

На ЭВМ были рассчитаны характеристики схемы II с электродами различных профилей. Габариты кристаллического элемента вдоль осей y_1 и z_1 принимались равными 2 условным единицам, размер же R_0 (рис. 1) варьировался в широких пределах. Наилучшие результаты и для этой схемы также получены в случае систем с плоскими электродами. Для трех значений R_0 на рис. 2 представлено распределение $\text{grad}_z E_z$ по оси z такого дефлектора (кривые II). На тот же рисунок для сравнения перенесены из [1] аналогичные зависимости $\text{grad}_y E_z$ от y для схемы I.

Видно, что увеличение размера R_0 в схеме II, хотя и ведет к некоторому сглаживанию распределения градиента напряженности, но все же не к такому значительному, как у схемы I.

Во всех случаях отклонения света стремятся спроектировать оптимальное устройство с максимальным «зрачком» и минимальными габаритами: в наших расчетах это соответствует значениям R_0 , близким к единице. Выберем, к примеру, $R_0=0.8$. Тогда, согласно рис. 2, скажем, 20%-е отличие градиента поля от своего значения в центре отклоняющей ячейки будет для схемы I в точке $y=0.77$, а в случае схемы II уже на расстоянии $z=0.59$. Это, в частности, означает, что дефлектор I в указанном выше исполнении способен одинаково эффективно отклонять световые пучки с большим поперечным сечением, чем дефлектор, выполненный по схеме II.

В ы в о д ы

1. Перед выбором принципиальной схемы электрооптического дефлектора необходим сравнительный анализ распределений градиентов полей, создаваемых конкретными практическими системами электродов.

2. С системой плоских электродов оптимальным с точки зрения выполнения постоянства градиента поля, достижения минимальных габаритов и максимальной апертуры является дефлектор, выполненный по схеме [2].

Л и т е р а т у р а

- [1] Р. П. Кияткин. Опт. и спектр., 38, 374, 1975.
- [2] T. F. Lotspeich. IEEE Spectrum, 5, 45, 1968.
- [3] В. К. Архипов, Е. И. Ершов, Р. П. Тарасов. Радиотехника и электроника, 17, 94, 1972.
- [4] Н. А. Гусак, В. Е. Лепарский. Ж. прикл. спектр., 21, 627, 1974.
- [5] А. В. Нетушил. Электричество, № 3, 9, 1950.

Поступило в Редакцию 3 июня 1975 г.

УДК 548.0+539.184.01

К РАСЧЕТУ ЭНЕРГИЙ ОПТИЧЕСКИХ ПЕРЕХОДОВ В КРИСТАЛЛАХ С ДЕФЕКТАМИ НА ОСНОВЕ САМОСОГЛАСОВАННЫХ РАСЧЕТОВ МОЛЕКУЛЯРНЫХ МОДЕЛЕЙ

Р. А. Эварестов и А. Н. Ермошкин

1. Для описания оптических свойств примесных центров и дефектов в кристаллах в настоящее время часто применяются подходы, развитые в теории молекул и являющиеся приближенными вариантами метода МО ЛКАО. Используется как кластерная модель [1, 2], в рамках которой примесь и атомы окружения рассматривают как молекулу, так и модель расширенной элементарной ячейки [3, 4]. В этой модели на одноэлектронные функции квазимолекулы накладываются циклические граничные условия и, таким образом, снимается проблема краевых эффектов, возникающая в кластерной модели.

Реализация молекулярных моделей для систем с неоднородным распределением электронной плотности (например, ионных кристаллов) должна учитывать необходимость самосогласования; в этом случае непригодны простейшие методы (например, расширенный метод Хюккеля — РМХ), применявшиеся [1] для ковалентных кристаллов. Самосогласование может проводиться по заряду, как это делается в итерационном варианте РМХ [5] и более последовательном приближении Малликена—Рюденберга [6], или по матрице плотности — в методах, основанных на приближении НДП — нулевого дифференциального перекрытия [7].

В РМХ не учитывается межэлектронное взаимодействие, вследствие чего не возникает и проблемы определения энергии оптического перехода: она равна разности соответствующих одноэлектронных энергий, а занятые и вакантные (виртуальные)

одноэлектронные состояния получаются с одинаковой точностью. Заметим, что при расчетах энергий межзонных переходов в кристаллах также ограничиваются вычислением разности энергий соответствующих зонных состояний, что оправдано лишь при расчете зонной структуры кристалла в рамках одноэлектронного гамильтониана.

Если межэлектронное взаимодействие не учитывается, очевидно, невозможно передать такие важные характеристики оптических спектров, как различие энергий переходов в состояния с различными значениями полного спина (например, синглет-триплетное расщепление при возбуждении электрона в системе с заполненными оболочками).

2. В самосогласованных расчетах по методу МО ЛКАО межэлектронное взаимодействие учитывается — неявно при самосогласовании по заряду и в явной форме при самосогласовании по матрице плотности. При этом, очевидно, последовательный расчет энергий переходов требует отдельного самосогласованного расчета всей системы в основном и возбужденных состояниях. Однако в практических расчетах с успехом пользуются приближением виртуальных орбиталей [8]. В рамках этого приближения многоэлектронная функция возбужденного состояния, соответствующая определенному полному спину, строится в виде линейной комбинации определителей, в которых верхняя занятая МО заменяется виртуальными (вакантными). Таким образом, удается избежать расчета всей системы в возбужденном состоянии. Для уточнения результатов можно также учесть взаимодействие различных конфигураций при вычислении энергий переходов.

В [8] получены формулы для энергий синглет-синглетных ΔE^1 и синглет-триплетных ΔE^3 переходов в приближении виртуальных орбиталей

$$\Delta E^{1,3} = \varepsilon_v - \varepsilon_0 - I_{v0} - K_{v0} \pm K_{v0}. \quad (1)$$

В (1) ε_v , ε_0 — одноэлектронные энергии виртуальной и занятой МО, I_{v0} , K_{v0} — кулоновский и обменный интегралы, вычисленные с этими МО.

Соотношение (1) можно обобщить и на дублет-дублетный переход

$$\Delta E^2 = \varepsilon_v - \varepsilon_0 - I_{v0} - K_{v0}. \quad (2)$$

В эмпирических расчетах молекулярных систем по методу Хартри—Фока—Рунтаана величины I_{v0} , K_{v0} вычисляются точно сведением к линейной комбинации двухэлектронных интегралов от атомных функций. В приближенных вариантах метода МО ЛКАО их целесообразно вычислять в рамках тех же приближений, которые были сделаны при расчете одноэлектронных энергий. В методах, основанных на приближении НДП, это не вызывает затруднений. Неясным остается вопрос о применении формул (1), (2) в расчетах с самосогласованием по заряду.

Рассмотрим вопрос о применении формул (1), (2) при расчете электронной структуры по методу Малликена—Рюденберга [9] с самосогласованием по заряду. В рамках этого приближения диагональный F_{aa} и недиагональный F_{ab} матричные элементы гамильтониана имеют вид

$$F_{aa} = \varepsilon_{aA}(q_A) - \sum_{B \neq A} q_B (\chi_{aA} | r_B^{-1} | \chi_{aA}) + V_A^M, \quad (3a)$$

$$F_{ab} = S_{ab} [\varepsilon_{aA}(q_A) + \varepsilon_{bB}(q_B)] + 0.5(V_A^M + V_B^M) - T_{ab} - \sum_{c \neq A, B} q_C (\chi_{aA} | r_c^{-1} | \chi_{bB}). \quad (3b)$$

В (3) S_{ab} , T_{ab} — интегралы перекрытия и кинетической энергии соответственно, вычисленные на атомных орбиталях χ_{aA} , χ_{bB} атомов A и B ; $\varepsilon_{aA}(q_A)$ — потенциалы ионизации валентных состояний атома A с зарядом q_A . В связи с рассмотрением примесных центров в кристалле в (3) включены также потенциалы, создаваемые на атоме A другими атомами кластера (в приближении точечных зарядов) и маделунговское поле V^M остатка кристалла. Одноэлектронные трехцентровые интегралы, входящие в (3b), вычисляются через двухцентровые в приближении Малликена.

В [9] показано, что приближение Малликена, на основе которого получены формулы (3), и приближение НДП фактически эквивалентны с точностью до членов, квадратичных по интегралам перекрытия. С этой же точностью различия в самосогласовании по матрице плотности и по заряду несущественны [10]. Приближение НДП, как показано в [9], связано с переходом к симметрично-ортогонализованному по Лёвдину атомному базису. Поэтому мы предлагаем для вычисления оптических переходов после расчета электронной структуры на основе (3) в неортогональном атомном базисе перейти к Лёвдинскому базису и, применяя приближение НДП, вычислять интегралы I_{v0} и K_{v0} из (1), (2). Эти интегралы выражаются через атомные одноцентровые интегралы γ_{AA} , легко определяемые по атомным спектрам, и двухцентровые кулонов-

ские интегралы γ_{AB} , которые можно достаточно точно определить на основе приближенных формул [11, 12], широко применяющихся в расчетах молекул.

3. Предложенная здесь методика расчета энергий оптических переходов на основе молекулярных моделей применена нами для вычисления энергий в максимуме полосы поглощения в F -центре в щелочно-галлоидных кристаллах и в кристалле LiH. В то время как для щелочно-галлоидных кристаллов положение максимума F -полосы по-

глощения определено экспериментально достаточно надежно, для LiH окончательный вывод относительно энергии перехода сделать не удалось. Экспериментальные данные [13] связывают с энергией в максимуме полосы поглощения переход при 2.4 эВ, в работе же [14] для энергии перехода получено значение 4.8 эВ. В настоящей работе делается попытка установить энергию перехода в максимуме F -полосы поглощения.

LiH и щелочно-галогидные кристаллы, рассмотренные нами, имеют кубическую структуру типа NaCl, так что F -центр моделировался кластером $[M_{14}X_{12}]^+$ (M — катион, X — анион). В такой кластер включены три ближайшие к анионной вакансии сферы ионов и в соответствии с моделью F -центра добавлен один электрон. Таким образом, электрическая нейтральность F -центра учтена правильно — кластер $[M_{14}X_{12}]^+$ имеет тот же заряд, что и кластер $[M_{14}X_{13}]^+$, который моделирует совершенный кристалл.

Энергия (в эВ) $a_{1g} \rightarrow t_{1u}$ перехода в F -центре в кубических кристаллах

Кристалл	Вычисленная энергия перехода	Разность одноэлектронных энергий	Экспериментальное значение энергии перехода
LiF	3.6	5.6	5.1 [18]
NaF	3.4	5.1	3.7 [18]
KF	2.5	4.1	2.8 [18]
LiCl	3.3	5.1	3.3 [18]
NaCl	3.0	4.6	2.8 [18]
KCl	2.2	3.6	2.3 [18]
LiH	2.4	4.8	2.4 [13]

Применимость кластерной модели для ионных кристаллов показана в [2] и продемонстрирована рядом расчетов, например [15, 16]. Расчет электронной структуры кластеров проводился в соответствии с (3), использовались функции ионов M и X^- , взятые из [17]. Для гидрида лития брались функции $2s$ -орбиталей атомов лития [17] и $1s$ -функции водорода с эффективным зарядом 1.2, принятым в молекулярных расчетах. Зависимость потенциалов ионизации от заряда предполагалась линейной, при вычислении зарядов на атомах использовался анализ заселенностей по Лёвдину. Для вычисления энергий переходов мы использовали (2), интегралы γ_{AB} вычислялись по формулам Оне [12].

Кластерная модель правильно воспроизводит симметрию основного (a_{1g}) и первого возбужденного (t_{1u}) состояний F -центра. Отметим, что обычно в расчетах F -центров на основе методов, развитых в теории твердого тела, симметрия электронных состояний вводится до расчета при построении волновых функций.

В таблице приведены результаты, полученные нами для энергий перехода $a_{1g} \rightarrow t_{1u}$ в ряде щелочно-галогидных кристаллов и в гидриде лития. Из таблицы видно, что эти энергии хорошо согласуются с экспериментальными [18]. Для сравнения в таблице (3-й столбец) приведены разности одноэлектронных энергий состояний a_{1g} и t_{1u} . Эти разности оказываются систематически завышенными по сравнению с экспериментальными энергиями перехода. Для LiH полученный по формуле (2) результат (2.4 эВ) позволяет более обоснованно, чем в [19], сделать предпочтение приведенной в [13] экспериментальной энергии перехода 2.4 эВ.

Таким образом, наши численные результаты подтверждают, что предлагаемая здесь методика расчета энергий оптических переходов позволяет правильно учесть отличие энергий перехода от разности одноэлектронных энергий при самосогласованном расчете электронной структуры кристалла с дефектом на основе молекулярных моделей.

Литература

- [1] R. Messmer, G. Watkins. Phys. Rev., *B7*, 2568, 1973.
- [2] A. V. Bandura, R. A. Evarestov. Phys. Stat. Sol., *66*, 635, 1974.
- [3] R. A. Evarestov, M. I. Petrashen, E. M. Ledovskaya. Phys. Stat. Sol., *68*, 453, 1975.
- [4] A. M. Dobrotvorskii, R. A. Evarestov. Phys. Stat. Sol., *66*, 83, 1974.
- [5] R. Rein, N. Fukuda, H. Win, G. Clark. J. Chem. Phys., *45*, 4743, 1966.
- [6] R. Canadine, I. Hillier. J. Chem. Phys., *50*, 2984, 1969.
- [7] J. Pople, D. Beveridge. Approximate MO Theories. McGraw-Hill, N. Y., 1970.
- [8] C. C. J. Roothaan. J. Chem. Phys., *23*, 69, 1951.
- [9] М. Г. Веселов, М. М. Местечкин. ТЭХ, *6*, 580, 1970.
- [10] А. П. Зейф. ТЭХ, *5*, 300, 1969.
- [11] K. Nishimoto, N. Mataga. Zs. Phys. Chem., *13*, 140, 1957.
- [12] K. Ohno. Theor. Chim. Acta, *2*, 219, 1964.
- [13] F. Pretzel, C. Rushing. J. Phys. Chem. Solids, *17*, 232, 1961.
- [14] Л. В. Астафьева. Автореф. канд. дисс., Свердловск, 1972.
- [15] J. H. Beaumont, J. Bordas, M. R. Hayns. J. Phys. *C7*, L349, 1974.
- [16] D. Bramanti, M. Mancini, R. Ranfagni. Phys. Rev., *B3*, 3670, 1971.
- [17] B. Clementi. Tables of Atomic Functions, 1965.

О ЗАПРЕЩЕННЫХ ВРАЩАТЕЛЬНЫХ СПЕКТРАХ НЕПОЛЯРНЫХ МОЛЕКУЛ В ВОЗБУЖДЕННЫХ КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ СОСТОЯНИЯХ

М. Р. Алиев

Известно, что за счет механического и электрооптического ангармонизма неполярные молекулы без центра инверсии в некоторых вырожденных колебательных состояниях имеют небольшой дипольный момент и соответственно дипольный вращательный спектр [1, 2]. Показано также, что неполярные молекулы, принадлежащие к точечным группам симметрии D_n , D_{2d} , D_{3h} , C_{3h} , S_4 [3, 5], T и T_d [3-5], имеют вращательный спектр в основном колебательном состоянии из-за центробежного искажения. Оба механизма снятия запрета (ангармонический и центробежный) с вращательных переходов неполярных молекул (а также запрещенных переходов полярных молекул) получили подтверждение после серии экспериментальных работ [6-13]. В настоящем сообщении указано на возможность наблюдения центробежных спектров перечисленных неполярных (а также полярных) молекул не только в основном, но и во всех возбужденных колебательных состояниях.

Дипольный момент неполярной молекулы с учетом центробежного искажения, отнесенный к оси Z неподвижной системы координат, может быть записан в виде [3, 5]

$$\mu_Z = \sum_{\alpha\beta\gamma} \Theta_{\alpha}^{\beta\gamma} \lambda_{Z\alpha} J_{\beta} J_{\gamma}, \quad (1)$$

где $\lambda_{Z\alpha}$ — направляющие косинусы подвижных осей $\alpha, \beta, \gamma = x, y, z$ относительно неподвижной оси Z , J_{β}, J_{γ} — компоненты полного момента количества движения, а параметры

$$\Theta_{\alpha}^{\beta\gamma} = 2 \sum_k \left(\frac{B_{\beta} B_{\gamma}}{\omega_k^2} \right) \left(\frac{\partial I_{\beta\gamma}}{\partial Q_k} \right) \left(\frac{\partial \mu_{\alpha}}{\partial Q_k} \right) \quad (2)$$

называются центробежными дипольными моментами и зависят от вращательных постоянных B_{α} , частот колебаний ω_k и частных производных тензора инерции $I_{\beta\gamma}$ и дипольного момента μ_{α} по нормальным координатам Q_k . Запишем матричные элементы μ_Z в базисе волновых функций $\psi_V \psi_R$, являющихся произведением колебательных (ψ_V) и вращательных (ψ_R) функций, и ограничимся элементами, диагональными по ψ_V

$$\langle VR | \mu_Z | VR' \rangle = \langle V | V \rangle \sum_{\alpha\beta\gamma} \Theta_{\alpha}^{\beta\gamma} \langle R | \lambda_{Z\alpha} J_{\beta} J_{\gamma} | R' \rangle. \quad (3)$$

Вследствие ортонормированности функций ψ_V множитель $\langle V | V \rangle$ для произвольного V равен единице. Следовательно, матричные элементы $\langle VR | \mu_Z | VR' \rangle$ отличны от нуля для произвольного колебательного состояния, если только хотя бы один из параметров $\Theta_{\alpha}^{\beta\gamma}$ отличен от нуля. Из класса неполярных молекул отличные от нуля параметры $\Theta_{\alpha}^{\beta\gamma}$ имеются только для молекул, принадлежащих к перечисленным выше точечным группам [3, 5].

Рассмотрим пример тетраэдрических (группа T_d) молекул, характеризуемых одним независимым параметром

$$\Theta_{xy}^{xy} = 2 \sum_{k \in F_{2c}} \left(\frac{B}{\omega_k} \right)^2 \left(\frac{\partial I_{xy}}{\partial Q_k} \right) \left(\frac{\partial \mu_Z}{\partial Q_k} \right), \quad (4)$$

который равен $1.8 \cdot 10^{-5}$ Д [3, 4] для CH_4 и имеет порядок величины 10^{-7} Д для CF_4 и CCl_4 [4]. В состояниях типа F_1 и F_2 тетраэдрическая молекула имеет ангармонический дипольный момент, определяемый выражением [2]

$$\mu_i = \frac{1}{2\omega_i} \left\{ \frac{\partial^2 \mu_Z}{\partial Q_{i_a} \partial Q_{i_b}} - \sum_{i'} \Phi_{i_a i_b i'_c} \left(\frac{\partial \mu_Z}{\partial Q_{i'_c}} \right) \frac{1}{\omega_{i'}^2} \right\}, \quad (5)$$