

用半经验 CNDO/INDO 方法计算 离子晶体中的电子态

崔 笠 晶 万 良 风

(天津大学物理系)

刘 靖 疆

(南开大学化学系)

1987 年 1 月 12 日收到

提 要

本文报道在分子簇 (MC) 模型的框架内,用半经验 CNDO/INDO 方法对离子晶体及其点缺陷的电子态进行计算. 引用计算分子结构的 CNDO/INDO 程序加以改造,使之适合于离子晶体及其点缺陷的计算.

在此基础上,计算了 LiF, NaF, LiCl, NaCl 四种晶体的价带宽、禁带宽、有效离子电荷等参数和 F 色心基态能级的位置. 所得结果与以前报道的各种计算和实验结果进行了比较.

一、引 言

近年来,用半经验 CNDO/INDO 方法计算完整的和有缺陷的离子晶体的电子态,受到许多学者的关注,并取得了一些进展^[1-6]. 其中分子簇法(简称 MC),特别适用于计算离子晶体点缺陷的能级,也可以计算完整晶体的能带参数,如禁带宽、价带宽、导带底的位置等.

CNDO/INDO 方法在计算分子结构方面是成功的,有一套成熟的系统简化、参数化和计算程序. 较之其它方法在计算机容量和机时方面都比较适中.

我们利用现时国内流行的一套 CNDO/INDO 计算分子结构的程序 GEOMO,加以改造和扩充,做成计算离子晶体电子态的程序,取名为 GEOMO/MC,已在 M 160S, M 340S 计算机上正常运行,得到了第一批计算结果.

二、计 算 方 案

我们以 NaCl 型结构的晶体为例来说明 MC 方法的要点.

在晶体中划分出一小块例如 $3 \times 3 \times 3 = 27$ 个正负离子组成的小立方体(负离子在中心),把这个小立方体视为分子簇,表示为 $[\text{Na}_8\text{Cl}_9]^+$. 这种分子簇可用计算分子结构一样的程序来处理. 对于闭壳层体系,用 CNDO 计算. 对于开壳层体系,用 INDO 计算. 但是必须做两点修改.

首先,此分子簇是大块晶体的一小部分. 在计算分子簇内部的电子轨道及能级时,必

须考虑所有离子的库仑长程力的影响。这种影响通常简化为在哈密顿量中增加一个残余的 Madelung 势能项。换言之简化为分子簇外的点离子模型,计算所有点离子在分子簇内部产生的晶格场的总和,就得到残余的 Madelung 势。在我们的计算中, Madelung 势中的离子有效电荷,选取与分子簇内按 Mulliken 布居数算得者的平均值一致,以保持电荷分布在分子簇内外不发生突变。这就要求 Madelung 势中的离子电荷参与自洽循环。于是,需要同时实现两个自洽,能量本征值的自洽和离子电荷自洽,实践表明,这两个自洽是能够同时达到的。

这样,在 CNDO 情形, Hartree-Fock-Roothen 方程中的 Fock 矩阵元应改写为

$$F_{\mu\mu} = -\frac{1}{2} (I_{\mu} + A_{\mu}) + \left[(P_{AA} - Z_A) - \frac{1}{2} (P_{\mu\mu} - 1) \gamma_{AA} \right. \\ \left. + \sum_{B \neq A} (P_{BB} - Z_B) \gamma_{AB} + \frac{\bar{Q} P_{\mu\mu}}{a} (c_M - c_m(\mu)) \right], \\ F_{\mu\nu} = \beta_{\mu\nu} S_{\mu\nu} - \frac{1}{2} P_{\mu\nu} \gamma_{AB}.$$

对于 INDO 的情形, Fock 矩阵元则为

$$F_{\mu\mu}^a = -\frac{1}{2} (I_{\mu} + A_{\mu}) + \left[(P_{AA} - Z_A) - \frac{1}{2} (P_{\mu\mu}^a - 1) \right] \gamma_{AA} \\ + \sum_{B \neq A} (P_{BB} - Z_B) \gamma_{AB} + \frac{\bar{Q} P_{\mu\mu}^a}{a} (c_M - c_m(\mu)), \\ F_{\mu\nu}^{(a)} = \beta_{\mu\nu} S_{\mu\nu} - P_{\mu\nu}^a \gamma_{AB},$$

式中的符号都是标准的。A, B 为原子编号指标, μ, ν 为原子轨道编号指标, I_{μ} 为电离能, A_{μ} 为电子亲和能, $P_{\mu\nu}$ 为密度矩阵, P_{AA} 为 A 原子内的电子布居数, γ_{AA} 和 γ_{AB} 为电子的库仑排斥积分, $\beta_{\mu\nu}$ 为键参数, $S_{\mu\nu}$ 为电子轨道的重叠积分, α 表示自旋取向。详情参见文献[7]。

$F_{\mu\mu}$ 中的最后一项是残余 Madelung 势能项,其中 $\bar{Q}$ 为离子的有效电荷,取分子簇内离子电荷的平均值。

$$\bar{Q} = \sum_A \frac{|Z_A - P_{AA}|}{N} \quad [A \in MC],$$

a 为离子最近邻间距, c_M 为 Madelung 常数, $c_m(\mu)$ 为 MC 内所有离子在 μ 态电子所属的那个离子(记为 A)上对 Madelung 常数的贡献

$$c_m(\mu) = \sum_{B \neq A} \pm \frac{1}{R_{AB}/a} \quad (A, B \in MC).$$

在 Madelung 常数中减去这个数量是必要的,因为 MC 内的各种相互作用能都在 Hartree-Fock-Roothen 方程中计算过。

后面将会看到,对 Madelung 项采取如上所述的处理,对于离子等效电荷的计算值,有很大的改善。

三、参数的优选

在 Fock 矩阵元 $F_{\mu\nu}$ 中,有一些参数需要半经验地确定,它们是 Slater 波函数中的

轨道参数 ζ , 电负性 $U_\mu = -\frac{1}{2}(I_\mu + A_\mu)$ 和键参数 $\beta_{\mu\nu}$ 。在分子结构的计算中, 这些参数已经标准化, 并写入 GEOMO 程序中。但它们不适用于晶体, 为此必须重新优选。

考虑到键参数 $\beta_{\mu\nu}$ 反映键能的强弱, 所以在离子晶体中大幅度地减小 $\beta_{\mu\nu}$ 之值以表示弱的共价键。同样在晶体的场合, 电离能和电子亲和能要比分子的情形小一些, 所以电负性之值也需减小。轨道参数 ζ 也需相应地变动。据此, 我们采取与实验数据直接比较, 用计算机拟合的方法, 优选了一套参数。

表 1 列出我们对 LiF 晶体选定的参数, 同时列出 GEOMO 程序中写入的参数和另外两位作者^[8,9]选定的参数, 以资比较。

表 1 LiF 晶体的优选参数

参 数	Li ⁺				F ⁻			
	GEOMO	本 文	文献[8]	文献[9]	GEOMO	本 文	文献[8]	文献[9]
ζ_{2s}	0.65	1.2	1.2	1.4	2.6	2.13	2.1	2.6
ζ_{2p}					2.6	2.05	1.75	2.07
u_{2s}	3.106	2.45	2.65		32.27	23.24	23.24	
u_{2p}					11.8	4.1	4.1	
β	-9.0	-6.5	-4.5	-3.25	-39.0	-10.8	-10.8	-39

四、结果与讨论

利用上述分子簇模型的计算方案和优选的参数, 我们计算了 LiF, NaF, LiCl, NaCl 的电子能态及有关参数。在 27 个离子组成的 LiF 分子簇中, 可算得 66 个能量本征值和 66 个本征矢。将 66 个能级按其大小顺序排列, 可得到明显的三组数据, 构成三个能带: 第一个能带由 13 个能级组成, 构成以氟原子的 2s 态为主的 s 价带; 第二个能带由 39 个能级组成, 构成以氟的 2p 态为主的价带; 第三个能带由 14 个能级组成, 构成以锂原子的 2s 态为主的导带, 通常这个带是空的。而 s 和 p 价带则被 104 个电子所填满。所得能带数据见表 2。同时列出文献 [8], [9] 的计算结果和文献 [10], [11] 提供的实验数据, 以资比较。

上述计算结果, 用一个简单的能带图表示(见图 1)。在图 1 中标出了各个能量值的大小。

从表 2 和图 1 中可以看出, 所给出的能级数据是完整的, 而且除了 s 价带宽 ΔE , 可能计算过宽以外, 其它数据都和实验结果符合很好。

至于离子的有效电荷, 表 2 中给出的 (0), (I), (II), (III) 分别为 MC 内以位于中心的 F⁻ 格位为 (0), 在 (I), (II), (III) 三个离子球面上的电荷。它们之间的不均匀性小于 3%, 是由分子簇模型的有限尺寸带来的。但其离子电荷的平均值与实验值颇为接近, 优于我们所知道的其它计算结果。

我们还计算了 LiF 晶体中 F 色心的基态能级。为此以 F 色心所在格位的原子系数为零, 捕获一个 1s 电子。由于没有引力中心, 此 s 电子的 Slater 轨道参数应选得更大, 键参

表 2 LiF 晶体的计算数据*

	本 文	实 验 ^[10,11]	文献[8]	文献[9]
s 价带宽 ΔE_s	4.193	—	—	1.5
p 价带宽 ΔE_p	4.930	4.6—6.1	6.0	5.1
导带宽 ΔE_c	6.977	—	—	4.4
禁带宽 ΔE_g	13.626	13.6	18.0	14.2
导带底 E_{F1c}	-0.364	~0.1	2.45	
价带中心- E_m^p	16.455	17.15	18.55	
s 价带中心至 p 价带顶 d	22.365	23.2		23.7
离子电荷 $\text{Li}^+(\text{I})$	0.886			0.8
$\text{Li}^+(\text{III})$	0.896			0.9
$\text{F}^-(\text{O})$	-0.912			-0.8
$\text{F}^-(\text{II})$	-0.882			-0.9
平均 $\bar{Q}$	0.888	0.915		

* 表中能量单位为 eV 电荷单位为电子电量

数更小,我们取 $\zeta_F = 2.00$, $u_F = 3.25$, $\beta_F = 0.75$, 其它关于 LiF 晶体的参数均不变. 用

INDO 程序,多重态数为 2, 算得 F 色心的基态能级位于禁带之中, 距导带底为 5.114 eV. 此值与由光谱数据导出的实验值^[12]5.4eV 相比,偏差为 5%.

计算了 NaF, NaCl, LiCl 晶体的电子态,把算得的 ΔE_p , ΔE_s 和 $\bar{Q}$ 列于表,同时列出文献[9]的结果,以及用其它方法算出的一些结果^[13],以资比较.

从以上结果可以看出我们的计算值与实验值符合很好. 当然对于 NaCl, LiCl 等晶体在参数优选方面还有改善的余地.

总之,用计算分子结构的 CNDO/INDO 程序 GEOMO 改造成计算晶体电子态的 MC 法 CNDO/INDO 程序

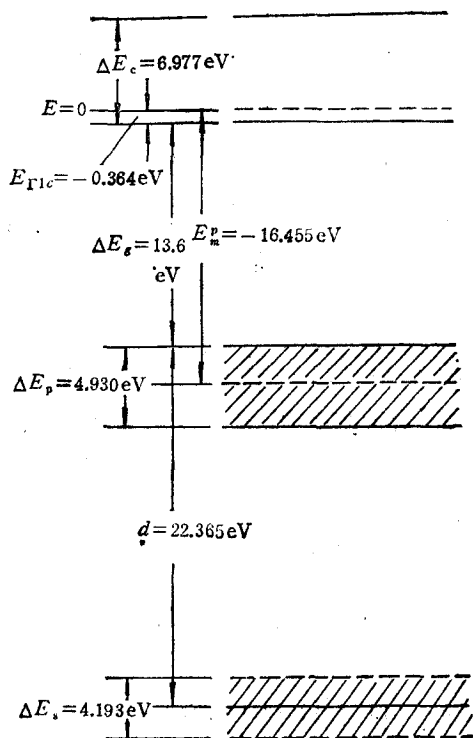


图 1 纯 LiF 晶体的电子能态简图

GEOMO/MC 是可行的,它最大可计算70个原子,260个原子轨道的分子簇. 尤其适于计算晶体点缺陷如杂质原子,各种形式的聚集态色心的能级,表面态和杂质吸附态等等. 在这些方面可能找到重要的应用.

表3 NaF, NaCl, LiCl 能带参数

	NaF		NaCl		LiCl	
	ΔE_g	ΔE_p	ΔE_g	ΔE_p	ΔE_g	ΔE_p
APW*	12.7	0.88	8.78	0.57	8.5	2.64
TB*		3.44		1.7		1.3
LCAO*	11.4	0.7				
OPW*			7.4	1.35	8.7	2.32
EPM*			8.97	1.5		
OPW/TB*	9.6	1.3				
文献[9]	12.2	5.1	8.9	4.1	10.7	4.1
本文	11.46	4.33	9.21	3.47	9.40	3.80
实验	11.5	4.9	8.97	4.1	9.4	4.5
(离子平均电荷)						
本文	0.916		0.968		0.952	
文献[9]	1.0		1.4		1.1	
实验**	0.946		0.935		0.903	

* 见文献[13], **见文献[11]

本文的计算工作是在南开大学 M-160S 计算机上进行的。对南开大学计算中心表示衷心感谢。

参 考 文 献

- [1] R. Hayns, *J. Phys. C*, 5(1972), 15.
- [2] W. Merzel *et al.*, *J. Chem. Phys.*, 63(1975), 4708.
- [3] A. H. Harker *et al.*, *J. Phys. C*, 12(1979), 2487.
- [4] R. A. Evarestov *et al.*, *Phys. Stat. Sol. (b)*, 93(1979), 469.
- [5] A. N. Ermoshkin *et al.*, *Phys. Stat. Sol. (b)*, 103(1981), 581.
- [6] P. V. Smith *et al.*, *J. Phys. C*, 18(1985), 3157.
- [7] J. A. Pople, 分子轨道近似方法理论, 江元生译, 科学出版社, (1976).
- [8] A. L. Shluger *et al.*, *Phys. Stat. Sol. (b)*, 108(1981), 673.
- [9] M. Matos *et al.*, *Solid State Comm.*, 48(1983), 961.
- [10] R. T. Poole *et al.*, *Phys. Rev.*, 11(1975), 5179.
- [11] R. K. Watts Point defects in Crystals, (1977), p. 273.
- [12] M. I. Petrashen *et al.*, *Phys. Stat Sol.*, 40(1970), 433.
- [13] R. T. Poole *et al.*, *Phys. Rev.*, 11(1975), 5179.

CALCULATION OF ELECTRONIC STATES IN IONIC CRYSTALS USING SEMI-EMPIRICAL CNDO/INDO METHOD

CUI LI-JING WAN LIANG-QENG

(Department of Physics, Tianjin University)

LIU JING-JIANG

(Department of Chemistry, Nankai University, Tianjin)

ABSTRACT

In this paper, we report the calculation of electronic states in ionic crystals in the framework of molecular cluster model. A conventional CNDO/INDO program for the calculation of molecular structure was revised to meet the requirements of calculation for electronic states of ionic crystals.

The electronic states of crystals LiF, NaF, LiCl, NaCl were calculated. Width of valence band, band gap, effective ionic charge and the position of ground state level of F-center in LiF were obtained. A comparison between our results and that proposed by other authors and experimental data has been made. Our results agree fairly good with experimental data.