

NaF 中 F 心的从头计算

黄桂芹

(南京师范大学物理科学与技术学院, 南京 210097)

[摘要] 在 G94 基础上提出了一种团簇嵌入晶格技术, 并对 NaF 中 F 心缺陷进行了研究. 团簇中的电子和核都处于周围无限大晶格产生的库仑场中, 相应的 Hartree-Fock 算符进行了修改. 计算出的 F 心光学激发能与实验值符合得较好, 说明了此种嵌入技术是切实可行的.

[关键词] F 心; 从头计算; 离子晶体

[中图分类号] O413.1; [文献标识码] A; [文章编号] 1001-4616(2001)01-0051-04

0 引言

Gaussian 系统软件包具有强大的量子化学从头计算功能, 如 Hartree-Fock(HF)自洽场方法, 组态相互作用方法(CI), Moller-Plesset 微扰论法(MP2, MP3, MP4), 也有较先进的多位形的完全激活空间自洽场(CASSCF)方法. 然而 Gaussian 程序的出发点是量子化学理论, 它是用来计算分子团簇的各种物理、化学性质. 因此, 它本身目前还缺少复杂的团簇嵌入晶体技术.

对离子晶体中缺陷问题的理论研究常用一个有限的团簇模型来模拟计算, 模拟的关键问题是如何考虑团簇外的晶格对缺陷的作用. 比较粗糙的模型是仅考虑缺陷和周围近邻离子的作用, 也有的把周围无限晶格用有限的点电荷取代^[1]. 目前比较先进的团簇嵌入晶格方法是 ICECAP(Ionic Crystal with Electronic Cluster Automatic Program)程序系统^[2]及 Lewandowski 等人^[3]在 G92 基础上的嵌入方法. ICECAP 中外部晶格用经典的壳层模型来处理. 然而, ICECAP 中关于分子团簇的量子化学计算功能远没有 Gaussian 量子化学程序包强大. Lewandowski 等人在 G92 基础上的嵌入方法中用有限的位于格点的高斯电荷分布来表示团簇周围的无限晶格, 通过调节电荷及高斯指数使得作用在完整晶格位形下团簇离子上的净力为零. 在这一方法中, 对同一种晶格类型的不同晶体, 甚至同一晶体中不同的团簇都要调节外部电荷, 这就有可能使团簇置于不同的外部环境中, 不利于某些问题的比较研究, 团簇外晶格范围的选取具有人为性. 此外, 在保持原有晶格对称性情况下, 整个范围具有电中性的要求也很难得到满足^[3].

本文在 G94 软件包基础上实施了一种团簇嵌入晶格的方法. 量子团簇中的电子和核都处于团簇外固定的无限晶格离子产生的库仑场中. 为了防止在几何结构优化时团簇表面离子的非物理位移, 在团簇表面离子与周围近邻离子间加有 Born-Mayer 排斥势. 为了检验本文提出的嵌入方法的可行性, 我们研究了 NaF 中 F 心缺陷的产生, 计算出的 F 心光学激发能与实验值符合得比较好.

收稿日期 2000-09-05

作者简介: 黄桂芹, 1969—, 女, 南京师范大学物理科学与技术学院讲师, 主要从事理论物理的教学与研究.

1 理论计算方法

在 G94 软件包基础上实施团簇嵌入至晶格中.选取的分子团簇大小为 FNa_6 ,即 F^- 离子及其周围最近邻的 6 个阳离子.团簇由量子力学处理,其位形可优化.周围无限晶格对团簇的作用有两个方面(1)每个团簇离子处在周围无限晶格离子所产生的库仑场中,感受到的势是马德隆势减去团簇内其它离子对势的贡献.马德隆势由 Ewald 方法^[4]计算得出.(2)为了防止在几何结构优化时团簇表面离子的非物理位移,在团簇表面离子与周围近邻离子间加有 Born-Mayer 排斥势.

1.1 数学处理

下面以闭壳层组态为例阐述本方法的数学处理.闭壳层组态的 Hartree-Fock-Roothaan 方程为:

$$Fc = Sc\varepsilon \quad (1)$$

$$F = h + G \quad (2)$$

上两式中 F 为 Fock 矩阵, h 为 Hamilton 矩阵, G 为电子排斥矩阵, S 为重迭矩阵, ε 、 c 分别为 Fock 矩阵的广义本征值及广义本征矢矩阵.量子团簇体系的能量为:

$$E = 2\text{tr}(Ph) + \text{tr}(PG) + V_{\text{nuc}} \quad (3)$$

式中 P 为电子密度矩阵.加晶体场后哈密顿矩阵及体系能量为:

$$h'_{\mu\nu} = h_{\mu\nu} + \int \chi_{\mu}(A) \sum_{s=N+1}^{+\infty} \frac{q_s}{r_s} \chi_{\nu}(B) d\tau \quad (4)$$

$$E' = 2\text{tr}(Ph') + \text{tr}(PG) + V_{\text{nuc}} + \sum_{i=1}^N \varphi'_i(A) Z_i(A) + \sum_{ij} A e^{-\frac{r_{ij}}{\rho}} \quad (5)$$

(4) 式中右边第二项为团簇外无限晶格离子与团簇内电子间的相互作用.(5) 式中右边第四项为团簇外无限晶格离子与团簇内核间的相互作用能,最后一项为团簇表面离子与团簇外周围近邻离子间的 Born-Mayer 排斥能.上两式中, N 为团簇内的离子数, q_s 为周围无限晶格离子所带电荷, $q_{\text{F}^-} = -1(\text{e})$, $q_{\text{Na}^+} = +1(\text{e})$, Z 为团簇内离子的核电核数, $\varphi'(A)$ 为团簇外无限晶格离子在核 A 处产生的势之和,也即等于马德隆势减去团簇内其它离子对势的贡献.对于马德隆势目前已有多种快速收敛方法进行计算,本文采用 Ewald 方法.

对哈密顿矩阵近似处理为:

$$h'_{\mu\nu} \approx h_{\mu\nu} + \varphi' \int \chi_{\mu}(A) \chi_{\nu}(B) d\tau = h_{\mu\nu} + \varphi' S_{\mu\nu} \quad (6)$$

上式当 A 与 B 为不同核时, φ' 用核 A 处的势与核 B 处的势的平均来表示,这引起的误差不会很大.因为一方面 A 与 B 为不同核时,重叠矩阵 $S_{\mu\nu}$ 一般很小,另一方面核 A 与核 B 处的 φ' 差别本身不大.如完整晶格时,计算出中心 F^- 离子及近邻 Na^+ 离子处的势 φ' 分别为

$$\varphi'_{\text{F}^-} = -0.9796(\text{hartree}), \varphi'_{\text{Na}^+} = -0.9395(\text{hartree}) \quad (7)$$

本文计算出的维里系数在 2.006 左右,非常接近整数 2,这说明本文的数学处理方法是可行的.

对量子化学的其它计算方法,加晶体场后,哈密顿矩阵做同样的处理.体系总能量相应的也应加上(5)式中后两项.

1.2 团簇嵌入晶格步骤

(1) 构成非缺陷的分子团簇处于周围无限晶格场中.调节 Born-Mayer 排斥参数使团簇优化

后的位形即为实验上已知的完整晶格位形。NaF 晶格位形及调节后的 Born-Mayer 排斥参数如下： $a = 2.296 \times 10^{-10} \text{ m}$, $A = 612.343 \text{ eV}$, $\rho = 0.290 \times 10^{-10} \text{ m}$ 。

(2) 在量子团簇中构成缺陷团簇。F 心缺陷是去掉中心的 F^- 离子形成空位，在空位或间隙位置上放置带有基函数的赝原子。这在 G94 中是完全可以实施的。当去掉中心 F^- 离子后，原先的平衡被破坏，故要对量子团簇重新进行几何优化，团簇离子弛豫到新的平衡位置上。相应的基态、激发态能及其它一些性质可进行量子化学从头计算。

2 结果与分析

计算时采用的收缩高斯基组为：Na(622/6)，F(6111/411)，取自 Huzinag^[5]。外加极化基组为：

$$\text{Na}:0.37(d), 1.9(d) \quad \text{F}:0.9(d) \tag{8}$$

F 心由带有基函数的赝原子表示，对赝原子位置的放置本文研究了两种情况。情形 1，仅在中心空位上放置赝原子。情形 2，在中心空位及中心空位与周围近邻阳离子的间隙位置上都放置赝原子，间隙位置离 $\text{Na}^+ 0.3 \times 10^{-10} \text{ m}$ 。两种情况下优化的 F 心基函数及 F 心基态和激发态的有关计算结果见表 1。计算出的 F 心光学激发能及最近邻阳离子到中心空位间的距离见表 2。

表 1 NaF 中优化的 F 心基函数及 F 心基态和激发态的计算结果

	情形 1		情形 2	
	基态	激发态	基态	激发态
中心空位基函数	$s:0.085$	$p:0.080$	$s:0.125$	$p:0.095$
间隙位置基函数			$s:0.090$	$p:0.100$
中心空位布居数/e	-1.035	-1.029	-0.775	-0.673
间隙位置布居数/e			-0.306	-0.401
E_{HF}/eV	-26480.065	-26475.415	-26480.457	-26476.038
E_{CI}/eV	-26480.117	-26475.472	-26480.609	-26476.326

表 2 NaF 中 F 心的光学激发计算

	d^*	$\Delta E^{**}/\text{eV}$
情形 1HF 方法	1.020	4.651
情形 1CI 方法		4.645
情形 2HF 方法	1.031	4.419
情形 2CI 方法		4.283
$d^{[2]}$	1.020	5.340
$h^{[2]}$	0.945	4.370
实验值		3.73

注：a、b 分别对应于文献 [2] 中的情形 1 和 4。

* d 最近邻阳离子到中心空位间的距离(以晶格常数为单位)。

** ΔE 光学激发能。

表 1 中基态能指位形优化后的计算结果，激发态是指团簇离子仍处于基态能量最低位形。这是根据 Frank-Condon 原理，当系统受到光激发，F 心电子由基态跃迁到激发态，团簇离子还来不及弛豫。

本文分别应用了 Hartree-Fock(HF)自洽场方法和组态相互作用方法(CI)计算了 F 心的基态和激发态能。对情形 1 的基态和激发态，CI 计算能(E_{CI})比 HF 计算能(E_{HF})要低 0.05 eV 左右，这说明基态和激发态所考虑到的电子关联能相当，故两种方法计算的 F 心光学激发能几乎相同。对于情形 2，基态 E_{CI} 比 E_{HF} 低 0.15 eV，激发态 E_{CI} 比 E_{HF} 低 0.29 eV，这反映了布居在间隙处的缺陷电子与周围 Na^+ 离子的外层电子间的瞬时关联效应较强，不能忽略。此外，本文还应用 CASSCF 方法计算了两种情况下 F 心基态和激发态能，计算出的能量与 HF 能的差小于 0.01 eV，这说明本文所研究的系统中非动态关联能很小。这是因为 NaF 是属于宽能隙晶体，F 心缺陷能级位于能隙中，它离导带较远，故非动态关联效应比较弱。

表 2 中的 d 表明最近邻阳离子向外弛豫大约 2% ~ 3%。情形 2 的布居数结果说明 F 心主要局域在中心空位处，但也有一定的扩展性，且激发态比基态更扩展。对 F 心的激发能，本文的情形 1 计算值为 4.65 eV 左右，与实验值 3.73 eV 相差较大。而情形 2 的计算结果与实验值符合万方数据

得比较好,尤其是组态相互作用的计算值(4.283 eV)是目前理论上最好的计算结果,这说明在间隙位置处放置带有基函数的铕原子来表示 F 心是至关重要的.对于 F 心,既要表示出它的局域性,又要表示出它的扩展性.

对于 NaF 中 F 心,文献[2]应用 ICECAP 程序系统进行过研究,其部分结果也一并列于表 2 中.情形 d^{21} 计算的 d 与本文结果比较一致,而情形 b^{21} 却得出了截然相反的结论.这是因为文献[2]中对 F 心的研究仅是单电子计算,对情形 b,仅由静电相互作用,周围阳离子理所当然的向里位移.而情形 a, Na^+ 由赝势表示,考虑了周围离子的尺寸效应,故能与本文结果比较一致.情形 b^{21} 计算的 F 心光学激发能虽与实验值比较接近,但仅是壳模型(Shell-model)晶体场位形下的单个 F 心电子计算,其结果在原文献中也被认为是不可信的^[2].

3 结论

本文在 G94 软件包基础上提出一种团簇嵌入晶格技术.团簇由量子力学处理,其位形可优化.团簇中的电子和核都处于周围无限大晶格产生的长程库仑场中.团簇表面离子与周围邻近离子间的短程排斥由 Born-Mayer 形式表示.应用此嵌入技术对 NaF 中 F 心缺陷进行了研究.计算出的 F 心周围最近邻阳离子的弛豫结果是合理的,F 心光学激发能与实验值符合得较好,说明了此种嵌入技术是切实可行的.

致谢:感谢陈凌孚教授的指导.

[参考文献]

- [1] Song K S, Baetzold R C. Structure of the self-trapped exciton and nacent Frenkel pair in alkali halides :an ab initio study[J]. Phys Rev B, 1992, 46 :1960.
- [2] Vail J M, Woodward C. The ion-size effect for the F center in NaF[J]. J Phys C: Solid State Physics, 1988, 21 :3901.
- [3] Lewandowski A C, Wilson T M. A technique for embedding clusters in ionic crystals using the Gaussian 92 quantum chemical program[J]. J Comput Phys, 1996, 129 :233.
- [4] Kittel C. Introduction to solid state physics[M]. Sixth Edition. New York: John Wiley & Sons, Inc, 1986. 606.
- [5] Husinaga S, Klobukowski M. Well-tempered Gaussian basis set expansions of Roothan-Hartree-Fock atomic wavefunctions for Lithium through Mercury[J]. J Mole Struc, 1988, 167 :1.

F-Center in NaF Studied by ab initio Methods

Huang Guiqin

(College of Physical Science and Technology, Nanjing Normal University, Nanjing 210097, PRC)

Abstract A technique for embedding clusters of ions, which are to be treated by the Gaussian 94(G94) Quantum Chemical Program, in ionic crystals is presented. The electrons and the nucleus of the cluster are in the Coulombic field created by the external infinite lattice, and these interactions are included in the Hartree-Fock operator. The method is illustrated by considering the formation of the F center defect in NaF. The calculated excitation energy of the F center is in fair agreement with the experiment, showing that the technique is credible.

Key words F-center; ab initio; ionic crystal

[责任编辑:丁蓉]