

$$E_i^p = \langle i | -\frac{Z}{r} | i \rangle, \quad (2.4.3)$$

которые составляют аддитивную часть гамильтониана

$$\varepsilon_i^{ad} = \langle i | -\frac{1}{2} \Delta - \frac{Z}{r} | i \rangle, \quad (2.4.4)$$

а также оператора электростатического взаимодействия электронов

$$F^k(i, j) = \iint dr_1 dr_2 r_1^2 r_2^2 R_i^2(r_1) \frac{r_1^k}{r_1^{k+1}} R_j^2(r_2), \quad (2.4.5)$$

где $r_<$ и $r_>$ обозначают меньшую и большую из величин r_1 и r_2 соот-
ветственно. Это позволяет получить компоненты полной энергии –
кинетическую энергию

$$E^k = \sum_i \varepsilon_i^k;$$

энергию притяжения электронов к ядру

$$E^p = \sum_i \varepsilon_i^p.$$

Таблица 2.6

Одноэлектронные параметры энергии, контактный член константы сверхтонкого взаимодействия χ , полная энергия атома Li , вычисленные с некоторыми вариантами локального обмена в ОХФ-приближении, а.е.

	V_{XHS}	V_{XS}	$V_{X\epsilon}$	V_{XGKS}	V_{XHL}	V_{XGL}	Эксперимент	
$-\epsilon_{1s}$	2.1991	2.1823	1.9413	1.8207	1.8788	1.8914		
$-\epsilon_{2s}$	0.2019	0.1282	0.0948	0.0790	0.1086	0.1099		
$\rho_{1s}(0)$	7.3465	7.3478	6.8719	6.6310	6.6666	6.6507		
$\rho_{2s}(0)$	0.2153	0.2493	0.2129	0.1949	0.2141	0.2071		
χ	2.7060	3.1332	2.6749	2.4434	2.6907	2.6025		2.906 [124]
E^t	-7.2262	-7.1515	-6.8414	-6.6812	-6.7701	-6.7500		-7.4780 [18]

Работа по изучению локальных аппроксимаций обменных и обменно-корреляционных потенциалов представляет большой интерес для развития теории электронных состояний в молекулах, кластерах, наноструктурах и кристаллах. Поэтому наряду с точными расчетами полной энергии мы провели приближенные, основанные на методе функционала электронной плотности.

Выражение для полной энергии атома в методе функционала электронной плотности записывается в виде

$$E_t = \sum_{nl\sigma} n_{nl\sigma} \epsilon_{nl\sigma} - \frac{1}{2} \int \rho(r) V_C(r) dr + \frac{1}{2} \sum_{\sigma} \int \rho^{\sigma} V_X^{\sigma}(r) dr, \quad (2.4.6)$$

а компоненты полной энергии можно записать в виде

$$E_C = \int \rho(r) V_C(r) dr - \quad (2.4.7)$$

энергия кулоновского взаимодействия электронов;

$$E_X = \frac{1}{2} \sum_{\sigma} \int \rho^{\sigma} V_X^{\sigma}(r) dr - \quad (2.4.8)$$

энергия обменного взаимодействия.

Одно из проявлений эффекта спиновой поляризации остова связано с поведением волновой функции вблизи ядра. Для s -электронов разность спиновых плотностей вблизи ядра определяет контактное взаимодействие и проявляется в тех случаях, когда спин ядра отличен

от нуля. Этот член называется контактным членом константы сверхтонкого взаимодействия. Нами рассчитаны величины вкладов на ядре от одноэлектронных функций

$$\rho_{nsg}(0) = \frac{1}{4\pi} R_{nsg}^2(0), \quad (2.4.9)$$

а также значения константы сверхтонкого взаимодействия

$$\chi = \frac{4\pi}{2S} \sum_{ns} (\rho_{ns}^{\uparrow}(0) - \rho_{ns}^{\downarrow}(0)) \quad (2.4.10)$$

в разных вариантах обмена в ОХФ-приближении. Эти данные приведены в табл. 2.6.

Для оценки эффективности используемых приближений и определения «качества» полученных волновых функций необходимо провести сравнение рассчитанных величин с данными, полученными другими методами, и с экспериментом. Мы провели сопоставление с результатами, полученными в базисе аналитических водородоподобных орбиталей [18]. Поскольку для анализа требуется хорошая точность расчетов, мы использовали расширенный базис путем увеличения числа варьируемых экспонент и линейных параметров.

В табл. 2.7 приведены результаты расчета некоторых атомных параметров – матричных элементов одноэлектронных матричных элементов: оператора кинетической энергии электрона $E_i^k = \langle i | -\frac{1}{2}\Delta | i \rangle$, оператора потенциальной энергии электрона в поле ядра $E_i^p = \langle i | -\frac{Z}{r} | i \rangle$, а также оператора электростатического взаимодействия электронов $F^k(i, j)$ (2.4.5). В последнем столбце табл. 2.7 приведены для сравнения результаты расчета этих параметров в базисе аналитических орбиталей водородоподобного типа.

Вариационные параметры волновых функций определялись из условия минимума функционала полной энергии атома, рассчитанного в приближении Хартри – Фока.

В табл. 2.8 содержатся данные по расчету некоторых атомных параметров в методе НХФ.

Таблица 2.7

Некоторые матричные элементы операторов гамильтониана атома Li , вычисленные по приближенным волновым функциям, полученным при решении системы (2.2.2) в ОХФ-приближении и в приближении Хартри – Фока в базисе аналитических орбиталей, а.е.

	V_{XHS}	V_{XS}	$V_{X\alpha}$	V_{XGKS}	V_{XGL}	V_{XHL}	V_{XHF}
E_{1s}^k	3.8296	3.8311	3.5993	3.4809	3.4993	3.4908	3.6114
$E_{1s}^k + E_{1s}^p$	-4.4645	-4.4648	-4.4371	-4.4192	-4.4225	-4.4210	-4.4431
E_{2s}^k	0.2428	0.2764	0.2339	0.2130	0.2347	0.2269	
$E_{2s}^k + E_{2s}^p$	-0.8520	-0.8804	-0.8312	-0.8035	-0.8291	-0.8204	
$F^0(1s, 1s)$	1.6991	1.6998	1.6391	1.6072	1.6125	1.6100	1.6499
$F^0(1s, 1s)$	0.2415	0.2528	0.2318	0.2205	0.2314	0.2278	0.2366

Таблица 2.8

Одноэлектронные параметры энергии, контактный член константы сверхтонкого взаимодействия χ , полная энергия атома Li , вычисленные с некоторыми вариантами локального обмена в НХФ-приближении, а.е.

	Вариант обменного потенциала				Эксперимент
	V_{XHS}	V_{XS}	$V_{X\alpha}$	V_{XGKS}	
$-\epsilon_{1s\alpha}$	2.2038	2.1742	1.9337	1.8136	
$-\epsilon_{1s\beta}$	2.1921	2.1582	1.9226	1.8047	
$-\epsilon_{2s\alpha}$	0.2026	0.1673	0.1218	0.1004	
$\rho_{1s\alpha}(0)$	7.3533	7.3396	6.8650	6.6254	
$\rho_{1s\beta}(0)$	7.3346	7.3539	6.8760	6.6346	
$\rho_{2s\alpha}(0)$	0.2198	0.2757	0.2322	0.2108	
χ	3.0232	3.2858	2.7802	2.5333	
E'	-7.2083	-7.1683	-6.8542	-6.6918	-7.4780 [123]

Все вышеприведенные данные позволяют провести учет роли обменных эффектов и корреляционных поправок в дальнейших исследованиях физических характеристик атомно-молекулярных систем.

2.5. Расчет энергетических уровней иона Fe^{3+} для конфигурации $3d^5$ с учетом спиновой поляризации $3d$ -электронов

Ионы железа входят в состав многих природных материалов [125]. Особый интерес в настоящее время представляют магнитные свойства комплексов порфиринов с железом в связи с большой биологической значимостью гемоглобина и его производных. Измерения магнитной восприимчивости гема (Fe-протопорфирина) указывают на наличие четырех неспаренных электронов, как у свободного иона Fe^{2+} , а у гемина (FeCl-протопорфирина) и ферригемоглобинов – на наличие 5 неспаренных электронов, как у свободного иона Fe^{3+} . Таким образом, оболочка $3d$ -электронов железа в комплексных соединениях устойчива и сохраняется, что и позволяет иону Fe^{3+} проявлять свои индивидуальные свойства, несмотря на окружение [126 – 128]. На этом основании прежде чем рассматривать железо в комплексах, рассчитаем энергетические уровни свободного иона железа. Для расчета энергетических уровней иона Fe^{3+} необходимо вычислить следующие интегралы:

$$I = \sum_k a^k F^k, \quad (2.5.1)$$

где

$$F^k(3d, 3d) = e^2 \int \frac{r_{<}^k}{r_{>}^{k+1}} R_{3d}^2(r_1) R_{3d}^2(r_2) r_1^2 dr_1 r_2 dr_2. \quad (2.5.2)$$

Здесь основная задача сводится к расчету интегралов Слэтера $F^k(3d, 3d)$, так как интегралы по угловым переменным вычисляются аналитически. Нами был проведен расчет иона Fe^{3+} в приближении Хартри – Фока – Слэтера. Система уравнений (2.2.2) решалась с потенциалом Гуннарсона – Лундквиста в двух вариантах:

а) без учета спиновой поляризации – для конфигурации $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5$;

б) с учетом спиновой поляризации – для конфигурации

$$1s\alpha^1 1s\beta^1 2s\alpha^1 2s\beta^1 2p\alpha^3 2p\beta^3 3s\alpha^1 3s\beta^1 2p\alpha^3 2p\beta^3 3d\alpha^5.$$

Интегралы Слэтера F^0 , F^2 , F^4 для $3d$ -электронов были рассчитаны численно, и было получено:

а) без учета спиновой поляризации $F^0 = 0.971112$, $F^2 = 0.457055$, $F^4 = 0.285879$;

б) с учетом спиновой поляризации $F^0 = 0.934124$, $F^2 = 0.435639$, $F^4 = 0.271662$.

Чтобы избавиться от дробных коэффициентов, согласно Рака [129] введем вспомогательные параметры:

$$A = F^0 - F^4/9, B = (9F^2 - 5F^4)/441, C = (5F^4)/63.$$

Тогда выражения для термов конфигурации d^5 примут вид:

$$E(^6S) = 10A - 35B,$$

$$E(^4G) = 10A - 25B + 5C,$$

$$E(^4F) = 10A - 13B + 7C,$$

$$E(^4D) = 10A - 18B + 5C,$$

$$E(^4P) = 10A - 28B + 7C,$$

$$E(^2I) = 10A - 24B + 8C,$$

$$E(^2H) = 10A - 22B + 10C,$$

$$E(^2G) = 10A - 13B + 8C,$$

$$E(^2G') = 10A + 3B + 10C,$$

$$E(^2F) = 10A - 9B + 8C,$$

$$E(^2F') = 10A - 25B + 10C,$$

$$E(^2D') = 10A - 4B + 10C,$$

$$E(^2D) = 10A - 3B + 11C \pm 3(57B^2 + 2B^*C + C^2)^{1/2},$$

$$E(^2P) = 10A - 20B + 10C,$$

$$E(^2S) = 10A - 3B + 8C.$$

Таблица 2.9

Уровни энергии иона Fe^{3+} для конфигурации $3d^5$, рассчитанные в приближении Харгри – Фока с локальным вариантом обменно-корреляционного потенциала Гуннарсона – Лундквиста без учета спиновой поляризации $3d$ -электронов

Терм	$E, \text{ а. е.}$	$E, \text{ см}^{-1}$	$E, \text{ см}^{-1}$	$E, \text{ см}^{-1} [130]$
6S	9,180533	2014852	0	
4G	9,354841	2053107	38255,38	32300
4F	9,473255	2079095	64243,77	52800
4D	9,397446	2062457	47605,84	38900
4P	9,381959	2059059	44207,06	35400
2I	9,428994	2069381	54529,7	47000
2H	9,486544	2082012	67160,28	56200
2G	9,495944	2084075	69223,29	57600
${}^2G'$	9,638704	2115406	100554,8	–
2F	9,520290	2089418	74566,41	–
${}^2F''$	9,468285	2078004	63152,94	–
${}^2D'$	9,596099	2106056	91204,34	–
${}^2D''$	9,629228	2113327	98475,15	–
2P	9,742173	2138115	123263,1	–
2S	9,556808	2097433	82581,1	66700

Таблица 2.10

Уровни энергии Fe^{2+} для конфигурации d^5 , рассчитанные в приближении Хартри – Фока с локальным вариантом обменно-корреляционного потенциала Гуннарсона – Лундквиста при учете спиновой поляризации $3d$ -электронов

Терм	E, а.е.	E, см ⁻¹	E, см ⁻¹	E, см ⁻¹ [130]
⁶ S	8,836025	1939242	0	
⁴ G	9,001933	1975654	36411,75	32300
⁴ F	9,114780	2000421	61178,33	52800
⁴ D	9,042606	1984581	45338,39	38900
⁴ P	9,027622	1981292	42049,79	35400
² I	9,072425	1991125	51882,61	47000
² H	9,127167	2003139	63896,84	56200
² G	9,136340	2005153	65910,21	57600
² G'	9,272430	2035020	95777,73	–
² F	9,159582	2010254	71011,15	–
² F'	9,109735	1999314	60071,13	–
² D	9,231756	2026093	86851,08	–
² D'	9,263087	2031232	91989,14	–
² P	9,371209	2056699	117456,7	–
² S	9,194446	2017905	78662,56	66700

Нижний терм для данной конфигурации – 6S , и от него отсчитывается положение всех уровней конфигурации $3d^5$. В табл. 2.9 и 2.10 приведены результаты расчетов уровней энергий иона Fe^{3+} этой конфигурации, в случае когда волновые функции для вычисления интегралов Слэтера (2.5.2) были получены при решении системы уравнений (2.2.2) с обменным потенциалом Гуннарсона – Лундквиста. Несмотря на простое приближение, полученные уровни энергии качественно согласуются с данными базы данных NIST [130] (погрешность составляет несколько тысяч обратных сантиметров). Расхождение может быть устранено как при решении уравнений для атома, помещенного в молекулу или кристалл [67], так и при выходе за рамки одноэлектронного подхода, что мы и будем делать в дальнейшем.

Переходы между уровнями одной конфигурации в дипольном приближении запрещены по четности, поэтому они имеют малые интенсивности и их трудно наблюдать в экспериментах на свободных атомах. Однако когда такие атомы находятся в кристалле или молекуле, запрет по четности снимается нечетной составляющей кристаллического поля или молекулярным полем и переходы становятся разрешенными. Анализируя теоретическую и экспериментальную схемы уровней, можно определить, какие уровни должны наблюдаться в эксперименте.

2.6. Результаты и выводы

1. Разработаны программы расчета атомов в базе аналитических водородоподобных орбиталей как в методе Хартри – Фока, так и в рамках обобщенного одноэлектронного приближения для учета корреляции. В данных методах можно проводить расчеты атомных характеристик для легких и средних атомов Периодической системы.

2. Разработана эффективная программа численного решения системы уравнений Хартри – Фока с локальным обменом, которая позволяет провести расчет для любого атома Периодической системы с разными вариантами обменно-корреляционных потенциалов.

3. Проведен расчет атомов от водорода до олова ($Z = 50$) с шестью вариантами обменного потенциала (2.6.1–2.6.6). Это позволяет вы-

брать оптимальный вариант обмена для расчета атома и использования атомных волновых функций в качестве базиса в молекулярно-кластерных и зонных расчетах кристаллов.

4. Из шести вариантов обменно-корреляционных потенциалов, рассмотренных нами, мы остановили свой выбор на обменно-корреляционный потенциал Гуннарсона – Лундквиста. Он позволяет получить хорошее значение плотности электронов, волновых функций, одноэлектронных параметров энергии и других характеристик атомов (например, возбужденных состояний) для использования в молекулярно-кластерных расчетах и в исследовании электронных состояний магнитных кристаллов.

5. Впервые проведены расчеты волновых функций атомов Периодической системы от водорода до менделеевия ($Z = 101$) с обменно-корреляционным потенциалом Гуннарсона – Лундквиста. На основе проведенных расчетов сформирована атомная база данных для этих атомов Периодической системы [35], в которой содержатся сведения о волновых функциях, уровнях энергии, квадрупольных моментах.

6. Показано, что приближенные варианты обменно-корреляционных потенциалов дают сравнительно небольшую погрешность при расчете атомных характеристик (не более 20%), что позволяет проводить систематическое исследование атомных параметров для всей Периодической системы. Проведены расчеты квадрупольных моментов атомов, которые имеют в основном состоянии одну незаполненную внешнюю оболочку валентных электронов.

7. Метод НХФ с локальным обменом, развиваемый нами в рамках обобщенного одноэлектронного подхода, позволяет провести частичный учет корреляции электронов и получить уточненный базис волновых функций атома, пригодный для исследования явлений магнетизма в конденсированной фазе, так как магнитные свойства конденсатов определяются, в основном, спиновой поляризацией электронов изолированных атомов.

8. Сопоставление приближенных и «точных» расчетов полной энергии и других физических характеристик атомов в приближении Хартри – Фока с локальными и точными вариантами обмена позволяет сделать теоретическое обоснование выбора локального варианта обмена.

9. Поскольку рассчитанные характеристики атомов могут сильно изменяться при использовании разных вариантов обмена (при этом наблюдаются и флуктуации атомных параметров при изменении заряда ядра), для исследования эволюции электронных состояний при увеличении числа атомов необходимо использовать один и тот же вариант обменного потенциала. Мы использовали для этой цели обменный потенциал Гуннарсона – Лундквиста. Вместе с этим отметим, что необходимо продолжить исследование обменно-корреляционных потенциалов, особенно предложенных в последнее время. Только после всесторонних исследований как атомных, так и молекулярно-кластерных систем можно будет дать обоснованную рекомендацию по применению наиболее эффективных вариантов таких потенциалов.

3. РАСЧЕТ ЭЛЕКТРОННЫХ СОСТОЯНИЙ МОЛЕКУЛ, КЛАСТЕРОВ И НАНОСТРУКТУР МЕТОДОМ РАССЕЯННЫХ ВОЛН

3.1. Метод рассеянных волн

В современных методах расчета электронных свойств молекул и кластеров большую роль играют неэмпирические варианты теории. Для того чтобы проводить исследования широкого круга соединений, т.е. иметь возможность использовать для исследования все атомы Периодической системы, мы выбрали метод рассеянных волн. Этот метод позволяет развить единую методику, пригодную как для простых молекул и кластеров, так и для сложных, имеющих в своем составе атомы с незаполненными d - и f -оболочками. Используя базис атомных волновых функций, рассчитанных в тех же приближениях относительно обмена, которые используются в молекулярно-кластерных расчетах, мы имеем возможность с единых позиций рассматривать электронное строение атомов и молекул, рассчитывать химические сдвиги атомных уровней в молекулах и кластерах. Это необходимо для интерпретации данных по спектрам, получаемым методами эмиссионной спектроскопии. Волновые функции – результат расчетов молекул и кластеров – позволяют изучать различные физические свойства, такие как распределение плотности электронов, участвующих в образовании химической связи, дипольные моменты, полные энергии и т.д.

Наиболее важными нам представляются направления исследований, связанные с последовательным увеличением атомов в системе **атом – молекула – кластер – нанокластер – кристалл**. Это позволяет изучать процессы роста кристалла, моделировать возникновение на поверхности кристалла новых фаз, которые появляются при выращивании на подложке наночастиц, а также рассматривать соединения со сложным составом, включающие атомы с незаполненными d - и f -оболочками.

В последнее время кластерные методы получили большое распространение и в расчетах кристаллов, так как на этой основе можно моделировать многие свойства твердых тел. В некоторых задачах теории твердого тела – о примесных центрах, дефектах, квантовых точках и т.д. – наибольший интерес представляет строение электронных оболочек ближайших к точечному дефекту соседей.

Идея метода рассеянных волн впервые была сформулирована в работе Дж. Корринги [131] и затем была развита в работе У. Кона и Н. Ростокера по зонной теории металлического лития [132]. Идея такого подхода оказалась плодотворной [133]. В настоящее время невозможно охватить все направления исследований, где эта идея использовалась. Отметим лишь основные моменты в связи с теми проблемами, которые мы пытаемся решать. Применение метода рассеянных волн для конечных систем – молекул и кластеров – сформулировал Слэтер [28, 29]. Джонсон получил уравнения для ограниченных систем, введя в рассмотрение сферу Ватсона, для того чтобы выполнялись граничные условия для волновых функций на бесконечности [30, 134]. Идею использования оптимизированного обмена для этой задачи сформулировали Слэтер и Джонсон [31]. В этом направлении опубликовано немало работ [66], мы будем ссылаться только на те, которые имеют отношение к изучаемым нами соединениям.

В настоящей главе мы рассматриваем применение метода рассеянных волн к молекулам, состоящим из легких атомов LiH и Li_2 . Здесь есть вопросы, которые требуют специального рассмотрения. Один из них: насколько хорошо работают модели обмена, разработанные для многоэлектронных систем, в системах, состоящих из малого числа электронов?

Расчеты электронных спектров ферромагнитного ОЦК-железа, проведенные нами ранее, позволили выбрать обменно-корреляционный потенциал Гуннарсона – Лундквиста как наиболее эффективный в расчетах магнитных состояний кристаллов. Этот потенциал хорошо зарекомендовал себя и в исследовании кластеров, включающих переходные элементы.

Мы уделили особое внимание изучению систем с малым числом электронов: надо проверить, насколько хорошо применим здесь обмен Гуннарсона – Лундквиста, для того чтобы в дальнейшем иметь основание в рамках развиваемого подхода проводить исследование

соединений, которые включают легкие атомы: водород и атомы второго периода – литий, бериллий, бор, углерод и т.д.

Другой вопрос связан с исследованием функции дипольного момента молекул. Мы рассмотрели в качестве исходного объекта молекулу LiH , с тем чтобы перейти в дальнейшем к исследованию более сложных и многоатомных молекул.

Знание функции дипольного момента необходимо при расчетах интенсивностей спектральных линий, вероятностей переходов в молекулах, коэффициентов Эйнштейна и вычислениях с их помощью излучательной и поглощательной способностей газов в различных термодинамических условиях.

Концепция функции дипольного момента для многоатомных молекул возникает, когда используется адиабатическое приближение. В этом приближении функция дипольного момента для данного электронного состояния определяется как оператор дипольного момента, усредненный по всем электронным координатам. Вследствие этого дипольный момент молекулы становится функцией межмолекулярных расстояний.

Развиваемый в данной работе метод позволяет провести расчеты функций дипольного момента молекул в области малых межъядерных расстояний «из первых принципов», не используя подгоночные параметры. Таким образом, данный метод является важным дополнением к существующим теоретическим методам расчета функций дипольного момента, которые позволяют проводить расчеты в окрестности равновесного положения ядер молекул и на больших межъядерных расстояниях. Появляющиеся при этом возможности существенно облегчают решение задачи построения полной функции дипольного момента, являющейся более важной характеристикой молекулы, чем, например, постоянный дипольный момент в точке R_e или функции дипольного момента в некотором заданном межъядерном интервале. Отметим, что развитый метод может быть применен и при расчетах функций моментов электронных переходов, поляризуемостей, квадрупольных и других высших моментов молекул на малых межъядерных расстояниях с последующим их использованием при построении этих функций для произвольных R .

Важная характеристика электронной системы – полная энергия. Расчет полной энергии молекулы или кластера и составляющих их атомов в одних приближениях относительно обмена и корреляции позволяет получить корректную оценку энергии связи. Нами рассчитана энергия связи молекулы Li_2 на основе функционала электронной плотности. Хотя в этом подходе получается завышенное значение полной энергии, тем не менее можно сравнивать относительные значения этой характеристики в разных соединениях.

Более точный расчет энергии связи молекул и кластеров можно провести, используя уравнение состояния для электронного газа. Используя соотношения, аналогичные тем, которые используются в теории твердого тела, мы получили уравнения состояния для молекул и кластеров. Значения энергии связи и равновесные расстояния, рассчитанные для молекул (димеров) титана и хрома, хорошо согласуются с экспериментальными данными.

Проведен также анализ изменения плотности электронных состояний в связи с ростом размеров системы **атом – молекула – кластер – нанокластер – кристалл**, состоящей из лития.

Преимуществом развиваемого подхода по сравнению с зонными теориями состоит в том, что не требуется условие периодичности в расположении атомов, как это необходимо в зонной теории твердого тела. Поэтому мы можем моделировать системы с неравновесным и неравномерным распределением атомов. В качестве примера таких систем служит исследование поверхности кремния с дефектами – дислокациями разных типов, результаты которого изложены в последнем параграфе данной главы.

3.2. Расчет потенциала молекул, кластеров и наноструктур

Потенциал молекулы или кластера разбивается на три области: I, II, III. Рассмотрим кратко, как получаются потенциалы в каждой из областей.

3.2.1. Область I – атомные сферы

Эта область включает пространство вблизи ядер при $r \leq b_p$, где b_p – радиус сферы, описанной около атома с номером p . Потенциал в этой области сферически усредняется

$$\bar{V}_p(r) = \frac{1}{4\pi} \iint V_p(\bar{r}) \sin \vartheta_p d\vartheta_p d\phi_p . \quad (3.2.1)$$

Интегрирование в (3.2.1) ведется по угловым координатам p -го атома. Для простоты будем использовать модель соприкасающихся сфер. Радиусы атомных сфер можно варьировать в определенных пределах, тем не менее спектр и другие характеристики мало меняются при изменении радиусов в некотором интервале значений. Иногда используется модель перекрывающихся сфер. В модели касающихся сфер можно использовать либо экспериментальные значения межъядерных расстояний, либо усредненные экспериментальные данные по атомным радиусам. Теоретический способ определения радиусов атомных сфер основывается на расчете атомных плотностей электронов: радиус сферы определяется из условия равенства плотностей соседних атомов.

3.2.2. Область II – пространство между сферами

В этой области потенциал усредняется по объему. После усреднения потенциал здесь является некоторой константой

$$V_{II} = \frac{1}{\Omega_{II}} \int V(\bar{r}) d\bar{r} . \quad (3.2.2)$$

Объем области II вычисляется просто:

$$\Omega_{II} = \frac{4\pi}{3} (b_0^3 - \sum_{p=1}^N b_p^3) . \quad (3.2.3)$$

Здесь N – число атомов в кластере; b_p – радиус сферы, окружающей p -й атом; b_0 – радиус внешней сферы.

3.2.3. Область III – внешняя сфера

Эта сфера называется также сферой Ватсона, она включает в себя все атомы. Радиус этой сферы подбирается так, чтобы она касалась внешних атомных сфер: $b_0 \leq r < \infty$. Потенциал в этой области, как и в I, сферически усредняется.

$$\bar{V}_0(r) = \frac{1}{4\pi} \iint V(\bar{r}) \sin \vartheta_0 d\vartheta_0 d\phi_0. \quad (3.2.4)$$

В этой формуле интегрирование проводится по угловым переменным внешней, или нулевой, сферы. В качестве граничной точки, где потенциал молекулы или кластера обращается в нуль, берется конечная, но удаленная точка, в зависимости от конкретной системы.

3.3. Расчет спектра молекул и кластеров

Использование muffin-tin приближения для потенциала позволяет сравнительно просто найти решение одноэлектронного уравнения для каждой из областей молекулы или кластера. Приближение сферической симметрии позволяет разделить переменные в уравнении Шредингера, и волновую функцию каждого из одноэлектронных состояний можно представить в виде произведения радиальных и угловых частей.

В областях I и III радиальную часть волновой функции можно найти путем численного интегрирования дифференциального уравнения 2-го порядка, а в области II задача сводится к отысканию решения для свободного электрона в сферически-симметричном постоянном поле. Для этой модельной задачи решение записывается через сферические функции Бесселя, Неймана или Ганкеля, в зависимости от выбора граничных условий.

Воспользовавшись условием «сшивания» волновой функции на границе раздела областей, которое сводится к требованию непрерывности волновой функции и ее первой производной, можно определить связь между коэффициентами разложения функции в разных областях и тем самым определить волновую функцию данного состояния во всем про-

странстве. Условие совместности системы линейных уравнений для коэффициентов разложения волновой функции приводит к секулярному уравнению для вычисления спектра молекулы или кластера [66].

Запишем разложение волновых функций для каждой из областей и рассмотрим секулярное уравнение для расчета спектра. Пока ограничим рассмотрение областью отрицательных энергий, где существуют лишь дискретные уровни.

Пусть состояние электрона в кластере в одноэлектронном приближении описывается волновой функцией $\varphi_i(\vec{r})$, где i – набор квантовых чисел i -го одноэлектронного уровня. Тогда разложение $\varphi_i(\vec{r})$ по парциальным волнам для областей I и III можно записать в виде

$$\varphi_i(\vec{r}) = \sum_{lm} C_{lm}^{ip} R_l^p(r_p, \varepsilon_i) Y_{lm}(\hat{r}_p), \quad (3.3.1)$$

где $0 \leq r_p \leq b_p$, а для внешней сферы (область III) $b_0 \leq r_0 \leq \infty$.

В формуле (3.3.1) $Y_{lm}(\hat{r}_p)$ – сферическая функция, зависящая от угловых переменных вектора \hat{r}_p , который определяет положение электрона относительно p -го атома, $\vec{r}_p = \vec{r} - \vec{R}_p$.

Через $R_l^p(r_p, \varepsilon_i)$ в (3.3.1) обозначена радиальная часть волновой функции $\varphi_i(\vec{r})$, зависящая от энергии, как от параметра. При этом предполагается, что энергия может варьироваться вблизи некоторой окрестности i -го уровня ε_i . Радиальные части волновой функции $R_l^p(r_p, \varepsilon_i)$ удовлетворяют уравнению

$$-\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR_l^p}{dr} \right) + \left[\frac{l(l+1)}{r^2} + \bar{V}_p(r) - \varepsilon_i \right] R_l^p(r, \varepsilon_i) = 0. \quad (3.3.2)$$

Здесь $\bar{V}_p(r)$ – сферически усредненный потенциал (заданный в ридбергах).

В области II, где потенциал – константа V_{II} , волновую функцию можно представить в виде

$$\varphi_i(\vec{r}) = \sum_{lm} \left[A_{lm}^{i0} j_l(kr_0) Y_{lm}(\hat{r}_0) + \sum_{p=1}^N A_{lm}^{ip} f_l(kr_p) Y_{lm}(\hat{r}_p) \right], \quad (3.3.3)$$

где

$$k = \sqrt{|\varepsilon - V_{II}|},$$

$$j_l(kr) = \begin{cases} j_l(kr), & \varepsilon \geq V_{II} \\ i_l(ikr), & \varepsilon < V_{II} \end{cases},$$

$$f_l(kr_p) = \begin{cases} h_l^{(1)}(kr_p), & \varepsilon_i < V_{II} \\ n_l(kr_p), & \varepsilon_i \geq V_{II} \end{cases}. \quad (3.3.4)$$

В (3.3.4) через $j_l(kr)$, $n_l(kr)$ и $h_l^{(1)}(kr)$ обозначены сферическая функция Бесселя, Неймана и сферическая функция Ганкеля 1-го рода соответственно.

Приравнивая функцию $\varphi_i(\vec{r})$ и ее первую производную на границе раздела областей, получаем связь между коэффициентами разложения волновой функции внутри атомных сфер C_{lm} и вне их – A_{lm} , что приводит к системе уравнений вида

$$G_l^p A_{lm}^{ip} = \sum_{q \neq p} \sum_{lm} G_{lm, l'm'}^{pq}(\varepsilon_i) A_{l'm'}^{iq}, \quad (3.3.5)$$

где величины G_l^p имеют обозначения, принятые в теории рассеяния:

$$G_l^p = [t_l^p(\varepsilon_i)]^{-1}.$$

При этом

$$t_l^p(\varepsilon) = \frac{W[j_l(kr), R_l^p(r, \varepsilon)]}{W[f_l(kr), R_l^p(r, \varepsilon)]} \Bigg|_{r=b_p},$$

$$t_l^0(\varepsilon) = \frac{W[f_l(kr), R_l^0(r, \varepsilon)]}{W[j_l(kr), R_l^0(r, \varepsilon)]} \Bigg|_{r=b_0}. \quad (3.3.6)$$

В формулах (3.3.6) $W[u, v]$ – определитель Вронского для функций u, v :

$$W[u, v] = u \frac{dv}{dr} - v \frac{du}{dr}. \quad (3.3.7)$$

Через $G_{lm, l'm'}^{pq}$ в (3.9) обозначены «структурные» параметры, которые зависят от геометрии молекулы или кластера

$$\begin{aligned} G_{lm, l'm'}^{pq} &= -4\pi i^{l-l'} \sum_{LM} i^{-L} I_{LM}(lm, l'm') f_l(kR_{pq}) Y_{LM}(\hat{R}_{pq}), \\ & \qquad \qquad \qquad q \neq 0, \\ G_{lm, l'm'}^{p0} &= -4\pi i^{l-l'} \sum_{LM} i^{-L} I_{LM}(lm, l'm') j_l(kR_{p0}) Y_{LM}(\hat{R}_{p0}), \\ & \qquad \qquad \qquad q = 0. \end{aligned} \quad (3.3.8)$$

В формулах (3.3.8) $I_{LM}(lm, l'm')$ – интегралы от произведения трех сферических функций, которые называют еще интегралами Гаунта:

$$I_{LM}(lm, l'm') = \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi} Y_{l'm'}(\vartheta, \phi) Y_{lm}^*(\vartheta, \varphi) Y_{LM}(\vartheta, \varphi) \sin \vartheta d\vartheta. \quad (3.3.9)$$

Обычно в расчетах используются вещественные сферические функции. Кроме того, условие треугольника с четным периметром для коэффициентов Клебша – Гордана, через которые выражаются параметры $I_{LM}(lm, l'm')$ приводит к тому, что все величины $G_{lm, l'm'}^{pq}$ – вещественны.

Задача для определения спектра сводится к решению секулярного уравнения:

$$\det \left\| \left[t_l^p \right]^{-1} \delta_{l'l'} \delta_{mm'} - \sum_{\substack{q \neq p \\ l'm'}} G_{lm, l'm'}^{pq}(\varepsilon_i) \right\| = 0. \quad (3.3.10)$$

Нули детерминанта (3.3.10) дают значения энергии, а решение системы линейных уравнений (3.3.5) позволяет получить коэффициенты

разложения волновой функции и тем самым определить волновую функцию i -го состояния во всем пространстве.

Вид уравнений не меняется существенно, когда мы имеем дело с «рассеянными волнами» при $\varepsilon \geq V_{II}$ или с затухающими решениями при $\varepsilon < V_{II}$. Разница лишь в том, что при $\varepsilon < V_{II}$ мы имеем дело с модифицированными сферическими функциями от мнимого аргумента. В частности, для структурных параметров общая формула (3.3.8) в случае, когда $\varepsilon < V_{II}$ принимает вид:

$$\begin{aligned}
 G_{lm,l'm'}^{pq} &= -4\pi (-1)^{l-l'} \sum_{LM} I_{LM}(lm,l'm') h_l^{(1)}(kR_{pq}) Y_{LM}(\hat{R}_{pq}), \\
 & \qquad \qquad \qquad q \neq 0, \\
 G_{lm,l'm'}^{p0} &= -4\pi (-1)^{l-l'} \sum_{LM} I_{LM}(lm,l'm') i_l(kR_{p0}) Y_{LM}(\hat{R}_{p0}), \\
 & \qquad \qquad \qquad q = 0.
 \end{aligned} \tag{3.3.11}$$

3.4. Расчет волновых функций и проблема самосогласования

Практически поиск нужных значений энергии осуществляется следующим образом: в заданном интервале энергий с постоянным шагом рассчитывается матрица (3.3.9) и вычисляется ее определитель. Шаг по энергии полагается достаточно малым ~ 0.0005 Ry. Затем определяются отрезки, на которых определитель меняет знак или обращается в нуль с заданной точностью. Затем производится проверка, нет ли в данной точке сингулярности. И после этого получаем значения энергии на каждом отрезке методом хорд. Полученные в результате такой процедуры значения энергии мы можем считать уровнями энергии молекулы или кластера. Затем, решая систему уравнений (3.3.5), можно получить коэффициенты разложения волновой функции для каждого уровня энергии.

На практике более удобен альтернативный подход. Проведя диагонализацию матрицы (3.3.9), задачу вычисления детерминанта можно свести к вычислению произведения собственных значений

$$\det \|G\| = \lambda_1 \cdot \lambda_2 \cdot \dots \cdot \lambda_n. \quad (3.4.1)$$

Здесь n – порядок матрицы.

Обращение в нуль детерминанта означает обращение в нуль одного из собственных значений в правой части формулы (3.4.1). При работе стандартной процедуры диагонализации матрицы для каждого собственного значения вычисляется свой вектор. Тот вектор, для которого собственное значение λ_i обращается в нуль на данном интервале, определяет собственный вектор данного состояния. Этот вектор определяется коэффициентами разложения $A_{lm}^p(i)$ в межсферной области, или области II. Для того чтобы определить коэффициенты разложения волновой функции внутри атомных сфер (3.2.1–3.2.4), воспользуемся следующими соотношениями:

$$\begin{aligned} C_{lm}^p(i) &= A_{lm}^p(i) / \left(kb_p^2 [j_l(kb_p), R_l^p(E_i, b_p)] \right), \\ C_{lm}^w(i) &= A_{lm}^w(i) / \left(kb_w^2 [R_l^w(E_i, b_p), n_l(kb_w)] \right), \quad E_i > V_{II}; \end{aligned} \quad (3.4.2)$$

$$\begin{aligned} C_{lm}^p(i) &= A_{lm}^p(i) / \left((-1)^{l+1} kb_p^2 [i_l(kb_p), R_l^p(E_i, b_p)] \right), \\ C_{lm}^w(i) &= A_{lm}^w(i) / \left((-1)^{l+1} kb_w^2 [R_l^w(E_i, b_p), k_l^1(kb_w)] \right), \quad E_i < V_{II}. \end{aligned} \quad (3.4.3)$$

Используя нормировку радиальных функций

$$\int_0^{b_p} R_l(r) r^2 dr = 1, \quad (3.4.4)$$

получаем заряд электронов в p -й сфере в виде

$$Q_p^i = \sum_{lm} C_{lm}^p(i)^2. \quad (3.4.5)$$

Штрихами мы поместили значения Q_p^i для того, чтобы показать, что они получены для ненормированных функций. Чтобы их пронормировать, нужно вычислить сумму

$$\sum_{p=0}^N Q_p^i + Q_{II}^i = 1. \quad (3.4.6)$$

Индекс p пробегает значения как по сфере Ватсона ($p = 0$), так и по атомным сферам.

Заряд в области II вычислить сложно. Чаще всего здесь используется подход, основанный на использовании теоремы Гельмана – Фейнмана, согласно которой заряд определяется через сдвиг энергии данного уровня, обусловленным изменением потенциала в области II.

$$Q_{II}^i = \frac{d\varepsilon_i}{dV_{II}}. \quad (3.4.7)$$

Чтобы определить вычислить нормировочный коэффициент, из формулы (3.4.6) получаем соотношение

$$a_i = \sqrt{\frac{\sum_{p=0}^N Q_p^i}{1 - Q_{II}^i}}. \quad (3.4.8)$$

Тогда

$$C_{lm}^p = C_{lm}^{\prime p} / a_i. \quad (3.4.9)$$

Тем самым волновая функция определена во всем пространстве и нормирована.

В нулевом приближении сферически-симметричная плотность электронов вычисляется по формуле

$$\rho_p(r) = \rho_p^{at}(r) + \frac{1}{2r} \sum_q \frac{1}{R_{pq}} \int_{R_{pq}-r}^{R_{pq}+r} r' \rho_q^{at}(r') dr', \quad (3.4.10)$$

где суммирование проводится по всем атомам молекулы или кластера. При вычислении плотности электронов по формуле (3.4.10) вкла-

ды от соседних атомов автоматически учитываются и в кулоновском и обменном потенциалах соответствующей атомной сферы.

В первой и последующих итерациях плотность электронов внутри атомных сфер и за сферой Ватсона определяется формулой

$$\rho_p(r) = \frac{1}{4\pi} \sum_i n_i \sum_{lm} \left(C_{lm}^p(i) R_l^p(\varepsilon_i, r) \right)^2, \quad (3.4.11)$$

где n_i – числа заполнения одноэлектронных орбиталей $\phi_i(\vec{r})$. В пространстве между сферами

$$\rho_{\Pi} = \frac{1}{\Omega_{\Pi}} \sum_i n_i Q_{\Pi}^i = \frac{Q_{\Pi}}{\Omega_{\Pi}}. \quad (3.4.12)$$

Это позволяет рассчитать потенциал кластеров каждой из областей, используя формулы [66].

Так как переход от 0-й к 1-й итерации сильно изменяет потенциал, что может привести к «раскачиванию» функций и к расходимости процесса самосогласования, возникает необходимость корректировки потенциала. Эта процедура производится следующим образом. Для k -й итерации потенциал вычисляется с помощью двух предыдущих итераций:

$$V_{\Pi}^k = \gamma V_{\Pi}^{k-1} + (1 - \gamma) V_{\Pi}^{k-2}. \quad (3.4.13)$$

Параметр γ подбирается для каждого случая индивидуально: мы использовали значение $\gamma = 0.1$. Самосогласование проводилось до достижения точности

$$\max \left| V_p^k - V_p^{k+1} \right| < \delta. \quad (3.4.14)$$

Параметр δ полагался $\delta \approx 10^{-2}$. При этом, как правило, самосогласование достигается за 4–6 итераций.

Самосогласованные расчеты мы провели для молекулы *LiH*. Была рассчитана функция дипольного момента молекулы *LiH* от равновесного до предельно малых межатомных расстояний.

3.5. Функция дипольного момента молекулы LiH

Мы провели исследование радиальной зависимости функции дипольного момента в области малых межъядерных расстояний $R = 0.3 \div 3.0$ а.е., для которых в настоящее время свойства этих функций не были исследованы. Первоначально нами был проведен расчет функции дипольного момента в этой области в приближении «замороженного» остова ($1s^2$) атома Li [39], что привело к появлению физически некорректного пика в области 0.6 а.е. Понятно, что на таких расстояниях электроны оболочки $1s^2$ атома Li участвуют в формировании электронной оболочки молекулы, и поэтому остов необходимо «размораживать».

В принципе, «размораживание» остова не всегда необходимо: остовные уровни отделены от валентных как пространственно, так и энергетически. Если они не затрагиваются в рассматриваемых процессах, то не надо их принимать во внимание. Здесь мы имеем тот случай, когда при малых межатомных расстояниях ($R < 1$ а.е.) LiH остовные уровни $1s^2$ -оболочки Li начинают формировать 1σ -орбиталь молекулы. В этом случае необходимо выполнять процедуру «размораживания» остова. В связи с этим мы реализовали вычислительную процедуру таким образом, чтобы она позволяла производить частичное или полное размораживание остова, что приведет к гладкой зависимости функции дипольного момента от межатомного расстояния.

На рис. 3.1 представлены результаты расчета функции дипольного момента с учетом «размораживания» остова. Видно, что размораживание остова приводит к исчезновению нефизического пика. Результаты нашего расчета хорошо согласуются с известными данными полуэмпирических [135] и *ab initio* расчетов [136–138]. Для предельно малых межъядерных расстояний функция дипольного момента рассчитывалась в работе [136] в модели объединенного атома, и наша кривая при расстояниях порядка 0.3 а.е. переходит в кривую, полученную в [136]. С другой стороны, при расстояниях порядка 2 а.е., мы получаем хорошее согласие с данными работы [137]. Это дает основание говорить, что развиваемый нами подход позволяет проводить исследования электронных состояний квантовых объектов при высо-

ких давлениях, т.е. вплоть до таких степеней сжатия, когда начинают- ся субъядерные процессы.

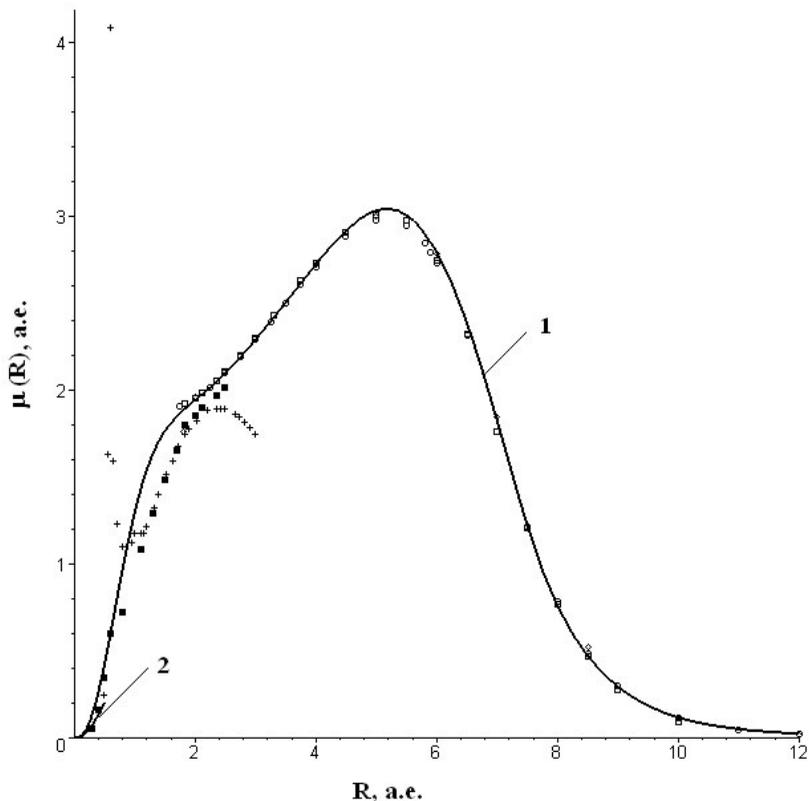


Рис. 3.1. Функция дипольного момента молекулы LiH .

Сплошные линии: 1 – полуэмпирический расчет [135]; 2 – *ab initio* расчет (модель объединенного атома) [136]; светлые квадраты – *ab initio* расчет [137]; круги – *ab initio* расчет [138]; ромбы – *ab initio* расчет [139]; темные квадраты – расчет с учетом «размораживания остова»; кресты – расчет в приближении «замороженного остова» [140]

Отметим, что мы в данном случае не проводили оптимизации обмена: использовался обменно-корреляционный потенциал Гуннарсо-

на – Лундквиста, хорошо зарекомендовавший себя в расчетах многоэлектронных систем – молекул, кластеров и нанокристаллов, имеющих в своем составе атомы первого переходного ряда. Так что полученный результат не является окончательным. Нам представляется, что для систем с малым числом электронов следует провести дополнительные исследования обменно-корреляционных потенциалов, в частности недавно предложенных [27–34]. Можно надеяться, что это приведет к уточнению результатов.

3.6. Полная энергия молекул и кластеров в методе функционала электронной плотности

Полная энергия молекул и кластеров рассчитывается нами на основе метода функционала электронной плотности и может быть представлена суммой следующих вкладов:

$$E = T + U_{ez} + U_{ee} + U_{ex} + U_{zz}. \quad (3.6.1)$$

Первый член в (3.6.1) обозначает кинетическую энергию электронов. Ее можно представить в виде [66]:

$$T = \sum_i n_i \varepsilon_i - \sum_p \int_0^{b_p} \rho_p(r) V_p(r) dr - V_{II} Q_{II}, \quad (3.6.2)$$

где $\sum_i n_i \varepsilon_i$ – сумма одноэлектронных энергий.

Суммирование во втором члене формулы (3.6.2) проводится как по атомным сферам, так и по сфере Ватсона.

Второе слагаемое в формуле (3.6.1) – потенциальная энергия кулоновского взаимодействия электронов с ядрами атомов:

$$U_{ez} = - \sum_{p=1}^N 2Z_p \left[\int_0^{b_p} \frac{\rho_p(r)}{r} dr + \sum_{p \neq q=1}^N V_{pq} + V_{p,II} + V_{p,w} \right], \quad (3.6.3)$$

где

$$V_{pq} = \frac{2Q_q}{R_{pq}}. \quad (3.6.4)$$

Здесь Q_q – заряд электронов q -й сферы.

$$V_{p,\Pi} = 4\pi\rho_{\Pi} \left[b_0^2 - b_p^2 - \frac{1}{3}R_{0p}^2 - \frac{2}{3} \sum_{q \neq p} \frac{b_q^3}{R_{pq}} \right] - \quad (3.6.5)$$

вклад в p -ю сферу от электронов из области II.

$$V_{p,o} = 2 \int_0^{b_0} \frac{\rho_0(r)}{r} dr - \quad (3.6.6)$$

вклад в p -ю сферу от электронов от сферы Ватсона.

Третий член в формуле (3.6.1) – электростатическое взаимодействие электронов:

$$U_{ee} = \frac{1}{2} \left[\sum_{p=0}^N \int_0^{b_p} \rho_p(r) V_p(r) dr + V_{\Pi}^e Q_{\Pi} \right]. \quad (3.6.7)$$

Четвертый член в (3.6.1) – потенциальная энергия обменного взаимодействия – выражается в виде

$$U_{ex} = \frac{1}{2} \left[\sum_{p=0}^N \int_0^{b_p} \rho_p(r) V_p^{ex}(r) dr + V_{\Pi}^{ex} Q_{\Pi} \right]. \quad (3.6.8)$$

Наконец, последний член в (3.6.1) – энергия кулоновского взаимодействия ядер атомов:

$$U_{zz} = \frac{1}{2} \sum_{p \neq q=1}^N \frac{Z_p Z_q}{R_{pq}}. \quad (3.6.9)$$

Рассчитанное по этой методике значение полной энергии молекулы Li_2 приведено в табл. 3.1. Используя данные табл. 3.1, можно оценить значение энергии связи молекулы Li_2 :

$$E^{ca} = E_{Li_2}^t - 2E_{Li}^t. \quad (3.6.10)$$

Несложный расчет дает величину $E^{cb} = 0.134$ Ry. Это значение не согласуется с экспериментальной величиной энергии диссоциации

молекулы, $E^D = -0.076 \text{ Ry}$ [116]. Для получения правильного результата требуется учет не muffin-tin поправок [134, 141, 142]. Пока мы их не вводили, и данный вариант расчета позволяет сопоставлять относительные значения полной энергии (для разных модификаций и расстояний). Для получения более точных результатов потребуются дополнительные расчеты.

Таблица 3.1

Одноэлектронные уровни энергии ($-\epsilon_i$) и полные энергии атома Li и молекулы Li_2 , Ry

Атом Li		Молекула Li_2			
Наш расчет		Наш расчет		Работа [143]	
1s	4.163	$1\sigma_g$	3.847	$1\sigma_g$	4.904
2s	0.283	$1\sigma_u$	3.845	$1\sigma_u$	4.904
		$2\sigma_g$	0.305	$2\sigma_g$	0.364
E'	-14.072	-28.008			

3.7. Уравнения состояния для молекул и кластеров

Для расчета уравнения состояния молекул и кластеров были получены соотношения, аналогичные тем, которые используются в теории твердого тела [144, 145]. Это позволяет проводить расчеты уравнений состояний и спектральных свойств для любых молекул и кластеров. Уравнение состояния связывает давление электронного газа и объем, им занимаемый, с помощью соотношения:

$$3PV = \sum_i^{\epsilon_i \leq E_F} C_i n_i R_i^2 \left(\epsilon_i - V_p(b_p) - V_{II} + \frac{L(L+1)}{b_p^2} - \frac{l(l+1)}{b_p^2} + \frac{1}{3} \epsilon_{xc}(b_p) \right). \quad (3.7.1)$$

Здесь $L = b_p \frac{R'_i}{R_i}$ – значение логарифмической производной на границе атомной сферы, умноженное на ее радиус; $V_p(b_p)$ – величина полного потенциала на границе атомной сферы; $\epsilon_{xc}(b_p)$ – величина об-

менно-корреляционного потенциала на границе атомной сферы; n_i – числа заполнения одноэлектронных орбиталей; R_i – радиальная функция i -го состояния; C_i – коэффициенты разложения волновой функции; ε_i – одноэлектронные уровни энергии; E_F – уровень Ферми.

Расчет молекулы Li_2 по этой методике позволяет получить неплохое согласие по длине связи: равновесное расстояние для молекулы Li_2 , рассчитанное нами, равно $R_0 = 5.4$ а.е. (экспериментальное значение – 5.07 а.е.).

Интересно проанализировать закономерности образования химической связи для молекул (димеров) переходных элементов, в которых наряду с s -электронами в образовании химической связи участвуют p - и d -электроны. Выявление зависимости изменения физико-химических свойств кластеров переходных элементов в зависимости от их структуры – важная задача как с фундаментальной, так и с прикладной точки зрения, которая представляет значительный интерес в исследовании кластеров переходных элементов [146–147]. Хром и титан выделяются среди переходных элементов. Хром имеет две полузаполненные оболочки $3d^5$ - и $4s^1$ -электронов. Так как волновые функции атомов, находящихся в начале переходного ряда, более диффузны (размыты), по сравнению с атомами середины и конца этого ряда, то следует ожидать, что энергия связи у димера титана должна быть больше, чем у димера хрома. Соответственно этому равновесное расстояние димера хрома должно быть меньше по сравнению с хромом. Расчеты подтверждают это предположение.

В димере Cr_2 равновесие наступает при малом межатомном расстоянии. В работе [148] исследована эволюция межатомных связей в Cr_n и установлено, что димеры Cr_2 по существу определяют структуру кластеров вплоть до $n = 11$ за счет того, что они представляют собой устойчивые группы, взаимодействие между которыми и отдельными атомами образует объемный ОЦК-кластер.

Титан в кристаллическом состоянии обладает не ОЦК, а слоистой ГПУ-структурой, что, как можно предположить, связано с более прочной химической связью в димере Ti_2 , чем у Cr_2 . Казалось бы, наоборот, меньшее число d -электронов у атома титана не способствует этому. Отметим, что отсутствие данных для димера титана ограни-

чивает возможности обобщения вывода работы [148] о механизме образования кластеров.

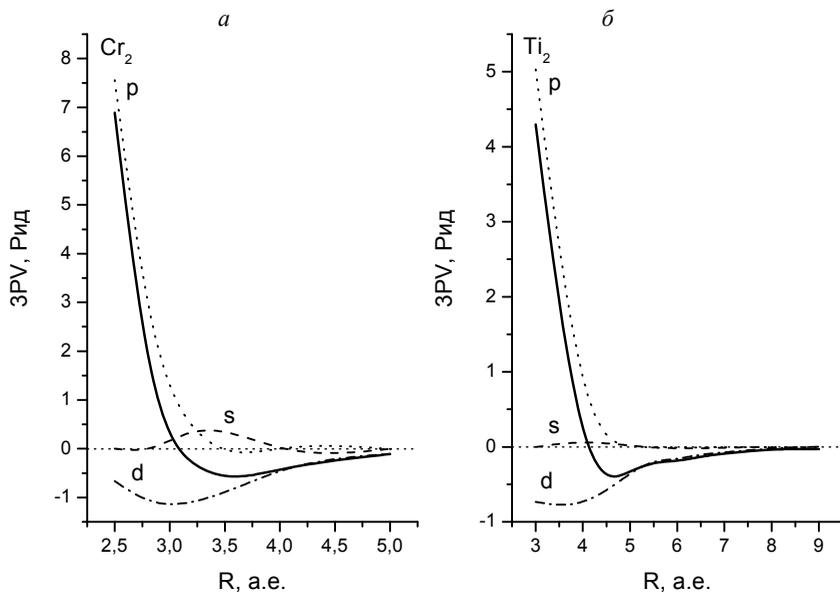


Рис. 3.2. Зависимость ZPV от расстояния между атомами (сплошная линия), рассчитанная из уравнения состояния, и парциальные s -, p - и d -вклады в нее для димеров Cr_2 и Ti_2

По мере сближения атомов в димере Cr_2 , как и в объемных металлах, наблюдается возникновение отрицательного давления от электронов на молекулярных орбиталях d -типа. Это хорошо видно на рис. 3.2, *a*, иллюстрирующем закономерности формирования сил, обеспечивающих удержание частиц в Cr_2 . Парциальные вклады s - и p -электронов разрыхляют систему, причем вклад p -электронов характеризует особенность межатомной связи димера, ибо валентных p -состояний у хрома нет. Равновесие (давление $P = 0$) достигается при длине связи $R_0 = 3.15$ а.е. и энергии связи $E_b = 0.15$ Ry. Эксперимент дает $R_0 = 3.2$ а.е., а $E_b = 0.17$ Ry [148]. Природа образования связи в

димере Ti_2 в целом аналогична таковой для димера Cr_2 (рис. 3.2, б). Меньшее количество валентных электронов у титана и более диффузные волновые функции обуславливают соответственно несколько меньший, но более протяженный вклад в связь d -электронов, да и вклады s - и p -электронов проявляются по-иному, из-за другого поведения волновых функций. В результате для Ti_2 $R_0 = 3.88$ а.е., а $E_b = 0.20$ Ry.

Из этого следует, что у димеров значения энергии связи существенно ниже, чем в кристаллах титана и хрома. Тем не менее, уже в молекулах проявляется известная тенденция снижения энергии связи от объемного титана к объемному хрому, что отмечается в [149] и для кластеров Ti_6 и Cr_6 . Наконец заметим, что отношение длин связи в димерах и кратчайших расстояний в кристаллах близки – 1.3 у титана и 1.4 у хрома.

Таким образом, закономерности роста длины связи при переходе от молекулы к кристаллу имеют единую природу, которая управляется взаимодействием между димерами, из которых, как из блоков, строится решетка.

3.8. Электронные состояния лития: атом – молекула – кластер – нанокластер – кристалл

Изучение поведения электронной системы нанокластера по мере увеличения его размеров и размерности позволяет проводить систематические исследования процессов роста кристаллов, взаимодействия атомов и молекул с поверхностью твердых тел, производить возникновение новой фазы вблизи поверхности кристалла. Рассмотрим на примере лития, как происходит увеличение плотности состояний валентных электронов по мере роста размера и объема кластера. На рис 3.3 видно, что ярко выраженная щель между занятыми и свободными состояниями лития формируется уже у 15-атомного кластера и отчетливо проявляется у многоатомного нанокристалла Li_{91} . Это говорит о том, что на основе кластерной модели можно описывать некоторые свойства кристаллов. Однако полной идентификации данных кластерного моделирования и результатов зонных расчетов сделать невозможно.

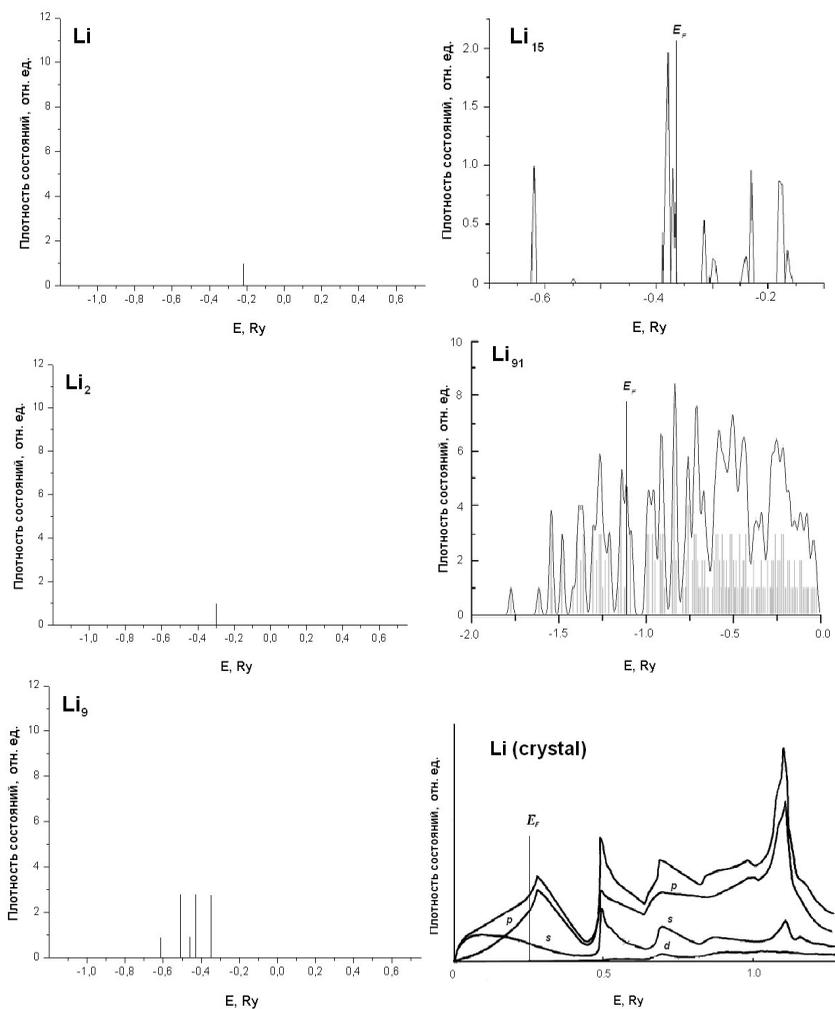


Рис. 3.3. Плотность валентных состояний систем: *Li* (атом), *Li₂*, *Li₉*, *Li₁₅*, *Li₉₁* (наш расчет), *Li* (кристалл, [150])

Причина данного обстоятельства заключается в том, что потенциалы разных атомов в кластере различны, а это приводит к большой

дисперсии спектра кластера по сравнению со спектром кристалла. Подробнее этот вопрос мы будем обсуждать в следующей главе, а пока отметим одно следствие из вышеотмеченного различия потенциалов в применении к нашей системе. Как показывает анализ парциальной плотности состояний, в нанокластере разброс потенциалов приводит к тому, что под уровнем Ферми появляются состояния с орбитальным моментом $l = 2$, т.е. d -типа. Согласно данным В.А. Попова [150], состояния такого типа в идеальном кристалле под уровнем Ферми не существуют.

3.9. Влияние типа атомных смещений в контуре Бюргерса дислокации на электронное строение нанокластеров Si_{35}

Моделирование методом молекулярной динамики показывает, что из комбинаций элементарных нанообъектов в виде идеальных плоскостей, образованных атомами элементов с разными потенциалами межатомного взаимодействия, можно сконструировать наноструктуры типа нанотрубок, наносфер и их комплексов. Реально указанные элементы конструкций, как правило, неравновесные, могут обладать как точечными, так и пространственно протяженными дефектами, размеры которых сопоставимы с размерами самого элемента.

Полного решения физических проблем, возникающих при создании наноконструкций, нельзя достигнуть методами моделирования, поскольку в них используются модели межатомного взаимодействия, в той или иной мере обоснованные для идеальных объемных материалов. Поэтому особенности потенциала межатомного взаимодействия в нанообъектах должны отражать структурное состояние системы атомов, которое, в свою очередь, во многом определяет ее электронное строение.

Целью проведенного исследования является изучение влияния дефектов в контуре Бюргерса краевой (смещение атомов по x - и y -компонентам) и винтовой (смещение атомов определяется z -компонентой) дислокаций на электронное строение плоскости Si_{35} . Для исследования выбраны четыре объекта [151]. Первый из них – это

плоскость, содержащая 35 атомов кремния, которые расположены в узлах плоской прямоугольной сетки со сторонами ≈ 1.41 и ≈ 0.94 нанометров (рис. 3.4, *a*). Координация атомов соответствует по типу плоскости (100) в кристалле, но с межатомным расстоянием 4.44 а.е. Это значение выбрано потому, что, как показали эксперименты, проведенные методом молекулярной динамики, атомы *Si* на металлической подложке образуют почти правильную двумерную структуру, в среднем с таким же межатомным расстоянием.

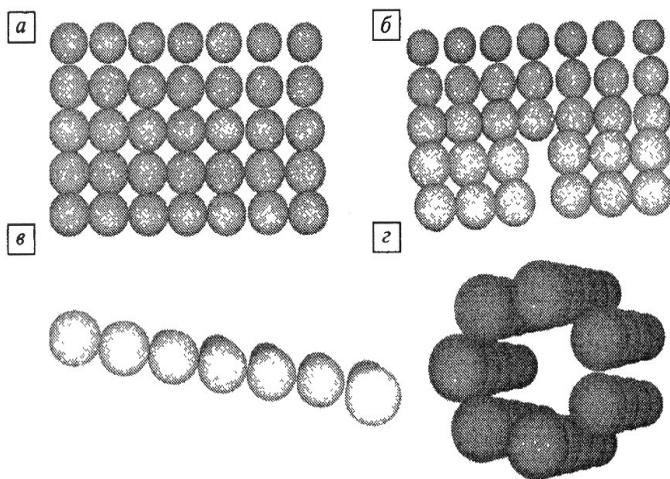


Рис 3.4. Плоскость из 35 атомов (*a*); плоскости с контурами Бюргера краевой (*b*) и винтовой (*c*) дислокаций; нанотрубки (*e*)

Два других объекта исследования – это плоскости со смещениями в контуре Бюргера краевой (рис. 3.4, *b*) и винтовой (рис. 3.4, *c*) дислокаций. Для плоских нанообъектов компоненты смещений атомов вычислены в рамках теории упругости сплошной среды [152]. В качестве последнего объекта выбрана нанотрубка (рис. 3.4, *e*), которая соответствует свертыванию идеальной плоскости Si_{35} . Для расчета электронной структуры использован метод рассеянных волн. Обменно-корреляционный потенциал учитывался в модели, предложенной Гуннарсоном – Лундквистом, как для вычисления атомной волновой

функции в приближении Хартри – Фока – Слэтера, так и для расчета потенциала нанообъекта в целом.

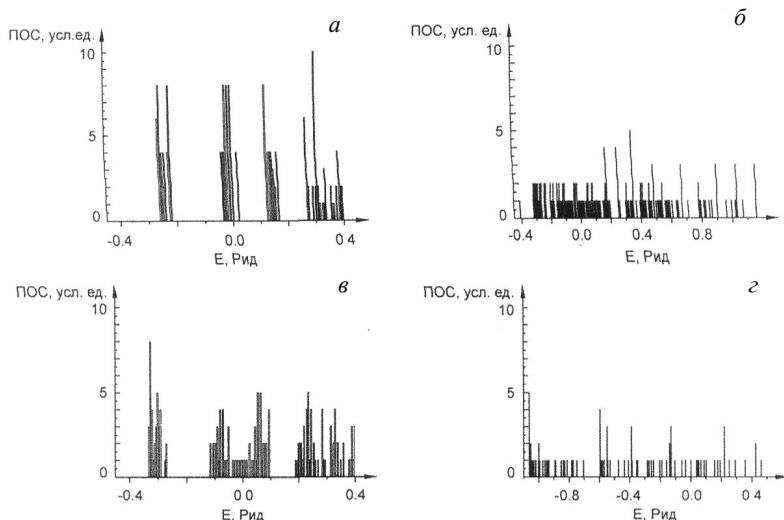


Рис. 3.5. Плотность состояний плоскости Si_{35} (а); в контуре Бюргера краевой дислокации Si_{35} (б); винтовой дислокации Si_{35} (в); нанотрубки Si_{35} (г)

Представленные на рис. 3.5 результаты расчета показывают, что протяженные дефекты существенно воздействуют на электронное строение наносистем из атомов кремния. Электронная структура плоскости (рис. 3.5, а) представляет собой группу полос, имеющих тесную связь с состояниями кристалла. Анализ показывает, что низкоэнергетические полосы в основном образованы s -состояниями связующего типа. Затем при более высокой энергии наблюдается полоса p -типа связующего характера, у верха которой располагается уровень Ферми. Выше уровня Ферми находятся антисвязующие состояния s -типа, а затем антисвязующие p -состояния. Ширина спектра sp -состояний плоскости почти в два раза уже такого спектра объемного кремния [153], хотя число ближайших соседей сохраняется. Такое чередование полос легко получить из элементарной модели [154] электронной структуры плоскости в приближении сильной связи для негибридизованных sp -состояний, в которой оно обусловлено разли-

нием энергий атомных *s*- и *p*-состояний кремния. Наличие щели между связующими и антисвязующими состояниями является свидетельством высокой степени ковалентности межатомных связей в плоскости. Поэтому уровень Ферми в плоскости Si_{35} располагается в узком (0.005 Ry) пике плотности состояний, непосредственно прилегающем к энергетической щели шириной 0.1 Ry. Для этого объекта можно ожидать проявления полупроводниковых свойств, характерных для кристаллического кремния. Заметим при этом, что ширина запрещенной щели в последнем составляет 0.09 Ry.

Образование дефекта типа краевой дислокации кардинально изменяет электронное строение нанобъекта (рис. 3.5, б): энергетические щели между полосами, генетически принадлежащие взаимодействующим *s-p*-состояниям ниже уровня Ферми, практически исчезают, однако в области возбужденных состояний в окрестности 0.2 Ry особенность взаимодействия атомов, вызвавшая щель в невозмущенном дислокацией спектре, проявляется, хотя и менее явно. Образование почти равномерно расщепленных по энергии состояний, очевидно, обусловлено тем, что краевая дислокация полностью разрушает идеальную структуру плоскости, смещая атомы из узлов идеальной решетки, и, соответственно, эквивалентных положений атомов не остается. Энергетические щели заполняются флуктуационными состояниями. Проводимость такого объекта может остаться низкой, ибо должна осуществляться по прыжковому механизму.

Винтовая дислокация оказывает не меньшее, чем краевая, воздействие на электронное строение плоскости Si_{35} , но это воздействие имеет важную особенность. Флуктуация потенциала в контуре Бюргерса винтовой дислокации имеет качественно иной вид. Возникают гибридизированные уровни из *p*-состояний связующего и *s*-состояний антисвязующего типа. Сам факт такой гибридизации легко понять, ибо распределение электронной плотности таких состояний до возмущения обладает подобными узловыми свойствами, но причиной этого является, как хорошо видно из рис. 3.4, в, образование локальной $3d$ -структуры из атомов *Si*. Поскольку и в этом случае уровень Ферми попадает в область проводимости, то подвижность электронов мала, а зона «флуктуационных» состояний остается, по существу, запрещенной зоной.

Как видно из рис. 3.5, г, образование из плоскости нанотрубки тоже сильно изменяет спектр электронных состояний. Это связано с

понижением потенциала, поскольку теперь электронная плотность (в отличие от случая плоскости Si_{35}) в значительной мере сконцентрировалась внутри замкнутого объема нанотрубки. Электронный спектр нанотрубки характеризуется существенно большей шириной под уровнем Ферми, чем над ним. Такая асимметрия соответствует распределению состояний в пятиатомных кольцах [154], набором из которых формально и является данная нанотрубка. Образование дискретного спектра состояний у $3d$ -системы с идеальным расположением атомов позволяет ожидать от нее полупроводниковых свойств.

Следует отметить исключительно высокую чувствительность электронного спектра нанообъектов к структурному состоянию. С большой осторожностью следует проводить моделирование наноструктуры с потенциалом межатомного взаимодействия, параметры которого найдены по свойствам больших циклических систем, – это может привести к неверным результатам [151].

3.10. Результаты и выводы

1. Разработан программный комплекс для исследования электронных состояний молекул, кластеров и наноструктур. Это позволяет проводить исследования как простых молекул, так и сложных, имеющих в своем составе атомы переходных элементов с незаполненными d -оболочками. Разработанный комплекс позволяет проводить расчеты как в нулевом приближении (без самосогласования), так и самосогласованные, производя, исходя из особенностей задачи, частичное или полное «размораживание» оболочек, начиная от верхних валентных и последовательно переходя к более глубоким внутренним, остовным оболочкам.

2. Впервые проведены неэмпирические расчеты функции дипольного момента молекулы LiH для малых межатомных расстояний (0.3–2.0 а.е.). Показано, что функция дипольного момента молекулы LiH на этих расстояниях не имеет особенностей и «сшивается» с функцией, рассчитанной для сверхмалых расстояний (менее 0.3 а.е.) в модели объединенного атома и с функцией, рассчитанной другими авторами для расстояний порядка 2.0 а.е.

3. Показана применимость развиваемого подхода к исследованию электронных состояний молекул, находящихся под высокими давлениями (то есть в области субъядерных процессов).

4. На примере молекул Ti_2 и Cr_2 продемонстрировано, что развиваемый метод позволяет получать корректное значение энергии связи – физической характеристики, которая имеет важное значение для исследования прочности химической связи.

5. Показано, что развиваемый подход позволяет проводить исследования электронных состояний в микросистемах: атом – молекула – кластер – нанокристалл.

6. На примере кластера кремния Si_{35} продемонстрировано, что развиваемый подход позволяет проводить исследования электронных свойств поверхности как с правильной структурой, так и с дефектами, дислокациями различных типов.

4. ЭЛЕКТРОННЫЕ СПЕКТРЫ И ФИЗИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СОЕДИНЕНИЙ, В КОТОРЫЕ ВХОДЯТ АТОМЫ С НЕЗАПОЛНЕННЫМИ *d*-ОБОЛОЧКАМИ

В данной главе мы рассматриваем системы, свойства которых в основном определяются валентными $4s$ - и $3d$ -электронами атомов первого переходного ряда. В качестве базиса для исследования свойств этих соединений используются волновые функции атомов, рассчитанные с разными вариантами обменно-корреляционных потенциалов. Наиболее широко мы использовали обменно-корреляционный потенциал Гуннарсона – Лундквиста [73]. Этот вариант обменно-корреляционного потенциала впервые был опробован нами в расчётах спектра и физических характеристик ферромагнитного ОЦК-железа и показал хорошую применимость к задачам магнетизма. При этом чтобы добиться наибольшего эффекта – максимальной оптимизации кристаллического потенциала, в расчёте атома нами были использованы два дополнительных приёма:

а) атомный расчёт проводился с оптимизированным обменом V_{X_α} ($\alpha = 0.71151$ для атома *Fe*), так как в этом варианте обмена, как показывают данные гл. 1, волновые функции атома наиболее близки к хартри-фоковским функциям;

б) дополнительная оптимизация кристаллического потенциала получена за счет использования возбуждённых атомных конфигураций с дробными числами заполнения валентных оболочек. При этом из всех рассмотренных состояний лишь одна конфигурация валентных электронов, найденная нами: $(3d_\alpha)^{4.1}(3d_\beta)^{1.9}(4s_\alpha)^1(4s_\beta)^1$ – позволяет удовлетворительно описать свойства ферромагнитного ОЦК-железа. Результаты этого исследования изложены в параграфе 4.1. Аналогичный подход будет использоваться нами и в других задачах, связанных с изучением магнитных явлений.

В исследованиях нанокластеров переходных элементов нами были опробованы другие схемы расчета потенциала: V_{HL} (атом) – V_{HL}

(кластер), V_{GL} (атом) – V_{GL} (кластер) и иные сочетания этих потенциалов. В итоге выбор был оставлен за сочетанием V_{GL} (атом) – V_{GL} (кластер), поскольку это позволяет получить хорошее согласие с данными других авторов. Вместе с тем опыт расчетов зонных спектров и спектров нанокластеров, включающих атомы с p -электронами (C , N , O), свидетельствует о том, для таких атомов предпочтительнее вариант обмена Германа – Скилмена. Таким образом, исследование обменных потенциалов в теоретическом исследовании электронных состояний – задача важная, и проблеме выбора обмена в каждом конкретном случае должно уделяться должное внимание.

В параграфе 4.2 рассмотрены электронная структура и магнитные свойства нанотрубки $Fe_{32}Si_5$. В настоящее время кремний является одним из основных материалов микроэлектроники. Однако наноструктурные объекты, формируемые из одного кремния, нестабильны (в отличие от углеродных). Чтобы придать им стабильность, производится легирование таких структур атомами переходных элементов. Анализ межатомного взаимодействия и магнетизма таких объектов полезен для исследования физики малых частиц. Вместе с тем нанотрубки, состоящие из атомов переходных элементов с внедрёнными атомами кремния, способны обеспечивать хороший контакт с устройствами микроэлектроники, что позволяет найти им практическое применение.

В параграфе 4.3 мы рассматриваем вопрос о связи структуры соединений интерметаллидов состава AB с электронными свойствами. Хорошо известно, что среди интерметаллидов состава AB со структурой $B2$ склонность к хрупкости различна. Так, если $NiTi$ высоко пластичен, то $FeTi$ хрупок. Природа такого различия не имеет всестороннего объяснения, хотя оба сплава интересны для практического применения. К примеру, интерметаллид $FeTi$ перспективен как аккумулятор водорода, а $NiTi$ используется из-за замечательных физико-механических свойств, благодаря мартенситному переходу типа $B2 \rightarrow B19$. Исследование электронной структуры кластеров интерметаллидов $NiTi$ и $FeTi$ в разных структурах и кластеров границ зерен позволяет выяснить причину различия их механических свойств.

В параграфе 4.4 мы рассматриваем изменение свойств нанокластеров в зависимости от концентрации d -электронов. Интенсивное раз-

витие нанотехнологий привело к необходимости экспериментального и теоретического исследования того, как взаимосвязаны структура и свойства наночастиц, содержащих малое количество атомов. Непрерывное совершенствование необходимых для этого методов позволяет существенно дополнить и уточнить существующие научные положения, а также выявить физико-химические свойства, перспективные для применения наночастиц на практике.

4.1. Спиновая поляризация атома *Fe* и кристалла ферромагнитного ОЦК-железа

В атомах с открытыми оболочкам максимальное совместимое с принципом Паули число электронов имеет параллельные спины, так как состояние с наибольшей мультиплетностью отвечает минимуму полной энергии. Вследствие этого обменные потенциалы для электронов с разными проекциями спинов различны, что приводит к эффекту спиновой поляризации: электроны замкнутых оболочек по-разному взаимодействуют с электронами открытой оболочки, уровни их энергии расщепляются в зависимости от проекции спина, происходит перераспределение электронной плотности и появляется нескомпенсированная плотность *s*-электронов на ядре.

Атомы и ионы переходных и редкоземельных элементов в составе конденсированной фазы – в молекулах и кристаллах – в значительной мере сохраняют локализованные электроны *d*- и *f*-оболочек, что приводит к разнообразным явлениям магнетизма как в магнитоупорядоченных кристаллах – кристаллах с примесными магнитными ионами, так и в магнитоупорядоченных и неупорядоченных системах [4]. Исследование эффектов обмена и сверхобмена в кристаллах представляет большой интерес, так как они играют большую роль в магнитных явлениях.

Изучение эффекта спиновой поляризации для элементов с незамкнутыми оболочками *d*-электронов мы провели на примере атома *Fe*. У атома железа *3d*-оболочка заполнена более чем наполовину – шестью электронами. Для описания состояния *Fe* в кристалле мы вводим нецелые числа заполнения оболочек валентных электронов атома железа.

На основе спин-поляризованного расчета атома был построен кристаллический потенциал ферромагнитного ОЦК-железа, что позволило провести исследование электронного спектра и рассчитать некоторые характеристики кристалла.

К настоящему времени расчеты ферромагнитного ОЦК-железа проводились многими авторами. Одна из первых попыток была предпринята Дж. Вудом [155]. Он использовал метод присоединенных плоских волн и рассчитывал зонную структуру ОЦК-железа, не принимая во внимание обменное расщепление. Для описания магнитных свойств была использована модель жесткой полосы. Безусловно, такой подход является сильно упрощенным, так как спиновое расщепление должно зависеть от волнового вектора. Этот недостаток был устранен в работе С. Вако и Дж. Ямашиты [46], в которой, как и в большинстве последующих, ферромагнетизм рассматривался в рамках зонной модели, где эффекты обмена и корреляции учитываются с помощью разных моделей локальных обменно-корреляционных потенциалов.

В зонной теории энергетические зоны ферромагнетиков расщепляются на две подзоны: со спином «вверх (\uparrow)» – спиновая подзона большинства электронов (СПБ) и со спином «вниз (\downarrow)» – спиновая подзона меньшинства электронов (СПМ). Спонтанный магнитный момент кристалла обусловлен неравным количеством электронов, заполняющих энергетические подзоны. Вако и Ямашита ввели обменные члены в модельный гамильтониан и провели самосогласованный расчёт для обеих подзон методом функции Грина в симметричных точках зоны Бриллюэна (ЗБ). Для расчета спектра в несимметричных точках ЗБ была использована интерполяционная схема Слэтера – Костера [156]. Используемая ими модель потенциала позволяла хорошо определить положение d -зон, чего нельзя сказать о $4s$ -зоне. Однако предсказанная ими модель поверхности Ферми (ПФ) хорошо согласовывалась с моделью, предсказанной Вудом. Сходство в основном получалось для крупных кусков ПФ, нечувствительных к положению уровня Ферми.

Ещё один подход к описанию электронной структуры ферромагнитного железа предложен А. Голдом с соавт. [157]. Они использовали чистую схему Слэтера – Костера с пятью связанными $3d$ -зонами, тремя $4p$ -зонами и одной $4s$ -зоной. Параметры расчета были взяты из работы Вуда [155]. Используя эту схему, они смогли включить спин-орбитальное взаимодействие, полагая, что это дает возможность опи-

сать интересные эффекты на ПФ. Преимуществом такой схемы является её быстрое действие и возможность легко менять подгоночные параметры для обеспечения согласия с экспериментом. Однако исходные параметры не всегда можно выбрать лучшим образом. Кроме того, физическое истолкование результатов менее удовлетворительно по сравнению с расчетами из первых принципов.

В работе [47] зонная структура железа была рассчитана самосогласованным методом линейной комбинации атомных орбиталей. Авторами было использовано несколько моделей обменного потенциала: локальный потенциал Гашпара – Кона – Шэма, X_α -потенциал с $\alpha = 0.64$; потенциал Фон Барта – Хедина [158]. Наилучшее согласие с экспериментальными данными обеспечил обменно-корреляционный потенциал Фон Барта и Хедина. Расчет доведен до получения сечений ПФ, что дает возможность сравнения теоретических данных с экспериментальными.

В работе [159] методом псевдопотенциала выполнен расчет некоторых свойств ферромагнитного ОЦК-железа. Рассчитаны равновесная постоянная решетки (5.17 а.е.), магнитный момент (1.72 μ_B), объемный модуль (2.0 Mbar). Различие с экспериментом здесь, однако, значительно больше, чем для материалов с *s*- и *p*-электронами.

Эффективным экспериментальным методом изучения ПФ является метод де Гааза – ван Альфена (ДГВА). Поверхность Ферми железа при атмосферном давлении исследовалась методом ДГВА в нескольких работах [160–162]. В [162] были проведены чрезвычайно полные измерения сечений ПФ на сферических монокристаллах. На рис. 4.1 приведены сечения полученной ПФ плоскостями симметрии зоны Бриллюэна. Г. Лонзарич [162] заново измерил осцилляции эффекта ДГВА для малых кусков ПФ и привел новую интерпретацию данных Д. Бараффа [161]. Данные по осцилляциям Шубникова – де Гааза [163] подтвердили изменения, внесенные Лонзаричем. Сечения ПФ, полученные Лонзаричем, приведены на рис. 4.2.

В настоящее время можно считать, что ПФ железа для СПБ состоит из следующих участков: электронный октаэдр, центрированный в точке Г, дырочный октаэдр, центрированный в точке Н, дырочный карман, центрированный в точке N, электронные шары вдоль Δ . Поверхность Ферми вдоль Δ очень чувствительна к выбору кристалли-

ческого потенциала. В первоначальных экспериментах по эффекту ДГВА, проведенных Л.И. Винокуровой с сотрудниками [45, 164–165], эти участки интерпретировались как линза и шейка. Лонзарич пересмотрел этот результат и выявил наличие электронных шаров вдоль Δ .

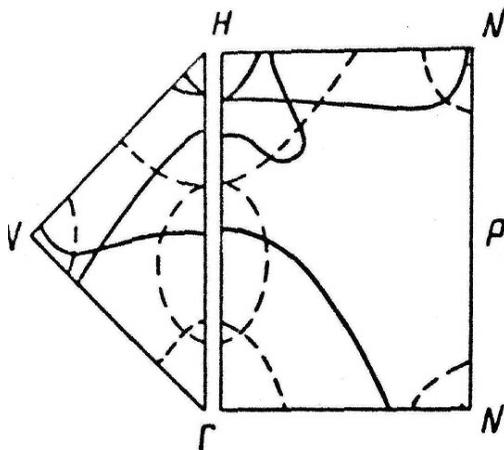


Рис. 4.1. Экспериментально определенные сечения ПФ ОЦК-железа в симметричных плоскостях [161]. Сплошные линии – участки ПФ для СПБ, пунктирные – для СПМ

Экспериментальная ПФ СПМ состоит также на четырех участках: электронные $s-d$ участки в точке Γ , два дырочных кармана в точке H , дырочные трубы от H к N , т.е. вдоль направления G . Участок $s-d$ электронов в точке Γ является самым большим и для СПБ, и для СПМ. Этот кусок вместе с двумя карманами в точке H СПБ и электронным октаэдром в точке Γ СПМ представляет собой четыре участка, наличие которых выявлено совершенно однозначно, а данные измерений надежны. Однако относительно труб вдоль G нельзя сказать определенно, связаны они или нет. Их топология имеет важное значение для интерпретации данных по магнитосопротивлению [163].

В некоторых работах изучается электронная структура металлов под давлением [164–165]. Интерес к этой проблеме связан с тем, что под давлением происходят различные качественные изменения ос-

нового состояния: переход из магнитоупорядоченного состояния в парамагнитное, появляется или исчезает сверхпроводимость, качественно изменяется поверхность Ферми. Кроме того, расчет любых равновесных свойств кристалла обязательно связан с варьированием постоянной решетки.

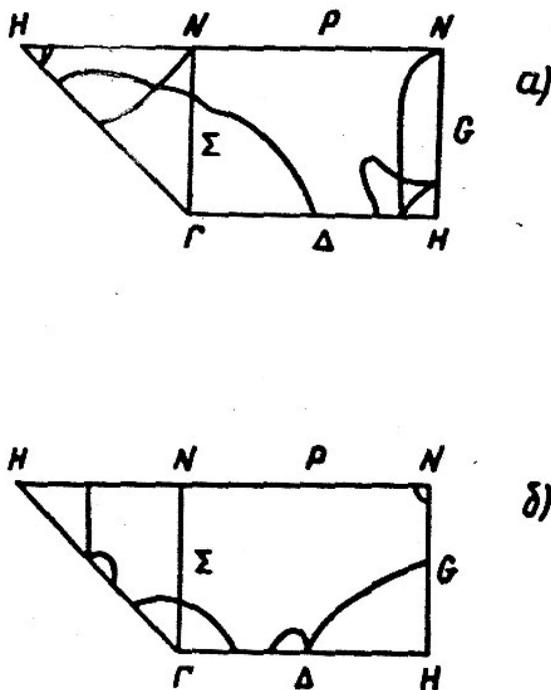


Рис. 4.2. Экспериментально определенные сечения ПФ ОЦК железа в симметричных плоскостях [162]: а – спин «вверх»; б – спин «вниз»

Из работ, рассматривающих влияние гидростатического сжатия на электронную структуру железа, следует отметить также [48, 50, 51]. В работе [50] расчеты проводились методом линейной комбинации гауссовских орбиталей с локальным обменно-корреляционным потенциалом для нескольких значений постоянной решетки. В [51] спин-поляризованный расчет ОЦК-железа был проведен методом

ППВ для нормального давления и для значения постоянной решетки, соответствующего давлению в 128 и 256 Kbar. Причем расчет выполнен в двух вариантах: нерелятивистский (NR) и полурелятивистский (с учетом спин-орбитального взаимодействия – SR). Использовался обменно-корреляционный потенциал Фон Барта – Хедина [158]. Для улучшения согласия с экспериментальными данными рассчитанные из первых принципов энергетические зоны были жестко раздвинуты для каждой постоянной решетки так, чтобы получить экспериментальный магнитный момент.

Нерелятивистский расчет энергетических зон из первых принципов согласуется с экспериментом хуже, чем расчет, проведенный Дж. Каллуэем и Г. Вонгом [47], а топология ПФ в полурелятивистском случае совсем не согласуется с экспериментом, и только упомянутый жесткий сдвиг зон приводит к удовлетворительному согласию с экспериментом.

Магнитный момент, полученный в нерелятивистском подходе для атмосферного давления, оказался равным $2.22 \mu_B$, а в полурелятивистском – $2.44 \mu_B$. Это говорит об одной из существенных трудностей, связанных со спин-поляризованными расчетами: она состоит в том, что в процессе самосогласования значение магнитного момента может зависеть от выбора начального приближения, используемого при расчетах энергетических зон для СПБ и СПМ. Поэтому выбор начального приближения имеет важное значение в спин-поляризованных расчетах.

4.1.1. Выбор конфигурации атома Fe для построения кристаллического потенциала

Результаты расчетов магнитных свойств кристалла ОЦК-железа, проведенных разными авторами, показывают, что электронные характеристики сильно зависят как от метода расчета, так и от выбора начального приближения, используемого в расчетах энергетических зон для разных спиновых подсистем. Проблема выбора наилучшего приближения для электронной плотности и, соответственно, электронного потенциала в теоретическом исследовании электронного

спектра и физических свойств магнитных кристаллов имеет принципиальное значение – от выбора нулевого приближения может зависеть и сходимость процедуры самосогласования. Мы провели расчеты атома Fe в ОХФ- и НХФ-приближениях, задавая разные конфигурации валентных электронов. Это позволяет моделировать распределение электронной плотности атома, помещенного в кристалл. На основании атомных данных рассчитывался кристаллический потенциал и электронный спектр кристалла. Расчет зонного спектра проводился методом функции Грина. Исследование спектра кристалла, плотности состояний, расчеты магнитного момента и других физических характеристик позволяют оптимизировать выбор нулевого приближения, т.е. найти электронную конфигурацию атома, которая дает возможность описания широкого набора физических свойств кристалла.

Для расчетов атома использовались разработанные нами программы (см. гл. 2). В табл. 4.1 приведены результаты расчёта атома Fe с оптимизированным вариантом обмена $V_{x\alpha}$ при $\alpha = 0.71151$ [73]. Использование электронной плотности, полученной для конфигурации основного состояния атома Fe $(1s)^2(2s)^2(2p)^6(3s)^2(3p)^6(3d)^6(4s)^2$ в приближении ОХФ при исследовании ферромагнитного кристалла железа не позволяет одновременно получить хорошие данные по таким характеристикам, как зонный спектр, плотность состояний и магнитный момент. Учёт спиновой поляризации атома в методе НХФ для конфигурации

$$(\varphi_{1s\alpha})^1(\varphi_{1s\beta})^1(\varphi_{2s\alpha})^1(\varphi_{2s\beta})^1 \cdots (\varphi_{3p\alpha})^3(\varphi_{3p\beta})^3(\varphi_{3d\alpha})^5(\varphi_{3d\beta})^1(\varphi_{4s\alpha})^1(\varphi_{4s\beta})^1,$$

где α, β – проекции спина на ось z , также не приводит к удовлетворительным результатам. Это связано с тем обстоятельством, что перекрывание электронных оболочек атомов в кристалле приводит к частичной делокализации $3d$ -электронов атома Fe , а также к гибридизации $4s$ - и $3d$ -электронов, и магнитный момент в кристалле понижается по сравнению с величиной $\mu = 4 \mu_B$ свободного атома.

Таблица 4.1

Уровни энергии ($-\varepsilon_i$) и полная энергия атома Fe , рассчитанные
в приближениях ОХФ и НХФ с локальным обменом $V_{X\alpha}$ ($\alpha = 0.71151$)
для различных конфигураций валентных электронов, Ry

Метод	ОХФ	НХФ			
		$(3d_\alpha)^5(3d_\beta)^1$ $(4s_\alpha)^1(4s_\beta)^1$	$(3d_\alpha)^{4.08}(3d_\beta)^{1.92}$ $(4s_\alpha)^{1.02}(4s_\beta)^{0.98}$	$(3d_\alpha)^{4.09}(3d_\beta)^{1.91}$ $(4s_\alpha)^{1.01}(4s_\beta)^{0.99}$	$(3d_\alpha)^{4.1}(3d_\beta)^{1.9}$ $(4s_\alpha)^1(4s_\beta)^1$
Конфигурация	$(3d)^6(4s)^2$				
$\varepsilon_{1s\alpha}$		509.2274	509.2649	509.2678	509.2677
$\varepsilon_{1s\beta}$	509.2808	509.2260	509.2640	509.2669	509.2689
$\Delta\varepsilon_{1s}$		0.0009	0.0009	0.0009	0.0008
$\varepsilon_{2s\alpha}$		59.2922	59.2926	59.2937	59.2922
$\varepsilon_{2s\beta}$	59.2594	59.1147	59.1958	59.1959	59.1936
$\Delta\varepsilon_{2s}$		0.1775	0.0968	0.0978	0.0987
$\varepsilon_{2p\alpha}$		51.2626	51.2723	51.2736	51.2718
$\varepsilon_{2p\beta}$	51.2504	51.1280	51.1988	51.1993	51.1969
$\Delta\varepsilon_{2p}$		0.1346	0.0715	0.0743	0.0749
$\varepsilon_{3s\alpha}$		6.8353	6.7830	6.7839	6.7838
$\varepsilon_{3p\beta}$	6.8944	6.4599	6.5798	6.5788	6.5769
$\Delta\varepsilon_{3d}$		0.3754	0.2032	0.2051	0.2069
$\varepsilon_{3d\alpha}$		0.6734	0.6245	0.6251	0.3299
$\varepsilon_{3d\beta}$	0.5452	0.3448	0.4458	0.4452	0.4437
$\Delta\varepsilon_{3d}$		0.3286	0.1787	0.1799	0.1812
$\varepsilon_{4s\alpha}$		0.3803	0.3656	0.3650	0.3263
$\varepsilon_{4s\beta}$	0.3448	0.3044	0.3225	0.3233	0.3240
$\Delta\varepsilon_{4s}$		0.0759	0.0431	0.0417	0.0403
$-E^i$	2488.4899	2488.6430	2488.5824	2488.6052	2488.5368
$-E_{X\alpha}^i$	2522.8880	—			

Уменьшение магнитного момента необходимо учитывать при выборе электронной конфигурации, пригодной для описания атома в кристалле. Нами были рассмотрены возбуждённые конфигурации атома Fe в методе НХФ с дробными числами заполнения:

$$(\varphi_{1s\alpha})^1(\varphi_{1s\beta})^1(\varphi_{2s\alpha})^1(\varphi_{2s\beta})^1 \cdots (\varphi_{3p\alpha})^3(\varphi_{3p\beta})^3(\varphi_{3d\alpha})^x(\varphi_{3d\beta})^y(\varphi_{4s\alpha})^u(\varphi_{4s\beta})^v, \quad (4.1.1)$$

где x, y, u, v – числа заполнения валентных $3d$ - и $4s$ -оболочек. Электронная плотность, полученная для атомной конфигурации

$$(\varphi_{1s\alpha})^1(\varphi_{1s\beta})^1(\varphi_{2s\alpha})^1(\varphi_{2s\beta})^1 \cdots (\varphi_{3p\alpha})^3(\varphi_{3p\beta})^3(\varphi_{3d\alpha})^{4.1}(\varphi_{3d\beta})^{1.9}(\varphi_{4s\alpha})^1(\varphi_{4s\beta})^1 \quad (4.1.2)$$

и используемая для расчёта электронного спектра кристалла [166–167], приводит к согласию как с данными других авторов [45–51], так и с экспериментом [168].

4.1.2. Расчет кристаллического потенциала и спектра кристалла

Кристаллическая плотность электронов для расчета зонного спектра кристалла в нулевом приближении взята в виде суперпозиции атомных плотностей. При этом учитывались вклады атомных плотностей от девяти координационных сфер

$$\rho^{sp}(r) = \rho^{at}(r) + \sum_p \frac{n_p}{2rR_p} \int_{R_p-r}^{R_p+r} \rho^{am}(r')r'dr', \quad (4.1.3)$$

где R_p – радиус p -й координационной сферы; n_p – число атомов в сфере. Плотность электронов атома $\rho^{am}(r)$ рассчитана по волновым функциям, полученным при решении системы уравнений (2.2.2) по формулам (2.2.5–2.2.6) для конфигурации (4.2). Радиальная атомная плотность $\rho^{am}(r)r^2$ для этого случая приведена на рис. 4.3, там же приведена кристаллическая радиальная плотность $\rho^{sp}(r)r^2$.

На рис. 4.4 приведена спиновая атомная плотность

$$\rho_s^{am}(r) = (\rho^\uparrow(r) - \rho^\downarrow(r))r^2. \quad (4.1.4)$$

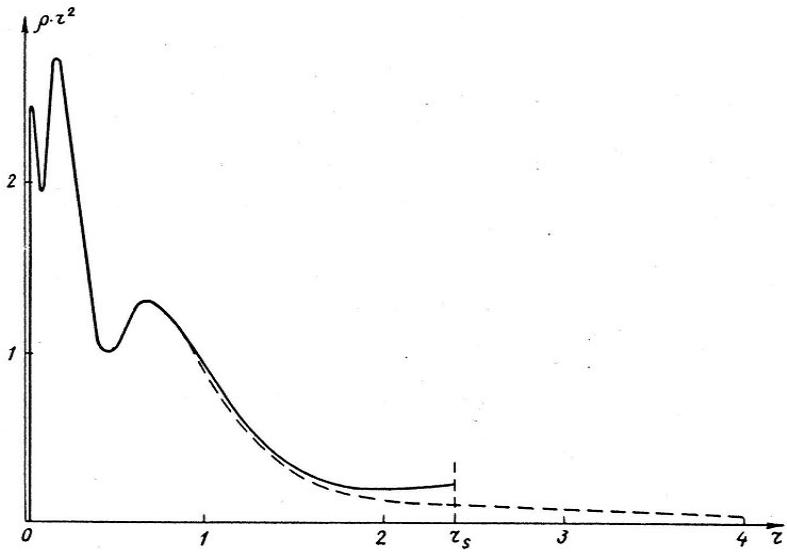


Рис. 4.3. Атомная (----) и кристаллическая (—) плотности электронов
ОЦК-железа ($r_s = 2,338$ а.е.)

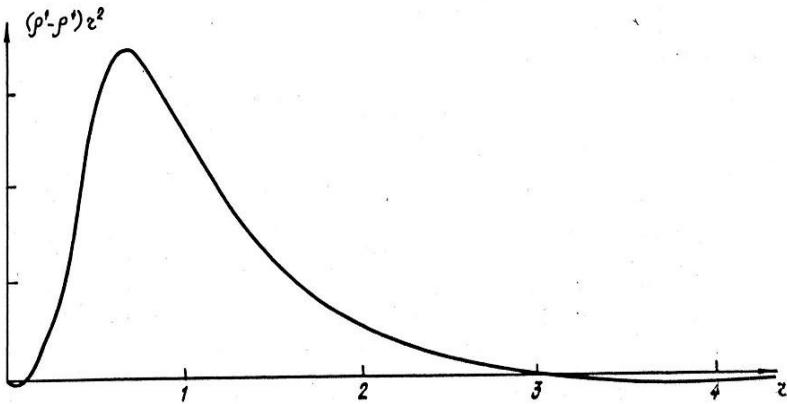


Рис. 4.4. Спиновая плотность электронов атома Fe $\rho_s^{am}(r)$ для конфигурации (4.1.2)

Спиновая плотность – это волна с возрастающей амплитудой: она положительна в небольшой области вблизи начала координат. Далее она становится отрицательной, затем – снова положительная. А при $r \sim 4$ а.е. спиновая плотность $\rho_s^{am}(r)$ снова отрицательна из-за поляризации s - p -оболочек атома $3d$ -электронами. Атомная $\rho_s^{am}(r)$ и кристаллическая $\rho_s^{sp}(r)$ плотности отличаются незначительно, поэтому мы не привели последнюю на рис. 4.4.

Для кристаллического потенциала использовано muffin-tin приближение. Кулоновская часть потенциала образуется двумя вкладками

$$V(r) = -\frac{Z}{r} + V_c(r), \quad (4.1.5)$$

где Z – заряд ядра; V_c – потенциал электростатического взаимодействия электронов, который рассчитывался путем решения уравнения Пуассона внутри сферы Слэтера. Для обменного потенциала в расчетах электронного спектра кристалла использовано приближение Гуннарсона и Лундквиста [73]. Энергетический спектр электронов определялся из решения секулярного уравнения МФГ, записанного для каждой из спиновых подсистем.

Электронный спектр ферромагнитного кристалла для двух симметричных направлений в зоне Бриллюэна приведен на рис. 4.5. Как видно из данных табл. 4.2, величина обменного расщепления кристаллических термов, полученная в зонных расчетах для s - и d -состояний, является различной. Кроме того, обменное расщепление зависит от волнового вектора \vec{k} . Так, для уровня Γ_1 (симметрия s -типа) $\Gamma_1^\uparrow - \Gamma_1^\downarrow = 0.032$ Ry, а для уровней d -симметрии Γ_{12} , $\Gamma_{25'}$, $H_{25'}$ – 0.159; 0.149; 0.189 Ry соответственно.

Из табл. 4.2 следует также, что величины обменных расщеплений, полученные нами, хорошо согласуются с данными других авторов [45–51]. Хорошее согласие получено и с экспериментальным значением расщепления терма P_4 [167].

Сопоставление данных табл. 4.1 и 4.2 показывает, что имеется соответствие между расщеплением атомных уровней s -, p - и d -типов с расщеплением соответствующих кристаллических термов. Это позволяет

Таблица 4.2

Обменное расщепление энергетических термов электронов в кристалле, Ru

Терм	Наш расчет	[45]	[46]	[47]	[48]	[49]	[50]	[51] ^a	[51] ^b	[168]
Γ_{25}	0.149	–	–	0.134	0.141	0.149	–	0.168	0.185	–
H_{12}	0.108	0.088	0.095	0.111	0.121	0.107	–	–	–	–
N_2	0.135	–	–	0.121	0.128	0.134	–	–	–	–
Γ_1	0.032	0.039	0.034	0.012	0.030	0.029	0.015	–	–	–
P_4	0.112	–	–	0.098	–	–	0.096	0.122	0.139	0.112
P_3	0.164	–	–	–	–	–	0.172	–	–	–

Примечание. Значение постоянной решетки в нашем расчете – 5.4 а.е.^a нерелятивистский расчет, ^b полурелятивистский расчет.

В табл. 4.3 приведены значения ширин энергетических зон, полученные разными авторами. Из таблицы видно, что наибольшее различие между нашими результатами и данными других авторов наблюдается в относительном расположении s - и p - d -зон. Объяснить это можно использованием разных локальных приближений для обменного потенциала. Электроны с различными значениями орбитального момента по-разному реагируют на изменение обменного потенциала, в результате относительное положение s - и d -зон изменяется.

Таблица 4.3

Ширина энергетических зон электронов в ферромагнитном ОЦК-железе

Терм	Наш расчет	[45]	[47]	[48]	[49]	[50]	[51] ^a	[51] ^b	[168]
$(\Gamma_{12} - \Gamma'_{25})^\uparrow$	0.106		0.102	0.097	0.111		0.108	0.102	
$(\Gamma_{12} - \Gamma'_{25})^\downarrow$	0.116		0.128	0.130	0.119		0.119	0.113	
$(\Gamma'_{25} - \Gamma_1)^\uparrow$	0.496		0.438	0.454	0.450				
$(\Gamma'_{25} - \Gamma_1)^\downarrow$	0.605		0.560	0.565	0.572				
$(H'_{25} - H_{12})^\uparrow$	0.375	0.356	0.339				0.362	0.350	
$(H'_{25} - H_{12})^\downarrow$	0.435	0.408	0.383				0.453	0.424	
$(P_3 - P_4)^\uparrow$	0.207		0.194			0.182	0.217	0.190	0.228
$(P_3 - P_4)^\downarrow$	0.260		0.254			0.258	0.280	0.254	

^a нерелятивистский расчет; ^b полурелятивистский расчет.

В целом полученные результаты показывает, что атомная конфигурация вида (4.2) позволяет удовлетворительно описать распределение электронной плотности атома в кристалле, что приводит к хорошему согласию электронного спектра с данными других авторов и с экспериментом. Таким образом, используемый атомный базис может служить хорошим нулевым приближением для исследования других физических характеристик ферромагнитного кристалла.

4.1.3. Плотность состояний и сечения поверхности Ферми ферромагнитного ОЦК-железа

На рис. 4.6 приведены кривые плотности состояний для двух спиновых подзон, рассчитанные нами [165, 166], они подобны по структуре. Значение энергии Ферми составляет $0,733 R_y$, а магнитный момент на атом равен $2,23 \mu_B$. Экспериментальное значение – $\mu = 2,218 \mu_B$.

Спиновое расщепление, вычисленное как расстояние между двумя главными пиками плотности состояний для разных спиновых подзон, дает значение $0,138 R_y$. В табл. 4.4 приведены значения плотности состояний на уровне Ферми для обеих спиновых подзон, значения магнитного момента и спинового расщепления, полученные разными авторами.

Из приведенных результатов видно, что плотности состояний на уровне Ферми в СПБ всегда значительно превосходят плотность состояний на уровне Ферми в СПМ. Полное значение плотности состояний на уровне Ферми удовлетворительно согласуется с экспериментальным значением этой величины.

На рис. 4.7 приведены сечения ПФ плоскостями симметрии зоны Бриллюэна. Как видно, рассчитанные сечения качественно согласуются с экспериментальными сечениями, полученными Лонзаричем (рис. 4.2). Единственное отличие заключается в появлении малого шарообразного участка ПФ вокруг точки N в СПБ. Размеры электронных шаров вдоль направления Δ в СПМ меньше экспериментально наблюдаемых. Таким образом, теоретические сечения ПФ СПМ несколько хуже согласуются с экспериментальными, чем сечения ПФ СПБ.

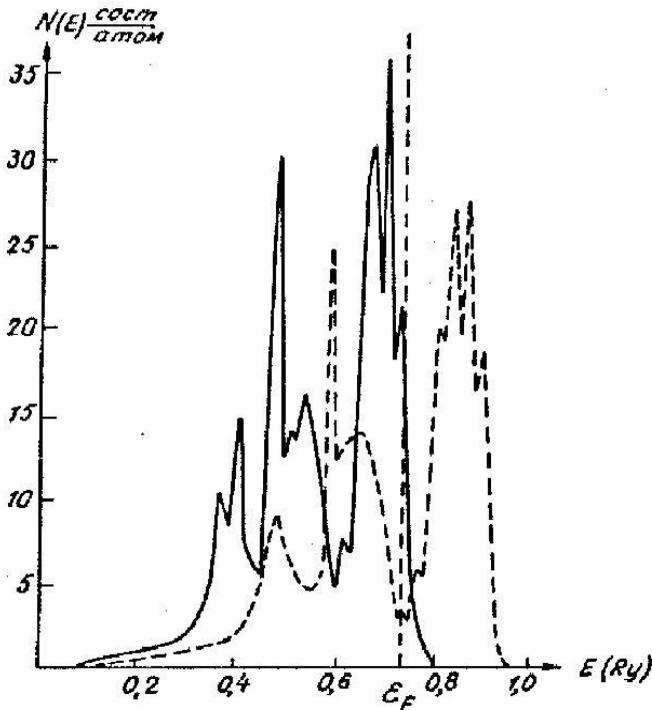


Рис. 4.6. Плотность состояния ОЦК-железа: сплошные линии – СПБ, пунктирные – СПМ

Таблица 4.4

Некоторые электронные характеристики ферромагнитного железа

	Наш расчет	[47]	[50]	[51] ^a	[51] ^b	[115, 168]
$N(E_F)^\uparrow$	18.906	11.29	11.036	21.30	21.60	
$N(E_F)^\downarrow$	2.818	3.35	3.341	5.57	6.36	
$N(E_F)$	21.724	14.64	14.377	26.87	30.16	19.04, 27.37
μ	2.23	2.16	2.153	2.226	2.444	1.72
Δ_c	0.138	0.16	0.172			

^aнерелятивистский расчет, ^b – полурелятивистский расчет.

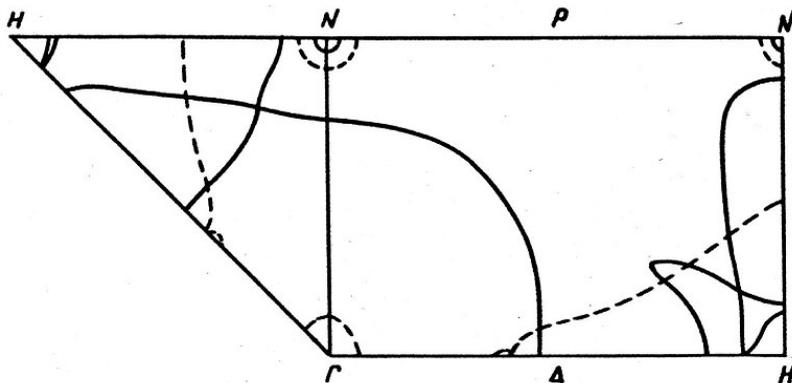


Рис. 4.7. Рассчитанные сечения ПФ симметричными плоскостями (ферромагнитное ОЦК-железо). Сплошные линии – СПБ, пунктирные – СПМ

Этот результат можно объяснить, если учесть, что подзона со спином «вниз» заполнена меньшим числом электронов; она более «рыхлая», и, следовательно, для неё большую роль должны играть корреляционные эффекты, которые не учитываются в одноэлектронном приближении.

4.2. Электронные и магнитные свойства однослойной нанотрубки железа, армированной тетраэдром связей кремния

Ввиду большой практической ценности кремния в последнее время интенсивно исследуются кремниевые клеточные структуры, армированные атомами переходных элементов [169], поскольку, будучи пустыми, они нестабильны, в отличие от углеродных. В случае нанотрубки из кремния термодинамические и кинетические факторы, которые в ряде случаев могут оказаться более важными, чем энергетические [170], способны обусловить ее переход в иную структуру в виде кластера кремния с тетраэдрическими связями, характерными для основного состояния этого элемента, инкапсулированного в нанотрубку из атомов переходных элементов. Анализ характера межатом-

ного взаимодействия и магнетизма таких объектов на основании расчета электронной структуры может быть полезен для решения задач физики малых частиц. Вместе с тем нанотрубки, армированные кластерами кремния, способны вступать в надежные контакты с элементами микроэлектронной техники, что придает и практическое значение такому анализу.

В рамках метода рассеянных волн нами рассчитана локальная электронная структура фрагмента нанотрубки железа, армированного пятиатомным кластером кремния с координацией ближайших соседей как в решетке алмаза.

В качестве фрагмента нанотрубки выбрана гетероструктура $Fe_{32}Si_5$. Кластер кремния Si_5 (четыре атома в вершинах тетраэдра, один – в центре) выступает каркасом плотноупакованного монослоя атомов железа, свернутого в виде нанотрубки из колец с четным числом атомов. Причем выбранная гетероструктура действительно является фрагментом нанотрубки, поскольку в ней сохраняется потенциальное поле от 20 атомов двух крайних колец (рис. 4.8, *a*). С учетом слабого влияния атомов Si на параметр решетки твердых растворов $FeSi$ кратчайшее расстояние между атомами кремния и железа в гетероструктуре взято равным расстоянию между атомами в ОЦК-железе. Такое условие совместно с требованием максимальной симметрии структуры в целом определили координаты остальных атомов железа в нанотрубке. На рис. 4.8 видно, что два атома Si располагаются вдоль нанотрубки и два – поперек, определяя несколько больший диаметр центрального кольца. Внутренний атом кремния выступает центром системы, но не имеет атомов железа в непосредственном соседстве. Атомные электронные конфигурации, расстояния между атомами и радиусы МТ-сфер мы брали, как в работе [170].

Результаты расчетов электронных спектров, приведенные на рис. 4.9, свидетельствуют о четком разделении спин-поляризованных d -состояний железа и sp -гибридных состояний кремния на связывающие и антисвязывающие. Это является следствием сильной направленной межатомной связи между железной нанотрубкой и кремнием. Причем d -состояния железа со спином «вверх» заполнены почти полностью, как в объемном металле и нанотрубке без внутреннего кластера кремния.

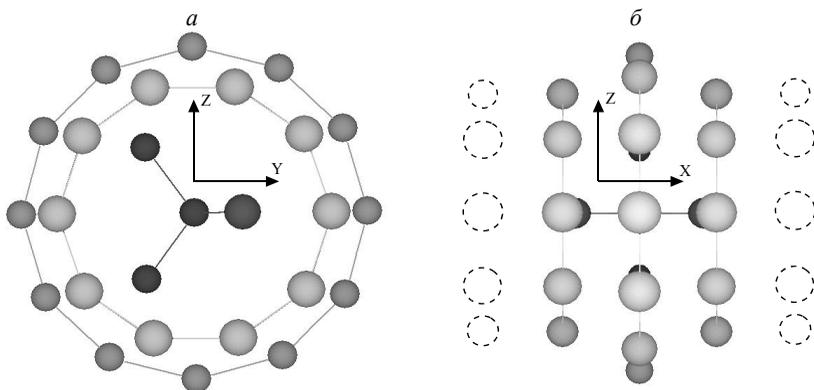


Рис. 4.8. Структура нанотрубки Fe_{32} с внутренним кластером кремния Si_5 . На рисунке б штрихом показаны атомы колец, которые создавали потенциальное поле, но во взаимодействии не участвовали

По сравнению с пустой трубкой железа в спектре гетероструктуры $Fe_{32}Si_5$ благодаря кремнию уширяется d -зона, тем самым усиливается взаимодействие $Fe-Fe$ и система стабилизируется. В полосе со спином «вниз» потолок валентной зоны попадает в щель, что также говорит об устойчивости данного образования. Несогласованность потенциалов колец, вызванная наличием кластера кремния, приводит к тому, что верхнее занятое состояние попадает в область состояний, принадлежащих центральному кольцу нанотрубки (рис. 4.9). Таким образом, в нанотрубке реализуются условия четкого разделения состояний железа на две подзоны, что также типично для ОЦК $3d$ -металлов и ферромагнитного железа в частности.

Распределения электронной плотности в кольцах для наивысшего занятого состояния (рис. 4.10) показывают, что они симметричны относительно оси Z , но из-за кремния нарушается симметрия относительно оси Y .

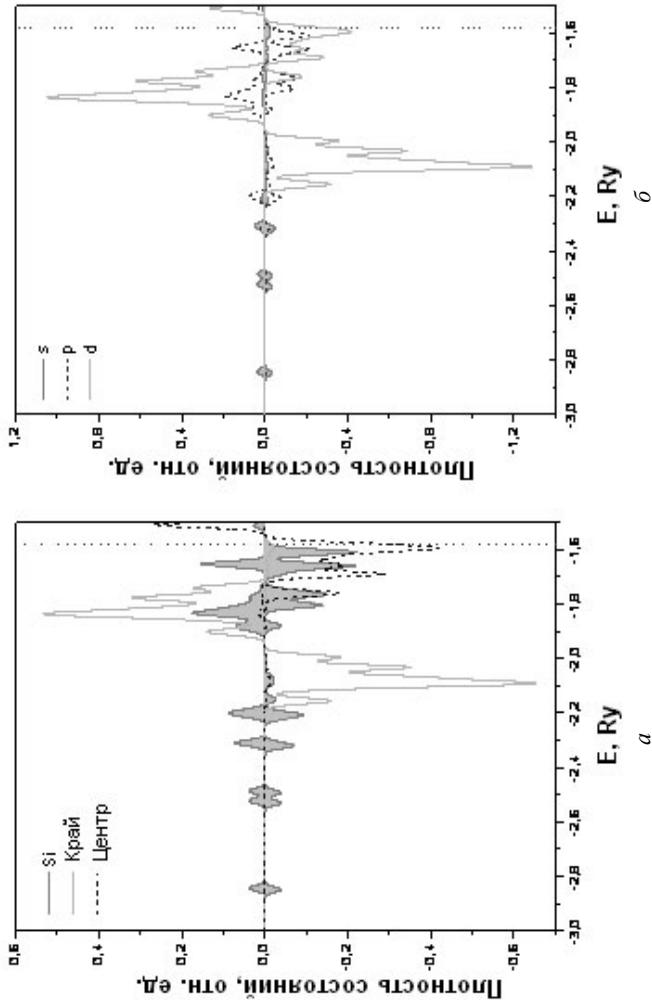


Рис. 4.9. *a* – локальные вклады в плотность электронных состояний кластера Si_5 (серая заливка), крайних колец Fe_{10} и центрального кольца Fe_{12} ; *b* – парциальные *s*- (серая заливка), *p*- и *d*-вклады в электронный спектр фрагмента нанотрубки $Fe_{32}Si_5$. В нижней половине рисунков изображена полоса со спином «вверх». Вертикальным пунктиром отмечен потолок валентной зоны

При этом в правой части центрального кольца, с которой взаимодействуют атомы кремния в большей степени, наблюдается повышенная плотность электронов. В периферийных кольцах также наблюдается сильная связь кремния с атомами железа, это отчетливо видно на рис. 4.10.

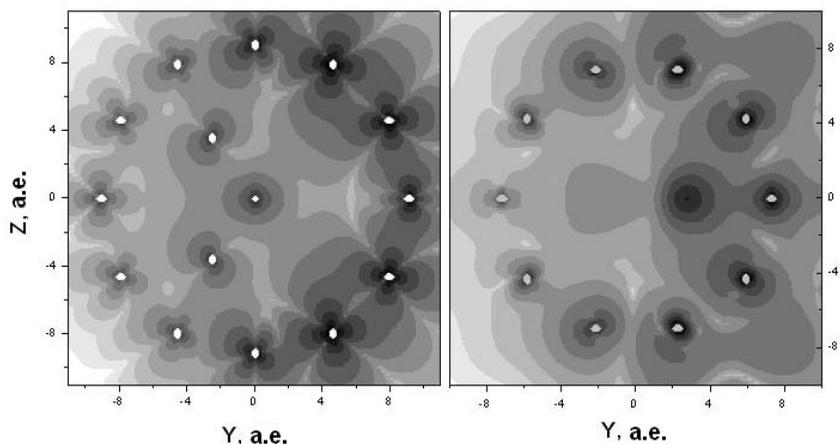


Рис. 4.10. Распределение электронной плотности в центральном (а) и крайнем (б) кольце при энергии, соответствующей потолку валентной зоны для полосы со спином «вверх». Большая интенсивность черного цвета соответствует большей величине плотности

Такая асимметрия вдоль оси Y согласуется с особенностями распределения локальных магнитных моментов, а именно: средний момент правой части центрального кольца составляет $3.4 \mu_b$, что на $0.5 \mu_b$ больше, чем средний момент левой части. При этом локальные моменты по левой стороне кольца падают от атома, расположенного на оси Z , к атому на оси Y , а в правой части моменты атомов примерно одинаковые. По-видимому, асимметрия связана с атомами кремния, расположенными в плоскости YZ и имеющими локальные моменты $\approx 2.5 \mu_b$. В среднем локальные моменты атомов железа в периферийных кольцах имеют существенно меньшие значения $\approx 0.8 \mu_b$, и атомы кремния, лежащие в плоскости XY , обладают теми же значениями локальных моментов.

Обменно-корреляционные эффекты приводят к средней намагниченности гетероструктуры, меньшей, чем у полого фрагмента нанотрубки и объемного железа: $1.5 \mu_b$, $1.6 \mu_b$ и $2,2 \mu_b$ соответственно.

Таким образом, нами показано [171], что хотя электронные спектры гетероструктуры $Fe_{32}Si_5$ имеют общие черты со спектром объемного ферромагнитного железа, средний магнитный момент в ней ниже, при этом намагниченность центрального кольца существенно выше, чем крайних.

4.3. Учет электронного строения межзеренной границы в нанокластерах переходных элементов

В [172] с использованием кластерной модели для расчета электронной структуры зерна и межзеренных границ для большой группы соединений A_3B была установлена корреляция между электронным строением границы и зависимостью межзеренной хрупкости от образующих соединения элементов. Однако хорошо известно, что среди интерметаллидов состава AB со структурой $B2$ склонность к хрупкости также различна. Так, если $NiTi$ высокопластичен, то $FeTi$ хрупок. Природа такого различия не имеет всестороннего объяснения, хотя оба сплава интересны для практического применения. К примеру, интерметаллид $FeTi$ перспективен как аккумулятор водорода, а $NiTi$ используется из-за замечательных физико-механических свойств, маргнитного перехода типа $B2 \rightarrow B19$.

Согласно данным работы [173], реакция соединения A_3B с почти заполненной d -зоной на разориентацию межатомных связей в межзеренной границе существенно связана с изменением электронных состояний вверху d -зоны. Соединения с $B2$ -структурой характеризуются уровнем Ферми, расположенным внутри d -зоны между состояниями, генетически принадлежащими разным компонентам [173]. Поэтому непосредственно использовать результаты [172] для объяснения разной склонности к межкристаллитной хрупкости $NiTi$ и $FeTi$ не удается. Кроме того, наличие фазы типа $B19$ в $NiTi$ дополнительно осложняет ситуацию.

В связи с изложенным в рамках кластерной модели были вычислены электронные спектры кластерных фрагментов соединений $NiTi$ и $FeTi$ в $B19 - B2$ структурах, а также спектры таких фрагментов межзеренных границ [174, 175]. На основе этих данных устанавливаются вероятные причины различия механических характеристик поликристаллических систем $NiTi$ и $FeTi$.

Для решения поставленной задачи целесообразно сопоставить электронное строение кластеров, являющихся представительными фрагментами решетки интерметаллидов. Поэтому ограничимся кластерными фрагментами, содержащими две координационные сферы относительно центрального атома, в которых хорошо учитывается характерное свойство границы раздела – появление эффективного положительного заряда у поверхностных атомов кластерных фрагментов со связями, направленными к центру.

Расчетный кластерный фрагмент для $B2$ -структуры состоит из 15 атомов, из которых центральный атом титана на первой сфере окружен 8 атомами Ni или Fe и шестью атомами титана на второй. Структуру кластерного фрагмента $B19$ для $NiTi$ моделировали неравносторонним параллелепипедом в соответствии с данными [176, 177]. Такой кластерный фрагмент из 21 атома содержит центральный атом никеля, имеющий в своем окружении в качестве ближайших соседей 4 атома никеля и 8 атомов титана, в качестве вторых соседей – 6 атомов Ni , в качестве третьих – 2 атома титана. Структуру межзеренной границы с учетом обоснований [172] моделировали кластерным фрагментом в виде тригональной призмы Бернала [172, 178].

Поскольку из [179] следует, что дробление монокристалла интенсивно снижает атомный порядок в границе, то распределение атомов по 9 узлам многогранника задавалось случайным образом. При этом было принято, что разориентация межатомных связей в границе происходит при сохранении кратчайших межатомных расстояний, равных их величине в зерне. Межатомные расстояния в кластерах находили из параметров решеток объемных соединений [178, 180]. Расчет электронной структуры кластерного фрагмента был проведен в рамках метода рассеянных волн. Волновые функции атомов вычисляли в приближении Хартри – Фока – Слэтера. Атомные и кластерные расчеты проводили с затравочной электронной конфигурацией $3d^n 4s^2$

при обменно-корреляционном слагаемом потенциала в приближении Гуннарсона – Лундквиста.

На рис. 4.11 сопоставлена структура плотности электронных состояний кластерных фрагментов *B2*-фазы *NiTi* межзеренной границы. Хорошо видно, что спектр кластерного фрагмента *B2*-фазы несет все характерные черты, присущие спектру кристалла и тонкой пленки [173, 179, 180] эквивалентных соединений. Состояния, генетически принадлежащие *Ni* и *Ti*, разделены долиной с низкой плотностью состояний, а уровень Ферми располагается в области высокой плотности состояний спектра, принадлежащего в основном атомам титана. Низкоэнергетические состояния, генетически принадлежащие атомам никеля, в основном тесно сгруппированы ниже уровня Ферми, тогда как состояния, генетически принадлежащие атомам титана, характеризуются несколькими пиками плотности состояний на более широком интервале энергии.

Следует, конечно, иметь в виду, что полное сопоставление спектров кластерных фрагментов со спектрами объемных и даже пленочных материалов стехиометрического состава невозможно хотя бы потому, что их составы и электронные концентрации слегка различаются. Как и в объемном материале, наличие энергетической долины между состояниями компонентов свидетельствует о существенной ковалентной составляющей межатомной связи в кластерном фрагменте.

Разориентация межатомных связей, отражаясь в снижении симметрии моделирующей межзеренную границу тригональной призмы Бернала никелида титана, приводит к существенной трансформации спектра преимущественно никелевого типа. За счет снятия вырождения острые пики состояний, присущие *B2*-фазе, расщепляются, спектр состояний уширяется, энергетическая псевдощель, свидетельствующая о ковалентности межатомной связи, становится более явной, чем в кластерном фрагменте зерна. Таким образом, электронное строение *NiTi* способно аккомодировать разориентацию связей, присущую границе зерна. В этом случае граница не выступает явным концентратором напряжений, а поликристаллический интерметаллид не должен быть склонным к межзеренному охрупчиванию. С другой стороны, низкотемпературная фаза *NiTi-B19* обладает электронной структурой, менее пригодной для аккомодации разориентированных связей. Действительно, из рис. 4.12 видно, что более низкая симметрия кластер-

ного фрагмента *B19* (соотношение осей 1:1.418, 1:1.603) уже в зерне приводит к заметному расщеплению состояний на группы.

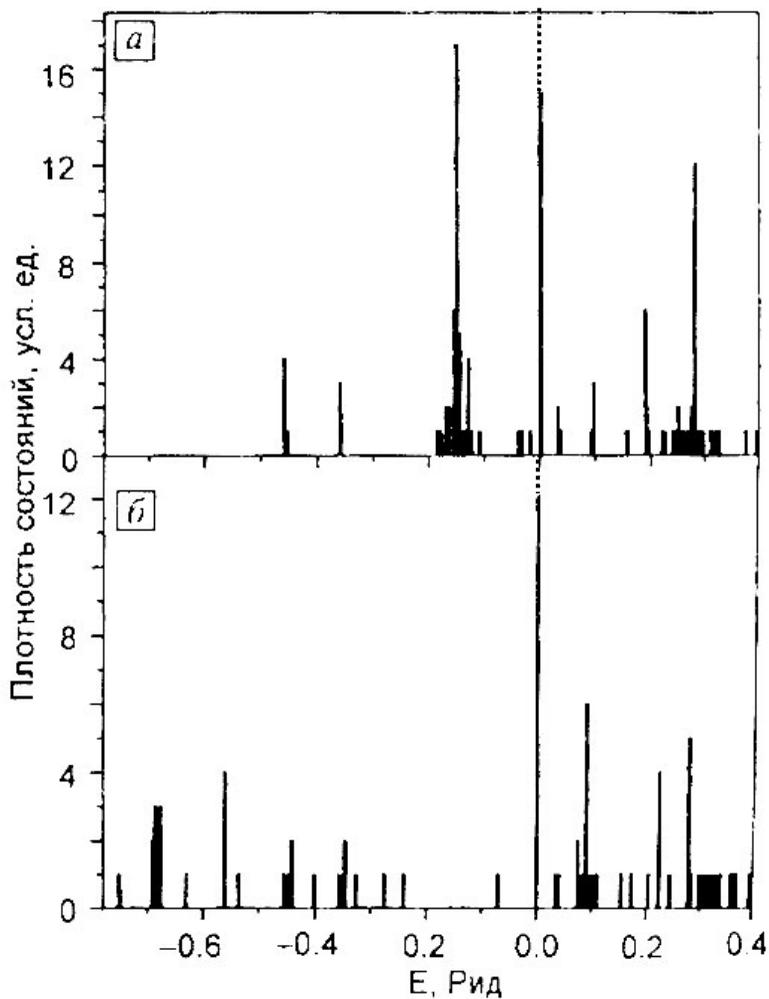


Рис 4.11. Плотность состояний электронов кластерных фрагментов поликристаллической *B2*-фазы *NiTi*: *a* – кластерный фрагмент зерна; *б* – кластерный фрагмент границы. Пунктирная линия – уровень Ферми

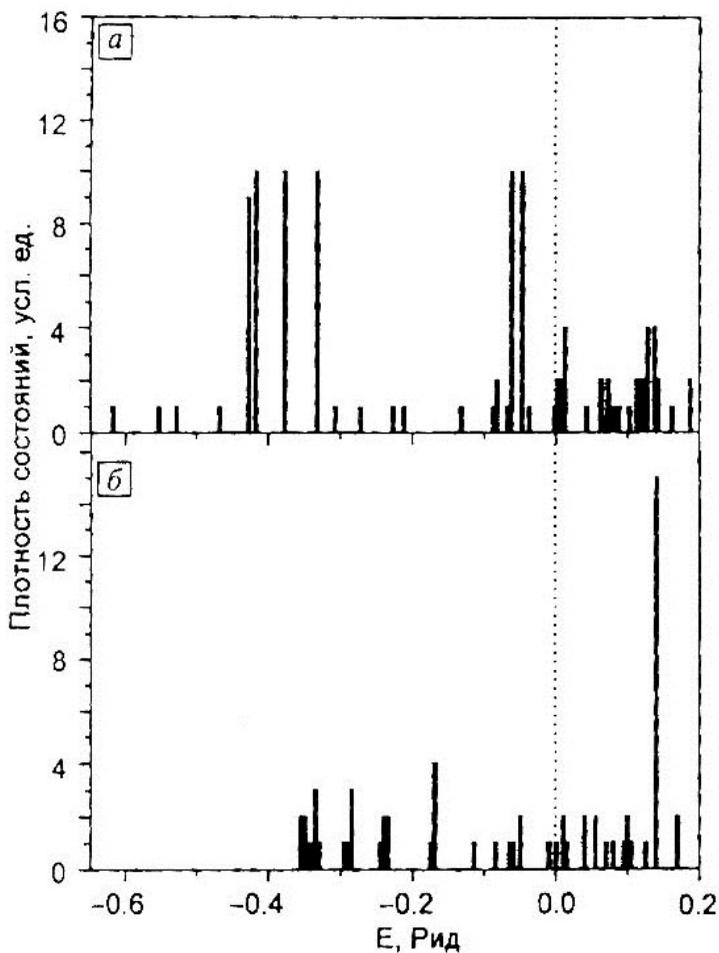


Рис. 4.12. Плотность состояний электронов кластерных фрагментов поликристаллической $B19$ -фазы $NiTi$: a – кластерный фрагмент зерна объема; $б$ – кластерный фрагмент зерна границы. Пунктирная линия – уровень Ферми

Уровень Ферми, в отличие от кластерного фрагмента $B2$ -фазы, приходится на низкую плотность состояний, отделенной от преимущественно никелевых состояний энергетической щелью. Поскольку

средний атомный объем в тригональной призме Бернала для $B19$ выше, чем для $B2$, то расстояние между атомами в межзеренной границе для $B19$ больше. Это является причиной отсутствия в спектре последней энергетической щели, обусловленной явно выраженной ковалентной составляющей межатомной связи разноименных атомов.

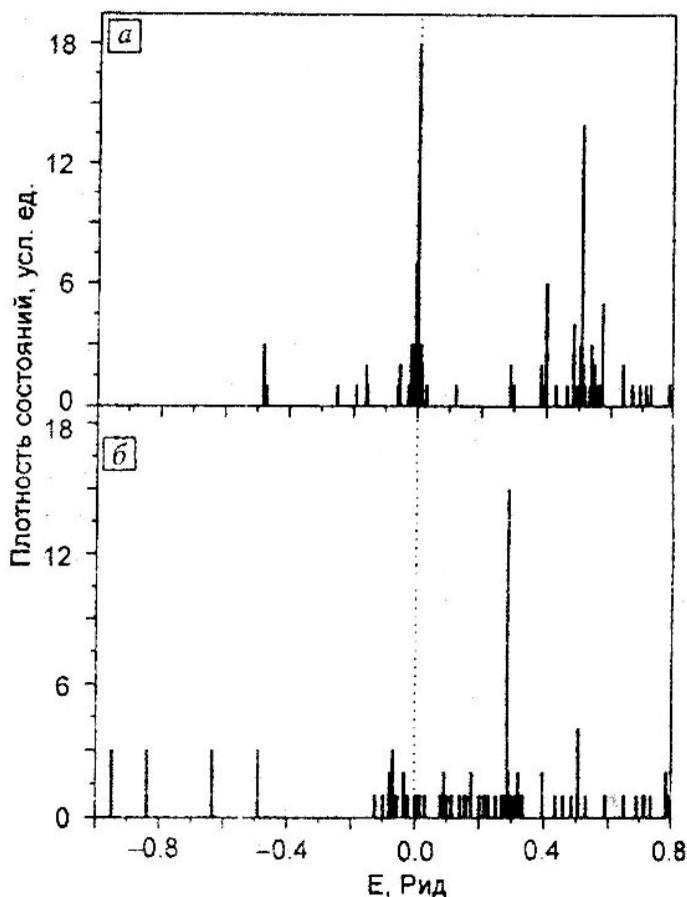


Рис. 4.13. Плотность состояний электронов кластерных фрагментов поликристаллической $B2$ -фазы $FeTi$: a – кластерный фрагмент зерна объема; b – кластерный фрагмент зерна границы. Пунктирная линия – уровень Ферми

Снижение уровня межатомного взаимодействия в границе фазы *B19* косвенно подтверждается экспериментальными данными [176]. Оказывается, хотя предел прочности у *B19*-фазы никелида титана выше, чем у соединения со структурой *B2*, но пластичность *B19*-фазы ниже. С учетом результатов расчетов, последнее можно связать с возникающей в границе концентрацией напряжений из-за меньшего, чем в зерне, уровня межатомного взаимодействия. Подобная трансформация спектров при переходе от кластерного фрагмента зерна к границе наблюдается и для *FeTi*, но природа ее иная.

Из рис. 4.13 видно, что уровень Ферми *B2*-фазы располагается в окрестности пика состояний внутри *d*-фазы, генетически принадлежащей железу. Смещение уровня Ферми из характерного для массивного интерметаллида *FeTi* положения в долине в область высокой плотности состояний железа наблюдалось, например, в [181], для поверхности (110). Ковалентная составляющая межатомной связи выше, чем в *NiTi*, поскольку связь, обусловленная низкоэнергетическими состояниями, не компенсируется антисвязывающими высокоэнергетическими титановыми состояниями. Структура электронного спектра кластерного фрагмента границы свидетельствует о резком падении прочности межатомной связи в границе из-за ослабления ковалентной составляющей, роста энергии связи одноименных атомов, что следует из уширения спектра и повышения числа разрешенных состояний в области энергий между состояниями, генетически принадлежащими железу и титану. Как следствие, электронная структура интерметаллида *FeTi* не способна подстроиться к разориентации связей, сопутствующей структуре межзеренной границы и межкристаллитная хрупкость в интерметаллиде проявляется явным образом.

На первый взгляд столь разительное отличие электронного строения кластерного фрагмента межзеренных границ соединений *NiTi* и *FeTi* при подобии этого строения в *B2*-фазе ничем не обусловлено. Однако одно из принципиальных различий в природе этих соединений хорошо известно. Сплав *FeTi* и в разупорядоченном состоянии обладал бы ОЦК-решеткой, тогда как *NiTi* – плотноупорядоченной [182]. Таким образом, разориентация связей в *FeTi* заведомо ведет к повышению энергии. Этот же результат следует из простых физических соображений, основанных на сравнении симметрии электронной плотности никеля и железа. В *NiTi* *d*-состояния никеля почти заполнены, и электрон-

ная плотность имеет почти сферическую форму, тогда как в *FeTi* электронная плотность вокруг атома железа гораздо неоднороднее. Как следствие, разориентация межатомных связей в *FeTi* приводит к существенно большему повышению энергии, чем в *NiTi*.

Расчет электронного строения кластерных фрагментов *NiTi* и *FeTi* с разными приближениями для обменно-корреляционного потенциала, а также потенциалами, отвечающими случаю наличия на их поверхности не атомов титана, а атомов никеля, показывают, что качественно картина остается подобной изложенной выше. Четкое различие этих двух систем обнаруживается и по такому количественному параметру как одноэлектронная энергия E (Рид/атом). Так, $E_{FeTi}^{B2} = -9.1$, $E_{NiTi}^{T3} = -11.2$, в то время как $E_{FeTi}^{B2} = -9.5$, $E_{FeTi}^{T3} = -9.5$. В *B19*-фазе соотношение обратное: $E_{NiTi}^{B19} = -17.8$, $E_{NiTi}^{T3} = -8.2$.

В последнее время делаются попытки расширить диапазон применения соединений переходных элементов переводом в наноструктурное состояние, в свойствах которого существенную роль будет играть взаимное возмущение границ и кристаллитов. Как видно из приведенных результатов, в пределе, когда размеры границы и зерна станут сопоставимыми, гибридизация электронных состояний этих элементов наноструктуры способна либо изменить характерный для зерна тип фазового перехода, либо запретить его.

Таким образом, установлено, что для всех рассмотренных сплавов электронная структура материала границы и зерна существенно отличается. Однако, если при переходе к пространственному распределению атомов, свойственному межзеренной границе, в случае *B2*-фазы *NiTi* макроструктуры плотность состояний электронов сохраняется, то в системах *B19 NiTi* и *B2 FeTi* энергетическая щель, присущая соединениям, оказывается практически уничтоженной.

Проведенный анализ электронного строения показал, что системы *B19 NiTi* и *B2 FeTi* менее способны к аккомодации разориентированных межатомных связей, чем *B2 NiTi*. Это способно привести к межкристаллитной хрупкости и является вероятной причиной существенного различия пластичности рассматриваемых сплавов.

4.4. Электронная структура нанокластеров переходных элементов в зависимости от концентрации d -электронов

Интенсивное развитие нанотехнологий привело к необходимости экспериментального и теоретического исследования того, как взаимосвязаны структура и свойства наночастиц, содержащих малое количество атомов. Непрерывное совершенствование необходимых для этого методов позволяет существенно дополнить и уточнить существующие научные положения и выявить физико-химические свойства, перспективные для применения наночастиц на практике.

В этом отношении особый интерес, на наш взгляд, представляют два аспекта: во-первых, активное исследование образующейся в рамках того или иного технологического процесса структуры разнообразных наночастиц, ее зависимость от числа содержащихся в ней атомов; во-вторых, изучение физических свойств гетероструктурных нанобразований.

В работах [144, 182–183] было показано, что различие кристаллических структур переходных металлов и их сплавов определяется в конечном итоге различием спектра валентных d -электронов. Таким образом, возникает необходимость последовательного анализа соотношений энергий для структур наночастиц d -металлов, которые в объемном состоянии имеют структуры, вполне закономерно согласующиеся с периодичностью атомных свойств, представленной в таблице Менделеева.

Для проведения указанного анализа на примере нанокластеров d -металлов (Ti , V , Cr , Fe и Ni) начала и конца $3d$ -периода, а также соединений $TiNi$ и $TiFe$ в работе используется метод рассеянных волн. Реализация метода рассеянных волн (РВ) позволяет исходя из первых принципов выяснить особенности связи электронных спектров больших кластеров с разной геометрией в распределении атомов.

Нами рассчитаны и сопоставлены электронные спектры и энергии электронной подсистемы указанных выше элементов и соединений в двух структурных состояниях, отвечающих ОЦК и ГПУ кристаллическим модификациям объемных материалов. Выбранные металлы и сплавы позволяют охватить интервал электронных концентраций

(4÷10 валентных электронов на атом), в котором наблюдается изменение структуры парамагнитных фаз объемных материалов в последовательности от плотноупакованных к ОЦК и вновь к плотноупакованным.

Для изучения проблемы выбрана наночастица из 22 атомов, располагающихся в трех соседних параллельных плоскостях (110) ОЦК-структуры. Указанное количество атомов минимально необходимо, чтобы структурная модификация наночастицы типа ГПУ образовалась из ОЦК путем кооперативного сдвига атомов средней плоскости (110) в соответствии со схемой мартенситного превращения в металлах.

Симметрия ОЦК-нанокристалла, пригодного для формирования ГПУ-структуры, определяется тетрагональной элементарной ячейкой, на которую приходится уже не 2, а 4 атома. Но направления межатомных связей и коэффициент упаковки остаются присущими ОЦК-решетке. Естественно, что с переходом в ГПУ-модификацию ситуация изменится. Как следствие, потенциалы НК и особенности рассеяния электронных волн станут иными. Следствия отмеченных обстоятельств хорошо видны на примере нанокластера (НК) типичного ОЦК-металла – ванадия (рис. 4.14).

Характерной чертой валентных состояний НК ванадия в ОЦК- и ГПУ-структурах является наличие групп низкоэнергетических состояний, причем плотность этих электронных состояний (ПЭС) в ГПУ модификации НК выше, чем в ОЦК-модификации. Причиной этого является то, что в ГПУ-модификации НК более выражен кластерный эффект. Он связан с углублением потенциалов атомов в центре частицы относительно периферии, а таких атомов в ГПУ-ячейке больше, чем в ОЦК.

Явное отличие электронных спектров НК от спектров объемных материалов должно проявиться в изменении относительной устойчивости ОЦК- и ГПУ-модификаций. Естественно ожидать, что ГПУ НК из-за более однородного распределения низкоэнергетических состояний, обязанных неэквивалентности атомов, имеет энергетическое преимущество перед ОЦК НК. Проследим закономерность по результатам разности электронных энергий этих структурных типов.

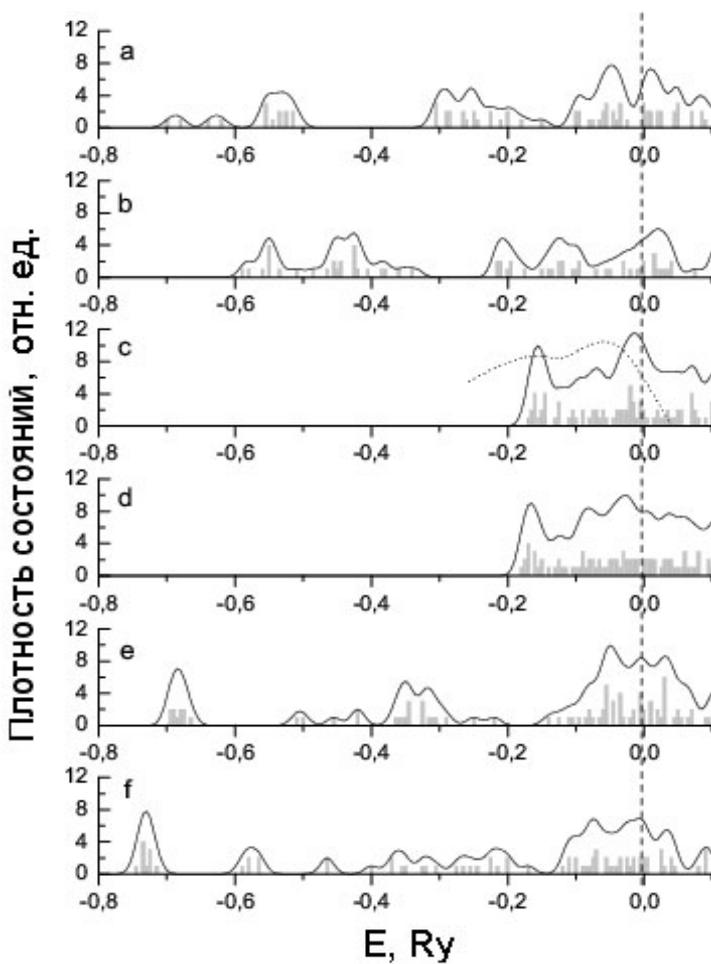


Рис. 4.14. Плотность состояний нанокластеров: *a* – *V* (ОЦК); *b* – *V* (ГПУ); *c* – *V* (ОЦК) с эквивалентными потенциалами, пунктирная кривая – эксперимент [184]; *d* – *V* (ГПУ) с эквивалентными потенциалами; *e* – *TiFe* (ОЦК); *f* – *TiFe* (ГПУ). Уровень Ферми соответствует нулевой энергии и изображен вертикальным пунктиром

На рис. 4.15 представлена разность энергий ОЦК- и ГПУ-модификаций как функция электронной концентрации. Эта зависимость

кардинально отличается от результатов для объемных материалов [144]. У нанокластеров область стабильности ГПУ-структуры охватывает почти всю шкалу электронной концентрации. Расчетные структуры НК и бесконечных кристаллов совпадают лишь у *Fe*, *TiNi* и *Ni*. Нанокластеры *Cr* и сплава *TiFe* с близкой электронной концентрацией получают явное энергетическое преимущество в ГПУ-модификации. Оно даже возрастает, если в сплаве поменять атомы разного сорта местами и тем самым изменить вид потенциального беспорядка.

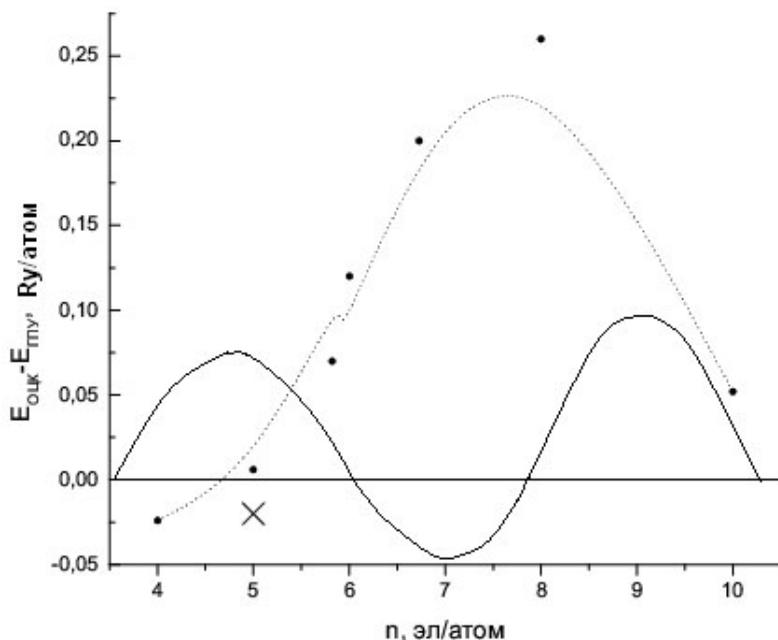


Рис. 4.15. Разница энергий ОЦК- и ГПУ-модификаций нанокластеров в зависимости от средней электронной концентрации. Системам соответствует число электронов на атом: *Ti* – 4, *V* – 5 (расчет с эквивалентным потенциалом отмечен крестом), *V* – 5, *Cr* – 6, *TiFe* – 5.82, *TiNi* – 6.73, *Fe* – 8, *Ni* – 10. Сплошная линия – расчет для объемных материалов, пунктирная кривая – расчет для кластеров методом рассеянных волн

Изучение электронного строения нанокластеров переходных элементов в рамках метода РВ позволило выявить существенное откло-

нение закономерности изменения структуры нанокристаллов как функций средней электронной концентрации от известной зависимости для объемных материалов. Причиной такого отклонения является известный потенциальный кластерный эффект. Потенциалы атомов, находящиеся во внутренней области кластера оказываются более глубокими, чем атомов, находящихся на периферии. Эта особенность в распределении потенциалов способна играть доминирующую роль в искажении характера химической связи между атомами в кластере, по сравнению с атомами в кристалле. Но именно эта особенность, затрудняющая сравнение кластерных расчетов с зонными, является важной для понимания природы свойств систем из конечного числа атомов [39, 184].

4.5. Электронные спектры и распределение электронной плотности нанокластеров $\alpha Ti_{13} - \alpha Ti_{135}$

В последнее время возросло внимание к новым материалам для медицины и техники на основе субмикроскопического и наноструктурного титана. Выяснение природы свойств титана в таких структурных модификациях представляет собой актуальную проблему. Необходимую информацию об электронном строении систем с конечным числом атомов удастся получить методом РВ [185–188]. Нами это было продемонстрировано на примере кластеров атомов переходных элементов и сплавов на их основе в предыдущем параграфе. В рассмотренных случаях структура кластеров моделировала либо ближайшее окружение в ОЦК- и ГПУ-решетках, либо ближайшее окружение атомами металлов в виде многогранников Бернала. Однако оказывается, что при анализе природы межатомной связи весьма полезным оказывается анализ молекулярных орбиталей с энергиями ниже уровня Ферми. Распределение электронной плотности для таких орбиталей может указывать области концентрации электронов на межатомных связях и степень такой концентрации.

Моделирование объемного материала тем или иным кластерным фрагментом – лишь часть решения проблемы создания объёмных наноструктур. Значительная роль принадлежит успеху в понимании недостаточно изученной эволюции электронной структуры при пере-

ходе от атома к кластерному фрагменту и объёмной системе. Важно найти этап, на котором у наночастицы возникает качество, являющееся признаком кристаллического состояния. Для теоретического исследования в этой области титан более интересен, чем другие элементы группы железа. Во-первых, атом Ti имеет 4 валентных электрона, и, следовательно, его нанокластер Ti_{13} , соответствующий 12 ближайшим соседям в ГПУ-структуре, содержит четное число электронов, что, согласно оболочечной теории наночастиц, соотносится с «магической структурой» в основном состоянии. Во-вторых, кристаллический титан испытывает мартенситное ГПУ-ОЦК-превращение [189], появление признаков которого у наночастицы может служить реперной точкой перехода нанофрагмент – объёмный кристалл.

Согласно экспериментальным результатам [190] с ростом числа атомов n электронная структура нанокластера начинает походить на электронную структуру объёмного Ti при $n = 8$. Поэтому можно ожидать, что в электронном строении αTi_{13} уже в явном виде должен присутствовать предвестник $\alpha - \beta$ превращения. Можно предположить, что возникающее при такой структурной трансформации возмущение электронной подсистемы минимизируется, если в обеих подрешетках имеются электронные состояния, отвечающие подобным межатомным связям.

В качестве основы для исследования был выбран нанофрагмент αTi_{13} с отношением параметров решетки $c/a = 1.63$, содержащий 135 атомов (рис. 4.16, *a*). Расчетной ячейкой служит НК Ti_{13} , соответствующий 12 ближайшим соседям атома Ti в ГПУ-решетке (рис. 4.16, *b*). Расчет электронного спектра был выполнен для двух случаев: свободный НК Ti_{13} и НК Ti_{13} , погруженный в потенциальное поле, создаваемое ядрами и электронами 122 атомов, соответствующих нанофрагменту Ti_{135} . С геометрической точки зрения [191] ОЦК-решетка β -фазы может быть получена из ГПУ-решетки α -фазы малым кооперативным смещением относительно рассматриваемой базисной плоскости (0001) соседних базисных плоскостей ГПУ-структуры. При этом предполагается кооперативное смещение двух атомов в плоскости (0001) из положения равновесия (рис. 4.16, *в*) в сторону узлов плоскости (110) ОЦК-фазы.

На рис. 4.17 проведена плотность состояний свободного нанокластера Ti_{13} , рассчитанная нами на основе метода рассеянных волн. Из

рисунка видно, что самая интенсивная полоса состояний спектра НК, расположенная в окрестности уровня Ферми, хорошо согласуется с данными эксперимента [191].

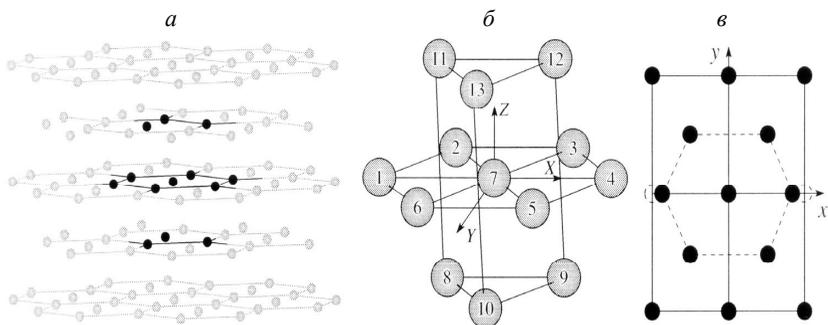


Рис. 4.16. Строение нанообъектов. Геометрия нанофрагмента αTi_{135} , выделены ближайшие соседи центрального атома (а), структура αTi_{13} (б), фрагмент плоскости (110) четверенной ячейки β -модификации (в). Штрихованные кружки – атомы в смещённом относительно α -подобной структуры положении

Рис. 4.17 показывает, что в окрестности уровня Ферми плотность состояний свободного НК Ti_{13} формируется, в основном, из d -электронов. Существенно ниже этой полосы состояний наблюдаются пики sd -состояний, связанные с действием потенциала наиболее глубокого, центрального атома, находящегося в базисной плоскости. На эксперименте эти уровни не наблюдались. В потенциальном поле, создаваемом 122 атомами, основные изменения спектра Ti_{13} происходят в состояниях выше уровня Ферми, а также у группы состояний, обусловленных потенциальным кластерным эффектом. Заметно увеличивается вклад d -состояний в молекулярную орбиталь, соответствующую взаимодействию центрального атома с окружением. Для полноты характеристики электронного строения кластера Ti_{13} рассмотрим распределение электронной плотности (РЭП), которая представляет собой сумму квадратов коэффициентов разложения парциальных волн, сформированную МТ-потенциалами наночастицы. На рисунках все РЭП приведены в виде проекций изолиний, расстояние между которыми соответствует РЭП в логарифмической шкале, а ве-

личина зарядовой плотности пропорциональна интенсивности черного цвета. Расчеты показывают, что РЭП для свободного НК и НК в центре ГПУ нанофрагмента Ti_{135} похожи для одинаковых значений энергии. В данном случае это полоса E_{sd} – самая нижняя группа уровней sd -состояний рассмотренных наночастиц. Из рис. 4.18, *a* и *б* следует, что картины РЭП для нанофрагмента и нанокластера показывают подобное распределение электронного заряда в плоскости (0001), однако РЭП нанокластера в центре нанофрагмента характеризует повышенный вклад d -состояний в орбиталь E_{sd} от центрального атома.

Полученная картина соответствует голоэдриии гексагональной системы [192], которая характеризуется осью симметрии шестого порядка (ось C) и двумя перпендикулярными ей неэквивалентными осями второго порядка (оси X и Y).

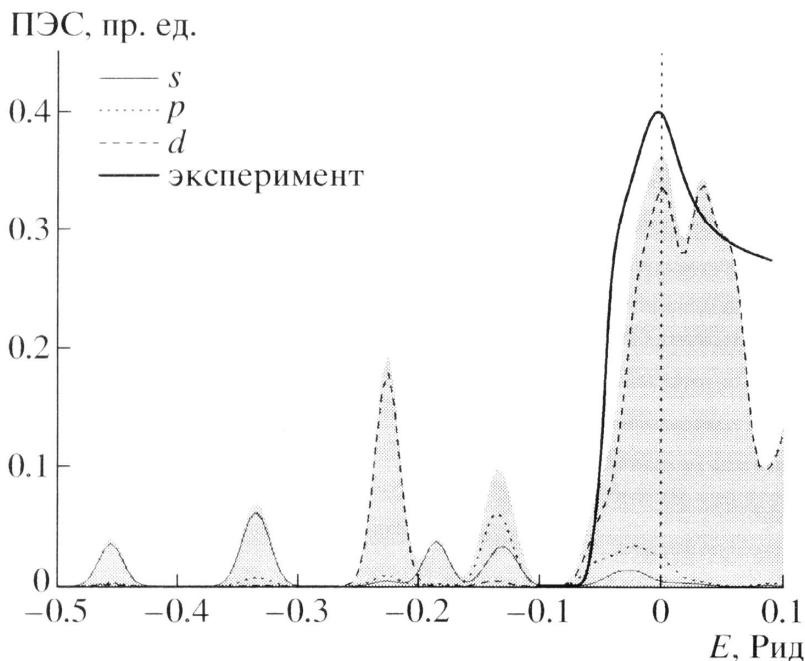


Рис. 4.17. Парциальные вклады и полная плотность состояний кластера aTi_{13} . Дискретные энергетические уровни размыты гауссовой кривой с $\sigma = 0.01$ Ry

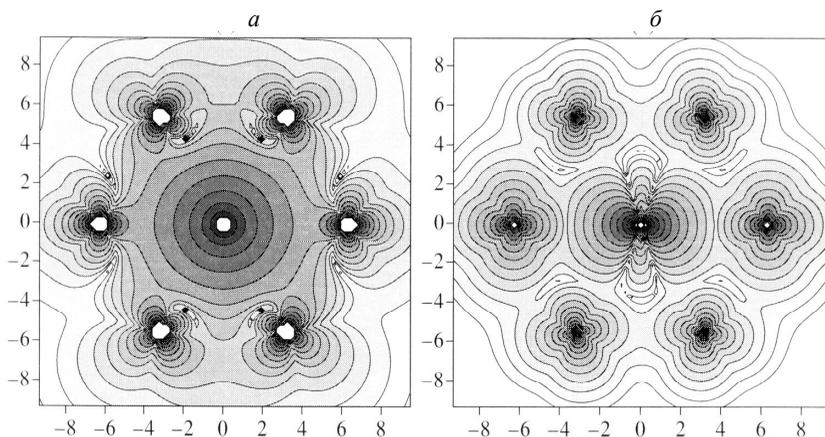


Рис. 4.18. Проекция РЭП на базисную плоскость XY (рис. 4.16, б) свободного нанофрагмента αTi_{13} (а), НФ αTi_{13} в поле 122 атомов нанофрагмента αTi_{135} (б)

В соответствии с голоэдрией заряд на уровне E_{sd} концентрируется явно неодинаково между центральным атомом и шестью ближайшими соседями. Контурные РЭП выделяют по два атома титана над и под осью X , а два атома Ti_2 (1 и 4 на рис. 4.16, б) на оси X справа и слева от центрального атома оказываются в совершенно ином состоянии.

Если полученную картину сопоставить с геометрической схемой [191], то становится видно, что в базисной плоскости ГПУ-структуры αTi_{13} естественным образом локально выделяются типом РЭП связующего состояния E_{sd} четыре ближайших соседа центрального атома, соответствующие ближайшим соседям в плоскости (110) учетверенной ОЦК-ячейки. Тогда Ti_2 – это те атомы, которые при повышении температуры могут скоррелировано сместиться в базисной плоскости (0001) в противоположные стороны на $(1 - \sqrt{3}/2)a$, т.е. на величину порядка амплитуды теплового колебания, и оказаться вторыми соседями в плоскости (110) пока виртуальной ОЦК-фазы. Указанное смещение Ti_2 вызовет неустойчивость положения вдоль оси Y шести атомов (рис. 4.16, б) в соседних с базисной плоскостях. Их движение к равновесию в модели жестких шаров приводит к ОЦК-ячейке [193].

4.6. Результаты и выводы

1. Проведено исследование эффекта спиновой поляризации атома *Fe* и кристалла ферромагнитного ОЦК-железа: определена конфигурация атома *Fe* в кристалле; плотность электронов атома, рассчитанная для этой конфигурации, позволяет получить хорошие значения для таких характеристик кристалла, как магнитный момент, сечения поверхности Ферми, обменные расщепления кристаллических термов. Эти данные позволяют сделать вывод, что магнитные свойства кристалла определяются поведением поляризованных на атоме электронов.

2. Впервые проведено исследование электронных и магнитных свойств гетероструктуры – нанотрубки $Fe_{32}Si_5$. Показано, что электронный спектр нанотрубки имеет определённое сходство со спектром объёмного кристалла, но средний магнитный момент здесь существенно ниже. И пространственно магнитный момент гетероструктуры $Fe_{32}Si_5$ распределён крайне неравномерно: наиболее намагничено центральное кольцо, однако и в нём магнитный момент уменьшается от величины $\mu = 3.4\mu_B$ (справа) до $\mu = 2.9\mu_B$ (слева). При этом появляется наведённый магнитный момент на атомах кремния ($\mu = 2.5\mu_B$), который, как известно, в свободном состоянии магнитным моментом не обладает. На крайних же кольцах атомы *Fe* имеют магнитный момент $0.8\mu_B$, такой же момент имеют и атомы *Si*.

3. Рассчитаны электронные спектры зерна и межзеренной границы поликристаллических систем *NiTi* и *FeTi* структуры *B2* и *B19*. Установлено, что для всех рассмотренных сплавов электронная структура материала границы и зерна существенно отличается. На основе сопоставления электронного строения фрагментов *B2*, *B19*-фаз и межзеренной границы проанализировано соотношение склонности сплавов *NiTi* и *FeTi* к межзеренному охрупчиванию. Показано, что наиболее вероятной причиной хрупкости *FeTi* является возникающее, в отличие от *NiTi*, снижение прочности связей разноименных атомов при переходе к структуре межзеренной границы.

4. Изучение электронного строения нанокластеров переходных элементов в рамках метода РВ позволило выявить существенное отклонение закономерности изменения структуры нанокристаллов как функций средней электронной концентрации от известной зависимости

сти для объемных материалов. Причиной такого отклонения является известный потенциальный кластерный эффект. Потенциалы атомов, находящихся во внутренней области кластера, оказываются более глубокими, чем атомов, находящихся на периферии. Эта особенность в распределении потенциалов способна играть доминирующую роль в искажении характера химической связи между атомами в кластере, по сравнению с атомами в кристалле. Но именно эта особенность, затрудняющая сравнение кластерных расчетов с зонными, является важной для понимания природы свойств систем из конечного числа атомов.

5. На примере нанокластеров αTi_{135} показано, что для наночастиц возможен фазовый переход по типу мартенситного, реализующегося в объемном материале.

5. МОДЕЛЬНЫЙ ПСЕВДОПОТЕНЦИАЛ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ЭЛЕКТРОННЫХ СОСТОЯНИЙ КРИСТАЛЛОВ. ПРИМЕСНЫЕ ЦЕНТРЫ ИОНОВ НЕОДИМА В КРИСТАЛЛАХ СИЛЛЕНИТА

5.1. Модельный псевдопотенциал для расчёта электронной структуры кристаллов

Метод псевдопотенциала получил широкое распространение для расчета зонной структуры, оптических, механических и других свойств кристаллических твердых тел [6, 194–196].

Из различных вариантов метода псевдопотенциала часто используется метод эмпирического псевдопотенциала, в котором полная картина зонного спектра в заданном интервале энергий получается на основе подгонки Фурье-компонент кристаллического псевдопотенциала $W(q)$ под некоторые экспериментальные данные по оптическим спектрам изучаемых кристаллов. Однако в этом подходе возникают проблемы, связанные с существенным разбросом атомных форм-факторов. Они вызваны неоднозначностью определения форм-факторов псевдопотенциала по спектрам. Кроме того, возникают неопределенности из-за разных способов интерполяции форм-факторов на промежуточные значения волнового вектора q , а также из-за используемых в расчетах приближений.

К тому же при решении некоторых задач, например, таких как расчет энергетической структуры разупорядоченных твердых растворов, необходимо иметь атомные форм-факторы, определенные при всех возможных волновых векторах. Из данных по форм-факторам кристаллических псевдопотенциалов отдельных соединений такая зависимость не может быть восстановлена в необходимом интервале значений с достаточной точностью.

Этих трудностей удастся избежать в методе, используемом в работах В. Хейне, И. Абаренкова [195], Р. Шоу [196] и других авторов, получившем название метод модельного псевдопотенциала. Кристал-

лический потенциал при этом строится в виде суммы модельных ионных псевдопотенциалов, экранированных валентными электронами. Псевдопотенциалы ионов выбираются в виде простых функций, зависящих от ряда параметров, определяемых из спектроскопических данных для свободных атомов и ионов.

Построенные таким образом псевдопотенциалы позволяют описать качественную структуру зон, однако количественные характеристики по важнейшим параметрам зонной структуры значительно расходятся с экспериментом.

Поэтому в работе [52] был использован другой способ построения кристаллического псевдопотенциала, соединяющий достоинства обоих методов. Кристаллический псевдопотенциал, как и в методе модельного псевдопотенциала, строился в виде суммы экранированных ионных псевдопотенциалов, а параметры псевдопотенциала определялись из экспериментов по оптическим спектрам групп кристаллов, включающих рассматриваемые ионы.

Модельный ионный псевдопотенциал был выбран в виде непрерывной функции, которая в области, ограниченной некоторым эффективным радиусом R_m , является параболической, а вне её имеет кулоновский вид:

$$v_{\text{ион}}(r) = \begin{cases} V_0 \left(1 - r/R_m\right) - Zr \left[1/R_m^2 + C(r - R_m)\right], & r \leq R_m \\ -Z/r & , r > R_m \end{cases}, \quad (5.1.1)$$

где V_0 , R_m , C – параметры, Z – заряд иона. Выражение для псевдопотенциала (5.1.1) записано в атомной системе единиц.

Форм-фактор, соответствующий такому псевдопотенциалу, записывается в виде:

$$v_{\text{ион}}(q) = \frac{4\pi Z}{\Omega q^2} \left[X(q) - X(q_0) \frac{Y(q)}{Y(q_0)} \right], \quad (5.1.2)$$

где Ω – объем элементарной ячейки,

$$\begin{aligned}
 X(q) &= \left(V_0/r + 1/R_m \right) \left[\frac{2}{q} R_m (1 - \cos(qR_m)) - \sin(qR_m) \right] - \sin(qR_m)/R_m, \\
 Y(q) &= \frac{2}{q} R_m (2 \cos(qR_m) + 1) + \sin(qR_m) \left[1 - C/(qR_m)^2 \right].
 \end{aligned} \tag{5.1.3}$$

При $q = q_0$ функция $v_{\text{ион}}(q)$ первый раз обращается в нуль.

Так как

$$C = X(q_0) / (Y(q_0) \cdot R_m^2), \tag{5.1.4}$$

то вместо параметра C в качестве варьируемого параметра удобнее использовать q_0 .

Чтобы уменьшить число параметров, можно использовать эмпирическое соотношение между атомным радиусом R_m и радиусом остова R_c . Это приводит к связи [52]

$$q_0 \cdot R_m = \pi Z^{1/3}. \tag{5.1.5}$$

Таким образом, псевдопотенциал $v_{\text{ион}}(q)$ (5.1.1) характеризуется всего двумя параметрами: V_0 и R_m .

В модели жестких ионов эти параметры считаются постоянными, а всё изменение кристаллического псевдопотенциала связывается с изменением постоянной решетки a_0 и перераспределением валентных электронов, которое в линейном приближении учитывается с помощью диэлектрической функции $\varepsilon(q)$ по формуле

$$v(q) = v_{\text{ион}}(q) / \varepsilon(q). \tag{5.1.6}$$

В работе [53] параметры псевдопотенциала определялись из данных по наиболее важным оптическим переходам для большой группы соединений A_3B_5 , A_2B_6 . Однако экспериментальные данные не всегда надежны и имеются не для всех соединений. Поэтому возникает необходимость для определения параметров псевдопотенциала вос-

пользоваться данными по спектрам изолированных атомов и ионов. Нужные спектроскопические данные для большинства атомов и ионов есть в таблицах [197]. Кроме того, можно воспользоваться данными теоретических расчетов [13]. Недостающие данные по возбужденным состояниям тяжелых элементов: таллия (Tl) и висмута (Bi) – были рассчитаны нами [198].

Полученные таким образом псевдопотенциалы можно считать псевдопотенциалами из первых принципов, так как для их построения используются лишь фундаментальные характеристики – спектры ионов. Мы покажем, что этот подход позволяет проводить исследования электронной структуры различных кристаллов.

5.2. Решение уравнения Шредингера для псевдоатома

Представление о псевдоатоме как некотором структурном элементе кристалла плодотворно используется в настоящее время в физике твердого тела. При использовании метода псевдопотенциала псевдоатомы описываются экранированными потенциалами ионов, суперпозиция которых дает кристаллический потенциал. Понятие псевдоатома позволяет осуществить эффективную процедуру построения локализованного базиса, исходным приближением которого являются волновые функции связанных состояний изолированного псевдоатома. Построение удобного локализованного базиса является актуальной задачей, поскольку именно в таком базисе без затруднений могут быть изучены эффекты разупорядочения, дефекты в кристаллах и т.д. На практике получили широкое распространение различные упрощенные схемы построения локализованного базиса, в которых он аппроксимируется достаточно произвольно теми или иными функциями с параметрами, определяемыми обычно из спектров изучаемых соединений. Такой базис трудоёмок в получении, не имеет физической интерпретации и имеет ограниченную применимость к другим системам.

Развиваемый нами подход позволяет избежать многих трудностей. Проведем рассмотрение задачи о спектре псевдоатома на примере кремния [199]. Так как аналитически в общем виде эта задача не решается, мы использовали для ее решения численные методы. Для

контроля правильности получаемых результатов необходимо использовать некоторую альтернативную процедуру решения задачи о спектре псевдоатома. С этой целью мы провели сравнение наших данных с результатами расчета спектра в специальном базисе, который задаётся линейной комбинацией экспоненциальных функций слэтеровского типа. Уравнение Шредингера для псевдоатома можно записать в виде

$$\left[-\frac{1}{2}\Delta + v(r) \right] \varphi(r) = E\varphi(r), \quad (5.2.1)$$

где потенциал псевдоатома $v(r)$ определяется с помощью Фурье-преобразования форм-факторов:

$$v(r) = \frac{\Omega_0}{8\pi^3} \int \frac{v_{\text{ион}}(\bar{q}) e^{i\bar{q}r}}{\varepsilon(\bar{q})} d\bar{q} = \frac{\Omega_0}{2\pi^2 r} \int_{q_0}^{q_{02}} \frac{v_{\text{ион}}(\bar{q}) \sin(qr)}{\varepsilon(q)} dq. \quad (5.2.2)$$

Здесь $\Omega_0 = \frac{a^3}{4}$ – объем элементарной ячейки.

Локальный сферически-симметричный потенциал иона кремния $v_{\text{ион}}(r)$ описывается простой функцией (5.1.1). Экранирование этого потенциала валентными электронами проводилось с помощью функции диэлектрической проницаемости $\varepsilon(q)$ (5.1.6), которая была получена в [200] на основании изотропной модели Пенна [201] с учетом обменных эффектов в рамках аппроксимации Хаббарда [202]. Параметры псевдопотенциала V_0 и R_m были определены для Si из условия наилучшего согласия теоретического спектра кристалла с экспериментальными данными по оптическим переходам в симметричных точках зоны Бриллюэна. При значениях $V_0 = -1.83$ а.е., $R_m = 3.41$ а.е., постоянной решетки $a_0 = 5.43 \text{ \AA}$ и длинноволнового предела диэлектрической проницаемости $\varepsilon_0 = 12.0$ получается спектр с близкими к эксперименту параметрами (табл. 5.1).

Таблица 5.1

Межзонные переходы в кремнии, эВ

Энергия	E_0	E'_0	E_{Γ_L}	E_{Γ_X}	E_1	E'_1	E_2
Теория	4.20	3.44	2.22	1.42	3.47	5.31	4.40
Эксперимент [6]	4.10	3.45	2.23	1.47	3.40	5.50	4.08

Расчет зонного спектра проводился в базе из симметризованных комбинаций плоских волн [32]. Форм-факторы псевдопотенциала учитывались вплоть до волнового вектора, соответствующего второму нулю псевдопотенциала ($q_{02} \sim 1.48$ а.е.). Результаты численного интегрирования, выполненного по формуле (5.2.2), приведены на рис. 5.1.

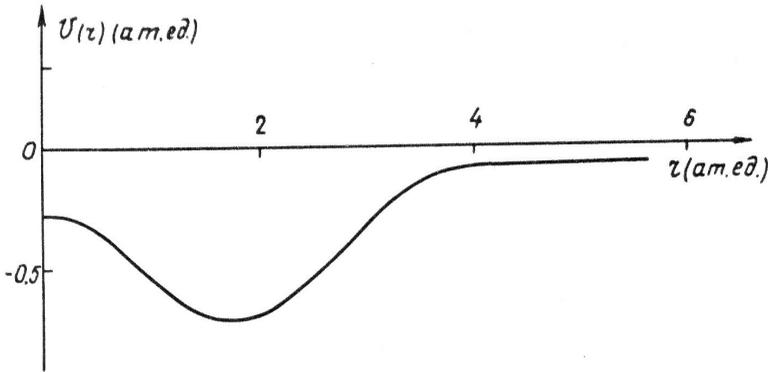


Рис. 5.1. Экранированный псевдопотенциал кремния

Рассмотрим процедуру решения уравнения (5.2.1). Поскольку $v(r)$ обладает сферической симметрией, то (5.2.1) сводится к уравнению для радиальной части волновой функции

$$R''_{nl*} + \frac{2}{r} R'_{nl*} - l(l+1) \frac{R_{nl*}}{r^2} + 2[E - v(r)] R_{nl*} = 0. \quad (5.2.3)$$

Главное квантовое число в формуле (5.2.3) имеет смысл эффективного квантового числа, нумерующего уровни энергии в потенциальной яме, определяемой модельным псевдопотенциалом.

Так как при $r \rightarrow \infty$ $v(r) \rightarrow 0$, то функции дискретного спектра при $r \rightarrow \infty$ имеют асимптотику

$$R_{nl^*} \approx \exp(-2E_{nl^*}r). \quad (5.2.4)$$

При $r \rightarrow 0$ $v(r)$ конечен, что приводит к условию

$$\lim_{r \rightarrow 0} \frac{d}{dr} \left[\frac{R_{nl^*}}{r^1} \right] = 0. \quad (5.2.5)$$

Условия (5.2.4) и (5.2.5), накладываемые на волновую функцию заданного состояния, можно рассматривать как граничные условия для дифференциального уравнения второго порядка (5.2.3). Асимптотическое решение при малых r можно получить, используя то обстоятельство, что при $r \rightarrow 0$ потенциал мало изменяется: $v(r) \approx \text{const}$. Тогда

$$R_{nl^*} = A_{nl^*} \begin{cases} j_l(kr), & E \geq V_0 \\ i_l(kr), & E < V_0 \end{cases}, \quad (5.2.6)$$

где $k = \sqrt{2|E - V_0|}$.

С помощью подстановки $P(r) = rR(r)$ уравнение для радиальной функции $P(r)$ запишется в виде

$$P_{nl^*}'' + +2[E - v_l(r)]P_{nl^*} = 0, \quad (5.2.7)$$

где $v_l(r) = v(r) - \frac{l(l+1)}{2r^2}$.

Для выполнения асимптотик (5.2.4) и (5.2.5) функция P_{nl^*} должна обращаться в нуль в начале координат и на бесконечности. Обозначим через $P_{nl^*}^0(r)$ и $P_{nl^*}^\infty(r)$ решения, удовлетворяющие граничным условиям в нуле и на бесконечности соответственно. Эти решения можно найти путем численного интегрирования уравнения (5.2.7) для произвольного E . Собственные значения определяются из условия сшивания $P_{nl^*}^0(r)$ и $P_{nl^*}^\infty(r)$ в некоторой точке r_c . В качестве точки r_c

удобно выбрать внешнюю точку поворота квазиклассического приближения, где колебательное решение переходит в затухающее. Определяется она из условия $E = v_l(r_c)$.

Наиболее эффективным методом решения уравнения типа (5.2.7) является метод Нумерова [20]. Однако решение этого уравнения по методу Нумерова не всегда является устойчивым [21]. Поэтому при нахождении решения $P_{nl^*}^0(r)$ на промежутке $(0, r_c)$ мы использовали метод Нумерова, а для промежутка (r_c, ∞) была использована другая разностная схема – метод прогонки [203].

Из условия сшивания решений $P_{nl^*}^0(r)$ и $P_{nl^*}^\infty(r)$ в точке r_c определяются собственные значения E_{nl^*} уравнения (5.2.7), и полная волновая функция во всем пространстве записывается в виде

$$P_{nl^*} = \begin{cases} P_{nl^*}^0(r), & 0 \leq r \leq r_c \\ P_{nl^*}^\infty(r), & r_c \leq r < \infty \end{cases}. \quad (5.2.8)$$

В практических расчетах бесконечное значение g заменяется некоторым большим, но конечным значением r_k , которое подбирается для каждого состояния таким образом, чтобы волновая функция данного состояния обращалась в нуль с заданной точностью. Значение константы A_{nl^*} в (5.2.6) определяется из условия нормировки

$$\int_0^\infty P_{nl^*}^2(r) dr = 1.$$

Иногда удобно для приложений иметь волновые функции псевдоатома в виде разложения по базисным функциям слэтеровского типа, а не в виде таблиц. В этом случае радиальную часть волновой функции можно представить в виде

$$R_{nl}(r) = r^l \sum_{i=1}^N C_{li} f_{li}(r), \quad (5.2.9)$$

где N – число членов разложения,

$$f_{li} = A_{li}(e^{-\gamma_i r} + \beta_i^{-1} e^{-\beta_i \lambda_{li}}), \quad (5.2.10)$$

$$A_{li} = \frac{(2\gamma_{li})^{l+\frac{3}{2}}}{[(2l+2)!]^{1/2}} \left[1 - \frac{2^{2l+4}}{\beta(1+\beta)^{2l+3}} + \frac{1}{2^{2l+5}} \right]. \quad (5.2.11)$$

Здесь γ_{li} и β_l – параметры, выбираемые из условия минимума энергии и для удовлетворения асимптотики при больших r . Следовательно, наименьшее из $\gamma_{li} = (\gamma_{li})_{\min}$ должно удовлетворять соотношению $(\gamma_{li})_{\min} = \sqrt{-2(E_l)_{\min}}$, где $(E_l)_{\min}$ – минимальное значение E_l как функции γ_{li} и β_l . Отметим, что радиальная функция, взятая в виде (5.2.9), автоматически удовлетворяет нужной асимптотике при малых r .

Подставляя (5.2.9) в (5.2.1), получим систему уравнений для определения C_{li} и E_l :

$$\sum_j C_{li} (H_{ij}^l - E^l S_{ij}^l) = 0, \quad (5.2.12)$$

где H_{ij}^l – матричные элементы гамильтониана из (4.7), S_{ij}^l – интегралы перекрывания. Коэффициенты C_{li} удовлетворяют условию нормировки

$$\sum_{ij} C_{li} C_{li} S_{ij}^l = 1. \quad (5.2.13)$$

Параметры γ_{li} выбраны в виде

$$\gamma_{li} = \sqrt{-2(E_l)_{\min} \delta_l^{i-1}},$$

где δ_l и β_l находились из решения вариационной задачи, что даёт $\delta_s = \delta_p = 1,43$ и слабую зависимость результатов от β_l . При решении уравнения (5.2.12) в разложении (5.2.9) мы ограничились пятью членами. Результаты расчета приведены на рис. 5.2. Видно, что решение радиального уравнения с помощью разложения (5.2.9) хорошо (в пределах нескольких процентов) согласуется с непосредственным численным расчетом.

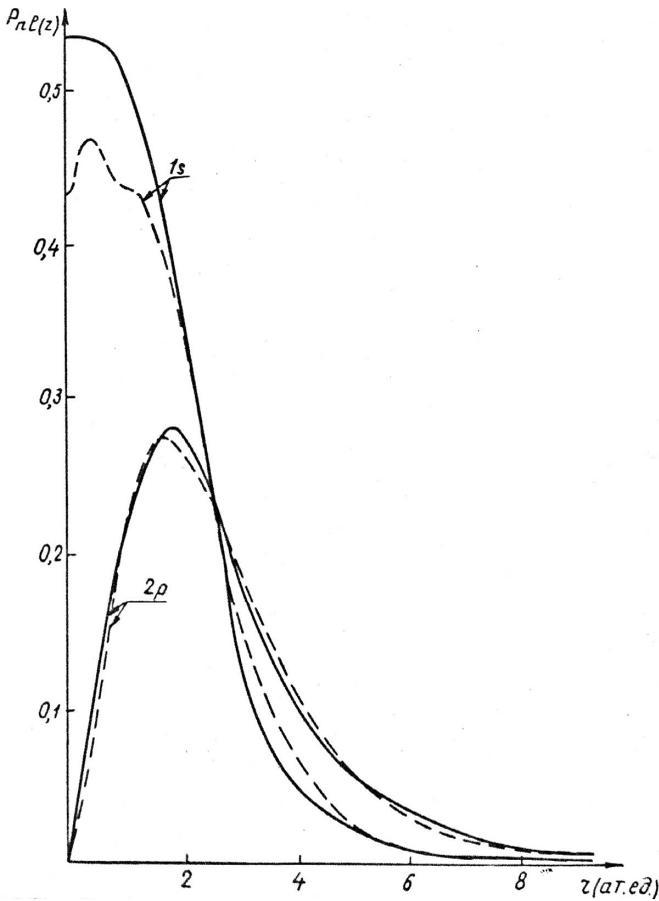


Рис. 5.2. Радиальные функции псевдоатома Si : сплошные линии – численный расчет, пунктирные линии – расчет в базисе функций (5.2.9) при $\beta_l = 2$, $\delta_l = 1.43$

Теперь рассмотрим применение модели псевдоатома для анализа электронной структуры $GaAs$ [204]. Эта модель может служить основой для описания генезиса кристаллических зон из состояния псевдоатомов. Подбирая параметры V_0 и R_m , для форм-факторов псевдопотенциала в q -пространстве можно построить кривую, хорошо описы-

вающую экспериментальные данные, найденные Козном и Бергштроссером [205]. Благодаря этому вычисленная с модельным псевдопотенциалом зонная структура арсенида галлия хорошо согласуется с экспериментом по энергиям оптических переходов (табл. 5.2). Ширина валентной зоны ($\Gamma_{15}^v - \Gamma_1^v$) получилась равной 12.1 эВ, а экспериментальное значение – 13.1 эВ.

Влияние валентных электронов, как и ранее, было учтено в модели диэлектрической проницаемости Пенна с поправкой на обмен в приближении Хаббарда.

Таблица 5.2

Энергии межзонных переходов в *GaAs*, эВ

Переход	$\Gamma_{15}^v - \Gamma_1^c$	$\Gamma_{15}^v - \Gamma_{15}^c$	$\Gamma_{15}^v - L_1^c$	$\Gamma_{15}^v - X_1^c$	$L_3^v - L_1^c$	$L_3^v - L_3^c$	$X_3^v - X_1^c$
Наш расчет	1.6	4.2	1.9	2.1	2.9	5.9	4.4
Расчет КБ [205]	1.4	4.5	1.7	1.8	2.6	6.0	4.0
Эксперимент [205]	1.5	4.5	1.9	2.1	3.1	6.4	4.8

Таблица 5.3

Энергетические уровни ионов и псевдоионов *GaAs*, а.е.

Состояние		<i>Ga</i> ³⁺		<i>As</i> ³⁺	
<i>nl</i> [*]	<i>nl</i>	Эксперимент [197]	Наш расчет	Эксперимент [197]	Наш расчет
1 <i>s</i> [*]	4 <i>s</i>	2.26	2.46	4.61	4.71
2 <i>p</i> [*]	4 <i>p</i>	1.66	1.83	3.70	3.61
2 <i>s</i> [*]	5 <i>s</i>	0.98	1.05	2.20	2.63
3 <i>s</i> [*]	6 <i>s</i>	0.55	0.60		1.63

С построенными псевдопотенциалами были решены одноэлектронные уравнения для псевдоионов *As*⁵⁺ и *Ga*³⁺. В табл. 5.3 теоретические уровни энергий псевдоионов сопоставлены с экспериментальными данными по спектрам ионов [197]. В первом столбце табл. 5.3 нумерация состояния проведена по эффективному квантовому числу *n*^{*} и проведено сопоставление с обычным главным квантовым числом *n*.

Как видно из табл. 5.3, согласие теоретических данных с экспериментальными находится в пределах 10%, т.е. примерно такое же, как и для кристалла $GaAs$. Покажем на примере $GaAs$, что результаты расчетов псевдоионов могут быть использованы для качественной оценки параметров зонной структуры кристалла.

Энергетический спектр $GaAs$ в точке Γ зоны Бриллюэна в нулевом приближении можно получить из наложения спектров экранированных псевдопотенциалов галлия и мышьяка. При этом дно валентной зоны в основном формируется из состояния $1s^* As$, которое значительно отделено по энергии от других состояний. Этот факт известен и из расчетов электронной плотности.

Вершину валентной зоны можно построить из sp^3 гибридов состояний $1s^*$ атома Ga и $2p^*$ атома As . Разность энергий нижних состояний мышьяка приводит к ширине валентной зоны, равной 10,2 эВ, что неплохо согласуется с экспериментом и расчетом спектра кристалла. Считая $2p^*$ -состояние As вершиной валентной зоны в $GaAs$, можно оценить потенциал ионизации электрона из кристалла. Он получается равным 5,0 эВ ($I_{эсп} \cong 5,5$ эВ).

Зоны проводимости кристалла $GaAs$ можно представить как гибриды различных состояний псевдоатомов Ga и As . Таким образом, использование модели псевдоатома позволяет провести качественную оценку параметров зонной структуры кристалла. Значение этих параметров удовлетворительно согласуется с экспериментом. Использование функций, полученных в модели псевдоатома, для расчетов спектра в кластерной модели позволяет увеличить число атомов в кластере и получить более детальную информацию об электронной структуре кристалла [204–206].

5.3. Псевдопотенциалы тяжелых элементов Tl и Bi и электронная структура некоторых узкозонных полупроводников

Твердые растворы изовалентного замещения соединений A_3B_5 находят широкое применение в оптоэлектронной технике для созда-

ния различных приборов. Возможности получения на их основе новых эффективных материалов, особенно для ИК-области спектра, могут быть расширены, если наряду с их традиционными элементами – атомами *Al*, *Ga*, *In*, *P*, *As*, *Sb* – использовать тяжелые атомы VI периода – таллий и висмут.

При небольших добавках *Tl* и *Bi* к обычным соединениям A_3B_5 могут образоваться твердые растворы со структурой сфалерита. Одной из их компонент являются соединения A_3Bi и TlB_5 , которые, вообще говоря, кристаллизуются в равных структурах. Так, например, *TlSb* и *TlBi* – металлы со структурой *CsCl*, а *InBi* – тетрагональный полуметалл [207–208]. Твердые растворы, для которых экспериментально получена концентрационная зависимость запрещенной зоны E_0 , были получены в [209–211]. Поэтому мы провели теоретические исследования зонной структуры таких систем. В рассматриваемых системах, включающих атомы тяжелых элементов *Tl* и *Bi*, большую роль играют релятивистские эффекты. В частности, спин-орбитальное взаимодействие может приводить к расщеплению вершины валентной зоны на величину Δ_0 до 2 эВ, как это имеет место, например, в *InBi*.

Теоретические исследования зонной структуры проводились в [212–213]. В [212] концентрационная зависимость E_0 в растворах $InSb_{1-x}Bi_x$ рассчитана по методу псевдопотенциала, диэлектрическому методу с релятивистскими поправками Германа и др. [213]. Полное изучение энергетического спектра *InBi* в сфалеритной и тетрагональной структурах выполнено в [213] на основе релятивистского метода ОПВ. В [214] запрещенная зона рассчитана с локальными псевдопотенциалами для всех гипотетических соединения TlB_5 и A_3Bi со структурой сфалерита, однако релятивистские эффекты при этом не учитывались.

Мы провели расчет зонного спектра гипотетических соединения TlB_5 и A_3Bi в структуре сфалерита и узкозонных твердых растворов на их основе по методу модельного псевдопотенциала с учетом спин-орбитального взаимодействия [204, 215–216].

Псевдопотенциалы ионов Tl^{3+} и Bi^{5+} представлены суммой локального и спин-орбитального слагаемых. Локальный псевдопотенциал

дается формулой (5.1.1). Оператор спин-орбитального взаимодействия, построенный в модели Вейсса [216] с волновыми функциями остовных p -электронов для Tl и Bi из расчета [71], характеризуется одним параметром λ . Для других ионов использованы псевдопотенциалы [215]. Влияние валентных электронов учитывалось экранированием локального псевдопотенциала диэлектрической функцией Пенна с поправкой на обмен в приближении Хаббарда.

В связи с отсутствием экспериментальных данных по спектрам гипотетических соединений для определения параметров локальных псевдопотенциалов (Tl и Bi) и длинноволновых пределов ϵ_0 диэлектрической функции были использованы значения, полученные из экстраполяции известных экспериментальных энергий межзонных переходов и ϵ_0 в группе соединения A_3B_5 по методу сеток [217]. Постоянная решетки a_0 определялась из ковалентных радиусов [207].

Так как из экстраполяции энергии переходов определяются недостаточно точно, то для нахождения псевдопотенциалов привлекались также данные по спектрам изолированных ионов. С этой целью были проведены расчеты одноэлектронных состояний ионов как с псевдопотенциалами, так и непосредственно по методу Хартри-Фока с локальным обменом (см. гл. 2). Энергии электронов в ионном псевдопотенциале получались из решения уравнения (5.2.3).

Основное состояние ионов Tl^{3+} и Bi^{5+} находилось из самосогласованного расчета, а возбужденные состояния – в приближении «замороженного остова». В качестве остова использовалась конфигурация $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 2s^2 4p^6 4d^{10} 4f^{14} 5s^2 5p^6 5d^{10}$ ионов Tl^{3+} и Bi^{5+} .

В табл. 5.4 приведены уровни энергий некоторых возбужденных конфигураций ионов таллия и висмута, рассчитанные нами.

В результате были найдены параметры псевдопотенциалов таллия и висмута, а.е.:

Tl	Bi
$V_0 = -0.5$	$V_0 = 2.86$
$R_m = 3.18$	$R_m = 3.66$

Таблица 5.4

Уровни энергий некоторых возбужденных состояний ионов Tl^{3+} и Bi^{5+} , а.е.

Состояние	Tl^{3+}	Bi^{5+}
5f	0.762	2.431
5g	–	1.055
6s	2.329	4.327
6p	1.764	3.557
6d	1.032	2.382
6f	–	1.316
6g	–	0.735
7s	0.923	2.030
7p	0.793	1.756
7d	0.545	1.324
7f	–	0.864
8s	0.537	1.210
8p	–	1.027
8d	–	0.865

С этими значениями параметров получается удовлетворительное согласие одновременно по спектрам ионов и псевдоионов. Соответствие по нижним электронным состояниям ионов и псевдоионов примерно такое же, какое получено в [53, 204] для псевдопотенциалов Ga , As , Si и других ионов, определенных на основе надежных экспериментальных данных по оптическим спектрам алмазоподобных соединений.

Интересно сравнить наши псевдопотенциалы с псевдопотенциалами Хейне – Абаренкова [218], которые с некоторой корректировкой использовались в [214] при расчете спектров гипотетических соединений элементов III и V групп с висмутом и таллием. Нормированные на атомный объем псевдопотенциалы в q -пространстве изображены на рис. 5.3 [198]. В области волновых векторов q , меньших первого нуля форм-фактора ($\nu(q_0) = 0$), отличие слабое и в основном связано со способами экранирования. При больших q , благодаря гладкой форме в r -пространстве, псевдопотенциал, построенный нами, имеет заметно меньший максимум и быстрее затухает. Этим, в частности, обеспечивается лучшая сходимость собственных энергий гамильтониана в базисе из плоских волн. Для определения параметров спин-орбитального взаимодействия использовались расщепления Δ_0 , вы-

численные по атомным данным согласно [213]. Найденные значения параметров равны: $\lambda_{Ti} = 7.7$ а.е., $\lambda_{Bi} = -9.9$ а.е.

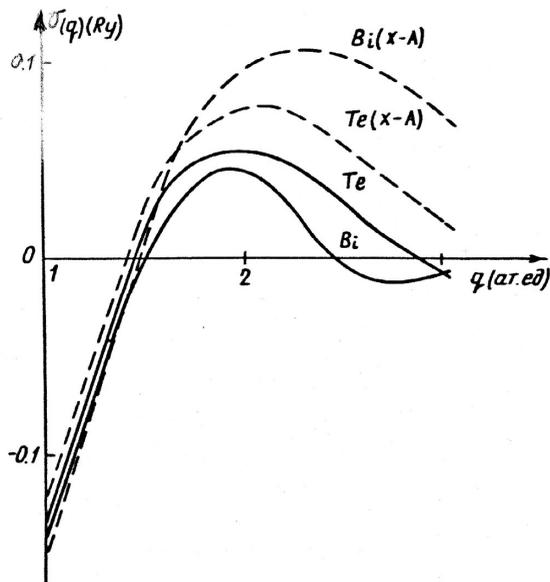


Рис. 5.3. Псевдопотенциалы таллия и висмута в q -пространстве: сплошные линии – псевдопотенциал, построенный нами; пунктирные линии – работа [214]

Расчет спектров кристаллов с учетом спин-орбитального взаимодействия проводился в базе ~ 150 плоских волн, из которых первые ~ 50 плоских волн учитывались точно, а остальные – по теории возмущения Лёвдина. Форм-факторы локального псевдопотенциала полагались равными нулю при $q > q_{02}$ (q_{02} – второй нуль псевдопотенциала). Точность вычисления собственных энергий составляет ~ 0.02 эВ. Результаты расчета основных межзонных переходов и спин-орбитальных расщеплений в высокосимметричных точках зоны Бриллюэна приведены в табл. 5.5. Здесь использованы стандартные обозначения переходов:

$$E_0(\Gamma_6^c - \Gamma_8^v), E_1(L_6^c - L_{4,5}^v), E_{\Gamma X}(X_6^c - \Gamma_8^v),$$

$$E_{GL}(L_6^c - \Gamma_8^v), E_2(X_6^c - X_7^v), E'_0(\Gamma_7^c - \Gamma_8^v),$$

$$\Delta_0(\Gamma_8^v - \Gamma_7^v), \Delta_1(\Gamma_{4,5}^v - L_6^v).$$

В отличие от [214] все гипотетические соединения получились прямозонными с минимальной щелью в точке Γ . Для *TlSb*, *TlBi* и *InBi* наблюдается существенное перекрытие валентной зоны с зоной проводимости, чем, по-видимому, объясняется их неустойчивость в структуре сфалерита [214]. В *GaBi* перекрытие зон мало, и он, возможно, является полуметаллом со структурой цинковой обманки. У *TlP* и *AlBi* параметры зонной структуры имеют значения, типичные для полупроводников.

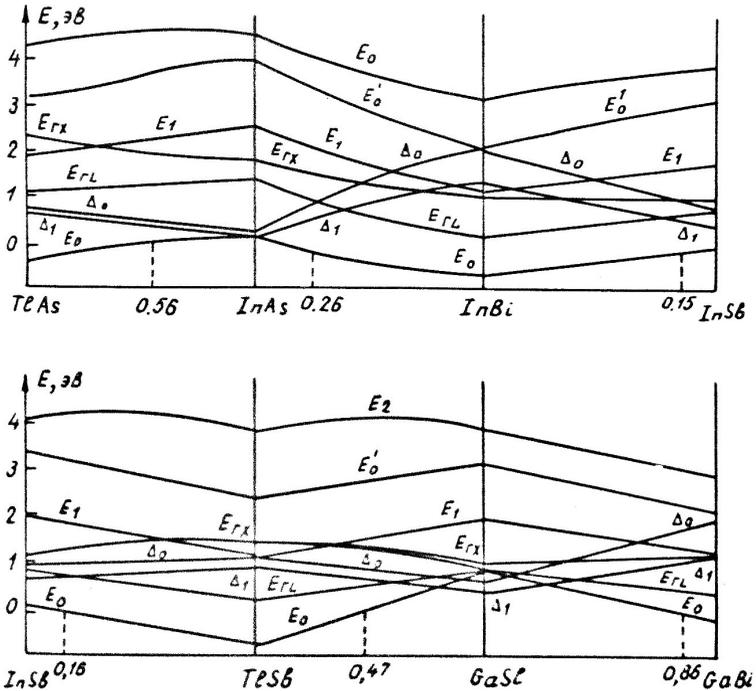


Рис. 5.4. Зависимости межзонных переходов от состава и концентрации (отн. ед.) в узкозонных тройных твердых растворах, включающих *Tl* и *Bi*

В сравнении с обычными соединениями A_3B_5 у гипотетических соединений энергии переходов меньше на 1–2 эВ. Это позволяет на их основе образовывать твердые растворы с малой шириной запрещенной зоны, что важно для практических приложений.

Расчет зонного спектра узкозонных твердых растворов, включающих Tl и Bi , проводился в приближении виртуального кристалла [53]. Постоянная решетки изменялась в зависимости от состава согласно закону Вегарда. Подобная зависимость использована и для ε_0 . Вычисленные энергии межзонных переходов представляют собой гладкие кривые (рис. 5.4.), которые можно аппроксимировать параболической функцией:

$$E(x) = E(0)x + E(1)(1-x) + Cx(x-1), \quad (5.3.1)$$

где $E(0)$, $E(1)$ – энергии компонент твердого раствора; x – концентрация. Полученные значения нелинейных параметров C достаточно малы, причём они увеличиваются с ростом разницы ковалентных радиусов и разницы псевдопотенциалов замещаемых ионов. Представляет интерес критические концентрации x_c Tl и Bi , при которых $E_0(x_c) = 0$. На рис. 5.4 такие точки показаны пунктиром.

Для $InBi_xSb_{1-x}$ полученное значение $x_c = 0.15$ удовлетворительно согласуется с экспериментальной оценкой $x_c = 0.11$ [209]. В $Tl_xIn_{1-x}Sb$ $x_c = 0.16$, т.е. добавки таллия к $InSb$ столь же эффективны для уменьшения запрещенной зоны, как и добавки висмута. Спин-орбитальное взаимодействие существенно во всех растворах: Δ_0 больше или близко к энергиям первых межзонных переходов.

5.4. Расчет спектров псевдоионов с модельным псевдопотенциалом

В работе [52] были найдены переносимые из одного соединения в другое модельные псевдопотенциалы ряда элементов II–VI групп на

основании экспериментальных данных по межзонным переходам для ковалентных полупроводников A_4 , A_3B_5 , A_2B_6 .

Однако непосредственная привязка псевдопотенциалов только к данным по кристаллам, используемая в методе эмпирического псевдопотенциала, ограничивает возможность их применения к другим системам, а в случае недостатка экспериментальных данных может приводить к ошибкам при интерпретации спектров.

В связи с этим возникает задача построения псевдопотенциалов путём использования таких фундаментальных характеристик, какими являются спектры свободных ионов. Мы рассчитали спектры изолированных псевдоионов с параметрами псевдопотенциала, определенными В.А. Чалдышевым, С.Н. Гриняевым и С.Г. Катаевым [52].

На рис. 5.5 приведены рассчитанные одноэлектронные ионные энергии E_T и их отклонения от экспериментальных значений E_0 [219]. Для удобства мы привели масштабное преобразование, нормировав все энергии на Z^2 . Нумерация состояний соответствует эффективным квантовым числам. Так как решение задачи о спектре псевдоиона проводилось без учета спин-орбитального взаимодействия, то соответствующие экспериментальные уровни энергии усреднялись стандартным образом.

Из рис. 5.5 видно, что для большинства элементов, псевдопотенциалы которых были определены из данных по кристаллам, уровни энергии $1s^*$ и $2p^*$ воспроизводятся с ошибкой в пределах 10% (исключением являются Cd , Al , Tl). Уровень энергии $2s^*$, особенно для тяжелых элементов, получается хуже, здесь ошибка достигает 30% (для Bi и Tl). Большая погрешность для Bi и Tl отчасти связана с тем, что их псевдопотенциалы были определены на основе менее надежных данных для гипотетических соединений [214].

Отметим, что рассмотренные псевдопотенциалы дают завышенные (по модулю) значения E_T практически для всех элементов. Это, по-видимому, говорит о том, что использованная в расчетах зонного спектра модель экранировки несколько преувеличивает влияние валентных электронов.

Поскольку псевдопотенциалы должны давать правильное описание волновой функции в области вне остова, интересно провести так-

же сравнение с результатами расчета электронной плотности. На рис. 5.6 приведена радиальная плотность $3s$ -состояния для Si^{4+} , полученная нами. Она хорошо согласуется как с эмпирическими [220], так и с *ab initio* расчетами.

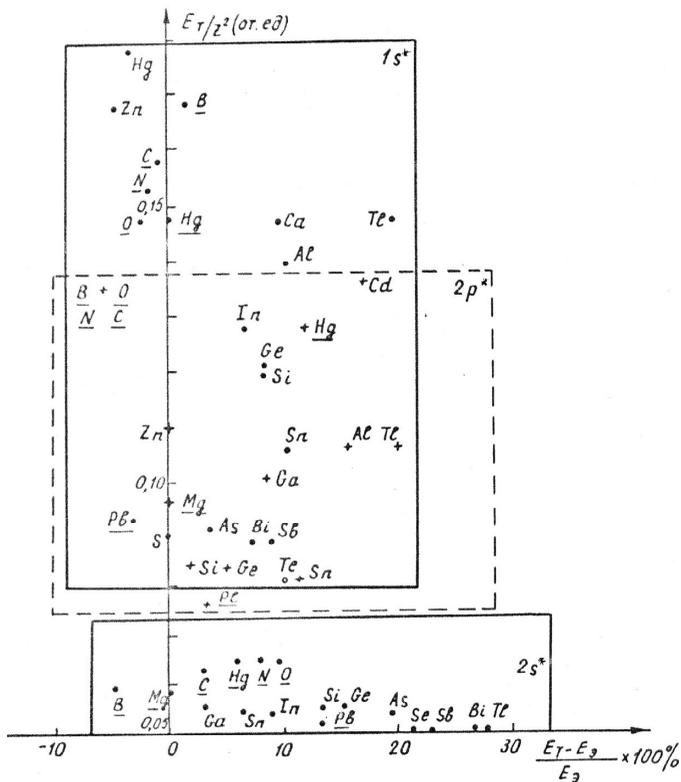


Рис. 5.5. Модули рассчитанных одноэлектронных ионных энергий E_T и их отклонения от экспериментальных значений E_0

Таким образом, получено неплохое согласие рассчитанных энергетических уровней псевдоионов с псевдопотенциалами, параметры которых определялись по спектрам кристаллов с уровнями свободных

ионов. Причем это согласие наблюдается для большого числа элементов из разных групп (II–VI) Периодической системы.

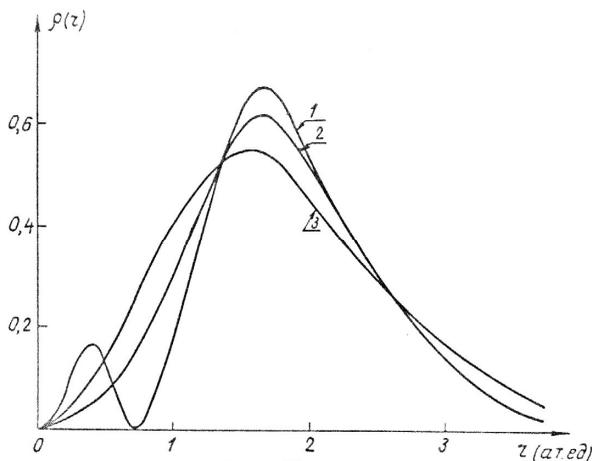


Рис. 5.6. Радиальные электронные плотности $3s$ -состояния иона Si^{4+} :
1 – расчет *ab initio* [13]; 2 – эмпирический расчет [220]; 3 – наш расчет

Это позволяет перейти к решению обратной задачи по отношению к рассмотренной: определять параметры модельного псевдопотенциала из условия совпадения спектров псевдоионов и свободных ионов. Мы решили эту задачу и определили модельные псевдопотенциалы для элементов B , C , N , O , Mg , Hg , Pb (табл. 5.6). Эти псевдопотенциалы определялись из условия наилучшего совпадения энергий, рассчитанных при решении уравнения (5.1.1), с экспериментальными значениями уровней ионов соответственно Mg^+ , Hg^+ , Pb^{2+} и т.д.

Элементы II периода требуют особого рассмотрения из-за отсутствия в ионном остове p -электронов. Это обстоятельство требует введения нелокальности для псевдопотенциала.

В нулевом приближении внешние p -электроны могут быть описаны обычным кулоновским потенциалом.

В табл. 5.6 приведены параметры псевдопотенциалов этих элементов, определенные из данных по s -уровням, а энергии, относящиеся к $2p$ -электронам B , C , N , V , O , рассчитаны с кулоновским потенциалом. Поэтому разность $(E_T - E_3)$ здесь существенно меньше.

Таблица 5.6

Параметры ионных псевдопотенциалов, а.е.

Элемент		<i>B</i>	<i>C</i>	<i>N</i>	<i>O</i>
V_0		-0.2	-2.5	-5.70	-9.2
R_m		2.80	2.40	1.77	1.30
Элемент	<i>Mg</i>	<i>Al</i>	<i>Si</i>	<i>P</i>	<i>S</i>
V_0	0.30	-0.20	-1.83	-3.20	-4.70
R_m	3.63	3.50	3.41	3.30	3.10
Элемент	<i>Zn</i>	<i>Ga</i>	<i>Ge</i>	<i>As</i>	<i>Se</i>
V_0	0.70	-0.45	-2.01	-3.20	-4.40
R_m	3.25	3.22	3.18	3.25	3.28
Элемент	<i>Cd</i>	<i>In</i>	<i>Sn</i>	<i>Sb</i>	<i>Te</i>
V_0	1.40	-0.90	-1.85	-2.88	-4.02
R_m	3.10	3.19	3.46	3.63	3.70
Элемент	<i>Hg</i>	<i>Tl</i>	<i>Pb</i>	<i>Bi</i>	
V_0	1.0	-0.5	-1.87	-2.86	
R_m	3.20	3.18	3.52	3.66	

Таким образом, построены псевдопотенциалы для элементов II периода, что позволяет проводить исследования электронной структуры как кислородосодержащих кристаллов, так и таких соединений, как бориды, нитриды, карбиды, которые важны для различных технических приложений.

5.5. Модельные псевдопотенциалы элементов I и II групп

В предыдущих параграфах данной главы проведено обоснование процедуры определения параметров псевдопотенциала на основании анализа спектров псевдоионов: сопоставление спектров псевдоионов и изолированных ионов позволяет определять параметры модельного псевдопотенциала. Расчет спектра кристаллов равных типов с использованием экранированного модельного псевдопотенциала (5.1.1) и сопоставление с теоретическими и экспериментальными данными других авторов показывают, что рассмотренная процедура работает

хорошо и мы получаем неплохое согласие параметров зонной структуры и с экспериментом, и с теоретическими данными, полученными другими авторами.

В данном параграфе мы применим эту методику для построения модельных псевдопотенциалов элементов I и II групп периодической системы. Для элементов I и II групп мы провели систематическое исследование спектров псевдоионов: расчет спектров проведен в широком интервале изменения параметров V_0 и R_m . Это позволяет не только надежно определять параметры для каждого элемента, но и исследовать тенденции изменения параметров при переходе от легких элементов к тяжелым, т.е. с изменением заряда ядра. Изучение этих закономерностей позволяет путем интерполяции (или экстраполяции) определять приближенные значения параметров для тех элементов, для которых детальных расчетов мы пока не проводили.

На рис. 5.7 и в табл. 5.7 показано изменение положения $1s^*$ -уровня псевдоиона в зависимости от изменения параметров V_0 и R_m для элементов II группы. Аналогичные зависимости построены нами и для $2s^*$ -, $2p^*$ -, $3d^*$ -уровней энергий. Графики для уровней энергий с равными орбитальными квантовыми числами приведены на рис. 5.7–5.9. Данные табл. 5.7, как и аналогичные данные для $2s^*$ -, $2p^*$ -, $3d^*$ -уровней энергий, позволяют определить параметры псевдопотенциала для элементов II группы. Мы их определили как в локальном варианте, так и с учетом нелокальности. Под нелокальностью мы здесь понимаем необходимость описания электронов с разными орбитальными квантовыми числами различными потенциалами. В данной модели псевдопотенциала поправка на нелокальность может быть введена путем изменения параметра V_0 . Мы вводим поправку на нелокальность только для d -электронов, хотя можно это делать и для других состояний, как видно из результатов расчетов спектров псевдоионов.

Рис. 5.7–5.9 показывают, что положение уровней энергии $1s^*$ -, $2p^*$ -, $3d^*$ -состояний изменяется почти по линейному закону при изменении V_0 и R_m в широком интервале значений этих параметров. Это облегчает выбор наилучших значений параметров для каждого элемента. Аналогичное рассмотрение проведено нами для элементов I группы. Спектр энергий псевдоионов для элементов I и II групп приведены в табл. 5.8 и

5.9. Исследование спектров псевдоионов показало, что имеются определенные закономерности изменения параметров для электронов данной группы с ростом порядкового номера, т.е. с ростом заряда ядра. Эффективный заряд псевдоиона для всех элементов группы одинаков (для элементов I группы он равен единице, для элементов II группы – двум).

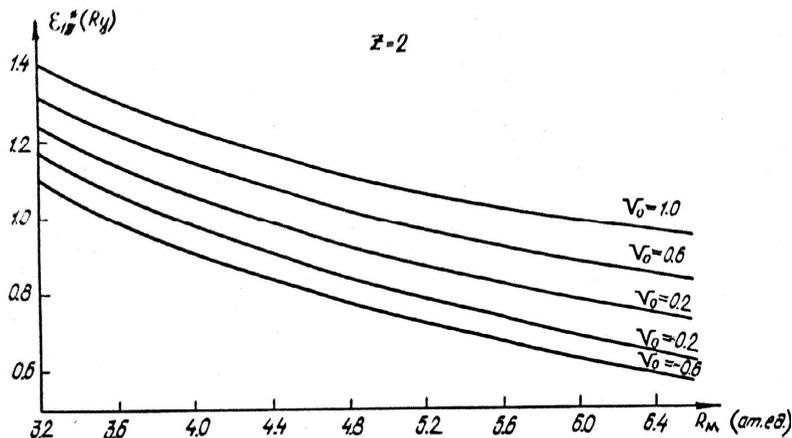


Рис. 5.7. Зависимость положения $1s^*$ -уровня псевдоионов II группы от величины параметров V_0 и R_m

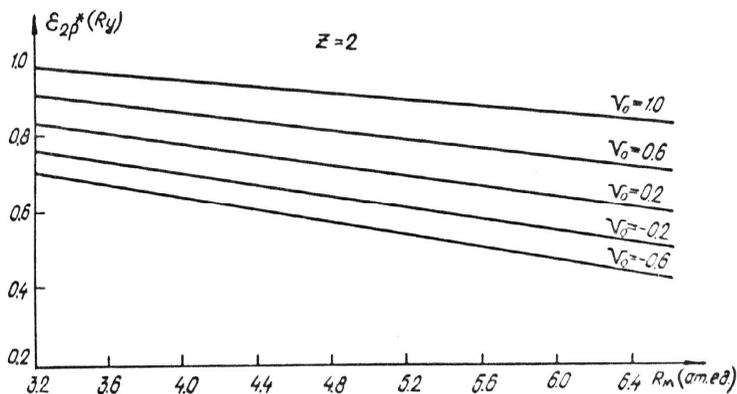


Рис. 5.8. Зависимость положения $2p^*$ -уровня псевдоионов II группы от величины параметров V_0 и R_m

Таблица 5.7

Зависимость положения уровня энергии $1s^*$ -состояния (R_0) от величины параметров V_0 и R_m для псевдоионов II группы ($Z = 2$)

R_m , а.е.	V_0 , а.е.	3.6	3.8	4.0	4.2	4.4	4.6	4.8	5.0	5.2	5.4	5.6	5.8	6.0
1.0	1.306	1.266	1.230	1.196	1.168	1.157	1.157	1.111	1.086	1.061	1.042	1.021	1.010	0.988
0.8	1.261	1.220	1.183	1.148	1.117	1.087	1.078	1.078	1.034	1.011	0.98B	0.968	0.948	0.930
0.6	1.218	1.176	1.137	1.102	1.069	1.040	1.040	1.012	0.984	0.959	0.936	0.915	0.895	0.876
0.4	1.177	1.133	1.094	1.058	1.024	0.993	0.964	0.964	0.936	0.911	0.887	0.865	0.844	0.824
0.2	1.137	1.093	1.052	1.015	0.981	0.949	0.919	0.877	0.891	0.865	0.841	0.818	0.796	0.778
0.0	1.099	1.054	1.014	0.977	0.941	0.907	0.877	0.834	0.821	0.794	0.774	0.774	0.751	0.731
-0.2	1.051	1.015	0.976	0.941	0.900	0.870	0.836	0.803	0.803	0.785	0.760	0.734	0.715	0.691
-0.4	1.015	0.976	0.941	0.906	0.870	0.834	0.804	0.804	0.775	0.747	0.723	0.698	0.676	0.658
-0.6	0.983	0.948	0.910	0.870	0.835	0.803	0.774	0.744	0.744	0.721	0.894	0.674	0.855	0.633
-0.8	0.947	0.924	0.883	0.846	0.812	0.778	0.760	0.721	0.721	0.697	0.675	0.655	0.635	0.621
-1.0	0.928	0.901	0.859	0.823	0.787	0.758	0.733	0.710	0.710	0.687	0.671	0.651	0.630	0.619

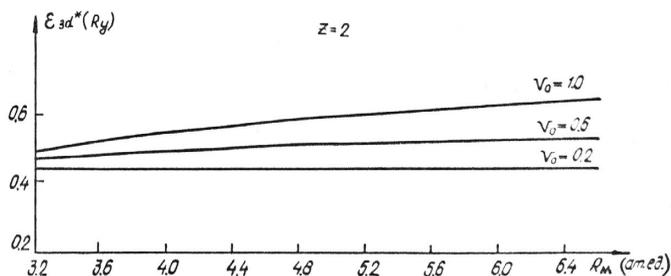


Рис. 5.9. Зависимость положения $3d^*$ -уровня псевдоионов II группы от величины параметров V_0 и R_m

Таблица 5.8

Одноэлектронные энергии (Ry) и параметры псевдопотенциала (а.е.) для элементов I группы: а – эксперимент [197], б – теория

Элемент	V_0	V_0^d	R_m		$1s^*$	$2p^*$	$2s^*$	$3d^*$	$3p^*$	$3s^*$	$4d^*$
Li	1.0	1.0	3.9	а	0.396	0.260	0.148	0.112	0.114	0.078	0.062
				б	0.396	0.240	0.144	0.112	0.106	0.076	0.063
Na	0.7	0.7	4.1	а	0.378	0.220	0.144	0.112	0.100	0.080	
				б	0.368	0.223	0.140	0.112	0.104	0.074	
K	0.2	1.6	4.5	а	0.320	0.200	0.128	0.122	0.094		
				б	0.320	0.206	0.132	0.110	0.098		
Rb	0.1	1.8	4.8	а	0.308	0.192	0.124	0.130	0.090		
				б	0.302	0.198	0.128	0.110	0.096		
Cs	0.0	2.3	5.0	а	0.280	0.180	0.120	0.151			
				б	0.288	0.192	0.124	0.108			

Примечание. Потенциал V_0^d даёт точное (экспериментальное) значение d -уровня с тем же R_m .

Таблица 5.9

Одноэлектронные энергии (Ry) и параметры псевдопотенциала (а.е.) для элементов II группы: а – эксперимент [197], б – теория

Элемент	V_0	V_0^d	R_m		$1s^*$	$2p^*$	$2s^*$	$3d^*$
Mg	0.30	0.30	3.63	а	1.105	0.780	0.480	0.454
				б	1.110	0.785	0.474	0.460
Ca	-0.60	1.907	4.20	а	0.873	0.640	0.400	0.748
				б	0.870	0.640	0.440	0.402
Sr	-0.60	1.40	4.57	а	0.811	0.590	0.380	0.677
				б	0.815	0.590	0.420	0.390
Ba	-0.55	1.35	5.15	а	0.735	0.542	0.350	0.688
				б	0.734	0.542	0.402	0.370

Примечание. Потенциал V_0^d даёт точное (экспериментальное) значение d -уровня с тем же R_m .

В табл. 5.8 приведены параметры модельного псевдопотенциала, определенные из условия совпадения спектров псевдоионов и спектров изолированных ионов, для элементов I группы. В табл. 5.9 приведены аналогичные данные для элементов II группы. Как следует из данных табл. 5.8 и 5.9, при переходе от легких элементов к тяжелым параметр R_m возрастает, что отражает тенденцию возрастания линейных размеров ионов с увеличением числа оболочек остовных электронов.

Параметр V_0 для элементов первой группы довольно сильно уменьшается с ростом Z , а для элементов II группы V_0 примерно постоянен. Параметр нелокальности V_0^d d -электронов возрастает для элементов I группы, а для элементов II группы имеет тенденцию к уменьшению.

Однозначную интерпретацию такому поведению параметров V_0 и V_0^d дать трудно. Можно предположить, что это связано с особенностями строения внешних электронных оболочек рассматриваемых атомов. Для изучения этого вопроса следует провести детальные расчеты электронных состояний внешних оболочек атомов, причем нужно исследовать не только основное, но и нижние возбужденные состояния. Изучение локализации электронов в этих состояниях позволит получить сведения о характере потенциальной ямы свободного атома, которая моделируется псевдопотенциалом.

5.6. Зонная структура некоторых щелочно-галогидных кристаллов

Одним из преимуществ метода псевдопотенциала для расчета электронных свойств кристаллов является его универсальность, т.е. применимость к разнообразным соединениям с разными типами химической связи. В предыдущих разделах данной главы мы проводили рассмотрение в основном для полупроводниковых соединений. В данном разделе мы покажем применимость развиваемого подхода к изучению другого типа соединений – щелочно-галогидных кристаллов, которые обладают преимущественно ионным типом связи, имеют

широкую запрещенную зону и является вследствие этого диэлектриками. Щелочно-галогидные кристаллы проявляют интересные свойства при облучении пучками энергии большой интенсивности и мощности [221]. Теоретический анализ электронной структуры этих соединений важен как для понимания процессов релаксации процессов возбуждения, происходящих в кристаллах после облучения, так и в исследовании других свойств соединений этого типа.

Мы провели исследования зонной структуры иодидов щелочных металлов. Параметры псевдопотенциала иода определены на основе расчета спектра псевдоиона I^{6+} . Так как для иона I^{6+} нет экспериментальных данных по интересующим нас уровням, мы использовали экстраполированные экспериментальные значения уровней энергий ионов по рядам ионов: F^{6+} , Cl^{6+} , Br^{6+} , I^{6+} и Cd^+ , In^{2+} , Sn^{3+} , Si^{4+} , I^{6+} . Согласие между рассчитанными уровнями энергии псевдоионов и экстраполированными экспериментальными уровнями иона I^{6+} получено при значениях параметров $V_0 = -4.85$ а.е., $R_m = 5.0$ а.е. (табл. 5.10). В табл. 5.11 приведены данные по ширинам запрещенной зоны иодидов щелочных элементов. Как показывает сопоставление с данными эксперимента и работами других авторов, ширина запрещенной зоны воспроизводится нами с удовлетворительной точностью. При этом параметры псевдопотенциала, определенные по спектрам псевдоионов, не подгонялись специально для каждого кристалла.

Более детальное исследование зонной структуры мы провели для кристалла CsI . Обсудим эти результаты подробнее. Соединения иодида цезия при кристаллизации образуют структуры двух типов: с решеткой типа $NaCl$ и $CsCl$.

Первый количественный расчет CsI был проведен Й. Онодерой методом релятивистской функции Грина [224]. Им была рассчитан энергетический зонный спектр вдоль симметричных направлений волны Бриллюэна и дана качественная интерпретация экситонных полос в спектре поглощения. Используя тот же метод, У. Рёсслер в [225] определил зонную структуру CsI как в модификации $NaCl$, так и в $CsCl$.

Т а б л и ц а 5.10

Экспериментальные и теоретические уровни энергии иона I^{6+} , а.е.

I^{6+}	1s*	2p*	3d*
Эксперимент [197]	3.40	2.8	2.3
Теория	3.55	2.9	2.3

Т а б л и ц а 5.11

Ширина запрещенной зоны щелочно-галогидных кристаллов с йодом, эВ

E_g	<i>LiI</i>	<i>NaI</i>	<i>KI</i>	<i>RbI</i>	<i>CsI</i>
Эксп. [222]		5.8 6.7	6.1	6.0÷7.33	6.3
Теория [223]	4.3	5.9	6.3 6.1	5.9	6.1÷6.37
Наш расчет	2.6	4.3	7.7	7.9	5.8

Примечание. В первых четырех столбцах сопоставление проведено с данными работы [222], а в последнем – с данными работы [223].

В отличие от [224] Рёсслер получил правильный порядок первых зон проводимости, что связано, видимо, с тем обстоятельством, что им использован иной обменный потенциал. Применяя интерполяционную схему в рамках метода сильной связи к валентным электронам из [224], в [226] была предпринята попытка описать $\epsilon_2(\omega)$ и ряд фотоэмиссионных характеристик кристалла *CsI*. При этом зона проводимости моделировалась двумя ветвями, образованными d -состояниями цезия в приближении почти свободных электронов. В последующих работах исследовалось, в основном, влияние больших гидростатических давлений на зонную структуру *CsI*. Мы провели расчет электронной зонной структуры йодида цезия методом модельного псевдопотенциала с учетом спин-орбитального взаимодействия и эффектов нелокальности. Кристаллический потенциал строился в виде суммы ионных псевдопотенциалов, экранированных функцией диэлектрической проницаемости с учетом обмена и корреляции. Ионный псевдопотенциал можно представить в виде

$$v_{\text{ион}}(r) = v_L(r) + v_{NL}(r) + v_{so}, \quad (5.6.1)$$

где $v_L(r)$ – локальная часть псевдопотенциала, $v_{NL}(r)$ – нелокальная добавка, v_{so} – потенциал спин-орбитального взаимодействия.

Локальный псевдопотенциал представлен, как в (5.1.1), в виде квадратичной функции внутри области, ограниченной R_m . Вне этой области он описывается кулоновской функцией $-Z/r$. На рис. 5.10 представлены ионные псевдопотенциалы цезия и иода (кривые 1 и 2 соответственно).

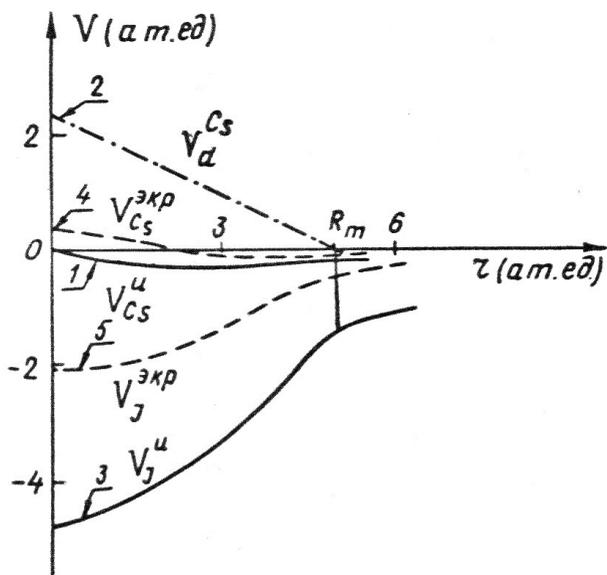


Рис. 5.10. Ионные и экранированные ионные псевдопотенциалы цезия и йода: 1, 3 – локальные ионные псевдопотенциалы Cs и I соответственно; 2 – $v_{NL}^d(r)$ – псевдопотенциал Cs; 4, 5 – экранированные псевдопотенциалы Cs и I

Как было показано ранее, модельный псевдопотенциал вида (5.1.1) позволяет не только описать зонную структуру полупроводниковых соединений, но и получить хорошие результаты по спектрам изолированных ионов [219]. Форм-фактор d -нелокальной добавки записывается в виде

$$\langle \bar{k} | v_{NL}^d | \bar{k}' \rangle = \frac{20\pi}{\Omega_0} P_2(\cos \Theta_{kk'}) \int_0^{R_m} v_{NL}^d(r) j_2(kr) r^2 dr, \quad (5.6.2)$$

где Ω_0 – объём элементарной ячейки, $P_2(\cos \Theta_{kk'})$ – полином Лежандра, $\Theta_{kk'}$ – угол между векторами \bar{k}, \bar{k}' , $j_2(kr)$ – сферическая функция Бесселя.

Нелокальная добавка $v_{NL}^d(r)$ – разность между потенциалом $v^d(r)$, описывающим правильное положение d -уровня в псевдоатоме Cs , и локальным псевдопотенциалом $v_L(r)$. При этом функционально $v_{NL}^d(r)$ записывается в той же форме, что и $v_L(r)$, и ограничен тем же радиусом R_m . Изменяется только «глубина» потенциальной ямы $v_0^d = v^d(0)$.

Оператор спин-орбитального взаимодействия с основными p -электронами йода моделируется в рамках модели Вейсса [216]. Его форм-фактор в спинорах $|\bar{k}_s\rangle$ имеет вид

$$v_{so}(\bar{k}_s, \bar{k}'_{s'}) = -i \frac{\lambda}{\Omega_0} B_{n_l}(k) B_{n_l}(k') \frac{(\bar{k}, \bar{k}')}{|\bar{k}| |\bar{k}'|} \delta_{ss'}, \quad (5.6.3)$$

где $\sigma_{ss'}$ – спиновая матрица Паули, λ – параметр,

$$B_{n_l}(k) = \int_0^{R_m} R_{n_l}(r) j_l(r) r^2 dr. \quad (5.6.4)$$

Радиальные части $R_{n_l}(r)$ $5p$ -функции йода были взяты из [71].

В качестве иллюстрации действия экранирования атомного псевдопотенциала валентными электронами на рис. 5.10 мы привели «атомные» псевдопотенциалы цезия и йода, восстановленные обратным Фурье-преобразованием из q -пространства. Видно, что действие экранировки приводит к существенному ослаблению ионных псевдопотенциалов.

Расчет энергетического спектра кристалла CsI проводился в базисе ~ 250 плоских волн, причем около ста плоских волн учитывалось точ-

но, а остальные – с использованием теории возмущений Лёвдина. При построении матрицы гамильтониана форм-факторы псевдопотенциала полагались равными нулю при $q > q_{02}$, где q_{02} – модуль волнового вектора, являющегося вторым нулем $v_L(q)$.

Рассчитанные энергии $E_n(\vec{k})$ вдоль симметричных направлений зоны Бриллюэна приведены на рис. 5.11. Видно, что верхняя валентная подзона практически плоская с неявно выраженным максимумом в точке М ($E_g = 5.8$ эВ). Этот результат не согласуется с данными других работ [224–228], где минимальное значение запрещённой зоны реализуется в точке Г. Однако поскольку минимум в точке М, полученный нами, слабо выражен, это различие с данными других авторов не является принципиальным. Поэтому окончательную интерпретацию полученным нами данным мы не даем.

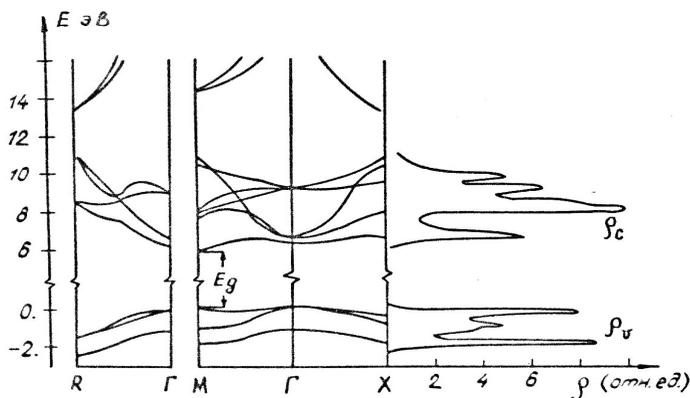


Рис. 5.11. Энергетическая зонная структура и плотность состояний кристалла CsI

На рис. 5.11 приведены также плотность состояний $\rho(E)$, рассчитанная по 36 точкам вектора \vec{k} в неприводимой части зоны Бриллюэна. Ширина верхней валентной зоны, полученная нами, $E_v = 2.8$ эВ, неплохо согласуется с экспериментом ($E_v \approx 2.6 \pm 0.3$ эВ [226]). Для

плотности состояний зоны проводимости $\rho_c(E)$ расчет дает, как и эксперимент [229], четыре ярко выраженных пика при энергиях $E_{c1} = 6.65$ эВ, $E_{c2} = 8.05$ эВ, $E_{c3} = 9.15$ эВ, $E_{c4} = 9.75$ эВ. Положения первых двух из них: E_{c1} и E_{c2} (связанных в основном s - и d -электронами цезия) относительно дна зоны проводимости ($E_{c1} = 0.85$ эВ и $E_{c2} = 2.25$ эВ) хорошо согласуются с экспериментальными данными [226], согласно которым плоские участки $\rho_c(E)$ находятся при 0.8 и 2.1 эВ.

Таким образом, мы видим, что модельный псевдопотенциал вида (5.1.1) является достаточно гибким и позволяет практически с той же степенью достоверности, что и для обычных полупроводников, описывать зонную структуру диэлектриков [230–231].

Итак, нами проведены расчеты спектров и некоторых характеристик как хорошо изученных (Si , $GaAs$), так и малоисследованных кристаллов. Однако интересно провести более полное сравнение результатов, полученных в нашем подходе, с данными других авторов, использующих модельные псевдопотенциалы типа псевдопотенциалов Хейне – Абаренкова [194–195] и псевдопотенциалы из первых принципов [232–238]. С этой целью мы предполагаем провести всесторонние исследования электронных свойств полупроводниковых соединений.

5.7. Спектр иона Nd^{3+} в кристалле $Bi_{12}SiO_{20}$ и модель примесных центров неодима типа I и II в кристалле силленита

5.7.1. Структура кристаллов типа силленита

Кристаллы типа силленита $Bi_{12}SiO_{20}$ и $Bi_{12}GeO_{20}$ обладают интересным сочетанием физических свойств, что позволяет использовать их в качестве материалов для активных и пассивных устройств квантовой электроники. Значительный электрооптический эффект, большое темновое сопротивление, фоточувствительность позволяют создать на основе $Bi_{12}SiO_{20}$ (BSO) и $Bi_{12}GeO_{20}$ (BGO) оптические за-

поминающие устройства, которые обладают лучшей разрешающей способностью, контрастностью, чувствительностью записи и другими преимуществами по сравнению с аналогичными устройствами на основе других полупроводниковых материалов, таких как $ZnSe$ или ZnS . Интересными также являются пьезоэлектрические и эластооптические свойства этих соединений. Благодаря этому они используются для создания твердотельных пьезопараметрических устройств свертки сигналов. Магнитооптические свойства делают возможным применение этих соединений как магнитооптических модуляторов. Отметим высокую технологичность выращивания кристаллов – они сравнительно легко выращиваются методом Чохральского.

Кристаллическая структура BGO детально исследована в работе [239], а структура BSO подобна, только атом германия в ячейке замещает атом кремния. Постоянная решетки для BGO $a = 10,1455 \pm 0,0008 \text{ \AA}$ [239], а для BSO $a = 10,098 \pm 0,009 \text{ \AA}$ [240]. Атомы $Si(Ge)$ тетраэдрически окружены атомами кислорода. Эти тетраэдры расположены в углах и центре куба (рис. 5.12). Остальное пространство элементарной ячейки занято полиэдрами гептакоординированного кислорода висмута, которые под разными углами расположены между собой и тетраэдрами SiO_4 .

Координация ближайших атомов кислорода вокруг висмута показана на рис. 5.13. Кристаллы BSO и BGO образуют структуру типа силленита, которая относится к пространственной группе $I23$ [239]. Точечная группа симметрии 23 (группа тетраэдра) является подгруппой пространственной группы $I23$ и содержит 12 элементов симметрии. Это одна из кубических групп порядка 12. Элементами точечной группы 23 являются повороты вокруг трех осей второго порядка и 8 поворотов вокруг осей третьего порядка, совпадающих с диагоналями куба. Эти повороты распределяются по четырем классам: тождественное преобразование E , три поворота C_2 , четыре поворота C_3 и четыре поворота C_3^2 .

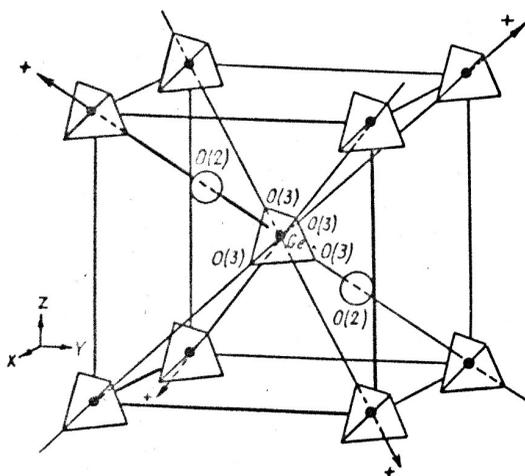


Рис. 5.12. Расположение тетраэдров GeO_4 в элементарной ячейке кристалла BGO .

Стрелками указано направление поляризации, возникающей при одноосном сжатии $\langle 111 \rangle$ [239]

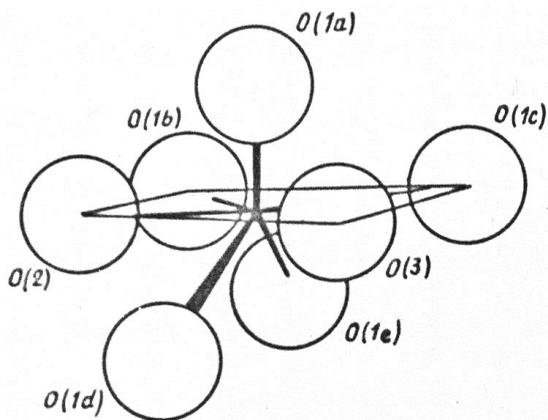


Рис. 5.13. Гептакоординированный висмут в BGO [239]

В элементарной ячейке кристалла имеются три типа атомов кислорода: 4 атома $O(3)$ расположены на поверхности сферы радиуса

0.170 a (a – постоянная решетки); 4 атома $O(2)$ находятся на поверхности сферы, радиус которой 0.343 a ; 12 атомов $O(1)$ расположены на поверхности сферы с радиусом 0.442 a ; 12 атомов Bi находятся на поверхности сферы, радиус которой 0.363 a . Центрами сфер являются узлы ОЦК-решетки, и они совпадают с атомами $Si(Ge)$.

Координаты атомов на сферических поверхностях естественным образом связаны с преобразованиями из группы 23. Координаты всех атомов в BSO , расположенных в кубе с ребром a , приведены в прил. II. Очевидно, что в таком кубе помещается 2 элементарные ячейки, то есть 66 атомов.

В решетке кристаллов этого типа можно выделить две структурные единицы:

1. Атомы $Si(Ge)$, окруженные четырьмя атомами $O(3)$, где $Si(Ge)$ находится в центре правильного тетраэдра, а $O(3)$ в его вершинах, направленных по диагоналям элементарного куба в отсутствие напряжений.

2. Атомы Bi , окруженные семью атомами кислорода, в которые входят $O(2)$, $O(3)$ и 5 атомов $O(1)$. Атомы Bi находятся внутри неправильного гептаэдра, а атомы кислорода – в его вершинах.

Кроме того, можно в кристалле выделить и своеобразные пустоты довольно правильной формы [58]. Мы этого не делаем, так как это не существенно для задачи, которую мы рассматриваем.

В табл. II.1 (см. прил. II) приведены координаты атомов кислорода, входящих в гептаэдрическую координацию для каждого из атомов Bi в элементарном кубе. Связи $Bi - O(1)$ в соответствии с работой [239] обозначены a, b, c, d, e . Длины связей, выраженные в единицах постоянной решетки, составляют: $Bi - O(3) - 0.260$; $Bi - O(2) - 0.220$; $a - 0.205$; $b - 0.220$; $c - 0.259$; $d - 0.304$; $e - 0.311$. Из этой таблицы виден способ соединения различных гептаэдров между собой, а также с тетраэдрами SiO_4 . Отметим, что связи $Bi - O(2)$, $Bi - O(3)$, a, d, e находятся внутри сфер, центрированных на одном атоме Si , а связи b и c осуществляют взаимодействие сфер, центрированных на различных атомах Si .

Положение атомов в структуре силленита определяется вектором $\vec{r}^{ns} = \vec{a}^n + \vec{r}^s$, где $\vec{a}^n = n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2 + n_3\vec{a}_3$, n_i – целые числа, \vec{a}_i – основные векторы ОЦК-решетки:

$$\bar{a}_1 = \frac{a}{2}(111), \quad \bar{a}_2 = \frac{a}{2}(11\bar{1}), \quad \bar{a}_3 = \frac{a}{2}(1\bar{1}1);$$

\bar{r}^5 – положение атомов внутри элементарной ячейки; $\bar{r}^1 = a(000)$ – атомы Si ; $\bar{r}^2 = a(0.098, 0.098, 0.098)$, $\bar{r}^i = g\bar{r}^2$, $i = 3, 4, 5$ – атомы $O(3)$; $\bar{r}^6 = a(0.198, -0.198, 0.198)$, $\bar{r}^i = g\bar{r}^6$, $i = 7, 8, 9$ – атомы $O(2)$; $\bar{r}^{10} = a(0.365, 0.248, 0.015)$, $\bar{r}^i = g\bar{r}^{10}$, $i = 11, 12, \dots, 21$ – атомы $O(1)$; $\bar{r}^{22} = a(-0.175, -0.318, -0.015)$, $\bar{r}^i = g\bar{r}^{22}$, $i = 23, 24, \dots, 33$ – атомы Bi .
Здесь g – преобразования из группы 23.

По данным оптических измерений установлена область прозрачности кристаллов: BSO прозрачен в интервале 0,5–6,0 мкм, а BGO – в интервале 0,45–7,0 мкм. Следовательно, ширина запрещенной зоны составляет примерно 3 эВ.

Сложная структура кристаллов типа силленита затрудняет применение традиционных методов расчета электронного спектра. Для этой цели можно использовать подход, основанный на приближении сильной связи с привлечением идеологии псевдопотенциала, в частности, метода модельного псевдопотенциала [241]. Один из способов реализации этого подхода рассматривался нами для простых систем в работе [242]. Дальнейшее развитие метода может позволить провести расчеты и для таких сложных структур, как кристаллы типа силленита.

Другой вариант расчетной схемы, пригодной для решения этой задачи, можно развить на основе метода рассеянных волн, рассмотренного нами в гл. 3. Этот вариант представляет интерес и в связи с тем, что нас интересуют локальные свойства кристалла, обусловленные наличием примесных центров, образованных примесями переходных и редкоземельных элементов.

Для изучения разных аспектов проблемы, исследования зонных свойств и локализованных состояний необходимо развитие и усовершенствование как зонного, так и молекулярно-кластерного методов. Мы провели в гл. 3 и 4 рассмотрение этих методов в приложении к исследованию электронных спектров разных систем. Вместе с тем исследование электронных свойств сложных кристаллов типа силленита и аналогичных им по структуре – задача чрезвычайно сложная, и требует многих усилий для своего решения в рамках последователь-

ной микроскопической теории. Поэтому для анализа спектра, образованного примесными ионами Nd^{3+} в кристаллах типа силленита, мы использовали модели, основанные на полуэмпирических вариантах теории.

Легирование кристаллов примесями позволяет направленно изменять их свойства. Экспериментальные исследования по изучению спектрально-люминесцентных свойств кристаллов BSO и BGO , легированных примесями переходных и редкоземельных элементов, проводились в работах [55–59]. Теоретический анализ спектров примесных ионов Nd^{3+} в кристалле BSO не проводился. Мы проделали эту работу впервые. Выявленные закономерности изменения параметров иона Nd^{3+} в кристалле для BSO двух типов примесных центров позволяют построить модель примесных центров, которые мы обозначаем как центры типа I и II.

5.7.2. Основные приближения теории примесных центров, образованных ионами редкоземельных элементов в кристаллах

Известно, что электроны частично заполненной оболочки $4f$ -электронов атомов и ионов редкоземельных элементов (РЗЭ) локализованы к ядру ближе, чем электроны $5s$ -, $5p$ - и $6s$ -оболочек, которые экранируют $4f$ -оболочку от влияния соседних атомов в кристалле. Поэтому, в отличие от d -электронов переходных элементов, потенциал кристаллического поля для $4f$ -электронов РЗ является слабым возмущением, и структура уровней $4f$ -оболочки мало меняется не только при внедрении РЗ иона в кристалл, но и при переходе от одного кристалла к другому. Точнее говоря, в кристалле мало изменяют свое положение не уровни, а «центры тяжести» уровней, расщепленных кристаллическим полем.

Основой для исследования оптических спектров примесных ионов РЗ служит теория свободных атомов и ионов [7–11, 243–247]. Задача классификации спектра $4f$ -электронов РЗЭ очень сложна, выделим лишь основные моменты. Прежде всего обсудим соотношение различных членов в гамильтониане примесного центра

$$H = H_0 + V_e + V_{so} + V_{кр}. \quad (5.7.1)$$

Здесь H_0 – оператор кинетической энергии и потенциальной энергии взаимодействия электрона с ядром, через V_e обозначена сумма операторов электростатического и обменного взаимодействия электронов (эти операторы определены в гл. 1), V_{so} – оператор спин-орбитального взаимодействия:

$$V_{so} = \sum_{i=1}^N \xi(r_i)(\bar{l}_i \bar{s}_i), \quad (5.7.2)$$

где

$$\xi(r_i) = -\frac{1}{2c^2} \frac{1}{r_i} \frac{dV(r_j)}{dr_j}. \quad (5.7.3)$$

Здесь c – скорость света, а $V(r_i)$ – потенциал, включающий все внешние поля, действующие на электрон; через \bar{l}_i и \bar{s}_i обозначены орбитальный и спиновый моменты электрона соответственно; N – число $4f$ -электронов. Последний член в (5.7.1) – оператор кристаллического поля. В модели точечных зарядов соседних ионов можно записать

$$V_{кр} = \sum_j \frac{q_j}{|\bar{r} - \bar{R}_j|}, \quad (5.7.4)$$

где q_j – заряды соседних ионов, \bar{R}_j – их координаты.

Операторы гамильтониана (5.7.1), за исключением H_0 , по-разному действуют на различные состояния, что приводит к расщеплениям вырожденного в нулевом приближении уровня $4f$ -электронов. Оценки порядка величин взаимодействий, описываемых операторами гамильтониана (5.7.1) для ионов РЗЭ, дают [129]:

$$V_e \approx 10^5 \text{ см}^{-1}, V_{so} \approx 10^4 \text{ см}^{-1}, V_{кр} \approx 10^3 \text{ см}^{-1}.$$

Другие возможные воздействия на спектр примесных ионов: внешние поля, направленные деформации – могут дать сдвиги порядка нескольких см. Они ограничены эффектами пробоя или критическими значениями деформаций, разрушающих кристалл. Следующие члены, которые могут быть учтены в гамильтониане примесного центра: спин-спиновые взаимодействия, взаимодействия типа «спин – чужая орбита», сверхтонкие взаимодействия имеют порядок величины 1 см^{-1} и меньше и должны рассматриваться при уточнении и детализации задачи. В данной главе далее мы будем использовать спектроскопические единицы для характеристики уровней энергий и переходов.

Из данных (5.7.5) следует, что потенциал кристаллического поля является малым возмущением к потенциалу свободного иона РЗЭ, и в качестве нулевого приближения для анализа спектра следует брать схему уровней свободного иона, рассчитанную с учетом спин-орбитального взаимодействия.

Рассмотрение задачи о спектре свободных атомов с гамильтонианом

$$H = H_0 + V_c$$

в ОХФ- и НХФ-приближениях мы провели в гл. 2. Как показано в первой главе, простые варианты локального обмена (слэтеровского типа), позволяют получать волновые функции атомов и ионов, которые близки к функциям, полученным при решении уравнений Хартри – Фока с корректным учетом обменного потенциала. Это позволяет использовать волновые функции, полученные при решении уравнений Хартри – Фока с локальными вариантами обмена, для оценки параметров ионов переходных и редкоземельных элементов.

Состояние многоэлектронного атома или иона характеризуется определенными значениями операторов квадратов угловых моментов \hat{L}^2 , \hat{S}^2 , \hat{J}^2 и оператором проекции полного спина на ось z – J_z . В соответствии с этим вектором состояния, т.е. полная волновая функция атома должна быть собственной функцией этих операторов. Поэтому для характеристики состояния в качестве индексов используется набор чисел L, S, J, M , где L – полный орбитальный момент, S – полный спиновый момент, J – полный суммарный момент $J = L + S$, M – проекция полного момента на ось z .

Однако этого набора квантовых чисел недостаточно для полного описания системы эквивалентных электронов, когда речь идет о состояниях частично заполненных d - и f -оболочек. Здесь возникает трудность, связанная с тем обстоятельством, что в оболочках d - и f -электронов имеется несколько состояний с одинаковыми L и S , т.е. несколько одинаковых термов. Чтобы различать одинаковые термы, приходится вводить дополнительные квантовые числа. Обозначим совокупность дополнительных квантовых чисел через α . Тогда состояние многоэлектронного атома, характеризующееся его волновой функцией, можно обозначить

$$\Psi_{\alpha LSJM} \equiv |\alpha LSJM\rangle.$$

Способ введения дополнительных квантовых чисел для классификации состояний d - и f -электронов разработал Рака на основе теории непрерывных групп Ли [248–250]. Вопрос с классификацией не разрешен до конца, и в сложных случаях однозначную классификацию провести не удается [243–244].

5.7.3. Промежуточная связь

Состояния многоэлектронного атома классифицируются обычно в приближении LS -связи: орбитальные \bar{l}_i и спиновые \bar{s}_i моменты складываются независимо, давая полные моменты \bar{L} и \bar{S} атома:

$$\bar{L} = \sum_i^N \bar{l}_i, \quad \bar{S} = \sum_i^N \bar{s}_i. \quad (5.7.5)$$

Приближение LS -связи справедливо в той мере, в какой можно пренебречь спин-орбитальным взаимодействием. Обычно оно хорошо выполняется для нейтральных или слабоионизованных атомов и ионов первой половины Периодической системы. Для атомов и ионов РЗЭ спин-орбитальное взаимодействие играет заметную роль, и приближение LS -связи уже не годится. Но и релятивистское приближение в jj -связи еще не реализуется в полной мере. В этом случае говорят, что реализуется промежуточная связь. Так как \bar{L} и \bar{S} по отдельности

не сохраняются, для классификации уровней вводится полный момент $\bar{J} = \bar{L} + \bar{S}$, а состояние с данным \bar{J} можно представить в виде суперпозиции «чистых» LS -термов:

$$|\alpha [LS] J\rangle = \sum_{LS} a_j(LS) |\alpha LS\rangle. \quad (5.7.6)$$

Так как в гамильтониане (5.7.1) примесного центра характерные взаимодействия имеют разный порядок величины, практический способ решения задачи о спектре и свойствах примесных центров заключается в использовании метода эффективного гамильтониана. При этом выделяются наиболее существенные взаимодействия, и задача решается в рамках данного приближения. Как правило, в эффективном гамильтониане содержатся параметры, которые либо могут быть рассчитаны в рамках микроскопической теории, либо определяются путем использования экспериментальных данных в полуэмпирических вариантах теории.

Отметим, что одноэлектронного приближения для описания такой сложной системы, как атомы и ионы РЗЭ, недостаточно [67]. Необходимо проводить рассмотрение в рамках многоконфигурационного приближения с учетом релятивистских эффектов. Для примесных ионов задача усложняется тем, что нужно рассматривать состояния атома, помещенного в кристалл, и вычислительные трудности еще возрастают. Вследствие этого расчет схемы уравнений, исходя из основных положений квантовой механики из первых принципов, не позволяет в настоящее время получить точность, сравнимую с точностью эксперимента, и для анализа экспериментальных данных приходится использовать полуэмпирические методы расчета спектров. При этом параметры эффективного гамильтониана определяются подгонкой (путем минимизации среднеквадратичного отклонения) положения рассчитанных уровней спектра под экспериментальные значения. Так как уровней в спектре много, а число параметров невелико, то эта процедура всегда выполнима.

5.7.4. Спектр иона Nd^{3+} в кристалле $Bi_{12}SiO_{20}$ для примесных центров типа I и II

Мы рассмотрим свойства кристаллов типа силленита, которые связаны с наличием примесных центров, образованных ионами РЗ, по

данным экспериментальных исследований, проведенных в работах [56–59]. Наиболее интересны особенности примесных центров, образованных ионами Nd^{3+} , и мы их рассмотрим подробно.

Экспериментальные исследования показывают, что ионы Nd^{3+} в монокристаллах $Bi_{12}SiO_{20}$ образуют примесные центры двух типов, причем каждому типу центров соответствует своя, строго определенная схема штарковского расщепления уровней. Центры иона Nd^{3+} I-го типа присутствуют во всех образцах $Bi_{12}SiO_{20}$ в отличие от центров II-го типа, которые проявляются лишь в некоторых. Центры II-го типа не появляются отдельно, а присутствуют всегда вместе с центрами I-го типа. На рис. 5.14 представлены спектры возбуждения фотолуминесценции (ФЛ) для образцов с I-м типом центров и для образцов с двумя типами центров иона Nd^{3+} при 80 К. Существенное отличие в спектрах возбуждения ФЛ для кристаллов с двумя типами центров и кристаллов с первым типом центров иона Nd^{3+} заключается в наличии в первом случае мощной широкой полосы в области собственного и примесного поглощения кристаллов $Bi_{12}SiO_{20}$. Для выяснения механизма взаимодействия примесного иона неодама исследованы спектры ФЛ образцов $Bi_{12}SiO_{20} : Nd^{3+}$ с двумя типами центров иона Nd^{3+} .

Возбуждение ФЛ проводилось излучением ксеноновой лампы, из которого светофильтрами «вырезались» чисто «неодимовые» полосы поглощения (500–750 нм) и полоса вблизи края собственного поглощения кристалла (360–700 нм). Полученные при таком возбуждении спектры ФЛ представлены на рис. 5.15. В спектре ФЛ при возбуждении её через состояния иона Nd^{3+} (рис. 5.15, а) появляются линии обоих центров, причем линии центра типа II слабее. При возбуждении ФЛ в широкой области спектра, захватывающей полосу взаимодействия иона Nd^{3+} с решеткой, $Bi_{12}SiO_{20}$ спектр ФЛ резко трансформируется (рис. 5.15, б).

Интенсивность линий II-го типа центров увеличивается почти на два порядка, а интенсивность линий центров I-го типа остается неизменной. Это показывает, что энергия возбуждения от кристалла более эффективно передается центру иона Nd^{3+} типа II.

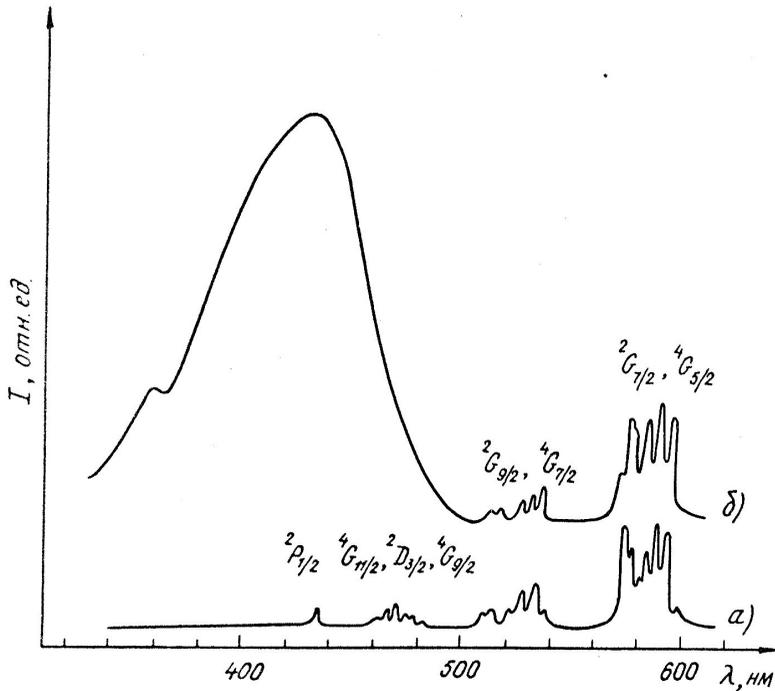


Рис. 5.14. Спектры возбуждения ФЛ (${}^4F_{3/2} - {}^4I_{9/2}, {}^4I_{11/2}$) при 80 К в кристаллах $Bi_{12}SiO_{20} : Nd^{3+}$ для образцов с двумя типами (а) и одним типом центров иона Nd^{3+} (б)

Для того чтобы выяснить особенности строения центров типа I и II нами проведены расчеты спектра ионов Nd^{3+} для обоих типов центров. Так как для ионов РЗ кристаллическое поле является малым возмущением, мы исходим из спектра иона, рассчитанного с учётом спин-орбитального взаимодействия.

Эффективный гамильтониан иона Nd^{3+} , который образует примесный центр, можно записать в виде

$$H^{eff} = V_c + V_{so}. \quad (5.7.7)$$

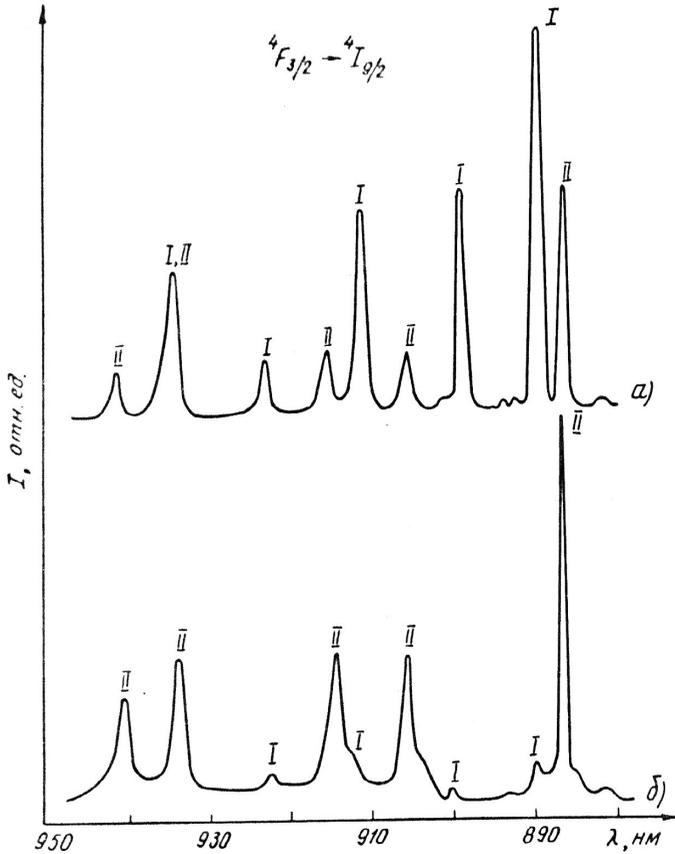


Рис. 5.15. Спектры ФЛ (${}^4F_{3/2} - {}^4I_{9/2}, {}^4I_{11/2}$) при 80 К в кристаллах $Bi_{12}SiO_{20} : Nd^{3+}$ для образцов с двумя типами центров иона Nd^{3+} при возбуждении полосами спектра: а – 500–760 нм; б – 360–700 нм. Римскими цифрами I и II обозначены линии соответствующего центра

Кристаллическое поле в гамильтониане (5.7.8) учитывается косвенно, его влияние приводит к изменению атомных параметров, включенных в (5.7.7). В этих приближениях задача о спектре иона в кристалле сводится к диагонализации матрицы гамильтониана, по-

строенного в базисе многоэлектронных функций $\Psi_{\alpha LSJ}$, т.е. к решению секулярного уравнения

$$\left\| \langle \alpha LSJ | H^{eff} | \alpha' L' S' J' \rangle - E_{\alpha J} \delta_{\alpha \alpha'} \delta_{JJ'} \right\| = 0. \quad (5.7.8)$$

Матричные элементы операторов V_c и V_{so} для ионов РЗЭ рассчитываются методом неприводимых тензорных операторов [7–11]. Результат вычисления матричных элементов операторов электростатического взаимодействия N электронов оболочки с орбитальным моментом l^N записывается в виде

$$\langle l^N \alpha LS | V_c | l^N \alpha' LS \rangle = \sum_k f_k(l^N, \alpha, \alpha', LS) F^k(nl, nl), \quad (5.7.9)$$

где $f_k(l^N, \alpha, \alpha', LS)$ – коэффициенты, получаемые при интегрировании по угловым переменным, $F^k(nl, nl)$ – интегралы Слэтера для $4f$ -оболочки, аналогичные интегралам (2.5.2) для случая $3d$ -электронов. Для случая $k = 0$,

$$f_k = \frac{N(N-1)}{2} \delta_{\alpha \alpha'}.$$

Если $k \neq 0$, то

$$f_k = \frac{1}{2} (l \| c^k \| l)^2 \left\{ \frac{(2L+1)(2S+1)}{\sum_{\alpha'' L''} (l^N \alpha LS \| U^k \| l^N \alpha'' L'' S) (l^N \alpha'' L'' S \| U^k \| l^N \alpha LS)} - \delta_{\alpha \alpha'} \frac{N}{2L+1} \right\}. \quad (5.7.10)$$

Здесь $(l \| c^k \| l)$ – приведенные матричные элементы оператора сферической функции [5], которые ограничивают сумму по k в (5.7.9) для f -электронов четырьмя членами. Через $(l^N \alpha LS \| U^k \| l^N \alpha'' L'' S)$ в (5.7.10) обозначены приведенные матричные элементы N – частичного единичного тензорного оператора, определенного соотношением

$$U_q^k = \sum_{i=1}^N u_q^k(i). \quad (5.7.11)$$

Спин-орбитальное взаимодействие приводит к расщеплению термов, и энергия уровней зависит от полного момента $J = L+S$. Мы учли только основную часть спин-орбитального взаимодействия, взаимодействие «спин – своя орбита» [9]. Более тонкие эффекты типа «спин – чужая орбита» и другие в (4.7.7) не включались. Тогда выражение для матричных элементов оператора V_{so} в базисе функций $|l^N \alpha LSJ\rangle$ имеет вид:

$$\begin{aligned} \langle l^N \alpha LSJ | V_{so} | l^N \alpha' L' S' J \rangle &= (-1)^{L'+S+J} \zeta_{nl} [l(l+1)(2l+1)]^{\frac{1}{2}}, \\ \langle l^N \alpha LS || V^{11} || l^N \alpha' L' S' \rangle &\left\{ \begin{matrix} LSJ \\ S'L'1 \end{matrix} \right\}, \end{aligned} \quad (5.7.12)$$

где $\langle l^N \alpha LS || V^{11} || l^N \alpha' L' S' \rangle$ – N -частичный приведенный матричный элемент скалярного произведения сферических тензоров $(l^{(1)} s^{(1)})$. Через ζ_{nl} обозначен матричный элемент, вычисленный по радиальным функциям nl -оболочки:

$$\zeta_{nl} = \int_0^{\infty} \xi(r) R_{nl}^2(r) r^2 dr. \quad (5.7.13)$$

Таким образом, от радиальных частей волновых функций зависят 4 параметра Слэтера $F^k(nl, nl)$ для $k = 0, 2, 4, 6$. И еще один параметр добавляется при учете спин-орбитального взаимодействия. Получается всего пять подгоночных параметров. Так как большее количество параметров затрудняет интерпретацию результатов, желательно уменьшить их число. С этой целью можно воспользоваться соотношениями для параметров Слэтера при использовании экранированных водородоподобных функций [67]. В работе [251] получены соотношения между параметрами для хорошо интерпретированного спектра иона Nd^{3+} в кристалле $LaCl_3$:

$$F^0 / F^2 = 0.4221, \quad F^4 / F^2 = 0.7254, \quad F^6 / F^2 = 0.4935. \quad (5.7.14)$$

Нами использованы эти соотношения, как и в [252], для построения энергетической матрицы. Таким образом, для описания спектра использовались два параметра: $F^k(4f, 4f)$ и ζ_{4f} . Эти параметры определялись путем подгонки на ЭВМ теоретических значений уровней ${}^4I_{9/2}$, ${}^4I_{11/2}$, ${}^4I_{13/2}$, ${}^4F_{3/2}$, ${}^4S_{3/2}$ под экспериментальные значения для I-го и II-го типов примесных центров. Полученные теоретические значения для термов, которые можно наблюдать в кристалле, приведены в табл. 5.12.

Таблица 5.12

**Теоретическая и экспериментальная схема уровней иона Nd^{3+}
в кристалле $Bi_{12}SiO_{20}$, cm^{-1}**

Терм	I-й тип		II-й тип	
	Эксперимент [60]	Теория $F^0 = 315,9$ $\zeta_{4f} = 914,5$	Эксперимент [60]	Теория $F^0 = 315,6$ $\zeta_{4f} = 887,9$
1	2	3	4	5
${}^4I_{9/2}$	260	260	363	363
${}^4I_{11/2}$	2196	2221	2251	2280
${}^4I_{13/2}$	4258	4297	4231	4275
${}^4I_{15/2}$	6156	6424	6156	6344
${}^4F_{3/2}$	11368	11488	11438	11551
${}^4F_{5/2} + {}^2H_{9/2}$	12600	12524	–	12578
${}^4S_{3/2}$	13485	13366	13485	13374
${}^4F_{7/2}$	–	13607	–	13602
${}^4F_{9/2}$	–	14756	–	14719
${}^2H_{11/2}$	–	15767	–	15720
${}^2G_{7/2}$...	17024	–	17043
${}^4G_{5/2}$	–	17076	–	17130

1	2	3	4	5
${}^2K_{13/2}$	–	18524	–	18533
${}^4G_{7/2}$	–	19107	–	19077
${}^4G_{9/2}$	–	18905	–	18873
${}^2K_{15/2}$	–	20593	–	20547
${}^2D_{7/2}$	–	21378	–	21388
${}^2G_{7/2}$	–	21475	–	21352
${}^4G_{11/2}$	–	21580	–	21495
${}^2P_{7/2}$	–	22514	–	22504
${}^2D_{9/2}$	–	24848	–	24805
${}^2P_{9/2}$	–	25803	–	25766

В силленитах могут наблюдаться уровни, энергия возбуждения которых меньше ширины запрещенной зоны, $\Delta E < 3$ эВ ($\sim 25\,000$ см⁻¹), остальные уровни скрыты полосой собственного поглощения кристалла.

В качестве критерия для сравнения теоретических и экспериментальных значений уровней использовалась величина среднеквадратичного отклонения Δ :

$$\Delta = \sqrt{\sum_{i=1}^n \frac{(E_i^T - E_i^Э)^2}{n - p}}, \quad (5.7.15)$$

где n – число сравниваемых уровней, p – число параметров, E_i^T – рассчитанные положения уровней, $E_i^Э$ – экспериментальные. Как показывают расчеты, параметр электростатического взаимодействия мало меняется при переходе от одного типа центра к другому. Основное различие в спектрах связано с изменением параметра спин-орбитального взаимодействия. Параметр ζ_{4f} более чувствителен к изменению потенциала, так как согласно (5.7.3) выражается через производную от потенциала. Уменьшение ζ_{4f} при переходе от центра

I-го типа к центру II-го типа указывает на сглаживание потенциала за счет более сильного взаимодействия примесного иона с окружением. Это согласуется с тем обстоятельством, что более интенсивная передача энергии возбуждения от кристаллической решетки иону неодима осуществляется именно для центра II-го типа.

Для получения более детальной информации о строении примесных центров необходимо провести анализ расщепления уровней примесных ионов кристаллическим полем.

5.7.5. Расщепление уровней иона Nd^{3+} в кристаллическом поле кристалла силленита

Изучение кристаллической структуры силленита показывает [239], что наиболее вероятно образование примесного центра путем изоморфного замещения ионов Bi^{3+} ионами Nd^{3+} . В этом случае локальная симметрия примесного центра, вообще говоря, не выше C_1 . Однако модель ромбического центра симметрии C_{2v} может быть разумным приближением для описания спектра примесного иона. О низкой симметрии примесных центров в кристалле BSO свидетельствуют и экспериментальные данные по спектрам люминесценции и поглощения примесных ионов [56–59]: вырождение уровней иона полностью снято, за исключением двукратного (крамерсова), которое может быть снято лишь магнитным полем.

Сложная структура кристалла BSO и образование низкосимметричного примесного центра затрудняет разработку последовательной микроскопической теории с учетом эффектов перекрывания и деформации электронных оболочек [67, 253–254]. Поэтому при изучении спектра примесного иона мы использовали потенциал кристаллического поля в модели точечных ионов, а параметры кристаллического поля определены по экспериментальным данным. В этом случае $V_{кр}$ имеет вид (5.7.4). В первую очередь мы выделим кубическую составляющую кристаллического поля. Это обусловлено строением кристалла: в целом решетка кубическая, и кубическая составляющая кристаллического поля вносит наиболее существенное возмущение в спектр свободного иона. Вычисляя матричные элементы потенциала кристаллического поля методом неприводимых тензорных операторов, получаем

$$\langle \alpha LSJM | V_{kp} | \alpha' L'S'J''M' \rangle = \sum_{kq} B_{kq} \langle \alpha LSJM | U_q^k | \alpha' L'S'J''M' \rangle, \quad (5.7.16)$$

где

$$B_{kq} = A_{kq} \langle r^k \rangle (l \| Y^k \| l), \quad (5.7.17)$$

а $\langle \alpha LSJM | U_q^k | \alpha' L'S'J''M' \rangle$ – матричные элементы единичного тензорного оператора (5.7.12).

Коэффициенты A_{kq} в (5.7.16) – структурные константы, зависящие от геометрии решетки:

$$A_{kq} = \frac{4\pi}{2k+1} \sum_j \frac{q_j Y_{kq}(\Theta_j, \Phi_j)}{R_j^{k+1}}. \quad (5.7.18)$$

Через $\langle r^k \rangle$ в (5.7.17) обозначены средние значения

$$\langle r^k \rangle = \int_0^\infty R_{af}^2(r) r^k r^2 dr, \quad (5.7.19)$$

а величины $(l \| Y^k \| l)$ – одноэлектронные матричные элементы оператора сферической функции [7]. Применяя теорему Вигнера – Экарта и переходя от промежуточной связи к LS -связи, получаем

$$\begin{aligned} \langle \alpha LSJM | U_q^k | \alpha' L'S'J''M' \rangle &= (-1)^{J-M} \begin{pmatrix} J & k & J' \\ -M & q & M' \end{pmatrix} \times \\ &\times \delta_{SS'} (-1)^{S+k+J+L'} \begin{Bmatrix} J & k & J' \\ L' & S & L \end{Bmatrix} \sqrt{(2J+1)(2J'+1)} (\alpha LS \| U^k \| \alpha' L'S). \end{aligned} \quad (5.7.20)$$

Здесь $(\alpha LS \| U^k \| \alpha' L'S)$ – приведенные матричные элементы единичного тензорного оператора, вычисленные в схеме LS -связи, которые имеются в таблицах [255]. Вычисление значений $3j$ - и $6j$ -символов в формуле (5.7.20) с помощью ЭВМ позволяет провести расчет расщепления любого уровня произвольного иона РЗ в поле заданной симметрии.

Мы рассмотрим расщепление уровней ${}^4I_{9/2} - {}^4I_{13/2}$ иона Nd^{3+} в поле кубической, тетрагональной и ромбической симметрии. Использование редукционной симметрии $O_h \supset C_{4v} \supset C_{2v}$ облегчает определение параметров кристаллического поля.

Для рассматриваемых мультиплетов разности энергий составляют величины порядка $2\,000\text{ см}^{-1}$, и оценки показывают, что выполняется соотношение

$$\frac{\langle \alpha J | V_{кр} | \alpha' J' \rangle}{(E_{\alpha J} - E_{\alpha' J'})} < 1. \quad (5.7.21)$$

Поэтому для основного уровня и нижних возбужденных термов ${}^4I_{9/2} - {}^4I_{13/2}$ иона Nd^{3+} можно пренебречь недиагональными матричными элементами по αJ и рассмотреть расщепление каждого терма по отдельности. Учет локальной симметрии, описывающей положение иона в кристаллической решетке, позволяет понизить порядок секулярного уравнения в расчетах спектра, если использовать в качестве базисных функции, преобразующиеся по неприводимым представлениям данной точечной группы. Базисные функции неприводимых представлений точечных групп были получены в [256], и мы использовали их для анализа расщепления уровней в кристаллическом поле.

Перейдем к рассмотрению расщепления уровней в поле кубической симметрии. Потенциал кубического поля должен преобразовываться по единичному представлению группы O_h и имеет вид [129]:

$$\begin{aligned} V_{кв\delta} = & A_{40} \langle r^4 \rangle \left[Y_{40}(\Theta, \varphi) + \sqrt{\frac{5}{14}} (Y_{44}(\Theta, \varphi) + Y_{4-4}(\Theta, \varphi)) \right] + \\ & + A_{60} \langle r^6 \rangle \left[Y_{60}(\Theta, \varphi) - \sqrt{\frac{7}{2}} (Y_{64}(\Theta, \varphi) + Y_{6-4}(\Theta, \varphi)) \right]. \end{aligned} \quad (5.7.22)$$

Используя величины B_{kq} из (5.7.17) и переобозначая тензорные операторы $U_q^k \equiv U_q^k + U_{-q}^k$, получаем

$$V_{\text{куб}} = B_{40} \left[U_0^4 + \sqrt{\frac{5}{14}} U_4^4 \right] + B_{60} \left[U_0^6 - \sqrt{\frac{7}{2}} U_4^6 \right]. \quad (5.7.23)$$

Согласно (5.7.23), потенциал кубического поля содержит два параметра: B_{40} и B_{60} , и кубическое усреднение спектра облегчает задачу определения параметров по экспериментальным данным. Представление D_J группы вращений для $J = 9/2, 11/2, 13/2$ в кубическом поле распадается следующим образом [255]:

$$D_{9/2} = \Gamma_6 + 2\Gamma_8, \quad D_{11/2} = \Gamma_6 + \Gamma_7 + 2\Gamma_8, \quad D_{13/2} = \Gamma_6 + 2\Gamma_7 + 2\Gamma_8. \quad (5.7.24)$$

Состояния Γ_6 и Γ_7 невырождены, а Γ_8 – вырождено и распадается при понижении симметрии на 2 компоненты. Экспериментальные значения энергий, использованные в расчетах, приведены в табл. 5.13 [44, 45].

Таблица 5.13

Экспериментальные значения уровней энергий термов ${}^4I_{9/2}, {}^4I_{13/2}, {}^4F_{3/2}$ иона

Nd^{3+} для I-го и II-го типов примесных центров в кристалле BSO , см $^{-1}$

Терм	I-й тип	II-й тип
${}^4F_{3/2}$	11493	11601
	11242	11276
${}^4I_{13/2}$	4475	4455
	4400	4409
	4310	4365
	4282	4293
	4233	4163
	4142	4092
	3965	3847
${}^4I_{11/2}$	2377	2464
	2321	2413
	2278	2335
	2195	2214
	2128	2154
	1905	1925
${}^4I_{9/2}$	524	655
	396	575
	269	351
	112	235
	0	0

Для удобства расчетов расщепление уровней мы отсчитывали относительно невырожденной компоненты Γ_6 кубического поля. Расчеты позволили определить параметры кубического поля. Они определены по методу наименьших квадратов согласно (5.7.15). Значения параметров кубического расщепления приведены в табл. 5.14.

Кубическое усреднение спектра является лишь первым этапом теоретического описания спектра примесных ионов. Для более детального описания спектра требуется учитывать искажение кубического поля. В поле тетрагональной симметрии для системы с нечетным числом электронов (ион Nd^{3+}) происходит полное снятие вырождения, и все уровни, вырожденные в кубическом поле, расщепляются.

Потенциал кристаллического поля симметрии C_{4v} можно записать в виде

$$V_{\text{тетр.}} = B_{20}U_0^2 + B_{40}U_0^4 + B_{44}U_4^4 + B_{60}U_0^6 + B_{64}U_4^6. \quad (5.7.25)$$

Используя в качестве начальных значений параметров B_{40} и B_{60} параметры, найденные для кубического поля, а для B_{44} и B_{64} – соотношения из (5.7.23), мы определили начальные значения всех параметров тетрагонального поля. Это позволяет рассчитать спектр иона Nd^{3+} для этого случая и провести оптимизацию параметров. В расчетах мы фиксировали параметр B_{20} , определенный по расщеплению уровня ${}^4F_{3/2}$ (табл. 5.14).

Таблица 5.14

Параметры кристаллического поля двух типов примесных центров иона Nd^{3+} в BSO , см^{-1}

B_{kq}	I тип			II тип		
	O_h	C_{4v}	C_{2v}	O_h	C_{4v}	C_{2v}
1	2	3	4	5	6	7
B_{20}		344	358		445	945
B_{22}			877			443
B_{40}	2998	2323	1890	3591	2943	2045
B_{42}			151			215
B_{44}		1667	1651		2252	2327

1	2	3	4	5	6	7
B_{60}	-745	-1236	-990	-843	-1485	-1245
B_{62}			-51			99
B_{64}		1046	860		1378	1230
B_{66}			368			92

По сравнению с кубическим полем (5.7.23) в (5.7.25) появляются три новых параметра: B_{20} , B_{44} , B_{64} . Параметр B_{20} можно вычислить по расщеплению уровня ${}^4F_{3/2}$. В тетрагональном поле этот уровень расщепляется [256]:

$$D_{3/2} = \Gamma_{i6} + \Gamma_{i7}, \quad (5.7.26)$$

где Γ_{i6} , и Γ_{i7} , – представления тетрагональной подгруппы C_{4v} группы O_h . Мы получили следующие значения параметра B_{20} для I-го и II-го типа примесного центра: I-й тип – $B_{20} = 344 \text{ см}^{-1}$, II-й тип – $B_{20} = 445 \text{ см}^{-1}$. Расщепление рассматриваемых уровней на компоненты тетрагонального поля имеет вид:

$$D_{9/2} = 3\Gamma_{i6} + 2\Gamma_{i7}, \quad D_{11/2} = 3\Gamma_{i6} + 3\Gamma_7, \quad D_{13/2} = 3\Gamma_{i6} + 4\Gamma_{i7}. \quad (5.7.27)$$

Рассмотрим теперь влияние потенциала кристаллического поля ромбического типа на спектр иона Nd^{3+} . Потенциал кристаллического поля симметрии C_{2v} можно записать в виде:

$$V_{\text{ромб}} = B_{20}U_0^2 + B_{22}U_2^2 + B_{40}U_0^4 + B_{42}U_2^4 + B_{44}U_4^4 + \\ + B_{60}U_0^6 + B_6U_2^6 + B_{64}U_4^6 + B_{66}U_6^6. \quad (5.7.28)$$

Таким образом, потенциал ромбического поля содержит 9 параметров. В качестве начальных значений параметров кристаллического поля были выбраны значения тетрагональных параметров. Расщепление нижних термов иона Nd^{3+} на компоненты ромбической симметрии имеет вид:

$$D_{9/2} = 5\Gamma_{r5}, \quad D_{11/2} = 6\Gamma_{r5}, \quad D_{13/2} = 7\Gamma_{r5}. \quad (5.7.29)$$

Рассчитанный спектр иона Nd^{3+} в BSO и параметры ромбического поля для обоих типов примесных центров приведены в табл. 5.14, 5.15.

На рис. 5.16 приведен экспериментальный и теоретический спектр ионов Nd^{3+} I-го и II-го типов в BSO для кристаллических полей разной симметрии. Наилучшее согласие теоретических и экспериментальных спектров наблюдается, как и следовало ожидать, в кристаллическом поле симметрии C_{2v} . Исходя из результатов расчетов, можно предположить, что ион Nd^{3+} в случае РЗ центров I-го и II-го типов изовалентно замещает ион Bi^{3+} в одной из катионных подрешеток.

Расчеты показывают также, что внутрикристаллическое поле в случае РЗ центров II-го типа оказывается более сильным, чем для центров I-го типа. В связи с этим представляет интерес исследование спектров Nd^{3+} в других силленитах при изоморфном замещении Si на Ge и Ti . В Санкт-Петербургском физико-техническом институте (ранее Ленинградском) были выращены легированные неодимом монокристаллы $Bi_{12}GeO_{20}$, $Bi_{12}TiO_{20}$ и твердые растворы на их основе ($BGSO$, $BSTO$, $BGTO$) и проведены исследования их спектроскопических свойств. Оказалось, что во всех исследованных образцах наблюдаются спектры только I-го типа с незначительным, не превышающим (10–15) $см^{-1}$ сдвигом энергетического положения уровней РЗ иона Nd^{3+} . Это позволяет предположить, что неодим замещает висмут и в других силленитах, но при этом изменения внутрикристаллического поля, происходящие при изовалентном замещении тетраэдрического катиона, оказываются незначительными и не приводят к появлению центров II-го типа.

Действительно, зависимость параметров B_{kq} от расстояния до соседних ионов определяется выражениями (5.7.17, 5.7.18), откуда видно, что B_{kq} увеличиваются как при делокализации волновой функции по соседям, т.е. при росте значения $\langle r^k \rangle$, так и при «сжатии» решетки вокруг иона Nd^{3+} , т.е. при уменьшении расстояния между атомами. В исследованном гомологическом ряду силленитов, легированных

ионами Nd^{3+} больших изменений ни $\langle r^k \rangle$, ни расстояний до соседних атомов не происходит, и поэтому можно сделать вывод, что образование РЗ центра II-го типа может быть связано только с сильным локальным изменением внутрикristаллического поля вблизи ионов Nd^{3+} . Поскольку симметрия I-го и II-го типов центров иона Nd^{3+} близка к C_{2v} , то следует ожидать, что II-й тип центров может возникнуть при неизовалентном замещении соседнего с Nd^{3+} тетраэдрического катиона.

Таблица 5.15

Спектр энергий иона Nd^{3+} в кристалле BSO в приближении ромбического поля C_{2v}

Терм	Γ_α	I-й тип		II-й тип	
		Теор. $\Delta = 224$	Эксп. [60]	Теор. $\Delta = 285$	Эксп. [60]
1	2	3	4	5	6
${}^4I_{9/2}$	${}^4\Gamma_{rs}$	296	255	291	304
	${}^5\Gamma_{rs}$	168	127	170	224
	${}^1\Gamma_{rs}$	0	0	0	0
	${}^2\Gamma_{rs}$	-166	-157	-176	-116
	${}^3\Gamma_{rs}$	-257	-269	-412	-351
${}^4I_{11/2}$	${}^1\Gamma_{rs}$	0	0	0	0
	${}^2\Gamma_{rs}$	-65	-56	-91	-51
	${}^3\Gamma_{rs}$	-74	-100	-108	-130
	${}^6\Gamma_{rs}$	-172	-182	-202	-250
	${}^5\Gamma_{rs}$	-277	-250	-350	-310
	${}^4\Gamma_{rs}$	-391	-472	-515	-540
${}^4I_{13/2}$	${}^2\Gamma_{rs}$	11	75	30	45
	${}^1\Gamma_{rs}$	0	0	0	0
	${}^5\Gamma_{rs}$	-50	-90	-55	-44
	${}^4\Gamma_{rs}$	-68	-118	-93	-116
	${}^7\Gamma_{rs}$	-267	-167	-200	-256

1	2	3	4	5	6
	${}^6\Gamma_{r5}$	-290	-258	-347	-317
	${}^3\Gamma_{r5}$	-391	-435	-551	-562

Примечания. Значения энергии и среднеквадратичного отклонения Δ приведены в единицах см^{-1} . Число уровней $n = 18$.

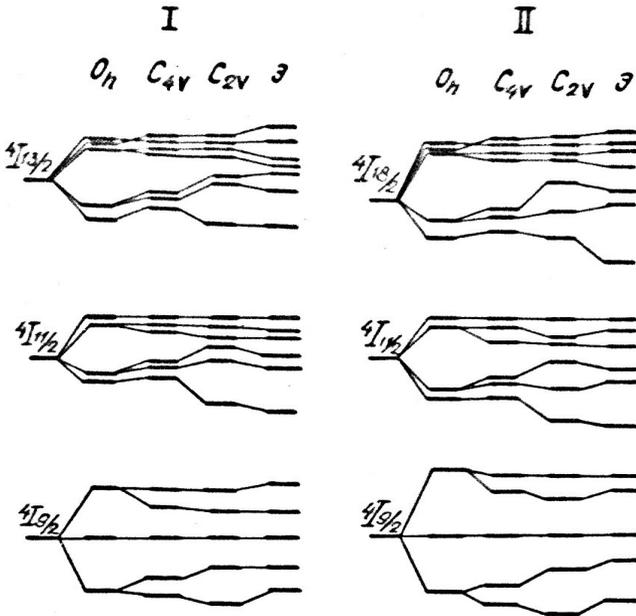


Рис. 5.16. Штарковское расщепление уровней иона Nd^{3+} в кристаллическом поле кристалла силленита (I-й и II-й типы примесного центра). O_h, C_{2v}, C_{4v} – теория, Э – эксперимент

С целью проверки этого предположения было проведено одновременное легирование кристаллов силленитов неодимом и элементом V группы – ванадием. Выбор ванадия в качестве легирующего элемента был обусловлен тем, что согласно проведенным исследованиям ванадий во всех исследованных силленитах замещает тетраэдрический катион. Оказалось, что при таком комплексном легировании

(при определенных концентрациях ванадия) в кристаллах силленитов воспроизводимо наблюдаются спектры ФЛ, поглощения и возбуждения ФЛ, обусловленные ионами Nd^{3+} II-го типа. При этом с точностью до $1-2 \text{ см}^{-1}$ положения уровней РЗ иона в $BSO : Nd + V$ совпадает с ранее измеренными положениями уровней Nd^{3+} на неконтролируемых образцах $BSO : Nd + V$. Положения уровней РЗ центра II-го типа в $BGO : Nd + V$ отличаются на $10-15 \text{ см}^{-1}$ от положений соответствующих уровней иона Nd^{3+} в $BSO : Nd + V$. Эти данные, по-видимому, говорят о том, что при одновременном введении в кристалл двух примесей и образуется локальный центр нового типа, состоящий из V^{4+} , замещающего тетраэдрический катион, и ближайшего к нему иона Nd^{3+} , замещающего висмут.

5.8. Модель примесных центров типов I и II, образованных ионами Nd^{3+} в кристаллах силленита

Проведенные расчеты выявили уменьшение параметров электростатического и спин-орбитального взаимодействия и возрастание параметров кристаллического поля при переходе от I-го типа примесных центров ко II-му типу, что может быть объяснено влиянием дополнительного возмущающего потенциала на ионы Nd^{3+} , образующие центры II-го типа.

Дальнейшее исследование показывает, что дополнительный потенциал возникает при комплексном легировании кристалла ионами Nd^{3+} и V^{4+} . Таким образом, можно сделать предположение, что примесные центры I-го типа в кристалле BSO возникают при одиночном вхождении иона Nd^{3+} в кристаллическую решетку путем замещения иона Bi^{3+} . При этом ионы Nd^{3+} слабо взаимодействуют с кристаллом, так как у окружающих их ионов кислорода нет близких по энергии состояний, которые могли бы образовывать химическую связь с $4f$ -электронами иона Nd^{3+} ; примесные центры II-го типа могут возникать как кластеры, образованные ионом Nd^{3+} , замещающим ион

Bi^{3+} в решетке, окружающими его ионами кислорода и ионом ванадия, замещающим ближайший к Nd^{3+} ион кремния. Для подтверждения данных, полученных на основании анализа спектров ионов Nd^{3+} в полупирической модели кристаллического поля, мы провели теоретическую оценку сдвига потенциала в той точке кристалла, где находится ион Nd^{3+} , если ближайший к нему ион Si^{4+} будет заменен ионом ванадия. Для расчета использовались полные потенциалы атомов Si и V , полученные в приближении Хартри – Фока со слэтеровским обменом V_{xs} . Выражение для полного потенциала атома имеет вид:

$$V(r) = -\frac{2Z}{r} + V_c(r) - V_{xs}(r), \quad (5.8.1)$$

где Z – заряд ядра, а $V_c(r)$ и $V_{xs}(r)$ определяются формулами (2.2.3) и (2.2.4). Результаты расчета потенциалов атомов Si и V приведены в табл. 5.16. Как видно из данных табл. 5.16, замена $Si \rightarrow V$ приводит к понижению потенциала в точке $r = 7$ а.е. (что приблизительно равно равновесному расстоянию между ионами $Nd^{3+} - Si^{4+}$ в кристалле BSO , где оно равно 6.929 а.е.) на величину $\Delta V = 0.026$ Ry или $2\ 800\text{ см}^{-1}$. Следует учесть, что этот дополнительный потенциал в кристалле экранируется электронами, вследствие чего несколько уменьшится. Тем самым полученный результат объясняет возрастание параметров кристаллического поля на несколько сотен обратных сантиметров для II-го типа примесного центра.

В модели примесных центров, предлагаемой нами, центры типа II образуются как кластеры, включающие ионы Nd^{3+} и V^{4+} . Ионы неодима занимают низкосимметричное положение в кристаллической решетке. Ионы ванадия замещают в решетке ионы кремния Si^{4+} , которые являются центрами правильных тетраэдров [239]. Прямое взаимодействие $Nd^{3+} - V^{4+}$ за счет перекрывания их d - и f -функций может приводить к возникновению интенсивных переходов типа переходов с переносом заряда, что и наблюдается в эксперименте. В поле симметрии T_d (тетраэдрическое поле, создаваемое четырьмя ионами кислорода) $3d$ -уровень иона ванадия должен расщепиться на

две компоненты. Нижняя, симметрии e , как можно предположить из анализа экспериментальных данных, находится вблизи верхнего края запрещенной зоны, а верхняя компонента, симметрии t_2 , находится в зоне проводимости, образуя там состояние типа резонансного. Расстояние между этими компонентами имеет стандартное обозначение $10Dq$ [129]. Для вычисления величины $10Dq$ воспользуемся выражениями

$$Dq = \frac{qC_4}{4\sqrt{21}\pi}, \quad C_4 = -\frac{35q_j \langle r^4 \rangle}{9R^5}. \quad (5.8.2)$$

Среднее значение $\langle r^4 \rangle$ для иона V^{4+} , рассчитанное нами, составляет 2,9395, что даёт значение $10Dq = -17\,540 \text{ см}^{-1}$. Эта величина согласуется с типичными значениями кристаллических расщеплений ионов переходных элементов [257].

Схема уровней ионов $Nd^{3+} - V^{4+}$, взаимодействующих в кристалле силленита, приведена на рис. 5.17. Предполагая наличие в кристалле BSO прямого взаимодействия $Nd^{3+} - V^{4+}$, мы должны учитывать, что $3d$ -уровень переходных элементов лежит между $4s$ - и $5p$ -уровнями [258]. Поэтому при образовании химической связи атомов с d -электронами могут возникать $s-p$, $s-d$, $s-p-d$ -, $s-p-d-f$ -гибридизованные орбитали.

Таким образом, II-й тип примесного центра иона Nd^{3+} в кристалле может возникать как кластер с образованием химической связи $s-p-d-f$ -электронов ионов неодима, ванадия и кислорода. Вопрос о том, какие электроны и в каком соотношении образуют химическую связь при образовании II-го типа центра иона Nd^{3+} в кристалле BSO , не может быть решен априорно. Для получения ответа на этот вопрос необходимо проводить кластерное моделирование различных конфигураций атомов и исследовать электронные состояния и химическую связь для разных вариантов распределения электронов по электронным оболочкам рассматриваемой системы. Сложность системы не позволила провести до настоящего времени непосредственное кластерное моделирование электронных состояний, образуемых примесными ионами Nd^{3+} в кристалле типа силленита. Тем не менее на основе методики, развитой нами в гл. 3, такая работа в настоящее время может быть проведена.

Таблица 5.16

Полные потенциалы атомов кремния и ванадия, Ру

r , а.е.	$-V_{Si}$	$-V_{Ti}$
1	2	3
0,01	2733,257	4457,120
0,10	216,959	338,019
0,20	86,554	132,878
0,24	66,626	101,765
0,28	52,989	80,557
0,32	43,160	65,345
0,36	35,813	53,998
0,40	30,174	45,290
0,44	25,755	38,473
0,48	22,232	33,061
0,52	19,380	28,706
0,56	17,039	25,147
0,60	15,095	22,192
0,70	11,453	16,627
0,80	8,952	12,781
1,00	5,846	8,017
1,20	4,137	5,371
1,40	3,126	3,791
1,6	2,458	2,791
1,8	1,976	2,133
2,0	1,616	1,688
2,2	1,331	1,379
2,4	1,122	1,156
2,6	0,950	0,987
2,8	0,811	0,855
3,0	0,698	0,748
3,2	0,605	0,660
3,4	0,526	0,586
3,6	0,461	0,522
4,0	0,356	0,419
4,5	0,263	0,322
5,0	0,196	0,249
5,5	0,148	0,193
6,0	0,112	0,150
6,5	0,085	0,117
7,0	0,065	0,091
7,50	0,050	0,071

1	2	3
8,00	0,039	0,055
8,50	0,030	0,043
9,00	0,023	0,034
10,00	0,014	0,021

На данном этапе мы провели качественные оценки степени взаимодействия ионов РЗ и переходных элементов. Для этого нужны волновые функции и $3d$ -электронов. Нами проведены расчеты волновых функций ионов РЗ и переходных элементов в приближении Хартри-Фока-Слэтера (значение обменного параметра $\alpha = 1$). Полученные данные использованы для оценки степени непосредственного взаимодействия $4f$ -электронов переходных элементов и $3d$ -электронов ионов РЗ. Для количественной характеристики взаимодействия $3d$ - и $4f$ -электронов переходных и РЗ ионов мы приводим значения волновых функций для тех значений r_1 и r_2 , которые соответствуют области максимального перекрытия при равновесном расстоянии между ионами в кристалле BSO . Максимальному перекрытию волновых функций $4f$ - и $3d$ -электронов (рис. 5.18) соответствует значение $r_1 = 3$ а.е. для ионов РЗ и $r_2 = 4$ а.е. для ионов переходных элементов. При этом $r_1 + r_2 = 7$ а.е., а равновесное расстояние между ионами $R_0 = 6,929$ а.е.

Значения радиальной части волновой функции $4f$ -электронов ионов РЗ были рассчитаны нами при $r_1 = 3$ а.е. для ионов РЗ и $r_2 = 4$ а.е. для ионов переходных элементов [259]. Полученные данные показывают, что значение функции $P(r)$ быстро убывает с ростом заряда ядра в ряду V^{4+} , Cr^{4+} , Mn^{4+} , что связано с увеличением локализации $3d$ -функции. Тот же эффект имеет место и для $4f$ -функции ионов РЗ при росте Z (этот эффект известен как лантаноидное сжатие волновой функции). Отсюда можно сделать вывод, что сильнее взаимодействие (образование II-го типа центра) может проявляться только для ионов, которые находятся в начале лантаноидного ряда Ce^{3+} , Pr^{3+} , Nd^{3+} , Pm^{3+} , ... при их совместном легировании кристалла

с начальными ионами первого переходного ряда V^{4+} , Cr^{4+} , Mn^{4+} . При этом перекрытие радиальных функций d - и f -электронов, а следовательно, и взаимодействие ионов РЗ и ионов переходных элементов убывает по ряду РЗ и переходных элементов слева направо.

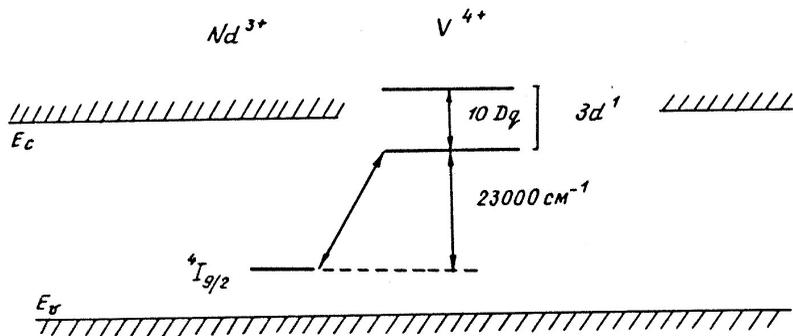


Рис. 5.17. Схема нижних уровней ионов неодима и ванадия в кристалле $Bi_{12}SiO_{20}$

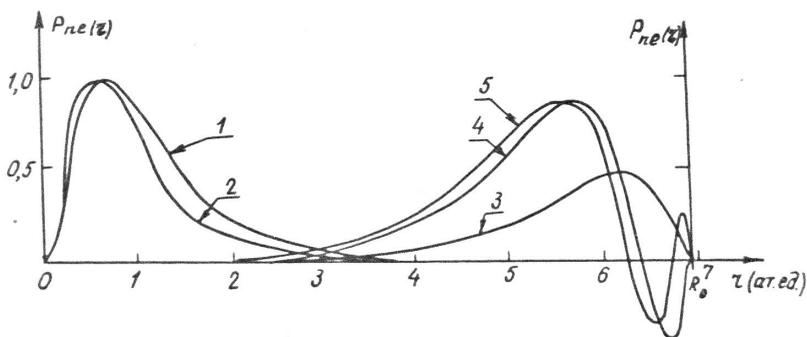


Рис. 5.18. Перекрытие волновых функций $4f$ -электронов для равновесного расстояния между ионами в кристалле $Bi_{12}SiO_{20}$:

1 - Nd^{3+} ; 2 - Er^{3+} ; 3 - V^{4+} ; 4 - Nb^{4+} ; 5 - Ta^{4+}

Из рис. 5.18 следует, что перекрытие $4f$ -функции ионов РЗ и $4d$ -функции ионов второго переходного ряда ($Nb^{4+} - Ag^{4+}$) проявляется гораздо сильнее. Следует ожидать, что их совместное легирование

может привести к проявлению значительно более сильного взаимодействия f - и d -электронов (образованию II-го типа центра), чем в случае легирования ионами $Nd^{3+} - V^{4+}$. При этом, видимо, возможно проявление этого эффекта как для всех ионов РЗ, так и для всех ионов переходных элементов. Еще более сильное взаимодействие d - f -электронов может быть получено для ионов 3-го переходного ряда [259]. Так, значение $5d$ -функции иона Ta^{4+} при $r_2 = 4$ а.е. на 15% больше значения $4d$ -функции иона Nb^{4+} .

Рис. 5.18 показывает, что $5d$ -функция иона Ta^{4+} более размыта, чем $4d$ -функция иона Nb^{4+} из-за наличия дополнительного узла по сравнению с $4d$ -функцией. Таким образом, $5d$ -функция иона Ta^{4+} обеспечивает максимальное перекрытие с $4f$ -функцией ионов РЗ. При этом по ряду ионов третьего переходного ряда также наблюдается эффект увеличения локализации с ростом заряда ядра. Результаты качественного анализа закономерностей образования примесных центров II-го типа подтверждаются экспериментальными данными: при совместном легировании кристалла BSO примесями ионов и другими ионами первого переходного ряда, кроме V^{4+} , центры типа II не обнаруживались. То же самое происходит и при легировании ионами конца лантаноидного ряда Ho^{3+} , Er^{3+} – получаются только центры I-го типа. Представляет большой интерес экспериментальная проверка возможности образования центров II-го типа при комплексном легировании кристаллов BSO ионами РЗ и переходных элементов группы палладия и платины, если ионы этих элементов смогут встроиться в кристаллическую решётку, заменяя кремний.

5.9. Результаты и выводы

1. Решена задача о спектре электрона в псевдоатоме – атоме, в котором потенциал представлен в виде потенциальной ямы, размеры которой задаются двумя параметрами.

2. Показано, что спектры псевдоионов, рассчитанные с модельным псевдопотенциалом, предложенным В.А. Чалдышевым, С.Н. Гри-

няевым, С.Г. Катаевым [52], хорошо согласуются со спектрами изолированных ионов. Это дает возможность определять параметры псевдопотенциала из условия совпадения спектров псевдоионов и спектров свободных ионов.

3. Проведены систематические исследования спектров псевдоионов для элементов I и II групп Периодической системы, определены параметры псевдопотенциала для этих элементов. На основании анализа спектров псевдоионов определены параметры псевдопотенциалов 29 элементов Периодической системы Д.И. Менделеева: *B, C, N, O, Mg, Al, Si, P, S, Zn, Ga, Ge, As, Se, Cd, In, Sn, Sb, Te, Hg, Tl, Pb, Bi, Li, Na, K, Rb, Cs, I*.

4. Показано, что построенные модельные псевдопотенциалы являются переносимыми и позволяют описывать зонную структуру и физические характеристики кристаллов с разными типами химической связи: обычных и узкозонных полупроводников, а также диэлектриков.

5. Проведено теоретическое исследование спектрально-люминесцентных свойств кристалла силленита, легированного ионами Nd^{3+} . Выяснены особенности строения примесных центров типов I и II ионов в кристалле силленита и предложена модель примесных центров, которая позволяет объяснить условия возникновения двух типов примесных центров ионов неодима Nd^{3+} в силленитах.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Для исследования электронных состояний сложных соединений нами развиваются два подхода – метод рассеянных волн и метод модельного псевдопотенциала.

Метод рассеянных волн применялся в основном к соединениям, в состав которых входят атомы с незаполненными d -электронами, а метод модельного псевдопотенциала – к полупроводниковым соединениям и диэлектрикам. Тем самым создан фундамент для исследования свойств соединений с произвольным типом химической связи. Вместе с тем в продолжении настоящей работы хотелось бы так усовершенствовать эти два подхода, чтобы они давали близкие результаты в применении к одному объекту. Тогда можно будет утверждать, что результаты наших исследований получают исчерпывающее обоснование.

В основе обоих подходов используется информация о свойствах атомов. В методе рассеянных волн используются заряды ядер и волновые функции (полные плотности электронов) атомов. В методе модельного псевдопотенциала – спектры основного и возбужденных состояний и плотности орбитальных и валентных электронов атомов. Поэтому в настоящей книге мы уделили достаточно много места решению атомной задачи – это фундамент всех последующих теоретических построений.

Отметим, что дальнейшие исследования могут проводиться нами в разных направлениях.

С одной стороны, можно рассматривать изменение свойств соединений в зависимости от увеличения заряда ядра: от лёгких атомов к более тяжелым, перемещаясь вдоль периода или от одного периода к другому.

С другой стороны, можно исследовать, как меняются свойства системы как при увеличении размеров (атом – молекула – кластер – кристалл), так и при изменении размерности: нуль-мерные системы (квантовые точки), одномерные, двумерные (в частности, нанотрубки и границы раздела фаз), трёхмерные наночастицы.

Наконец, разрабатываемые подходы позволяют проводить изучение свойств систем при усложнении состава соответствующего объекта. Это всё необходимо для создания новых материалов, как раз для решения тех задач, которые ставятся на повестку дня развитием нанотехнологий.

Будет интересно развивать такие направления исследований, как углеродные соединения; соединения, обладающие магнитными свойствами; соединения, обладающими эффектом памяти формы; нанобиомедицинские материалы и препараты и т.д.

Будем надеяться, что это приведёт к новым интересным результатам, которые получат отражение в последующих изданиях.

ЛИТЕРАТУРА

1. Пул Ч.П., Оуэнс Ф.Дж. Нанотехнологии. М. : Техносфера, 2006. 334 с.
2. Харрис П. Углеродные нанотрубки и родственные структуры: новые материалы XXI века. М. : Техносфера, 2003. 336 с.
3. Garonenko S.V. Optical properties of semiconductor nanocrystals. Cambridge : Cambridge University Press, 1998. 300 p.
4. Андриевский Р.А. Наноструктурные материалы. М. : Академия, 2005. 192 с.
5. Вонсовский С.В. Магнетизм. М. : Наука, 1971. 1032 с.
6. Хейне В., Коэн М., Уэйр Д. Теория псевдопотенциала. М. : Мир, 1973. 557 с.
7. Собельман И.И. Введение в теорию атомных спектров. М. : Наука, 1977. 320 с.
8. Юцис А.П., Бандзайтис А.А. Математические основы теории атома. Вильнюс : Минтис, 1973. 480 с.
9. Юцис А.П., Савукинас А.Ю. Теория момента количества движения в квантовой механике. Вильнюс : Мокслас, 1977. 469 с.
10. Никитин А.А., Рудзикас З.Б. Основы теории спектров атомов и ионов. М. : Наука, 1983. 320 с.
11. Веселов М.Г., Лабзовский Л.Н. Основы теории спектров атомов и ионов. М. : Наука, 1986. 326 с.
12. Roothaan C.C.J. New development in molecular orbital theory // Rev. Mod. Phys. 1951. Vol. 23, № 2. P. 69–89.
13. Clementi E., Roetti C. Tables of atomic wave functions // At. Data and Nucl. Data Tables. 1974. Vol. 14, № 3–4. P. 177–478.
14. Купляускис З.Й. Метод неортогональных орбиталей в теории возбужденных атомов и ионов : автореф. дис. ... д-ра физ.-мат. наук. Л., 1982. 31 с.
15. Зеличенко В.М. Электронная корреляция в легких атомах : автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук. Томск, 1982. 18 с.
16. Зеличенко В.М., Нявро А.В., Леонов А.А. Изучение 4L термов конфигураций $1sn\ln'l'$ в приближении Хартри – Фока // Тезисы докладов VII всесоюзной конференции по теории атомов и атомных спектров. Тбилиси, 1981. С. 20.

17. *Зеличенко В.М., Леонов А.А.* Общая картина квартетного спектра в трехэлектронных атомах // Методы определения атомных волновых функций. М. : Научный совет по спектроскопии АН СССР, 1984. С. 248–315.
18. *Нявро А.В., Зеличенко В.М.* Неограниченный метод Хартри – Фока с локальным обменом в расчётах атомов с наполовину заполненными оболочками // Деп. ВИНТИ. № 4669-87. 59 с.
19. *Зеличенко В.М., Самсонов Б.Ф., Нявро А.В.* К вопросу о «проваливании термов» в атомных расчётах // Оптика и спектроскопия. 1983. Т. 55, вып. 5. С. 815–818.
20. *Хартри Д.* Расчеты атомных структур. М. : ИЛ, 1961. 271 с.
21. *Братцев В.Ф.* Таблицы атомных волновых функций. Л. : Наука, 1966. 192 с.
22. *Амусья М.Я., Чернышева Л.В.* Автоматизированная система исследования структуры атомов. Л. : Наука, 1983. 180 с.
23. *Богданович П.О.* Программа численного решения уравнений Хартри – Фока // Сборник программ по математическому обеспечению атомных расчетов. Вильнюс : Институт физики АН Лит. ССР, 1978. Вып. 2. 100 с.
24. *Froese-Fisher Ch.* The MCHF atomic structure package // Comput. Phys. Commun. 1991. Vol. 64, № 3. P. 369–398.
25. *Slater J.C.* A simplification of the Hartree-Fock method // Phys. Rev. 1951. Vol. 81, № 3. P. 385–391.
26. *Rennert P.* A survey on exchange potentials in atoms and solids // Acta Phys. Hung. 1974. Vol. 37, № 3. P. 219–252.
27. *Pedersen T.B.* Exchange-correlation functional – a study towards improving the precision of electron density calculations // Master Thesis. 2000. URL: <http://dcwww.fys.dtu.dk/~bligaard/wwwdirectory/masterthesis/masterdirectory/project/project.html>
28. *Bardeen C.J., Schaefer H.F.* III. Quantum chemistry in the 21st century // Pure Appl. Chem. 2000. Vol. 72, № 8. P. 1405–1423.
29. *Van Voorhis T., Scuseria G.E.* A novel form for the exchange-correlation energy functional // J. Chem. Phys. 1998. Vol. 109, № 2. P. 400–410.
30. *Becke A.D.* Hartree-Fock exchange energy on inhomogenous electron gas // Int. J. Quant. Chem. 2004. Vol. 23, № 6. P. 1915–1922.
31. *Kurth S., Perdew J.P., Blaha P.* Molecular and solid-state tests of density functional approximations // Int. J. Quant. Chem. 1999. Vol. 75, № 4–5. P. 889–909.

32. *Tao J., Perdew J.P.* Nonempirical Construction of Current-Density Functionals from Conventional Density-Functional Approximations // *Phys. Rev. Lett.* 2005. Vol. 95, № 19. P. 196403–4.
33. *Tao J., Perdew J.P., Almeida L.M. et al.* Nonempirical density functionals investigated for jellium: spin-polarized surfaces, spherical clusters, and bulk linear response // *Phys. Rev. B.* 2008. Vol. 77, № 24. P. 245107–14.
34. *Constantin L.A., Perdew J.P., Pitarke J.M.* Exchange-correlation hole of a generalized gradient approximation for solids and surfaces // *Phys. Rev. B.* 2009. Vol. 79, № 7. P. 075126–7.
35. *Нявро А.В., Черепанов В.Н., Масыгина А.С.* Информационная система по физическим характеристикам атомов : электрон. учеб. пособие. Томск : ТГУ, 2006. URL: http://ido.tsu.ru/iop_res/atom
36. *Cho S.J.* Spin-polarized electronic energy-band structure in EuS // *Phys. Rev.* 1967. Vol. 157, № 3. P. 622–640.
37. *Cho S.J.* Spin-polarized energy bands in Eu chalcogenides by the augmented-plane-wave method // *Phys. Rev. B.* 1970. Vol. 1, № 12. P. 4589–4603.
38. *Слэтер Дж.* Методы самосогласованного поля для молекул и твердых тел. М. : Мир, 1978. 662 с.
39. *Нявро А.В., Демиденко В.С., Buldakov M.A. et al.* Theoretical investigation of physical properties for microsystems: atom-cluster nanostructure // *Proc. SPIE.* 2005. Vol. 6160. P. 61600B–9.
40. *Нявро А.В., Buldakov M.A., Cherepanov V.N., Masjagina A.S.* Calculation of the energy levels and wave functions of atoms by Hartree-Fock with local exchange // *Proc. SPIE.* 2006. Vol. 6522. P. 6522203–9.
41. *Фудзинага С.* Метод молекулярных орбиталей. М. : Мир, 1983. 461 с.
42. *Slater J.C.* Suggestions from solid-state theory regarding molecular calculations // *J. Chem. Phys.* 1985. Vol. 43. S. 228.
43. *Johnson K.H.* Multiple-scattering model for polyatomic molecules // *J. Chem. Phys.* 1966. Vol. 45, № 8. P. 3085–3094.
44. *Slater J.C., Johnson K.H.* Self-consistent field X_{α} cluster method for polyatomic molecules and solids // *Phys. Rev. B.* 1972. Vol. 5, № 3. P. 844–853.
45. *Винокурова Л.И., Гапотченко А.Т., Нукевич Е.С. и др.* Влияние давления на электронную структуру ферромагнитных никеля и железа // *ЖЭТФ.* 1979. Т. 76, вып. 5. С. 1644–1654.
46. *Wakoh S., Jamashita J.* Band structure of ferromagnetic iron by a self-consistent procedure // *J. Phys. Soc. Jap.* 1966. Vol. 21. P. 1712–1729.

47. Callaway J., Wang G.S. Energy bands in ferromagnetic iron // Phys. Rev. B. 1977. Vol. 16, № 5. P. 2095–2105.
48. Harthaway K.B., Jansen H.I.F., Freeman A.J. Total energy local density approach to structural and electronic properties of ferromagnetic iron // Phys. Rev. B. 1985. Vol. 31, № 12. P. 7603–7611.
49. Moruzzi V.L., Janack J.F., Williams A.R. Calculated electronic properties of Metals. N.Y. : Pergamon Press, 1978. 188 p.
50. Bagayoko D., Callaway J. Lattice-parameter dependence of ferromagnetism in bcc and fcc iron // Phys. Rev. B. 1983. Vol. 28, № 10. P. 5419–5422.
51. Johnson W.B., Anderson J.R., Papaconstantopoulos D.A. Fermi surface of iron under pressure // Phys. Rev. B. 1984. Vol. 29, № 10. P. 5327–5348.
52. Чалдышев В.А., Гриняев С.Н., Катаев С.Г. Модельный псевдопотенциал для алмазоподобных кристаллов // Деп. в ВИНТИ. № 2219–79. 9 с.
53. Чалдышев В.А., Гриняев С.Н. Расчет электронного спектра кристаллов $A^{III}B^V$ и твердых растворов на их основе методом модельного псевдопотенциала // Изв. вузов. Физика. 1983. № 3. С. 38–61.
54. Каминский А.А. Лазерные кристаллы. М. : Наука, 1975. 256 с.
55. Lukaszewicz T., Zmija J., Mochniak J. The luminescence of $Bi_{12}SiO_{20}$ and $Bi_{12}GeO_{20}$ doped with Dy, Ho and Er // Acta Phys. Pol. 1980. Vol. A58, № 2. P. 221–226.
56. Беляев В.А., Бирюлин Ю.Ф., Бондарев А.Д. и др. особенности оптических свойств силиката висмута $Bi_{12}SiO_{20}$, легированного неодимом // Письма ЖТФ. 1978. Т. 4, вып. 19. С. 1189–1193.
57. Амбразевичус Г.А., Бабонас Г.А., Бондарев А.Д., Леонов Е.И. Спектроскопические исследования энергетических уровней иона Nd^{3+} в монокристаллах $Bi_{12}SiO_{20}$ // Оптика и спектроскопия. 1981. Т. 50, вып. 1. С. 184–186.
58. Бондарев А.Д. Исследование оптических явлений в легированном силикате висмута : автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук. Л., 1982. 18 с.
59. Sarkisov S.E., Kaminski A.A. The luminescence of Nd^{3+} ions in semiconductor $Bi_{12}GeO_{20}$ crystals // Phys. stat. sol. (a). 1986. Vol. 95, № 2. P. 641–649.
60. Бондарев А.Д., Леонов Е.И., Нявро А.В., Чалдышев В.А. Особенности примесных центров иона Nd^{3+} в кристаллах $Bi_{12}SiO_{20}$ // Оптика и спектроскопия. 1984. Т. 56, вып. 5. С. 847–851.

61. Эпштейн С. Вариационный метод в квантовой химии. М. : Мир, 1977. 362 с.
62. Чеглоков Е.И. Вариационные методы в квантовой теории атомных систем. Томск : Изд-во ТГУ, 1983. 124 с.
63. Каплан И.Г. Симметрия многоэлектронных систем. М. : Наука, 1969. 321 с.
64. Fock V. Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems // Z. Phys. 1930. Vol. 61, № 1–2. P. 126–148.
65. Slater J.C. Quantum theory of atomic structure. N.Y. : McGraw-Hill, 1960. Vol. 1–2. 385 p.
66. Немошкаленко В.В., Кучеренко Ю.Н. Методы вычислительной физики в теории твердого тела. Электронные состояния в неидеальных кристаллах. Киев : Наукова думка, 1986. 296 с.
67. Кулагин Н.А., Свиридов Д.Т. Методы расчёта электронных структур свободных и примесных ионов. М. : Наука, 1986. 279 с.
68. Hohenberg P., Kohn W. Inhomogenous electron gas // Phys. Rev. B. 1964. Vol. 136, № 3. P. 864–871.
69. Gaspar R. Über eine Approximation des Hartree-Fockschen Potential durch eine universale Potentialfunction // Acta Phys. Hung. 1954. № 3–4. P. 263–286.
70. Kohn W., Sham L.J. Self-consistent equations including exchange and correlations effects // Phys. Rev. A. 1965. Vol. 140, № 4. P. 1133–1138.
71. Herman F., Skillman S. Atomic structure calculation. New Jersey : Prentice-Hall. Englewood Cliffs, 1963. 421 p.
72. Berrondo M., Goscinski O. Local exchange approximation and the variational theorem // Phys. Rev. B. 1969. Vol. 184, № 1. P. 10–17.
73. Schwarz K. Optimization of the statistical parameter for the free atoms H through Nb // Phys. Rev. B. 1972. Vol. 5, № 7. P. 2466–468.
74. Wigner E.P. On the interactions of the electrons in metals // Phys. Rev. 1934. Vol. 46, № 11. P. 364–368.
75. Gell-Man M., Bruekner K.A. Correlation energy of an electron gas at high density // Phys. Rev. 1957. Vol. 106, № 2. P. 1002–1011.
76. Hedin L., Lundqvist B.I. Effects of electron-electron and electron-phonon interaction on the one-electron states in solids // Solid State Phys / eds. by F. Seitz, D. Turnbull, H. Ehrenreich. New York ; London : Acad. press, 1969. Vol. 23. P. 2–181.
77. Hedin L., Lundqvist B.I. On local density schemes // J. Phys. C. 1972. Vol. 33, № 3. P. 73–81.

78. *Vashishta P., Singwi K.S.* Electron correlations at metallic densities // *Phys. Rev. B.* 1972. Vol. 6, № 3. P. 875–887.
79. *Gunnarson O., Lundqvist B.I.* Exchange and correlation in atoms, molecules and solids by the spin-density-functional formalism // *Phys. Rev. B.* 1976. Vol. 13, № 10. P. 4274–4298.
80. *Perdew J.P., Wang Y.* Accurate and simple density functional for the electronic exchange energy: Generalized gradient approximation // *Phys. Rev. B.* 1986. Vol. 33, № 12. P. 8800–8802.
81. *Perdew J.P., Chevary J.A., Vosko S.H. et al.* Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation // *Phys. Rev. B.* 1992. Vol. 46, № 11. P. 6671–6687.
82. *Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M.* Generalized Gradient Approximation Made Simple // *Phys. Rev. Lett.* 1996. Vol. 77, № 18. P. 3864–3868.
83. *Perdew J.P., Burke K., Wang Y.* Generalized gradient approximation for the exchange-correlation hole of a many-electron system // *Phys. Rev. B.* 1996. Vol. 54, № 23. P. 16533–16539.
84. *Oliver G.L., Perdew J.P.* Spin-density gradient expansion for the kinetic energy // *Phys. Rev. A.* 1979. Vol. 20, № 2. P. 397–403.
85. *Bowen C., Sugiyama G., Alder B.J.* Static dielectric response of the electron gas // *Phys. Rev. B.* 1994. Vol. 50, № 20. P. 14838–14848.
86. *Moroni S., Ceperley D. M., Senatore G.* Static Response and Local Field Factor of the Electron Gas // *Phys. Rev. Lett.* 1995. Vol. 75, № 4. P. 689–692.
87. *Lieb E.H., Oxford S.* Improved lower bound on the indirect Coulomb energy // *Int. J. Quantum Chem.* 1981. Vol. 19, № 3. P. 427–439.
88. *Levy M., Perdew J.P.* Tight bound and convexity constraint on the exchange-correlation-energy functional in the low-density limit, and other formal tests of generalized-gradient approximations // *Phys. Rev. B.* 1993. Vol. 48, № 16. P. 11638–11645.
89. *Vosko S.H., Wilk L., Nusair M.* Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis // *Can. J. Phys.* 1980. Vol. 58, № 8. P. 1200–1211.
90. *Perdew J.P., Wang Y.* Accurate and simple analytic representation of the electron gas correlation energy // *Phys. Rev. B.* 1992. Vol. 45, № 23. P. 13244–13249.
91. *Perdew J., Kurth S., Zupan A., Blaha P.* Accurate density functional with correct formal properties: A step beyond the generalized gradient approximation // *Phys. Rev. Lett.* 1999. Vol. 82, № 12. P. 2544–2547.

92. *Tao J., Perdew J.P., Staroverov V.N., Scuseria G.E.* Climbing the Density Functional Ladder: Nonempirical Meta-Generalized Gradient Approximation Designed for Molecules and Solids // *Phys. Rev. Lett.* 2003. Vol. 91, № 14. 146401–4.
93. *Perdew J.P., Tao J., Staroverov V.N., Scuseria G.E.* Meta-generalized gradient approximation: Explanation of a realistic nonempirical density functional // *J. Chem. Phys.* 2004. Vol. 120, № 15. P. 6898–6911.
94. *Von Weizsäcker C.F.* Zur Theorie der Kernmassen // *Z. Phys.* 1935. Vol. 96, № 7–8. P. 431–458.
95. *Brack M., Jennings B.K., Chu Y.H.* On the extended Thomas-Fermi approximation // *Phys. Lett. B.* 1976. Vol. 65, № 1. P. 1–4.
96. *Svendsen P.S., Von Barth U.* Gradient expansion of the exchange energy from second-order density response theory // *Phys. Rev. B.* 1996. Vol. 54, № 24. P. 17402–17413.
97. *Staroverov V.N., Scuseria G.E., Tao J., Perdew J.P.* Comparative assessment of a new nonempirical density functional: Molecules and hydrogen-bonded complexes // *J. Chem. Phys.* 2003. Vol. 119, № 23. P. 12129–9.
98. *Kümmel S., Kronik L., Perdew J.* Electrical Response of Molecular Chains from Density Functional Theory // *Phys. Rev. Lett.* 2004. Vol. 93, № 21. P. 213002–4.
99. *Furche F., Perdew J.P.* The performance of semilocal and hybrid density functionals in 3d transition-metal chemistry // *J. Chem. Phys.* 2006. Vol. 124, № 4. P. 044103–27.
100. *Vydrov O.A., Scuseria G.E., Perdew J.P.* Tests of functionals for systems with fractional electron number // *J. Chem. Phys.* 2007. Vol. 126, № 15. P. 154109–9.
101. *Tao J., Perdew J.P., Almeida L.M., Fiolhais C., Kümmel S.* Nonempirical density functionals investigated for jellium: spin-polarized surfaces, spherical clusters, and bulk linear response // *Phys. Rev. B.* 2008. Vol. 77, № 24. P. 245107–14.
102. *Staroverov V.N., Scuseria G.E., Tao J., Perdew J.P.* The exact-exchange energy density and energy density of a semilocal density-functional approximation // *Phys. Rev. A.* 2008. Vol. 77, № 1. P. 012509–9.
103. *Constantin L.A., Perdew J.P., Pitarke J.M.* Exchange-correlation hole of a generalized gradient approximation for solids and surfaces // *Phys. Rev. B.* 2008. Vol. 79, № 7. P. 075126–7.

104. *Perdew J.P., Ruzsinszky A., Csonka G., Vydrov O.A. et al.* Restoring the Density-Gradient Expansion for Exchange in Solids and Surfaces // *Phys. Rev. Lett.* 2008. Vol. 100, № 13. P. 136406–4.
105. *Lee D., Constantin L.A., Perdew J.P., Burke K.* Condition on the Kohn – Sham kinetic energy and modern parametrization of the Thomas – Fermi density // *J. Chem. Phys.* 2009. Vol. 130, № 3. P. 034107–9.
106. *Sato T., Nakai H.J.* Density functional method including weak interactions: dispersion coefficients based on the local response approximation // *J. Chem. Phys.* 2009. Vol. 131, № 22. P. 224104–9.
107. *Wallis A., McElwain D.L.S., Pritchard H.O.* Nonexistence of $1s$ autoionizing states of H^- // *J. Chem. Phys.* 1969. Vol. 50, № 10. P. 4543–4545.
108. *Ziem P., Stolterfoht N., Bruch R.* Autoionization spectra of LiI and $LiII$ excited by H^+ and He^+ impact // *J. Phys. B.* 1975. Vol. 8, № 18. P. L480–L484.
109. *Golden D.E., Schowengerdt F.D., Macek J.* The electron impact spectrum of He in the vicinity of $n = 2$ thresholds // *J. Phys. B.* 1974. Vol. 7, № 4. P. 478–487.
110. *Rudd M.E.* New autoionizing states in Helium // *Phys. Rev. Lett.* 1965. Vol. 15, № 14. P. 580–581.
111. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Квантовая механика. Нерелятивистская теория. М. : Наука, 1989. 768 с.
112. *Местечкин М.М., Вайман Г.Е.* Расширенный метод Хартри-Фока и его применение к молекулам. Киев : Наукова думка, 1983. 126 с.
113. *Челюков Е.И., Зеличенко В.М., Киселев В.П., Нявро А.В.* The utilization of a singly occupied orbital approximation in many-electron atom // Sixth international conference on atomic physics. Abstracts. Riga, 1978. P. 176–177.
114. *Latter R.* Atomic energy levels for the Thomas – Fermi and Thomas – Fermi – Dirac potential // *Phys. Rev.* 1955. Vol. 99, № 2. P. 510–519.
115. *Kotochigova S., Zachary H., Levire E. et al.* Atomic reference data for electronic structure calculations. URL: <http://physics.nist.gov/PhysRefData/DFTdata/contents.html>.
116. *Радциг А.А., Смирнов Б.М.* Справочник по атомной и молекулярной физике. М. : Атомиздат, 1980. 240 с.
117. *Andersson K., Sadlej A.J.* Electric dipole polarizabilities of atomic valence states // *Phys. Rev. A.* 1992. Vol. 46, № 5. P. 2356–2362.
118. *Medved M., Fowler P.W., Hutson J.M.* Anisotropic dipole polarizabilities and quadrupole moments of openshell atoms and ions: O, F, S, Cl, Se, Br and isoelectronic systems // *Mol. Phys.* 2000. Vol. 98, № 7. P. 453–463.

119. *Amos A.T., Hall G.G.* Single determinant wave functions // Proc. Roy. Soc. 1961. Vol. 263, № 1315. P. 483–493.
120. *Lunell S.* Comparison of UHF and PHF methods for hyperfine structure calculations // Int. J. Quant Chem. 1979. Vol. 15, s. 1. P. 97–107.
121. *Cheng K.T., Declaux J.P., Kim Y.-K.* Fine structure in the $1s2p^2\ ^4P$ and $1s2s2p\ ^4P^0$ states of Li-like ions // J. Phys. B. 1978. Vol. 11, № 12. P. L359–L362.
122. *Karwowski J., Aiola M.* Relativistic effects in three-electron atoms // Acta Phys. Polonica. 1980. Vol. A58, № 4. P. 459–463.
123. *Nesbet R.K.* Restricted and Unrestricted Hartree-Fock calculations for atomium lithium // Ann. of Physic. 1960. Vol. 9, № 2. P. 260–271.
124. *Kerwin J., Burke E.A.* Open-shell calculations of hyperfine splitting for the ground state of Li-like ions // J. Chem. Phys. 1962. Vol. 136, № 11. P. 2987–2988.
125. *Горобец Б.С., Рогожин А.А.* Спектры люминесценции минералов : справочник. М. : Изд-во ВИМС, 2001. 312 с.
126. *Березин Б.Д., Ениколопан Н.С.* Металлопорфирины. М. : Наука, 1988. 160 с.
127. *Гуринович Г.П., Севченко А.Н., Соловьев К.Н.* Спектроскопия порфиринов // Успехи физических наук. 1963. Вып. 2. С. 173–234.
128. *Романова Т.А., Краснов П.О., Аврамов П.В.* Электронная структура комплексов гема гемоглобина с лигандами и динамика их атомного остова при физиологической температуре // Исследовано в России. 2001. Т. 1–4. С. 781–791. URL: <http://zhurnal.ape.relarn.ru/articles/2001/070.pdf>
129. *Свиридов Д.Т., Смирнов Ю.Ф.* Теория оптических спектров ионов переходных металлов. М. : Наука, 1977. 328 с.
130. NIST Atomic Spectra Database Levels Form. URL: http://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/levels_form.html
131. *Korringa J.* On the calculation of a Bloch wave in a metal // Physica. 1947. Vol. 13. P. 392–404.
132. *Kohn W., Rostoker N.* Solution of the Schrödinger equation in periodic lattices with an application to metallic lithium // Phys. Rev. 1954. Vol. 94, № 5. P. 1111–1120.
133. *Займан Дж.* Принципы теории твердого тела. М. : Мир, 1974. 472 с.
134. *Jonson K.H.* Scattered wave theory of the chemical bond // Adv. Quant. Chem. 1973. Vol. 7. P. 144–185.

135. Булдаков М.А., Черепанов В.Н., Калугина Ю.Н. Полуэмпирическая функция дипольного момента молекулы LiH // Оптика атм. и океана. 2004. Т. 17, № 12. С. 920–923.
136. Булдаков М.А., Корюкина Е.В., Черепанов В.Н., Калугина Ю.Н. Функция дипольного момента молекул MeH (Me=Li, Na, K) // Изв. вузов. Физика. 2007. Т. 50, № 6. С. 13–17.
137. Cooper D.L., Gerratt J. The dipole moment of LiH ($X^1\Sigma^+$): spin-coupled valence-bond study // J. Chem. Phys. 1985. Vol. 118, № 6. P. 580–584.
138. Gianturco F.A., Gori Giorgi P., Berriche H., Gadea F.X. Computed distributions of roto-vibrational transitions in LiH ($X^1\Sigma^+$) and LiH⁺ ($X^2\Sigma^+$) // Astron. Astrophys. Suppl. 1996. Vol. 117, № 2. P. 377–392.
139. Patridge H., Langhoff S.R. Theoretical treatment of the $X^1\Sigma^+$, $A^1\Sigma^+$ and $B^1\Pi$ states of LiH // J. Chem. Phys. 1981. Vol. 74, № 4. P. 2361–2374.
140. Nyavro A.V., Demidenko B.C., Buldakov M.A. et al. Theoretical investigation of electric and magnetic properties of molecules and clusters // Proc. SPIE. 2006. Vol. 6522. P. 6522202–8.
141. Danese J.B., Connolly J.W.D. Calculation of the total energy in the multiple scattering X_α -method // J. Chem. Phys. 1974. Vol. 61, № 8. P. 3063–3080.
142. Danese J.B., Connolly J.W.D. Non-muffin-tin charge density correlations to Multiple-Scattering- X_α -Method // Int. J. Quant. Chem. 1973. S. 7. P. 279–289.
143. McCullough E.A. The partial-wave self-consistent-field method for diatomic molecules: computational formalism and results for small molecules // J. Chem. Phys. 1975. Vol. 62, № 10. P. 3991–3999.
144. Pettifor D.G. Theory of crystal structure of transition metals // J. Phys. C. 1970. Vol. 3, № 2. P. 367–377.
145. Williams A.R., Kübler J., Gellat C.D. Cohesive properties of metallic compounds: Augmented-spherical-wave calculations // Phys. Rev. B. 1979. Vol. 19, № 12. P. 6094–6118.
146. Alonso J.A. Electronic and Atomic Structure, and Magnetism of Transition-Metal Clusters // Chem. Rev. 2000. Vol. 100, № 2. P. 637–677.
147. Pum M. Наноконструирование в науке и технике. Введение в мир нанорасчета. Москва ; Ижевск : НИЦ, 2005. 160 с.
148. Cheng H., Wang L.-S. Dimer Growth, Structural Transition, and Antiferromagnetic Ordering of Small Chromium Clusters // Phys. Rev. Lett. 1996. Vol. 77, № 1. P. 51–54.

149. *Painter G.S.* Local bonding trends in transition metal cohesion // *Phys. Rev. Lett.* 1993. Vol. 70, № 25. P. 3959–3962.
150. *Понов В.А.* Энергетическая структура электронов металлических систем в поле внешних возмущений : дис. ... д-ра физ.-мат. наук. Томск, 1997. 264 с.
151. *Демиденко В.С., Нявро А.В., Зайцев Н.Л., Симаков В.И.* Влияние типа атомных смещений в контуре Бюргерса дислокации на электронное строение Si_{35} // *Физическая мезомеханика.* 2004. Т. 7, ч. 1. С. 265–267.
152. *Ван Бюрен Х.Г.* Дефекты в кристаллах. М. : ЦИЛ, 1962. 583 с.
153. *Цидильковский И.М.* Электроны и дырки в полупроводниках. М. : Наука, 1972. 689 с.
154. *Харрисон У.* Электронная структура и свойства твердых тел. М. : Мир, 1983. Т. 1. 381 с.
155. *Wood J.H.* Energy bands in iron via augmented plane wave method // *Phys. Rev.* 1962. Vol. 126, № 2. P. 517–527.
156. *Slater J.C., Koster G.F.* Simplified LCAO method for the periodic potential problem // *Phys. Rev.* 1954. Vol. 94, № 6. P. 1498–1524.
157. *Gold A.V., Hodges L., Panousic P.T., Stone D.D.* De Haas-van Alphen studies of ferromagnetic iron and model for its Fermi surface // *Jnt. J. Magn.* 1971. Vol. 2, № 2. P. 357–380.
158. *Barth U. von, Hedin L.* A local exchange-correlation potential for the spin-polarized case // *J. Phys. C.* 1972. Vol. 5, № 13. P. 1629–1642.
159. *Greenside H.S., Schluter M.A.* Pseudopotential calculation of the ground-state properties of ferromagnetic bcc iron // *Phys. Rev. B.* 1983. Vol. 27, № 5. P. 3111–3114.
160. *Anderson J.R., Gold A.V.* De Haas-van Alphen effect and internal field in iron // *Phys. Rev. Lett.* 1963. Vol. 10, № 5. P. 227–229.
161. *Baraff D.R.* De Haas-van Alphen effect and Fermi surface of ferromagnetic iron // *Phys. Rev. B.* 1973. Vol. 8, № 7. P. 3439–3451.
162. *Lonzarich G.G.* *Electrons at the Fermi surface* / ed. by M. Springfield. Cambridge : Cambridge University Press, 1980. Chap. 6.
163. *Coleman R.V., Lowley W.H., Polo J.A.* Magneto-transport and Fermi surface of iron // *Phys. Rev. B.* 1981. Vol. 23, № 6. P. 3491–3512.
164. *Винокурова Л.И., Гапотченко А.Т., Ицкевич Е.С.* Влияние давления на эффект де Гааза-ван Альфена в никеле // *Письма ЖЭТФ.* 1977. Т. 26, вып. 6. С. 443–447.

165. *Винокурова Л.И., Гапотченко А.Т., Ицкевич Е.С.* Влияние давления на эффект де Гааза-ван Альфена и обменное расщепление в железе // Письма ЖЭТФ. 1978. Т. 28, вып. 5. С. 280–283.
166. *Нявро А.В., Нявро В.Ф., Зеличенко В.М.* Спиновая поляризация атома и кристалла железа // Тезисы докл. Всесоюз. семинара. Теория атомов и атомных спектров. Тбилиси, 1988. С. 57.
167. *Нявро А.В., Нявро В.Ф.* Обменное расщепление спектра и некоторые характеристики кристалла ферромагнитного ОЦК-железа // Тезисы докл. III Международной школы-семинара «EDS'96» Эволюция дефектных структур в конденсированных средах. Барнаул, 1996. С. 26.
168. *Eastman D., Himpfel F.J., Knapp J.A.* Experimental exchange-split energy-band dispersions for Fe, Co and Ni // Phys. Rev. Lett. 1980. Vol. 44, № 2. P. 95–98.
169. *Mpourmpakis G., Froudakis G.E., Andriotis A.N., Menon M.* Fe encapsulation by silicon clusters: *Ab initio* electronic structure calculations // Phys. Rev. B. 2003. Vol. 68, № 12. P. 125407.
170. *Baletto F., Ferrando R.* Structural properties of nanoclusters: Energetic, thermodynamic, and kinetic effects // Rev. Mod. Phys. 2005. Vol. 77, № 1. P. 371–423.
171. *Демиденко В.С., Зайцев Н.Л., Нявро А.В.* Электронное строение и особенности магнитного состояния нанотрубки Fe_{52} с внутренней квантовой точкой Si_5 // ФТТ. 2006. Т. 48, № 8. С. 1486–1490.
172. *Eberhart M.E., Vvedensky D.D.* Localized grain boundary electronic state and intergranular fracture // Phys. Rev. Lett. 1987. Vol. 58. P. 61–64.
173. *Кулькова С.Е., Валуйский Д.В., Смолин И.Ю.* Эволюция электронной структуры в сплавах титана с 3d-5d переходными металлами // Изв. вузов. Физика. 2000. № 9. С. 57–65.
174. *Демиденко В.С., Нявро А.В., Зайцев Н.Л., Симаков В.И.* Особенности электронного строения нанофрагментов NiTi и FeTi в структурах B2, B19 // Изв. вузов. Физика. 2004. № 11. С. 93–95.
175. *Демиденко В.С., Нявро А.В., Зайцев Н.Л. и др.* Особенности электронного строения наноразмерных кластерных фрагментов зерен и межзеренных границ интерметаллидов NiTi и FeTi // Физическая мезомеханика. 2004. Т. 7, ч. 2. С. 18–22.
176. *Гюнтер В.Э., Дамбаев Г.Ц., Сысолятин П.Г. и др.* Медицинские материалы и имплантанты с памятью формы. Томск : Изд-во ТГУ, 1998. 487 с.

177. *Kudoh Y., Tokomani M., Miyozaki S., Otsuka K.* Crystal structure of the martensite in Ti–49.2 at.% Ni alloy analyzed by the single crystal X-ray diffraction method // *Акт. Мет.* 1985. Vol. 33, № 11. P. 2049–2056.
178. *Лихачев В.А., Шудегов В.Е.* Принципы организации аморфных структур. СПб. : Изд-во СПб. ун-та, 1999. 228 с.
179. *Демиденко В.С., Жоровков М.Ф., Зайцев Н.Л., Нечаев И.А.* Модель регулярной наноструктуры // *Изв. вузов. Физика.* 2003. № 8. С. 74–83.
180. *Невит Н.В.* Электронная структура переходных металлов и химия их сплавов. М. : Металлургия, 1966. 229 с.
181. *Коротеев Ю.М.* Электронная структура поверхности упорядоченных сплавов переходных 3d-металлов : дис. ... канд. физ.-мат. наук. Томск : ИФПМ СО РАН, 2000. 168 с.
182. *Демиденко В.С., Наумов И.И., Козлов Э.В. и др.* Структурная неустойчивость в металлах и сплавах // *Изв. вузов. Физика.* 1998. № 8. С. 2–25.
183. *Скоренцев Л.Ф., Демиденко В.С.* Роль магнитного состояния в энергии кристаллических структур сплавов Fe-Ni, Co-Ni // *ФММ.* 1997. Т. 83, № 5. С. 18–24.
184. *Немошкаленко В.В.* Рентгеновская эмиссионная спектроскопия металлов и сплавов. Киев : Наукова думка, 1972. 314 с.
185. *Немошкаленко В.В., Антонов В.Н.* Методы вычислительной физики в теории твердого тела. Зонная теория металлов. Киев : Наукова думка, 1985. 408 с.
186. *Messmer R.P.* Local electronic structural amorphous metal alloys using cluster models. Evidence for specific metalloids-metal interaction // *Phys. Rev.* 1981. Vol. 23, № 4. P. 1616–1623.
187. *Messmer R.P., Brian P.L.* The role of chemical bonding in grain boundary embrittlement // *Acta Met.* 1982. Vol. 30, № 2. P. 457–467.
188. *Collins A., O'Handley R.C., Johnson K.H.* Bonding and magnetism in Fe-M (M=B, C, S, N) alloys // *Phys. Rev. B.* 1988. Vol. 38, № 6. P. 3665–3670.
189. *Гуляев А.П.* Металловедение. М. : Металлургия, 1978. 645 с.
190. *Hongbin Wo., Sunil R. Desai, Lai-Sheng Wang.* Electronic structure of small titanium clusters: Emergence and evolution of the 3d band // *Phys. Rev. Lett.* 1999. Vol. 76, № 2. P. 212–215.
191. *Кассан-Оглы Ф.А., Найи В.Е., Согарадзе И.В.* Диффузное рассеяние в металлах с ОЦК-решеткой и кристаллогеометрия Мартенситных фазовых переходов ОЦК-ГЦК и ОЦК-ГПУ // *ФММ.* 1999. Т. 65, № 3. С. 481–492.

192. Штрайтвольф Г. Теория групп в физике твердого тела. М. : Мир, 1971. 262 с.
193. Демиденко В.С., Зайцев Н.Л., Меньщикова Т.В. и др. Предвестник виртуальной β -фазы в топографии электронной плотности нанокластера α -Ti₁₃ // ФММ. 2007. Т. 103, № 1. С. 75–79.
194. Хэриссон У. Псевдопотенциалы в теории металлов. М. : Мир, 1968. 366 с.
195. Abarenkov I.V., Heine V. The model potential for positive ions // *Phyl. Mag.* 1965. Vol. 12, № 7. P. 529–537.
196. Shaw R.W. Optimum form of a modified Heine-Abarenkov model potential for the theory of simple metals // *Phys. Rev.* 1968. Vol. 174, № 3. P. 769–781.
197. Moore C.E. Atomic energy levels. Washington : NBS Circular 467. 1949. Vol. 1; 1952. Vol. 2; 1958. Vol. 3.
198. Гриняев С.Н., Нявро А.В., Чалдышев В.А. Энергетическая структура узкозонных твердых растворов $A^{III}B^V$, включающих *Tl* и *Bi* // Известия вузов. Физика. 1985. № 4. С. 3–8.
199. Нявро А.В., Чернышов В.Н., Гриняев С.Н. Решение уравнения Шредингера для псевдоатома // Деп. в ВИНТИ. № 4200 – В86.
200. Grimes R.D., Cowley E.R. A model dielectric function for semiconductors // *Can. J. Phys.* 1975. Vol. 53, № 23. P. 2549–2554.
201. Penn D. Dielectric function of semiconductors // *Phys. Rev.* 1962. Vol. 128, № 9. P. 2093–2098.
202. Hubbard J. Description of the collective motions in the many partical system // *Proc. Roy. Soc. A.* 1957. Vol. 243, № 1234. P. 336–357.
203. Самарский А.А. Теория разностных схем. М. : Наука, 1977. 657 с.
204. Чалдышев В.А., Гриняев С.Н., Нявро А.В., Катаев С.Г. Использование модели псевдоатома для анализа электронной структуры арсенида галлия // Тезисы докладов пятого всесоюзного совещания по исследованию арсенида галлия. Томск, 1982. С. 41–42.
205. Cohen M.L., Bergstresser I.K. Band structures and pseudopotentials form factors for fourteen semiconductors of the diamond and zinc-blende structures // *Phys. Rev.* 1966. Vol. 141, № 2. P. 789–796.
206. Гриняев С.Н., Чалдышев В.А., Чернышов В.Н. Использование линейной комбинации псевдоатомных орбиталей для расчета электронной структуры кристаллов // Изв. вузов. Физика. 1988. № 1. С. 119–121.
207. Маделунг О. Физика полупроводниковых соединений элементов III и V групп. М. : Мир, 1967. 477 с.

208. *Zilco J.L., Greene J.E.* Growth and phase stability of epitaxial metastable $InSb_{1-x}Bi_x$ films on $GaAs$ // *J. Appl. Phys.* 1980. Vol. 51, № 3. P. 1549–1564.
209. *Jean-Louis A.M., Hamon C.* Proprietes des alliages $InSb_{1-x}Bi_x$. I // *Phys. Stat. Sol. (b)*. 1969. Vol. 31, № 1. P. 329–340.
210. *Jean-Louis A.M., Aurault B., Vargas J.V.* Proprietes des alliages $InSb_{1-x}Bi_x$. II // *Phys. Stat. Sol. (b)*. 1969. Vol. 34, № 1. P. 341–350.
211. *Jean-Louis A.M., Durafourg G.* Proprietes des alliages $InSb_{1-x}Bi_x$. III // *Phys. Stat. Sol. (b)*. 1973. Vol. 39, № 2. P. 495–503.
212. *Schirber J.E., Van Dyke J.P.* Effect of pressure on the Fermi surface and band structure of $InBi$ // *Phys. Rev. B*. 1977. Vol. 15, № 2. P. 890–896.
213. *Herman F., Kuglin C.D. et al.* Relativistic correction to the band structure of tetrahedrally bonded semiconductors // *Phys. Rev. Lett.* 1963. Vol. 11, № 12. P. 541–545.
214. *Бокий Г.Б., Лазарев В.Б. и др.* Гипотетические соединения $A^{III}B^V$ // *Изв. АН СССР. Неорг. материалы*. 1978. Т. 14, № 11. С. 1958–1960.
215. *Чалдышев В.А., Гриняев С.Н.* Нелокальный модельный псевдопотенциал для алмазоподобных кристаллов // *Методы расчета энергетической структуры и физических свойств кристаллов*. Киев : Наукова думка, 1982. С. 147–151.
216. *Weisz G.* Band structure and Fermi surface of white tin // *Phys. Rev.* 1966. Vol. 149, № 2. P. 504–518.
217. *Громаков С.Д., Латыпов З.М., Кирилюк П.С.* К обработке и систематизации свойств полупроводниковых соединений типа A^3B^4 на основе периодической системы Д.И. Менделеева // *Журн. структ. химии*. 1966. Т. 40, № 6. С. 1262–1264.
218. *Animalu A.O.E., Heine V.* The screened model potential for 2s elements // *Phil. Mag.* 1965. Vol. 12, № 12. P. 1249–1270.
219. *Гриняев С.Н., Катаев С.Г., Нявро А.В., Чалдышев В.А.* Переносимый модельный псевдопотенциал: расчет спектров изолированных ионов // *Изв. вузов. Физика*. 1985. № 8. С. 122–124.
220. *Simunek A.* New model potential for positive ions // *Solid st. commun.* 1977. Vol. 21, № 12. P. 1101–1103.
221. *Вайсбурд Д.И., Семин Б.Н., Таванов Э.Г. и др.* Высокоэнергетическая электроника твердого тела. Новосибирск : Наука, 1982. 227 с.
222. *Srivastava V.K.* Plasmon approach to the band gap of alkali halides // *Phys. Ptat. Pol. (b)*. 1982. Vol. 114, № 2. P. 667–670.

223. *Poole R.T., Liesegang J., Leckey P.C., Jenker J.G.* Electronic band structure of alkali halides. I. Experimental parameters // *Phys. Rev. B.* 1975. Vol. 11, № 12. P. 5179–5189.
224. *Onodera Y.* Energy bands of CsJ // *J. Phys. Soc. Jap.* 1968. Vol. 25, № 2. P. 469–480.
225. *Rössler U.* Energy bands of CsJ (Green functions method) // *Phys. Stat. Sol. (b).* 1969. Vol. 34, № 1. P. 207–212.
226. *DiStefano T.H.* Photoemission from CsJ : calculation // *Phys. Rev. B.* 1973. Vol. 7, № 4. P. 1564–1571.
227. *Aidun J., Bukowinski M.S.T.* Equation of states and metallization of CsJ // *Phys. Rev. B.* 1984. Vol. 29, № 5. P. 2611–2621.
228. *Satpathy S.* Electron energy bands and cohesive properties of CsCl, CsBr, CsJ // *Phys. Rev. B.* 1986. Vol. 33, № 12. P. 8706–8615.
229. *Mariyama I., Onaka R.* Low energy electrons scattering by alkali halides // *J. Phys. Soc. Jap.* 1978. Vol. 44, № 1. P. 196–203.
230. *Катаев С.Г., Нявро А.В., Чалдышев В.А.* Модельные псевдопотенциалы: расчет энергетической зонной структуры и оптических свойств кристалла CsI // *Изв. вузов. Физика.* 1990. № 11. С. 36–39.
231. *Вааль А.А., Катаев С.Г., Нявро А.В., Чернов Д.Е.* Влияние высоких давлений на механические и электронные свойства халькогенидов бария // *Изв. вузов. Физика.* 1991. № 11. С. 44–52.
232. *Zunger A., Cohen M.L.* First-principles nonlocal pseudopotential approach in the density-functional formalism: development and application to atoms // *Phys. Rev. B.* 1978. Vol. 18, № 12. P. 5449–5472.
233. *Zunger A.* Contemporary pseudo potentials-reliable criteria // *J. Vas. Sci. Techn.* 1979. Vol. 16, № 5. P. 1337–1348.
234. *Hamann D.R., Schluter M., Chiang C.* Norm-conserving pseudo potentials // *Phys. Rev. Lett.* 1979. Vol. 43, № 20. P. 1494–1497.
235. *Bachelet G.B., Hamann D.R., Schluter M.* Pseudopotentials that work: from H to Pu // *Phys. Rev. B.* 1982. Vol. 26, № 12. P. 4199–4228.
236. *Greenside H.S., Schluter M.* Pseudopotentials for the 3d-transition metal elements // *Phys. Rev. B.* 1983. Vol. 28, № 2. P. 535–543.
237. *Чулков Е.В., Складнева И.Ю., Панин В.Е.* Вычисление из первых принципов сохраняющих норму нелокальных сингулярных атомных псевдопотенциалов // *ФММ.* 1983. Т. 56, вып. 3. С. 445–454.
238. *Чулков Е.В., Силкин В.М., Ширыкалов Е.Н.* Первопринципные псевдопотенциалы и их применение в физике металлов // *ФММ.* 1987. Т. 64, вып. 2. С. 213–236.

239. *Abrahams S.C., Jamielson R.B., Bernstein J.L.* Crystal structure of piezoelectric Bismuth Germanium Oxide $Bi_{12}GeO_{20}$ // *J. Chem. Phys.* 1967. Vol. 47, № 10. P. 4034–4041.
240. *Abrahams S.C., Bernstein J.L., Svensson C.* Crystal structure and absolute piezoelectric d_{14} coefficient in leaverotatory $Bi_{12}SiO_{20}$ // *J. Chem. Phys.* 1979. Vol. 71, № 2. P. 788–792.
241. *Anderson P.W., Weeks J.D.* Development in localized pseudo potentials methods // *Computational methods for large molecules and localized states in solids.* N.Y. : Plenum Press, 1973. P. 251–260.
242. *Гриняев С.Г., Нявро А.В., Чалдышев В.А., Чернышов В.Н.* Изучение электронной структуры кристаллов методом линейной комбинации псевдоатомных орбиталей // Тезисы докладов 2 Всесоюзной конференции по квантовой химии твердого тела. Рига, 1985. С. 72.
243. *Wybourne B.G.* Spectroscopic properties of rare earth. N.Y. : Wiley, 1973. 226 p.
244. *Джадд Б., Вайборн Б.* Теория сложных атомных спектров. М. : Мир, 1973. 296 с.
245. *Звездин Ф.К., Матвеев В.М. и др.* Редкоземельные ионы в магнитоупорядоченных кристаллах. М. : Наука, 1985. 296 с.
246. *Рудзикас З.Б., Каняускас Ю.М.* Квазиспин и изоспин в теории атома. Вильнюс : Моклас, 1984. 140 с.
247. *Альтиулер С.А., Козырев Б.М.* Электронный парамагнитный резонанс соединений промежуточных групп. М. : Наука, 1972. 672 с.
248. *Rakah G.* Theory of complex spectra. I // *Phys. Rev.* 1941. Vol. 61, № 1. P. 186–197.
249. *Rakah G.* Theory of complex spectra. II // *Phys. Rev.* 1942. Vol. 62, № 3. P. 438–462.
250. *Rakah G.* Theory of complex spectra. III // *Phys. Rev.* 1943. Vol. 63, № 2. P. 367–383.
251. *Crosswhite H.M., Crosswhite H., Kaseta F.W., Sarup R.* The spectrum of $Nd^{3+} : LaCl_3$ // *J. Chem. Phys.* 1976. Vol. 64, № 5. P. 1981–1985.
252. *Волошин В.А.* Влияние давления на спектры редких земель. Киев : Наукова думка, 1979. 136 с.
253. *Давыдова М.П., Малкин Б.З., Столов А.Л.* Спектры и пространственная структура примесных центров в кристаллах MeF_2-TR . Спектроскопия кристаллов. Л. : Наука, 1978. С. 27–39.

254. *Кристоффель Н.Н.* Теория примесных центров ионов малых радиусов в ионных кристаллах. М. : Наука, 1974. 336 с.
255. *Nielson C.W., Koster G.F.* Spectroscopic coefficients for the p^n , d^n and f^n configurations. Cambridge : M. I. T. Press, 1963. 275 p.
256. *Леушин А.М.* Таблицы функций, преобразующихся по неприводимым представлениям кристаллографических точечных групп. М. : Наука, 1968. 141 с.
257. *Вонсовский С.В., Грум-Гржимайло С.В. и др.* Теория кристаллического поля и оптические спектры ионов с незаполненной d -оболочкой. М. : Наука, 1969. 180 с.
258. *Берсукер И.Б.* Электронное строение и свойства координационных соединений. Л. : Химия, 1976. 352 с.
259. *Нявро А.В.* Теоретическое исследование электронных состояний атомов и атомных конденсатов методом Хартри – Фока с локальными обменно-корреляционными потенциалами : дис. ... канд. физ.-мат. наук. Томск, 2007. 240 с.

ПРИЛОЖЕНИЯ

Приложение I

Вычисление полной энергии атома в базисе аналитических водородоподобных функций

Базис аналитических орбиталей водородоподобного, или гауссовского типа обладает достаточной гибкостью для того, чтобы проводить как качественные, так и количественные расчеты легких атомов.

В нерелятивистском приближении гамильтониан атома (иона) можно записать в виде:

$$H = \sum_{i=1}^N h_i + \sum_{ij}^N V_{ij}, \quad (I.1)$$

где h_i – одноэлектронные операторы, V_{ij} – операторы электростатического взаимодействия электронов. В атомной системе единиц

$$h_i = -\frac{1}{2} \Delta_i - \frac{Z}{r_i}, \quad V_{ij} = \frac{1}{r_{ij}}. \quad (I.2)$$

Мы использовали для расчёта матричных элементов гамильтониана базис аналитических орбиталей водородоподобного типа [18].

$$R_{nl}(r) = R_i(r) = C_i \sum_{p=1}^{N_i} a_p^i r^{l_p^i} \exp(-b_p^i), \quad (I.3)$$

где C_i – константа нормировки, a_p^i , b_p^i – линейные и экспоненциальные параметры волновых функций, l_p^i – величины, связанные с орбитальным моментом электронов данной оболочки. Для выяснения смысла этих параметров можно воспользоваться водородоподобным приближением для волновой функции. Тогда параметры в (I.3) будут соответствовать коэффициентам и показателям полиномов Лагерра. Водородоподобное приближение можно использовать и для опреде-

ления начальных значений совокупности параметров $\{a_p^i, b_p^i\}$. Для многоэлектронного атома можно воспользоваться правилами Слэтера экранирования оболочек атома.

Поскольку в расширенных методах теории атома волновые функции могут быть неортогональными внутри одной оболочки [14], введём в рассмотрение интегралы перекрытия. Обозначим их через $\lambda(i, j)$:

$$\lambda(i, j) = \int_0^\infty R_i(r)R_j(r)r^2 dr = c_i c_j \sum_{p,q=1}^{N_i N_j} \frac{pl!}{(b_{pq}^{ij})^{pl+1}} a_p^i a_q^j, \quad (I.4)$$

где

$$pl = l_{pq}^{ij} + 2, \quad l_{pq}^{ij} = l_p^i + l_q^j, \quad b_{pq}^{ij} = b_p^i + b_q^j.$$

Матричный элемент оператора кинетической энергии электрона принимает вид

$$T(i, j) = -\frac{1}{2} \int_0^\infty P_i(r) \left[\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} \right] P_j(r) dr =$$

$$-\frac{1}{2} c_i c_j \sum_{p,q=1}^{N_i N_j} \frac{pk!}{(b_{pq}^{ij})^{pk}} a_p^i a_q^j \left\{ \frac{(l_q^i + 1)b_q^j / pk - (b_q^j)^2 / (2b_{pq}^{ij})}{\left[(l_q^j + 1)(l_q^j + 1) - (l_p^j + 1)(l_p^j + 1) \right] / (2pk)(pk + 1)b_{pq}^{ij}} \right\}, \quad (I.5)$$

где $pk = l_{pq}^{ij} + 2$, а b_{pq}^{ij} и l_{pq}^{ij} имеют тот же смысл, что и ранее. Здесь $P_j(r) = rR_j(r)$.

Для матричного элемента оператора взаимодействия электрона с ядром получаем формулу:

$$Z(i, j) = \int_0^\infty R_i(r) \left(-\frac{Z}{r} \right) R_j(r) r^2 dr = -Z c_i c_j \sum_{p,q=1}^{N_i N_j} \frac{pn!}{(b_{pq}^{ij})^{pn+1}} a_p^i a_q^j, \quad (I.6)$$

где $pn = l_{pq}^{ij} + 1$.

Радиальный интеграл оператора электростатического взаимодействия электронов как матричный элемент двухчастичного оператора в общем случае можно представить в виде

$$R^k(i, j, n, l) = \int_0^\infty \int_0^\infty R_i(r_1) R_n(r_1) \frac{r_1^k}{r_1^{k+1}} R_j(r_2) R_l(r_2) r_1^2 r_2^2 dr_1 dr_2. \quad (I.7)$$

Здесь использовано стандартное обозначение $\frac{r_1^k}{r_1^{k+1}}$, которое подразумевает, что интегрирование в формуле (I.7) проводится таким образом, что в ее числителе стоит меньшая из величин r_1, r_2 . Проводя интегрирование в (I.7) в соответствии с этим соглашением, можно представить интегралы R^k в виде суммы трёх слагаемых.

$$R^k(i, j, n, l) = c_i c_j c_n c_l \sum_{pqrs}^{N_1 N_2 N_3 N_4} \left[I_{pqrs}^{ijnl}(k) - J_{pqrs}^{ijnl}(k) + N_{pqrs}^{ijnl}(k) \right] a_p^i a_q^j a_r^n a_s^l, \quad (I.8)$$

где

$$\begin{aligned} I_{pqrs}^{ijnl}(k) &= \frac{p_1! t_2!}{(b_{pr}^{in})^{p_1+1} (b_{qs}^{jl})^{t_2+1}}, \\ J_{pqrs}^{ijnl}(k) &= \sum_{m=0}^{t_2} \frac{p_2! t_2!}{m! (b_{qs}^{jl} + b_{pr}^{in})^{p_2+1} (b_{qs}^{jl})^{t_2-m+1}}, \\ N_{pqrs}^{ijnl}(k) &= \sum_{m=0}^{t_1} \frac{p_3! t_1!}{m! (b_{qs}^{jl} + b_{pr}^{in})^{p_3+1} (b_{qs}^{jl})^{t_1-m+1}}. \end{aligned} \quad (I.9)$$

Здесь использованы обозначения

$$\begin{aligned} p_1 &= l_{pr}^{in} + 1 - k, \\ p_2 &= l_{pr}^{in} + m + 1 - k, \\ p_3 &= l_{pr}^{in} + 2 + k + m, \end{aligned}$$

$$t_1 = I_{qs}^{jl} + 1 - k,$$

$$t_2 = I_{qs}^{jl} + k + 2.$$

В частности, слэтеровские интегралы кулоновского и обменного взаимодействия электронов F^k и G^k выражаются через R^k следующим образом:

$$F^k(i, j) = R^k(i, j, i, j),$$

$$G^k(i, j) = R^k(i, j, j, i). \quad (\text{I.10})$$

Таблица I.1

**Параметры волновых функций – аналитических орбиталей вида (I.3)
и полные энергии He, Li⁺, Li, а.е.**

Атом	He		Li ⁺		Li	
1s i	1	2	1	2	1	2
a_i	1	1.64839	1	1.46284	1	2.25243
b_i	2.91075	1.45369	4.39511	1.42784	4.28677	2.40933
2s i					1	2
a_i					1	-2.34004
b_i					0.69483	0.69483
E_{HF}^i	-2.86167		-7.23640		-7.43265	

Вычисляя в базисе функций вида (I.3) матричные элементы оператора кинетической энергии электрона, потенциальной энергии в поле ядра, слэтеровские интегралы F^k и G^k электростатического и обменного взаимодействия электронов, можно рассчитать полную энергию атома в хартри-фоковском и расширенных вариантах теории [14, 15, 112]. При этом полная энергия записывается в виде функционала, зависящего от набора параметров $\{a_p^i, b_p^i\}$. Минимизируя значение функционала относительно изменения параметров, получаем минимальное значение полной энергии, соответствующий набор параметров не только для основного, но и для возбужденных состояний. При этом для возбуждённых состояний важную роль играют соотношения ортогональности [19].

Приложение II

Координаты атомов в кристаллах со структурой силленита

Таблица II.1

**Координаты атомов $Si(Ge)$ в кристаллах со структурой силленита
в единицах $10^3 a$ (a – постоянная решетки)**

$Si(Ge)$		
№	1	2
x	0	500
y	0	500
z	0	500

Таблица II.2

**Координаты атомов $O(2)$ и $O(3)$ в кристаллах со структурой силленита
в единицах $10^3 a$**

$O(2)$								
№	1	2	3	4	5	6	7	8
x	802	198	198	802	302	698	698	302
y	802	802	198	198	302	302	698	698
z	802	198	802	198	302	698	302	698
$O(3)$								
№	13	14	15	16	17	18	19	20
x	098	902	902	098	598	402	402	598
y	098	098	902	902	598	598	402	402
z	098	902	098	902	598	402	598	402

Таблица П.3

Координаты атомов Bi и $O(1)$ в кристаллах со структурой силленита в единицах $10^3 a$

Bi												
№	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
x	825	985	015	985	015	682	682	318	318	175	175	825
y	682	825	175	175	825	985	015	985	015	318	682	318
z	985	682	682	318	318	825	175	175	825	985	015	015
$O(1)$												
№	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24
x	325	485	515	485	515	182	182	818	818	675	675	325
y	182	325	675	675	325	485	515	485	515	818	182	818
z	485	182	182	818	818	325	675	675	325	485	515	515
$O(1)$												
№	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
x	865	515	485	515	485	748	748	252	252	135	135	865
y	748	865	135	135	865	515	485	515	485	748	252	252
z	515	748	748	252	252	865	135	135	865	485	515	485
$O(1)$												
№	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24
x	365	015	985	015	485	248	248	752	752	635	635	365
y	248	365	635	635	365	015	985	015	985	248	752	752
z	015	248	248	752	752	365	635	635	365	985	015	985

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	3
Введение	5
1. МЕТОД ХАРТРИ – ФОКА В ТЕОРИИ АТОМА И ЛОКАЛЬНЫЕ АППРОКСИМАЦИИ ОБМЕННОГО ПОТЕНЦИАЛА	19
1.1. Полная энергия атомов	19
1.2. Вариационный принцип в квантовой механике	21
1.3. Однодетерминантное представление волновой функции	23
1.4. Полная энергия атома и уравнения Хартри – Фока	25
1.5. Ограниченный и неограниченный методы Хартри – Фока	31
1.6. Теорема Купменса	33
1.7. Кулоновский и обменный потенциалы в уравнениях Хартри – Фока	34
1.8. Гипер-хартри-фоксовское приближение	38
1.9. Локальные аппроксимации обменного потенциала	41
1.9.1. Локальный обменный потенциал Слэтера	41
1.9.2. Обменный потенциал Гашпара – Кона – Шэма	42
1.9.3. Обменный потенциал $X\alpha$ Слэтера	46
1.9.4. Обменно-корреляционные потенциалы Вигнера, Гелл-Мана – Бракнера, Хедина, Лундквиста	51
1.9.5. Обменно-корреляционный потенциал Гуннарсона – Лундквиста	53
1.9.6. Обобщенное градиентное приближение для обменно-корреляционного потенциала	56
1.9.7. Метаградиентное приближение для обменно-корреляционного потенциала	66
2. ПРИМЕНЕНИЕ ОГРАНИЧЕННОГО И НЕОГРАНИЧЕННОГО МЕТОДА ХАРТРИ – ФОКА К РАСЧЁТУ СВОЙСТВ АТОМОВ	74
2.1. Автоионизационные состояния лёгких атомов	74
2.2. Уравнения Хартри – Фока для атомов с локальным обменом в ОХФ- и НХФ-приближениях	78
2.3. Расчёт атомов периодической системы в ОХФ-приближении	82
2.4. Изучение эффектов обмена на атоме Li	92
2.5. Расчёт энергетических уровней иона Fe^{3+} для конфигурации $3d^5$ с учётом спиновой поляризации $3d$ -электронов	97
2.6. Результаты и выводы	101
3. РАСЧЁТ ЭЛЕКТРОННЫХ СОСТОЯНИЙ МОЛЕКУЛ, КЛАСТЕРОВ И НАНОСТРУКТУР МЕТОДОМ РАССЕЙАННЫХ ВОЛН	104

3.1. Метод рассеянных волн	104
3.2. Расчёт потенциала молекул, кластеров и наноструктур	107
3.2.1. Область I – атомные сферы	108
3.2.2. Область II – пространство между сферами	108
3.2.3. Область III – внешняя сфера	109
3.3. Расчёт спектра молекул и кластеров	109
3.4. Расчёт волновых функций и проблема самосогласования	113
3.5. Функция дипольного момента молекулы <i>LiH</i>	117
3.6. Полная энергия молекул и кластеров в методе функционала электронной плотности	119
3.7. Уравнения состояния для молекул и кластеров	121
3.8. Электронные состояния лития: атом – молекула – кластер – нанокластер – кристалл	124
3.9. Влияние типа атомных смещений в контуре Бюргера дислокации на электронное строение нанокластеров <i>Si₃₅</i>	126
3.10. Результаты и выводы	130
4. ЭЛЕКТРОННЫЕ СПЕКТРЫ И ФИЗИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СОЕДИНЕНИЙ, В КОТОРЫЕ ВХОДЯТ АТОМЫ С НЕЗАПОЛНЕННЫМИ <i>d</i> -ОБОЛОЧКАМИ	132
4.1. Спиновая поляризация атома <i>Fe</i> и кристалла ферромагнитного ОЦК-железа	134
4.1.1. Выбор конфигурации атома <i>Fe</i> для построения кристаллического потенциала	139
4.1.2. Расчёт кристаллического потенциала и спектра кристалла	142
4.1.3. Плотность состояний и сечения поверхности Ферми ферромагнитного ОЦК-железа	147
4.2. Электронные и магнитные свойства однослойной нанотрубки железа, армированной тетраэдром связей кремния	149
4.3. Учёт электронного строения межзеренной границы в нанокластерах переходных элементов	154
4.4. Электронная структура нанокластеров переходных элементов в зависимости от концентрации <i>d</i> -электронов	162
4.5. Электронные спектры и распределение электронной плотности нанокластеров <i>aTi₁₃ – aTi₁₃₅</i>	166
4.6. Результаты и выводы	171
5. МОДЕЛЬНЫЙ ПСЕВДОПОТЕНЦИАЛ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ЭЛЕКТРОННЫХ СОСТОЯНИЙ КРИСТАЛЛОВ. ПРИМЕСНЫЕ ЦЕНТРЫ ИОНОВ НЕОДИМА В КРИСТАЛЛАХ СИЛЛЕНИТА	173
5.1. Модельный псевдопотенциал для расчёта электронной структуры кристаллов	173
5.2. Решение уравнения Шредингера для псевдоатома	176

5.3. Псевдопотенциалы тяжелых элементов <i>Tl</i> и <i>Bi</i> и электронная структура некоторых узкозонных полупроводников	184
5.4. Расчет спектров псевдоионов с модельным псевдопотенциалом	190
5.5. Модельные псевдопотенциалы элементов I и II групп	194
5.6. Зонная структура некоторых щелочно-галогидных кристаллов	199
5.7. Спектр иона Nd^{3+} в кристалле $Bi_{12}SiO_{20}$ и модель примесных центров неодима типа I и II в кристалле силленита	205
5.7.1. Структура кристаллов типа силленита	205
5.7.2. Основные приближения теории примесных центров, образованных ионами редкоземельных элементов в кристаллах	210
5.7.3. Промежуточная связь	213
5.7.4. Спектр иона Nd^{3+} в кристалле $Bi_{12}SiO_{20}$ для примесных центров типа I и II	214
5.7.5. Расщепление уровней иона Nd^{3+} в кристаллическом поле кристалла силленита	222
5.8. Модель примесных центров типов I и II, образованных ионами Nd^{3+} в кристаллах силленита	231
5.9. Результаты и выводы	237
Заключение	239
Литература	241
Приложения	259
<i>Приложение I.</i> Вычисление полной энергии атома в базисе аналитических водородоподобных функций	259
<i>Приложение II.</i> Координаты атомов в кристаллах со структурой силленита	263

Научное издание

Александр Владиславович Нявро

**ЭВОЛЮЦИЯ ЭЛЕКТРОННЫХ СОСТОЯНИЙ:
АТОМ – МОЛЕКУЛА – КЛАСТЕР – КРИСТАЛЛ**

Редактор А.Н. Миронова
Оригинал-макет А.И. Лелоюр
Дизайн обложки А.В. Бабенко

Подписано к печати 22.12.2013 г. Формат 60x84¹/₁₆.
Бумага офсетная. Гарнитура Times.
Усл. печ. л. 15,6.
Тираж 50 экз. Заказ № 104.

Отпечатано на оборудовании
Издательского Дома
Томского государственного университета
634050, г. Томск, пр. Ленина, 36
Тел. 8+(382-2)–53-15-28

ISBN 978-5-9462-1428-5



9 785946 214285 >