На правах рукописи

Нявро Александр Владиславович

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОННЫХ СОСТОЯНИЙ АТОМОВ И АТОМНЫХ КОНДЕНСАТОВ МЕТОДОМ ХАРТРИ-ФОКА С ЛОКАЛЬНЫМИ ОБМЕННО-КОРРЕЛЯЦИОННЫМИ ПОТЕНЦИАЛАМИ

01.04.05 – оптика

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Томск – 2007

Работа выполнена в Томском государственном университете

Научный руководитель: доктор физико-математических наук,
Черепанов Виктор Николаевич

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук,
Артюхов Виктор Яковлевич

доктор физико-математических наук,
Панин Алексей Викторович

Ведущая организация: Институт оптики атмосферы СО РАН

Защита состоится 24 мая 2007 года в $14^{\underline{30}}$ на заседании диссертационного совета Д212.267.04 в Томском государственном университете по адресу: 634050, г. Томск, пр. Ленина, 36, ауд.119

С диссертацией можно ознакомиться в Научной библиотеке Томского государственного университета

Автореферат разослан 20 апреля 2007 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета Пойзнер Б.Н.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность. 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 эффективными способами изучения строения атомов, молекул, их комплексов, а также их взаимодействий между собой. 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 исследования многоатомных систем, в свою очередь, позволяет 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 нанообъектов, поскольку нанотехнологии 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 по исследованию их свойств. Бурно идёт 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. Расчёты «из первых принципов» позволяют получить теоретические оценки основных параметров и использовать их в полуэмпирических вариантах, обеспечивая высокую скорость расчёта физических характеристик исследуемых сложных систем.

Такая задача требует развития теоретических методов, которые могли бы адекватно описывать многоатомные системы и проследить за эволюцией исследуемого объекта, начиная от атома, и тем самым определяет **актуальность** решаемых в диссертационной работе задач.

Основной целью настоящей работы является развитие теоретических методов, которые позволяет 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.

Для достижения указанной цели необходимо решить следующие задачи:

1. Создать эффективные алгоритмы вычисления волновых функций и уровней энергии основного и возбужденных состояний атомов, реализовать их в виде программных средств на ЭВМ и на их основе провести численные расчеты атомных параметров (квадрупольный момент, полная энергия и другие атомные характеристики). Создать базу данных по уровням энергий и волновым функциям различных атомов Периодической системы, необходимую для использования в качестве основы при расчётах физических свойств молекулярных и кластерных структур.
2. Развить на основе метода рассеянных волн (РВ) ab initio вариант теории,

который позволяет проследить за качественными и количественными изменениями свойств квантовых объектов, как свободных атомов, так и атомных конденсатов (молекулы, кластеры, наноструктурные образования, кристаллы).

3. Разработать эффективные алгоритмы расчёта электронных спектров молекул, атомарных и молекулярных комплексов, нанообъектов на основе метода рассеянных волн с использованием различных обменно-корреляционных потенциалов.
4. Построить эффективные псевдопотенциалы для исследования электронных спектров кристаллов.

Положения, выносимые на защиту.

1. При исследовании распределения электронной плотности, в расчетах спектров и физических свойств атомов и конденсатов переходных элементов группы железа использование локального обменно-корреляционного потенциала Гуннарсона-Лундквиста обеспечивает минимальное различие между теоретическими и экспериментальными данными.
2. Корректное описание функции дипольного момента на межъядерных расстояниях порядка 0,6 атомных единиц требует включения внутренней оболочки молекулы LiH в процедуру самосогласования.
3. Различие потенциалов внутренних и периферийных атомов нанокластеров определяет следующие особенности спектральных и физико-химических свойств:

- спектральный диапазон электронных состояний ниже уровня Ферми для нанокластеров переходных элементов и сплавов примерно в два раза шире диапазона их объемных аналогов;
- имеет место нарушение закономерности изменения структуры нанокластеров как функции от средней электронной концентрации по сравнению с объемными материалами;
- в гетеросистеме $Fe_{32}Si_5$ (фрагмент нанотрубки) за счет образования химической связи между атомами кремния и железа на атомах кремния возникает наведенный магнитный момент; магнитный момент такой системы распределен в пространстве неравномерно.

При этом:

- наиболее вероятной причиной хрупкости сплава FeTi является снижение прочности связей разноименных атомов при переходе к структуре межзеренной границы;
- распределение электронной плотности на центральном атоме нанокластера Ti_{135} указывает на возможность фазового перехода от гексагональной плотноупакованной (ГПУ) к объемноцентрированной (ОЦК) структуре.

4. Для расчета зонных спектров и оптических свойств соединений, включающих элементы I-VII групп Периодической системы: 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 – бóльшую

точность (в пределах 5 – 10%) по сравнению с другими модельными псевдопотенциалами обеспечивают модельные псевдопотенциалы в виде параболической функции с двумя параметрами, определяемыми по спектрам свободных ионов.

Достоверность. Результаты исследований и выводы, полученные в работе, согласуются с современными теоретическими представлениями в атомной и молекулярной спектроскопии и спектроскопии твердого тела, подтверждаются совпадением с имеющимися в литературе рассчитанными и измеренными значениями характеристик различных многоэлектронных систем, в частности:

- рассчитанная функция дипольного момента молекулы LiH, согласуется с результатами полуэмпирического расчета и с данными теоретических расчетов для предельно малых межъядерных расстояний и для расстояний порядка равновесных в пределах 15% ;
- рассчитанная энергия связи молекулы Cr_2 близка к ее экспериментальному значению (отличие составляет 13%);
- плотность электронных состояний в микросистемах: Li(атом) – Li_2 – Li_9 – Li_{15} – Li_{91}, рассчитанная в рамках развиваемого подхода, по мере увеличения числа атомов в системе, приближается к плотности электронных состояний кристаллического Li, рассчитанной методом зонной теории;
- на основе рассчитанной конфигурация атома Fe для кристалла ОЦК-железа получены значения магнитного момента, сечений поверхности Ферми, обменных расщеплений кристаллических термов, хорошо согласующиеся (порядка 10 – 15%) с экспериментальными данными и с данными авторов, использующие другие методы расчёта;
- электронная структура полупроводников GaAs и диэлектриков CsI, рассчитанная с нашими модельными псевдопотенциалами, согласуется как с экспериментальными данными, так и с результатами расчёта с использованием метода Хейне-Абаренкова и других методов.

Научная новизна результатов, полученных в диссертации, заключается в следующем:

1. Предложена и реализована на примере молекулы LiH методика расчёта функции дипольного момента с размораживанием остова.
2. На примере спин-поляризованного расчёта спектра атома и ОЦК-железа показана хорошая применимость «muffin-tin» приближения для исследования спектров и физических характеристик ферромагнитных металлов.
3. Показано, что существуют характерные особенности электронных спектров кластерных фрагментов переходных элементов, обусловленные отличием структуры атомной координации в них от объёмных аналогов.
4. Решена задача о спектре электрона в потенциальной яме произвольного вида. Предложен метод теоретического определения параметров модельного псевдопотенциала путем подгонки параметров потенциальной ямы под спектр возбуждённых состояний иона, рассчитанный в приближении Хартри-Фока-Слэтера.
5. Впервые проведено теоретическое исследование спектра многоэлектронных

возбуждений иона Nd^{3+} в кристалле силленита $Bi_{12}SiO_{20}$ и предложена модель примесных центров иона неодима в кристалле силленита.

Научная ценность положений и полученных результатов.

1. Разработанный метод расчета позволяет включать в рассмотрение любые атомы, что позволяет целенаправленно моделировать вещества с заданными свойствами, изменяя их состав.
2. Предложенные физические модели и алгоритмы создают основу для дальнейшего усовершенствования теоретических моделей, используя новые варианты обменно-корреляционных потенциалов.
3. Развиваемые модели позволяют получить эффективные и экономичные методы расчета волновых функций, что важно для исследования интенсивностей переходов, изучения процессов релаксации излучения, электрических и магнитных свойств молекул, кластеров и кристаллов.
4. Разработанный программный комплекс позволяет проводить комплексные исследования электронных свойств сложных соединений, начиная от атома и заканчивая кристаллом.

Практическая значимость полученных в диссертации результатов заключается в том, что развитые методы и модели, используются для исследования электронных состояний сложных систем от атома до кристалла. Разработанный комплекс программ позволяет существенно сократить время счета и проводить расчеты физических свойств реальных сложных атомных конденсатов (молекулярных кластеров, нанообъектов), представляющих интерес для создания новых материалов.

Кроме того, разработанные в настоящей работе методы могут быть использованы**:**

– для исследования возбуждённых состояний атомов и ионов: уровней энергии, интенсивностей, вероятностей переходов;

– для исследования электронных спектров простых и сложных молекул и молекулярных комплексов;

– для исследования взаимодействия атомов и молекул с поверхностью твердых тел – проблемы адсорбции, десорбции, катализа – поиск наиболее эффективных путей протекания химических реакций;

– для изучения условий образования новой фазы в приповерхностной области кристалла;

– для исследования электронных спектров твердых тел в молекулярно-кластерном приближении, что важно для изучения примесных центров, дефектов кристаллов и других нарушений периодической структуры;

– для изучения электрических и магнитных свойств молекул, кластеров и наноструктур;

– для выяснения законов трансформации электронных свойств кластеров и нанообъектов в свойства объёмных материалов.

На основе проведённых расчётов сформирована атомная база данных для атомов Периодической системы ($Z \leq 101$), в которой содержатся сведения о волновых функциях, уровнях энергии, квадрупольных моментах. Эта база данных имеет открытый доступ в Интернете.

Связь с плановыми работами. Работа выполнялась в рамках плановых научно-исследовательских работ по программе «Исследование ультрадисперсных (нано-) состояний при интенсивных термосиловых воздействиях, характерные структуры и свойства металлических наноматериалов» и по грантам РФФИ N 06-02-08073; Минобразования № А03-2.9-702; в рамках инновационной образовательной программы ТГУ по созданию электронных образовательных ресурсов (2006 г.).

Рекомендации по внедрению. Результаты работы целесообразно использовать в организациях, занимающихся исследованиями в области физики атомов и молекул, физики конденсированных сред, молекулярной спектроскопии, спектроскопии твердого тела, в системе высшего образования, в частности, результаты могут быть использованы в ТГУ и ТПУ.

Апробация результатов исследований. Основные результаты диссертационной работы докладывались на следующих конференциях: VI Всесоюз. конф. по теории атомов и атомных спектров (Воронеж, 1980), VII Всесоюз. конф. по теории атомов и атомных спектров (Тбилиси, 1981), V Всесоюз. совещания по исследованию арсенида галлия (Томск, 1982), II Всесоюз. конф. по квантовой химии твердого тела (Рига, 1985), Всесоюз. семинар «Теория атомов и атомных спектров» (Тбилиси, 1988), X Всесоюз. конф. по теории атома и атомных спектров (Томск, 1989), III Международная школа-семинар “EDS’96” “Эволюция дефектных структур в конденсированных средах” (Барнаул, 1996), Международная конференция по физической мезомеханике, компьютерному конструированию и разработке новых материалов (Томск, 2004), XII Международный симпозиум “Оптика атмосферы и океана. Атмосферная физика” (Томск, 2005), XIII Международный симпозиум “Оптика атмосферы и океана. Атмосферная физика” (Томск, 2006).

Публикации. Материалы диссертации в полном объеме опубликованы в научной печати в 18 статьях, в том числе, в рецензируемых журналах, включенных в список ВАК (12), в статьях SPIE (3), в депонированных статьях (2), в базе данных в виде электронного ресурса (1), а также в тезисах Международных, Всесоюзных и Региональных конференций (10).

Вклад автора

Автор совместно с научным руководителем сформулировал постановку задачи диссертации. Им самостоятельно разработаны методы ее решения. При получении результатов настоящей работы вклад автора является определяющим. Обсуждение и интерпретация полученных в ходе исследования результатов осуществлялись в ходе дискуссий с научным руководителем.

При творческом участии автора совместно с Зеличенко В. М. разработан комплекс программ по расчёту атомов в приближении Хартри-Фока с полным обменом и в расширенных методах расчёта в базисе аналитических водородоподобных орбиталей (автором составлены программы и проведены все расчеты легких атомов).

Программа численного решения уравнений Хартри-Фока с локальными вариантами обмена разработана автором самостоятельно, равно как и проведены

расчёты атомных волновых функций, электронных плотностей большинства атомов Периодической системы (систематические расчеты характеристик атомов Периодической системы проведены совместно с В. Н. Черепановым и А. С. Масягиной, и на основании этих расчётов сформирована база данных).

Программы для расчёта электронных состояний молекул, кластеров и наноструктур разработаны автором самостоятельно. Различные вопросы в связи с разработкой комплекса программ для этих целей обсуждались в творческих дискуссиях с В. С. Демиденко, В. Н. Черепановым.

Расчёты больших наноструктур и молекул проводились с Н. Л. Зайцевым (автором проведен расчет базисных атомных волновых функций).

Работа по построению модельных псевдопотенциалов и расчёты на их основе зонных спектров полупроводников и диэлектриков проведены совместно с В. А. Чалдышевым, С. Н. Гриняевым и С. Г. Катаевым (все расчёты по определению параметров псевдопотенциала проведены автором самостоятельно).

Расчёты спектров иона многоэлектронных возбуждений иона Nd^{3+} в кристалле силленита $Bi_{12}SiO_{20}$ проведены автором самостоятельно и им в вместе с соавторами предложена модель примесных центров иона неодима в кристалле силленита.

Объем и структура диссертации

Диссертация состоит из Введения, четырёх глав, Заключения и списка литературы**.** Полный объем диссертации – 240 стр., в том числе 41 рисунок, 36 таблиц и список литературы, содержащий 216 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы диссертации, сформулированы цели и задачи исследований, изложена структура и краткое содержание работы, перечислены выносимые на защиту положения.

Первая глава посвящена решению задач теории атома. Для проведения теоретических расчётов нужно иметь волновые функции атомов, которые используются в качестве базиса для исследований по многим направлениям.

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

Разработке эффективных алгоритмов и программ хартри-фоковских расчетов было посвящено много усилий равными авторами. Так как целью наших исследований является также изучение свойств атомов в молекулах и кристаллах, мы использовали приближенные варианты обменного потенциала. Наиболее простым и вместе с тем удачным приближением является локальный обменный потенциал, предложенный Слэтером. Преимущества и недостатки локальной аппроксимации обменного взаимодействия электронов хорошо известны. Было предпринято много попыток улучшить первоначальный вариант обменного потенциала Слэтера, и в настоящее время предложено много вариантов локальных обменно-корреляционных потенциалов. Не все они дают преимущества при решении конкретных физических

Таблица 1. Квадрупольные моменты атомов в основном состоянии (а.е.).

Атом	Квадрупольный момент[a)]	Метод CASCF
C	**-0.751** **-0.672** **-0.792** **-0.792** **-0.844** **-0.822**	**-0,71 [1]**
O	**0.386** **0.352** **0.386** **0.386** **0.377** **0.426**	**0,501 [1]**
F	**-0.294** **-0.273** **-0.294** **-0.294** **-0.292** **-0.327**	**-0,363 [1]**
Si	**-1.795** **-1.528** **-1.795** **-1.795** **-1.625** **-1.876**	**-1,648 [1]**
S	**0.951** **0.879** **0.951** **0.951** **0.930** **1.036**	**1,126 [1]**
Cl	**-0.751** **-0.707** **-0.751** **-0.751** **-0.746** **-0.822**	**-0,851 [1]**
Br	**-0.963** **-0.909** **-0.963** **-0.963** **-0.955** **-0.956**	**-1,093 [2]**

a) – в данной колонке в строках последовательно (в соответствии с текстом) приведены квадрупольные моменты атомов для шести обменных потенциалов. [1] – Andersson K., Sadlej A. J., 1992; [2] – Medved M., Fowler P. W., Hutson J. M., 2000.

задач и не всегда приводят к улучшению результатов. Поэтому вопрос о выборе локального варианта обмена остаётся актуальным до сих пор и требует специального рассмотрения. В работе исследованы шесть вариантов обменно-корреляционных потенциалов:

обменный потенциал Слэтера с поправкой Латтера (обменный потенциал Германа - Скиллмена)

$$V_{XHS} = \begin{cases} \dfrac{-2Z}{r} + 2V_c(r) - 2V_{XS}(r), & r \le r_0, \\ -\dfrac{2(Z-N+1)}{r}, & r > r_0, \end{cases}$$

где Z – заряд ядра, $V_C(r)$ – кулоновский потенциал электронов, $V_{XS}(r)$ – обменный потенциал Слэтера, обсуждаемый ниже; в качестве r_0 используется точка, где полный потенциал атома (верхняя строка) переходит к асимптотическому значению – потенциалу иона (нижняя строка);

обменный потенциал Слэтера $V_{XS} = 3(\frac{3}{8\pi}\rho(r))^{\frac{1}{3}}$;

обменный потенциал Гашпара-Кона-Шема $V_{XGKS} = \frac{2}{3}V_{XS}$;

обменный потенциал $V_{X\alpha}$ с параметром $\alpha = \alpha_{HF}$, определённым по полной энергии атома Li в приближении Хартри-Фока $V_{X\alpha} = \alpha V_{XS} = 3\alpha(\frac{3}{8\pi}\rho(r))^{\frac{1}{3}}$;

обменный потенциал Гуннарсона-Лундквиста (с учетом спиновой поляризации) $V_{XGL}^{\sigma} = 4\left[\frac{3}{8\pi}\rho(r)\right]^{1/3}\left(\beta \pm \frac{1}{3}\frac{\delta L}{1 \pm \gamma L}\right)$,

где знаки (±) соответствуют проекциям спина $\sigma = \pm 1/2$, $\gamma = 0{,}297$, $\beta = 1 + 0{,}0545 r_S \ln\left(1 + \frac{11{,}4}{r_S}\right)$,

$\delta = 1 - 0{,}036 r_S + \frac{1{,}36 r_S}{1 + 10 r_S}$, $r_S = \left(\frac{3}{4\pi} \frac{1}{\rho(r)} \right)^{1/3}$, $L = \frac{\rho^{\sigma=1/2}(r) - \rho^{\sigma=-1/2}(r)}{\rho(r)}$, а r_S определяется из соотношения $\frac{1}{\rho} = \frac{4\pi}{3}(r_s)^3$;

обменный потенциал Хедина-Лундквиста $V_{XHL} = \alpha(r_s) V_X^S$, где $\alpha^{XL}(r_s) = \frac{2}{3} + 0{,}0211 r_s \ln(1 + \frac{24{,}3}{r_s})$.

В формулах для потенциала кулоновского взаимодействия и потенциалов обменного взаимодействия $\rho(r)$ и $\rho^{\sigma}(r)$ – полная и спиновая плотности электронов.

Таблица 1 иллюстрирует точность расчёта квадрупольных моментов атомов для различных моделей обменно-корреляционных потенциалов. Видно, что все варианты локальных обменных потенциалов дают значения квадрупольных моментов атомов, хорошо согласующиеся с данными *ab initio* расчетов других авторов.

В теоретических исследованиях электронных состояний молекул, кластеров и наноструктур проблема выбора локальных вариантов обменно-корреляционных потенциалов также имеет большое значение. Вообще говоря, *a priori* нельзя отдать предпочтение какой-либо модели. Рассмотрение этой проблемы на примере атомов, сопоставление локальных и точных вариантов обменного потенциала позволяет сделать определённое теоретическое обоснование выбора локального варианта обмена, пригодного для исследования электронных свойств молекул, кластеров и нанокристаллов, а также оценить степень учёта корреляционных эффектов в приближенных моделях обмена. Для решения уравнений Хартри-Фока с локальными вариантами обменного потенциала как в обычном варианте метода Хартри-Фока («ограниченном» приближении Хартри-Фока (ОХФ-метод)), так и в расширенном по спину методе («неограниченном» приближении (НХФ-метод)) нами разработаны алгоритмы и программы численного решения системы уравнений, что позволяет проводить самосогласованный расчет для любого атома, а также положительного или отрицательного иона периодической системы Д.И. Менделеева. Проведены расчеты атомных волновых функций для всех элементов периодической системы, начиная с водорода (Z = 1) и кончая менделевием (Z = 101). На основе результатов расчёта сформирована база данных, которая используется далее в молекулярно-кластерных расчётах и в расчётах наноструктур и кристаллов.

Подробное рассмотрение некоторых локальных вариантов обмена мы провели на примере атома Li. Это позволило оценить точность используемых в дальнейшем волновых функций, выбрать вариант обмена для решения конкретных задач. Рассмотрение проведено нами как в ОХФ-методе, так и в НХФ-методе. Литий с тремя электронами – сравнительно простая система, что делает его удобным «пробным объектом» для разработки и опробования теоретических моделей, которые могут быть обобщены на другие многоэлектронные системы. Вместе с тем литий может служить и простым примером атома с незаполненной (открытой) оболочкой *2s*-электронов. Для атома с открытыми оболочками обменные потенциалы для электронов с разными проекциями спинов различны, что приводит к эффекту спиновой поляризации, то есть к перераспределению электронной плотности для состояний с разными проекциями спина.

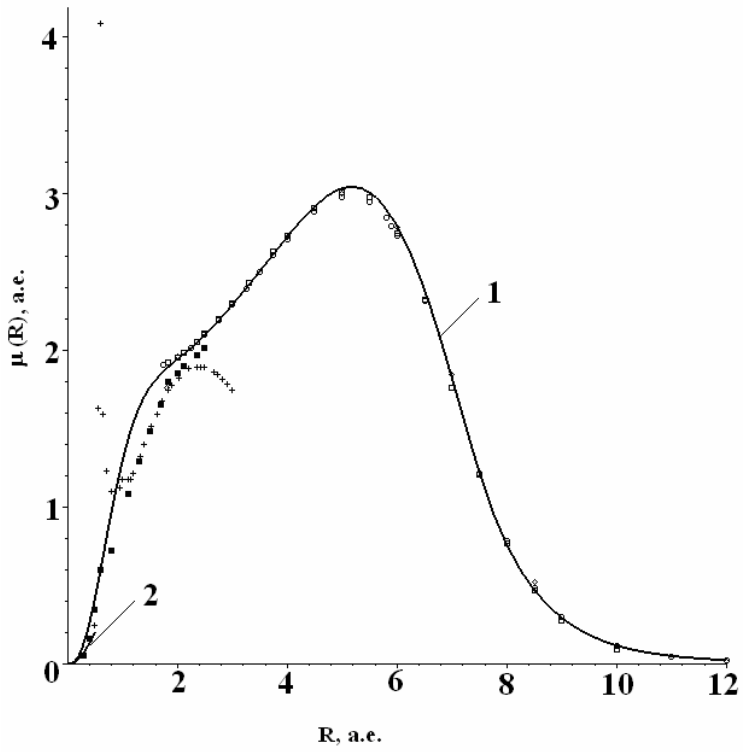

Рис.1. Функция дипольного момента молекулы LiH.

Сплошные линии: 1 – полуэмпирический расчет: Булдаков М. А. и др., 2004; 2 – *ab initio* расчет (модель объединённого атома): Булдаков М. А. и др., 2007; символы: светлые квадраты – *ab initio* расчеты: Cooper D. L. at. al, 1985; круги – Gianturco F. A. at. al., 1996; ромбы – Patridge H. at. al., 1981; темные квадраты –наш расчет с учётом «размораживания остова»; кресты – наш расчет в приближении «замороженного остова».

Метод НХФ с локальным обменом, развиваемый нами для этого случая в рамках обобщённого одноэлектронного подхода, позволяет провести учёт спиновой поляризации электронов и получить уточнённый 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. Разработанная методика расчёта применяется в третьей главе для исследования магнитных свойств ферромагнитного ОЦК-железа.

Вторая глава диссертации 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 сравнение с идеальной решеткой наблюдается 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, используются базисные наборы разных типов. При этом приходится рассчитывать большое число многоцентровых интегралов, что приводит к большим вычислительным трудностям. Метод рассеянных волн, предложенный Слэтером и Джонсоном, позволяет избежать проблем, связанных с вычислением многоцентровых интегралов, что существенно ускоряет расчеты.

Нами разработаны алгоритмы расчета молекул, кластеров и наноструктур по методу рассеянных волн. Здесь мы рассматриваем применение метода рассеянных

волн к молекулам, состоящим из лёгких атомов LiH, Li_2. При исследовании этих систем есть свои вопросы, которые требуют специального рассмотрения. Один из них: насколько хорошо работают модели обмена, разработанные для многоэлектронных систем, в системах, состоящих из малого числа электронов? Мы уделили особое внимание изучению систем с малым числом электронов: надо было проверить, насколько хорошо применим здесь обмен Гуннарсона-Лундквиста для того, чтобы в дальнейшем иметь основание в рамках развиваемого подхода проводить исследование соединений, которые включают лёгкие атомы: водород и атомы второго периода – литий, бериллий и так далее.

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 молекулярных кластеров. В адиабатическом приближении функция дипольного момента для данного электронного состояния определяется как оператор дипольного момента, усреднённый по всем электронным координатам. Вследствие этого дипольный момент молекулы становится функцией межъядерных расстояний R.

Развиваемый в данной главе метод позволяет провести расчеты функций дипольного момента молекул в области малых межъядерных расстояний «из первых принципов», не используя подгоночных параметров. Таким образом, данный метод является важным дополнением к существующим теоретическим методам расчета функций дипольного момента, которые позволяют проводить расчёты в окрестности равновесного положения ядер молекул R_e 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.

На рис. 1 представлены результаты расчета функции дипольного момента с учетом «размораживания» остова. Видно, что размораживание остова приводит к исчезновению нефизического пика, появляющегося в приближении «замороженного» остова. При этом результаты расчета хорошо согласуются с литературными данными.

В развиваемом подходе расчёт энергии связи молекул и кластеров можно провести, используя уравнение состояния для электронного газа. Используя соотношения аналогичные тем, которые используются в теории твёрдого тела, мы получили уравнения состояния для молекул и кластеров. Значения энергии связи и равновесные расстояния, рассчитанные для молекул титана и хрома, хорошо согласуются с экспериментальными данными. Равновесие (давление P=0) достигается для молекулы Cr_2 при длине связи R_0=3,15 а.е., и энергия связи равна E_b=0,15 Ry. Эксперимент дает R_0=3,2 а.е, а E_b=0,17 Ry. Природа образования связи в молекуле Ti_2 в целом аналогична таковой для молекулы Cr_2. Меньшее количество валентных электронов у титана и более диффузные волновые функции обусловливают соответственно несколько меньший, но более протяженный вклад в связь *d*-электронов, да и вклады *s*- *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. Следует отметить, что соотношение указанных параметров данных молекул соответствует соотношению этих характеристик в объёмных материалах.

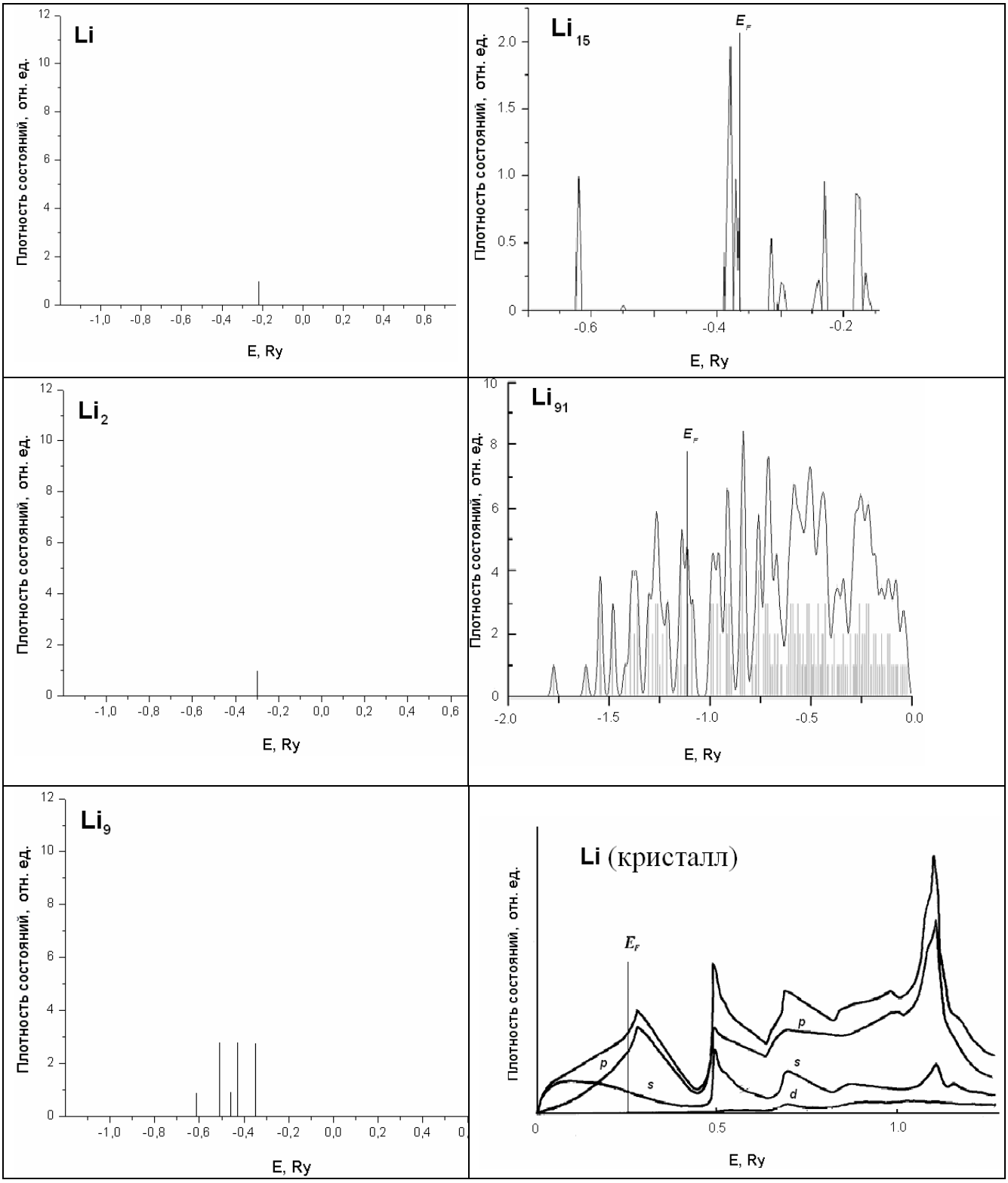

Рис. 2. Плотность валентных состояний систем:
Li(атом) – Li_2 – Li_9 – Li_{15} – Li_{91} (наш расчёт) – Li(кристалл, [1]). [1] – В.А. Попов, 1997.

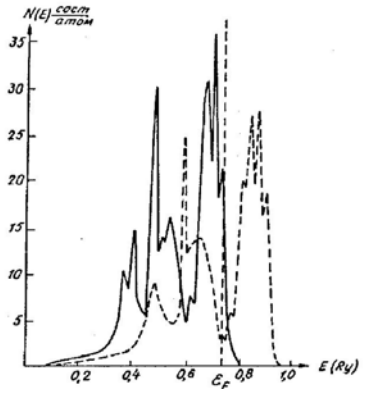

Рис. 3. Рассчитанная плотность состояния ОЦК-железа: сплошные линии – спиновая подзона большинства электронов, штрихованные – меньшинства электронов.

Проведен также анализ изменения плотности электронных состояний в связи с ростом размеров системы: атом – молекула – кластер – нанокластер – кристалл, состоящей из лития. На рис. 2 видно, что ярко выраженная щель между занятыми и свободными состояниями лития формируется уже у 15-атомного кластера и отчётливо проявляется у многоатомного нанокристалла Li_{91}. Это говорит о том, что кластерная модель позволяет описывать наиболее характерные свойства кристаллов. 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, рассмотренные нами в конце данной главы.

В третьей главе диссертационной работы исследовались 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, сходимость процедуры самосогласования может зависеть от выбора нулевого приближения, используемого для построения кристаллического потенциала. Мы провели построение кристаллического потенциала ОЦК-железа, используя плотности электронов атома, рассчитанные в методе НХФ для различных конфигураций валентных электронов, моделируя их дробными числами заполнения. При этом магнитный момент атома уменьшался от магнитного момента свободного атома Fe к магнитному моменту атома в кристалле. Электронная плотность, полученная для атомной конфигурации атома Fe $(\varphi_{1s\alpha})^1(\varphi_{1s\beta})^1(\varphi_{2s\alpha})^1(\varphi_{2s\beta})^1\Lambda\ (\varphi_{3p\alpha})^3(\varphi_{3p\beta})^3(\varphi_{3d\alpha})^{4.1}(\varphi 3d_\beta)^{1.9}(\varphi_{4s\alpha})^1(\varphi_{4s\beta})^1$ и используемая для расчёта электронного спектра кристалла, приводит к хорошему согласию как с данными других авторов, так и с экспериментом по таким характеристикам, как магнитный момент, сечения поверхности Ферми. Тем самым наши расчеты позволяют выбрать оптимальное нулевое приближение для потенциала ферромагнитного кристалла. Спиновое расщепление Δ_c, вычисленное как расстояние

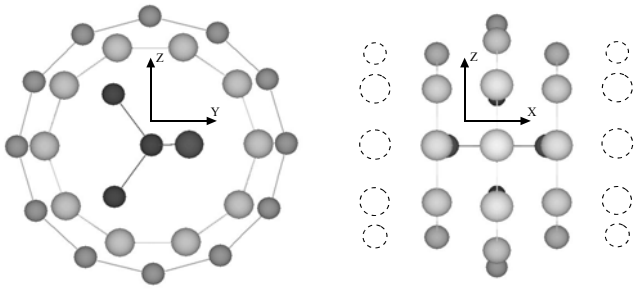

Рис. 4. Структура нанотрубки Fe_{32} с внутренним кластером кремния Si_5. На правом рисунке штрихом показаны атомы колец, которые создавали потенциальное поле, но во взаимодействии не участвовали.

между двумя главными пиками плотности состояний (рис. 3) для разных спиновых подзон, дает значение 0,138 *Ry*. Рассчитанное значение энергии Ферми составляет 0,733 *Ry*, а магнитный момент на атом равен 2,23 μ_B. Экспериментальное значение магнитного момента составляет 2,218 μ_B.

Далее в данной главе рассмотрены электронная структура и магнитные свойства нанотрубки $Fe_{32}Si_5$ (рис.4). 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.

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, вызванное наличием кластера кремния, приводит к тому, что верхнее занятое состояние попадает в область состояний, принадлежащих центральному кольцу нанотрубки (рис. 5). 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.

Распределение электронной плотности в кольцах для наивысшего занятого состояния (рис. 6) показывают, что они симметричны относительно оси Z, но из-за кремния нарушается симметрия относительно оси Y. При этом в центральном кольце наблюдается повышенная плотность электронов в его правой части, с которой взаимодействуют атомы кремния в большей степени.

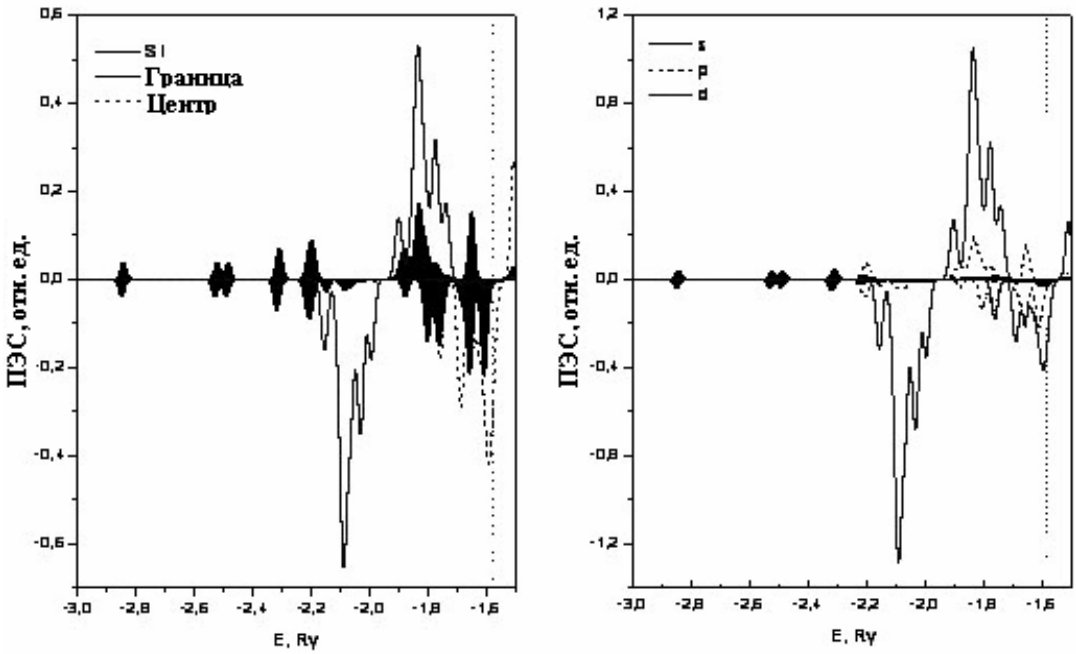

Рис. 5. Слева локальные вклады в плотность электронных состояний (ПЭС) кластера Si_5 (темная заливка), крайних колец Fe_{10} и центрального кольца Fe_{12}. Справа парциальные s (темная заливка), p и d вклады в электронный спектр фрагмента нанотрубки $Fe_{32}Si_5$. В нижней половине рисунков изображена полоса со спином «вверх». Вертикальным пунктиром отмечен потолок валентной зоны.

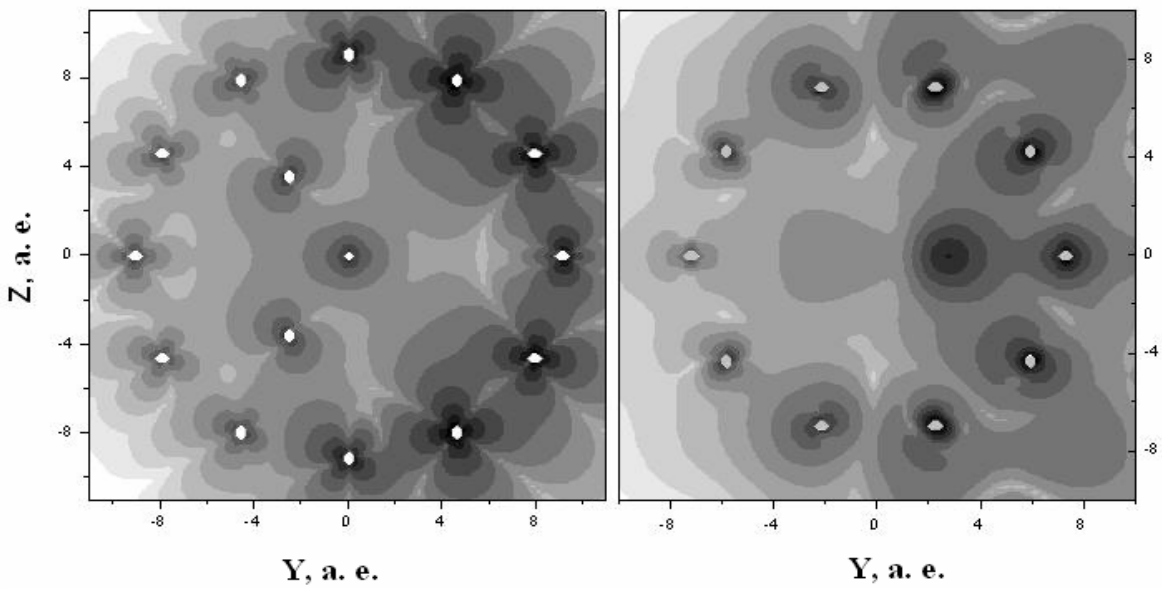

Рис. 6. Распределение электронной плотности в центральном кольце (слева) и в крайнем (справа) при энергии соответствующей потолку валентной зоны для полосы со спином «вверх». Большая интенсивность черного цвета соответствует большей величине плотности.

В периферийных кольцах также наблюдается сильная связь кремния с атомами железа, это видно в правой половине кольца на рис. 6.

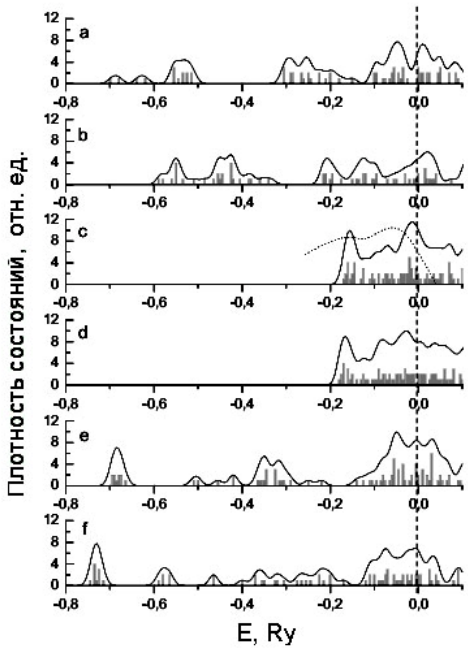

Рис. 7. Плотность состояний нанокластеров. a – V (ОЦК); b – V (ГПУ); c – V (ОЦК) с эквивалентными потенциалами, пунктирная кривая – эксперимент: Немошкаленко В. В, 1972; d – V (ГПУ) с эквивалентными потенциалами; e – TiFe (ОЦК); f – TiFe (ГПУ). Уровень Ферми соответствует нулевой энергии и изображается вертикальным пунктиром.

Такая асимметрия вдоль оси Y согласуется с особенностями распределения локальных магнитных моментов, а именно: средний момент правой части центрального кольца составляет 3.4 μ_b, и на 0.5 μ_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 имеющими локальные моменты ≈ 2.5 μ_b. В среднем локальные моменты атомов железа в периферийных кольцах имеют существенно меньшие значения ≈ 0.8 μ_b, и атомы кремния лежащие в плоскости XY обладают теми же значениями локальных моментов.

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 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 данной главе мы рассматриваем также 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, сформировавшиеся в прошлые годы, и выявить физико-химические свойства, перспективные для применения наночастиц на практике. На рис. 7 видно, что дисперсия потенциала для разных атомов кластера приводит к большему разбросу электронных состояний кластера по сравнению со спектром объёмных кристаллов; использование

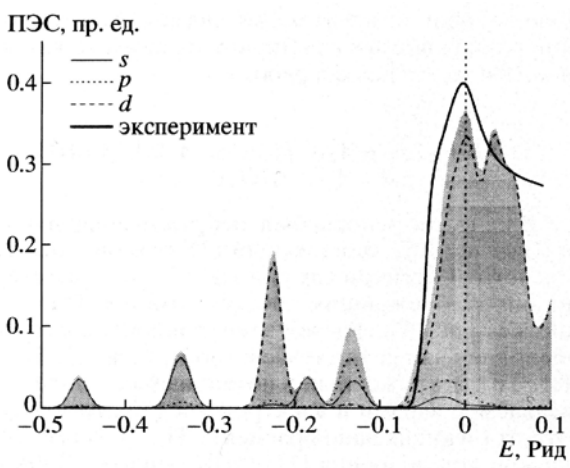

Рис. 8. Парциальные вклады и полная плотность состояний кластера αTi_{13}. Дискретные энергетические уровни размыты гауссовой кривой с σ=0.01Ry.

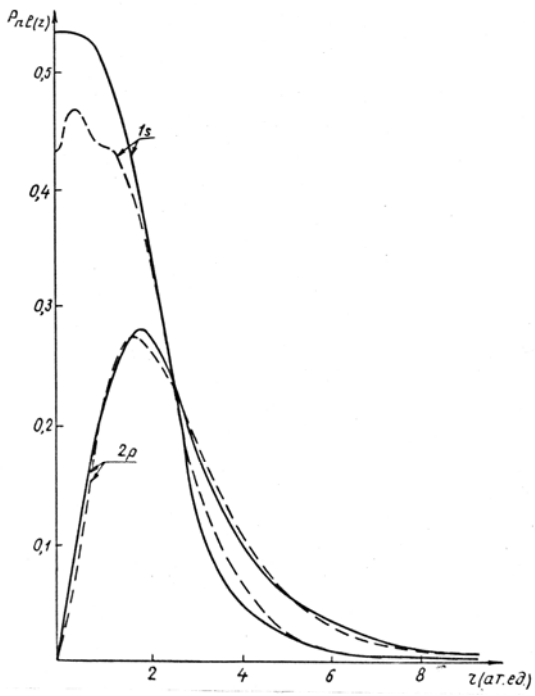

Рис. 9. Радиальные функции псевдоатома Si: сплошные линии – численный расчет, штриховые линии – расчет в базисе аналитических функций.

эквивалентных потенциалов позволяет получить согласие со спектром объёмного кристалла.

В заключение данной главы рассмотрены электронные спектры нанокластеров αTi_{13} (ГПУ-модификация). Спектры кластера αTi_{13} в области энергий вблизи уровня Ферми хорошо согласуются с экспериментальными данными, полученными методом фотоэлектронной спектроскопии (ФЭС) – рис. 8. Изучение распределения электронной плотности, создаваемое на центральном атоме 135 атомами нанофрагмента кристалла αTi_{135}, позволяет сделать вывод, что в наночастице возможен фазовый переход по типу объемного мартенситного перехода из ГПУ в ОЦК структуру.

В четвёртой главе проведено рассмотрение задачи о спектре псевдоатома – атома с модельным псевдопотенциалом. Метод модельного псевдопотенциала, получивший основу в работах В. Хейне и И. Абаренкова, получил дальнейшее развитие в работах многих других авторов. Однако модельные псевдопотенциалы, использованные ранее, позволяют проводить лишь качественный анализ зонной структуры, а точность расчётов бывает неудовлетворительной. Модель псевдопотенциала, предложенная в работе В. А. Чалдышева, С. Н. Гриняева, С. Г. Катаева, позволяет устранить этот недостаток и обеспечить хорошую точность расчёта спектров. Как обычно, кристаллический потенциал представлен в виде суммы модельных псевдопотенциалов отдельных ионов, которые экранируются валентными электронами. Модельный псевдопотенциал иона в прямом пространстве представляет квадратичную функцию от r, которая зависит от двух параметров: V_0 и R_m.

Таблица 2. Параметры ионных псевдопотенциалов (а.е.).

Элемент V_0 R_m		**B** **-0,2** **2,80**	**C** **-2,5** **2,40**	**N** **-5,70** **1,77**	**O** **-9,2** **1,30**
Элемент V_0 R_m	**Mg** **0,30** **3,63**	**Al** **-0,20** **3,50**	**Si** **-1,83** **3,41**	**P** **-3,20** **3,30**	**S** **-4,70** **3,10**
Элемент V_0 R_m	**Zn** **0,70** **3,25**	**Ga** **-0,45** **3,22**	**Ge** **-2,01** **3,18**	**As** **-3,20** **3,25**	**Se** **-4,40** **3,28**
Элемент V_0 R_m	**Cd** **1,40** **3,10**	**In** **-0,90** **3,19**	**Sn** **-1,85** **3,46**	**Sb** **-2,88** **3,63**	**Te** **-4,02** **3,70**
Элемент V_0 R_m	**Hg** **1.0** **3,20**	**Tl** **-0,5** **3,18**	**Pb** **-1,87** **3,52**	**Bi** **-2,86** **3,66**	

Параметр V_0 определяет глубину потенциальной ямы**,** R_m – ее радиус. Они могут быть определены, например, по экспериментальным данным по межзонным переходам. Однако экспериментальные данные по электронным спектрам кристаллов не всегда надёжны. 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 модельных псевдопотенциалов, как и в методе Хейне-Абаренкова, мы использовали данные по спектрам ионов. Для большинства ионов Периодической системы они надёжно определены экспериментально. Недостающие данные по спектрам тяжёлых ионов мы определяем, проводя расчёты возбуждённых состояний ионов на основе разработанных нами программ. Далее, решая задачу о спектре псевдоатома, 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 эта модель 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.

Решение задачи о спектре псевдоатома мы получили двумя способами: численно и аналитически в базисе экспонент слэтеровского вида. Результаты расчёта псевдоатома кремния представлены на рис. 9. Нами проведено исследование спектров псевдоионов для многих элементов I – VII групп периодической системы. Из условия совпадения спектров псевдоионов со спектрами свободных ионов определены параметры модельного псевдопотенциала для 29 элементов: 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 (табл. 2).

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 – $Bi_{12}SiO_{20}$. 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 (РЗ) элементов, выявили наличие двух типов примесных центров, образованных при легировании примесями ионов Nd^{3+}. Эти центры были обозначены как центры типа I и II.

В работе проведено теоретическое рассмотрение задачи о спектре примесных ионов для обоих типов примесных центров. Рассмотрено 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 РЗ 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 спектрально-люминесцентные свойства примесных ионов неодима типа I и II в кристаллах силленита.

В **заключении** перечислены основные результаты и выводы, которые следуют из проделанной работы.

1. Разработан комплекс программ для расчётов атомов в двух вариантах:

- с полным обменом в базисе аналитических орбиталей водородоподобного типа;
- с приближённым обменом с использованием шести вариантов локальных аппроксимаций обмена.

В первом варианте можно проводить расчёты атомных характеристик для лёгких и средних атомов. Второй вариант позволяет проводить расчёты любых атомов Периодической системы Д. И. Менделеева.

2. Проведён расчёт волновых функций и уровней энергии атомов от водорода до менделевия (для $Z \leq 50$ с шестью вариантами обменного потенциала и для $50 < Z \leq 101$ с обменно-корреляционным потенциалом Гуннарсона-Лундквиста). Потенциал Гуннарсона-Лундквиста рекомендован для вычисления атомных волновых функций в качестве базиса в молекулярно-кластерных и зонных расчётах кристаллов. На основе проведённых расчётов сформирована атомная база данных для этих атомов Периодической системы, в которой содержатся сведения о волновых функциях, уровнях энергии, квадрупольных моментах.

3. Разработан программный комплекс для исследования электронных состояний молекул, кластеров и наноструктур. Это позволяет проводить исследования как простых молекул, так и сложных, имеющих в своём составе атомы переходных элементов с незаполненными *d*-оболочками. Разработанный комплекс

позволяет проводить расчёты 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. На основе разработанного комплекса программ

- впервые проведены неэмпирические расчёты функции дипольного момента молекулы LiH для малых межатомных расстояний (0,3 – 2,0 а. е.). Показано, что функция дипольного момента молекулы LiH на этих расстояних не имеет особенностей;
- на примере молекул Ti_2 и Cr_2 продемонстрировано, что развиваемый метод позволяет получать корректное значение энергии связи:
- показано, что плотность электронных состояний в микросистемах: Li(атом) – Li_2 – Li_9 – Li_{15} – Li_{91}, рассчитанная в рамках развиваемого подхода, по мере увеличения числа атомов в системе, приближается к плотности электронных состояний кристаллического Li, рассчитанной методом зонной теории;
- на примере кластера кремния Si_{35} показана возможность исследования электронных свойств как поверхности, имеющей правильную структуру, так и поверхности с дефектами, дислокациями различных типов.

4. Проведено исследование эффекта спиновой поляризации атома Fe и ферромагнитного ОЦК-железа, на основе которого определена конфигурация атома Fe в кристалле, что позволяет получить хорошие значения магнитного момента, сечений поверхности Ферми, обменных расщеплений кристаллических термов. Эти данные позволяют сделать вывод, что магнитные свойства кристалла определяются поведением поляризованных на атоме электронов.

5. 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 меньше. 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 $\mu = 3{,}4\mu_B$ до $\mu = 2{,}9\mu_B$. 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.

6. Рассчитаны электронные спектры зерна и межзёренной 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 разноимённых атомов при переходе к структуре межзеренной границы.

7. 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 для объёмных материалов. Причиной такого отклонения является 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.

8. 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*. 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.

9. Впервые проведено теоретическое исследование спектрально-люминесцентных свойств кристалла силленита, легированного ионами Nd^{3+}. Выяснены особенности строения примесных центров типа I и II ионов в кристалле силленита и предложена модель примесных центров, которая позволяет объяснить условия возникновения примесных центров ионов Nd^{3+}.

Таким образом, в диссертации решена новая научная задача, заключающаяся 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 своём составе атомы с валентными *s-, p-, d-*, и *f*-электронами.

Автор считает своим долгом выразить благодарность д.ф.-м.н. Демиденко В.С. за плодотворную совместную работу по исследованию наноструктур.

Основные публикации по теме диссертации.

1. Нявро А. В., Зеличенко В. М. Неограниченный метод Хартри-Фока с локальным обменом в расчётах атомов с наполовину заполненными оболочками // Деп. ВИНИТИ. – № 4669-87. – 59 с.
2. 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.
3. Nyavro A. V., Demidenko V. S., Buldakov M. A., Cherepanov V. N., Zaitsev N. I., Theoretical investigation of physical properties for microsystems: atom-cluster nanostructure // Proc. SPIE. – 2005. – V.6160. – P**.** 61600B(9).
4. Nyavro A. V., 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. – V. 6522. – P. 6522203(9).

5. 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.
6. Nyavro A. V., Demidenko B. C. Buldakov M. A., Cherepanov V. N., Kalugina J. N., Zaitsev N. L. Theoretical investigation of electric and magnetic properties of molecules and clusters // Proc. SPIE. – 2006. – V. 6522. – P. 6522202(8).
7. 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.
8. 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, N 8. – с. 1486 – 1490.
9. 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. – Т. 47, N 11. – С. 93 – 95.
10. Демиденко В. С., Нявро А. В., Зайцев Н. Л., Симаков В. И., Скоренцев Л. Ф. Особенности электронного строения наноразмерных кластерных фрагментов зерен и межзеренных границ интерметаллидов NiTi и FeTi // Физическая мезомеханика. – 2004. – Т. 7. Ч. 2. – С. 18 – 22.
11. Демиденко В. С., Зайцев Н. Л., Нечаев И. А., Нявро А. В. Меньщикова Т. В., Скоренцев Л. Ф. Изменение электронного строения и энергии нанокластеров 3d-металлов и соединений TiNi и TiFe при ОЦК-ГПУ превращении // ФММ. – 2006. – Т. 101, N 2. – С. 140 – 145.
12. Гриняев С. Н., Нявро А. В., Чалдышев В. А. Энергетическая структура узкозонных твердых растворов $A^{III}B^{V}$, включающих Tl и Bi // Изв. Вузов. Физика. – 1985. – N 4. – С. 3 – 8.
13. Нявро А. В., Чернышов В. Н., Гриняев С. Н. Решение уравнения Шредингера для псевдоатома // Деп. ВИНИТИ. – № 4200 – В86. – 13 с.
14. Гриняев С. Н., Катаев С. Г., Нявро А. В., Чалдышев В. А. Переносимый модельный псевдопотенциал: расчет спектров изолированных ионов // Изв. Вузов. Физика. – 1985. – N 8. – С. 122 – 124.
15. Катаев С. Г., Нявро А. В., Чалдышев В. А. Модельные псевдопотенциалы: расчет энергетической зонной структуры и оптических свойств кристалла CsI // Изв. ВУЗов. Физика. – 1990. – Т. 33, N 11. – С. 36 – 39.
16. 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. – Т. 34, N 11. – С. 44 – 52.
17. Нявро А. В., Черепанов В. Н., Масягина А. С. Информационная система по физическим характеристикам атомов [Электронный ресурс]: Электронное учебное пособие. – Томск: ТГУ, 2006. – Режим доступа: http://ido.tsu.ru/iop_res/atom, свободный.
18. Демиденко В. С., Зайцев Н. Л., Меньщикова Т. В., Нечаев И. А., Нявро А. В., Скоренцев Л. Ф. Предвестник виртуальной β-фазы в топографии электронной плотности нанокластера α-Ti_{13} // ФММ. – 2007. – Т. 103, N 1. – С. 75 – 79.