

На правах рукописи



Филиппов Даниил Игоревич

**Разработка методов расчета эффективных характеристик
кристаллов и их применение к исследованию электронной
структуры азидов металлов**

Специальность 02.00.04 — Физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Кемерово — 2019

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Кемеровский государственный университет» на кафедре теоретической физики

Научный руководитель: **Гордиенко Алексей Болеславович**
доктор физико-математических наук, профессор,
ФГБОУ ВО «Кемеровский государственный университет», профессор кафедры теоретической физики

Официальные оппоненты: **Полетаев Геннадий Михайлович**
доктор физико-математических наук, профессор,
ФГБОУ ВО «Алтайский государственный технический университет им. И. И. Ползунова», заведующий кафедрой высшей математики и математического моделирования

Дугинов Евгений Владимирович
кандидат физико-математических наук, доцент,
ФГБОУ ВО «Кузбасская государственная сельскохозяйственная академия», заведующий кафедрой математики, физики и информационных технологий

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт неорганической химии им. А. В. Николаева» Сибирского отделения Российской академии наук (ИНХ СО РАН, г. Новосибирск)

Защита диссертации состоится 20 декабря 2019 г. на заседании диссертационного совета Д 212.088.03 при ФГБОУ ВО «Кемеровский государственный университет» по адресу: 650000, г. Кемерово, ул. Красная, 6.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Кемеровского государственного университета и на сайте http://d03.kemsu.ru/pages/d03_dis_new

Автореферат разослан _____ 2019 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета Д 212.088.03,
доктор физико-математических наук, профессор



А. Г. Кречетов

Общая характеристика работы

Актуальность работы. Неорганические азиды металлов (общая формула $Me(N_3)_n$) в основном используются в качестве энергетических материалов, что обусловлено их способностью к быстропотекающему (взрывному) разложению с выделением большого количества газообразного азота. Для понимания процессов, приводящих к реакции быстрого разложения, необходимо всестороннее исследование электронной структуры основного и возбужденного состояния, а также отклика системы на внешние возмущения, что для сложных структурных модификаций азидов металлов представляет собой непростую задачу.

Исследование электронной структуры азидов тяжелых металлов экспериментальными методами затруднено светочувствительностью и взрывоопасностью соединений, а теоретическое исследование требует значительных вычислительных ресурсов. Несмотря на большой практический интерес к данным соединениям, многие из них остаются малоизученными, а по некоторым из них данные об электронной структуре отсутствуют вовсе. По этой причине теоретическое исследование электронной структуры сложных азидов остается актуальной задачей.

Особое внимание в последние годы уделяется исследованию физико-химических процессов, протекающих в энергетических материалах в условиях внешних воздействий; в частности — при наложении на кристалл однородного электрического поля. Данный интерес обусловлен возможностью бесконтактной инициации как быстропотекающих процессов (горение и детонация), так и медленного разложения данных веществ. Одним из подходов к пониманию природы данных процессов в присутствии внешнего электрического поля является теоретическое исследование диэлектрических свойств исследуемых объектов, в том числе в направлении вычисления отклика. По этим причинам дальнейшие исследования в данной области являются актуальными и в настоящее время.

Решение данной задачи основывается на точном вычислении производных полной энергии системы, что требует применения высокоэффективных методов при рассмотрении сложных соединений. В рамках настоящей работы разрабатывались подходы к вычислению аналитических производных зонного спектра и отклика на возмущения внешнего электрического поля с использованием базиса псевдоатомных орбиталей (ПАО).

Аналитические вторые производные от одноэлектронных энергий по компонентам волнового вектора позволяют при относительно небольших вычис-

лительных затратах получать оценки эффективной массы электронов и положительных дырок, а вычисление отклика многоэлектронной системы на внешнее однородное электрическое поле открывает прямой доступ к теоретическому описанию диэлектрических, пьезоэлектрических и сегнетоэлектрических свойств исследуемых объектов.

Целью работы является развитие методов вычисления функций отклика многоэлектронных периодических систем и основанное на нем систематическое исследование электронных свойств сложных структурных типов азидов металлов.

Задачи диссертационной работы:

- 1) на основе метода расчета электронной структуры кристаллов с использованием базиса локализованных псевдоатомных функций разработать и реализовать схему вычисления аналитических производных одночастичных функций и энергий по компонентам волнового вектора до второго порядка включительно;
- 2) разработать и реализовать на этой основе схему вычисления отклика на внешнее, однородное электрическое поле в рамках теории возмущений для функционала плотности, включая расчет тензоров высокочастотной диэлектрической проницаемости и динамических зарядов Борна;
- 3) в рамках единого подхода провести систематическое исследование электронной структуры для ряда азидов двухвалентных металлов, включая анализ особенностей зонной структуры, состава атомных состояний, значений эффективных масс электронов и дырок, характеристик химической связи, в том числе с использованием новых форм для обменно-корреляционных потенциалов;
- 4) для ряда азидов двухвалентных металлов выполнить расчеты отклика на внешнее электрическое поле, получить количественные и качественные оценки для диэлектрических параметров, эффективных зарядов и влияния поля на структуру химической связи в исследуемых ионно-молекулярных кристаллах.

Научная новизна. В настоящей работе впервые:

- 1) для метода расчета электронной структуры с использованием базиса численных псевдоатомных орбиталей разработана и реализована общая схема вычисления отклика многоэлектронных, периодических систем для различных типов возмущений, включая изменение волнового вектора и наложение внешнего, однородного электрического поля;
- 2) получены формулы для вычисления тензоров высокочастотной диэлектрической проницаемости и динамических зарядов Борна на основе вычисле-

ния отклика на внешнее, однородное электрическое поле в рамках теории возмущений для функционала плотности с учетом неполноты и неортогональности базиса псевдоатомных орбиталей;

- 3) для ряда азидов двухвалентных металлов выполнены систематические исследования и установлены общие закономерности электронной структуры и особенностей химической связи;
- 4) для группы азидов металлов получены оценки значений эффективных масс электронов и положительных дырок, диэлектрических констант и динамических зарядов;
- 5) на основе карт отклика электронной плотности исследовано влияние электрического поля на структуру химической связи в одновалентных и двухвалентных азидах металлов.

Защищаемые положения.

- 1) схема вычисления аналитических производных по компонентам волнового вектора с учетом неполноты и неортогональности базиса локализованных псевдоатомных функций, имеющая высокую степень численной точности и стабильности и позволяющая получать хорошие оценки для величин эффективных масс электронов и дырок;
- 2) схема вычисления отклика многоэлектронных периодических систем на внешнее однородное электрическое поле, формулы для расчета тензоров высокочастотной диэлектрической проницаемости и динамических зарядов Борна для базиса псевдоатомных функций;
- 3) электронная структура азидов двухвалентных металлов имеет квазимолекулярный характер, определяемый электронным строением аниона N_3^- , на который в азидах кадмия, свинца и ртути накладывается эффект гибридизации с участием состояний катиона, что приводит к появлению заметной ковалентной составляющей химической связи;
- 4) картина перераспределения заряда в области локализации избыточного электрона, а также связи N—N молекулярного аниона при наложении внешнего однородного электрического поля, в совокупности с заметным отличием динамических зарядов от номинальных, указывают на смешанный ионно-ковалентный характер химической связи в азидах металлов.

Научная значимость.

- 1) разработан оригинальный вариант реализации вычислений в рамках теории возмущений для функционала плотности, использующих неполный и неортогональный базис;
- 2) получен ряд новых результатов, позволяющих детализировать общие представления об электронной структуре, характере и особенностях химиче-

ской связи азидов двухвалентных металлов.

Практическая значимость.

- 1) предложенные в работе методы и подходы реализованы в общем виде как составная часть компьютерной программы для расчета электронной структуры и соответствующих характеристик периодических систем;
- 2) полученные оценки величин эффективных масс электронов и дырок, ширины запрещенной зоны, диэлектрической проницаемости и динамических зарядов могут быть использованы для уточнения существующих и построения новых моделей химических процессов, протекающих в азидах металлов, в том числе под действием внешних полей.

Достоверность результатов исследования. Достоверность теоретических результатов и выводов определяется использованием в качестве основы для дальнейшего развития и обобщения надежных и хорошо зарекомендовавших себя методов, применяемых в квантовой химии, теории твердого тела, специальных разделах высшей математики, а также значительным объемом выполненных контрольных расчетов; результаты, полученные в прикладной части работы находятся в хорошем качественном и количественном согласии с имеющимися экспериментальными данными.

Личный вклад автора. Личный вклад автора состоит в усовершенствовании и реализации методов расчета, подготовке и проведении расчетов и последующей обработке результатов для всех рассматриваемых в данной работе соединений. Обсуждение и анализ полученных результатов осуществлялись совместно с научным руководителем.

Апробация работы. Результаты работы были представлены на следующих конференциях: XXII Всероссийская научная конференция студентов-физиков и молодых ученых (ВНКСФ-22, Ростов-на-Дону, 2016); X Всероссийская научная конференция молодых ученых «Наука. Технологии. Инновации» (НТИ-2016, Новосибирск, 2016); Международная научная конференция «Актуальные проблемы физики твердого тела» (ФТТ-2016, Минск, 2016); VI Международная молодежная научная школа-конференция (Москва, 2017); XXIII Всероссийская научная конференция студентов-физиков и молодых ученых (ВНКСФ-23, Екатеринбург, 2017); XVII Всероссийская школа-семинар по проблемам физики конденсированного состояния вещества (СПФКС-18, Екатеринбург, 2017); XXIV Всероссийская научная конференция студентов-физиков и молодых ученых (ВНКСФ-24, Томск, 2018); Международная научная конференция «Актуальные проблемы физики твердого тела» (ФТТ-2018, Минск, 2018); XXV Всероссийская научная конференция студентов-физиков и молодых ученых (ВНКСФ-25, Симферополь – Севастополь, 2019);

Публикации. Всего по теме диссертации опубликовано 15 научных работ, в том числе, 4 статьи в журналах, рекомендованных ВАК для публикации основных научных результатов диссертации.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, 5 глав и раздела «Заключение и выводы». Общий объем работы составляет 142 с., включает 59 иллюстраций, 28 таблиц и список использованных источников из 147 наименований.

Работа выполнена при поддержке госзадания № 3.1235.2014/К (проектная часть) «Моделирование электронных и колебательных спектров, физических свойств сложных полупроводниковых и диэлектрических кристаллов, включая энергетические материалы, суперионные соединения и тепловыделяющие элементы ядерных реакторов».

Основное содержание работы

Во введении обоснована актуальность темы работы, сформулированы цель и задачи исследования, новизна, научная и практическая значимость, защищаемые положения.

В первой главе приведено описание теоретических методов исследования электронной структуры. Рассмотрены общие подходы к решению многоэлектронных задач, уравнения Хартри-Фока, основы теории функционала плотности (DFT), приближения, применяемые для вычисления обменно-корреляционной энергии, а также различные подходы к выбору базисных функций, включая базис РАО.

Во второй главе рассматривается дифференцирование по компонентам волнового вектора в расчетах электронной структуры кристаллов. Кристаллическая волновая функция в базисе РАО записывается в следующей форме:

$$\psi_{nk}(\mathbf{r}) = \sum_{\mu} C_{\mu nk} \chi_{\mu k}(\mathbf{r}), \quad (1)$$

$$\chi_{\mu k}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\mathbf{a}} e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{a} + \mathbf{t}_{\mu})} \chi_{\mu}^{\text{РАО}}(\mathbf{r} - \mathbf{a} - \mathbf{t}_{\mu}), \quad (2)$$

где Ω — объем кристалла, а вектор $\mathbf{t}_{\mu}$ задает положение атомов внутри элементарной ячейки. Вследствие того, что данный базис является неортогональным и неполным, выражение для аналитических производных, которое следует из теоремы Геллмана-Фейнмана, становится неприменимым. В настоящей работе для вычисления последних были получены соответствующие расчетные формулы. Выражение для производных первого порядка можно получить путем

прямого дифференцирования обобщенной задачи на собственные значения

$$\sum_i \left[H_{ijk} - E_{nk} S_{ijk} \right] C_{jnk} = 0, \quad (3)$$

$$E_{nk}^{(k_\alpha)} = \sum_{i,j} C_{ink}^* \left[H_{ijk}^{(k_\alpha)} - E_{nk} S_{ijk}^{(k_\alpha)} \right] C_{jnk}, \quad (4)$$

где H_{ijk} и S_{ijk} — матрицы гамильтониана и перекрытия.

Вычисление вторых производных осложняется зависимостью коэффициентов C от k . Используя параметризацию собственных векторов согласно работе [1] и дифференцируя выражение (3), получим

$$\left[\mathcal{H}_{mn}^{(k_\alpha)} - E_{nk} S_{mn}^{(k_\alpha)} \right] + [E_{mk} - E_{nk}] U_{mn}^{(k_\alpha)} = E_{nk}^{(k_\alpha)} \delta_{mn}, \quad (5)$$

откуда для $m = n$ следует (4), а для $m \neq n$:

$$U_{mn}^{(k_\alpha)} = \frac{\mathcal{H}_{mn}^{(k_\alpha)} - E_{nk} S_{mn}^{(k_\alpha)}}{E_{nk} - E_{mk}}, \quad U_{nn}^{(k_\alpha)} = -\frac{1}{2} S_{nn}^{(k_\alpha)}, \quad (6)$$

где введены обозначения

$$\mathcal{H}_{mn}^{(k_\alpha)} = c_{im}^* H_{ij}^{(k_\alpha)} c_{jn}, \quad S_{mn}^{(k_\alpha)} = c_{im}^* S_{ij}^{(k_\alpha)} c_{jn}. \quad (7)$$

С учетом (6) для вторых производных получим:

$$\begin{aligned} E_{nk}^{(k_\alpha, k_\beta)} = & \left[\mathcal{H}_{nn}^{(k_\beta, k_\alpha)} - E_{nk} S_{nn}^{(k_\beta, k_\alpha)} \right] - E_{nk}^{(k_\beta)} S_{nn}^{(k_\alpha)} - E_{nk}^{(k_\alpha)} S_{nn}^{(k_\beta)} + \\ & + 2 \operatorname{Re} \sum_{l \neq n} \frac{\left[\mathcal{H}_{nl}^{(k_\alpha)} - E_{nk} S_{nl}^{(k_\alpha)} \right] \left[\mathcal{H}_{ln}^{(k_\beta)} - E_{nk} S_{ln}^{(k_\beta)} \right]}{E_{nk} - E_{lk}} = \left(m_{\alpha\beta}^* \right)^{-1}, \quad (8) \end{aligned}$$

В силу отсутствия в литературе расчетных данных по эффективным массам для большинства азидов металлов, для проверки достоверности полученных результатов в настоящей работе были проведены вычисления в программе Abinit с использованием базиса плоских волн (PW) и тех же начальных параметров, что и для реализованной схемы, использующей базис PAO.

В таблице 1 представлены полученные значения эффективных масс тяжелых электронов для семи различных кристаллов, в сравнении с результатами работ других авторов и доступными экспериментальными значениями. Видно, что для большинства соединений данные значения находятся в хорошем согласии с результатами других теоретических вычислений и в приемлемом согласии с экспериментом.

Таблица 1 — Эффективные массы тяжелых электронов, вычисленные в локальном минимуме зоны проводимости.

	Настоящая работа				$ m_e^{*теор.}/m_0 $		$ m_e^{*эксп.}/m_0 $
	$ m_e^{*LDA}/m_0 $		$ m_e^{*GGA}/m_0 $				
	$\parallel$	$\perp$	$\parallel$	$\perp$	$\parallel$	$\perp$	
Si	1,27	0,21	1,02	0,22	0,96	0,19 ^[2]	0,92 $\parallel$; 0,19 $\perp$ ^[3]
C	0,66	0,84	0,56	0,75	1,30	0,25 ^[4]	1,40 $\parallel$; 0,36 $\perp$ ^[5]
GaAs	0,05	—	0,04	—	0,03 ^[6]	—	0,067 ^[7]
AlAs	0,10	—	0,11	—	0,14 ^[8]	—	0,124 ^[9]
CdO	0,10	—	0,23	—	0,35 ^[10]	—	0,20 ^[10]
TiO ₂	0,47	0,96	3,08	0,41	3,36	0,42 ^[11]	
C-AgInS ₂	0,07	0,08	0,17	0,18	0,13	0,15 ^[12]	

Исключение составляет кристалл TiO₂, для которого различия значений продольной и поперечной эффективных масс тяжелых электронов более заметны, что можно связать с особенностью потенциала Бекке-Джонсона.

В третьей главе предложен самосогласованный метод расчета отклика системы на внешнее электрическое поле с базисом локализованных функций и приведены результаты его применения к простым и хорошо изученным кристаллам для оценки точности вычислений.

При наложении внешнего электрического поля напряженности $\mathcal{E}$ на кристалл, гамильтониан принимает вид $\hat{H} = \hat{H}^{(0)} + x_\alpha \mathcal{E}_\alpha$, и тогда величины, входящие в (7), с учетом независимости кинетической энергии, потенциала электрон-ионного взаимодействия, а также базисных функций от возмущения будут вычисляться как

$$\mathcal{H}_{mn}^{(\mathcal{E}_\alpha)} = \sum_{i,j} C_{imk}^* V_{Hxc,ij}^{(\mathcal{E}_\alpha)} C_{jnk} + \langle u_{mk} | x_\alpha | u_{nk} \rangle, \quad \mathcal{S}_{mn}^{(\mathcal{E}_\alpha)} = 0, \quad (9)$$

где

$$V_{Hxc,ij}^{(\mathcal{E}_\alpha)} = \langle \chi_{ik} | \int \frac{\rho^{(\mathcal{E}_\alpha)}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + \frac{dV_{xc}(\rho; \mathbf{r})}{d\rho} \rho^{(\mathcal{E}_\alpha)}(\mathbf{r}) | \chi_{jk} \rangle, \quad (10)$$

и отклик плотности

$$\rho^{(\mathcal{E}_\alpha)}(\mathbf{r}) = \frac{2}{N_k} \text{Re} \sum_{nk} f_{nk} u_{nk}^*(\mathbf{r}) u_{nk}^{(\mathcal{E}_\alpha)}(\mathbf{r}). \quad (11)$$

Тензор высокочастотной диэлектрической проницаемости, может быть вычис-

лен как вторая производная полной энергии кристалла по компонентам напряженности электрического поля:

$$\varepsilon_{\alpha\beta}^{\infty} = \delta_{\alpha\beta} - \frac{8\pi i}{\Omega_0 N_k} \sum_{nk} f_{nk} \langle u_{nk}^{(\varepsilon_{\alpha})} | u_{nk}^{(k_{\beta})} \rangle. \quad (12)$$

где Ω_0 — объем элементарной ячейки кристалла.

Динамические заряды можно определить как коэффициент пропорциональности между изменением силы в направлении α , действующей на атом a при наложении на кристалл внешнего однородного электрического поля в направлении β . Тогда, исходя из выражения для электронного вклада в силу, действующую на атом a

$$\begin{aligned} F_{a,\alpha}^{(el)} = & \frac{2}{N_k} \sum_{nk} f_{nk} \sum_{i,j} C_{ink}^* \langle \chi_{ik}^{(a\alpha)} | \hat{H} - E_{nk} | \chi_{jk} \rangle C_{jnk} + \\ & + \frac{1}{N_k} \sum_{nk} f_{nk} \sum_{i,j} C_{ink}^* \langle \chi_{ik} | V_{i-e}^{(a\alpha)} | \chi_{jk} \rangle C_{jnk}, \end{aligned} \quad (13)$$

можно получить для экранирующей части эффективного заряда

$$\begin{aligned} Z_{a,\alpha\beta}^{*(el)} = & \frac{2}{N_k} \sum_{nk} f_{nk} \sum_{i,j} C_{ink}^* \langle \chi_{ik}^{(a\alpha)} | H_{ij}^{[a\alpha]} - E_{nk} S_{ij}^{[a\alpha]} + H_{ji}^{*[a\alpha]} - \\ & - E_{nk} S_{ji}^{*[a\alpha]} + V_{i-e,ij}^{(a\alpha)} \rangle C_{jnk} + C_{ink}^* \langle V_{Hxc,ij}^{(\varepsilon_{\beta})[a\alpha]} - E_{nk}^{(\varepsilon_{\beta})} S_{ij}^{[a\alpha]} \rangle C_{jnk} + \\ & + \frac{2i}{N_k} \sum_{nk} f_{nk} \sum_i C_{ink}^* \langle \chi'_{ik}^{(a\alpha)} | u_{nk}^{(k_{\alpha})} \rangle, \end{aligned} \quad (14)$$

где χ'_{ik} — периодическая часть χ_{ik} , а также обозначено

$$\{\dots\}_{ij}^{[a\alpha]} = \langle \chi_{ik}^{(a\alpha)} | \dots | \chi_{jk} \rangle. \quad (15)$$

Изложенный метод расчета был реализован в той же программе, которая использовалась для вычислений эффективных масс электронов и дырок в предыдущей главе. На рис. 1 наглядно представлены рассчитанные значения ε^{∞} кубических кристаллов, для которых собственные значения диэлектрического тензора $\varepsilon_{\alpha\beta}^{\infty}$ равны между собой. Видно, что полученные значения ε^{∞} находятся в приемлемом согласии с экспериментальными, и в то же время достаточно хорошо согласуются для различных расчетных схем. Наблюдаемые расхождения с экспериментом можно объяснить известной особенностью LDA-приближения, занижающего ширину запрещенной зоны.

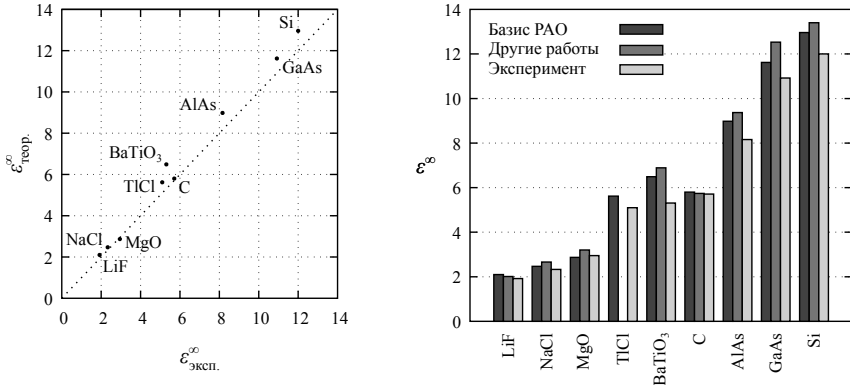


Рисунок 1 — Отклонение значений ϵ^{∞} настоящей работы от экспериментальных значений и значений для других расчетных схем.

В четвертой главе приведены результаты расчетов электронной структуры азидов металлов. В качестве объектов исследования были выбраны две группы азидов двухвалентных металлов, включающие в себя азиды щелочно-земельных металлов $\text{Ba}(\text{N}_3)_2$, $\text{Ca}(\text{N}_3)_2$ и $\text{Sr}(\text{N}_3)_2$ и азиды тяжелых металлов $\text{Cd}(\text{N}_3)_2$, $\alpha\text{-Pb}(\text{N}_3)_2$ и $\alpha\text{-Hg}(\text{N}_3)_2$, при этом азиды кальция и кадмия рассмотрены впервые.

На рис. 2 приведены зонные спектры и распределения полной и парциальной плотности состояний кристалла $\alpha\text{-Pb}(\text{N}_3)_2$. В интервале от $-9,66$ эВ до $-8,64$ эВ располагается группа из 12 зон, имеющая смешанный характер, и обусловленная как s -состояниями атомов свинца, так и sp -состояниями азота. В области от -8 эВ до -3 эВ располагается наиболее сложная группа из 96 зон (с шириной в $3,93$ эВ для GGA приближения и $5,32$ эВ для LDA), которая обусловлена преимущественно $1\pi_u 4\sigma_g 3\sigma_u$ состояниями аниона. Самая верхняя группа из 48 зон с шириной в $1,69$ эВ (GGA) обусловлена $1\pi_g$ состояниями N_3^- . Дно зоны проводимости имеет смешанный катион-анионный характер, с основными вкладами от p -состояний азота, которые в GGA приближении отделяются от вышестоящих зон свободных состояний интервалом в $2,63$ эВ. Значение ширины запрещенной зоны составило $E_g = 2,21$ эВ для LDA приближения и $E_g = 2,88$ эВ для GGA (экспериментальное значение при комнатной температуре оценивается в 4 эВ [13]). Значение ширины запрещенной зоны для GGA приближения находится в хорошем согласии с результатом теоретической работы [14] ($E_g = 2,61$ эВ).

В таблице 2 приведены оценки эффективных масс тяжелых электронов для

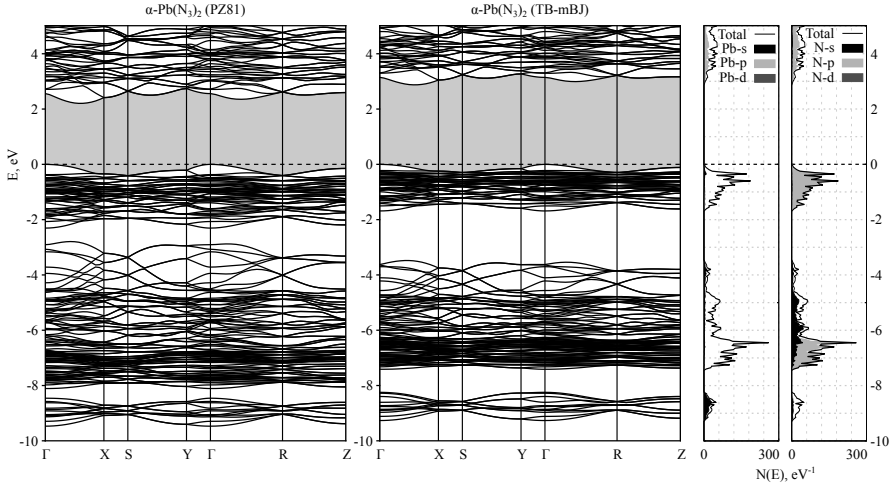


Рисунок 2 — Зонная структура в приближении LDA (потенциал PZ, слева) и GGA (потенциал mBJ, справа) и плотность состояний $\alpha\text{-Pb}(\text{N}_3)_2$ (потенциал mBJ). Зоны молекулярного остова не показаны.

Таблица 2 — Эффективные массы тяжелых электронов для азидов одновалентных металлов, полученные с использованием базиса PAO и базиса плоских волн.

LDA		Электроны		
		m_{100}^*	m_{010}^*	m_{001}^*
LiN_3	PAO	0.581	1.791	3.907
	PW	0.807	1.485	4.944
$\alpha\text{-NaN}_3$	PAO	0.459	1.703	2.306
	PW	0.471	1.535	2.203
KN_3	PAO	1.159	1.159	0.874
	PW	0.872	0.872	2.051
TiN_3	PAO	0.402	0.402	0.285
	PW	0.528	0.528	0.275
$LT\text{-AgN}_3$	PAO	1.252	0.307	1.979
	PW	1.363	0.428	1.285

пяти азидов одновалентных металлов. Видно, что для большинства соединений полученные результаты хорошо согласуются для двух различных расчет-

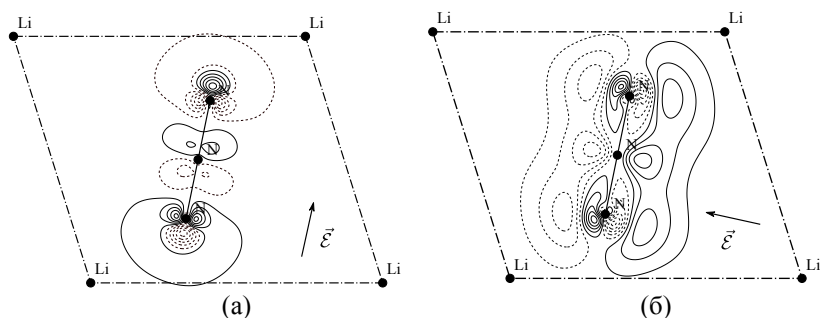


Рисунок 3 — Отклик электронной плотности для кристалла LiN_3 в плоскости, содержащей N_3^- : (а) — вектор возмущения $\vec{\mathcal{E}}$ направлен вдоль аниона; (б) — вектор $\vec{\mathcal{E}}$ направлен перпендикулярно аниону. Сплошные линии соответствуют положительному значению производной $\rho^{(\mathcal{E}\alpha)}(\mathbf{r})$, пунктирные — отрицательному.

ных схем — расхождение значений эффективных масс от расчета, использующего базис плоских волн, составляет порядка 10–15%.

В пятой главе представлены результаты расчетов функций отклика на внешнее электрическое поле для азидов одновалентных и двухвалентных металлов, с использованием метода, описанного в третьей главе. На рис. 3 приведены изображения отклика электронной плотности кристалла LiN_3 для случаев, когда возмущение электрического поля направлено вдоль молекулярного аниона N_3^- и перпендикулярно ему. Видно, что если в первом случае значительная поляризация происходит только в окрестности концевых атомов азота, то во втором изменения электронной плотности происходят вокруг всего молекулярного аниона. Возникающие вокруг N_3 диполи ориентируются параллельно прикладываемому полю, что служит подтверждением преобладающего ионного характера химической связи. Для азидов двухвалентных металлов, как видно из рассмотрения рис. 4, картина отклика электронной плотности существенно усложняется, в силу наличия у данных кристаллов слабой ковалентной составляющей химической связи между атомами катиона и N_3^- . При наложении внешнего электрического поля у этих соединений образуется сложная дипольная структура, а индуцированный в окрестности концевых атомов молекулярного аниона заряд в некоторой степени отражает форму катион-анионной связи кристалла. В табл. 3 представлены вычисленные значения эффективных зарядов Борна $Z_{a,\alpha\beta}^*$ для азиды кальция (N1 соответствует центральному атому азота, N2 — концевым). Как и в случае диэлектрического тензора, данные величины находятся в очень хорошем согласии для двух различных расчетных

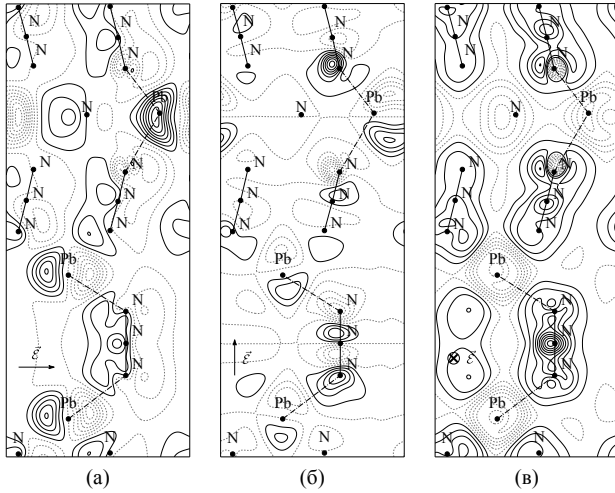


Рисунок 4 — Отклик электронной плотности для кристалла $\alpha\text{-Pb}(\text{N}_3)_2$ в плоскости $(00\bar{1})$: (а) — $\vec{\varepsilon} \uparrow \uparrow \vec{x}$, (б) — $\vec{\varepsilon} \uparrow \uparrow \vec{y}$, (в) — $\vec{\varepsilon} \uparrow \uparrow \vec{z}$. Сплошные линии соответствуют положительному значению производной $\rho^{(\varepsilon_\alpha)}(\mathbf{r})$, пунктирные — отрицательному.

схем. Динамические заряды являются фундаментальной характеристикой при изучении динамики решетки кристаллов, и также по ним можно судить о степени ионности или ковалентности химической связи соединения. Поскольку полученные диагональные компоненты зарядов на катионе для рассматриваемых объектов проявляют анизотропию и довольно существенно отличаются от номинального заряда катиона Me^{2+} , то можно сделать вывод о наличии смешанного ионно-ковалентного характера связи $\text{Me}-\text{N}$, что подтверждается рассчитанными картами электронной плотности и зонной структурой.

Таблица 3 — Значения эффективных зарядов Борна для кристалла $\text{Ca}(\text{N}_3)_2$.

		Базис PAO	Базис PW
$\text{Ca}(\text{N}_3)_2$	$Z_{\text{Ca},\alpha\beta}^*$	$\begin{pmatrix} 2.30 & 0.00 & 0.00 \\ 0.00 & 2.94 & 0.00 \\ 0.00 & 0.00 & 3.45 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 2.29 & 0.00 & 0.00 \\ 0.00 & 2.93 & 0.00 \\ 0.00 & 0.00 & 3.44 \end{pmatrix}$
	$Z_{\text{N}1,\alpha\beta}^*$	$\begin{pmatrix} -0.51 & \mp 0.17 & \pm 0.03 \\ \mp 0.12 & -1.38 & \pm 0.98 \\ \mp 0.14 & \pm 0.95 & -1.80 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -0.54 & \mp 0.16 & \pm 0.04 \\ \mp 0.11 & -1.44 & \pm 1.02 \\ \mp 0.14 & \pm 0.98 & -1.88 \end{pmatrix}$
	$Z_{\text{N}2,\alpha\beta}^*$	$\begin{pmatrix} -0.13 & 0.00 & 0.00 \\ 0.00 & 1.29 & \mp 1.66 \\ 0.00 & \mp 1.48 & 1.88 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -0.06 & 0.00 & 0.00 \\ 0.00 & 1.42 & \mp 1.74 \\ 0.00 & \mp 1.56 & 2.04 \end{pmatrix}$

В заключении сформулированы основные результаты и выводы диссертационной работы, обозначены перспективы дальнейшей разработки темы.

Основные результаты и выводы

- 1) для базиса псевдоатомных функций разработана и реализована схема вычисления аналитических производных по компонентам волнового вектора, позволяющая вычислять градиенты одноэлектронных энергий и эффективные массы электронов и дырок в произвольной точке зоны Бриллюэна;
 - 2) для ряда соединений выполнены расчеты эффективных масс электронов и дырок, показывающие хорошую степень точности вычислений и согласие с экспериментальными данными;
 - 3) разработана и реализована практическая схема расчетов отклика периодических систем на внешнее, однородное электрическое поле в рамках теории возмущений для функционала плотности и с использованием базиса псевдоатомных функций, включая обобщенные для этого случая формулы и вычисление тензоров высокочастотной диэлектрической проницаемости и динамических зарядов Борна;
 - 4) на основе анализа результатов, выполненных с использованием реализованного подхода для различных по структуре и характеру химической связи соединений, показано, что точность вычислений составляет порядка 10% в сравнении с экспериментальными данными;
 - 5) исследована электронная структура группы азидов двухвалентных металлов, в том числе впервые для азидов кальция и кадмия. Получены
 - зонные структуры, спектры полной и проектированной плотности состояний;
 - карты распределений электронной плотности в различных кристаллографических плоскостях;
 - оценки ширины запрещенной с использованием двух форм обменно-корреляционных потенциалов;
 - оценки значений эффективных масс электронов и дырок для азидов свинца;
- Показано, что
- зонные структуры сохраняют квазимолекулярный характер, обусловленный электронным строением аниона N_3^- ;
 - для азидов кадмия, свинца и ртути характерны эффекты гибридизации состояний катиона и аниона, что приводит к усилению ковалентной составляющей химической связи;
 - значения ширины запрещенной зоны систематически уменьшаются в

- ряду азидов с увеличением атомного номера катиона, что коррелирует с ростом реакционной способности данных соединений;
- распределение заряда характеризуется значительной концентрацией на молекулярном анионе, но имеет характерные особенности в форме перекрывания электронных облаков, что указывает на составной, ионно-ковалентный характер связи в $\text{Me}^{2+}(\text{N}_3)_2$;
- 6) для группы азидов металлов выполнены расчеты функций отклика на внешнее, однородное электрическое поле. Получены
- тензоры высокочастотной диэлектрической проницаемости;
 - тензоры динамических зарядов Борна;
 - карты распределений отклика электронной плотности;
- Показано, что
- динамические заряды заметно отличаются от номинальных, что позволяет сделать вывод о смешанном ионно-ковалентном характере связи $\text{Me}-\text{N}$;
 - под действием электрического поля происходит искажение электронного заряда на молекулярном анионе с образованием составных дипольных структур.

Список публикаций по теме диссертации

Статьи в журналах из перечня ВАК:

- 1) Гордиенко А. Б., Филиппов Д. И. Электронная структура азидов двухвалентных металлов // Изв. вузов. Физ. — Томск, 2016. — Деп. в ВИНТИ РАН 08.09.2016 № 127-B2016.
- 2) Гордиенко А. Б., Филиппов Д. И. Электронная структура и ее дифференциальные характеристики для кристаллов $OR\text{-AgInS}_2$ и TiO_2 // Физ. тв. тела. — 2018. — Т. **60**, № 5. — С. 857–863.
*Gordienko A. B., Filippov D. I. Electronic Structure of $OR\text{-AgInS}_2$ and TiO_2 Crystals and Its Differential Characteristics // Phys. Solid State. — 2018. — May. — Vol. **60**, 5. — P. 858–864.*
- 3) Гордиенко А. Б., Филиппов Д. И. Электронная структура и диэлектрические свойства азидов $\text{Ca}(\text{N}_3)_2$ и $\text{Sr}(\text{N}_3)_2$ // Журн. структ. хим. — 2019. — Т. **60**, № 4. — С. 535–543.
*Filippov D. I., Gordienko A. B. Electronic Structure and Dielectric Properties of Azides $\text{Ca}(\text{N}_3)_2$ and $\text{Sr}(\text{N}_3)_2$ // J. Struct. Chem. — 2019. — Vol. **60**, 4. — P. 509–517.*

- 4) *Гордиенко А. Б., Филиппов Д. И.* Отклик на однородное электрическое поле в расчетах электронной структуры кристаллов с базисом локализованных орбиталей // Физ. тв. тела. — 2019. — Т. **61**, № 6. — С. 1065–1071.

Gordienko A. B., Filippov D. I. The Response to a Uniform Electric Field in Calculating the Electronic Structure of Crystals with a Basis of Localized Orbitals // Phys. Solid State. — 2019. — Vol. **61**, 6. — P. 987–993.

Основные статьи в других изданиях:

- 1) *Gordienko A. B., Filippov D. I.* Electronic structure of divalent metal azides // Science Evolution. — 2017. — Vol. **2**, 1. — P. 3–10.
- 2) *Филиппов Д. И., Гордиенко А. Б.* Дифференцирование по компонентам волнового вектора в расчетах электронной структуры кристаллов // Сб. тез., материалы VI Междунар. молодежной науч. школы-конф., 17–21 апреля 2017 г.: Тез. докладов. Ч. 1. — М. : НИЯУ МИФИ, 2017. — С. 316–317.
- 3) *Филиппов Д. И., Гордиенко А. Б.* Вычисление отклика на внешнее однородное электрическое поле с использованием базиса локализованных псевдоатомных орбиталей // Сб. тез., материалы XVIII Всерос. школы-семинара по проблемам физ. конденсированного состояния вещества (СПФКС–18). — Екатеринбург, 16–23 ноября : ИФМ УрО РАН, 2017. — С. 253.
- 4) *Филиппов Д. И., Гордиенко А. Б.* Расчет диэлектрических свойств азидов LiN_3 и $\alpha\text{-NaN}_3$ с использованием базиса псевдоатомных орбиталей // Сб. докл. VIII Междунар. науч. конф. «Актуальные проблемы физики твердого тела» (Минск, 24–28 сент. 2018). В 3 т. ГНПО «ГНПЦ НАН Беларуси по материаловедению». — Т. 2. — Минск : Ковчег, 2018. — С. 160–162.
- 5) *Филиппов Д. И., Гордиенко А. Б.* Расчет диэлектрических свойств и эффективных масс тяжелых электронов и дырок для азидов двухвалентных металлов // Сб. тез., материалы Двадцать пятой Всерос. науч. конф. студ.-физ. и молодых ученых (ВНКФС-25, Симферополь – Севастополь): мат. конф, тез. докладов: в 1 т. — Т. 1. — Симферополь–Севастополь : Изд-во АСФ России, 2019. — С. 123–125.

Список цитируемой литературы

1. Derivative studies in Hartree-Fock and Møller-Plesset theories / J. A. Pople [et al.] // Int. J. Quantum Chem. — 1979. — Vol. **16**, S13. — P. 225–241.
2. *Persson C., Mirbt S.* Improved electronic structure and optical properties of sp²-hybridized semiconductors using LDA+U^{SC} // Brazilian Journal of Physics. — 2006. — Vol. **36**. — P. 286–290.

3. *Mason T.* Semiconductors — basic data, 2nd ed. Edited by O. Madelung, Springer, Berlin 1996, viii, 317 pp., hardcover, DM 88.00, ISBN 3-540-60883-4 // Chemical Vapor Deposition. — 1997. — Vol. **3**, 5. — P. 288–289.
4. Effective masses and electronic structure of diamond including electron correlation effects in first principles calculations using the GW-approximation / H. Löfås [et al.] // AIP Advances. — 2011. — Vol. **1**, 3. — P. 032139.
5. *Nava F., Canali C., Jacoboni C.* Electron effective masses and lattice scattering in natural diamond // Solid State Communications. — 1980. — Vol. **33**, 4. — P. 475–477.
6. Towards efficient band structure and effective mass calculations for III-V direct band-gap semiconductors / Y.-S. Kim [et al.] // Phys. Rev. B. — 2010. — Nov. — Vol. **82**, 20. — P. 205212.
7. *Vurgaftman I., Meyer J. R., Ram-Mohan L. R.* Band parameters for III–V compound semiconductors and their alloys // Journal of Applied Physics. — 2001. — Vol. **89**, 11. — P. 5815–5875.
8. Calculation of electron effective masses in AlAs / Q. Guo [et al.] // Phys. Status Solidi B. — 1996. — Vol. **197**, 1. — P. 111–117.
9. *Dumke W. P., Lorenz M. R., Pettit G. D.* Enhanced Indirect Optical Absorption in AlAs and GaP // Phys. Rev. B. — 1972. — Vol. **5**, 8. — P. 2978–2985.
10. *Dixit H., Saniz R., Cottenier S.* Electronic structure of transparent oxides with the Tran–Blaha modified Becke–Johnson potential // Journal of Physics: Condensed Matter. — 2012. — Vol. **24**, 20. — P. 205503.
11. *Maofeng D., Clas P.* Comparative study of rutile and anatase SnO₂ and TiO₂: Band-edge structures, dielectric functions, and polaron effects // Journal of Applied Physics. — 2013. — Vol. **113**, 8. — P. 083703.
12. *Dan H., Clas P.* Photocatalyst AgInS₂ for active overall water-splitting: A first-principles study // Chemical Physics Letters. — 2014. — Vol. **591**. — P. 189–192.
13. *Di Bartolo B.* Optical Properties of Ions in Solids. — Springer US, 2012. — (Nato Science Series B:)
14. Electric-Field-Induced Structural and Electronic Changes and Decomposition of Crystalline Lead Azide: A Computational Study / L. Zhimin [et al.] // The Journal of Physical Chemistry C. — 2015. — Apr. — Vol. **119**, 16. — P. 8431–8437.